DOI: 10.3724/SP.J.1006.2009.01909

茶树体内铝形态及铝累积特性

孙 婷¹ 刘 鹏^{1,*} 郑人卫^{1,2} 谢忠雷³ 罗 虹¹

¹ 浙江师范大学植物学实验室, 浙江金华 321004; ² 浙江师范大学化学系, 浙江金华 321004; ³ 吉林大学环境与资源学院, 吉林长春 130026

摘 要: 设置不同 Al^{3+} 浓度对青茶进行 50 d 处理, 调查茶树铝含量和铝的化学配位形态。结果表明, 茶树体内的铝大多以有机态或螯合态形式存在; 茶树老叶具有高积累铝的特性, 但以 5 mmol L^{-1} 铝处理时, 运输到叶片的铝减少, 积累于茶树根部的铝增多。利用 ^{27}Al NMR 技术检测表明, 茶树各器官中普遍存在 Al_{13} 的强烈共振吸收峰; 在各器官中还出现 -0.38×10^{-6} 处和 -0.17×10^{-6} 处的微弱吸收峰, 为目前尚未检出的铝络合物形式; 在 $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 处理下, 青茶老叶中含有更多的 Al-复合物, 包括 Al-草酸盐(1:2)、Al-草酸盐(1:2)和 Al-磷酸复合物, 说明茶树体中的铝通过与其他物质形成络合物以降低铝的毒性。

关键词: ^{27}Al NMR; 茶树; 铝形态; 铝累积

Forms and Accumulation of Aluminum in Tea Plant (*Camellia sinensis*)

SUN Ting¹, LIU Peng^{1,*}, ZHENG Ren-Wei^{1,2}, XIE Zhong-Lei³, and LUO Hong¹

¹ Key Laboratory of Botany, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; ² Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; ³ College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract: Aluminum toxicity is a major limiting factor affecting yield and quality of crops in acid soil. *Camellia sinensis* is an Al-accumulating plant grown healthily even in strong acid soil with high aluminum content. The study of the forms and accumulation of aluminum will be helpful to reveal the Al-tolerant mechanism of tea plant. In this paper, the content of Al^{3+} in tea plants was determined after *Camellia sinensis* was treated for 50 d with different concentrations of Al^{3+} in culture solution. Besides, the forms of Al were analyzed in the root, stem and leaf of tea plants by the nondestructive ^{27}Al NMR with high accuracy. The old leaves of tea plant were the major Al-accumulating organ, whereas, roots would take the position of it and accumulate more aluminum when the plant was treated with $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$. ^{27}Al NMR test showed that the dissoluble aluminum in tea root, stem and leaf existed mainly in the form of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$, whose chemical shift was 63×10^{-6} , and it was the first discovery in tea plant. Besides of Al_{13} , there were two weak absorption peaks of -0.38×10^{-6} and -0.17×10^{-6} in three organs tested, which were undetected aluminum complexes. Other three complexes appeared in old leaf when treated by $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$, which were Al-oxalate (1:1), Al-oxalate (1:2), and Al-phosphate, and the chemical shifts were 6.4×10^{-6} , 12.7×10^{-6} , and -6.2×10^{-6} , respectively. In summary, most of Al^{3+} in tea plant exist in chelate complexes or organic matter, which can be considered as one of Al-accumulating and Al-tolerance mechanism of tea plant.

Keywords: ^{27}Al NMR; *Camellia sinensis*; Aluminum form; Aluminum accumulation

铝毒是酸性土壤中限制作物生长的主要障碍因子^[1]。在铝毒性和铝耐性机制的探索中, 多数研究主要采用非耐铝性植物中的铝抗性品种作为试验材料, 而茶树(*Camellia sinensis*)是一种铝积累植物, 在高铝含量的强酸性土壤中也能生长良好。茶树在其生长的各个时期均吸收铝^[2], 成熟叶片中含量高达 $30\ 000 \text{ mg kg}^{-1} \text{DW}$ ^[3], 这些结果说明了茶树具有

解铝毒机制。

铝的形态和铝毒效应存在很大的关联, 对植物中存在的铝的形态鉴别有助于阐明这些解毒机理。近年来的研究将耐铝性植物体中铝存在的化学形式用核磁共振波谱进行测定。在八仙花(*Hydrangea macrophylla*)^[4]、荞麦(*Fagopyrum esculentum*)^[5]和野牡丹(*Melastoma candidum*)^[6]中, 铝分别以铝-柠檬酸

本研究由国家自然科学基金资助项目(30540056, 40573052)和浙江省自然科学基金资助项目(303461, 504135)资助。

* 通讯作者(Corresponding author): 刘鹏, E-mail: sky79@zjnu.cn; Tel: 13566780990

第一作者联系方式: E-mail: grace_st@126.com

Received(收稿日期): 2009-02-18; Accepted(接受日期): 2009-07-23.

(1-1)、铝-草酸(1-3)和铝-草酸(1-1、1-2和1-3)化合物的形式存在。而且,在荞麦^[7]和野牡丹^[8]中,铝是以铝-柠檬酸(1-1)的形式从根部向茎部运输的。所以,在铝积累植物中,低分子量的有机酸无论在植物组织内部以及根向地上部分的运输过程中均扮演了重要的角色,它们通过与铝结合成铝-有机酸复合物在解铝毒机制中发挥作用。

茶树中铝存在的化学形态也曾被²⁷Al NMR测定。Nagata等^[9]报道铝在茶树叶片中主要是以Al-儿茶素的形式存在,而刘丽娜等^[10]研究表明茶叶水提液中铝主要与草酸盐结合;早期研究还认为茶汤中Al的形式有Al-草酸盐(1-3)、Al-草酸盐-F复合物和Al-多酚复合物存在^[11],但有关茶树根系和茎中铝的化学配位仍不清楚。本研究结合茶树可溶性铝和总铝含量,综合分析茶树各器官中铝的化学行为和化学配位形式,进一步探讨茶树聚铝和耐铝机理,旨在为酸性土壤上茶树的栽培和茶树聚铝、耐铝机理研究提供新的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

知仙青茶,来自温州乐清茶园的二年生茶树。

1.2 植物培养和铝处理

选择长势相同的二年生茶苗,用蒸馏水洗根后,培养于5 L黑色有盖的塑料桶中。用Hoagland营养液^[12]培养,铝以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 形式加入,加铝液后,用羊毛铬青R比色法^[13]测定溶液中的 Al^{3+} 含量,设营养液中 Al^{3+} 为0(对照)、0.1、0.5、2和5 mmol L⁻¹ 5个处理。每天调节pH至4.5。每桶种植4株,重复4次。每日早晚各通氧2 h,5 d换一次营养液。培养于温室大棚里,遮阴,温度控制在15~30℃。

1.3 取样及测定

培养50 d的茶树,取新长出一芽两叶,基部相同位置的老叶,及粗细、数目相近的须根。用蒸馏水冲洗消除外部铝后,根、茎、老叶和新叶分别处理。

1.3.1 可溶性铝含量的测定 采用振荡法^[14]。

1.3.2 总铝含量的测定 用浓硝酸和高氯酸硝化^[15],羊毛铬青R法测定^[13]。

1.3.3 铝的形态测定 提取细胞液,²⁷Al NMR测定。采用-80℃冰冻压榨法自茶树叶片,采用乙醇回流法自茶树根和茎提取细胞液^[16]。

1.3.4 ²⁷Al NMR测定方法 使用瑞士Bruker Avance 400 MHz核磁共振仪,带5 mm BBO探头:

频率范围100 kHz,数据点24 K,样品点224,脉冲宽度10.0 μs,扫描次数400~40 000次,采样时间8~780 min。用1 mol L⁻¹ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0×10^{-6}) 外参溶液^[17]。以一定量的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成0.5 mol L⁻¹的水溶液为标准溶液,按不同的摩尔比将柠檬酸、苹果酸、草酸、琥珀酸等有机配体加入 AlCl_3 溶液,其pH值与各样品相同^[18]。

1.3.5 细胞液pH值的测定 用pHS-3C型酸度计直接测定。

1.4 数据统计方法

使用SPSS软件(12.0版)处理数据,采用MestRe-C软件处理²⁷Al NMR图谱。

2 结果与分析

2.1 青茶各器官可溶性铝含量

茶树各器官中的可溶性铝含量(图1)随外加铝浓度的升高而增加,且老叶>根系>茎>新叶。

图1显示,在茶树老叶中,即使没有外源铝的加入,可溶性铝含量仍达35.04 μg g⁻¹ FW,外源铝的加入使之与对照呈现显著性差异($P < 0.05$),在5 mmol L⁻¹ 铝处理时,达81.92 μg g⁻¹ FW的最高值。茶树根系也积累了较多的可溶性铝,其含量在对照中较低,但随外源铝的加入显著增加,在5 mmol L⁻¹ 铝处理时达71.63 μg g⁻¹ FW,接近于老叶相应浓度下的可溶性铝含量。在茶树茎中,仅在2 mmol L⁻¹

图1 不同铝浓度胁迫对青茶各器官可溶性铝含量的影响
Fig. 1 Effect of Al^{3+} stress on content of water-soluble Al^{3+} in organs of tea

图中为单因素方差分析,标注不同字母表示同一器官的不同处理浓度间差异显著($P < 0.05$),多重比较方法为Duncan。

One-Way ANOVA in the figure. Bars superscripted by different letters are significantly different between treatments ($P < 0.05$) as determined by Duncan's Multiple Range Test.

和 5 mmol L^{-1} 铝浓度处理下可溶性铝较对照显著增加。茶树新叶在 0 、 0.1 、 0.5 和 2.0 mmol L^{-1} 处理下均未检测到可溶性铝, 在 5 mmol L^{-1} 时有少量的可溶性铝被检测到, 也仅为老叶相应浓度下的 19.6% 。

2.2 青茶各器官总铝含量

与可溶性铝含量相同的是, 茶树各器官中的总铝含量(图 2)也基本随外加铝浓度的升高而增加, 在 0 、 0.1 和 0.5 mmol L^{-1} 铝处理时, 总铝含量为老叶 > 根系 > 茎 > 新叶, 但不同的是, 在铝处理浓度增加到 2 mmol L^{-1} 和 5 mmol L^{-1} 时, 根系总铝含量远远超过了老叶。

图 2 不同铝浓度胁迫对青茶各器官总铝含量的影响

Fig. 2 Effect of Al^{3+} stress on total Al^{3+} concentration in organs of tea

图中为单因素方差分析, 标注不同字母表示同一器官的不同处理浓度间差异显著 ($P < 0.05$), 多重比较方法为 Duncan。

One-Way ANOVA in the figure. Bars superscripted by different letters are significantly different between treatments ($P < 0.05$) as determined by Duncan's Multiple Range Test.

茶树老叶的总铝含量高, 除了 5 mmol L^{-1} 铝处理外, 其他处理间没有显著差异 ($P > 0.05$), 在 $6000 \sim 7000 \mu\text{g g}^{-1} \text{ DW}$ 之间。茶树根系总铝含量在 2 mmol L^{-1} 和 5 mmol L^{-1} 高铝处理时明显高于 0 、 0.1 及 0.5 mmol L^{-1} 的低铝处理, 且两组高铝处理组间, 总铝含量差别极小。茶树的茎和新叶总铝含量明显低于根系和老叶, 茎中总铝最高含量为 $1956.7 \mu\text{g g}^{-1} \text{ DW}$, 新叶最高总铝含量仅为 $903.29 \mu\text{g g}^{-1} \text{ DW}$, 分别为老叶的 30.25% 和 13.97% , 根系的 15.8% 和 7.3% 。与可溶性铝不同的是, 茶树新叶在不同的铝浓度处理中均都能检测到总铝。

2.3 青茶 ^{27}Al 核磁共振检测结果

茶树根、茎和老叶在 63×10^{-6} 左右出现强烈的共

振信号(表 1 和图 3), 可归属为聚合体形态 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (水合铝 Al_{13})^[19]。

在茶树根、茎和老叶的图谱中, 还可以观察到在 -0.38×10^{-6} (表 1 和图 4) 和 -0.17×10^{-6} (表 1 和图 5) 左右存在两个较微弱的吸收峰, 为目前尚未检出的铝络合物形式。

$5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 处理后, 青茶老叶的 ^{27}Al NMR 检测图谱中, 观察到除 63×10^{-6} 、 -0.38×10^{-6} 和 -0.17×10^{-6} 处的吸收峰外, 还增加了 12.7×10^{-6} 、 6.4×10^{-6} 和 -6.2×10^{-6} 处的吸收峰, 经检测分析分别为 Al-草酸盐(1 2)、Al-草酸盐(1 1)和 Al-磷酸盐^[20] (表 1 和图 6)。

3 讨论

一定浓度的铝能够促进茶树的生长已经有许多报道, 如 10 mmol L^{-1} 和 50 mmol L^{-1} 的铝浓度处理促进茶树根系生长^[21], 低浓度的铝处理降低茶树的丙二醛含量, 促进茶树过氧化物酶、过氧化氢酶活性和游离脯氨酸含量增加^[22]。本试验中, $0 \sim 2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 处理均未使茶树在形态上表现出毒害症状, 2 mmol L^{-1} 的 Al^{3+} 处理明显增加了茶树老叶和根系的总铝含量及老叶的总铝含量, $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 处理使茶树植株形态上表现出铝毒害症状。伍炳华等^[23]指出茶树在 Al^{3+} 浓度超过 2 mmol L^{-1} 时, 其根系生长及氮素同化过程受到较严重的影响。不同研究的茶树品种及栽培条件不同, 但都表明茶树耐铝毒存在一定阈值, 然而目前该阈值范围还未明确。因此在酸性茶园土壤中, 要严格监控土壤的 pH 值以及 Al^{3+} 浓度, 以免出现毒害导致减产。

普遍认为茶树根系吸收的铝主要向叶片运输, 并且叶片含铝量与叶片成熟度成正比, 嫩叶中平均含量是 997 mg kg^{-1} , 老叶为 5600 mg kg^{-1} ^[24], 有些老叶中铝的含量高达 30000 mg kg^{-1} ^[25]。本试验结果也显示茶树老叶高积累铝的特性(图 1 和图 2), 表明茶树老叶存在特殊的解铝毒机制。前人研究认为茶树高积累铝的特性与茶树老叶的表皮细胞结构和细胞壁成分有关。早在 1976 年, Matsumoto 等^[25]观察发现, 茶树中的 Al^{3+} 主要积累于老叶的外皮层中, 推测茶树耐铝和聚铝的机制是通过铝在老叶中的局部位来达到; 廖万有^[26]和孙云等^[27]指出, 茶树根系吸收的铝通过木质部运输到地上部分, 最终积累于叶的表皮和叶肉栅栏组织中细胞壁显著加厚的细胞内, 并且与表皮细胞和叶肉细胞的细胞壁中的

表 1 青茶不同部位的 ²⁷Al NMR 图谱化学位移比较
Table 1 Comparison of ²⁷Al NMR chemical shift in different organs of tea

茶树器官 Organ	铝浓度 Al ³⁺ concentration	pH 值 pH value	化学位移 Chemical shift (×10 ⁻⁶)					
			I	II	III	IV	V	VI
根 Root	2 mmol L ⁻¹	5.51	63.08	-0.17	-0.38	-	-	-
	5 mmol L ⁻¹	5.60	63.12	-0.17	-0.38	-	-	-
茎 Stem	2 mmol L ⁻¹	5.70	63.11	-0.17	-0.39	-	-	-
	5 mmol L ⁻¹	5.65	63.83	-0.18	-0.38	-	-	-
叶(老叶) Leaf (old leaf)	2 mmol L ⁻¹	5.38	63.14	-0.17	-0.38	-	-	-
	5 mmol L ⁻¹	5.70	63.12	-0.17	-0.40	12.7	6.4	-6.2

图 3 ²⁷Al NMR 检测青茶各器官水溶性铝的吸收峰
Fig. 3 Absorption of water-soluble Al³⁺ in organs of tea

a : 2 mmol L⁻¹ 处理的根; b : 5 mmol L⁻¹ 处理的根; c : 2 mmol L⁻¹ 处理的茎; d : 5 mmol L⁻¹ 处理的茎; e : 2 mmol L⁻¹ 处理的老叶; f : 5 mmol L⁻¹ 处理的老叶。
a: root (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); b: root (5 mmol L⁻¹ Al³⁺); c: stem (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); d: stem (5 mmol L⁻¹ Al³⁺); e: old leaf (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); f: old leaf (5 mmol L⁻¹ Al³⁺).

图 4 青茶根、茎的弱吸收峰(-0.38×10⁻⁶)
Fig. 4 Weak absorption in root and stem of tea (-0.38×10⁻⁶)

a : 2 mmol L⁻¹ 处理的根; b : 5 mmol L⁻¹ 处理的根; c : 2 mmol L⁻¹ 处理的茎; d : 5 mmol L⁻¹ 处理的茎。
a: root (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); b: root (5 mmol L⁻¹ Al³⁺); c: stem (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); d: stem (5 mmol L⁻¹ Al³⁺).

图 5 青茶根、茎的弱吸收峰(-0.17×10⁻⁶)
Fig. 5 Weak absorption in root and stem of tea (-0.17×10⁻⁶)

a : 2 mmol L⁻¹ 处理的根; b : 5 mmol L⁻¹ 处理的根; c : 2 mmol L⁻¹ 处理的茎; d : 5 mmol L⁻¹ 处理的茎。
a: root (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); b: root (5 mmol L⁻¹ Al³⁺); c: stem (2 mmol L⁻¹ Al³⁺); d: stem (5 mmol L⁻¹ Al³⁺).

图 6 5 mmol L⁻¹ Al³⁺ 处理下青茶老叶的核磁共振图谱
Fig. 6 ²⁷Al NMR spectra of composites in old leaf of tea under 5 mmol L⁻¹ Al³⁺ treatment
f : 5 mmol L⁻¹ 处理的老叶。f: old leaf (5 mmol L⁻¹ Al³⁺).

胶质、蛋白质等成分强烈络合, 阻止铝进入细胞内的作用位点, 降低了铝的毒性^[28]。然而, 本试验中, 当处理的铝浓度过大($\text{Al}^{3+} > 2 \text{ mmol L}^{-1}$)时, 大量的铝积累于茶树根部, 根部总铝含量超过老叶, 运输到茶树老叶的铝明显减少(图 2)。这与阮建云等^[29]运用沙培试验的结果相一致, 他们认为当介质中铝超过 $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时, 根部的铝浓度继续增加, 地上部铝的浓度却不再增加, 并认为这与氨态条件下根际铝活性增加有关。罗虹等^[30]报道当外源 Al^{3+} 浓度不断增加时, 茶树叶片栅栏组织细胞排列趋向疏松、空隙增大, 海绵组织细胞排列无序程度增加。说明茶树老叶并不能无限地积累茶树根部运输上来的铝。茶树在高铝浓度下叶片显微结构的改变和根系成为积铝的主要部位是茶树对铝毒的适应还是 Al^{3+} 对茶树产生了毒害还有待于茶树体形态解剖学和营养生理学上的进一步研究。

铝的毒性大小与其化学配位形式显著相关, 生物毒理学证明无机单核铝 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 毒性最大, 聚合铝(Al_{13})次之, 而 Al-F 和 Al-Org 毒性大为降低甚至消失^[31]。对茶树中铝含量的测定显示, 茶树各器官中的总铝含量显著高于可溶性铝含量, 说明茶树体中铝大多以其活性不强的络合态或螯合态存在以降低铝的活性, 达到抗铝和耐铝的作用。然而, 对于铝在茶树体中到底以何种络合物存在, 在不同的研究中有较大的差别, 引起这种差异的原因可能与茶树品种、生长条件、样品溶液 pH 值及检测方法的差异有关。Nagata 等^[32]运用 ^{27}Al NMR 检测到, 茶树体中大部分的 Al 是与儿茶酚结合, 其余是与其他酚酸和有机酸结合的, 并且在 -2×10^{-6} 处检测到了 Al-琥珀酸盐 和 Al-五倍子酸复合物 ^[36], 后来又检测到木质部中存在 Al-F 的络合物^[33]。然而, Mhatre 等^[34]同样用 ^{27}Al NMR 对茶树研究却指出, 铝在茶树体中是 Al-草酸盐复合物 和与其他未明确的有机酸螯合的, 与酚酸类物质的结合并不是主要的存在形式。Morita 等^[35]研究表明茶树木质部中存在 Al-柠檬酸盐 、 Al-草酸盐 和 Al-F 等络合物, 并且主要以 Al-柠檬酸盐 形式从根系运输到叶片, 但并不存在 Al-儿茶酚复合物 。

本试验的 ^{27}Al NMR 检测结果显示, 在青茶各器官中出现铝水合物 Al_{13} ($\delta = 63.0 \times 10^{-6}$) (图 3) 的强烈共振吸收峰, 这是在前人研究中未发现的。聚合铝 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) 中心 AlO_4 四面体结构对称性很高, 化学位移在低场 (62.5×10^{-6}) 谱线较

窄, 周围 12 个铝处在扭曲八面体配位场中, 谱线很宽 (8000 Hz), 通常是难以观测到的^[20]。本试验在茶树各器官中都能检测到 Al_{13} 的强烈吸收峰, 暗示 Al_{13} 的形成是茶树高聚铝和耐铝的重要机制之一。在茶树各器官中也普遍检测到 -0.38×10^{-6} (图 4) 处和 -0.17×10^{-6} (图 5) 处的吸收峰, 为目前尚未检出的铝络合物形式。此外, 在 $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 处理下, 茶树老叶出现了 3 个新的吸收峰, 分别为 $\text{Al-草酸}(1-1)$ 复合物 ($\delta = 6.3 \times 10^{-6}$) 和 $\text{Al-草酸}(1-2)$ 复合物 ($\delta = 12.7 \times 10^{-6}$) 及 Al-磷酸复合物 ($\delta = -6.2 \times 10^{-6}$) (图 6)。这些都是低毒或无毒的复合物, 茶树体内的 Al 通过与有机或无机配体络合来降低其活性, 达到抗铝和耐铝目的。这与 Ma 等^[7,36]报道的 Al-有机酸复合物 在 Al^{3+} 积累植物中对 Al^{3+} 转运机制起重要作用的结论相一致。因此, 是否可通过提高茶树体内与铝有结合能力的有机或无机配体的含量从而解除铝毒, 或许能为茶树铝毒的进一步研究提供一条思路。

在以 $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 浓度处理时, 茶树老叶中铝的复合物与根、茎中毫无差异, 然而在 5 mmol L^{-1} 浓度下新生成了 Al-草酸复合物 和 Al-磷酸复合物 。其可能原因与茶树老叶成分密切相关, 有研究认为, 茶树叶片中的草酸盐含量比其他有机酸的含量高^[37], 但是, 这些草酸含量在木质部中却很低^[35], 故本研究在茶树根、茎中也检测不到 Al-草酸复合物 ; 磷酸盐在木质部中的含量是否也比茶树叶中的含量低, 导致在茶树根、茎中没有 Al-磷酸复合物 的生成, 有待进一步的研究证实。Kerven 等^[38]研究表明, 有机配体与铝的结合能力依赖于有机配体中羧基团的数量及与 Al^{3+} 结合的能力; 茶树体中的有机或无机复合物(如苹果酸、草酸和氟离子等)与铝的络合能力存在差异, 引起茶树体中 Al^{3+} 化学配位形态的差异以及产生先后顺序的差异。另外, 介质中铝的浓度对茶树体内铝与配体结合有显著相关性, Ruan 等^[39]报道, 增加溶液或土壤中 Al^{3+} 的浓度可以提高氟在茶树叶片中的含量并且促进氟的转运; $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 处理可能提高了磷或者其他有机配体在茶树叶片的含量, 从而增加了茶树老叶中的 Al-复合物 。

4 结论

茶树老叶高积累铝, 但当处理的铝浓度过大 ($\text{Al}^{3+} > 2 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 根部总铝含量超过老叶。 ^{27}Al NMR 检测结果显示, 在茶树各器官中都能检测到 Al_{13} 的强烈吸收峰, 是茶树高聚铝和耐铝的重要机

制之一;在茶树各器官中也普遍检测到 -0.38×10^{-6} 处和 -0.17×10^{-6} 处的吸收峰,为目前尚未检出的铝络合物形式;在 $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 处理下,茶树老叶出现了3个新的吸收峰,分别为Al-草酸(1-1)复合物、Al-草酸(1-2)复合物及Al-磷酸复合物。这些都是低毒或无毒的复合物,茶树体内的Al通过与有机或无机配体络合来降低其活性,达到抗铝和耐铝目的。

References

- [1] Taylor G J. Current views of the aluminum stress response: The physiological basis of tolerance. *Curr Top Plant Biochem Physiol*, 1991, 10: 57–93
- [2] Chenery E M. A preliminary study of aluminum and the tea bush. *Plant Soil*, 1955, 6: 174–200
- [3] Matsumoto H, Hirasawa E, Morimura S, Takahashi E. Localization of aluminum in tea leaves. *Plant Cell Physiol*, 1976, 17: 627–631
- [4] Ma J F, Hiradate S, Nomoto K, Iwashita T, Matsumoto H. Internal detoxification mechanism of Al in *Hydrangea*: Identification of Al for in the leaves. *Plant Physiol*, 1997, 113: 1033–1039
- [5] Ma J F, Zheng S J, Hiradate S, Matsumoto H. Detoxification aluminum with buckwheat. *Nature*, 1997, 390: 569–570
- [6] Watanabe T, Osaki M, Yoshihara T, Tadano T. Distribution and chemical speciation of aluminum in the Al accumulator plant, *Melastoma malabathricum* L. *Plant Soil*, 1998, 201: 165–173
- [7] Ma J F, Hiradate S. Form of aluminum for uptake and translocation in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Planta*, 2000, 211: 355–360
- [8] Watanabe T, Osaki M. Influence of aluminum and phosphorus on growth and xylem sap composition in *Melastoma malabathricum* L. *Plant Soil*, 2001, 237: 63–70
- [9] Nagata T, Hayatsu M, Kosuge N. Identification of aluminum forms in tea leaves by ^{27}Al NMR. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1215–1218
- [10] Liu L-N(刘丽娜), Yan B-Z(严宝珍), Hu G-F(胡高飞), Wang M(王梅). Determination of aluminum by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environ Chem* (环境化学), 2005, 24(1): 108–109 (in Chinese)
- [11] Nagata T, Mukai T, Goto T. Analysis of chemical forms of aluminum in tea infusions by using ^{27}Al -NMR. *Jpn Soc Food Sci Technol*, 1994, 56: 1474–1475
- [12] Liu Y-H(刘拥海), Peng X-X(彭新湘), Yu L(俞乐). Difference in oxalate content between buckwheat and soybean leaves and its possible cause. *J Plant Physiol Mol Biol* (植物生理与分子生物学学报), 2004, 30(2): 201–208 (in Chinese with English abstract)
- [13] Qiu G-K(邱光葵), Pang S-W(庞叔薇). Spectrophotometric determination of activated aluminum in soil using eriochrome cyanine R. *J Instrum Anal* (分析测试学报), 1989, 8(4): 68–71 (in Chinese with English abstract)
- [14] Xie Z-M(谢正苗), Huang M-H(黄铭洪), Ye Z-H(叶志鸿). Mechanisms for aluminum uptake and accumulation by aluminum excluders and hyperaccumulators. *Acts Ecol Sin* (生态学报), 2002, 22(10): 1653–1659 (in Chinese with English abstract)
- [15] Xie Z-L(谢忠雷), Dong D-M(董德明), Du Y-G(杜尧国), Liu C-M(刘春明), Wang S-T(王胜天), Li Y-F(李迎芳), Li Y(李岩). Relationship between Al content in tea leaves and soil pH value. *Acta Sci Nat Univ Jilinensis* (吉林大学学报), 1998, 2(4): 89–92 (in Chinese with English abstract)
- [16] Qin H-L(秦海林), Zhao T-Z(赵天增). Studies on identification of traditional Chinese herbal medicines by ^1H NMR. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1999, 34(1): 58–62 (in Chinese with English abstract)
- [17] Sarah L H, Peter A J, Ian D J. Comparative X-ray and ^{27}Al NMR spectroscopic studies of the speciation of aluminum in aqueous systems: Al(III) complexes of $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). *J Inorganic Biochem*, 1995, 59: 785–794
- [18] Shen R F, Takashi L S, Ma J F. Form of Al changes with Al concentration in leaves of buckwheat. *J Exp Bot*, 2004, 55: 131–136
- [19] Parker D R, Bertsch P M. Formation of Al_{13} tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 914–921
- [20] Wang X-L(王先龙), Zou G-W(邹公伟), Bi S-P(毕树平). Advances in determination of aluminum in environmental and biological materials by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chin J Inorganic Chem* (无机化学学报), 2000, 4(16): 548–560 (in Chinese with English abstract)
- [21] Wu Q-Y(吴琼鸯), Zheng W-W(郑伟伟), Luo L(罗亮), Liu P(刘鹏), Xu G-D(徐根娣). Effect of aluminium on the physiological characteristics of tea root system. *Hubei Agric Sci* (湖北农业科学), 2005, (3): 80–82 (in Chinese with English abstract)
- [22] Luo L(罗亮), Xie Z-L(谢忠雷), Liu P(刘鹏), Xu G-D(徐根娣), Luo H(罗虹). Physiological response of plant to aluminum toxicity. *J Agro-Environ Sci* (农业环境科学学报), 2006, 25(2): 305–308 (in Chinese with English abstract)
- [23] Wu B-H(伍炳华), Song Y-W(宋允文), Han W-Y(韩文炎). Effect of aluminum on root growth and nitrogenous nutrition. *China Tea* (中国茶叶), 1995, (2): 197–200 (in Chinese)
- [24] Chenery E M. A Preliminary study of aluminum and the tea bush. *Plant Soil*, 1955, 6: 174–200
- [25] Matsumoto H, Hirasawa E, Morimura S, Takahashi E. Location and absorption of aluminum in pea roots and its binding to nucleic acids. *Plant Cell Physiol*, 1976, 17: 627–631
- [26] Liao W-Y(廖万有). Effect and research expectation of aluminum on tea. *Tea Fujian* (福建茶叶), 1995, (4): 13–17 (in Chinese)
- [27] Sun Y(孙云), Zheng J-K(郑金凯). Aluminum content analyse of Wulong tea. *Tea Fujian* (福建茶叶), 1994, (1): 15–19 (in Chinese)
- [28] Le V H, Kuraishi S, Sakurai N. Aluminum-induced rapid root inhibition and change in cell-wall components of squash seedlings. *Plant Physiol*, 1994, 106: 971–976
- [29] Ruan J-Y(阮建云), Wang G-Q(王国庆), Shi Y-Z(石元值), Ma

- L-F(马立锋). Aluminium in tea soil, rhizosphere soil and the characteristics of Al uptake by tea plant. *J Tea Sci* (茶叶科学), 2003, 23: 16–20 (in Chinese with English abstract)
- [30] Luo H(罗虹), Liu P(刘鹏), Xie Z-L(谢忠雷), Xu G-D(徐根娣), Jin L-H(金蕾红). Effect of aluminum on microstructure of tea plant's leaves. *J Zhejiang Norm Univ* (浙江师范大学学报), 2006, 29(4): 439–442 (in Chinese with English abstract)
- [31] Yang X-D(杨小弟), Zhang F-P(章福平), Wang X-L(王先龙), Gan N(干宁), Zou G-W(邹公伟), Bi S-P(毕树平). Novel analytical techniques for fractionation and speciation of aluminum III in environmental and biological systems. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2003, 31(9): 111–113 (in Chinese with English abstract)
- [32] Nagata T, Hayatsu M, Kosuge N. Identification of aluminum forms in tea leaves by ^{27}Al NMR. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1215–1218
- [33] Nagata T, Hayatsu M, Kosuge N. Aluminium kinetics in the tea plant using ^{27}Al and ^{19}F NMR. *Phytochemistry*, 1993, 32: 771–775
- [34] Mhatre S N, Iyer R K, Moorthy P N. Characterization of aluminium complexes in tea extract: ^{27}Al NMR Studies. *Magnet Resonance Chem*, 1993, 2: 169–175
- [35] Morita A, Horie H, Fujii Y, Takatsu S, Watanabe N, Yagi A, Yokota H. Chemical forms of aluminum in xylem sap of tea plants (*Camellia sinensis* L.). *Phytochemistry*, 2004, 65: 2775–2780
- [36] Ma J F, Ryan P R, Delhaize E. Aluminum tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci*, 2001, 6: 273–278
- [37] Morita A, Suzuki R, Yokota H. Effect of ammonium application on the oxalate content of tea plant (*Camellia sinensis* L.). *Soil Sci Plant Nutr*, 2004, 50: 763–769
- [38] Kerven G L, Larsen P L, Bell L C, Edwards D G. Quantitative ^{27}Al NMR spectroscopic studies of Al (III) complexes with organic acid ligands and their comparison with GEOCHEM predicted values. *Plant Soil*, 1995, 171: 35–39
- [39] Ruan J Y, Ma L F, Shi Y Z, Han W Y. Uptake of fluoride by tea plant (*Camellia sinensis* L.) and the impact of aluminium. *J Sci Food Agric*, 2003, 83: 1342–1348