

汤怀武,王红春,史爱民. 农业领域对壳寡糖改性的专利技术发展概述[J]. 江苏农业科学,2015,43(8):444-447.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.08.144

农业领域对壳寡糖改性的专利技术发展概述

汤怀武¹, 王红春², 史爱民¹

(1. 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏苏州 215011;

2. 江苏省农业科学院植物保护研究所, 江苏南京 210014)

摘要:壳寡糖是指由 2~10 个 2-氨基葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而形成的直链或支链的低度聚合物,可以抑制多种植物病原真菌和细菌的生长。壳寡糖分子中 C₃、C₆ 位的羟基以及 C₂ 位的氨基是强亲核基团的活泼基团,容易发生亲核加成或亲核取代反应,C₃、C₆ 位的羟基还会发生氧化反应生成羰基或羧基。对壳寡糖的化学修饰主要包括酰化、羧基化、羟基化、氰化、醚化、烷化、酯化、接枝化、交联化、成盐、螯合等反应。通过化学修饰生成各种不同结构和不同性能的衍生物,不但拓宽了壳寡糖的应用范围,而且可以提高壳寡糖的生物性能,是近年来壳寡糖研究的热点,生成的壳寡糖衍生物具有广泛的应用前景。

关键词:农业;壳寡糖;改性;专利;综述

中图分类号: S-1

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2015)08-0444-03

壳聚糖(oligochitosan)是甲壳素(chitin)部分脱乙酰的产物,由 β -1,4-糖苷键连接的 2-氨基葡萄糖和 2-乙酰氨基葡萄糖组成,其中前者含量一般超过 80%。壳寡糖(oligochitosan)是壳聚糖经水解生成的一类低聚物,严格意义上,壳寡糖是指由 2~10 个 2-氨基葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而形成的直链或支链的低度聚合物,其分子中的糖度基数称为聚合度(DP)^[1]。文献中通常将聚合度在 10~20 之间的也称为壳寡糖。壳寡糖的结构可用图 1 所示通式表示。

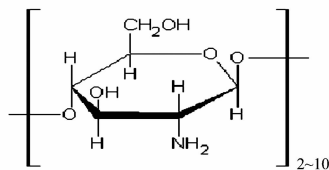


图1 壳寡糖结构图

壳寡糖及其衍生物被广泛应用于农业等领域中,在植物生长调节及抗病等方面的应用具有极大的潜力。

1 壳寡糖在农业中的应用

1.1 作为植物病原菌生长抑制剂

在植物病原真菌与寄生植物之间,壳寡糖对植物病原真菌的孢子发芽和生长具有抑制作用,并对病原菌感染的防护机能具有诱导作用。孙辉等研究发现壳寡糖对黄瓜枯萎病菌等的生长和萌发均有不同程度的抑制作用^[2]。胡健等研究发现不同分子量的壳寡糖对各种植物病原细菌的生长及植物病原真菌孢子萌发形成菌丝体都有明显的抑制作用^[3]。赵小明等发现壳寡糖可提高棉花对黄萎病的抵抗能力^[4]。白春微等发现壳寡糖对水稻纹枯病菌的菌核萌发和菌丝生长没

有抑制作用,但可引发水稻对纹枯病的诱导抗病性^[5]。刘晓宇等研究发现壳寡糖对棉花炭疽病菌、稻瘟病等多种植物病原菌的生长有明显的抑制作用^[6]。黄磊等研究发现壳寡糖可以显著抑制病菌孢子萌发和菌丝生长,对黄瓜黑星病具有明显的防治作用^[7]。

1.2 作为生长调节剂

壳寡糖还能调节植物基因的关闭与开放,促进植物细胞的活化,刺激植物生长。张文清等研究壳聚糖在乳酸介质中的氧化降解工艺,以制备分子量为 2 000~3 000 的壳寡糖,试验证明壳寡糖对黄瓜具有良好的促生长作用^[8]。袁建平等研究发现一定浓度的壳寡糖能够促进玉米种子萌发和幼苗生长,但其促进作用随壳寡糖浓度的不同而有较大的差异^[9]。匡银近等研究发现壳寡糖水溶液能够提高冷害水稻幼苗根系活力的作用,从而有效地提高水稻幼苗的抗冷能力。

1.3 作为种子被膜剂

陆引罡等对壳寡糖油菜种衣剂剂型应用效果进行研究,发现壳寡糖拌种可明显抑制油菜菌核病的发生,3 个油菜品种的防治率为 34.19%~44.1%^[10]。

基于壳寡糖在农业领域广泛的用途,对壳寡糖的研究受到越来越多研究者的关注。对壳寡糖的前期研究报道多见于非专利文献,研究的方向在于壳寡糖自身聚合度以及壳寡糖的脱乙酰化水平对壳寡糖活性的影响。日本明治制药株式会社在 1988 年就壳寡糖的制备申请了发明专利,专利文献的公开号为 JP63216804,在该文献中,研究人员从甲壳质中经过盐酸溶解脱乙酰化后,52℃处理 48 h,过滤掉不溶的成分,用阴离子交换树脂进行中和并除去氯离子等杂质,浓缩得到壳寡糖浓缩液,得到的壳寡糖溶液被用于促进植物的生长^[11]。

此后随着研究的深入,研究人员发现壳寡糖可以像壳聚糖一样进行改性,从而获得更好的生物活性。然而,目前关于壳寡糖改性的综述主要涉及非专利文献,能够系统体现技术发展脉络的专利文献却被忽视,至今尚无文献系统报道关于壳寡糖改性技术的专利状况。可见农业领域缺乏对壳寡糖改

收稿日期:2015-04-08

作者简介:汤怀武(1986—),男,山东临沂人,硕士,主要从事农业化学领域专利实质审查工作。E-mail:hwt05@126.com。

性技术的专利申请情况以及技术发展程度的系统梳理。本文以中国专利数据库和德温特专利数据库为依托,选取有代表性的中外专利文献,系统梳理了涉及农业领域的壳寡糖改性技术的专利申请状况,总结现有技术中对壳寡糖的改性手段,以期为本领域研究人员提供更多壳寡糖改性思路,并为相关改性技术的专利申请提供借鉴。

2 农业领域对壳寡糖改性的专利技术发展状况

壳寡糖分子中 C_3 、 C_6 位的羟基以及 C_2 位的氨基是强亲核活泼基团,容易发生亲核加成或亲核取代反应, C_3 、 C_6 位的羟基还会发生氧化反应生成羰基或羧基。

目前对壳寡糖的改性手段主要是通过共价键将一些功能基团引入壳寡糖。对壳寡糖进行改性的目的可分为:在 C_2 位的氨基上连入含有更多或更强的阳离子基团以提高壳寡糖对某些不敏感菌的抑菌活性;在 C_6 位上引入一个可起中介作用的基团,将壳寡糖连接到其他材料上以形成具有抗菌活性的功能材料。

2.1 C_2 位的修饰

2.1.1 季铵盐化反应 在农业领域对壳寡糖的改性,最早关注的是对其 C_2 位的氨基进行修饰。在壳寡糖 C_2 位的氨基上引入季铵盐阳离子可显著提高其抑菌活性。季铵盐是一类阳离子表面活性剂,其自身即具有强烈的杀菌和防霉防蛀性能。在壳寡糖的氨基上引入季铵盐阳离子可大幅度提高其抑菌活性,并且壳寡糖衍生物的抑菌活性与季铵盐的取代度成正比。

2006 年 8 月 23 日,中国科学院海洋研究所提出了“一种壳聚糖季铵盐及其制备方法与应用”的发明专利申请^[12],反应的原理是壳寡糖大分子上同时有氨基和羟基,利用氨基或羟基反应活性,引入亲水基团与之反应,既可以保持壳寡糖的亲水性,又能通过破坏壳寡糖分子键的氢键相互作用,从而得到水溶性壳寡糖的衍生物。此技术通过对壳寡糖进行化学改性,引入了亲水性较强的羟丙基三甲基氯化铵基团,制备出 N -上取代的羟丙基三甲基氯化铵壳寡糖,改善了水溶性,提高了吸湿、保湿性能及其抑菌活性。

2010 年 11 月 9 日,北京联合大学生物化学工程学院提出了“一种 O -季铵盐低聚壳聚糖香草醛席夫碱抑菌剂及其制备方法”的发明专利申请^[13],反应原理同样是利用壳寡糖分子结构上的位点 C_2-NH_2 和 C_6-OH , C_2-NH_2 与香草醛

修饰形成席夫碱,再通过对其结构中 C_6-OH 接枝季铵盐以增强制备产物的溶解性并同时增加抑菌活性中心,从而制备一种新型具有多抗菌活性中心的天然抗菌剂。

2011 年 3 月 22 日,连云港海康生物科技有限公司提出了“一种壳寡糖季铵盐及其合成方法”的发明专利申请^[14],其方法是采用烷基化反应,将 C_2 上氨基季铵化。壳寡糖季铵盐相比于壳寡糖,对辣椒疫霉菌及金黄色葡萄球菌的抑制作用更明显。

2.1.2 酯化反应 壳寡糖 C_2 位的氨基上接入不饱和脂肪酸可制成植物生长调节剂或诱导植物抗病性制剂。

2010 年 12 月 24 日,大连中科格莱克生物技术有限公司提交了“一类 N -不饱和脂肪酸酰化壳寡糖及其制备和应用”的发明专利申请^[15],所得 N -不饱和脂肪酸酰化壳寡糖以壳寡糖为主体,在每个结构单元的氨基上接不饱和脂肪酸,该化合物集合了 2 种活性分子的活性,具有促进植物生长和诱导植物抗病性的活性。

2012 年 3 月 9 日拜耳公司申请了“酯化壳寡糖在保护种子安全中的应用”的发明专利^[16],所述酯化壳寡糖是通过在 C_2 位接入不饱和芳香酸得到,所得酯化壳寡糖能够提高种子发芽率。

2012 年 9 月 10 日,Novozymes 公司提交了“种子处理方法和组合物”的发明专利申请, C_2 位接入不饱和脂肪酸得到改性壳寡糖,能够促进植物生长^[17]。此外,国外专利文献 WO2014049546A2、WO2013044214A1、WO2013044212A1、WO2013044211A1、WO2013044208A2、WO2013040366A1 分别报道了 C_2 位接入不饱和脂肪酸得到具有促进植物生长功能的改性壳寡糖^[18-23]。上述反应也是利用壳寡糖 C_2 位的一 NH_2 与不饱和脂肪酸上的羧基反应,得到不饱和脂肪酸酰化的壳寡糖。

随着对壳寡糖研究的深入, C_2 位的修饰不局限于季铵盐阳离子,一些具有特殊性质的复杂基团同样可以用于 C_2 位的修饰。

2011 年 04 月 02 日,中国科学院海洋研究所申请了“一种壳聚糖缩脲代氨基脲衍生物及其制备方法”^[24],制备方法如图 2 所示,反应的机理是硫代胺基脲壳寡糖结构中含有胍基,可与醛缩合在壳寡糖结构中引入缩脲代氨基脲活性基团,进而与壳寡糖产生协同作用,显著提高衍生物的生物活性。

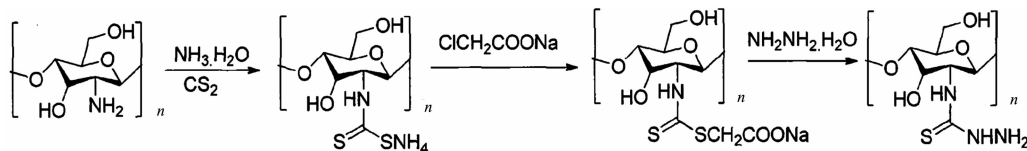


图2 壳聚糖缩脲代氨基脲衍生物的制备方法

2.2 C_2-C_3 位的修饰

壳寡糖的糖残基在 C_2 位上有一个氨基,在 C_3 上有一个羟基,都是平伏键,这种特殊的结构使得它们对具有一定离子半径的一些金属在一定 pH 值条件下具有螯合作用,可以与抑菌活性的金属离子形成壳寡糖-金属配合物。壳寡糖螯合金属离子可作为生物肥为植物提供所需的金属元素,同时又能诱导植物产生抗病性。

2009 年 4 月 1 日,中国科学院大连化学物理研究所提出了“一种壳寡糖-稀土配合物及制备和应用”的发明专利申请^[25],由稀土离子与壳寡糖上的氨基和/或羟基配位键合而成,稀土元素配合物上的键合总质量 0.1% ~ 18%,结构如图 3 所示, $R = H$ 或 CH_3CO- , $n = 0 \sim 8$,所述稀土元素 M 通常为铈、镧、钕、镨、钐中的一种或多种。所得到的壳寡糖-稀土配合物能显著降解有机磷农药,具有诱导植物抗病性的活性,能

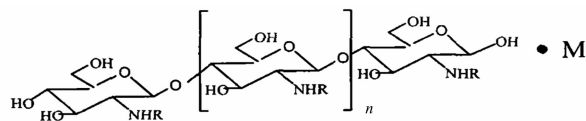


图3 壳寡糖-稀土配合物

够促进植物生长、提高产量。

2011 年 12 月 13 日,福州超大现代农业发展有限公司提出了“一种用盐析工艺制备有机钛-壳寡糖铵盐生物肥的方法”的发明专利申请^[26],制得有机钛-壳寡糖铵盐生物肥,该肥料既具备有机钛的所有功能,又兼备壳寡糖的所有功能,使有机钛、壳寡糖多种功能相叠加。

2011 年 12 月 28 日,辽宁师范大学提出了“壳六糖铬配合物及其制备方法”的发明专利申请^[27],利用壳寡糖分子中含有大量游离—NH₂,且—NH₂邻位是—OH,可借氢键,也可借盐键形成具有类似网状结构的笼形分子,从而对金属离子有着稳定的配位作用。

2013 年 9 月 2 日,中国科学院烟台海岸带研究所提交了“寡糖及其衍生物钒配合物的制备方法及其应用”的发明专利申请^[28],首先将多糖水解得到寡糖(包括壳寡糖),再将寡糖或其衍生物与 VO²⁺ 进行络合反应,形成配合物,寡糖钒配合物可以充分发挥微量元素钒的生理活性,使两者的作用相互协调并增强,提高钒在生物体内的可利用性。

2008 年 10 月 13 日至 2011 年 12 月 28 日,辽宁师范大学提交了一系列壳寡糖螯合金属离子的发明专利申请,分别为“壳寡糖螯合钒及其制备方法”(CN102443076)、“壳寡糖螯合铜及其制备方法”(CN101724094)、“壳寡糖螯合锰及其制备方法”(CN101849679)、“壳寡糖螯合亚铁及其制备方法”(CN101849677)、“壳寡糖螯合锌及其制备方法”(CN101849678)^[29-33]。上述壳寡糖螯合金属离子的反应机理不尽相同。壳寡糖螯合钒的机理是壳寡糖与钒酸根发生酯化反应,形成配合物。壳寡糖螯合铜、锌、亚铁和锰离子的机理是利用壳寡糖分子中含有大量游离—NH₂,且—NH₂邻位是—OH,可借氢键,也可借盐键形成具有类似网状结构的笼形分子,从而对金属离子有着稳定的配位作用。

2.3 C₆ 位的修饰

壳寡糖 C₆ 位上引入 *N*-羟甲基丙烯酰胺可将壳寡糖的抑菌活性“嫁接”到海藻酸钠等其他材料上,制成天然的抗菌材料。

2012 年 3 月 13 日,中国海洋大学生物工程开发有限公司提交了“一种碘化壳寡糖海藻生物肥料的制备方法”的发明专利申请^[34],酶解方法制备的海藻提取液与碘化壳寡糖溶液按一定比例进行螯合反应,得到碘化壳寡糖海藻生物肥料,其对增强作物抗性、防治病毒性侵害等有明显的效果。

3 总结与展望

通过现有的专利文献报道的改性技术来看,对壳寡糖的改性主要基于壳寡糖特殊的分子结构,壳寡糖分子中 C₂ 位连接氨基, C₃、C₆ 位连接羟基,上述基团都是强亲核的活泼基团,容易发生亲核加成或亲核取代反应。C₃、C₆ 位的羟基还会发生氧化反应生成羰基或羧基。C₂ 位上的氨基和 C₃ 位上的羟基都是平伏键,这种特殊的结构使得它们对具有一定离

子半径的一些金属在一定 pH 值条件下具有螯合作用,可以与具有抑菌活性的金属离子形成壳寡糖-金属配合物。

后期研究可基于 C₂ 位的氨基,选择具有特定生物活性的基团进行成盐、酰化或重氮化反应;也可基于 C₃、C₆ 位的羟基,选择相应的功能基团进行酯化或脱水缩合反应。此外还可以充分挖掘壳寡糖分子中可被修饰的其他位点,丰富改性手段,从而使壳寡糖具备更广泛的生物活性。

参考文献:

- [1] 徐俊光. 壳寡糖对植物病原真菌的抑菌活性及其机理的初步研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2007:2-3.
- [2] 孙辉,马青,杜昱光,等. 真菌源寡聚糖对几种植物病原菌的抑制作用[J]. 西北农林科技大学学报,2003,31(1):127-130.
- [3] 胡健,姜涌明,殷士学. 壳寡糖抑制植物病原菌生长的研究[J]. 扬州大学学报:自然科学版,2000,3(2):42-44.
- [4] 赵小明,杜昱光,白雪芳,等. 中科 3 号防治棉花黄萎病田间药效试验[J]. 中国棉花,2001,28(12):26-27.
- [5] 白春微,蒋选利,丁海霞,等. 壳寡糖对水稻抗纹枯病抗性诱导的研究[J]. 贵州农业科学,2010,38(8):103-106.
- [6] 刘晓宇,刘志恒,吕淑霞. 壳寡糖对植物病原真菌的抑制作用[J]. 安徽农业科学,2005,33(2):225,282.
- [7] 黄磊,吕淑霞,刘可杰,等. 壳寡糖对黄瓜黑星病菌抑制机理初探[J]. 园艺与种苗,2012(4):12-14,42.
- [8] 张文清,隋雪燕,夏玮,等. 壳寡糖的制备及其对黄瓜的促生长作用[J]. 功能高分子学报,2002,15(2):199-202.
- [9] 袁建平,郭军艾,战丹丹,等. 壳寡糖对玉米种子萌发及幼苗生长的影响[J]. 安徽农业科学,2011,39(1):88-89.
- [10] 陆引呈,钱晓刚,彭义,等. 壳寡糖油菜种衣剂剂型应用效果研究[J]. 种子,2003(4):38-39,92.
- [11] 足立亮,石井隆文,日高秀昌. 植物生长控制方法:JP,63216804[P]. 1988-09-09.
- [12] 邢荣娥,李鹏程,刘松. 一种壳聚糖季铵盐及其制备方法与应用:CN,101130574[P]. 2008-02-27.
- [13] 韩永萍,林强,张欢,等. 一种 *O*-季铵盐低聚壳聚糖香草醛席夫碱抑菌剂及其制备方法:CN,102464729[P]. 2012-05-23.
- [14] 陈列欢,肖辉,李燕,等. 一种壳寡糖季铵盐及其合成方法:CN,102690297[P]. 2012-09-26.
- [15] 杜昱光,刘启顺,乔莹,等. 一类 *N*-不饱和脂肪酸酰化壳寡糖及其制备和应用:CN,102532207[P]. 2012-07-04.
- [16] Andersch, Wolfram, Meissner, et al. Use of lipochito-oligosaccharide compounds for safeguarding seed safety of treated seeds: WO, 2012120105[P]. 2012-09-13.
- [17] Smith, Stewart R, Habib, et al. Seed treatment methods and compositions: WO, 2013036922[P]. 2013-03-14.
- [18] Herrbach, Violaine, Bensmihen, et al. Compositions and methods for enhancing plant growth and development: WO, 2014049546[P]. 2014-04-03.
- [19] Smith, Stewart R, Habib, et al. Combinations of lipo-chitoooligosaccharides and methods for use in enhancing plant growth: WO, 2013044214[P]. 2013-03-28.
- [20] Smith, Stewart R, Habib, et al. Chitoooligosaccharides and methods for use in enhancing soybean growth: WO, 2013044212[P]. 2013-03-28.

陈晓乐. 全生产要素配置下日本现代化农业的发展及其启示[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(8): 447-450.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.08.145

全生产要素配置下日本现代化农业的发展及其启示

陈晓乐

(河南理工大学万方科技学院, 河南郑州 451400)

摘要:“农业现代化必须建立在规模经营基础之上”,这句话对日本农业的现代化历程似乎不起作用。建立在小规模经营基础之上的日本农业现代化,通过各种政策制度改革因地制宜地对农业生产要素进行“一散二聚合二提高”的调整,使日本农业现代化不断得到发展。“一散”即分散化兼业农户;“二聚合”即土地、资本向专业农户的聚合;“二提高”即提高家庭农场的企业家才能以及组织化水平,可有效使各种农业生产要素相互协调构成统一体。同样,建立在小规模经营基础之上的中国农业应顺应时代发展,不断促进兼业农户的分散及核心农户的形成,改革现有土地流转体制,发展现代农业金融支持体系,构建更加具体、清晰明确的政策支撑体系,加快相关制度的设计与改革,以实现生产要素的最优配置。

关键词:日本;新型家庭农场;生产要素

中图分类号:F303.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)08-0447-04

日本人口密度大,国土面积小,然而战后短短 20 多年时间内,其农业生产水平不仅实现了现代化,更达到了世界先进水平,多项农业发展指标领先于其他发达国家,位居世界第一。因为与日本毗邻,所以中国的农业生产在诸多方面与日本存在相似之处:封建小农经济在历史中都曾占主要地位;在气候上都以温带季风气候为主且农产品的种类相似;地理条件类似等。日本在这种经济条件基础上实现了农业现代化及产业化。日本现代农业是通过各种制度政策调整及变迁使多种农业生产要素不断调整逐渐形成的。分析日本现代农业发展,对研究正处在农业转型期的中国解决农业基础不稳、农业主体的定位、粮食安全等问题有良好的指导作用,对探求一种

新的生产经营制度以适应和推动我国农村生产力的不断发展有极大的推动作用,对实现“十八大”提出的构建农村新型经营体系具有重要的现实意义。

柯布-道格拉斯生产函数指出,在技术水平一定的前提下,生产一定的产出必须具备基础性生产要素如劳动、土地、资本和复合型生产要素企业家才能。只有将四者结合在一起才会创造出最大的价值。此外,由于现代科技水平的日新月异,之前理论中将技术水平外生化的观点早已过时,因此将技术水平作为第 5 个变量引入更是适应经济发展的趋势。在构建日本现代农业的过程中这 5 个要素分别具有新的特征。(1)劳动力。这是现代农业的生产经营主体,其经营范围的变化是分析日本农业现状的基础。(2)土地。这是作为农业生产的核心要素与农户最基本的生活保障,其制度的完善性与流转机制的适应性决定了土地规模,也决定了农业现代化的发展速度。(3)资本。农业产业化是实现农业现代化的基础,作为产业化发展主要特征的机械化、专业化、商品化

收稿日期:2014-08-24

基金项目:河南省政府决策招标项目(编号:2014086)。

作者简介:陈晓乐(1983—),女,河南漯河人,硕士,讲师,主要从事农业经济理论研究。E-mail:273538193@qq.com。

[21] Smith, Stewart R, Habib, et al. Chitooligosaccharides and methods for use in enhancing corn growth; WO, 2013044211 [P]. 2013-03-28.

[22] Smith, Stewart R, Habib, et al. Chitooligosaccharides and methods for use in enhancing plant growth; WO, 2013044208 [P]. 2013-03-28.

[23] Frodyma, Michael, Semones, et al. Use of lipochito - oligosaccharides and/or chito oligosaccharides in combination with phosphate - solubilizing microorganisms to enhance plant growth; WO, 2013040366 [P]. 2013-03-21.

[24] 李鹏程, 秦玉坤, 邢荣娥, 等. 一种壳寡糖缩硫代氨基脲衍生物及其制备方法; CN, 102212147 [P]. 2011-10-12.

[25] 杜昱光, 刘启顺, 郭振楚, 等. 一种壳寡糖 - 稀土配合物及制备和应用; CN, 101851258 [P]. 2010-10-06.

[26] 徐福乐, 翁莹冰, 张美娟, 等. 一种用盐析工艺制备有机钛 - 壳寡糖铵盐生物肥的方法; CN, 102557823 [P]. 2012-07-11.

[27] 王秀武, 曲婉秋, 唐晓琳. 壳六糖铬配合物及其制备方法; CN, 102558390 [P]. 2012-07-11.

[28] 衣悦涛, 冯大伟, 靳志明, 等. 寡糖及其衍生物钒配合物的制备方法及其应用; CN, 103435715 [P]. 2013-12-11.

[29] 王秀武, 韦 丹, 丁琳琳. 壳寡糖螯合钒及其制备方法; CN, 102443076 [P]. 2012-05-09.

[30] 王秀武, 王 卓, 姜霞霞. 壳寡糖螯合铜及其制备方法; CN, 101724094 [P]. 2010-06-09.

[31] 王秀武, 王 卓, 金 月. 壳寡糖螯合锰及其制备方法; CN, 101849679 [P]. 2010-10-06.

[32] 王秀武, 王 卓, 金 月. 壳寡糖螯合亚铁及其制备方法; CN, 101849677 [P]. 2010-10-06.

[33] 王秀武, 王 卓, 金 月. 壳寡糖螯合锌及其制备方法; CN, 101849678 [P]. 2010-10-06.

[34] 刁红霞, 单俊伟, 宋海妹. 一种碘化壳寡糖海藻生物肥料的制备方法; CN, 103304304 [P]. 2013-09-18.