

酸化森林土壤中的鋁及其植物毒性

文 白創文 中央研究院生物多樣性中心博士後研究（通訊作者）

邱志郁 中央研究院生物多樣性中心研究員

王明光 國立台灣大學農業化學研究所教授

森林生態系為一極端複雜之生態系統，生存於其中之動植物與森林土壤富含的有機物所產生的天然酸根，加上近年來由於工業發達，各種環境污染的情形加劇，其所造成全球性的酸雨現象與某些地區因為肥料的施用，導致森林土壤的酸化（forest soil acidification），此種結果可能造成森林衰退（forest decline）。因森林土壤的酸化而影響林木正常生長的眾多因子中，以鋁毒害所衍生的問題最為嚴重。在自然界鋁在森林土壤中是以固定態存在的，但當森林土壤受到各種天然與人為因素的影響而產生酸化作用時，鋁便會被活化成活性鋁（active aluminum），可以說活性鋁是限制酸性森林土壤中植物生長的一個重要因素（田仁生和劉厚田，1989）。早在二十世紀初期就有科學家觀察到，土壤中鋁的濃度與土壤 pH 值成反比的情形，即低 pH 值之下的土壤，鋁濃度會大量的增加（Hartwell and Pember，1918）。在如今全球性環境酸化問題日益嚴重的情況下，近二十年來，各種有關於森林土壤中鋁毒害的研究也逐漸受到科學界的重視。尤其是 Ulrich 和 Panbrath（1983）首先提出鋁

毒害與森林衰退相關的理論，促使這方面的研究更加活躍。在中國大陸地區對105種木本植物進行模擬酸雨實驗，結果發現當雨水 pH 值小於3時，土壤中溶出的鋁可對植物葉片產生直接的損害。野外的調查也發現，在雨水 pH 值小於4.5時，馬尾松（*Pinus morrisoni-ana*）、華山松（*Pinus armandii* var.）和冷杉林（*Abies kawakamii* Hay.）等出現大量黃葉並開始脫落，造成成片的森林衰亡。在歐美各國，許多森林學與土壤學者已經從各方面對鋁的植物毒性進行了不少的研究（Goransson and Eldhuset，1991；Godbold *et al.*，1995；Hentschel *et al.*，1993；Huang *et al.*，1993）。在台灣，多年來有關於鋁的植物毒性問題多僅侷限於農田土壤，而對於森林土壤中鋁的毒害及機制的研究仍屬少數（梁致遠，1995；鍾旭和與顏江河，1997）。本文主要綜合論述目前國內外對於酸化森林土壤中鋁存在的型態及其對植物的毒性之研究成果，主要分成以下四點來做說明：一、影響森林土壤酸化的因素和鋁的活化作用；二、鋁對植物的毒害症狀、植物對鋁的相對抗性以及鋁的型態與植物毒性



的關係；三、影響鋁毒性的外在因素如磷、鈣與有機物；四、鋁的毒性機理，並在最後提出了有鋁毒害森林土壤的改善措施。

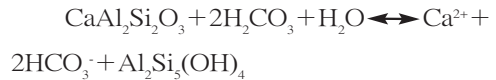
一、森林土壤酸化與鋁的活化

森林土壤酸化是一個持續不斷的自然過程，因為森林土壤中存在著一些天然酸根的形成過程。例如森林土壤中動植物呼吸作用所產生的 CO_2 溶於水中形成 H_2CO_3 、森林土壤有機物分解所產生的 NH_4^+ 經過硝化作用 (nitrification) 而成為 HNO_3 、森林土壤中的動植物殘體經過微生物分解後所產生的有機酸、以及某些富含硫鐵礦的森林土壤，由於長期暴露於大氣中使得硫鐵礦氧化成為 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 H_2SO_4 。另外一個促進森林土壤酸化的重要因素便是酸雨，森林土壤對酸雨的敏感性決定於森林土壤的 pH 值及其緩衝能力 (buffering capacity)。森林土壤的 pH 值變化則與其陽離子交換容量 (CEC, cation exchange capacity) 關係最為密切，森林土壤的 CEC 越大，其對酸雨的緩衝能力越強，pH 值的變化也就越小。因此，CEC 是評估森林土壤對酸雨敏感性的主要指標。Ulrich 等人 (1989) 根據 pH 值的範圍將土壤的緩衝作用分成五類：

(一) 土壤 pH 6.2-8.0，屬於碳酸鹽緩衝範圍其對酸雨的緩衝性能強，其化學反應式如下：



(二) 土壤 pH 5.0-6.2，屬於矽酸鹽緩衝範圍，其化學反應式如下：



(三) 土壤 pH 4.2-5.0，屬於陽離子交換緩衝範圍，通過離子交換途徑置換出土壤粒子上吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、和 NH_4^+ 等陽離子。

(四) 土壤 pH 2.8-4.2，屬於鋁緩衝的範圍，如果土壤內 H^+ 的產生超過鹼金屬與鹼土族金屬離子釋放出之緩衝速率，則 pH 下降，並且鋁離子在土壤溶液中增加，由此亦導致鋁毒害的產生。其化學反應式如下：



(五) 土壤 pH 低於 2.8，屬於鐵緩衝的範圍。

由以上可以看出，當森林土壤酸化到一定程度時，森林土壤的顆粒表面所吸附的鹼性陽離子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等被 H^+ 置換出來後，進入森林土壤溶液中，並隨著下滲的雨水淋洗到下層的土壤中，植物因此產生鈣的缺乏，生產力便會下降。高濃度的 H^+ 還可以溶解土壤中在自然情形下所產生的鋁，鋁一旦被分解就會妨礙植物根系吸收水分和養料的能力，尤其是影響鎂的吸收。隨著鋁的溶出，土壤中會發生鎂不足的情形，鎂是葉綠素的核心元素，是植物的活性、新陳代謝不可欠缺的元素，鎂的缺少將會導致林木的枯萎。當 pH 繼續下降時，森林土壤中固定態的鋁便不斷的被釋放出來，進入土壤溶液中成為活性鋁。隨著酸化作用的加劇，活性鋁在土壤溶液中的濃度便會上升，於是酸化的森林土壤便成為鋁質土壤。鋁離子在溶液

中是以多種型態存在，其型態受到 pH 值所影響 (Fageria *et al.*, 1988)。在鹼性溶液中單體羥基鋁鉈合離子會發生聚合反應，而生成一系列的聚合羥基鋁離子，如 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_3]^{4+}$ 、 $[Al_6(OH)_{10}]^{8+}$ 和 $[Al_7(OH)_{15}]^{6+}$ 等。然而在酸化森林土壤中，鋁的主要無機型態為 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 和 $Al(OH)_2^+$ 。當森林土壤中存在 F^- 、 SO_4^{2-} 時，會鉈合鋁離子形成 $Al-F$ 、 $Al-SO_4$ 。除了無機陰離子外，許多天然的有機配位體如腐植酸、多酚類，也具有鉈合森林土壤中鋁的作用。

二、鋁的植物毒性

(一) 鋁的型態與毒性

關於鋁的型態與毒性的相關性，雖然目前已經得知鋁在土壤溶液中的型態隨 pH 值的變化而改變，然而由相關文獻可以看出，這些不同型態的鋁對植物的毒性卻是有所差別的。Wagatsuma 等人 (1987) 認為聚合羥基鋁的毒性較大，其發現以聚合羥基鋁來處理植物幼苗時，根的生長明顯受到抑制；但以單體鋁處理者，並沒有出現可觀察到的症狀。但是大部分學者卻認為單體鋁離子比聚合羥基鋁毒性大，Blamey 等人 (1986) 發現在鋁溶液中加入 OH^- 和磷時，聚合羥基型態的鋁濃度增加，但是對植物根生長抑制的程度卻有所改善，此種情況指出鋁的毒性減弱，因此其認為 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 比聚合羥基型態的鋁毒性來得大。單體鋁包括 Al^{3+} 、 $Al-SO_4$ 、 $Al-F$ 和單體羥基型態鋁鉈合離

子等，其相對毒性也有差異。最初大多數學者認為 Al^{3+} 毒性較高，後來則認為鋁的水解產物比 Al^{3+} 更具毒性。Alva 等人 (1988) 用四種植物材料來研究根伸長與單體鋁毒性的關係，由其實驗結果可以明顯看出， $Al(OH)^{2+}$ 和 $Al(OH)_2^+$ 的毒性較大。

關於 $Al-F$ 和 $Al-SO_4$ 等複合物的毒性，許多學者研究的結果則較為一致。Cameron 等人 (1986) 的實驗結果顯示，在鋁溶液中加入 F^- 和 SO_4^{2-} 的量越多，植物幼苗的根生長越好。Tanaka 等人 (1987) 也比較了 Al^{3+} 、 $Al-SO_4$ 與 $Al-F$ 的毒性，其發現 $Al-SO_4$ 、 $Al-F$ 等複合物的毒性遠比 Al^{3+} 來得小。綜合以上文獻可以看出，鋁與植物毒性關係的關係仍無定論，這可能是目前鋁的型態分析方法還不夠成熟的緣故 (Wright *et al.*, 1987)。另外一方面，其他離子的存在、土壤 pH 值及植物種類都可能影響鋁的毒性。

(二) 植物對鋁的敏感性

不同林木對鋁的敏感程度有所不同，換句話說，不同樹種之間對鋁的耐受性具有極大的差異。有些樹種即使生長在含低濃度鋁的森林土壤中也無法存活，例如馬尾松 (*Pinus morrisoniana*) 及華山松 (*Pinus armandii* var.) 對於鋁毒害的抵抗能力差，容易遭受危害，在以前就曾發生過大量死亡的案例；又如在鋁濃度僅 $370 \mu M$ 下，放射松 (*Pinus radiata*) 的生長就明顯的受到抑制。相反地，有些樹種對鋁具有較高的耐受性。目前比較肯定的耐鋁樹種有茶樹



(*Thea sinensis*)、挪威雲杉 (*Picea obies*)、越桔 (*Vaccinium* sp.)、尤加利 (*Eucalyptus mannifere*) 和橡膠樹 (*Hevea braniliensis*) 等 (Huang and Bachelard, 1993)。這些植物能在酸性鋁質土壤中良好的生長發育，是由於其內部具有一系列的調節機制。如磷酸酶活性高，能有效的吸收有機和無機磷，如此便有利於磷、鈣的吸收和運輸的結構，從而降低根細胞原生質的黏滯性、增加鹽類的通透性，以阻止根部吸收過多的鋁 (Fageria *et al.*, 1989)。

(三) 植物對鋁的吸收運輸及體內分布

研究鋁由森林土壤移動並進入植物根部可使用染色步驟 (aqueous staining procedures)、X-射線繞射 (X-ray)、微探針分析 (microprobe analyses) 及自動顯影 (autoradiography) 等技術來得知 (鍾旭和與顏江河, 1997)。首先在植物根表面的一些黏膠物 (mucigel) 可以作為鋁的第一道防線，根表皮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 (Haussling *et al.*, 1989)。一旦鋁進入植物根部便能很快的侵入根的分生組織以及根尖細胞核內，短時間內便可在皮層細胞發現 (Yang *et al.*, 1988)。然而，目前為止有關於鋁的吸收機制仍未十分明瞭，Schaedle 等人 (1986) 認為，植物對鋁的吸收在剛開始時是一種非代謝性的吸附在有機化合物或者沈積在無機磷酸鹽之上 (McCormick and Borden, 1972)，且這種吸附現象極為快速。被根吸收的鋁在植物體的分佈也有所差

異，Anders Göransson 等人 (1987) 通過植物組織分析發現 95% 的鋁累積在根部，運輸到地上部分的極少。Wagatsuma 等人 (1983) 曾報導最多的鋁累積在根尖的部分，其次是伸長區。Matsumoto 等人 (1991) 則進一步用X-射線電子探針技術觀察到，進入植物根部表皮和皮層細胞中的鋁主要是集中在細胞核和細胞質中。

(四) 植物之鋁毒害症狀

不同樹種受鋁毒害的傷害症狀都不一樣，但整體而言會出現以下症狀：如生長受到抑制，林木生產力下降，某些樹種則會出現缺磷的症狀，如葉部老化、葉脈變紫紅色、葉尖發黃和壞死。而在另一些樹種中則會出現缺鈣的症狀，如幼葉捲曲、生長點萎縮等。鋁毒對植物根部的傷害比起葉部更為嚴重，其症狀為主根變的粗短、根尖變褐色、側根減少甚至消失等。

三、影響鋁毒性的外界因素

影響鋁毒性的外界因素有很多種，在此介紹三種主要的因素，即磷、鈣和有機質。

(一) 鋁與磷的結合

早在六十年前便有學者提出鋁-磷共沈澱的理論，Arp 等人 (1986) 也觀察到在一些受到鋁毒害的植物中，往往在鋁含量高的部位磷的含量也很高。他們也發現了用高濃度鋁處理時，植物根部的鋁含量遠超過地上部，而磷也呈現同樣的趨勢。而 Huang (1993) 用掃描式電子顯微鏡觀察鋁處理的根，也證實了細胞內有鋁-磷共沈澱的顆粒產

生，在植物細胞內鋁可以與核酸及脂膜中的磷結合，從而抑制細胞分裂和破壞生物膜的功能。

（二）鋁與鈣的拮抗作用

已經有許多研究發現，鋁能降低植物對鈣的吸收和運輸而導致缺鈣症。Arp 等人（1986）觀察到，若提高培養液中鋁的濃度，雲杉根中的鈣含量便會減少；而加入草酸鹽後，因為其與鋁形成複合物，導致植物根中的鈣含量明顯的增加。Alva 等人（1986）也報導在鋁處理的溶液中若加入較多的鈣離子時，植物根的生長情形明顯的好轉。在細胞內鋁與鈣之間的相互作用已有假說提出，有學者認為鋁競爭性地取代了鈣的結合位點，使得受鈣調節的酵素無法展現功能；也有其他學者認為鋁並非取代鈣的結合位點，而是佔據其他位點以改變生物大分子的結構（Kinraide *et al.*, 1987）。

（三）鋁與有機質的鉗合作用

土壤中某些有機質可以和鋁產生鉗合作用，鉗合的方式及結構目前學界已有某種程度的了解。如有機質中的一些有機酸，其具有特殊的官能基團（ β -OH）可以和鋁鉗和形成穩定的五環或六環結構的複合體（McColl *et al.*, 1986）。鋁與有機質形成鉗合物後毒性減弱，這一特性可應用在鋁質森林土壤的改良。

四、鋁的毒性機理

關於鋁毒性機理目前學界已經做了某些的探討，以下介紹其中部分的研究成果：

（一）鋁對植物細胞生物膜的作用

鋁的原始作用位點可能在細胞的生物膜上， Al^{3+} 可以和生物膜磷脂質結合進而改變磷脂質的相變溫度，從而影響生物膜的結構穩定性。用鋁離子處理植物根中分離出來的質膜微粒後可以發現， Mg^{2+} -ATP 的活性下降，這可能就是鋁使得質膜結構遭到破壞的緣故（Suhayda, 1986）。Wagatsuma（1987）等人的研究也說明鋁可能影響生物膜的結構和功能。

（二）鋁對鈣調素（Calmodulin）的作用

鈣調素是一種存在於植物真核細胞內的多功能代謝調節蛋白質，其被認為是代謝調節的綜合劑，鈣調素與鈣結合成 Ca^{2+} -CaM 複合物之後才會具有生物活性，它對代謝調節是通過對標的酵素激活而有所作用。Siegel（1986）等人指出鋁可以改變鈣調素的結構並對其功能產生影響，在他們的實驗中證明了 Al^{3+} 抑制了受鈣調素激化的原生質膜 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATP 酵素的活性，並破壞了與其有關膜電勢的維持，當 Al/CaM 莫耳比為 3:1 時，ATP 酵素的活性被抑制了 95 %。

（三）鋁對 DNA 的作用

越來越多的證據顯示鋁直接或間接的影響 DNA 的結構和功能，Matsumoto 等人（1976）以分子篩色譜儀分析出 Al^{3+} 會優先和植物細胞核酸中的 DNA 結合，以便增加 DNA 雙螺旋的穩定性，從而阻止了 DNA 的複製。隨後 Matsumoto（1980）以植物根作為材料來研究鋁處理後細胞染色質的變化，其發現染色質的模板活性大為降低，通



過測定染色質的吸收光譜可以觀察到細胞結構濃縮成團狀，DNA 的複製作用無法進行，進而阻止了細胞的分裂，如此結構的改變就是鋁與 DNA 中的磷結合的緣故。

(四) 鋁對 ATP 的作用

在溶液中 Al^{3+} 可以與 ATP 形成 Al-ATP 複合物，在植物細胞代謝的過程中（如糖代謝中的糖磷酸化），ATP 的利用受到了鋁的抑制，進而影響植物的生長（Karlick *et al.*, 1983）。Preffer（1986）的研究結果也證明了鋁能與 ATP 結合。綜合以上所述，鋁對植物毒性的本質是在於鋁與生物大分子的強鉗合作用。

五、鋁質土壤的改良

森林土壤酸化所引起的營養元素淋失和鋁的活化已嚴重威脅著世界上許多地區森林的生長，根據 1986 年的統計歐洲約有 12.9% 面積的森林面臨衰亡（Ulrich, 1989）。時至今日，經過約二十年的時間恐怕已經有更大面積的森林遭受到損害。除此之外，森林土壤酸化也對溪流、湖泊等水體造成了包括鋁毒在內的潛在危害，全世界環境學家的關注的焦點之一便是如何改良已受酸化的鋁質森林土壤。Kinraide 等人（1987）認為緩解森林土壤中鋁毒的有效措施可分成兩類：第一類就是加入能與鋁結合的配位體（如磷酸鹽、氟離子或有機質等），這類處理比較有效，因為此方法直接降低了鋁的毒性；另一類便是陽離子改良（cation amelioration），這類處理不是減少鋁的濃度，而是藉由增加

環境中的陽離子強度以降低毒性鋁的活性。這些陽離子還能直接產生效應，與鋁競爭植物細胞的結合位點， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 就是效果較好的陽離子改良劑。然而，陽離子改良法主要適用於實驗室的溶液培養，大面積的鋁質森林土壤改良目前較為普遍的方法是施用石灰，此種方法能提高森林土壤的 pH 值，並減少交換性鋁的含量。

石灰施用一般都採用表面撒施後再犁入土中，以求目標深度內的土壤儘可能與石灰接觸。一般石灰資材在土壤剖面中之垂直移動距離極短，所以使土壤和石灰資材充分混合乃十分重要。完全靠表面撒施，僅能改善表土數公分內之酸度，對深根作物而言難見改良效果。若欲改良底土的酸度可利用表土施用石膏的方法，石膏中的 Ca^{2+} 移動較一般石灰中的 Ca^{2+} 快，因此可藉 Ca^{2+} 置換底土膠體上的之毒性鋁，或石膏中的 SO_4^{2-} 與底土中 Al^{3+} 形成毒性較低的 AlSO_4^+ ，以減輕底土之鋁毒害。位於臺灣北部陽明山國家公園內之灰燼土（Andisol），富含大量之火山灰物質，其特色為土壤鬆軟、總體密度小，有機物多，且大都為小團粒，保肥、保水之能力甚佳，但易受沖蝕，此類型的土壤易產生磷素的缺乏且容易發生鋁的毒害。在台灣中北部山區的淋澱土（Spodosol）則多屬於強酸性土壤，鐵鋁溶解速度較快，因此這兩種土壤在造林上不宜建造單純之針葉林，以免加速土壤的酸化，導致鋁毒害的加重效應。另一方面，須注意石灰的施用以調整其 pH 值，但前提是根據必要性及視經濟效益而

定。

六、結論

森林土壤中含有大量鋁的氫氧化物，森林土壤經過酸雨或其他自然因素的酸化作用後，可以加速含鋁的原生和次生礦物風化而釋放出大量的鋁離子，形成植物可吸收型態的鋁化合物，植物長期和過量的吸收鋁會產生中毒甚至死亡的現象。雖然森林學者對此現象有所重視，並進行了不少相關的研究，但這方面仍有許多問題有待解決。由於鋁的化學行為及其型態變化非常複雜，迄今對於鋁的化學行為仍不完全清楚，尤其是對於森林土壤溶液中鋁的型態，仍缺乏系統化、簡單而可靠的分析測定方法。另一方面，鋁在植物體內的存在狀況及其遷移轉化的規律，

仍有待充分的了解。鋁離子雖然在較高濃度時對植物產生毒害，但毒害界線因植物種類及植物生長區不同而異，因此在鋁的型態與植物的毒性關係更有需要做深入的探討。森林為各種生物資源中組織最為複雜者，依資源的特性而言，森林資源屬於可再生性與永續性資源，然其亦屬耗竭性資源，即是在經營與管理不善的情況下，便不能達到再生與永續的目標。森林資源不僅包括林木、依樹群為生存環境的一切動植物，當然也包含了森林土壤在內，如何知悉並解決酸化土壤中鋁毒害的問題將是森林保育的重要課題之一。

參考文獻（請逕洽作者）

