DOI:10.11766/trxb202005180245

李腾升,魏倩倩,黄明丽,耿存珍,刘可忠,颜冬云. 糖醇螯合肥在农业上的应用研究进展[J]. 土壤学报,2021,58(6): 1393–1403. LI Tengsheng, WEI Qianqian, HUANG Mingli, GENG Cunzhen, LIU Kezhong, YAN Dongyun. Research Progresses on the Application of Sugar Alcohol Chelated Fertilizers in Agriculture [J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(6): 1393–1403.

糖醇螯合肥在农业上的应用研究进展*

李腾升,魏倩倩,黄明丽,耿存珍,刘可忠,颜冬云[†]

摘 要:糖醇是许多植物的光合作用初产物,在植物体内具有多种生物学效应,作为配体合成的糖醇螯合肥能促进钙、硼等营养元素在植株韧皮部迁移,该特性使其在农业生产中备受关注,但是糖醇螯合肥在我国的发展仍处于初始阶段,其科学研究远滞后于实际应用,根源在于当前的研究侧重糖醇螯合肥的作物效应,较少关注施用糖醇螯合肥对土壤环境及根际、叶际微生物造成的生态影响。同时,既往的研究通常忽略糖醇配体在生物体内的作用,且应用的糖醇螯合肥多为混合物,难以明确是糖醇、糖醇螯合物或按一定比例合成的混合物对作物生长起到关键作用。此外,由于糖醇螯合物的螯合机理不明,难以利用有效手段对其进行定性与定量分析,也阻碍了糖醇螯合肥的肥效机理研究。基于此,本文简要阐述了糖醇螯合技术及糖醇螯合肥的优势,并概述了糖醇配体在植物体内的生物学效应,通过当前糖醇螯合肥的应用现状指出糖醇螯合肥应用研究和开发中的不足,旨在为糖醇螯合肥的发展提供技术依据与发展方向。

关键词:糖醇螯合肥料;作物;生物学效应;螯合机理

中图分类号: S311; TQ440.2 文献标志码: A

Research Progresses on the Application of Sugar Alcohol Chelated Fertilizers in Agriculture

LI Tengsheng, WEI Qianqian, HUANG Mingli, GENG Cunzhen, LIU Kezhong, YAN Dongyun[†] (College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: Sugar alcohols which are products of photosynthesis of many plant species have a variety of biological effects and participate in plant life activities through different ways. Sugar alcohols-chelated fertilizers synthesized with sugar alcohol as a chelating ligand promote the migration of calcium, boron, and other nutrients in plants. Although related studies have shown that sugar alcohol chelating agent can effectively improve crop yield and quality, its development in China is still in the initial stage. One reason for this slow adoption is that researchers pay more attention to the efficiency of sugar alcohol chelated fertilizers than they do for the response mechanism of crops under different conditions. Thus, scientific research on sugar alcohol chelated fertilizers lags far behind its practical application, which has resulted in the lack of in-depth understanding of the ecological effects. Importantly, previous studies have often neglected the role of sugar alcohols in organisms, and sugar alcohol chelated

作者简介:李腾升(1997—), 男,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为土壤生态与肥料应用。E-mail:tengsheng_li@126.com

收稿日期:2020-05-18;收到修改稿日期:2021-01-25;网络首发日期(www.cnki.net):2021-08-26

^{*} 国家自然科学基金项目 (31972516) 和山东省重点研发计划项目 (2017GNC11116) 共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31972516) and the Key R & D Project of Shandong Province of China (No. 2017GNC11116)

[†] 通讯作者 Corresponding author, yandongyun666@hotmail.com

fertilizers are mostly mixtures, so it was difficult to distinguish whether sugar alcohols or sugar alcohol complexes played a key role in promoting crop growth. Besides, due to the unclear chelating mechanism of sugar alcohol complexes, it was difficult to use available methods to perform qualitative and quantitative analysis. This hindered the promotion and application of sugar alcohol chelated fertilizers in China's agriculture. Based on the above reasons, this paper briefly describes (i) sugar alcohol chelating technology, (ii) the advantages of sugar alcohol chelated fertilizers, (iii) the biological effects of sugar alcohols in plants, and (iv) the shortcomings in the research of sugar alcohol chelated fertilizers through the current application status. Thus, this review aims to provide a technical basis and development direction for the research, development, and popularization of sugar alcohol chelated fertilizers.

Key words: Sugar alcohols-chelated fertilizers; Crop; Biological effect; Chelating mechanism

新中国成立 70 年来,化学肥料对我国粮食安全及社会、经济的平稳发展起到重要作用,但由于无机肥料中的矿质元素易于被土壤固定、吸附及淋溶流失等,导致肥料利用率低下,且过量或不合理施用加速了土壤环境质量退化,造成资源和能源的浪费,难以满足当前生态农业建设[1]。我国 2019 年正式实施的《中华人民共和国土壤污染防治法》^[2] 进一步强调了农业可持续发展的必要性。与普通无机肥料相比,螯合肥料的"闭环"结构特性能够有效减少养分流失、提高肥料利用率、改善土壤环境等[3-5],因此,推广应用螯合肥料更加符合农业绿色发展理念^[6]。

糖醇是一种新型螯合配体,以其为原料合成的糖醇螯合肥可有效促进矿质元素在植物韧皮部的运输,补充植物营养,在农业生产中的作用逐渐得到证实,但关于糖醇螯合物在植物和土壤中的迁移转化过程、作物吸收机理及生态效应等方面尚缺乏系统的认知,部分原因在于市场上常见的糖醇螯合肥多以混合物的形式存在(螯合态与非螯合态并存,或多种螯合产物并存),且不同的生产工艺对应的作用效果差异显著^[7-8],因此,采用有效手段进行糖醇螯合物的定性及定量判断,进而推进大田作物的肥效分析是亟需解决的科学问题。本文通过简述糖醇

螯合技术及糖醇螯合肥的优势,概述糖醇在植物体内的生物学效应及糖醇螯合肥的农业应用效果,分析了当前研究中的不足,以期为糖醇螯合肥在我国生态型农业中的应用和推广、促进糖醇螯合肥的开发与机理研究提供参考。

1 糖醇螯合技术及糖醇螯合肥优势

1.1 糖醇螯合技术简介

糖醇是具有两个及以上羟基结构的多元醇,能为配位原子提供多个孤对电子且空间结构满足螯合物形成的必要条件^[9]。糖醇螯合肥则是以不同类型糖醇(甘露醇、山梨醇、赤藓糖醇等)为螯合配体,作物所需一种或多种无机矿质元素(钙、镁、锌、钾等)为中心离子,经特定螯合反应而生成的水溶性肥料,其生产多采用水体系合成法^[10-11],基本生产流程大致如图 1 所示,在某些糖醇螯合肥的生产中还需要加入助剂以促进原料溶解、维持产物稳定等^[12-13]。目前仅有糖醇螯合硼的螯合反应历程较为明确,实质是硼酸或硼酸根离子与糖醇中两个邻位顺式羟基发生脱水反应而形成环状结构^[14],但其他糖醇螯合物的反应历程及结构构型等需要进一步的实验分析。

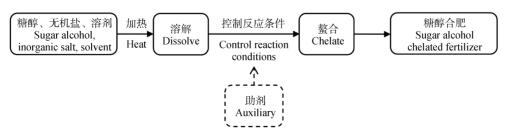


图 1 糖醇螯合肥基本生产流程

Fig. 1 Basic production process of sugar alcohol chelated fertilizer

1.2 糖醇螯合肥优势分析

螯合肥之间的差异主要是由配体不同而造成的,目前常用的螯合配体主要分为两类,一类是以乙二胺四乙酸(EDTA)等为代表的人工合成螯合剂,另一类是各种天然螯合剂,如腐殖酸、氨基酸、糖醇等。某些传统螯合配体的生物降解性差导致其在环境中不断积累,且此类配体更易与重金属结合而存在潜在的浸出风险,进而造成二次污染等,因此,

这些配体在可持续农业发展中的认可度正在不断下降^[15]。氨基酸螯合物最早用于动物营养强化,将其应用于植物后发现同样可有效改善植物营养状况,但有研究人员^[16]指出,其原料的来源及生产过程可能会产生持久性有机污染物及重金属污染等,对食品质量及土壤环境带来新的安全隐患。根据前人研究结果,表 1 对 EDTA、腐殖酸及氨基酸配体的主要负面效应进行了总结。

表 1 三种常见螯合配体的主要负面效应

 Table 1
 The main negative effects of three common chelating ligands

Table 1 The main negative effects of three common chelating ligands		
乙二胺四乙酸	腐殖酸	氨基酸
Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)	Humic acid	Amino acid
螯合强度大,养分难以释放 ^[9] ;生物降解性低,降	天然大分子, 螯合性能弱, 抗絮凝能	合成单一氨基酸螯合肥成本较高,复
解过程可能产生持久性有机污染物[22-24];可长时间	力差[30-31]; 生物降解性较低, 易于污染	合氨基酸螯合肥原料多来自工农业下
吸附于土壤颗粒[25];碱性条件稳定性差,易与重金	水体[32]; 更易与重金属络合,增加植	脚料的水解, 易产生持久性污染物及
属结合,存在潜在的浸出风险[26-27],易造成土壤养	物吸收重金属的可能性[33];某些腐殖	重金属污染[16];某些纳米氨基酸螯合
分流失[28];存在一定的生物毒性[29]	酸的生物利用性低[16]	肥可能抑制作物生长[34]

与其他同类螯合肥相比,糖醇作为螯合配体的 优势之一在于与矿质养分螯合后可携带目标元素在 植物韧皮部内进行运输,提高矿质元素的迁移性, 缓解植物缺素症状。糖醇还是许多植物的主要光合 产物,尽管在不同物种间的分布和积累模式存在较 大差异[17-18], 但仍具有多种重要的生物学效应(具 体内容参见第2节),能够在不同程度上调节植物的 生长发育,提高植物应对胁迫的能力,且外源施用 糖醇类物质还可为植物提供碳营养。同时,由于糖 醇螯合态矿质元素与某些作物体内元素的存在形式 相似,且糖醇本身分子量较小,多羟基结构决定其 具有一定的润湿功能,因此,糖醇螯合肥的叶面渗 透能力较强,能够促进作物对养分的吸收[19]。此外, 糖醇的来源相对广泛,既可通过植物提取,又可通 过微生物或相应的单糖还原制取[20-21],原材料简单、 成分单一, 易于规模化生产, 便于糖醇螯合肥在大 田作物上的推广应用。

2 糖醇在植物体内的生物学效应

糖醇是植物内源产生的营养物质,不仅能够作为光合产物参与细胞代谢,还可作为载体促进营养元素在植物体内的迁移。糖醇能通过维持细胞渗透

压、清除活性氧、调节关键酶活性等方式提高植物的抗逆性,信号传导功能还可改变细胞的代谢过程,间接调控植物生理代谢,从而影响植物的生长发育。

2.1 运输营养物质

人们普遍认为大多数高等植物中运输的主要营养物质是蔗糖^[35],而 Webb 和 Burley^[36]对苹果树进行碳同位素标记后发现,山梨醇是苹果韧皮部运输的主要营养物质,并推测在其他蔷薇科植物中也是如此。随后的研究发现,由源端(成熟叶片)向库端(根、幼叶、花和果实等)的运输途径中存在山梨醇浓度的递减趋势,间接证明山梨醇的运输物质作用^[37]。此外,山梨醇可通过主动运输快速进入植株韧皮部且难以被代谢消耗,表明其性质比较稳定,适宜长距离运输,这也是山梨醇作为运输物质的证据之一^[38]。

2.2 促进养分迁移

糖醇可携带矿质养分以螯合(络合)物的形式 在植物体内快速迁移。钙、硼等营养元素从源向库 的转运需借助韧皮部运输,但韧皮部的碱性条件使 得这些元素易于被固定,养分转运效率低下,易造 成果实等库端局部缺素的状况^[39-40]。然而在许多富 含山梨醇的树种中,硼素在老、幼叶间的浓度差异 不大,且果实中的硼含量显著高于叶片,研究认为 糖醇是促进硼素迁移的主要因素^[41]。此后在桃花、芹菜等蔷薇科植物的外蜜腺或韧皮部汁液中均鉴定出硼-糖醇复合物的存在^[42-43],直接证明硼素可与山梨醇形成稳定的复合物,从而增强其在植物体内的迁移性。为进一步验证糖醇在促进养分迁移中的关键作用,Brown等^[44]将 *S6PDH*(山梨醇-6-磷酸脱氢酶,系山梨醇合成的关键酶)基因导入无法自身合成山梨醇的茄科植物后,该基因的成功表达使得硼素即使在供应不足的情况下也具有较高的移动性,植物亦未出现缺素症状。

2.3 参与物质代谢和能量贮存

糖醇在库端可通过转运蛋白进入细胞质内参与物质代谢或作为贮藏物质储存能量。例如,山梨醇在果实被卸载后主要参与以下三个过程^[45]:(1)被相关酶分解为果糖和葡萄糖,进而参与淀粉、蔗糖和有机酸等有机物的合成;(2)降解后的产物可作为呼吸底物以维持细胞的物质和能量需求;(3)进入液泡等贮藏部位作为贮藏物质储存能量。除蔷薇科植物外,某些物种在某些特定时期或部位也存在山梨醇代谢过程。同样,甘露醇在许多藻类或陆生植物中也可作为贮藏物质参与生命活动,如海带^[46]、羊草和大针茅^[47]等。

2.4 渗透调节功能

在各种非生物胁迫条件下,植物会积累大量小分子有机物进行渗透调节以维持正常的生命活动。许多研究^[48-49]证实,山梨醇、甘露醇等与多种胁迫反应紧密相关,可作为渗透调节物质增强作物的抗逆性,在提高作物抗旱性、耐盐性和抵御低温等方面发挥重要作用。转基因技术的应用证实了糖醇在植物响应胁迫过程中的重要作用。相同胁迫条件下,将合成糖醇的关键酶基因导入自身无法合成糖醇的作物后,该基因的表达使得转基因植物对胁迫的耐受性明显优于非转基因植物[49-51]。此外,糖醇对活性氧的清除功能是植物积累糖醇的另一个重要原因,其可以有效减少由活性氧生成引起的膜脂过氧化反应,从而缓解植物受损症状^[52]。

2.5 信号传导作用

除了可作为光合同化产物、渗透调节物质等直接参与生理代谢外,糖醇还可能通过信号传导作用控制基因表达,间接调控植物生命活动。Berüter和Feusi^[53]对苹果果实进行完全去叶或环割处理后,发现果实体内的山梨醇含量和山梨醇脱氢酶(SDH)

活性降低,同时 SDH 基因的表达量减少,而葡萄糖含量则得到提高,表明葡萄糖和山梨醇可能会作为一种信号分子调控 SDH 的转录,进而影响 SDH 的活性。最新研究^[54]发现,抑制 A6PR(醛糖-6-磷酸还原酶)基因表达的苹果树的花中,山梨醇合成的减少通过影响 MYB 转录因子 MYB39L 的表达进而导致苹果花出现雄蕊发育异常和花粉管生长减慢等现象,而外源施用山梨醇则可缓解该不利状况。此外,糖醇还在植物防御反应的调节中起到重要信号作用,如山梨醇可通过 WRKY 转录因子 WRKY79调节 NLR 抗性基因的表达来调控苹果对互隔交链孢菌的抗性^[55]。

3 糖醇螯合肥的应用效果

糖醇螯合肥对作物具有双重效应,不仅能够螯合矿质元素,促进作物对养分的吸收,提高肥料利用率,而且糖醇本身就是一种生物有机肥料,可广泛参与植物的生理代谢,单独施用糖醇同样能够改善作物的营养状况^[19],因此,糖醇螯合肥的施用效果普遍优于无机化学肥料。相关研究^[16]结果表明,糖醇螯合肥能有效促进作物生长发育,改善果实品质,提高作物的抗病、抗逆性能。

3.1 对作物生长和果实品质的影响

营养元素的缺乏会导致作物产生严重的生理障 碍[56], 施用糖醇螯合肥则可有效缓解缺素症状, 促 进作物生长发育。分别在桃[57]、草莓[58]和樱桃番茄[59] 上喷施糖醇螯合肥能够提高作物功能性矿质元素含 量,引起叶绿素含量及相关酶活性发生变化,进而 促使产量、果实品质等得到不同程度的提高和改善。 李美玲等[60]通过田间小区试验发现,在潜在缺锌的 石灰性土壤上向簇生朝天椒喷施糖醇锌后,辣椒产 量、锌含量、维生素 C、辣椒素和干物质含量均得 到显著提高,效果优于喷施硫酸锌和乙二胺四乙酸 锌(Zn-EDTA)。Alvarez等[61]的水稻试验同样证明 糖醇锌较 Zn-EDTA 而言是一种更为有效的新型螯 合肥料。以柑橘枳橙砧木为试验对象,采用水培方 式,研究山梨醇螯合硼和无机硼酸对其生长及生理 的影响,结果显示:与无机硼酸相比,山梨醇螯合 态硼更易向叶片等地上部位转运,叶片中硼含量与 积累量得到显著提高,促进了幼苗生长[62]。同样, 本课题组[63-64]在对马铃薯、花生等大田作物喷施山

梨醇螯合钙的研究中也发现,除产量、品质等得到 改善外,与无机钙处理相比,螯合态钙更易于从叶 片经茎部向地下部分运输,并促进土壤中养分的输 出,提高了营养元素的利用和转运效率。

不同物种、植物发育阶段、施肥手段和环境条 件等均为影响肥料肥效的重要因素。糖醇螯合肥作 为水溶性肥料,适用于叶面喷施、无土培养及根部 滴灌等,但不同施肥方式会导致肥效存在差异。与 施用硝酸钙相比, 喷施和根施以氨基酸和糖醇为主 剂的螯合钙肥后, 小白菜生物量分别提高 18.95%和 49.95%, 植株钙积累量分别提高 6.84%和 45.31%, 品质改善状况也存在较大差异[65],这与本课题组[8] 在油菜上的试验结果相似。林怡[66]研究了施用浓度 对蓝莓果实产量及品质的影响, 当喷施 Ca²⁺浓度为 140 mg·L⁻¹ 与 175 mg·L⁻¹ 的糖醇螯合钙时, 蓝莓株 产、单果质量和品质等指标得到有效提高; 而喷施 浓度为 70 mg·L-1 时, 蓝莓果实仅有少数品质指标优 于对照。管雪强等[67]的研究结果同样表明,糖醇螯 合钙在红地球葡萄上的应用效果因施肥浓度、方式、 时期及植株部位等的不同而存在显著差别。

3.2 对果实贮藏和抗病害能力的影响

果实的耐贮藏性决定其保持品质的能力和货架 期的长短,而病虫害的侵染对果实贮藏和运输过程 十分不利,不但影响外观品质,还可能造成腐烂损 失。糖醇螯合肥在提高果实耐贮藏性和抗病害能力 方面具有一定的积极作用。向蓝莓果树喷施糖醇钙 后,不仅改善了蓝莓果实的品质,且其耐贮藏性大 大提高,果实霉变率也得到显著降低;而喷施硝酸 钙的处理不但对蓝莓产量、果实品质及贮藏性无积 极影响, 反而过量喷施还导致单果质量及果实纵径 的降低[66],原因可能与品种、土壤钙素含量等多因 素有关[68]。裴健翔等[69]以不同钙源对'寒富'苹果进 行采后浸钙处理后发现,糖醇钙处理提高了果实硬 度,能显著降低苹果中果胶甲酯酶(PME)、多聚半 乳糖醛酸酶 (PG) 和纤维素酶 (CX) 的活性, 抑制 原果胶和纤维素的降解及可溶性果胶的上升,从而 更有效地维持果实硬度,延长贮藏期。研究[70]发现, 与 CaCl₂ 处理相比,喷施糖醇钙可促使果实中山梨 醇转运蛋白和山梨醇脱氢酶基因的表达上调,加速 山梨醇在果实内的转运和代谢,减少果实细胞间隙 内山梨醇堆积,降低'岳冠'苹果果实水心病的发生 率和症状指数。

3.3 对作物抗逆性的影响

环境胁迫下,糖醇的渗透调节功能可有效缓解 作物的应激反应, 螯合矿质养分后对提高作物抗逆 性的作用效果更加突出。高温逆境下, 喷施甘露糖 醇钙处理能够减缓番茄幼苗叶片中叶绿素 a 和类胡 萝卜素含量的下降幅度,显著提高净光合速率、蒸 腾速率和气孔导度等,对光合作用的促进效果优于 喷施 CaCl₂处理^[71]。后续的试验进一步验证糖醇钙 可通过降低叶片中丙二醛含量,提高抗氧化酶活性 及功能性钙含量,抑制膜脂过氧化程度来缓解高温 胁迫产生的不利反应[72]。缺硼会导致叶片中糖类物 质较易积累, 使得叶片变厚变脆, 而山梨醇螯合硼 处理与对照处理相比可显著降低丙二醛、脯氨酸含 量和叶片损伤率,与无机硼酸处理相比,能更有效 地促进枳橙叶片中多糖物质的转运,提高作物抗逆 能力[62]。同样, 在缓解小麦幼苗盐害胁迫反应方面, 糖醇螯合硼也具有类似的效果[73]。

土壤(重)金属元素过量或污染不仅会对作物造成生理损伤,还会通过食物链危害人体健康^[74],而糖醇螯合肥可从不同方面影响作物代谢活动,降低金属毒害作用。闫磊等^[75]利用山梨醇螯合硼处理油菜后,油菜的生物量、色素含量和超氧化物歧化酶活性得到显著提高,而根部铝含量、低聚糖、核酸和蛋白质含量得到降低,在一定程度上缓解了铝害反应。唐琦^[76]利用受镉污染的土壤进行盆栽试验证明,在水稻开花期两次叶面喷施糖醇钙可有效缓解镉中毒现象,提高穗轴和籽粒中钙含量,抑制镉在穗轴中积累,从而抑制镉向籽粒的转运。

4 当前糖醇螯合肥研究中的不足

我国糖醇螯合肥的应用研究起步较晚,研究方向主要集中于糖醇螯合肥的作物效应,且已证明其施用效果良好,但由于作物生长环境的复杂性与多变性导致糖醇螯合肥肥效存在较大差异,因此,系统探究作物对糖醇螯合物的响应过程十分必要。此外,施用糖醇螯合肥产生的土壤效应、生态效应及糖醇螯合物的结构性质等方面的研究尚存在诸多问题亟需解决。为更好地促进糖醇螯合肥在我国农业中的应用,将当前研究存在的问题概括为以下四个方面。

4.1 基础与应用研究不足

糖醇螯合肥的受试作物种类较窄。目前糖醇螯

合肥的研究对象多为播种面积较小的瓜果蔬菜等高附加值经济作物,而粮食作物在我国农作物总播种面积中约占 70%^[77],却较少开展糖醇螯合肥对粮食作物的肥效研究。尽管已有糖醇锰在大豆、玉米上的试验探究,但作物生育阶段仅为幼苗期,结果不具有代表性^[78],因此,推进糖醇螯合肥在大田条件下的粮食作物试验,对提高我国粮食产量及品质具有重要意义。

糖醇螯合肥的肥效影响因素探究不深入。糖醇螯合肥的肥效易受多种因素限制,当前研究重点关注施用浓度、施肥方式等对肥效产生的影响,而现实胁迫环境下及不同典型土壤类型中的限制因子通常是复杂、交互的,因此,在不同作物生育阶段及各种环境因子共同作用下,螯合肥料可能具有不同的作用效果。此外,糖醇螯合肥的结构特性也是导致肥效存在差异的重要因素^[79],如糖醇螯合肥的养分组成会影响营养元素间的交互作用,螯合强度会影响养分释放的难易程度,螯合率则会影响作物对养分的吸收效率等,后续应加强对此方面的研究,以探明肥料自身性质与肥效之间的相关关系,促进螯合肥品质的提升。

4.2 养分吸收转化机理不明

糖醇螯合肥的作物吸收过程不清。不同于游离态矿质元素,糖醇螯合肥中元素以螯合态形式存在,作物对其吸收过程可能会因此不同。同时,虽诸多研究表明糖醇螯合肥可促进作物对养分的吸收,但由于目前研究中施用的糖醇螯合肥多为混合物,且未经螯合的糖醇和无机盐混合物同样能够提高作物体内养分含量^[19.80],因此,难以明确是糖醇或络合不完全的混合物还是完全络合的螯合物对植株生长起到关键促进作用^[75],而利用完全螯合的糖醇螯合肥展开试验则是解决上述问题的基础和关键。

糖醇螯合肥的迁移转化途径不明。糖醇及钙、 镁等元素在植物体内的迁移转化机制已有深入研究,但糖醇螯合物被植株吸收后的迁移转化途径尚 无定论。李玉鹏等^[64]通过对花生各部位钙元素含量 进行分析,间接证明喷施糖醇螯合钙可促使钙素从 花生地上部分向地下部分迁移,但此过程中钙素形 态变化、迁移机制等问题并未解决。此外,由于糖 醇螯合态矿质元素与某些以糖醇为光合产物的植物 体内元素存在形式类似,因此,糖醇螯合物被这类 植物吸收后是否可直接被代谢消耗,以及在其他以 蔗糖为同化产物的植物中的代谢过程是否与之相同 等问题仍需深入探讨。

4.3 生态效应不明

糖醇螯合肥对土壤环境影响不明。当前研究侧重于糖醇螯合肥带来的作物效应,却较少关注其对土壤生态系统产生的影响。施用糖醇螯合肥后,土壤中养分盈亏、根际微生物群落结构及土壤酶活性等的变化状况均为未来研究的重点内容。加强对糖醇螯合肥的土壤效应研究能够明确糖醇螯合物对土壤环境的生态影响及其在土壤-植物系统中的迁移特征,便于深入推进糖醇螯合肥的肥效机理分析。此外,糖醇螯合物对土壤中主要矿质营养元素及重金属是否具有活化作用,其吸附与解吸附的作用机制等尚需研究探讨。

糖醇螯合肥对微生物生态影响不明。植物根际和叶际附着大量的微生物,其与植物之间存在复杂的交互作用,影响植物的生长发育。糖醇作为一种优质碳源可能会被某些根际、叶际微生物吸收利用,导致群落结构发生变化,进而影响植物代谢过程^[81-82],但目前并未发现有关糖醇螯合肥对此类微生物的影响研究,因此,施用糖醇螯合肥是否对其生命活动、群落结构及作物-微生物交互作用等造成影响尚待探究。

此外,植物在生态系统中的作用是将无机碳转换为有机碳参与物质循环,而糖醇同样能够为植物提供有机碳营养,外源施加糖类物质是否导致植物功能丧失亦值得深思^[83]。

4.4 研发力度欠缺

糖醇螯合肥的螯合机理未知。研究中使用的糖醇螯合肥大多采自市场或实验室自行合成,螯合工艺未知,尽管已有部分产品的合成工艺通过专利的形式呈现,但未涉及糖醇螯合的螯合机理及产物的螯合强度等。Kutus等^[84]以及 Teichert 和 Ruck^[85]曾对某些糖醇螯合物的反应条件进行了详细的探究,但由于糖醇和无机盐的种类繁多,不同反应条件生成的螯合产物在螯合强度、结构构型等方面存在一定差异,导致糖醇螯合物螯合机理研究进展缓慢,螯合反应历程不明确,其产物构型也需要采用有效手段进一步表征分析^[86]。

糖醇螯合肥的检测手段欠缺。螯合物的分离提

纯是其定性和定量分析的基础,但目前常见的分离 提纯技术多应用于氨基酸螯合物,少见适用于糖醇 螯合物的检测方法^[87]。本课题组^[88-89]对简单螯合体 系开发的糖醇螯合物提出了有效的分离提纯及螯合 率检测方法,但此方法的建立基于糖醇与硝酸盐合 成的螯合产物,是否具有普适性需要进一步的探究。 市售产品鱼目混珠,甚至某些"糖醇螯合肥"仅对 糖醇与无机盐进行了简单混合,成分组成复杂、原 料与反应产物并存等问题严重影响糖醇螯合肥的肥 效试验与机理分析,因此,探究适用性更广的分离 提纯和螯合率测定方法是未来研究需要攻克的重点 与难点。

5 结 语

肥料的绿色发展是实现农业可持续发展的必由 之路,糖醇螯合肥利用率高、生态环境友好等特点 符合当前农业生态文明建设需求,但其在研发和应 用方面仍存在诸多问题亟需解决。后续研究应重点 关注种植面积较广的粮食作物,深入探究影响糖醇 螯合肥肥效的内外因素,借助同位素标记、基因工 程等技术手段明确糖醇螯合物在作物体内的迁移转 化过程及对土壤环境、根际与叶际微生物的生态效 应,以便科学地指导农业生产活动,进一步提高肥 料利用率。同时,也应当加强糖醇螯合肥螯合机理 研究,寻求具有普适性的分离提纯方法,结合扫描 电镜、红外光谱等表征手段对螯合产物进行构型分 析,并通过相应的肥效研究强化糖醇螯合肥自身特 性与作物响应间的联系,推进糖醇螯合肥的研发与 应用。

参考文献(References)

- [1] Xu Y, Yang F, Zhang W F, et al. Status and problems of chemical fertilizer application in crop plantations of China from 2014 to 2016[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2019, 25 (1): 11—21. [徐洋,杨帆,张卫峰,等. 2014—2016 年我国种植业化肥施用状况及问题[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25 (1): 11—21.]
- [2] The Fifth Session of the Standing Committee of the 13th National People's Congress. Law of the People's Republic of China on the prevention and control of soil pollution[Z].(2018–08–31). [第十三届全国人民代表大会常务委员会第五次会议.中华人民共和国土壤污染防治法[Z].(2018–08–31).]

- [3] Niu J H, Liu C, Huang M L, et al. Effects of foliar fertilization: A review of current status and future perspectives[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2021, 21 (1): 104—118.
- Zhao A Q, Yang S, Wang B N, et al. Effects of ZnSO₄ and Zn-EDTA applied by broadcasting or by banding on soil Zn fractions and Zn uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.) under greenhouse conditions[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2019, 182 (2): 307—317.
- [5] Souri M K, Hatamian M. Aminochelates in plant nutrition: A review[J]. Journal of Plant Nutrition, 2019, 42 (1): 67—78.
- [6] Zhang J L, Zhang J Z, Shen J B, et al. Soil health and agriculture green development:Opportunities and challenges[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (4): 783—796. [张俊伶,张江周,申建波,等. 土壤健康与农业绿色发展: 机遇与对策[J]. 土壤学报, 2020, 57 (4): 783—796.]
- [7] Li P C. Development and efficiency analysis of sorbitol chelated potassium fertilizer[D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University, 2020. [李鹏超. 山梨醇螯合钾的研制及其肥效分析[D]. 山东青岛:青岛大学, 2020.]
- [8] Sun W X. Effects of sorbitol-chelated calcium on Brassica napus L. growth and soil properties under salt stress[D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University, 2020. [孙文轩. 外源钙对盐胁迫下油菜生长及土壤性质的影响[D]. 山东青岛:青岛大学, 2020.]
- [9] Ma Q. Study on the preparation method of trace metallic chelate fertilizer[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018. [马强. 微量金属元素螯合肥制备方法研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.]
- [10] Li P C, Geng C Z, Li L Y, et al. Calcium-sorbitol chelating technology and application in potatoes[J].

 American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2020, 16 (1): 96—102.
- [11] He J L, Zhang F K, Lu Y P, et al. Reaction conditions of sugar alcohol chelated calcium fertilizer and their influence on chelating rate[J]. Environmental Engineering, 2019, 37 (6): 160—164. [何江龙,张凤魁,陆彦平,等. 糖醇螯合钙肥的反应条件及其对螯合率的影响[J]. 环境工程, 2019, 37 (6): 160—164.]
- [12] Yin H. A preparation method of compound sugar alcohol foliar fertilizer: CN105330442A[P]. [2016-02-17]. [尹恒. 一种复合糖醇叶面肥的制备方法: CN105330442A[P]. [2016-02-17].]
- [13] Chen C, Liang C, Wei P, et al. A high-content glycol-calcium-boron liquid fertilizer and its preparation method: CN108658675A[P]. [2018–10–16]. [陈成、梁承、韦萍、等. 一种高含量糖醇钙硼清液肥及其制备方法: CN108658675A[P]. [2018–10–16].]
- [14] Tang Y P, Luo L, Thong Z W, et al. Recent advances in membrane materials and technologies for boron

- removal[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 434—446.
- [15] Wu Y Q, Bai L Y, Huang M L, et al. Review on application of EDTA and its structural isomers in the environment[J]. Environmental Engineering, 2019, 37 (8): 159—163. [吴雅倩, 白利勇, 黄明丽, 等. EDTA 及其结构异构体在环境中的应用综述[J]. 环境工程, 2019, 37 (8): 159—163.]
- [16] He J, Nie Z G, Li L Y, et al. The application effects of chelate fertilizers in agriculture[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2017, 48 (2): 507—512. [何键, 聂兆广, 李玲玉, 等. 螯合肥料在农业上的应用效果研究[J]. 土壤通报, 2017, 48 (2): 507—512.]
- [17] Dai Y W, Meng Q, Mu W M, et al. Recent advances in the applications and biotechnological production of mannitol[J]. Journal of Functional Foods, 2017, 36: 404—409.
- [18] Suzuki Y. Polyol metabolism and stress tolerance in horticultural plants[M]. Berlin: Springer, 2015: 59—73.
- [19] Ding S S, Li Y T, Yuan L, et al. Effects of sugar alcohols and amino acids on growth, quality and calcium nutrition of Chinese cabbage[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2016, 22 (3): 744—751. [丁双双,李燕婷, 袁亮,等. 糖醇和氨基酸对小白菜钙营养及生长、品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22 (3): 744—751.]
- [20] Park Y C, Oh E J, Jo J H, et al. Recent advances in biological production of sugar alcohols[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 37: 105—113.
- [21] Zada B, Chen MY, Chen CB, et al. Recent advances in catalytic production of sugar alcohols and their applications[J]. Science China Chemistry, 2017, 60 (7): 853—869.
- [22] Chen L, Wang D, Zeng C, et al. Improving cobalt phytoextraction by *Astragalus sinicus* L. grown in co-contaminated soils using biodegradable chelators[J]. Soil & Sediment Contamination, 2019, 28(5): 461—472.
- [23] Metsärinne S, Rantanen P, Aksela R, et al. Biological and photochemical degradation rates of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in the presence and absence of Fe(III)[J]. Chemosphere, 2004, 55 (3): 379—388.
- [24] Yuan Z W, Vanbriesen J M. The formation of intermediates in EDTA and NTA biodegradation[J]. Environmental Engineering Science, 2006, 23 (3): 533—544.
- [25] Wasay S A, Barrington S F, Tokunaga S. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents[J]. Environmental Technology, 1998, 19 (4): 369—379.
- [26] Collins R N, Onisko B C, Mclaughlin M J, et al. Determination of metal-EDTA complexes in soil solution

- and plant xylem by ion chromatography-electrospray mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (12); 2589—2593.
- [27] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2004, 102(3): 307—318.
- [28] Vadas T M, Zhang X N, Curran A M, et al. Fate of DTPA, EDTA, and EDDS in hydroponic media and effects on plant mineral nutrition[J]. Journal of Plant Nutrition, 2007, 30 (8): 1229—1246.
- [29] Kaur C, Bhandari B, Srivastava A, et al. Rhizobacteria versus chelating agents: Tool for phytoremediation[M]. Berlin: Springer, 2020: 249—266.
- [30] Kumar D, Singh A P. Efficacy of potassium humate and chemical fertilizers on yield and nutrient availability patterns in soil at different growth stages of rice[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2017, 48 (3): 245—261.
- [31] Shao J H, Lu T J. Review of production of amino acid based micro element fertilizer & its application[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2000, 15(4): 48—51. [邵建华,陆腾甲. 氨基酸微肥的生产和应用进展[J]. 磷肥与复肥,2000, 15(4): 48—51.]
- [32] Feng H J, Hu L F, Shan D, et al. Assessment on the risk of aquatic humics and prospect on its removal technology[J]. Bulletin of Science and Technology, 2008, 24(4): 553—558. [冯华军, 胡立芳, 单丹, 等. 水体腐殖质危害及去除的研究进展[J]. 科技通报, 2008, 24(4): 553—558.]
- [33] Senkyr J, Rocakova A, Fetsch D. The acidobasic and complexation properties of humic acids[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1999, 68(3/4): 377—391.
- [34] Liu Y L, Yan L, Zeng Y, et al. Effects of exogenous calcium L-aspartate nanoparticles on cotton growth and its potential mechanisms[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39 (1): 62—69. [刘亚林, 闫磊, 曾钰, 等. 外源 L-天冬氨酸纳米钙抑制棉花生长的效应及潜在机制[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39 (1): 62—69.]
- [35] Li Y G, Zhang Y M. Response of non-structural carbohydrate content of *Syntrichia caninervis* to dehydration process[J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38 (23): 8408—8416. [李永刚,张元明. 荒漠齿肋赤藓(*Syntrichia caninervis*)非结构性碳水化合物含量对植株脱水的响应[J]. 生态学报, 2018, 38 (23): 8408—8416.]
- [36] Webb K L, Burley J W. Sorbitol translocation in apple[J]. Science, 1962, 137 (3532): 766.
- [37] Chong C. Study of the seasonal and daily distribution of sorbitol and related carbohydrates within apple seedlings

- by analysis of selected tissues and organs[J]. Canadian Journal of Plant Science, 1971, 51 (6): 519—525.
- [38] Loescher W H. Physiology and metabolism of sugar alcohols in higher plants[J]. Physiologia Plantarum, 1987, 70 (3): 553—557.
- [39] Hocking B, Tyerman S D, Burton R A, et al. Fruit calcium: Transport and physiology[J]. Frontiers in Plant Science, 2016, 7: 569
- [40] Brdar-Jokanović M. Boron toxicity and deficiency in agricultural plants[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21 (4): 1424.
- [41] Brown P H, Hu H N. Phloem mobility of boron is species dependent: Evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species[J]. Annals of Botany, 1996, 77 (5): 497—506.
- [42] Brown P H, Shelp B J. Boron mobility in plants. Plant and Soil, 1997, 193 (1): 85—101.
- [43] Hu H N, Penn S G, Lebrilla C B, et al. Isolation and characterization of soluble boron complexes in higher plants: The mechanism of phloem mobility of boron[J]. Plant Physiology, 1997, 113 (2): 649—655.
- [44] Brown P H, Bellaloui N, Hu H N, et al. Transgenically enhanced sorbitol synthesis facilitates phloem boron transport and increases tolerance of tobacco to boron deficiency[J]. Plant Physiology, 1999, 119 (1): 17—20.
- [45] Wang X L. Gene cloning and tissue and subcellular localization of apple sorbitol dehydrogenase[D]. Beijing: China Agricultural University, 2006. [王秀玲. 苹果山梨 醇脱氢酶的基因克隆及其组织和亚细胞定位[D]. 北京:中国农业大学, 2006.]
- [46] Chi S, Liu T, Liu C, et al. Characterization of mannitol metabolism genes in *Saccharina* explains its key role in mannitol biosynthesis and evolutionary significance in Laminariales[J]. bioRxiv, 2018, https://doi.org/10.1101/243402.
- [47] Zhang G H, Li Z J, Pan Q M, et al. Changes of carbohydrate contents in below ground organs of *Leymus chinensis* and *Stipa grandis* in the inner Mongolian steppes[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2006, 15 (3): 42—49. [张光辉,李增嘉,潘庆民,等. 内蒙古典型草原羊草和大针茅地下器官中碳水化合物含量的季节性变化[J]. 草业学报, 2006, 15 (3): 42—49.]
- [48] Yang G, Li LY, Huang M L, et al. Progresses in study on sorbitol effect on plants resistance[J]. Soils, 2018, 50 (3): 446—454. [杨光,李玲玉,黄明丽,等. 山梨醇 对植株抗逆性作用的研究进展[J]. 土壤,2018,50(3): 446—454.]
- [49] Gangola M P, Ramadoss B R. Sugars play a critical role in abiotic stress tolerance in plants[M]//Wani S H. Biochemical, physiological, and molecular avenues for combating abiotic stress in plants. Amsterdam: Elsevier, 2018.

- [50] Hasanuzzaman M, Roychowdhury R, Karmakar J, et al.

 Recent advances in biotechnology and genomic approaches for abiotic stress tolerance in crop plants[M]//Thangadurai D, Sangeetha J. Genomics and proteomics. New York: Apple Academic Press, 2015.
- [51] Khalil S R M, Ibrahim A S, Hussien B A, et al. Cloning of a functional mannose-6-phosphate reductase (*M6PR*) gene homolog from Egyptian celery plants (*Apium graveolens*): Overexpression in non-mannitol producing plants resulted in mannitol accumulation in transgenic individuals[J]. 3 Biotech, 2017, 7 (5): 341.
- [52] Singh M, Kumar J, Singh S, et al. Roles of osmoprotectants in improving salinity and drought tolerance in plants: A review[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015, 14 (3): 407—426.
- [53] Berüter J, Feusi M E S. The effect of girdling on carbohydrate partitioning in the growing apple fruit[J]. Journal of Plant Physiology, 1997, 151 (3): 277—285.
- [54] Meng D, He M Y, Bai Y, et al. Decreased sorbitol synthesis leads to abnormal stamen development and reduced pollen tube growth via an MYB transcription factor, *MdMYB39L*, in apple (*Malus domestica*)[J]. New Phytologist, 2018, 217 (2): 641—656.
- [55] Meng D, Li C L, Park H J, et al. Sorbitol modulates resistance to Alternaria alternata by regulating the expression of an *NLR* resistance gene in apple[J]. The Plant Cell, 2018, 30 (7): 1562—1581.
- [56] Mikula K, Izydorczyk G, Skrzypczak D, et al. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 712: 136365.
- [57] Yu H L, Si P, Shao W, et al. Effects of spraying calcium fertilizer on calcium content and quality of peach[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2017, 33 (22): 63—67. [于会丽,司鹏,邵微,等. 喷施钙肥对桃钙养分吸收和品质的影响[J]. 中国农学通报,2017,33(22): 63—67.]
- [58] Yu H L, Si P, Qiao X S, et al. Iron absorption and quality of strawberry affected by different forms of foliar iron fertilizer[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2016 (5): 73—78. [于会丽,司鹏,乔宪生,等. 喷施不同 铁肥对草莓铁养分吸收和品质的影响[J]. 中国土壤与肥料,2016 (5): 73—78.]
- [59] Ding S S, Li Y T, Yuan L, et al. Effects of small molecular organics chelated calcium fertilizer on cherry tomato yield, quality and nutrients absorption[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2015 (5): 61—66. [丁双双,李燕婷,袁亮,等. 小分子有机物螯合钙肥对樱桃番茄产量、品质和养分吸收的影响[J]. 中国土壤与肥料,2015 (5): 61—66.]

- [60] Li M L, Huang F, Guo Z S, et al. Effect of different zinc fertilizers on yield and quality of pepper (*Capsicum annuum* L.) [J]. Shaanxi Journal of Agricultural Sciences, 2018, 64 (5): 30—33. [李美玲,皇飞,郭振升,等. 不同锌肥对朝天椒产量和品质的影响[J]. 陕西农业科学, 2018, 64 (5): 30—33.]
- [61] Alvarez R C F, Prado R M, Souza Júnior J P, et al. Effects of foliar spraying with new zinc sources on rice seed enrichment, nutrition, and productivity[J]. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B Soil & Plant Science, 2019, 69 (6): 511—515.
- [62] Zhang L, Liu L C, Wang Y H, et al. Different influences of organic and inorganic boron fertilizers on citrange rootstock growth and physiology characters[J]. Acta Horticulturae Sinica, 2019, 46 (1): 135—142. [张林, 刘磊超, 王宇函, 等. 有机态和无机态硼对柑橘枳橙砧 木生长及生理的影响[J]. 园艺学报, 2019, 46 (1): 135—142.]
- [63] Li F. Effects of sugar-alcohol chelated calcium fertilizer on potato yield, quality and calcium migration and utilization[D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University, 2019. [李飞. 糖醇螯合钙对马铃薯产量、品质及钙素迁移利用的影响[D]. 山东青岛:青岛大学, 2019.]
- [64] Li Y P, Yang G, Li F, et al. Effects of sugar alcohol chelated calcium fertilizer on yield, quality and nutrient uptake of potato[J]. Soils, 2020, 52 (4): 773—780. [李玉鹏,杨光,李飞,等. 糖醇螯合钙肥对马铃薯产量、品质及养分吸收的影响[J]. 土壤, 2020, 52 (4): 773—780.]
- [65] Shen X, Yuan L, Li Y T, et al. Application of small molecular organics chelated calcium fertilizer[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2016 (3): 87—92. [沈 欣, 袁亮, 李燕婷, 等. 小分子有机物质螯合钙肥的应用效果[J]. 中国土壤与肥料, 2016 (3): 87—92.]
- [66] Lin Y. Effects of spraying different calcium fertilizers on yield, quality and storage of blueberry[J]. South China Fruits, 2019, 48 (6): 103—105. [林怡. 喷施不同钙肥对蓝莓产量、果实品质及贮藏性的影响[J]. 中国南方果树, 2019, 48 (6): 103—105.]
- [67] Guan X Q, Yang Y, Wang H Z, et al. Effects of spraying calcium on contents of calcium and pectin and fruit quality of Red Globe Grape (*Vitis vinifera* L.) [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2014, 20 (1): 179—185. [管雪强,杨阳,王恒振,等.喷钙对红地球葡萄果实钙、果胶含量和品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2014, 20 (1): 179—185.]
- [68] Vance A J, Jones P, Strik B C. Foliar calcium applications do not improve quality or shelf life of strawberry, raspberry, blackberry, or blueberry fruit[J]. HortScience, 2017, 52 (3): 382—387.
- [69] Pei J X, Li Y Q, Cheng C G, et al. Effects of different calcium agents on fruit firmness and related cell wall

- metabolites in 'Hanfu' apple[J]. Journal of Fruit Science, 2018, 35(9): 1059—1066. [裴健翔, 李燕青, 程存刚, 等. 不同钙制剂对'寒富'苹果果实硬度及相关细胞壁代谢物质的影响[J]. 果树学报, 2018, 35(9): 1059—1066.]
- [70] Wang Y D. Studies on the effects of calcium on watercore and sorbitol content in 'Yueguan' apple fruit[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018. [王 颖达. 钙对'岳冠'苹果果实水心病发生及山梨醇消长影响的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.]
- [71] Qi H Y, Wang D, Qi M F, et al. Regulation of different calcium forms on the photosynthesis of tomato leaves under heat stress[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2014, 25 (12): 3540—3546. [齐红岩, 王丹, 齐明芳,等. 不同形态钙对高温逆境下番茄叶片光合作用的调控作用[J]. 应用生态学报, 2014, 25 (12): 3540—3546.]
- [72] Qi M F, Wang D, Qi H Y, et al. Effect of calcium regent on photosynthesis and calcium content of tomato leaves under heat stress[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2015, 46 (3): 277—283. [齐明芳, 王丹, 齐红岩,等. 钙处理对高温胁迫下番茄幼苗光合及钙含量的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2015, 46 (3): 277—283.]
- [73] Wang X. Study on the physiological and biochemical effects of different forms of boron on wheat seedlings[D]. Yangzhou, Jiangsu: Yangzhou University, 2008. [汪鑫. 不同形态硼对小麦幼苗的生理生化作用研究[D]. 江苏扬州:扬州大学, 2008.]
- [74] Zhao F J, Xie W Y, Wang P. Soil and human health[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (1): 1—11. [赵方杰, 谢婉滢, 汪鹏. 土壤与人体健康[J]. 土壤学报, 2020, 57 (1): 1—11.]
- [75] Yan L, Jiang C C, Riaz M, et al. Mitigative effect of different forms of boron on aluminum toxicity of rape seedlings and its FTIR characteristics[J]. Acta Agronomica Sinica, 2017, 43 (12): 1817—1826. [闫磊,姜存仓,Riaz M,等.不同形态硼对油菜幼苗铝毒的缓解效应及其 FTIR 特征分析[J]. 作物学报, 2017, 43 (12): 1817—1826.]
- [76] Tang Q. Effect of calcium on the characteristics of cadmium absorption in rice[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019. [唐琦. 钙离子对水稻镉离子吸收转运特性的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2019.]
- [77] National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2019. [中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2019.]
- [78] Sun C M. Application effect of chelated microelement fertilizers of zinc and manganese[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. [孙传梅. 微量元素锌、锰螯合肥的施用效果[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.]

- [79] Bai L Y. Study on detection technology and its application of sugar-alcohol chelating fertilizer[D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University, 2019. [白利勇. 糖醇螯合肥检测技术及其应用[D]. 山东青岛:青岛大学, 2019.]
- [80] Mosleh M F, Rasool I J A. Role of spraying boron and sugar alcohols on growth, yield and seeds production of pepper[J]. Iraqi Journal of Agricultural Sciences, 2019, 50 (2): 646—652.
- [81] Zhu S S, Vivanco J M, Manter D K. Nitrogen fertilizer rate affects root exudation, the rhizosphere microbiome and nitrogen-use-efficiency of maize[J]. Applied Soil Ecology, 2016, 107: 324—333.
- [82] Sha X L, Liang S X, Zhuang X L, et al. Nitrogen-fixing bacteria in the phyllosphere[J]. Microbiology China, 2017, 44 (10): 2443—2451. [沙小玲,梁胜贤,庄绪亮,等. 植物叶际固氮菌研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44 (10): 2443—2451.]
- [83] Bai Y L. Tracing back to the origin of theoretical problems in plant nutrition[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2019, 25 (1): 1—10. [白由路. 植物营养中理论问题的追本溯源[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25 (1): 1—10.]
- [84] Kutus B, Ozsvár D, Varga N, et al. ML and ML₂ complex formation between Ca (II) and D-glucose derivatives in

- aqueous solutions[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(4): 1065—1074.
- [85] Teichert J, Ruck M. Influence of common anions on the coordination of metal cations in polyalcohols[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, (17): 2267—2276.
- [86] He J L, Huang M L, Li L Y, et al. Stability and structural characterization of chelated fertilizers[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39 (9): 2966—2973.
- [87] Bai L Y, Sun W X, Huang M L, et al. Study on the methods of separation and detection of chelates[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020, 50(1): 78—89.
- [88] Yan D Y, Sun W X, Bai L Y, et al. Method for determining chelation rate of sugar alcohol chelated calcium fertilizer by spectrophotometry: CN109100312B[P]. [2019–10–11]. [颜冬云,孙文轩,白利勇,等. 采用分光光度法测定糖醇螯合钙肥螯合率的方法: CN109100312B[P]. [2019–10–11].]
- [89] Yan D Y, Bai L Y, Sun W X, et al. Method for measuring chelation rate of sugar alcohol chelated calcium fertilizer based on conductivity method: CN109142450A[P]. [2019-01-04]. [颜冬云,白利勇,孙文轩,等. 基于电导率法测定糖醇螯合钙肥螯合率的方法: CN109142450A[P]. [2019-01-04].]

(责任编辑:陈荣府)