植物营养与肥料学报 2006,12(6): 896 - 901
Plant Nutrition and Fertilizer Science

复合氨基酸微量元素螯合肥制备工艺研究

穆 杰, 徐阳春*, 沈其荣
(南京农业大学资源与环境学院,江苏南京 210095)

摘要: 以废弃鸡毛水解液为复合氨基酸来源,研究其与微量元素铁、锌、锰、铜螯合的最佳工艺条件,并利用有机溶剂沉淀分离法制备固体复合氨基酸亚铁、锌、锰、铜螯合物,以螯合率为指标考察影响制备工艺的主要因素。结果表明,最佳工艺参数为:复合氨基酸与亚铁、锌、锰和铜螯合反应的最佳配位体摩尔比均为 2:1; 最佳 pH 值范围分别为 5.0、8.0、4.0 ~ 5.0 和 6.0 ~ 7.0; 反应温度为室温(22 ~ 26℃); 反应时间为 30 min。在上述条件下,复合氨基酸与各微量元素的螯合率均超过 95%; 所得复合氨基酸螯合物可与 0.2 mol/L 磷酸二氢钾复配,克服了传统微肥完全不能与磷酸盐复配的缺陷。

关键词: 复合氨基酸; 微量元素; 螯合物
中图分类号: TQ444.6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**:1008-505X(2006)06-0896-06

Manufacturing technology of chelation of amino acids with microelements

MU Jie, XU Yang-chun*, SHEN Qi-rong
(*College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agric. Univ., Nanjing 210095, China*)

Abstract: Manufacturing technology of complex amino acids fertilizer chelated with microelements, such as iron (II), zinc, manganese, and copper was studied in this paper. Amino acids were hydrolyzed from waste chicken feather. Highly pure solid chelates of amino acids with iron (II), zinc, manganese, copper were separated using precipitation fractionation by adding organic solvent. The optimum manufacture conditions for chelates synthesis were evaluated based on the chelation rate. The optimal molar ratio of ligand of the amino acids to the four microelements was 2:1 and pH for the chelation with iron (II), zinc, manganese and copper were 5.0, 8.0, 4.0—5.0, and 6.0—7.0, respectively. Chelation could take place at room temperature (22—26℃) for 30 min. All the chelation rates of amino acid with the four microelements were more than 95%, under above conditions. The results also showed that these four chelated salts could be blended with 0.2 mol/L potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) (quality concentration 2.72%), therefore, it partly solves the problem that traditional microelements fertilizer could not re - blend with phosphate.

Key words: amino acid; microelements; chelated salt

目前我国施用的微量元素肥料多为无机硫酸盐和氯化物,这些肥料单独或与其它肥料复混施入土壤后,常会发生养分的固定或退化为难溶性盐,导致微肥的利用率低甚至全部失效。即使是叶面喷施一些微量元素如亚铁,也会很快氧化为高价铁,难以满足作物生长的需要。如将微量元素的无机盐转化为有机螯合物态则可获得较好的施用效果[1]。据报道螯合态微肥的肥效是无机微肥的 2 ~ 5 倍[2]。近年来,国外多利用 EDTA、HEDTA 等作为螯合剂生产螯合态微肥[3-4],虽然肥效明显改善,但因其价格昂贵,主要用于花卉等高附加值的植物,农业生产上难以大面积推广。我国曾一度使用腐殖酸作为螯合剂[5-6],使成本有所降低,但腐植酸浓度低,分子量大,螯合能力差,效果并不理想[7]。因此,近年来开

收稿日期: 2005-07-04　　**修改稿收到日期**: 2005-10-08
基金项目: 国家 863 计划项目(2004AA246080); "十五"国家攻关计划项目(2002BA516A03)。
作者简介: 穆杰(1980—),女,吉林省永吉县人,硕士研究生,主要从事农业固体废弃物资源化处理与新型肥料研制工作。* 通讯作者

始研究利用从废弃蛋白质中水解产生的复合氨基酸作为微肥的螯合剂[8]。复合氨基酸作为螯合剂，具有价格低廉、稳定常数适中等优点。由于螯合物结构的特殊性，使配离子内电荷趋于中性，在土壤中因避免了阳离子交换而可以快速到达作物根系表面，更易被根系吸收；喷施在叶面上同样具有较好的流动性，容易被气孔吸收，在无需光合作用的情况下可直接参于机体的蛋白合成[9-10]，其肥效大于单种氨基酸螯合物或等量的无机氮肥[11]。可见，复合氨基酸是比较理想的螯合剂。

我国具有丰富的废弃角蛋白资源[12]，但尚未得到充分利用。若能够将这些废弃物中的氨基酸作为生产氨基酸螯合微肥的原料，不但可以降低生产成本，并且兼具经济效益、社会效益和生态效益，既净化了环境，又符合农业可持续发展要求。虽然国内外已有不少氨基酸螯合物的研究报道，但这些研究主要集中在单一氨基酸与微量元素螯合物上[13-14]，其产品主要应用于食品和医药领域。有关复合氨基酸螯合微肥的工艺研究相对薄弱。目前市场上的氨基酸螯合微肥，实质上氨基酸与微量元素并未充分螯合成有机整体，因而在一定程度上影响了此类肥料的优越性。为此，为提高复合氨基酸与微量元素螯合率，重点研究了影响螯合物制备过程中的主要因素，从而筛选出最佳螯合工艺条件，并对螯合物的基本性质及其与磷酸盐的复配情况进行了探讨，以期为克服微量元素肥料与磷肥复配产生共沉淀的难题，为氨基酸螯合微肥的生产与施用提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　试剂与仪器

1.1.1　试剂　复合氨基酸溶液（自制）[15]；$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$MnSO_4 \cdot 3H_2O$、KH_2PO_4、无水乙醇、氢氧化钠、硫酸、甲醇钠、甲醇、异抗坏血酸钠，以上化学试剂均为分析纯。

1.1.2　仪器　原子吸收分光光度计（Varian SpectrAA－220FS），离心机（Beckman J2－HS），恒温箱，精密pH酸度计，减压抽滤装置。

1.2　复合氨基酸螯合物的制备工艺路线

复合氨基酸锌（铜、锰）的制备：

蛋白质水解→检测复合氨基酸含量 $\xrightarrow{\text{按比例加入金属盐}}$ 反应后溶液→浓缩→乙醇洗涤→抽滤→干燥→产品。

复合氨基酸亚铁的制备：

蛋白质水解→检测复合氨基酸含量→加入抗氧化剂→搅拌→加入金属盐→调节pH值→反应后溶液→浓缩→乙醇洗涤→抽滤→干燥→产品。

1.3　复合氨基酸螯合物的分离纯化

采用有机溶剂无水乙醇来分离提取复合氨基酸螯合物[16-17]，这是基于复合氨基酸亚铁、铜、锌、锰在乙醇等有机溶剂中溶解度极小，而游离金属离子和氨基酸均能溶于乙醇等有机溶剂，利用二者在无水乙醇中溶解度的差异将其分离。利用这种方法分离提纯螯合物，然后用原子吸收分光光度计直接测定螯合态微量元素的含量，克服了传统的利用EDTA络合滴定法确定滴定终点误差大的缺陷[16]，使测得的螯合率更准确。

1.4　分析方法

利用原子吸收分光光度计直接测定螯合态的微量元素。螯合率（%）=（螯合态微量元素量/总微量元素加入量）×100%

数据应用Excel 2000程序和SPSS 11.0统计分析软件处理。

2　结果与讨论

2.1　复合氨基酸螯合物制备工艺的选择

许多研究表明，影响螯合反应的因素主要包括配位体摩尔比、pH值、螯合温度和螯合时间等，其中pH是影响氨基酸微量元素螯合物形成及结构稳定性的最主要因素[18]。因此，本研究重点探讨不同pH值、螯合比、螯合温度和螯合时间对复合氨基酸与微量元素铁、锌、锰和铜螯合率的影响。

2.1.1　pH值　螯合反应受酸度的影响很大，在pH较低的强酸性条件下氢离子将与金属离子争夺供电子基团，不利于螯合物的形成；在pH较高的强碱性条件下，羟基与供电子基团争夺金属离子而形成氢氧化物沉淀[19]。本试验以氢氧化钠溶液调节反应体系的酸碱度，在配位体摩尔比2:1及室温条件下考察了pH在4～10范围内变化时，复合氨基酸水解液对亚铁、锌、锰、铜螯合反应螯合率的影响。结果表明，不同金属元素与复合氨基酸螯合反应受pH影响表现不同（图1）。复合氨基酸亚铁在酸性条件下螯合效果较好，最适宜的pH为5.0，螯合率达97.3%。复合氨基酸铜在酸性范围内螯合率较低，最宜pH值是6.0～7.0，螯合率达95.6%；在强碱性条件下螯合率仍然保持很高，原因是复合氨基酸（废弃鸡毛水解液）中有未完全水解的可溶性蛋白，可在强碱性条件下与Cu^{2+}发生Biuret反应，此时Cu^{2+}与

4个 -NH- 键形成稳定的螯合物[19]，所得螯合物稳定性相对过高，不易被作物吸收利用。复合氨基酸锌在 pH 4.0～8.0 之间随 pH 增高螯合率逐渐提高，在 pH 8.0 时螯合率达到最大值 98.0%，与张小燕等[20]所得的结果一致。复合氨基酸锰在 pH 4.0～5.0 条件下螯合效果最好，螯合率达 96.9%，随 pH 增高螯合效果下降较明显，pH 达到 8.0 后开始有浑浊物出现。

本研究结果还表明，复合氨基酸与单项氨基酸在与金属元素发生螯合反应时受 pH 值影响所表现的行为并不一样，如苷氨酸铜、苷氨酸锌、赖氨酸锌在 pH 6.5 时螯合率最高[21]，苷氨酸亚铁最宜 pH 为 5.5[13]，蛋氨酸亚铁最宜 pH 为 6.5[22]。可见，氨基酸与金属元素的螯合反应受 pH 影响程度与氨基酸的组成关系密切。

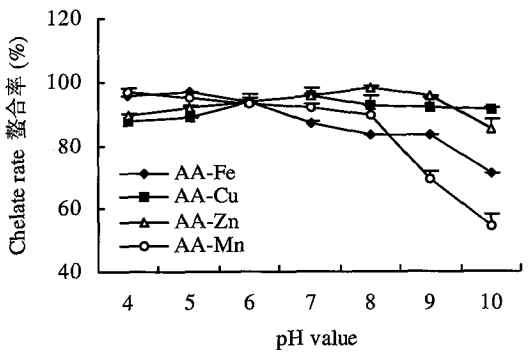

图 1 pH 对螯合反应的影响

Fig.1 Effect of pH on chelation

(AA-Fe、AA-Cu、AA-Zn、AA-Mn 分别表示复合氨基酸亚铁、复合氨基酸铜、复合氨基酸锌、复合氨基酸锰。AA-Fe、AA-Cu、AA-Zn、AA-Mn means chelates of amino acids with iron (II), copper, zinc, manganese, respectively.)

2.1.2 配位体摩尔比 配位体摩尔比是指配位体与金属离子的摩尔数之比，它是影响氨基酸与金属离子螯合反应的重要因素，决定螯合物的结构及稳定性[23]。从理论上讲，配位比太小，金属离子螯合不完全，易形成 1:1 型螯合物，不稳定[24]；若达到饱和配位比，则生成的螯合物稳定性太高，微量元素难以被植物吸收利用，同时会造成氨基酸利用率的下降。因此，要在保证产品质量的基础上达到一定程度的最小配位比，充分利用氨基酸资源，以降低产品成本。在复合氨基酸亚铁、铜、锌、锰最佳 pH 及室温下，研究了配位体摩尔比为 1:1、2:1、2.5:1、3:1 时金属离子的螯合程度，其螯合率的测定结果(图 2)表明，在一定范围内随着配位体摩尔比的增高，金属离子的螯合率增大。配位体与金属离子配位比 1:1 时螯合率较低，仍有许多游离金属离子存在；配位比 2:1 时反应已基本接近完全，4 种金属离子的螯合率均超过 95%，再提高氨基酸用量金属离子螯合率增加不显著，氨基酸螯合率下降，从提高氨基酸利用率和节约能源的角度出发，配位体摩尔比以 2:1 为宜。

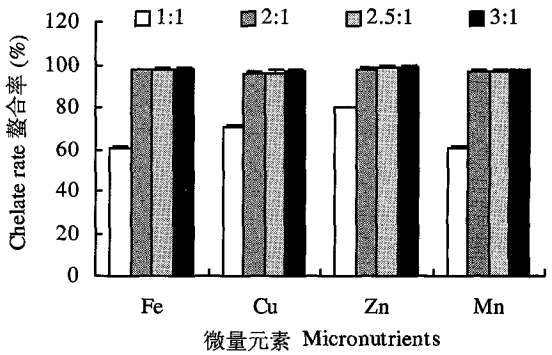

图 2 不同配位体摩尔比对螯合反应的影响

Fig.2 Effect of different molar ratios on chelation

2.1.3 反应温度及时间 由于温度和时间对螯合反应影响目前国内外没有有效的测定途径，所以只能采用非水体系合成法[25]。在复合氨基酸与金属离子配位比 2:1 及最宜 pH 条件下，分别于 20℃、40℃、60℃、80℃进行螯合反应效率的比较。将复合氨基酸粉溶解在 0℃甲醇钠溶液中，在室温下缓慢加入金属盐的甲醇溶液，在 20℃、40℃、60℃、80℃下反应 1 h 后离心，利用原子吸收分光光度计测定上清液中金属离子浓度，螯合率基本相同(图 3)。说明温度对螯合反应的影响不大。在配位比 2:1 及最

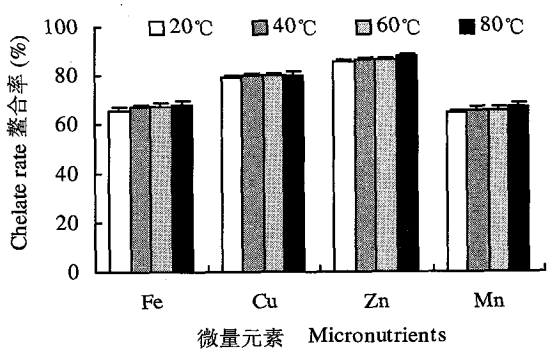

图 3 温度对螯合反应的影响

Fig.3 Effect of temperature on chelation

适 pH 值和室温条件下分别测定了反应 20、40、60 和 80 min 产物的螯合率，产品得率基本相近（图 4），与前人报道结果一致[26]。说明螯合反应是个快速反应，受时间和温度影响不大，生产中采用室温下螯合 30min 即可，再延长时间和提高温度不但增加生产的成本，而且意义不大。

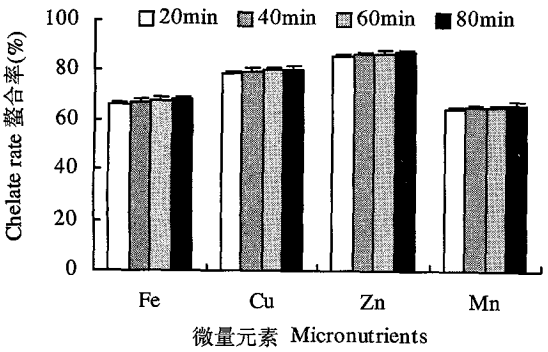

图 4　时间对螯合反应的影响

Fig.4　Effect of time on chelation

2.2　螯合物的一般性质

本试验制备获得的复合氨基酸螯合铜为深蓝色粉末，复合氨基酸亚铁为深棕色粉末，复合氨基酸锌（锰）为淡黄色粉末，均呈肉松状，略有酱油味，在空气中易吸潮，易溶于水，难溶于乙醇、丙酮等有机溶剂，室温下稳定存在。将提纯后的复合氨基酸螯合铜粉末溶于水，得深蓝色溶液，加入茚三酮，溶液颜色无明显变化。而硫酸铜溶液遇茚三酮不变色，复合氨基酸遇茚三酮呈紫色，这一现象说明了复合氨基酸铜溶液中的氨基酸不是以游离形式存在的，而是以螯合态形式存在。复合氨基酸锌、锰粉末溶解后为淡黄色溶液，复合氨基酸亚铁为深咖啡色，加入茚三酮后颜色均无变化，说明氨基酸均以螯合态存在。

2.3　复合氨基酸螯合物与磷酸盐的复配

为解决氨基酸螯合态微量元素和磷酸盐复配共沉淀问题，确定螯合态微量元素与磷酸盐共存的适宜浓度，为叶面肥的合理复配提供科学依据。分别以 0.01、0.025、0.05、0.10、0.20、0.5 mol/L K_2HPO_4 溶液与复合氨基酸螯合亚铁、铜、锌、锰按一定比例复配，静置 24 h 后观察，前 5 个浓度溶液透明澄清，无浑浊现象，0.5 mol/L 浓度的与复合氨基酸亚铁、铜溶液无沉淀产生，与复合氨基酸锌、锰有沉淀生成。将复合氨基酸螯合物与磷酸盐复配的液体通过 0.45 μm 的滤膜，稀释后用原子吸收分光光度法测定各离子的浓度（表 1）。结果表明在一定浓度范围内的磷酸盐可以与复合氨基酸螯合微量元素肥料进行复配，微量元素并非以沉淀的无机态存在，而是以螯合态存在（表 1）。本试验中使用的 0.2 mol/L 磷酸二氢钾相当于其质量浓度 2.72%，高于磷酸二氢钾在农业生产中的一般喷施浓度 2%。氨基酸微量元素螯合物能够克服传统微肥不能与磷酸盐复配的缺陷，从而可以物化施肥技术，提高工效。

表 1　不同磷酸盐浓度复配下金属离子浓度

Table 1　Concentration of microelements after mixed with different concentrations of phosphate

K_2HPO_4 (mol/L)	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
	(mg/L)			
0	3.103 a	3.538 a	3.684 a	3.058 a
0.01	3.096 a	3.532 a	3.680 a	3.052 a
0.025	3.091 a	3.535 a	3.675 a	3.043 a
0.05	3.090 a	3.530 a	3.674 a	3.039 a
0.10	3.090 a	3.528 a	3.665 a	3.039 a
0.20	3.088 a	3.528 a	3.661 a	3.037 a
0.50	3.082 a	3.529 a	0.028 b	0.045 b

注：同列字母不同表示差异达到 5%（LSD）显著水平。

Note: Different letters within a column mean significant at 5% level (LSD test).

3　结论

复合氨基酸与金属离子在水溶液中的螯合反应是快速反应，主要与配位体摩尔比及反应液的 pH 值有关，受反应时间和温度的影响不明显。复合氨基酸与亚铁、锌、锰、铜的最佳配位体摩尔比均为 2:1，最佳 pH 值分别为 5.0、8.0、4.0～5.0 和 6.0～7.0，反应温度为常温，反应时间为 30 min，螯合率分别达到 97.3%、98.0%、96.9%和 95.6%。

利用无水乙醇分离提纯螯合物，原子吸收测定，方法简便易行，准确率高，可达到直接测定螯合态金属离子的目的。在生产上常用的磷酸盐喷施浓度范围内，氨基酸微量元素螯合物可与磷酸盐复配并保持稳定，克服了磷肥与微量元素肥料不能复配使用的缺陷，这是传统微量元素肥料所不具备的优点。

采用本研究所提出的工艺，其优点在于在最佳螯合参数条件下，产品螯合率可达 95%以上，所得产品纯度高，在生产上常用的磷酸盐喷施浓度范围内可与磷酸盐复配并保持稳定，复合氨基酸亚铁合成过程中加入一定量的抗氧化剂可大大提高螯合

率,且可增强螯合物的稳定性,这是原有工艺条件下产品所不具备的。

参考文献:

[1] 王德汉,彭俊杰,肖雄师,廖宗文. 利用麦草造纸碱木素生产螯合锌肥及其对玉米生长的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2004,10(1):78-8.
Wang D H, Peng J J, Xiao X S, Liao Z W. Using papermaking alkaline lignin to produce zinc lignosulfonate and its effect on corn growth [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2004, 10(1): 78-81.

[2] 张宝林,何大超,候翠红,许秀成. 一种新型氨基酸螯合微肥的研究[J]. 化学工业与工程,1996,13(4):42-46.
Zhao B L, He D C, Hou C H, Xu X C. Study on a new type of amino acid chelated trace fertilizer[J]. Chemical Industry and Engineering, 1996, 13(4): 42-46.

[3] Trostle C L, Bloom P R, Allan D L. HEDTA nitrilotriacetic acid chelator buffered nutrient solution for zinc deficiency evaluation in rice [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2001, 65: 385-390.

[4] Ana A F, Sonia G M, Juan J L. Evaluation of synthetic iron (Ⅲ)-chelates (EDDHA/Fe^{3+}, EDDHMA/Fe^{3+} and the novel EDDHSA/Fe^{3+}) to correct iron chlorosis[J]. European Journal of Agronomy, 2005, 22: 119-130.

[5] 王怀亮,徐桂花. 腐植酸铜合成的研究[J]. 腐植酸,1999(3):19-22.
Wang H L, Xu G H. A study on the synthetic conditions for humic acid chelated copper[J]. Humic Acid, 1999(3): 19-22.

[6] 周忠平,金鑫,吴宝刚,谢东. 利用腐植酸作微量元素螯合剂是提高肥效的有效途径[J]. 腐植酸,2004,(4):17-18.
Zhou Z P, Jin X, Wu B G, Xie D. Using humic acid as chelated ligand to enhance the effect of microelement fertilizer[J]. Humic Acid, 2004, (4): 17-18.

[7] 邵建华,韩永圣,高芝祥. 复合氨基酸稀土元素螯合物的生产和应用研究进展[J]. 稀土,2001,22(5):59-62.
Shao J H, Han Y S, Gao Z X. Research progress in the production and application of amino acid rare earth trace element fertilizer[J]. Rare Earths, 2001, 22(5): 59-62.

[8] Chruscinska E, Garribba E, Micera G *et al*. L-Mimosine, an amino acid with maltol-type binding properties toward copper(Ⅱ), oxovanadium(Ⅳ) and other metal ions[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1999, 75: 225-232.

[9] 邵建华. 氨基酸微肥的生产和应用研究进展[J]. 现代化工,2000,20(2):18-21.
Shao J H. Research progress in the production and application of amino acid trace element fertilizer[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(2): 18-21.

[10] 邵建华,陆腾甲. 氨基酸微肥的生产和应用研究进展[J]. 江苏化工,2000,28(23):40-42.
Shao J H, Lu T J. Review of production of amino acid based micro element fertilizer and its application[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2000, 28(23): 40-42.

[11] 刘小平,乐学义. 利用废弃蛋白制备氨基酸螯合微肥的研究进展[J]. 再生资源研究,2001,(5):27-29.
Liu X P, Le X Y. Research progress of chelated trace element fertilizers with amino acids from waste proteins[J]. Study of Recycle Resource, 2001, (5): 27-29.

[12] 邵建华. 角质蛋白的综合利用现状及开发前景[J]. 再生资源研究,2003,3(3):41-44.
Shao J H. The presence and prospect of keratose protein comprehensive utilization[J]. Study of Recycle Resource, 2003(3): 41-44.

[13] 林萍,宋常英,张晓鸣. 苷氨酸螯合铁的合成工艺[J]. 无锡轻工大学学报,2004,3(2):53-57.
Lin P, Song C Y, Zhang X M. The synthesis conditions of ferrous glycinate[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2004, 23(2): 53-57.

[14] 张晓鸣,徐学明,杜宣利,刘当慧. 蛋氨酸锌络合物合成工艺的研究[J]. 粮食与饲料工业,1997(10):24-26.
Zhang X M, Xu X M, Du X L, Liu D H. A study on the synthetic conditions for methionine chelated zinc[J]. Foodstuff and Feedstuff Industry, 1997(10): 24-26.

[15] 穆杰,徐阳春,沈其荣. 废弃鸡毛化学降解工艺研究[J]. 农村生态环境,2005,21(2):77-80.
Mu J, Xu Y C, Shen Q R. Research on technology of chemical degradation of waste feather of chicken[J]. Rural Environment, 2005, 21(2): 77-80.

[16] Basolo F, Johnson R C. Coordination chemistry the chemistry of metal complexes[M]. California: W. A. Benjamin. Inc. Publisher, 1964.

[17] 张红漫,陈国松,仪明君,陆小华. 复合氨基酸铜螯合物的研究[J]. 氨基酸和生物资源,2002,24(12):37-40.
Zhang H M, Chen G S, Yi M J, Lu X H. Study on chelate of complex amino acid with copper[J]. Amino Acids and Biotic Resources, 2002, 24(12): 37-40.

[18] 许立和. 复合氨基酸络合物的研究[J]. 化工科技市场,2002,25(12):32-34.
Xu L H. Study on chelate of composite amino acid with chromium [J]. Technology Market Of Chemical Industry, 2002, 25(12): 32-34.

[19] 张小燕,杜建强,李亚萍,杨德玉. 复合氨基酸螯合铜的制备工艺研究[J]. 西北大学学报,2002,32(1):36-38.
Zhang X Y, Du J Q, Li Y P, Yang D Y. Study on synthesis of chelate of complex amino acid with copper[J]. Journal of Northwest University, 2002, 32(1): 36-38.

[20] 张小燕,朱粉霞,杨德玉,王品婷. 复合氨基酸锌的制备工艺研究[J]. 食品工业科技,2003,24(6):60-61.
Zhang X Y, Zhu F X, Yang D Y, Wang P T. Study on synthesis of chelate of complex amino acid with zinc[J]. Science and Technology of Food Industry, 2003, 24(6): 60-61.

[21] 张红漫,陈国松,冯改霞,陆小华. 单项氨基酸微量元素螯合物的研究[J]. 氨基酸和生物资源,2002,24(4):45-50.
Zhang H M, Chen G S, Feng G X, Lu X H. Study on single chelate of amino acid with trace element[J]. Amino Acids and Biotic Resources, 2002, 24(4): 45-50.

[22] 黄泽元,王海滨,王亚林,钟方旭. 食品营养强化剂蛋氨酸亚

铁螯合物合成工艺研究[J]. 中国粮油学报，1999，14(4)：25-27.

Huang Z Y, Wang H B, Wang Y L, Zhong F X. Synthesis of methionine chelated iron(Ⅱ) for Fortified Food[J]. Journal of the Chinese and Oils Association, 1999, 14(4): 25-27.

[23] Sabio Ray E, Garcia Barros F J, Bernalte garcia A. A thermal and IR study metal complexes of 2-amino-2-deoxy-D-glycero-L-gluco heptonic acid[J]. Thermochimica Acta, 1999, 342: 85-88.

[24] 赵元凤，吕景才，邹玉芹，蔡林刚. 氨基酸微量元素螯合物的制备检测及应用[J]. 西南农业大学学报，1994，16(6)：577-579.

Zhao Y F, Lü J C, Zou Y Q, Cai L G. Preparation and application of chelated trace element of amino acids[J]. Journal of Southwest Agricultural University, 1994, 16(6): 577-579.

[25] Jia R P, Wu C P, Yang Y X *et al*. Preparation of new amino acid *complex nanoparticles of bismuth and leucine*[J]. *Amino Acids*, 2005, 28(4): 409-412.

[26] 张祥麟. 络合物化学[M]. 北京：冶金工业出版社，1980. 42-46.

Zhang X L. Chelate chemistry[M]. Beijing: Metallurgic Industry Publishing Companydnc, 1980. 42-46.