

植物草酸钙晶体合成、降解机制及功能研究进展

王光野¹, 曲红岩², 蔡立格³, 丁亦男¹, 魏 健^{1*}

1. 长春师范大学生命科学学院, 吉林 长春 130032

2. 吉林省通化市通钢一中, 吉林 通化 134003

3. 吉林省实验中学, 吉林 长春 130021

摘要: 草酸钙晶体是植物组织中常见的一种细胞后含物, 虽然其合成与降解机制尚不清楚, 但在结石病治疗、食品安全、植物病害防治、管道工程及盐碱地利用等方面显示了较好的应用前景。对植物草酸钙晶体合成与降解机制及生理功能进行综述, 相关研究成果在泌尿系统结石病治疗等领域的实践应用展示了广阔的前景。

关键词: 植物草酸钙; 晶体; 细胞后含物; 结石; 合成; 降解

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253 - 2670(2018)07 - 1710 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.07.033

Research progress on mechanism of synthesis and degradation and function of calcium oxalate crystals in plants

WANG Guang-ye¹, QU Hong-yan², CAI Li-ge³, DING Yi-nan¹, WEI Jian¹

1. School of Life Science, Changchun Normal University, Changchun 130032, China

2. The First Middle School of Tonghua Iron & Steel Group, Tonghua 134003, China

3. Jilin Provincial Experimental School, Changchun 130021, China

Abstract: Calcium oxalate crystal is a common cell ergastic substance in plant tissues. Although the mechanism of its synthesis and degradation is not yet clear, it shows a good application prospect in the aspects of calculosis treatment, food safety, plant disease control, pipeline engineering, and saline-alkali utilization. In this review, we discussed the mechanism of synthesis and degradation of calcium oxalate crystals and their physiological functions, and showed the practical application of related research results in urinary stone disease and other fields.

Key words: plant calcium oxalate; crystal; ergastic substance; stone; synthesis; degradation

草酸钙是医学领域研究热点之一, 与泌尿系统结石病的发生关系重大^[1]。泌尿系统结石病一般是由于草酸钙结晶严重伤害肾小管而引起, 因一般动物体内缺乏相关降解酶而容易发病, 目前治疗方法多以碎石术或化学治疗方法为主, 副作用多、痛苦大, 并容易复发。草酸钙是植物体内常见的以晶体形式存在的生物矿化物质, 主要成分为一水草酸钙, 是在特化的植物细胞中形成, 这种特化细胞一般称为含晶细胞或晶异细胞。植物草酸钙晶体可作为中药材种类及真伪鉴别^[2-3]、质量评价及等级划分^[4-5]等方面常用的显微鉴定指标, 但因草酸钙特殊针晶

型往往与相关凝集素蛋白一起导致生药刺激性毒性及致炎作用, 使得草酸钙的存在直接影响到用药安全性^[6-7]。虽然传统的白矾炮制解毒法可通过破坏草酸钙针晶及相关蛋白结构而降低其毒性^[8], 但又容易产生铝残留造成新的毒性问题。基于草酸钙对结石病及用药安全的影响, 其合成与降解机制的研究成为解决问题的关键。

结石病相关研究表明, 人与一般动物体内缺乏草酸降解酶, 这是导致容易患草酸钙结晶引起的泌尿系统结石病的根本原因。然而植物与微生物中存在天然的草酸降解酶。因此通过植物草酸钙代谢相关研

收稿日期: 2017-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31240034, 31770438); 吉林省科技发展计划项目(20170101030JC); 长春师范大学自然科学基金项目([2011]001号, [2010]027号)

作者简介: 王光野(1972—), 男, 硕士生导师, 研究方向为植物晶体及逆境适应。Tel: 13756035791 E-mail: 1154895355@qq.com

*通信作者 魏 健, 硕士生导师, 主要从事植物学研究。E-mail: 148050459@qq.com

究有望实现对草酸钙代谢的人工调控,为人与动物草酸钙结石病的治疗及中药解毒提供新的思路及方法。目前已有研究表明,草酸脱羧酶制剂能有效降低实验动物尿与粪便中草酸的量^[9-10],为人类与动物泌尿系统结石病治疗及预防奠定了重要的理论和实验基础。

植物草酸钙晶体代谢机制与生理功能方面的研究起步较晚,目前对其合成与降解的可能途径已有一定了解,但代谢过程中的关键酶促反应与相应机制尚需进一步研究^[11-12]。本文对草酸钙晶体的合成与降解机制及生理功能的研究进展进行综述,一方面可以为人与动物泌尿系统结石病治疗及中药解毒与用药安全问题的研究提供新的解决思路及方法参考;另一方面综合现有研究资料发现草酸钙晶体与植物适应盐胁迫可能存在密切关联,因此对全面认识植物的耐盐机制、以草酸钙为核心的植物耐盐基因工程技术在盐碱地改造及利用等方面的应用研究等都具有一定的参考价值。

1 草酸钙晶体的研究方法

草酸钙晶体传统的研究方法以显微镜、电子显微镜观察为主。近年来,光谱学技术被应用到以草酸钙晶体为研究对象的植物分类学研究及晶体的统计分析中。Fraustoreyes 等^[13]成功利用近红外拉曼光谱技术鉴定了仙人掌科植物中草酸钙晶体成分,为草酸钙晶体光谱学研究及以草酸钙为基础的植物分类鉴定提供了一种可靠的检测方法。Minocha 等^[14]研究了针叶树和阔叶树叶片中草酸钙晶体的间接估算方法,采用电感耦合等离子体发射光谱法定量测定钙含量,同时用 HPLC 定量测定草酸含量,优点是样本用量小。光谱学技术与传统的显微镜、电子显微镜观察方法相比,不是仅停留在形态学观察或其相关的能谱分析技术层面,其最大的优势在于使草酸钙晶体的研究进入更加微观的分子水平,从而可以从分子本质上对草酸钙晶体的代谢及功能进行研究。但目前光谱学技术在植物草酸钙领域的应用还非常有限,由于草酸钙晶体的合成与降解过程涉及较多的关键酶及其前体物质或分解产物,因此建议结合光谱学技术对草酸钙晶体相关代谢物开展广泛研究,从而扩展和深化对草酸钙晶体的认知。

2 草酸钙晶体的合成与降解机制

草酸钙晶体一般被认为是植物体内源合成的草酸和外源吸收的钙离子在严格遗传调控条件下共同反应的产物,其形成包括体内草酸的合成和体外钙

离子的转运 2 个过程。绿色植物中草酸合成部位主要是细胞质和液泡,其生物合成主要包括 3 种可能途径,即光呼吸过程中 1,5-二磷酸核酮糖氧化产生乙醇酸,乙醇酸再形成乙醛酸;在乙醛酸途径中,异柠檬酸裂解形成乙醛酸;L-抗坏血酸合成草酸^[15-17]。而钙离子的转运起始自植物根系与土壤中的离子交换吸附,再通过质外体与共质体途径转运到植物体内组织细胞。植物体内的钙离子主要是通过质外体进入叶肉细胞并经由钙通道或钙泵进入内质网,再由内质网转运到液泡内;同时草酸进入液泡并与钙离子结合形成草酸钙晶体^[18]。近年也有研究发现臭氧能够诱导大戟科巴豆属植物 *Croton floribundus* Spreng. 草酸钙晶体的形成^[19],提示了草酸钙合成的机制可能与氧胁迫引起的生理生化反应相关。

目前草酸钙晶体的降解机制尚不清楚,但有研究表明草酸钙晶体数量减少的过程伴随着其所在细胞草酸过氧化酶的增加^[11],说明草酸钙的降解可能通过草酸降解酶类起作用。植物中草酸降解一般有 3 种可能途径,即在氧化酶作用下氧化分解;在草酸脱羧酶作用下脱羧分解;在草酰辅酶 A 作用下通过乙酰化等途径分解^[20-22]。植物中草酸降解主要终产物为二氧化碳。

总之,草酸钙晶体生物合成的物质基础即草酸与钙 2 个因素已经明确,但不同植物草酸钙晶体及草酸合成途径往往有所不同,现有研究结果因受到所研究植物种类的局限而缺乏代表性。此外,促使草酸钙晶体成核及生长的关键调控物质尚不清楚,而在降解机制方面仅推测可能与草酸降解途径密切相关,而分解代谢的启动与调控关键因素仍处于探索阶段。因此,建议在传统的细胞学研究手段基础上结合化学、光谱学研究手段,对草酸钙晶体成核及生长与降解的动态过程中晶体本身及周围基质进行分子手段研究,将有利于发现草酸钙晶体合成与降解的关键因子,有望加深、加快对相关机制的了解。

3 草酸钙晶体的功能

3.1 草酸钙晶体的钙调控功能

现有研究表明,当植物体内胞质钙浓度升高,可促进草酸钙的形成以降低钙浓度,而当胞质钙不足时,又可通过草酸钙的降解来提供更多钙源。充分表明了草酸钙晶体的合成与降解是植物体内钙调控的一种动态形式。

钙离子是重要的信号调节物质,胞质钙浓度的调控直接影响各种相关的代谢调节过程,植物一般

通过液泡、内质网等细胞器及质外体作为钙库来实现对胞质钙的调节^[23]。实验研究表明,当环境中外源钙增多时,会导致植物体内草酸钙晶体增加,而当环境中钙缺乏又会导致植物体内草酸钙晶体所在含晶细胞草酸过氧化酶增加,进而引发对草酸钙晶体的降解^[11,24-25]。Kumar 等^[26]发现草酸钙晶体是重要营养物质钙在植物体内从源到库的一种积累形式,因此该研究成果也支持草酸钙晶体参与钙调控功能,但仅对植物体钙运输、分布和积累的特点进行了重点论述,而对草酸钙晶体营养以外的生理功能未提及。Islam 等^[27]研究发现随着培养液钙浓度增加,植物会通过吐水及形成草酸钙晶体的形式来实现体内钙的调节并维持钙稳态,该研究成果同样表明了草酸钙晶体与钙调控密切相关。

虽然现有研究明确了草酸钙晶体与钙调控的密切关系,但仍缺乏对深层调控机制的探索及与其他生理功能之间的关联等方面的研究工作,这些科学问题的深入探索将有利于了解草酸钙晶体各种生理功能的物质与结构基础。

3.2 草酸钙晶体的防御功能

草酸钙晶体的防御功能主要表现为对取食者造成机械损伤及毒性反应。草酸钙晶体尤其是针晶往往具有尖利的外形,并含有凝集素等毒性物质,其尖利的外形能够对取食天敌的消化道黏膜造成机械伤害,而凝集素等毒性物质能加剧机械伤害造成的炎症反应并引起中毒现象,进而起到保护植物体自身的防御作用。新近研究表明^[28-29],草酸钙晶体的防御功能具有 2 个鲜明特点:一方面表现为与植物体特定结构空间与发育时间的组织器官密切关联;另一方面草酸钙晶体类型与分布表现出局部优先的特性。但上述 2 方面特点也具有统一的共性特征,即均说明草酸钙晶体的合成受到精确调控,并且其防御功能在植物体重要部位得到加强。说明草酸钙晶体的防御功能与环境高度适应。

研究发现,幼叶往往是植物体防御加强的主要部位。Chairiyah 等^[28]研究发现,魔芋属植物 *Amorphophallus muelleri* Blume 在不同部位、不同生长期草酸钙晶体数量会发生动态变化,表现为球茎在生长后期其中的草酸钙针晶大量增加。*A. muelleri* 的球茎储存丰富营养物质并兼具繁殖功能,对植物生长与繁殖无疑都是非常重要的,这种草酸钙针晶后期的大量增加,能够加强对重要器官球茎的防御功能,对植物自身生长与繁殖意义重大。Saadi 等^[29]

对合果芋 *Syngonium podophyllum* Schott 叶片晶体类型与时空分布的研究以及 Fu 等^[30]对不同发展阶段龙舌兰属植物 *Agave atrovirens* Karw. ex Salm-Dyck 叶片中草酸钙含量的研究中,也发现了草酸钙晶体的防御功能在植物体重要部位得到加强的现象,即合果芋和 *A. atrovirens* 幼叶草酸钙针晶含量均高于成熟叶片。幼叶是形成成熟叶片的基础,对植物体的重要性毋庸置疑,同时幼叶无论从质地还是从营养方面往往都是植物天敌优先的取食对象,因此幼叶草酸钙针晶较多是植物体加强其防御功能、保护自身重要部位的一种适应策略。Osuji 等^[31]对天南星科可食用植物不同组织中的草酸钙晶体的研究中发现,针晶束在根的顶端分生组织的浓度高。根顶端分生组织是形成根的各种成熟组织的基础,因此其中高浓度的草酸钙针晶同样是对植物体重要部位防御功能的强化。

草酸钙晶体的防御功能有时与有毒器官发生协同作用,使植物体整体防御功能得到加强。Konyar 等^[32]研究了一些有毒植物茎和叶草酸钙晶体的类型与分布情况,认为虽然草酸钙晶体的存在及类型与植物有毒的器官之间没有绝对的相关性,但草酸钙晶簇同样可作为植物的主要刺激物对取食者造成机械损伤,并促进有毒器官对其防御天敌发生毒害作用。

综上,近年关于草酸钙晶体防御功能的研究不但使人们对植物体防御机制有了进一步的认识,也对涉及草酸钙晶体的食用、药用植物的使用安全性具有一定的指导意义。但上述研究关于植物体对特定部位晶体数量与类型的动态调控机制研究不够深入,如幼叶中较多草酸钙针晶随着叶片的成熟而减少等问题,有待在未来研究中逐步解决。同时,该问题的解决,在草酸钙晶体代谢人工调控、食品与药品安全性控制及草酸钙晶体合成与降解相关工程技术研究等方面都将起到一定的推动作用。

3.3 草酸钙晶体加强植物组织机械支持功能

机械组织细胞因具有厚的初生壁或次生壁而加强了植物体组织器官的机械支持能力,使植物体得以维持特定的形态结构与功能。从结构植物学角度看,含晶细胞尤其是整个细胞都充满草酸钙晶体的含晶细胞,其原生质体因含有草酸钙结晶而具有更高的硬度,因此大量含晶细胞聚集而成的壁垒无疑在细胞壁的基础上进一步提高了植物组织整体的机械强度,加强了其机械支持功能。

Finley^[33]研究了一些植物叶片机械强度与草酸钙晶体的关系,发现随着叶龄增加,晶体数量减少,但叶片机械强度增加,认为从防御角度分析草酸钙晶体数量多是对叶片低机械强度的一种互补,即随着叶龄增加,机械强度也增加,但草酸钙晶体数量会减少。然而Şenay等^[34]对葡萄 *Vitis vinifera* L. 不同生长阶段叶柄草酸钙晶体类型和分布的研究结果却与 Finley^[33]的研究结果不同,发现成熟叶的叶柄草酸钙晶体数量显著高于低叶龄幼叶,认为草酸钙晶体在叶柄的大量聚集对成熟叶片维管组织起到支持作用,避免大型成熟叶片因重力作用导致叶柄支持能力不足而发生机械损伤。

Şenay等^[34]与 Finley^[33]的研究结果并不矛盾,因为研究的植物对象和部位均不同,前者研究的部位是叶柄,后者研究的部位是叶片。叶柄是叶片重要的机械支持和输导结构,较粗的叶脉附近常存在机械组织以增强对叶片的机械支持能力,并保证输导组织的正常功能。葡萄成熟叶的叶柄中草酸钙晶体大量聚集,并且数量显著高于低叶龄幼叶,说明其对叶片的机械支持能力得到加强,因此 Şenay等^[34]的研究观点符合结构植物学原理。Finley^[33]对叶片的研究结果同样与前文中对草酸钙针晶防御功能的研究结果一致,但没有直接说明草酸钙晶体对加强植物组织机械支持功能的贡献。

3.4 草酸钙晶体与盐胁迫的相关性

草酸钙晶体的形成与高钙的盐胁迫环境可能密切相关。一方面,盐胁迫能引起植物中草酸的积累,但过量游离草酸对植物细胞具有毒性,提示草酸钙晶体的形成可起到中和草酸、缓解草酸毒性的功能;另一方面,盐胁迫环境往往含有较多钙盐,会对植物造成高钙胁迫,而植物可通过促进草酸钙晶体的形成降低钙浓度而适应高钙胁迫。因此认为草酸钙晶体的积累可能是植物适应盐胁迫的一种新的可能机制。

目前,认为草酸钙晶体的形成可缓解草酸毒性的观点得到广泛支持。一般认为在非盐胁迫环境中,植物草酸钙晶体的生理功能在于消除过量有机酸对细胞的毒害^[35],但显然该生理功能也适用于盐胁迫环境中的植物。麻莹等^[36]认为盐胁迫条件下,以草酸为主的有机酸可能在碱地肤 *Kochia scoparia* (L.) Schrad. var. *sieversiana* (Pall.) Ulbr. ex Aschers. et Graebn. 适应盐胁迫的过程中起到渗透调节作用,以适应盐胁迫对植物造成的渗透胁迫。以上研究成

果表明植物合成草酸对适应盐胁迫环境的重要性,但同时过量的草酸对植物是有害的,因此植物体内可能存在一种与草酸钙晶体合成有关、调控草酸含量的重要机制。而盐胁迫环境下植物可通过促进草酸钙晶体的形成适应高钙胁迫。已有研究表明^[11-12],环境高钙胁迫及有毒重金属胁迫均会引起植物草酸钙晶体合成增加,提示草酸钙晶体合成与植物抗逆反应密切相关。而一般盐碱土壤也是高交换性钙环境^[37],因此盐碱土壤导致的盐胁迫可引起植物体内钙离子浓度升高,而细胞质钙离子浓度过高对细胞有毒害作用,因此一般情况下过多的钙离子会被转运到细胞质以外的液泡或细胞壁等部位的钙库中储存^[38]。虽然上述盐胁迫环境引起的钙离子浓度升高及草酸合成的增加对植物体均有毒害作用,但从理论上分析过多的钙离子与过量的草酸在液泡中结合成草酸钙晶体,就能够同时避免过量钙及草酸对植物细胞的毒性,据此认为盐胁迫导致植物草酸钙晶体合成增加有理论依据,并且也得到徐静静等^[39]从结构植物学角度研究结果的支持。

因此,草酸钙晶体的形成可能是解决高钙的盐胁迫环境引起的钙及草酸毒害的一种新的耐盐机制,但目前还缺乏直接的研究证据,也无法解释草酸钙晶体合成与分布的动力学问题,相关调控机制的进一步研究对盐碱地的利用意义重大。

4 草酸钙晶体研究的实践应用

尽管草酸钙晶体的合成与降解机制尚不完全明确,但人们根据目前了解的草酸钙合成与降解的关键过程,已经把部分研究成果转化应用到结石病治疗、食品安全、病害防治、管道工程等领域。

人与动物泌尿系统结石病常由体内积累过多的草酸钙引起,国外已有利用草酸脱羧酶制剂治疗草酸钙结石病的报道^[40],但因流动尿液对酶制剂具有较强的稀释作用,因此以后的研究应侧重解决酶制剂在作用靶点的吸附问题。天然食品中,大量草酸或草酸钙的存在会影响食物的品质甚至引起食物中毒现象,而 Vinay等^[41]通过抑制草酸钙合成相关酶的表达不但提高了大豆 *Glycine max* (L.) Merr. 和草香豌豆 *Lathyrus sativus* L. 等豆类种子的营养品质,而且减少了其中草酸钙含量,将草酸钙研究成果应用到实践生产中,解决了食品安全问题。Bong等^[42]根据植物草酸钙合成的可能机制,确定了添加氯化钙是去除菠菜 *Spinacia oleracea* L. 匀浆中大量草酸的有效方法,这对果蔬榨汁甚至中药材加工中草酸

解毒问题都具有一定的指导意义。草酸脱羧酶基因转入还可提高缺乏该酶的植物对真菌分泌的草酸毒素的抗性,同时降低植物体致病草酸含量^[43-44],这对植物的病害防治提供了一种新的基因工程方法。草酸脱羧酶降解草酸钙的机制同样也广泛应用于工业草酸钙的分解过程中,能够避免大量草酸钙结晶对工业管网的堵塞^[45]。相信随着草酸钙晶体研究的深入和扩展,研究成果的应用会更加广泛,关于草酸钙引起的各种问题会逐步得到解决。

5 结语与展望

植物草酸钙晶体研究文献报道较少,并且最近几年多从草酸钙晶体功能方面开展研究,对合成调控机制研究开展不足。虽然草酸钙晶体的生理功能和作用机制尚不清楚,但利用草酸脱羧酶降解草酸钙晶体及抑制草酸钙合成相关酶的表达等生物学原理的研究成果已经开始应用于工农业生产及人与动物的泌尿系统结石病治疗等领域。此外,已有研究也表明了草酸钙晶体可能与植物抗逆甚至植物耐盐碱胁迫密切相关。因此,无论从人与动物泌尿系统结石病的治疗还是从服务于工农业生产方面,以及解决大面积盐碱地不能充分有效利用等方面,对植物草酸钙晶体合成与调控、其与适应盐碱胁迫的关系与作用机制等方面的研究工作,都具有重要的理论意义与应用价值。

参考文献

[1] Hayatdavoudi P, Khajavi R A, Rajaei Z, et al. Renal injury, nephrolithiasis and *Nigella sativa*: A mini review [J]. *Avicenna J Phytomed*, 2015, 6(1): 1-8.

[2] 朱艳华, 项凤莲, 任悦, 等. 半夏与其混淆品的鉴别及用药安全 [J]. *甘肃医药*, 2016, 35(12): 943-945.

[3] 李炳生. 应用草酸钙晶体鉴定中药品种 (V) [J]. *时珍国医国药*, 2005, 16(11): 1127.

[4] 郑秀茜, 王晶, 潘凤月, 等. 不同年限园参和石柱参不同部位的显微定量鉴别 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2013, 30(5): 392-398.

[5] 闫沛沛. 基于不同研究方法对山药药材规格等级的研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2016.

[6] 朱法根, 郁红礼, 吴皓, 等. 半夏凝集素蛋白与半夏毒针晶毒性的相关性研究 [J]. *中国中药杂志*, 2012, 37(7): 1007-1011.

[7] 钟凌云, 吴皓, 张科卫, 等. 生半夏中草酸钙针晶的刺激性作用研究 [J]. *中国中药杂志*, 2006, 31(20): 1706-1710.

[8] Yu H L, Pan Y Z, Wu H, et al. The alum-processing mechanism attenuating toxicity of *Araceae Pinellia*

ternata, and *Pinellia pedatisecta* [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(10): 1810-1821.

[9] Jeong B C, Han D H, Seo S I, et al. Yvrk gene recombinant *E. coli* reduce the concentration of urine oxalate in transient hyperoxaluria rat model [J]. *J Urology*, 2009, 181(4): 660.

[10] Cowley A B, Poage D W, Dean R R, et al. 14-day repeat-dose oral toxicity evaluation of oxazyme in rats and dogs [J]. *Int J Toxicol*, 2010, 29(1): 20-31.

[11] Volk G M, Lynch-Holm V J, Kostman T A, et al. The role of druse and raphide calcium oxalate crystals in tissue calcium regulation in *Pistia stratiotes* leaves [J]. *Plant Biology*, 2002, 4(1): 34-45.

[12] Mazen A M A. Calcium oxalate deposits in leaves of *Corchorus olitorius*, as related to accumulation of toxic metals I [J]. *Russ J Plant Physiol*, 2004, 51(2): 281-285.

[13] Fraustoreyes C, Lozacornejo S, Terrazas T, et al. Raman spectroscopy study of calcium oxalate extracted from cacti stems [J]. *Appl Spectrosc*, 2014, 68(11): 1260-1265.

[14] Minocha R, Chamberlain B, Long S, et al. Extraction and estimation of the quantity of calcium oxalate crystals in the foliage of conifer and hardwood trees [J]. *Tree Physiol*, 2015, 35(5): 574-580.

[15] Nakata P A. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants [J]. *Plant Sci*, 2003, 164(6): 901-909.

[16] Takahiro I, John D, Nicholas S. Progress in manipulating ascorbic acid biosynthesis and accumulation in plants [J]. *Physiol Plantarum*, 2006, 126(3): 343-355.

[17] Yu L, Jiang J Z, Zhang C, et al. Glyoxylate rather than ascorbate is an efficient precursor for oxalate biosynthesis in rice [J]. *J Exp Bot*, 2010, doi: 10.1093/jxb/erq028.

[18] 李秀丽, 张文君, 鲁剑巍, 等. 植物体内草酸钙的生物矿化 [J]. *科学通报*, 2012, 57(26): 2443-2455.

[19] Cardoso-gustavson P, Bolsoni V P, de Oliveira D P, et al. Ozone-induced responses in *Croton floribundus* Spreng. (Euphorbiaceae): Metabolic cross-talk between volatile organic compounds and calcium oxalate crystal formation [J]. *PLoS One*, 2014, 9(8): e105072.

[20] Wang L, Wang X L, Liu J, et al. Research on oxalate oxidase and its genes in plants [J]. *Agr Sci Techn*, 2011, 12(1): 11-13.

[21] Foster J, Kim H U, Nakata P A, et al. A previously unknown oxalyl-CoA synthetase is important for oxalate catabolism in *Arabidopsis* [J]. *Plant Cell*, 2012, 24(3): 1217-1229.

[22] Svedružić D, Jónsson S, Toyota C G, et al. The enzymes of oxalate metabolism: Unexpected structures and

- mechanisms [J]. *Arch Biochem Biophys*, 2005, 433(1): 176-192.
- [23] Bush D S. Regulation of cytosolic calcium in plants [J]. *Plant Physiol*, 1993, 103(1): 7-13.
- [24] Borchert R. Calcium acetate induces calcium uptake and formation of calcium-oxalate crystals in isolated leaflets of *Gleditsia triacanthos* L. [J]. *Planta*, 1986, 168(4): 571-578.
- [25] Franceschi V R. Oxalic acid metabolism and calcium oxalate formation in *Lemna minor* L. [J]. *Plant Cell Environ*, 1987, 10(5): 397-406.
- [26] Kumar A, Singh U M, Manohar M, et al. Calcium transport from source to sink: Understanding the mechanism(s) of acquisition, translocation, and accumulation for crop biofortification [J]. *Acta Physiol Plant*, 2015, doi: org/10.1007/s1173.
- [27] Islam M N, Kawasaki M. Evaluation of calcium regulating roles of guttation and calcium oxalate crystals in leaf blades and petioles of hydroponically grown eddo [J]. *P Jpn Acad*, 2015, 91(1): 11-21.
- [28] Chairiyah N, Harijati N, Mastuti R. Variation of calcium oxalate (CaOx) crystals in porang (*Amorphophallus muelleri* Blume) [J]. *Am J Plant Sci*, 2013, 4(9): 1765-1773.
- [29] Saadi S M A I, Mondal A K. Distribution of calcium oxalate crystal containing idioblasts in the leaves of *Syngonium Podophyllum* Schott [J]. *Ijlsbpr*, 2012, 1(2): 227-235.
- [30] Fu S H, Liu Z F, Liu S P. Changes in the concentration and characteristics of calcium oxalate crystals during development stages of *Agave atrovirens* [J]. *ABR*, 2012, 3(4): 22-28.
- [31] Osuji J. Probable functions of calcium oxalate crystals in different tissues of the edible aroids (*Xanthosoma* and *Colocasia* spp.) in Nigeria [J]. *Afr J Biotechnol*, 2013, 12(25): 3952-3956.
- [32] Konyar S T, Öztürk N, Dane F. Occurrence, types and distribution of calcium oxalate crystals in leaves and stems of some species of poisonous plants [J]. *Bot Stud*, 2014, doi: 10.1186/1999-3110-55-32.
- [33] Finley D S. Patterns of calcium oxalate crystals in young tropical leaves: A possible role as an anti-herbivory defense [J]. *Revista de Biología Tropical*, 1999, 47(1/2): 27-31.
- [34] Şenay S Ş, Akbulut M K, Şenel G. Calcium Oxalate Crystal (CaOx) Composition at different growth stages of petiole in *Vitis vinifera* (Vitaceae) [J]. *Plant Biol*, 2016, 8(1): 1-8.
- [35] 任 轶. 植物营养中钙的功能及其在土壤改良中的作用 [J]. *现代农业科技*, 2013, 42(12): 202.
- [36] 麻 莹, 曲冰冰, 郭立泉, 等. 盐碱混合胁迫下抗碱盐生植物碱地肤的生长及其茎叶中溶质积累特点 [J]. *草业学报*, 2007, 16(4): 25-33.
- [37] 李淑玲, 杨建国, 王晓静, 等. 银北盐碱地土壤交换性阳离子分布特征 [J]. *宁夏农林科技*, 2014, 55(11): 33-35.
- [38] Hetherington A M, Brownlee C. The generation of Ca²⁺ signals in plants [J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2004, 55: 401-427.
- [39] 徐静静, 慈华聪, 何兴东, 等. 天津盐渍化生境 54 种植物钙晶体与钙组分特征 [J]. *应用生态学报*, 2012, 23(5): 1247-1253.
- [40] Shenoy B C, Cachero T G, Shin J, et al. Crystallized oxalate decarboxylase and methods of use: US, 8741284 [P]. 2014-06-03.
- [41] Vinay K, Arnab C, Sumit G, et al. Improving nutritional quality and fungal tolerance in soya bean and grass pea by expressing an oxalate decarboxylase [J]. *Plant Biotechnol J*, 2016, 14(6): 1394-1405.
- [42] Bong W C, Vanhanen L P, Savage G P. Addition of calcium compounds to reduce soluble oxalate in a high oxalate food system [J]. *Food Chem*, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.031.
- [43] Walz A, Zingen-Sell I, Theisen S, et al. Reactive oxygen intermediates and oxalic acid in the pathogenesis of the necrotrophic fungus *Sclerotinia sclerotiorum* [J]. *Eur J Plant Pathol*, 2008, 120(4): 317-330.
- [44] Jin Z X, Wang C, Chen W, et al. Induction of oxalate decarboxylase by oxalate in a newly isolated *Pandoraea* sp. OXJ-11 and its ability to protect against *Sclerotinia sclerotiorum* infection [J]. *Can J Microbiol*, 2007, 53(12): 1316-1322.
- [45] Sandra W, Madhavi L G, Hong F, et al. Oxalate decarboxylase of *Trametes versicolor*: Biochemical characterization and performance in bleaching filtrates from the pulp and paper industry [J]. *J Chem Technol Biot*, 2012, 87(11): 1600-1606.