

煤礦棄土地大頭茶抗鋁毒害機制之研究*

鍾旭和¹⁾ 顏江河^{1,2)}

摘要

本省北部煤礦棄土地，土壤 pH 值極低，土壤與土壤水中的鋁離子含量極高，但仍有大頭茶自然分布其間，顯然大頭茶具有特殊的生理機制，能克服如此瘠劣的生育地環境。本研究即以該樹種為材料，探討大頭茶的耐/抗鋁機制。首先分析裸露棄土與大頭茶植生地的土壤與土壤水中的鋁離子含量，其結果證實大頭茶極顯著地降低土壤與土壤水中的鋁離子含量，並確定土壤水中鋁物種型態 Al^{3+} 佔 89.86%， $\text{Al}-\text{SO}_4$ 佔 8.14%， AlF_2^+ 佔 1.20%， AlF^{2+} 佔 0.80%；分析生長於礦區及非礦區大頭茶植物體內鋁及各種養分的分配情況，證實鋁進入植物體內會在葉部與細根處堆積，且濃度高達 1900 mg/kg，而與生長於非礦區者呈極顯著差異。分析大頭茶木質部汁液證實鋁在大頭茶體內的輸送形態主要以 AlF_2^+ (95.34%)與 AlF^{2+} (3.45%)為主，僅有 1.21%為 Al^{3+} 形態。大頭茶生長於高鋁含量土壤中，經由吸收氟離子螯合鋁離子以降低鋁毒危害，因而降低土壤與土壤水中的鋁含量，至於堆積在葉部與細根的高濃度鋁其型態為何？如何避免鋁毒危害？仍須進一步探究。

關鍵詞：煤礦棄土地、鋁毒害、大頭茶。

鍾旭和、顏江河 1997 煤礦棄土地大頭茶抗鋁毒害機制之研究。台灣林業科學 12(2):167-175。

Aluminum Toxicity Resistant Mechanism of Taiwan Gordonia in Coal Mine Spoil

Hsu-ho Chung¹⁾ and Chiang-her Yen^{1,2)}

【Summary】

Coal mine spoil is notorious for its high aluminum (Al) content and low pH. Naturally distributed Taiwan gordonia (*Gordonia axillaris* Dietr.), however, grows well on spoil located in northern Taiwan. The present study, therefore, was designed to investigate the aluminum resistant/tolerant mechanism in this species. We first analyzed the contents of Al ions both in bare spoil and in spoil where Taiwan gordonia trees are found. Results show that the presence of this species significantly decreases the contents of Al ions in soil and soil solution of coal mine spoil. Analyses of the Al ions in soil solution show that 89.86% are Al^{3+} , while $\text{Al}-\text{SO}_4$, AlF_2^+ , and AlF^{2+} account for 8.14%, 1.20%, and 0.80%, respectively. Results of tissue nutrient analyses show that, for those Taiwan gordonia grown on coal mine spoil, Al, once absorbed, is accumulated in leaf tissues and in fine roots. Al content in these

1) 台灣省林業試驗所森林經營系，台北市南海路53號 Division of Forest Management, Taiwan Forestry Research Institute, 53 Nan-Hai Rd., Taipei, Taiwan, ROC.

2) 通訊作者 Corresponding author

1996年11月送審 1996年12月通過 Received November 1996, Accepted December 1996.

* 本研究承國科會專題研究計畫(NSC 85-2321-B054-004)經費補助，特予致謝。

tissues was found to be as high as 1900 mg/kg which is significantly ($p < 0.05$) higher than that found in the same tissues of Taiwan gordonia from normal sites adjacent to the coal mine spoil. Analyses of Xylem sap show that Al transport forms in Taiwan gordonia are mainly as AlF^{2+} (95.34%) and AlF_2^+ (3.45%); and only 1.2% is in the form of Al^{3+} . These results suggest that Taiwan gordonia alleviates Al toxicity by chelating the Al^{3+} with absorbed fluoride ions. As such Taiwan gordonia grown in high-Al soil (such as coal mine spoil) is capable of uptaking and, hence, reducing soil Al contents. To fully elucidate the Al toxicity resistant/tolerant mechanism, more studies on the forms of accumulation in leaf tissues and fine roots are still needed.

Key words: coal mine spoil, Al toxicity, *Gordonia axillaris*.

Chung, H. H., and C. H. Yen. 1997. Aluminum toxicity resistant mechanism of Taiwan gordonia in coal mine spoil. Taiwan J. For. Sci. 12(2): 167-175.

一、緒言

近年來由於工業發達，各種環境污染隨之加重，造成全球性的酸雨(acid rain)現象，因而引起林地土壤的酸化(soil acidification)，此結果可能為森林衰退(forest decline)的原因之一(Ulrich *et al.*, 1980)。土壤的酸化會影響植物的正常生長，其中以鋁毒害最受學者所重視。遠自本世紀開始 Hartwell and Pember(1918)即發現土壤中鋁濃度與土壤 pH 值成反比現象，即低 pH 值之下土壤鋁濃度大量增加。

台灣煤礦廢土大都以索道纜車堆棄成尖山狀，其土質含大量石礫，致結構疏鬆保水不易，易成乾旱，每遇下雨則土石極易流失，加以棄土呈極酸性，因此不論人工復舊造林或天然植生恢復皆極困難。台北縣平溪鄉地區早年採煤甚盛，採礦後之土石堆棄散佈各處，未進行任何植生恢復處理，因此數年來經自然植生演替，木本植物中僅大頭茶散佈其間。顯然大頭茶具有特殊的生理機制，能克服如此瘠劣的生育地環境。

目前為止有關鋁的吸收機制仍未十分明瞭。 Schaadle *et al.*(1986)認為剛開始鋁的吸收是一種非代謝(non-metabolic)的吸附在有機化合物上，或者沉積在無機磷酸鹽上(McCormick and Borden, 1972)，且這種吸附現象極為快速(Wagatsuma, 1983)，並與鋁濃度有關(Schaadle *et al.*, 1986)。 Wagatsuma(1983)證實 30 小時的鋁處理可使根組織幾乎為鋁所飽和，這些被吸附的鋁並不能以 CaCl_2 沖洗掉，可見鋁並非鍵結在根部的離子交換

基上。Aniol(1983)則另指出 24%-40%的鋁吸附是經由代謝路徑(metabolic pathway)，而此種代謝路徑的可能經由細胞膜上鈣或鎂的傳輸管道，因此鋁會嚴重影響鈣鎂的吸收。

研究鋁從土壤中移動進入根部，可以染色方式(aqueous staining procedures)、x-ray、微探計(microprobe analyses)及自動顯影(autoradiography)技術來得知。首先在根表面的一些黏膠物(mucigel)可做為鋁的第一道防線(Horst *et al.*, 1982; Clarkson and Sanderson, 1969)，根表皮(epidermis)則是另一道有效的鋁阻礙，只有在側根穿出表皮之處才有鋁進入根部組織(Rasmussen, 1968; Haussling *et al.*, 1989)，一旦鋁進入根部，則很快的便會侵入根的分生組織，以及根尖細胞核內(Yang *et al.*, 1988)，短時間內鋁即可在皮層細胞發現。鋁雖然可在植物體中普遍存在，且可能具促進生長的效益，但一般並不被視為植物生長所需的元素，在某一濃度下鋁對植物必產生為害。大面積的森林衰退(尤其在歐洲及北美洲東部)很可能即由鋁毒害而來(Ulrich *et al.*, 1980)；因此以鋁檢測受害之研究報告極多(Goransson and Eldhuset, 1991; Godbold *et al.*, 1988, 1995; Hentschel *et al.*, 1993; Huang *et al.*, 1993)。不同樹種之間對鋁的耐性具有極大的差異，Huang and Bachelard(1993)以放射松(*Pinus radiata*)與尤加利(*Eucalyptus mannifere*)進行試驗，結果發現在高達 2222 μM 的鋁濃度處理下，尤加利仍然能生長良好，而放射松在 370 μM 時，生長已顯著的受抑制。至於鋁進入植體內的輸送型態，則幾乎未見報告，直到 1995 年梁志遠以水耕栽培探討茶樹吸鋁的特性，1996

年顏江河探討琉球松菌根吸收鋁的生理機制。

本試驗地在台北縣平溪鄉菁桐煤礦棄土地，位於台鐵平溪支線菁桐站西北方約1.5公里處。該棄土地土壤呈極酸性，土壤溶液中含有大量自土壤釋出的鋁，在此特殊生育地中，本研究利用野外現場採樣方式，探討大頭茶在此棄土地中，如何克服高鋁毒害而維持正常生長，並探討大頭茶是否改變棄土地土壤水性質。此結果不但可解釋在瘠劣生育地復舊造林植物的生理特性，並可供其他類似之瘠劣生育地如崩塌裸露地、造林困難的工業區綠化及海岸防風林建造的參考。

二、材料與方法

本研究採野外採樣試驗進行。試驗地位於台北縣平溪鄉煤礦棄土地，該地土壤屬極酸性(pH值約3.05)，養分貧瘠且乾旱，惟仍有少數植物能夠自然植生，其中以大頭茶為唯一的木本植物，顯然具有特殊的生理生態功能。試驗項目與方法包括：

(一) 煤礦棄土裸露地與大頭茶植生地土壤性質調查

每隔四個月分別採裸露地與大頭茶自然植生地土壤進行土壤性質分析，包括pH值、全氮、硝酸態氮、氨態氮、有效磷、可置換性陽離子、CEC、可置換性鋁、無機態硫(分析方法詳見胡弘道、顏江河, 1996)。

(二) 煤礦棄土裸露地與大頭茶植生地土壤水化學性質調查

利用土壤水取樣杯(soil water sampling cup, Soilmoisture Equip. USA; #1900)抽取土壤水，所得水樣經過濾之後，立即以離子層析儀(I.C.)進行各項分析，包括陽離子(K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、陰離子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{2-} 、 SO_4^{2-})、鋁離子物種(Al species)(分析方法詳見顏江河，1996)。

(三) 鋁在大頭茶植物體內的聚集位置

分別在煤礦棄土地與附近非煤礦棄土地上採取大頭茶，進行鋁含量分析，包括葉、枝幹、樹皮、大根、細根，瞭解鋁進入大頭茶植體內的量與堆積的位置(分析方法詳見顏江河, 1996)。

(四) 鋁在大頭茶植物體內的輸送方式

截取大頭茶枝條置於壓力箱(pressure chamber)內在一定壓力下(2.1 MPa)將木質部汁液(xylem sap)壓出，收集在小玻離瓶中，保存在冰桶中，攜回實驗室後，立即過濾，即刻分析鋁物種(Al-species)及各種養分含量與有機酸種類(分析方法詳見顏江河, 1996)。

(五) 對照實驗組

上述各項實驗除了以試驗地之大頭茶為材料外，另取生長在正常土壤中大頭茶(試驗地附近)，做為對照組，進行相同的試驗，供比較之用。

三、結果

(一) 煤礦棄土裸露地與大頭茶植生地土壤性質調查

Table 1所示為煤礦棄土裸露地與大頭茶植生地土壤性質分析，此二種不同土壤之pH值皆呈極酸性，大頭茶植生地土壤pH值平均提高0.7至0.8單位，與裸露地土壤呈顯著性差異($p < 0.05$)。土壤全氮量及無機態氮含量(NO_3^-N 或 NH_4^+-N)皆以大頭茶植生地土壤較裸露地土壤為高，且呈顯著差異($p < 0.05$)。大頭茶植生地土壤與裸露地土壤之有效磷指數皆屬中等範圍(7-20 mg/kg)，兩者不呈顯著性差異($p > 0.05$)。可置換鈣含量以裸露地土壤為高，可置換鉀含量，則以大頭茶植生地土壤含量為高，互呈顯著性差異($p < 5\%$)，可置換鎂含量則兩處土壤不具顯著性差異。CEC值在裸露地土壤中較低，且與大頭茶植生地土壤呈顯著差異($p < 0.05$)。無機態硫與可置換鋁在裸露地土壤含量幾乎為大頭茶植生地土壤含量的兩倍與3.7倍之多。有機質含量以大頭茶植生地土壤為高，裸露地土壤含量為低。

(二) 煤礦棄土裸露地與大頭茶植生地土壤水化學性質調查

以土壤水取樣陶杯抽取土壤水，分析結果如Table 2所示。此二種不同土壤，其土壤水的酸鹼值變化情形，呈顯著差異($p < 0.05$)。土壤水中的磷酸根離子僅存在裸露地的土壤水，有的含量達3.08 mg/L(平均2.12 mg/L)。硝酸根離子濃度，在大頭茶植生地土壤中的所有取樣點中皆過低，儀

器無法測得，裸露地的取樣點則有微量。二種不同土壤之土壤水中硫酸根離子及鋁離子的濃度變化情形差異極大，在裸露地含量極高，硫酸根離子濃度平均高達 464 mg/L，鋁離子濃度平均 152 mg/L，然而大頭茶植生地土壤水硫酸根離子濃度僅有 87 mg/L，鋁離子濃度則僅 8.5 mg/L。其他檢測的陽離子除了鈣、鎂離子在二種不同土壤具顯著差異外($p < 0.05$)，鉀離子濃度在二種不同土壤水中並不具差異。

(三) 鋁在大頭茶植物體內的聚集位置

Table 1. Characteristics of soil chemical properties of bare spoil and that of Taiwan gordonia vegetation spoil.

Soil properties	Taiwan gordonia	Bare spoil
pH	3.95 ± 0.14b	3.20 ± 0.12a
Total-N(%)	0.34 ± 0.09b	0.18 ± 0.04a
NH ₄ -N(mg/kg)	9.86 ± 0.49b	4.10 ± 0.26a
NO ₃ -N(mg/kg)	30.14 ± 1.43b	20.33 ± 1.51a
Available-P(mg/kg)	8.63 ± 0.62a	9.80 ± 0.77a
Exchangeable-K(c mol(+)/kg)	0.31 ± 0.06b	0.12 ± 0.02a
Exchangeable-Ca(c mol(+)/kg)	0.68 ± 0.11a	0.99 ± 0.12b
Exchangeable-Mg(c mol(+)/kg)	0.58 ± 0.14a	0.52 ± 0.11a
CEC(c mol(+)/kg)	19.05 ± 0.68b	13.32 ± 0.58a
Inorganic sulfate(mg/kg)	1148 ± 58.5a	2257 ± 72.6b
Exchangeable-Al(mg/kg)	332.7 ± 28.4a	1242 ± 67.3b
Organic matter(%)	5.39 ± 0.45b	4.38 ± 0.48a

Note: means with the same letter in a given row are not significantly different at the 5% level.

Table 2. Chemical properties of soil lysimeter solution of bare spoil and that of Taiwan gordonia vegetation spoil.

Soil solution	Taiwan gordonia	Bare spoil	Rain
pH	3.80 ± 0.18b	3.05 ± 0.14a	4.85 ± 0.13
F ⁻ (mg/kg)	0.78 ± 0.14a	3.12 ± 0.26b	ND
NO ₃ ⁻ (mg/kg)	ND	1.15 ± 0.82	1.87 ± 0.14
PO ₄ ³⁻ (mg/kg)	ND	2.12 ± 0.47	ND
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	87.37 ± 10.62a	463.8 ± 13.5b	4.66 ± 0.51
Al ³⁺ (mg/kg)	8.52 ± 2.12a	152.3 ± 13.92b	ND
K ⁺ (mg/kg)	2.34 ± 0.52a	3.67 ± 0.59a	ND
Ca ²⁺ (mg/kg)	3.67 ± 0.88a	44.65 ± 5.88b	ND
Mg ²⁺ (mg/kg)	12.35 ± 1.17a	33.45 ± 4.15b	ND

Notes: means with the same letter in a given row are not significantly different at the 5% level.

ND: not detected.

Table 3 所示為煤礦棄土地與非煤礦棄土地大頭茶植物體內鋁含量分析結果，鋁含量在枝葉部較枝幹部高出甚多，煤礦棄土地之大頭茶葉部鋁含量較非煤礦棄土地者高出二至三倍。細根部位亦為鋁的主要堆積處，同樣的情況，煤礦棄土地之大頭茶細根部位鋁含量較非煤礦棄土地者高出二倍左右，大頭茶樹皮部位的鋁含量最低，僅為樹葉部位的三十分之一，大根部位之鋁含量則與樹皮部位者相差不大。

Table 3. Tissues Al content of Taiwan gordonia collected from coal mine spoil and from normal site.

Site	Foliage	Stem	Bark	Main root	Fine root
-----conc.(mg/kg)-----					
Coal mine spoil (tree)	1602b	49.5b	401.2b	451.3b	1086b
Coal mine spoil (seedlings)	1886c	44.2b	398.2b	572.9b	1266b
Normal site (tree)	604.6a	16.1a	132.6a	247.9a	528.5a
Normal site (seedlings)	655.8a	13.8a	154.6a	221.7a	554.7a

Note: means with the same letter in a given column are not significantly different at the 5% level.

(四) 鋁在大頭茶植物體內的輸送方式

Table 4 所示為煤礦棄土地大頭茶與非煤礦棄土地(對照區)大頭茶木質部汁液中陽離子含量分析結果。煤礦棄土地大頭茶木質部汁液之鋅含量較對照區大頭茶者高出甚多(約為六倍)，同樣煤礦棄土地大頭茶木質部汁液之錳含量亦遠高於對照區者(約為 14 倍之多)，其餘各種元素除鉀、鈉含量在兩不同處採樣點間高低互異外，不同採樣地間差異不大或濃度過低無法偵測出。

Table 4. Xylem sap cation composition of Taiwan gordonia collected from coal mine spoil and from normal site.

Cation	Coal mine spoil	Normal site
-----conc.(mg/L)-----		
K	54.5b	39.4a
Na	22.6a	73.6b
Ca	14.8a	14.9a
Mg	42.6a	38.7a
Al	42.5b	7.1a
Cd	ND	ND
Co	ND	ND
Cu	ND	1.9
Fe	ND	0.05
Mn	6.5b	0.4a
Ni	ND	ND
Pb	ND	ND
Zn	0.18a	0.14a

Notes: means with the same letter in a given row are not significantly different at the 5% level.

ND: not detected.

Table 5 為煤礦棄土地大頭茶與對照區大頭茶木質部汁液中有機、無機陰離子分析結果。煤礦棄土地大頭茶木質部汁液中氟離子濃度較對照區者高出甚多，此外煤礦棄土地大頭茶之木質部汁液中硫酸根亦較對照區者為高，檸檬酸(citric acid)與蘋果酸(malic acid)之含量以煤礦棄土地者略高於對照區者，乙酸(acetic acid)則以對照區大頭茶木質部汁液者為高，草酸(oxalic acid)、甲酸(formic acid)、則不具差異，其他有機酸則含量過低無法偵測出。

Table 5. Xylem sap organic and inorganic acid composition of Taiwan gordonia collected from coal mine spoil and from normal site.

Parameter	Coal mine spoil	Normal site
pH	6.07a	6.41b
F ⁻ (mg/L)	8.4b	3.7a
Cl ⁻ (mg/L)	12.3a	12.5a
NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.8a	2.2a
PO ₄ ²⁻ (mg/L)	5.5a	7.8b
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	46.4b	29.9a
Acetic (mg/L)	3.5a	4.8b
Formic (mg/L)	1.4a	1.1a
Oxalic (mg/L)	4.4a	4.3a
Citric (mg/L)	23.5b	18.7a
Tartaric (mg/L)	ND	ND
Malic (mg/L)	43.2a	37.9a
Succinic (mg/L)	ND	ND

Notes: means with the same letter in a given row are not significantly different at the 5% level.

ND: not detected.

四、討論

大頭茶植生地及裸露地之土壤性質分析結果，證實大頭茶植被的存在顯然可以改變土壤化學性質，可明顯提高土壤酸鹼值。試驗地土壤中含有大量硫酸根離子，在大頭茶植被存在的狀況下，硫酸根離子濃度極顯著下降，由大頭茶木質部汁液中發現高量硫酸根，證實土壤中大量硫酸根被吸收，此時會釋出 OH^- 以達離子平衡，因而會升高土壤 pH 值，同樣的本試驗地氮源為 NO_3^- -N，當根系吸收時同樣釋出 OH^- ，一樣提高大頭茶植被地土壤的 pH 值。大頭茶植被地土壤之全氮量高於裸露地可能是由落葉所致，現場採回之土樣也明顯可看出在試驗地大頭茶植被覆蓋土壤之色澤較深褐。無機態硫及可置換鋁的含量，在裸露地土壤中分別為 2257 mg/kg 與 1142 mg/kg 間，大約為大頭茶植被地土壤的 2.0 與 3.7 倍，此高含量鋁離子濃度遠超過一般植物能忍耐的程度(1 mM 約為 27 mg/L)(Schaedle *et al.*, 1989)，然生長此地的大頭茶枝葉蓬勃，未見生長遲緩現象，顯然未受鋁毒為害。

土壤水中的磷酸根離子僅存在裸露地土壤的採樣點，大頭茶植被地土壤的採樣點則檢測不出

磷酸根離子，同樣的在大頭茶植被地土壤以陶杯取樣之所有土壤水，皆無法測得硝酸根離子，但是在裸露地取樣點，則有微量硝酸根離子含量。顯然大頭茶根系能將試驗地土壤中微量養分充分吸收利用，同樣的硫酸根與鋁離子在裸露試驗地土壤水中含量極高，在大頭茶植被地土壤中則極顯著大量減少，證明大頭茶會吸收高量鋁、硫。Table 6 為二個大頭茶植體的採樣地土壤分析，以 pH 值而言煤礦棄土地較對照區採樣地為低，呈顯著性差異($p < 0.05$)。在酸性土壤中因 H^+ 之吸附，故植物生長所需之鉀、鈣、鎂等重要養分會大量流失，並且溶解性鐵、鋁、錳大量釋出，致影響植物正常生長，甚至中毒死亡(Foy *et al.*, 1978)。當土壤 pH 值低於 4.5 以下即有大量的 Al^{3+} 釋出而影響植物生長。在煤礦棄土地土壤中，土壤 pH 值僅 3.08，所以可置換鋁為對照區採樣地土壤的 4.5 倍之多，相反的植物生長所需之可置換性陽離子、全氮量、有效磷指數卻比他處土壤含量顯著低，但是由 Table 3 的大頭茶植物體養分分析比較，煤礦棄土地之大頭茶因土壤中高鋁含量而大量累積鋁，此結果與顏江河(1996)研究接種外生菌根之琉球松在本試驗地，能將鋁摒除在植體之外，兩者之耐/抗鋁機制完全不同。

Table 6. Characteristics of soil chemical properties with Taiwan gordonia vegetation at different sites.

Soil property	Coal mine spoil	Normal site
pH	$3.95 \pm 0.14a$	$5.02 \pm 0.12b$
Total-N(%)	$0.34 \pm 0.09a$	$0.31 \pm 0.03a$
$\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg/kg})$	$9.86 \pm 0.49a$	$9.85 \pm 0.29a$
$\text{NO}_3\text{-N}(\text{mg/kg})$	$30.14 \pm 1.43a$	$32.43 \pm 1.24a$
Available-P(mg/kg)	$8.63 \pm 0.62a$	$13.86 \pm 0.43b$
Exchangeable-K($\text{cmol}(+)/\text{kg}$)	$0.31 \pm 0.06a$	$0.46 \pm 0.03b$
Exchangeable-Ca($\text{cmol}(+)/\text{kg}$)	$0.68 \pm 0.11a$	$7.65 \pm 0.41b$
Exchangeable-Mg($\text{cmol}(+)/\text{kg}$)	$0.58 \pm 0.14a$	$2.95 \pm 0.08b$
CEC($\text{cmol}(+)/\text{kg}$)	$19.05 \pm 0.68a$	$23.53 \pm 0.58b$
Inorganic sulfate(mg/kg)	$1148 \pm 58.5b$	$176.5 \pm 7.9a$
Exchangeable-Al(mg/kg)	$332.7 \pm 28.4b$	$73.6 \pm 5.6a$
Organic matter(%)	$5.39 \pm 0.45a$	$6.58 \pm 0.48b$

Note: means with the same letter in a given row are not significantly different at the 5% level.

煤礦棄土地之大頭茶葉部鋁濃度可高達 1900 mg/kg，為植體中鋁濃度最高的部位，葉部較易掉落，此現象或可視為大頭茶將進入植物體中的鋁排除體外之機制。酸性土壤除大量釋出鋁之外，重金屬鐵、錳、銅、鋅、鎳、鈷、鎘、鉛亦容易溶解釋出。但大頭茶木質部汁液之分析方法中無法偵測到鎳、鈷、鎘、鉛，錳離子則同鋁離子一樣較對照區者高出甚多，至於其他重金屬在大頭茶植體內的堆積部位，仍待進一步探討，此外硼(boron)與矽(silicon)對於大頭茶在本試驗地高鋁毒的耐/抗機制或具重要關鍵(Hammond *et al.*, 1995; Taylor and Macfie, 1994)，值得深入探究。

雖然大頭茶在本試驗地證實能較對照區的大頭茶吸收大量鋁及硫酸根，同時引起土壤性質的改變，但此種土壤性質的改變，因棄土的非均勻性及棄土時間先後的差異，加上陡峭的棄土引起雨水淋洗滲漏方向的不定性，很難將此因果關係詳細釐清。需要更長時間的持續觀察或精細的室內盆栽試驗，加以證實。

顏江河(1996)利用 N.M.R. 分析技術測定鋁的物種，可以分辨出有機酸或無機酸與鋁嵌合之螯合物，前者之核磁共振化學位移為 6.5 ppm(Al:organic acid = 1:1)與 11.7 ppm(Al:organic acid = 1:2)，後者之核磁共振化學位移為負 3.2 ppm，以本試驗所採得的大頭茶木質部汁液進行 Al^{27} 核磁共振分析，則因鋁濃度過低，無法獲得穩定圖譜。此外以本試驗地土壤水進行 Al^{27} 核磁共振分析，則明顯證實土壤水中鋁主要以 Al^{3+} 型態存在，部份鋁則為 $\text{Al}-\text{SO}_4$ 融合物型態，且其 Al^{3+} 與 $\text{Al}-\text{SO}_4$ 所佔比率為 89.86% : 8.14%，證明 $\text{Al}-\text{SO}_4$ 所佔比率比 AlF_2^+ 與 AlF^{2+} 還要高。

利用 I.C. 分析法進行鋁的物種試驗，不但可判定各種可能配位基(ligand)與鋁結合的強弱，並可由滯留時間(retention time)分辨出不同鋁物種。雖然有些螯合物之滯留時間極相近，但因各不同螯合物之感度(sensitivity)各有不同，判別不同螯合物並不困難。Fig. 1 為煤礦棄土地土壤水之鋁物種分析，明顯可看出，除了 Al^{3+} 型態之外，另有 AlF_2^+ (1.20%)、 AlF^{2+} (0.80%)；Fig. 2 為大頭茶木質部汁液的鋁物種分析，顯示進入導管中的鋁幾乎全被氟所螯合，證明大頭茶以氟進行解鋁毒害的運送機制，此點與顏江河(1996)證實琉球松以檸



Fig. 1. Ion chromatogram of Al-species from soil solution in mine spoil.(column: Dionex CG-2.)

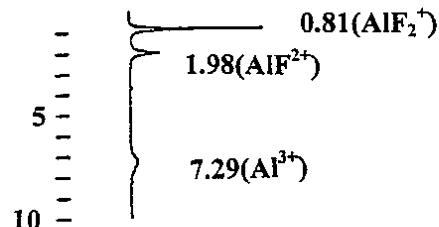


Fig. 2. Ion chromatogram of Al-species from Taiwan gordonia xylem sap. (column: Dionex CG-2.)

檬酸進行解鋁毒害的運送機制完全不同。茶已被證實為喜氟喜鋁植物(梁致遠, 1995)，大頭茶與茶同屬山茶科植物，經常在裸露的酸土中自然植生，在生理特性上應與茶具有相近的生理特性，但在耐鋁機制上與具菌根之琉球松明顯不同。

以離子層析儀進行無機陰離子分析，在不嚴謹狀況下很容易發生誤判現象。Fig. 3 為大頭茶木質部汁液之離子層析圖譜，滯留時間 0.98 之波峰可能被視為氟或乙酸，但改用 5.0 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 為流洗液，可將 F、Acetate、Formate、Cl 明顯區分開來，明顯證實大頭茶木質部汁液中所含為氟離子而非乙酸，此點與顏江河(1996)證實琉球松木質部汁液為乙酸而非氟離子恰好相反，顯然大頭茶與琉球松具有相異的耐/抗鋁毒機制。

利用 Dionex AS-6 分析樹酯管，分析大頭茶木質部汁液的有機酸，在滯留時間 5.30 與 5.60 有一雙峰，分別為所有無機陰離子與草酸之波峰，因此利用此分析法無法準確測出草酸含量，必須採用 Dionex AS4 分析樹酯管，在滯留時間 10.32 所得之波峰為草酸含量(見 Fig. 3(b))。Fig. 4 顯示大頭茶導管汁液中，有機酸含量很少，尤其能與鋁離子嵌合的檸檬酸幾乎沒有，證實大頭茶利用檸檬酸來降低鋁毒害的機率極微小。

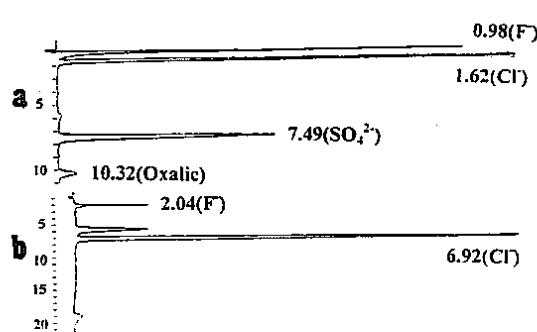


Fig. 3. Ion chromatograms of inorganic acid from Taiwan gordonia xylem sap.
 (a) eluant was $1.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mM NaHCO}_3$.
 (b) eluant was $5.0 \text{ mM Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. (column: Dionex AS4A)

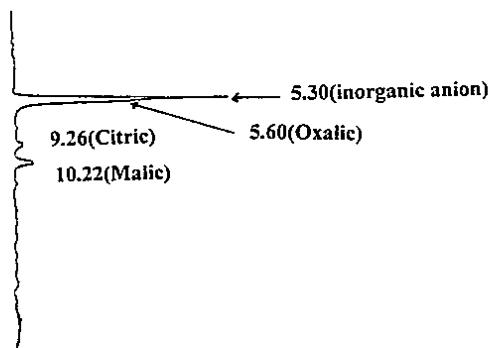


Fig. 4. Ion chromatogram of organic acid from Taiwan gordonia xylem sap. (column: Dionex AS-6).

五、結論

煤礦棄土裸露地土壤中之可置換鋁含量極高(1242 mg/kg)，自然生長的大頭茶能在此棄土地正常生長，且具大頭茶植被覆蓋之土壤，因根系的分佈能提高土壤之 pH 值，較裸露地高 0.7 至 0.8 單位，大頭茶生地土壤中之可置換鋁會顯著降低到 333 mg/kg ；土壤水分析證實硫酸根與鋁離子含量在有大頭茶植被覆蓋的土壤中顯著減少，硝酸根、磷酸根、鈣、鎂離子同樣呈顯著降低，驗證大頭茶的存在能有效吸收各種離子，減少養分漏失；養分分析結果顯示鋁離子會被大頭茶吸收，進入植物體內的鋁離子，在輸送過程中被氟離子所螯合，形成較不具毒害的鋁螯合物，這些

鋁螯合物經導管汁液輸送至地上部，堆積在葉部，其鋁濃度高達 1900 mg/kg ，葉脫落時，可將進入植體內之鋁排除至體外，至於葉部堆積的鋁型態則需進一步探究。

謝誌

本研究承國科會經費補助(計畫編號 NSC85-2321-B054-004)，特此致謝。

引用文獻

- 胡弘道、顏江河 1995 煤礦棄土菌根造林地土壤中氮、硫及金屬離子之動態研究。台大農學院研究報告 35(4): 431-441。
- 梁致遠 1995 茶樹免除鋁的營養生理障礙的機制。台大農化所博士論文。
- 顏江河 1996 彩色豆馬勃琉球松菌根在煤礦棄土對土壤溶液中鋁、硫含量及其吸收之效應。台大森林所博士論文。
- Anoil, A. 1983. Aluminum uptake by roots of two winter wheat varieties of difference tolerance to aluminum. Biochem. Physio. Pflanzenphysiol. 178: 11-20.
- Clarkson, D. T., and J. Sanderson. 1969. The uptake of a polyvalent cation and its distribution in root apices of *Allium capa*: tracer and autoradiographic studies. Planta 89: 136-154.
- Foy, C. D., R. L. Chaney, and M., C. White. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. Ann. Rev. Plant Physiol. 29: 511-566.
- Godbold, D. L., K. Dictus, and A. Huttermann. 1988. Influence of aluminum and nitrate on root growth and mineral nutrition of Norway spruce (*Picea abies*) seedlings. Can. J. For. Res. 18: 1167-1171.
- Godbold, D. L. G. Jentschke, and P. Marschner. 1995. Solution pH modifies the response of Norway spruce seedlings to aluminum. Plant Soil 171: 175-178.
- Goransson, A., and T. D. Eldhuset. 1991.

- Effects of aluminum on growth and nutrient uptake of small *Picea abies* and *Pinus sylvestris* plants. *Trees* 5: 136-142.
- Hammond, K. E., D. E. Evans, and M. J. Hodson.** 1995. Aluminium/silicon interactions in barley (*Hordeum vulgare L.*) seedlings. *Plant Soil* 173: 89-95.
- Hartwell, B. L., and F. R. Pember.** 1918. The presence of aluminum as a reason for the difference in the effect of so-called acid soils on barley and rye. *Soil Sci.* 6: 259-277.
- Haussling, M., C. A. Jorns, G. Lehmbecker, C. Hecht-Buchholz, and M. Marschner.** 1989. Ion and water uptake in relation to root development in Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *J. Plant Physiol.* 133: 486-491.
- Hentschel, E., D. L. Godbold, P. Marschner, H. Schlegel, and G. Jentschke.** 1993. The effects of *Paxillus involutus* Fr. on aluminum sensitivity of Norway spruce seedlings. *Tree Physiology* 12: 379-390.
- Horst, W. J., A. Wagner, and H. Marschner.** 1982. Mucilage protects root meristems from aluminum injury. *Z. Pflanzenphysiol.* 105: 435-444.
- Huang, J., and E. P. Bachelard.** 1993. Effects of aluminum on growth and cation uptake in seedlings of *Eucalyptus mannifera* and *Pinus radiata*. *Plant Soil* 149: 121-127.
- Huang, J. W., D. L. Grunes, and L. V. Kochian.** 1993. Aluminum effects on calcium ($^{45}\text{Ca}^{2+}$) translocation in aluminum-tolerant and aluminum-sensitive wheat (*Triticum aestivum L.*) cultivars. *Plant Physiol.* 102: 85-93.
- McCormick, L.H., and F. Y. Borden.** 1972. Phosphate fixation by aluminum in plant roots. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 799-802.
- Rasmussen, H. P.** 1968. Entry and distribution of aluminum in *Zea mays*: electron microprobe and X-ray analysis. *Planta* 81: 28-37.
- Schaedle, M., F. C. Thornton, and D. J. Raynal.** 1986. Non-metabolic binding of aluminum to roots of loblolly pine and honeylocust. *J. Plant Nutr.* 9: 1227-1238.
- Schaedle, M., F. C. Thornton, D. J. Raynal, and H. B. Tepper.** 1989. Response of tree seedlings to aluminum. *Tree Physiology* 5: 337-356.
- Taylor, G. J., and S. M. Macfie.** 1994. Modeling the potential for boron amelioration of aluminum toxicity using the Weibull function. *Can. J. Bot.* 72: 1187-1196.
- Ulrich, B., R. Mayer, and P. K. Khanna.** 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess derived soil in central Europe. *Soil Sci.* 130: 193-199.
- Wagatsuma, T.** 1983. Effect of non-metabolic condition on the uptake of aluminum by plant roots. *Soil Sci. Plant Nutr.* 29: 323-333.
- Yang, C. S., H. B. Tepper, and M. Schaedle.** 1988. Localization of Al in roots of honey locust and loblolly pine using Al-26 and hemotoxylin. Albios project report. 1987.