



HIPERACUMULACIÓN DE METALES POR PLANTAS

Enrique J. Baran

Académico Emérito de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave

Plantas
hiperacumuladoras
Distribución
geográfica
Elementos
hiperacumulados
Funciones de la
hiperacumulación
Aplicaciones
Fitoremediación
Fitominería

Keywords

Hyperaccumulating plants
Geographical
distribution
Hyperaccumulated
elements
Functions of
hyperaccumulation
Applications
Phytoremediation
Phytomining

Resumen Algunas plantas han desarrollado la capacidad no solo de sobrevivir en suelos muy ricos en metales sino también de captar y de acumular niveles excepcionalmente elevados de metales o metaloides en sus tejidos. Estas plantas se conocen como hiperacumuladoras. Los elementos más frecuentemente hiperacumulados son níquel, cobre, cobalto y manganeso. En este trabajo se analizan las características más importantes de este fenómeno, así como las peculiaridades relacionadas a la acumulación de diversos elementos. Se han encontrado dos importantes aplicaciones tecnológicas para estas plantas, las que han sido intensamente investigadas durante los últimos 30 años: la fitoremediación (remoción de contaminantes del suelo) y la fitominería (crecimiento de plantas para la extracción y recuperación de metales). Los aspectos más importantes de estos dos procesos también se analizan y discuten brevemente.

Abstract **Metal hyperaccumulation by plants.** Some plants have developed the capacity not only to survive in metal rich soils but also to capture and accumulate exceptionally high levels of metals and metalloids in his tissues. These plants are known as hyperaccumulators. Nickel, copper, cobalt and manganese are the most frequently hyperaccumulated elements. In this paper the most important characteristics of this phenomenon are analyzed, together with the peculiarities related to the accumulation of different elements. Two important technological applications for these plants have been found and were intensively investigated during the last 30 years: phytoremediation (removal of contaminants from soils) and phytomining (growing plants to harvest metals). The most important aspects of these two processes are also briefly analyzed and discussed.

1. Introducción

Algunas plantas han desarrollado la capacidad no solo de sobrevivir en suelos muy ricos en metales sino también de captar y de acumular niveles excepcionalmente elevados de metales o metaloides en sus tejidos. Estas plantas se llaman hiperacumuladoras (Brooks 1994; Callahan et al. 2006; Rascio y Navari-Izzo 2011). Este término, aparentemente, fue introducido en 1977 por Brooks et al., y la hiperacumulación ha sido reconocida como una respuesta fisiológica extrema a la tolerancia de metales pesados (Baker 1981).

Obviamente, la concentración límite por encima de la cual la planta se considera hiperacumuladora varía con cada metal. Así, se admitió, originalmente, que para níquel esa concentración límite estaría en 1.000 $\mu\text{g/g}$ (referido a material vegetal seco), mientras que para el zinc, cuya abundancia natural en las plantas es mucho mayor, el límite podría estar en 10.000 $\mu\text{g/g}$. En el otro extremo, una planta conteniendo 1.000 ng/g de oro podría clasificarse de hiperacumuladora de ese metal (Brooks 1994; Rascio y Navari-Izzo 2011).

Cuando crecen en suelos con concentraciones normales de metales, las especies hiperacumuladoras captan concentraciones metálicas mucho más altas que lo que hacen las plantas normales. Sin embargo, cuando son trasplantadas a suelos conteniendo bajos niveles de esos iones, las hiperacumuladoras muestran cuadros normales de desarrollo y crecimiento, indicando que no existen requerimientos fisiológicos esenciales para disponer de elevadas concentraciones metálicas (Callahan et al. 2006; Reeves y Baker 1984).

Las plantas exhiben tres tipos de respuestas básicas, en suelos con niveles potencialmente tóxicos de iones metálicos, los que se muestran gráficamente en la Fig. 1 (Callahan et al. 2006; Baker 1981). Estas respuestas son: la captación irrestricta, la exclusión y la (hiper)acumulación. En la primera, la concentración interna refleja los niveles externos en forma directa, y la planta capta, sin control, las concentraciones de metal que el suelo le ofrece y normalmente la lleva a la toxicidad y muerte. En el fenómeno de exclusión las plantas no translocan el metal hacia los tejidos superiores, lo que facilita su crecimiento en suelos tóxicos para la mayoría de las plantas y recién por encima de un valor crítico ese mecanismo colapsa y resulta de nuevo un transporte irrestricto. Las hiperacumuladoras muestran concentraciones metálicas más altas en sus tejidos que las presentes en el suelo y pueden tolerar esos niveles sin síntomas de toxicidad.

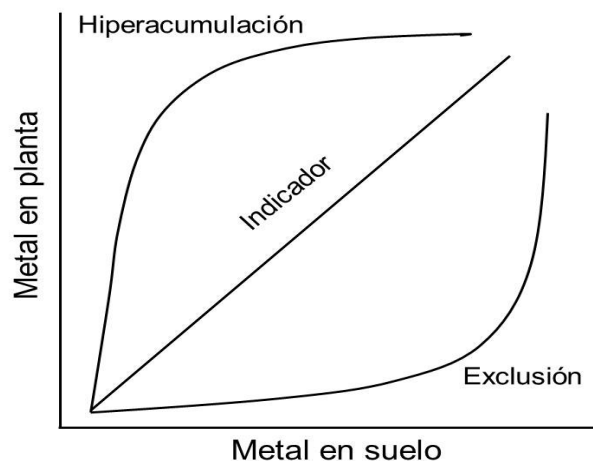


Fig. 1. Estrategias de respuesta de las plantas al aumento de la concentración de metales en el suelo.

Hasta 2010 se habían identificado unas 450 especies de angiospermas como hiperacumuladoras de metales o metaloides (As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, Zn), lo que implica menos del 0,2% de todas las especies conocidas (Rascio y Navari-Izzo 2011). Ese número ha ido creciendo constantemente a partir de entonces (ver Sección siguiente).

2. Distribución geográfica y elementos hiperacumulados

Existen cuatro tipos de suelos metalíferos que usualmente albergan plantas hiperacumuladoras, estos son: a) suelos serpentinos derivados de rocas ultramáficas ricas en Mg y Fe y enriquecidas en Cr, Co y Ni; b) suelos seleníferos, derivados de rocas ricas en Se; c) suelos de calamina enriquecidos con Zn, Cd y Pb; d) suelos conteniendo Cu y Co, derivados de argilitas y dolomitas (Callahan et al. 2006).

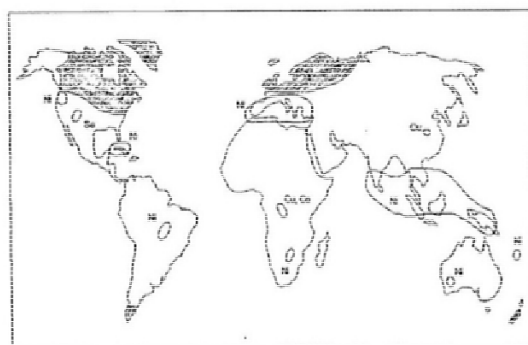


Fig. 2. Mapa que muestra las ubicaciones de la mayoría de las hiperacumuladoras asociadas a suelos metalíferos. El área sombreada indica la extensión de la última glaciación global. De Brooks (1994) y Anderson (2000).

Pero la presencia de suelos metalíferos no necesariamente permite inducir la presencia de hiperacumuladoras, ya que ellas en general sólo han sido descubiertas en regiones tropicales y templadas (ver Fig. 2; Brooks 1994;

Anderson 2000). Esta distribución de especies a nivel mundial sugiere que la evolución ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de esta peculiaridad y que esta evolución ha ocurrido en un tiempo relativamente prolongado. La glaciación cuaternaria seguramente ha eliminado a todas las especies hiperacumuladoras que podían haber existido fuera de los entornos templados y tropicales contemporáneos (Anderson 2000).

Un problema actual bastante evidente, que circula habitualmente en los medios académicos abocados a esta temática, es que no se conoce con exactitud cuántas especies hiperacumuladoras realmente existen, dado que la información referida a ellas está dispersada en una variedad de diferentes tipos de fuentes. Esto hace deseable disponer de una base de datos completa y confiable que reúna toda esta información (Reeves et al. 2018). Esta situación había sido encarada, parcialmente, en Canadá con la creación de la base de datos PHYTOREM y extendida en la base METALS desarrollada en la Universidad de Sheffield, hasta que a partir de 2015 se estableció la *Global Hyperaccumulator Database* (www.hyperaccumulators.org), administrada por el Centre for Mined Land Rehabilitation of the University of Queensland (Brisbane, Australia), base de datos que está habilitada, sin restricciones, a cualquier interesado (Reeves et al. 2018).

Los datos incluidos en esa base de datos, permiten ahora establecer nuevos criterios para definir la hiperacumulación en base al contenido de metal en los tejidos foliares desecados de las plantas, cuando las mismas crecen en su hábitat natural. Y estos valores límites resultan ser los siguientes: para Cd, Tl, Se > 100 µg/g, para Co, Cu, Cr > 300 µg/g, para Ni, As, Pb, tierras raras > 1.000 µg/g, para Zn > 3.000 µg/g y para Mn > 10.000 µg/g (Reeves et al. 2018).

En la Tabla 1 se muestran nuevamente estos valores límites, junto al número de especies hasta ahora conocidas para cada elemento. Como puede verse, allí se reúne un total de 755 especies, algunas de las cuales pueden hiperacumular más de un metal (Brooks 1994; Reeves et al. 2018). Estos números seguramente van a irse modificando, a medida que se hagan nuevos descubrimientos, así como si algunos de los reportes anteriores resultaran descartados. Estas 755 especies pertenecen a 52 familias y ca. 130 géneros de plantas. Las familias más fuertemente representadas son la Brassicaceae (83 especies) y la Phyllanthaceae (59 especies).

Como puede verse de esta tabla el níquel es, por lejos, el metal más frecuentemente hiperacumulado, seguido por cobre, cobalto manganeso y selenio. En las secciones siguientes presentaremos algunos comentarios generales sobre la hiperacumulación de los elementos listados, excepto del níquel, del cual en base a la mayor cantidad de ejemplos e información disponible, puede hacerse un análisis mucho más detallado y pormenorizado de su hiperacumulación en diferente tipo de plantas.

Tabla 1. Número de especies hiperacumuladoras listadas en la *Global Database* (hasta setiembre de 2017), indicando también los valores límites (referidos a material foliar seco) para los cuales se estima que ocurre el fenómeno (Reeves et al. 2018). T.R.: Tierras raras (elementos lantánidos).

Elemento	Valor límite (µg/g)	Especies
Arsénico	> 1.000	5
Cadmio	> 100	7
Cobre	> 300	53
Cobalto	> 300	42
Manganeso	> 10.000	42
Níquel	> 1.000	532
Plomo	> 1.000	8
T.R.	> 1.000	2
Selenio	> 100	41
Talio	> 100	2
Cromo	> 300	1
Zinc	> 3.000	20

3. Hiperacumulación de elementos metálicos y no metálicos

3.1. Hiperacumulación de cobre y cobalto

Estos dos elementos pueden manejarse conjuntamente porque las plantas que los hiperacumulan están todas en la misma región geográfica, básicamente la provincia de Shaba en la República Democrática del Congo. También se han encontrado varias plantas capaces de hiperacumular a ambos elementos (Brooks 1994). Y, como puede verse en Tabla 1, hay más de 90 especies de plantas capaces de hiperacumular a estos dos metales.

En el caso del cobre, la especie que es capaz de hiperacumular la mayor concentración de este metal es la planta *Aeollanthus biformifolius*, que llega a acumular hasta 13.500 µg/g del mismo (Malaisse et al. 1978; Brooks 1994). Por su distribución, esta planta puede ser considerada como endémica de la parte sur de los depósitos mineros de Shaba y podría ser denominada como “flor de cobre” debido a su exclusiva ocurrencia sobre esos depósitos minerales (Malaisse et al. 1978).

Por otra parte, las especies del género *Haumaniastrum*, recogidas en la misma región geográfica, muestran una fuerte tendencia a la acumulación de cobre pero una de ellas, *Haumaniastrum robertii*, es particularmente interesante porque aparte de hiperacumular cobre también hiperacumula cobalto, en cantidades del orden de los 4.300 µg/g (Brooks 1977, 1994), siendo este el mayor valor hiperacumulado, reportado hasta el presente (Reeves et al. 2018).

3.2. Hiperacumulación de manganeso

Recién durante los últimos años ha habido un interesante aumento en el conocimiento de plantas capaces de hiperacumular este metal. Un primer ejemplo interesante de mencionar es una planta nativa de Australia, *Austromyrtus bidwillii*, que llega a contener hasta 26.500 $\mu\text{g/g}$ de Mn (Bidwell et al. 2002). Un aspecto remarcable, es que casi un 40% del manganeso contenido en las hojas de esa planta puede ser extraído con agua, sugiriendo que una parte del metal está asociada a compuestos solubles, tales como ácidos orgánicos. Este aspecto, fue confirmado mediante el uso de técnicas cromatográficas y espectrometría de masas, mostrando la presencia de los ácidos succínico, málico, malónico, oxálico y cítrico (Bidwell et al. 2002).

Otra especie interesante es la hierba perenne *Phytolacca acinosa*, que ocurre en varias regiones del sur de China, encontrada en suelos ricos en manganeso y que muestra una remarcable tolerancia al elemento, mostrando además una notable capacidad de hiperacumulación, que llega hasta concentraciones del orden de los 19.300 $\mu\text{g/g}$ (Xue et al. 2004). Otra planta de amplia distribución en regiones subtropicales de China, *Schima superba*, y en este caso localizada en una región minera donde antiguamente se explotaba manganeso, también mostró una gran capacidad de hiperacumulación, llegándose a registrar valores del orden de los 62.400 $\mu\text{g/g}$ (Yang et al. 2008).

Las plantas hiperacumuladoras de manganeso parecen ser muy abundantes en la isla de Nueva Caledonia (Fernando et al. 2008). Una de las especies endémicas que se desarrolla en esa isla es el arbusto *Maytenus founieri*, que puede hiperacumular una cantidad muy importante de Mn, del orden de 20.000 $\mu\text{g/g}$ en sus hojas (Fernando et al. 2008), mientras que *Viotia neurophylla*, una planta de la familia Protaceae, también endémica de Nueva Caledonia que puede llegar a acumular hasta 55.000 $\mu\text{g/g}$ en sus hojas, parece ser hasta ahora la mayor hiperacumuladora de este metal (Reeves et al. 2018).

3.3. Hiperacumulación de zinc

En una puesta al día reciente, ya se mencionan 28 ejemplos de plantas hiperacumuladoras de zinc (Balafrej et al. 2020), a diferencia de las 20 mencionadas en la Tabla 1, mostrando los rápidos y continuados avances que se producen en este campo de investigación. Muchas de estas plantas son capaces de acumular más 10.000 $\mu\text{g/g}$ de zinc en sus partes aéreas, cuando crecen y se desarrollan en su hábitat natural (Balafrej et al. 2020).

Las primeras especies hiperacumuladoras de zinc fueron descritas en suelos ricos en este elemento, localizados en el oeste de Alemania y en el este

de Bélgica, donde existe una flora hiperacumuladora fuertemente dominada por las especies *Viola calaminaria* y *Thlapsi calaminare* (Brooks 1994).

Más recientemente, se han encontrado una variedad de plantas en las que la hiperacumulación de zinc es notablemente elevada, y muchas veces además de zinc esas plantas suelen incorporar cantidades importantes de cadmio o plomo. Así, por ejemplo, la *Arabidopsis halleri* y la *Noccaea caerulescens* tienen la capacidad de hiperacumular concentraciones de Zn del orden de los 13.600 y 43.700 $\mu\text{g/g}$ del metal, respectivamente, cuando se desarrollan en suelos metalíferos enriquecidos en zinc (Balafrej et al. 2020). Este último valor representa la mayor concentración hiperacumulada reportada hasta el presente (Reeves et al. 2001, 2018). Adicionalmente, las especies *Dichapetalum sumatranum* y *Dichapetalum pilosum* suelen acumular más de 15.600 y 26.300 $\mu\text{g/g}$ de zinc, respectivamente, en sus hojas (Balafrej et al. 2020).

3.4. Hiperacumulación de cadmio y plomo

Estos dos elementos pueden tratarse conjuntamente, ya que muchas plantas son capaces de acumular a ambos. A fines del siglo pasado se descubrieron los primeros hiperacumuladores de cadmio; curiosamente dos de ellos, *Arabidopsis halleri* y la *Noccaea caerulescens*, son también fuertes hiperacumuladoras de zinc, como se mencionara arriba (Reeves et al. 2001; van der Ent et al. 2013).

En años recientes se ha descubierto una gran variedad de hiperacumuladoras de Zn, Cd y Pb en diferentes regiones de China (van der Ent et al. 2013). Así en la provincia de Yunnan, donde se estudió un importante número de plantas se encontró que algunas de ellas hiperacumulaban los tres metales mencionados. Así, la *Silene viscidula* llega a acumular unos 3.900 $\mu\text{g/g}$ de Pb, 11.155 $\mu\text{g/g}$ de zinc y 236 $\mu\text{g/g}$ de cadmio, mientras que *S. gracilicanlis* y *Onosma paniculatum* demostraron ser potentes hiperacumuladoras de plomo, acumulando unos 3.600 $\mu\text{g/g}$ y 87.700 $\mu\text{g/g}$ de Pb, respectivamente (Wang et al. 2009). Por su parte, *Lysimachia deltoides* resultó ser una buena hiperacumuladora de Cd (212 $\mu\text{g/g}$) (Wang et al. 2009).

Otra especie estudiada en China, *Viola baoshanensis*, mostró también ser una potente hiperacumuladora de los tres elementos, acumulando 1.090 $\mu\text{g/g}$ de Cd, 1.090 $\mu\text{g/g}$ de Pb y 3.420 $\mu\text{g/g}$ de Zn (Wu et al. 2010).

Otras especies hiperacumuladoras de cadmio, descritas también en China son *Roripa globulosa*, *Solanum nigrum* y *Sedum alfredii* (Balafrej et al. 2020).

Los mayores valores de hiperacumulación para estos dos elementos fueron observados en *Arabidopsis halleri* (Cd) = 3.600 µg/g (Stein et al. 2017; Reeves et al. 2018), y en *Noccaea rotundifolia* (Pb) = 8.200 µg/g (Reeves y Brook 1983; Reeves et al. 2018).

3.5. Hiperacumulación de selenio

Plantas hiperacumuladoras de selenio están ampliamente difundidas en los EEUU de NA y en Australia y la mayoría de ellas pertenecen a las familias de las Fabaceae tales como el género *Astragalus*, incluyendo *Astragalus bisulcatus* y a las Brassicaceae, incluyendo *Stanleya pinnata*; estas dos especies hiperacumulan más de 10.000 µg/g (Freeman et al. 2006; van der Ent et al. 2013).

Entre otras especies que hiperacumulan fuertemente al selenio debemos mencionar además a *Dieteria canescens*, *Oenopsis foliosa*, *Oenopsis wardii*, *Xylorhiza parryi*, *Astragalus crotalariae* y *Astragalus racemosus* (White 2016). El *Astragalus bisulcatus* parece ser el mayor hiperacumulador de Se reportado hasta ahora, acumulando hasta unos 15.000 µg/g, en el período anual en el que su poder acumulativo es máximo (Galeas et al. 2007; Reeves et al. 2018).

3.6. Hiperacumulación de arsénico y talio

Estos dos elementos, sumamente tóxicos, pueden ser analizados conjuntamente por que el número de ejemplos conocidos todavía es relativamente reducido (ver Tabla 1).

Concentraciones relativamente altas de arsénico han sido reportadas muchas veces en diverso tipo de helechos, en áreas fuertemente contaminadas por producciones industriales (van der Ent et al. 2013). La hiperacumulación de As ha sido descripta para un cierto número especies de *Pteris* (un género de helechos, perteneciente a la familia *Pteridaceae*), muy notablemente en *Pteris vittata*, que acumula hasta 22.630 µg/g de As (Ma et al. 2001; van der Ent et al. 2013), este fue el primer helecho reconocido como hiperacumulador de arsénico y es, entre todas las especies descriptas hasta el presente, la que más As es capaz de acumular (Reeves et al. 2018). Otra especie de helecho capaz de acumular cantidades importantes de As es *Pytiogramma calomelanos*, que acumula hasta 8.350 µg/g del elemento (van der Ent et al. 2013).

En plantas acuáticas, expuestas a concentraciones elevadas de arsénico en las aguas, muchas veces se han encontrado también valores muy elevados de As acumulado, aunque en este caso podría tratarse de arsénico incorporado

a las células periféricas de las hojas, antes que de una “acumulación activa” (van der Ent et al. 2013).

En el caso del talio, sólo existen unos pocos ejemplos de especies hiperacumuladoras, todas ellas localizadas en el sur de Francia (van der Ent et al. 2013). La hierba perenne *Biscutella levigata*, que acumula hasta 19.400 µg/g de Tl (LaCoste et al. 1999), es hasta ahora la mayor hiperacumuladora conocida (Reeves et al. 2018). Por su parte, la planta herbácea *Iberis intermedia*, llega a acumular hasta 2.800 µg/g de talio (van der Ent et al. 2013).

Recientemente, en un estudio realizado en la región de Yunnan, en el sudoeste de China, se encontró que *Pteris vittata*, el fuerte hiperacumulador de As arriba mencionado, es también un potente acumulador de talio (Wei et al. 2020).

3.7. Hiperacumulación de cromo

No existe todavía demasiada información sobre plantas que hiperacumulen este metal; los reportes hasta ahora publicados indican que las especies *Leersia hexandra* y *Spartiana argentinensis* serían buenas hiperacumuladoras de este metal (van der Ent et al. 2013). Sin embargo, en general, los valores de Cr acumulados difieren marcadamente según los sitios y plantas analizadas, lo que sugiere una cierta contaminación superficial de las especies investigadas (van der Ent et al. 2013), razón por la cual se debería continuar investigando más detenidamente estas primeras y, aparentemente, prometedoras especies.

3.8. Hiperacumulación de elementos lantánidos

Recientemente se ha reportado la acumulación de algunos elementos lantánidos livianos (La, Ce, Pr, Nd) predominantemente en algunas regiones de China (van der Ent et al. 2013). A este respecto, ha habido una gran actividad de investigación de este tema por parte de grupos de investigación chinos y algunos resultados recientes y muy representativos, originado en uno de esos grupos, han dado origen a un capítulo de un libro de aparición reciente (Liu et al. 2018). En el mismo, se reporta que, a la fecha, se han identificado más de 20 especies de plantas capaces de acumular o hiperacumular elementos lantánidos. Esas plantas pertenecen a 11 familias y 11 géneros, y el mayor número de ellas se encuentran entre los helechos (Liu et al. 2018).

Como ejemplo, el helecho *Dichropteris dichotoma*, hiperacumula hasta 7.000 µg/g de esos lantánidos livianos (Shan et al. 2003), mientras que otro

helecho, el *Pronephrium simplex*, llega a acumular hasta 3.000 µg/g (Lai et al. 2006).

Otras especies hiperacumuladoras, capaces de acumular más de 1.000 µg/g de elementos lantánidos son *Carya tormentosa*, *Carya cathayensis*, *Blechnum orientale* y *Pronephrium triphyllum* (Liu et al. 2018).

Asimismo, se ha logrado establecer una buena y clara correlación entre la concentración de los elementos lantánidos en el suelo, y las concentraciones de los mismos acumuladas en las plantas. Por otro lado, a veces se ha encontrado que esa correlación no es buena en el caso del cerio. Esta situación se ha interpretado en el hecho de que en los suelos el cerio habitualmente se encuentra como Ce(IV), especie que participa con facilidad en reacciones hidrolíticas, lo que dificultaría su absorción por parte de las plantas (Liu et al. 2018).

3.9. Hiperacumulación de níquel

Como se mencionó más arriba, y como queda claramente evidente en la Tabla 1, el níquel es, por lejos, el metal del cual más ejemplos de hiperacumulación se conocen. Por lo tanto, también ha sido hasta el presente el elemento más investigado en relación a este fenómeno. Incluso, el Ni fue el primer elemento para el cual se demostró que podía ser hiperacumulado por plantas (van der Ent et al. 2017).

Las plantas que hiperacumulan níquel están distribuidas especialmente en ocho regiones geográficas principales: Nueva Caledonia, Australia, Sud de Europa y Asia Menor, el archipiélago malayo, Cuba, Oeste de los EEUU de NA, centro de Brasil y sur de África (ver otra vez Fig. 2) (Brooks 1994). La mayor concentración y diversidad de plantas de este tipo ha sido encontrada en dos islas: Nueva Caledonia y Cuba.

El caso de Nueva Caledonia es muy particular y merece un comentario adicional. Los suelos de este grupo de islas son muy ricos en níquel, tanto es así que han transformado a Nueva Caledonia en uno de los principales productores de níquel a nivel mundial (de acuerdo a los datos publicados por el U.S. Geological Survey, en 2019 ocupó junto a Rusia la tercera posición entre los países productores, luego de Indonesia y las Filipinas). Por otro lado, la flora de las islas está conformada por unas 3.300 especies, un 75% de las cuales es endémica de las islas y unas 40 de estas plantas endémicas han sido reconocidas como hiperacumuladoras de níquel (Perrier et al. 2004). Las mismas pertenecen a 14 géneros y 8 familias diferentes, a saber: *Agatea* (Violaceae), *Argophyllum* (Escalloniaceae), *Casearia* (Flacourtiaceae), *Cleidion* (Euphorbiaceae), *Geissois* (Cunoniaceae), *Homalium* (Flacourtiaceae), *Hybanthus* (Violaceae), *Lasiochlamys* (Flacourtiaceae),

Onconthea (Oconthaceae), *Pancheria* (Cunoniaceae), *Phyllanthus* (Euphorbiaceae), *Psychotria* (Rubiaceae), *Sebertia* (Sapotaceae) y *Xylosma* (Flacourtiaceae) (Brooks 1994).

El ejemplo más extremo de hiperacumulación de níquel reportado hasta el presente, se da precisamente en una de esas plantas endémicas de Nueva Caledonia, *Sebertia acuminata* Pierre ex Baillon (recientemente denominada *Pycnandria acuminata*). La concentración de Ni en el látex de esta planta fue determinada como ~ 25% de la masa seca y esta es la concentración más alta de níquel encontrada hasta ahora en cualquier fluido biológico (Jaffré et al. 1976; Callahan et al. 2006). La masa total de níquel contenida en una única planta, que suele alcanzar hasta los 15 m de altura, se ha estimado en unos 37 Kg (Sagner et al. 1998). Por otro lado, la concentración de níquel encontrada en las hojas de la planta, es de ca. 25.000 µg/g (Perrier et al. 2004).

La acumulación más importante de níquel reportada hasta ahora en hojas, fue determinada en *Berkheya coddii* Roessler, una planta herbácea endémica que crece en suelos ultramáficos, enriquecidos en níquel, de Sudáfrica. En las hojas de algunas plantas de esa especie se han reportado valores de níquel de hasta 76.100 µg/g (Mesjasz-Przybyłowicz et al. 2004; Reeves et al. 2018). Asimismo, se han encontrado evidencias de que esta especie de planta también podría acumular Cd, Pb y Zn (Mesjasz-Przybyłowicz et al. 2004).

Desde el punto de vista histórico, la especie vegetal inicialmente más estudiada por su capacidad acumuladora de níquel fue el *Alyssum*. El *Alyssum* es un género de unas 150-170 especies de plantas, de la familia Brassicaceae, nativas de Europa, Asia y el norte de África, cuya mayor diversidad se encuentra en la región mediterránea. Los primeros estudios se publicaron a mediados del siglo pasado, revelando contenidos de Ni superiores a 1.000 µg/g y demostrando posteriormente que estas plantas crecen en suelos serpentinos ultramáficos extendidos por todo el sur de Europa desde Portugal hasta el este de Turquía (Brooks 1994). El centro de máxima diversidad y multiplicidad se encuentra en Anatolia y el grado de endemismo de estas plantas es marcadamente elevado, tal es así que algunas especies se hallan confinadas a sólo unas pocas hectáreas de terreno (Brooks 1994). Se ha sugerido que cuanto mayor es el contenido de Ni de una especie de *Alyssum*, más acotada debería ser su área de distribución (Brooks et al. 1979; Brooks 1994). Así por ejemplo, *A. troodii* (que acumula 17.100 µg/g Ni) se encuentra sólo en una muy pequeña región de Chipre mientras que *A. alpestre* (acumula 4.500 µg/g Ni) se encuentra a lo largo de todo el este del Mediterráneo. Parece existir una relación entre alta concentración de Ni por un lado, y un alto grado de diversidad, proliferación y endemismo, por el otro (Brooks 1994).

Algunas plantas de la especie *Peltaria*, también perteneciente a la familia Brassicaceae, recogidas en el norte de Grecia también acumulan una cantidad importante de níquel. Por ejemplo, *P. emarginata* llega a

hiperacumular hasta 34.400 $\mu\text{g/g}$ de Ni, y *P. dumulosa* hasta 18.900 $\mu\text{g/g}$ de Ni (Reeves et al. 1980; Banil et al. 2010).

Una región geográfica particularmente interesante de analizar es la de Cuba y otras islas aledañas del Caribe. En esta región se han descrito 157 especies de plantas capaces de acumular níquel, 122 de ellas son hiperacumuladoras y las familias más numerosas son *Asteraceae*, *Euphorbiaceae* y *Rubiaceae*. Además, todos los taxones son caribeños, 152 de los cuales son cubanos (todos, menos uno, endémicos), dos taxa de la República Dominicana (ambos endémicos) y tres de Puerto Rico (ninguno endémico) (Berzaín-Iturralde 1999).

La cantidad de plantas hiperacumuladoras de Ni descritas en Cuba, constituye hasta el presente el mayor número de especies de este tipo encontradas en un único país (Reeves et al. 1996, 1999; Berzaín-Iturralde 1999). Una investigación detallada de estas plantas y de los suelos en los que habitan, reveló que el número de hiperacumuladoras es mayor en los suelos serpentinos más antiguos, que se supone estuvieron disponibles para su colonización durante los últimos 10-30 millones de años. Tanto las hiperacumuladoras de Ni como las especies endémicas generalmente son mucho más frecuentes en esos suelos antiguos, existentes en ambos extremos de la isla, que en aquellos desarrollados durante el último millón de años, y localizados en la parte central de la isla (Reeves et al. 1996, 1999). Por otra parte, más de 50 especies hiperacumuladoras estudiadas en Cuba son capaces de acumular concentraciones de níquel superiores a los 10.000 $\mu\text{g/g}$ (Reeves et al. 1999).

También resulta interesante de comentar que si bien el resto de América Latina posee una gran abundancia y diversidad de yacimientos y depósitos de minerales metálicos, hasta el presente se han descrito muy pocas especies vegetales tolerantes o hiperacumuladoras. Esto podría deberse tanto a la escasez de estudios científicos sobre la vegetación nativa, como a la falta de metodologías biogeoquímicas adecuadas para su investigación, más bien que a la ausencia real de este tipo de vegetales en la región. Aparte de la gran abundancia de hiperacumuladoras existentes en Cuba, y comentadas más arriba, sólo existen unos pocos reportes de este tipo de especies en Perú y en Venezuela, mientras que en una región central de Brasil se ha encontrado y descrito una gran variedad de ellas (Ginocchio y Baker 2004).

En los suelos ultramáficos del estado de Goias, en Brasil existe una gran diversidad de especies hiperacumuladoras de níquel. Inicialmente se realizaron estudios de suelos y plantas de esa región en 1988 y 1990 (Brooks 1994; Reeves et al. 2007), los que fueron extendidos por trabajos posteriores iniciados en 2005 (Reeves et al. 2007). En la expedición de 2005, se recogieron unas 800 especies de plantas que crecen en esta área y se realizaron análisis

químicos de más de 120 muestras representativas de los suelos en los que ellas se desarrollan (Reeves et al. 2007).

En 79 de las especies recolectadas se determinó hiperacumulación de Ni; las hiperacumuladoras más notables incluyen *Pfaffia sarcophylla* (Amarantaceae), especies de *Justicia*, *Lophosyachys* y *Ruellia* (Acanthaceae), *Porohyllum* (Asteraceae) y otras (Reeves et al. 2007). Es interesante de mencionar que una planta, de la familia Euphorbiaceae, y que puede crecer hasta una altura de dos metros, produce un látex muy rico en Ni, conteniendo hasta 1,35% del metal. Esta planta, inicialmente fue clasificada incorrectamente como una especie de *Jatropha* (Brooks 1994; Reeves et al. 2007) y corregida posteriormente como *Cnidoscolus* (Reeves et al. 2007).

4. ¿Por qué las plantas hiperacumulan metales?

El descubrimiento de que algunas clases de plantas concentran niveles excepcionalmente elevados de elementos que normalmente son tóxicos ha despertado considerable interés, desafiando a biólogos, bioquímicos y botánicos a encontrar razones para este comportamiento inusual, simplemente proveyendo respuestas a la simple pregunta: por qué las plantas hacen esto? En otras palabras, cuáles son las funciones que origina la hiperacumulación en estas plantas y cuáles son los beneficios y los valores adaptativos de la hiperacumulación de metales (Rascio y Navari-Izzo 2011).

Se han propuesto una variedad de hipótesis para explicar el fenómeno: tolerancia a metales por retención en las hojas, resistencia a la sequía, interferencia con plantas vecinas o defensa frente enemigos naturales (Rascio y Navari-Izzo 2011; Jaffré et al. 2018). De acuerdo a la primera hipótesis, el mecanismo de hiperacumulación permitiría a las plantas a desplazar los metales tóxicos de las raíces y secuestrarlas a los tejidos, más tolerantes, de las hojas. Otra explicación que ha sido postulada, es que altas concentraciones metálicas aumentarían la resistencia de las plantas a la sequía, con un papel de conservantes de la humedad en las paredes celulares o actuando como osmolitos en el interior de las células. Sin embargo, ambas hipótesis no han encontrado hasta el presente suficiente evidencia experimental.

En cambio, la hipótesis de interferencia, a veces llamada también “alopatía elemental”, sugiere que las plantas hiperacumuladoras perennes podrían interferir con el desarrollo de plantas vecinas, por enriquecimiento metálico de la superficie del suelo. Esto impediría el establecimiento de especies vegetales menos tolerantes. Sin embargo, también esta hipótesis encierra muchas controversias y ha sido cuestionada. Así, se ha demostrado que en zonas pobladas por *Alyssum* y donde se acumulan grandes cantidades de hojas, ricas en Ni, alrededor de las hiperacumuladoras, no se inhibe mucho la germinación de semillas de otras plantas (Rascio y Navari-Izzo 2011). La

ausencia de efecto alelopático se debe probablemente al hecho de que la mayor parte del níquel liberado por la biomasa de hojas, no permanece en forma soluble y fitodisponible, sino que rápidamente es ligada a constituyentes del suelo, quedando indisponible para ser capturado por las plantas (Rascio y Navari-Izzo 2011; Jaffré et al. 2018).

La hipótesis que ha generado la mayor atención sugiere que las elevadas concentraciones de metal en las partes aéreas de las plantas podrían funcionar como una estrategia desarrollada por las plantas hiperacumuladoras para enfrentar a algunos enemigos naturales, tales como los herbívoros o los patógenos. Esta hipótesis de “defensa elemental” ha sido testeada en muchas oportunidades y aunque todavía existen resultados contradictorios, se ha demostrado una función defensiva por parte de Ni, Cd, Zn, As y Se (Rascio y Navari-Izzo 2011; Schiavon y Pilon-Smits 2017). De todas formas, es evidente que esta hipótesis debe ser confirmada por más estudios experimentales, sobre todo, variando el tipo de especies de plantas y realizando mayor cantidad de tareas de campo (Rascio y Navari-Izzo 2011).

Recientemente ha surgido otra hipótesis relacionada con los mecanismos de defensa, llamada hipótesis de los “efectos conjuntos” sugiriendo que esos mecanismos involucren también una variedad de compuestos orgánicos (metabolitos secundarios), es decir que habría una actividad conjunta entre los metales acumulados y ciertos metabolitos orgánicos generados por las mismas plantas (Rascio y Navari-Izzo 2011).

5. Captación, transporte y acumulación de los metales

Estos aspectos encierran problemáticas sumamente complejas, las que en gran parte no están definitivamente aclaradas o cabalmente comprendidas. Por lo tanto, haremos aquí solamente un breve resumen de los aspectos más relevantes de las mismas.

Diversos estudios fisiológicos han empezado a abrir el camino para avanzar en la comprensión de los mecanismos de hiperacumulación, incluyendo una mayor captación metálica, un incremento en la carga del xilema y un incremento en la detoxificación de los brotes (Verbruggen et al. 2009). El análisis de la tolerancia y de la acumulación de metales ha avanzado notablemente a partir de la utilización de información a nivel molecular, en particular la desarrollada para la especie *A. thaliana*. Y estos estudios avalan la idea que los genes involucrados en la hiperacumulación o la hipertolerancia no son especies-específicos, sino simplemente son diferentemente expresados y regulados, en comparación con los de especies no-hiperacumuladoras (Verbruggen et al. 2009).

La hiperacumulación de Zn es, probablemente, el ejemplo mejor comprendido de hiperacumulación metálica a nivel molecular. La existencia de especies muy relacionadas a *A. thaliana* y que muestran hiperacumulación de zinc ayudó a este rápido progreso, siendo *A. halleri* la especie hiperacumuladora más fuertemente relacionada (Verbruggen et al. 2009; Krämer 2010). Existe una serie de moléculas presentes en las plantas que desempeñan un papel importante como ligandos en la secuestación de metales del suelo, su transporte hacia los tejidos superiores y, finalmente, en su acumulación (Callahan et al. 2006).

La primera etapa en la captación del metal por las plantas, es su interacción con el suelo. En general, la solubilidad de muchas sales metálicas inorgánicas decrece marcadamente a $\text{pH} > 5$ como resultado de la formación de oxo-hidróxidos insolubles. Para poder solubilizar a los metales las plantas deben interactuar con el suelo en la rizoesfera (la zona del suelo que rodea a la raíz). Un aumento en la disponibilidad de los metales está usualmente asociado con la presencia de microbios, disminución del pH, cambios en el potencial redox y/o exudación de ligandos (Callahan et al. 2006).

En este contexto, y para la captación de hierro, se han identificado dos estrategias básicas de captación (Callahan et al. 2006; Baran 2013). En la llamada **estrategia I**, que es utilizada por las plantas no gramíneas, se utilizan tres procesos concurrentes (disminución del pH en la rizoesfera, reducción del Fe(III) y transporte del Fe(II) generado). Para lograr bajar el pH, las plantas envían protones hacia la rizoesfera, admitiéndose que estas llamadas bombas de protones están impulsadas por ATP-asas de membranas plasmáticas. Por cada unidad de disminución del pH el hierro aumenta su solubilidad unas mil veces. Por otra parte, el requerimiento de una etapa de reducción implica la existencia de una reductasa férrica plasmática, la que ha sido descrita tanto en células procariotas como eucariotas (Baran 2013). Finalmente, una vez que el Fe(III) ha sido reducido, el ion ferroso debe ser transportado al interior de la planta. El tipo y las características generales de los transportadores involucrados todavía no son bien conocidos (Callahan et al. 2006; Baran 2013).

En la denominada **estrategia II**, utilizada por las gramíneas, las plantas emplean una estrategia de quelación, sintetizando amino ácidos no-protéicos, denominados fitosideroforos, los que son excretados a la rizoesfera y ligan fuertemente al Fe(III), transportándolo al interior de la planta en esa forma complejada (Callahan et al. 2006; Baran 2013). El fitosideroforo más común y más estudiado es, sin duda, el ácido muginéico, cuya estructura se esquematiza en la Fig. 3.

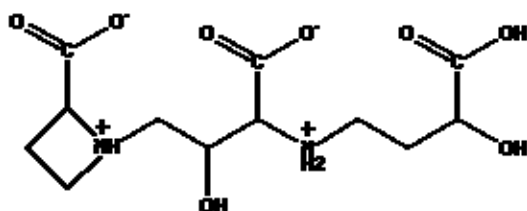


Fig. 3. Estructura esquemática del ácido muginéico.

Este, y otros fitosideroforos relacionados, pueden también quelar a otros iones metálicos presentes en los suelos, como ser Zn(II), Cu(II), Mn(II) y Ni(II) y, eventualmente, Cd(II) (Treeby et al. 1989; Römheld 1991; Baran 2013). Esta sería una de las posibles maneras en que varios de los elementos metálicos discutidos hasta aquí son captados por las raíces y luego incorporados al tejido vegetal. Obviamente, para cada uno de los metales, pueden existir otros mecanismos de captación los que, en muchos casos, todavía no son bien conocidos o cabalmente comprendidos (Kabata-Pendias 2011).

El transporte de los iones en el tejido vegetal y hacia los órganos de las plantas, involucra diversos procesos: a) movimientos en el xilema, b) movimiento en los brotes, c) depósito, acumulación e inmovilización. Esta movilidad dentro de los tejidos está gobernada por varios factores concurrentes tales como el valor del pH, el estado redox del metal, la presencia de cationes competidores, fenómenos de hidrólisis/polimerización o la posibilidad de formación de especies insolubles (p.ej., oxalatos, fosfatos). La formación de especies complejas, mediante su interacción con amino ácidos u otros ácidos orgánicos previene la inmovilización de los cationes en el xilema y permite su transferencia a los brotes y otros tejidos. También debe considerarse la posibilidad de que algún metal quede inmovilizado en las raíces, situación que tendrá un fuerte impacto en su posible translocación a las partes superiores de la planta (Kabata-Pendias 2011).

Una propiedad clave de las hiperacumuladoras es la gran eficiencia en el manejo de la detoxificación y secuestro de los metales acumulados, que les permite concentrar cantidades importantes de metales en las partes superiores de la planta sin sufrir efectos fitotóxicos. Esta acumulación excepcionalmente elevada de metales se torna más asombrosa cuando se descubre que la misma ocurre principalmente en las hojas, donde tiene lugar la fotosíntesis, un proceso esencial para la supervivencia de las plantas, y que el aparato fotosintético es uno de los blancos principales para muchos de estos contaminantes. Sin embargo, la localización preferencial para la detoxificación/secuestro de metales ocurre en sitios tales como la epidermis, los tricomas y aun la cutícula de las hojas, donde prácticamente no ocasionan daño al aparato fotosintético (Verbruggen et al. 2009).

Por todo lo dicho, resulta evidente que es importante conocer la forma en que las especies metálicas quedan complejadas en la planta, tanto en su proceso de transporte como en su acumulación final. Esto nos lleva al punto siguiente que es la discusión del tipo de complejos que los metales pueden formar en la planta y el tipo de ligandos que habitualmente participa de estos procesos.

6. Ligandos que forman complejos metálicos en plantas hiperacumuladoras

Está claro que sólo una pequeña fracción del metal contenido en las plantas está presente en forma de su acuo-ion libre, esto es, $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Se presume que los cationes metálicos están unidos a ligandos de bajo peso molecular o a proteínas (Callahan et al. 2006). Las mismas plantas pueden generar un cierto número de posibles ligandos, incluyendo ácidos orgánicos, amino ácidos, péptidos y proteínas (Callahan et al. 2006; Verbruggen et al. 2009). Si bien se han descubierto diversos aspectos vinculados a las interacciones metal/ligando en plantas hiperacumuladoras, no hay todavía un panorama claro de los diferentes agentes quelantes involucrados en las diversas etapas de transporte y acumulación de metales en estas plantas. Es más, se ha encontrado que la naturaleza de estos ligandos difiere, dependiendo de su localización en la planta o hasta de la edad de la planta (Verbruggen et al. 2009).

Se piensa que ligandos con donores nitrogenados deben desempeñar un papel importante en estos procesos de hiperacumulación. En particular, el amino ácido histidina (Fig. 4) es considerado como de importancia central en estos procesos de hiperacumulación (Callahan et al. 2006; Verbruggen et al. 2009), y en particular en el caso del níquel (Krämer et al. 1996; Hayden y Cobbett 2007; Verbruggen et al. 2009). La histidina puede actuar como ligando tridentado a través de su grupo carboxilato, y sus funciones amino e imidazol y es un ligando sumamente versátil, con un variado número de modos de coordinación conocidos (Szabó-Plánka et al. 2000).

Por otra parte, las constantes de estabilidad de los complejos de Ni(II)/histidina son mayores que las de complejos similares de Fe(II), Co(II) y Zn(II); solamente el Cu(II) se liga más fuertemente a la histidina que el Ni(II) (Martell y Smith 1974).

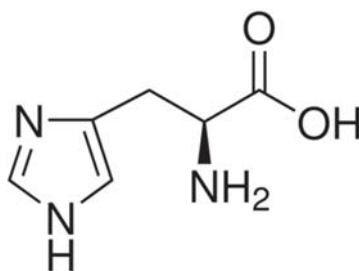


Fig. 4. Estructura esquemática de la histidina.

En el complejo sintético $[\text{Ni}(\text{his})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ el Ni(II) se ubica sobre un eje binario y está coordinado octaédricamente por el N del amino, el N del imidazol y un O del carboxilo de cada histidina, a distancias de 2.11, 2.09 y 2.11 Å, respectivamente (Fraser y Harding 1967).

Diferentes estudios de un importante número de especies de plantas (hiperacumuladoras y no-hiperacumuladoras) sugieren claramente que la histidina debe estar involucrada en la hiperacumulación. Sin embargo, su forma de implicancia en este proceso todavía no está claramente definida (Callahan et al. 2006).

Es bien conocido el hecho de que varios ácidos carboxílicos simples se encuentran presentes en concentraciones relativamente elevadas en las vacuolas celulares de tejidos fotosintéticos, incluyendo los ácidos cítrico, *iso*-cítrico, tartárico, málico, malónico, oxálico y aconítico. Diversos estudios han demostrado que estos ácidos podrían desempeñar un papel en la hiperacumulación, dado que muchas veces se ha observado un aumento en los niveles de alguno de ellos en respuesta a un aumento de la concentración de metales en el suelo (Callahan et al. 2006). Sin embargo, el hecho de que los complejos metálicos de estos ácidos orgánicos presenten constantes de estabilidad relativamente bajas, hacen dudar de su papel en los mecanismos de hiperacumulación (tales como el transporte a largas distancias) (Callahan et al. 2006; Verbruggen et al. 2009). Así, tal vez su función estaría limitada a la secuestro vacuolar, ya que la formación de estos complejos estaría favorecida por el medio ácido de esas vacuolas (Hayden y Cobbett 2007; Verbruggen et al. 2009).

En el caso particular del níquel, se ha encontrado que existe una clara correlación entre Ni(II) y ácido cítrico (Fig. 5) en el caso de las plantas más fuertemente hiperacumuladoras de níquel de Nueva Caledonia. Niveles del ácido entre 1000-4000 $\mu\text{g/g}$ son característicos de especies que contienen menos de 100 $\mu\text{g/g}$ de níquel. Cuando el níquel está presente en cantidades del orden de 100-1000 $\mu\text{g/g}$, se observa un fuerte incremento en la concentración de ácido cítrico (4000-8000 $\mu\text{g/g}$) y las hiperacumuladoras de níquel muestran niveles de ácido de 8000-20000 $\mu\text{g/g}$ (Lee et al. 1978). En el caso extremo del látex de *Sebertia acuminata*, la remoción de agua genera un

sólido que contiene un 16.7% de níquel y un 25% de citrato (Lee et al. 1978). En el látex, el níquel está presente tanto como catión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ como en forma de un complejo aniónico de citrato-niquelato (Lee et al. 1977; 1978).

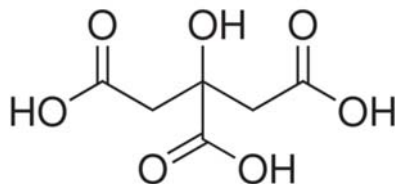


Fig. 5. Estructura esquemática del ácido cítrico.

Se ha sintetizado un complejo dimérico de Ni(II)/citrato de composición $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que se presenta en forma de dímeros centrosimétricos, con cada citrato tri-ionizado unido como ligando tridentado a través del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, un átomo de oxígeno del carboxilato central y otro átomo de oxígeno de un carboxilato terminal. El otro carboxilato terminal actúa como puente hacia el segundo ion Ni(II). La coordinación octaédrica sobre cada uno de los cationes Ni(II) se completa con dos moléculas de agua (Baker et al. 1983). Este complejo también ha sido investigado por espectroscopia vibracional (IR y Raman) y medias de susceptibilidad magnética (Bovi-Mitre et al. 2000) y su interesante estructura se presenta en la Fig. 6.

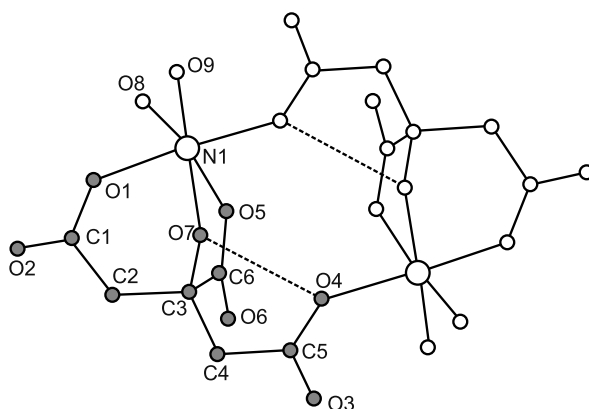


Fig. 6. Estructura esquemática del anión complejo dimérico de Ni(II)/citrato. De Baker et al. (1983).

Es interesante de mencionar que en el caso de la hiperacumuladora *Thlaspi goesingense*, el citrato fue encontrado conjuntamente con la histidina como ligandos del Ni(II) en las hojas (Krämer et al. 2000), mostrando una vez más la importancia de estos dos ligandos orgánicos en la acumulación de níquel.

Existen todavía muy pocos reportes concretos de la participación de otros ácidos orgánicos, además del ácido cítrico, en estos procesos de

hiperacumulación. Mencionaremos solo un par de ejemplos de entre los hasta ahora más claramente establecidos.

En el hiperacumulador de cadmio *Solanum nigrum* aparecen involucrados no sólo el ácido málico (Fig. 7), sino también los ácidos cítrico y acético (Sun et al. 2006). También en el caso de Zn(II), hiperacumulado por la especie *Arabidopsis halleri*, el metal se encuentra en las hojas y brotes coordinado a los ácidos málico y cítrico (Bidwell et al. 2002; Sarret et al. 2002).

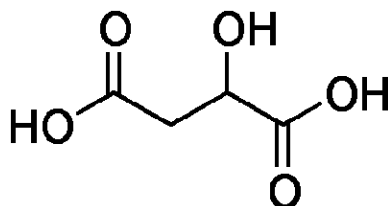


Fig. 7. Estructura esquemática del ácido málico.

Por otra parte, como ya se mencionara más arriba (Secc. 2.2) en la especie *Austromyrtus bidwillii*, que es una hiperacumuladora de Mn, se ha encontrado la presencia no sólo de ácido málico, sino también de los ácidos malónico, succínico y oxálico (Bidwell et al. 2002). También en el caso de la hiperacumuladora de Ni, *Alyssum bertolonii*, se ha determinado la presencia de los ácido málico y malónico, mientras que en *Thlaspi caerulescens*, una especie hiperacumuladora de Cd, Zn y Pb el ácido málico está presente junto al ácido cítrico (Bidwell et al. 2002).

Todavía no está claro de qué manera se produce la interacción de los cationes M(II) con el ácido málico. Estudios sintéticos han mostrado que el malato puede presentar diferentes modos de coordinación frente al Zn(II) (Zhang et al. 2009).

Otra molécula orgánica muy interesante, presente en plantas es la nicotianamina (Fig. 8), el precursor de los fitosideroforos y fuertemente relacionado al metabolismo del hierro (Baran 2013), Las constantes de estabilidad de los complejos M(II)/nicotianamina siguen el ordenamiento de la bien conocida serie de Irving-Williams, esto es: Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn (II), mientras que el complejo de Fe(III) muestra un valor mucho más elevado (Baran, 2013).

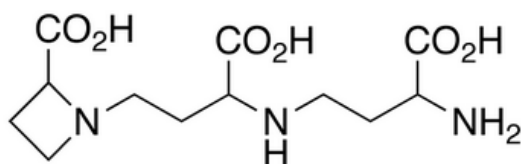


Fig. 8. Estructura esquemática de la nicotianamina.

En el caso del níquel, se ha demostrado que el incremento en la biosíntesis de esta molécula aumenta la tolerancia a este elemento por parte de las plantas (Kim et al. 2005). Por otra parte, se han identificado complejos de níquel con nicotianamina por medio de métodos cromatográficos y espectrometría de masas en la planta hiperacumuladora *Thlaspi caerulescens* (Vacchina et al. 2003). En otro estudio, también se demostró que en el caso de *Sebertia acuminata*, aparte del ya bien establecido complejo de citrato-niquelato (ver arriba) una pequeña fracción del níquel (~ 0.3%) es acomplejada por nocotianamina (Schaumlöffel et al. 2003).

También el fitato (*myo*-inositol hexaquisfosfato, Fig. 9), que primariamente es una molécula de acumulación de fósforo, parece estar involucrado en la complejación y acumulación de metales, en particular del Zn (Hayden y Cobbett 2007). Así, por ejemplo, se ha encontrado que en las raíces de *Arabidopsis halleri* y en las raíces y hojas de *Arabidopsis lyrata*, el Zn está acumulado ligado al fitato. También se ha demostrado que complejos de Mn y Zn con fitato parecen ser una forma transitoria de almacenamiento de estos dos metales en semillas en desarrollo, de diversas especies de *Arabidopsis* (Hayden y Cobbett 2007). Asimismo, ha sido demostrado, que durante la hiperacumulación de arsénico, las raíces de las plantas involucradas exudan concentraciones relativamente importantes de ácido fítico (Lu et al. 2004; Tu et al. 2017).

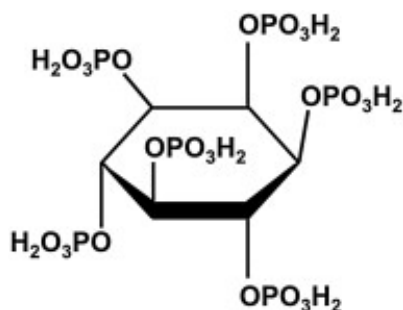


Fig. 9. Estructura esquemática del ácido fítico.

Por su parte, el glutatión (Fig. 10) es uno de los mayores antioxidantes celulares y es el tiol no-proteico más abundante, tanto en plantas como en animales, siendo también el precursor de las fitoquelatinas (Baran 2012).

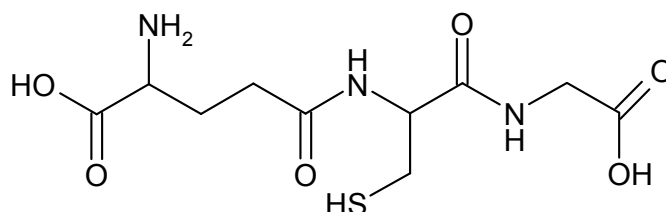


Fig. 10. Estructura esquemática del glutatión.

Si bien su rol específico durante los procesos de acumulación e hiperacumulación de metales todavía no está totalmente clarificado, es evidente que puede jugar un papel de protección contra el daño oxidativo que pueden producir algunos metales (Verbruggen 2009).

Las fitoquelatinas son péptidos pequeños, ricos en cisteína, que poseen claramente un papel importante en los procesos de detoxificación de las plantas (Callahan et al. 2006; Baran 2012). Su fórmula general se muestra en la Fig. 11 y el valor de n usualmente está entre 2 y 5 pero puede llegar ser tan alto como 11, existiendo también algunas variantes estructurales donde el residuo de glicina es sustituido por el de algún otro amino ácido (Baran 2012).

Las fitoquelatinas están siempre presentes en todas las plantas y su biosíntesis es incrementada ante la presencia de algunos metales, por ejemplo niveles elevados de zinc o cobre. Pero también la inducen otros metales como Ag, Cd, Hg y Pb (Callahan 2006; Baran 2012).

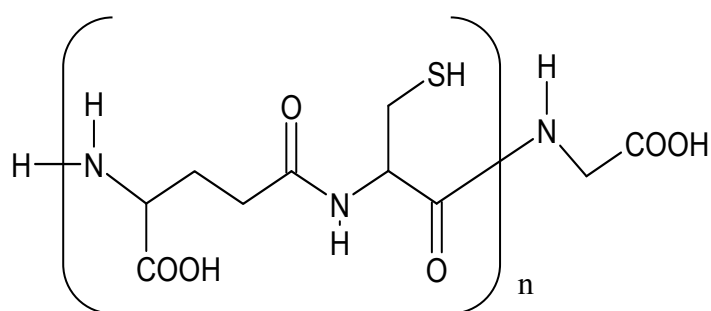


Fig. 11. Estructura general de las fitoquelatinas.

De todas maneras, hasta ahora no se ha logrado encontrar ninguna participación de las fitoquelatinas en los procesos de hiperacumulación (Baran 2012). Otras proteínas ricas en residuos de cisteína, son las metalotioneínas (PM ~ 10 kD) que están ampliamente difundidas en la naturaleza y se encuentran tanto en plantas, como en animales y en microorganismos y su función está claramente relacionada a mecanismos de protección y detoxificación (Lippard y Berg 1994; Baran 1995) pero, también en este caso, su posible papel en los mecanismos de hiperacumulación aún no está claro (Callahan et al. 2006).

Aparentemente, existe algún tipo de diferencias en los procesos de detoxificación que ocurren en las hiperacumuladoras, en contraste a lo que sucede con especies de plantas tolerantes pero no-acumuladoras, en cuanto al empleo de ligandos de alto peso molecular, como los recién comentados, en

particular las fitoquelatinas. Esto se debe probablemente a los elevados niveles de azufre requeridos y a los prohibitivos costos metabólicos que requeriría la síntesis masiva de estos quelantes. Sin embargo, parece ser que en las hiperacumuladoras se acentúa la biosíntesis del glutatión como molécula antioxidante clave, como estrategia para reforzar el sistema antioxidante celular y minimizar los riesgos generados por las especies reactivas de oxígeno (ROS), debido al estrés inducido por la acumulación de metales (Rascio y Navari-Izzo 2011).

7. ¿De qué manera las plantas hiperacumuladoras logran esta remarcable bioacumulación de metales ?

Esta es una pregunta sumamente interesante y compleja y todavía no claramente respondida. Evidentemente existe una concurrencia de factores que permiten lograr la hiperacumulación. Sin embargo, los investigadores han identificado varias características y aspectos que son importantes para comprender y justificar este fenómeno (Chaney et al. 1997):

1. La planta debe ser capaz de tolerar elevados niveles del elemento en las células de raíces y brotes y tener una elevada capacidad de captación. La hipertolerancia es la propiedad clave que hace posible la hiperacumulación. Se supone que esta tolerancia resulta de la compartimentación y quelación vacuolar (Vogeli-Lange y Wagner 1990; Chaney et al. 1997; Merlot et al. 2018).

2. La planta debe tener la capacidad de translocar un elemento desde las raíces hacia los brotes a velocidades elevadas. Normalmente, las concentraciones de Zn, Ni o Cd en las raíces son 10 o más veces mayores que las concentraciones en los brotes, pero en las hiperacumuladoras la concentración del metal en los brotes excede los niveles de las raíces (Vogel-Lange y Wagner 1990; Brown et al. 1995; Li et al. 1996; Chaney et al. 1997; Merlot et al. 2018).

3. Debe haber una rápida velocidad de captación para el elemento a los niveles que ocurren en las soluciones del suelo (Chaney et al. 1997).

8. Potenciales aplicaciones prácticas de plantas hiperacumuladoras

Aparte de su interés fisiológico y ecológico, en años recientes las plantas hiperacumuladoras han recibido considerable atención debido a la posibilidad de explotar su facilidad de acumulación para ciertas aplicaciones prácticas, en particular para el desarrollo de tecnologías de fitoremediación de suelos contaminados por metales pesados o para ser utilizadas para la extracción de

metales valiosos de suelos o sitios mineralizados (fitominería) (Rascio y Navari-Izzo 2011).

8.1. Fitoremediación

La fitoremediación se refiere a la utilización de plantas para transformar a contaminantes tóxicos que se encuentran en los suelos, en especies no tóxicas. A veces es llamada también bioremediación, remediación botánica o Remediación Verde. Las categorías de la fitoremediación incluyen la fitoextracción (uso de plantas para remover contaminantes de los suelos), la fitovolatilización (uso de plantas para transformar elementos del suelo en especies químicas volátiles), la rizofiltración (uso de raíces de plantas para eliminar contaminantes de flujos de agua) y fitoestabilización (uso de plantas para transformar metales del suelo en formas menos tóxicas, pero sin remover el metal del suelo) (Chaney et al. 1997; Pilon-Smits 2005).

A primera vista, y dado que los procesos biológicos son esencialmente dependientes de la energía solar, la fitoremediación sería desde el punto de vista económico mucho más redituables que los métodos ingenieriles clásicos como la excavación o el lavado de suelos o los tratamientos asociados a sistemas de bombeo (Pilon-Smits 2005).

Ante de avanzar un poco más en la discusión de estos procesos es conveniente aclarar algunos puntos centrales de los mismos. La eficiencia de un proceso de fitoextracción está determinado por dos factores clave: la producción de biomasa y el factor de bioconcentración del metal. Este último se define como la relación de la concentración metálica en el brote a la concentración del mismo metal en el suelo, y es una medida de la capacidad de la planta de capturar y transportar metales hacia sus brotes, que son las partes habitualmente cosechadas. Con pocas excepciones la gran mayoría de las plantas tienen factores de bioconcentración para metales o metaloides menores de 1. Para estas plantas la fitoextracción resulta imposible (McGrath y Zhao 2003). Y, en este contexto, se hace evidente que las plantas hiperacumuladoras serían excelentes candidatas para ser empleadas en estos procesos de remediación.

Sin embargo, las hiperacumuladoras también muestran un potencial limitado para la fitoremediación debido a que la mayoría de ellas son metal selectivas, no se conocen especies de este tipo para todos los elementos contaminantes de interés, usualmente sólo se los puede utilizar en sus hábitats naturales y, ante todo, tienen generalmente una baja biomasa. Usualmente, muestran también crecimientos muy lentos (Rascio y Navari-Izzo 2011).

Sin embargo hay algunas experiencias y resultados interesantes con varias de estas plantas que aparecen como promisorias para seguir explorando sus capacidades. Se sabe que varias especies de *Thlaspi* son capaces de hiperacumular más de un metal (Rascio y Navari-Izzo 2011). Experiencias con *T. caerulescens* han demostrado su potencialidad para remover Cd de suelos contaminados con bajos niveles de Cd (Robinson et al. 1998). Por su parte el helecho *Pteris vittata* que, en condiciones climáticas favorables, produce una biomasa relativamente importante, y es un buen hiperacumulador de arsénico, es capaz de acumular 22 g As/Kg de helecho seco, con un factor de bioconcentración de 87 (Ma et al. 2001; McGrath y Zhao 2003; Rascio y Navari-Izzo 2011).

Otra especie interesante, con potencial para ser utilizada en procesos de fitoremediación es la *Phytolacca acinosa*, una planta que crece muy rápidamente y tiene una biomasa importante. La misma puede acumular 19,3 g de Mn por Kg de masa seca, cuando crece en suelos ricos en manganeso (Rascio y Navari-Izzo 2011).

También se ha examinado la eficiencia del *Allysum serpyllifolium* (subespecie *lusitanicum*) para su empleo en la fitoextracción de suelos contaminados por polimetales. Esta planta puede crecer en suelos contaminados por Zn, Pb, Cu y Cr y los resultados de esos estudios sugieren que esta especie puede ser adecuada para el tratamiento de este tipo de suelos, siempre y cuando las concentraciones de cobre se mantengan debajo de los niveles fitotóxicos (Kidd y Monterroso 2005; Rascio y Navari-Izzo 2011).

Aunque el plomo permanece relativamente inmóvil en los suelos y su velocidad de extracción generalmente es baja, limitada por problemas de solubilidad y difusión hacia las raíces, el alforfón común (o trigo sarraceno) (*Fagopyrum esculentum*) que es una especie hiperacumuladora de Pb con elevada biomasa, puede llegar a acumular hasta 4,2 mg de plomo por gramo de masa seca de la planta (Kidd y Monterroso 2005). También se encontró que cuando se aplica al suelo la sal trisódica del agente quelante biodegradable ácido metilglicindiacético (MGDA, Fig. 12) la concentración de Pb en los brotes aumenta unas cinco veces. Estos resultados indican que esta planta puede ser considerada como un potencial fitoremediador de suelos contaminados por Pb (Tamura et al. 2005).

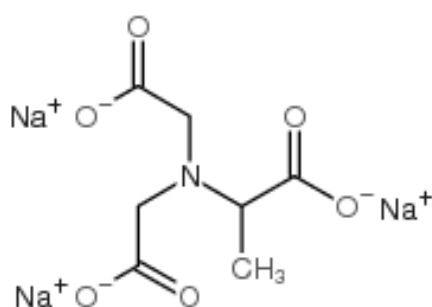


Fig. 12. Sal trisódica del ácido metilglicindiacético (MGDA).

Estos resultados llevan directamente a la discusión de otro aspecto interesante de estas metodologías y es la llamada fitoextracción asistida por agentes quelantes (Salt et al. 1996). En estos casos, cuando la planta extractora está creciendo y un tiempo antes de su cosecha (pueden ser días o semanas, según la planta y el metal a extraer) se agrega al suelo una cierta concentración de agente quelante tal como EDTA o ácido cítrico, que suelen aumentar notablemente la solubilidad del metal y facilitar su hiperacumulación (Salt et al. 1996; McGrath y Zhao 2003). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el agregado de estos agentes quelantes sintéticos aumenta notablemente el riesgo de dispersión metálica hacia los acuíferos subterráneos. Estos riesgos limitan claramente el uso de quelantes, los que deberían solamente ser utilizados cuando se puede monitorear convenientemente el contenido metálico de los suelos y mantener un estricto control hidrológico sobre ellos (McGrath y Zhao 2003).

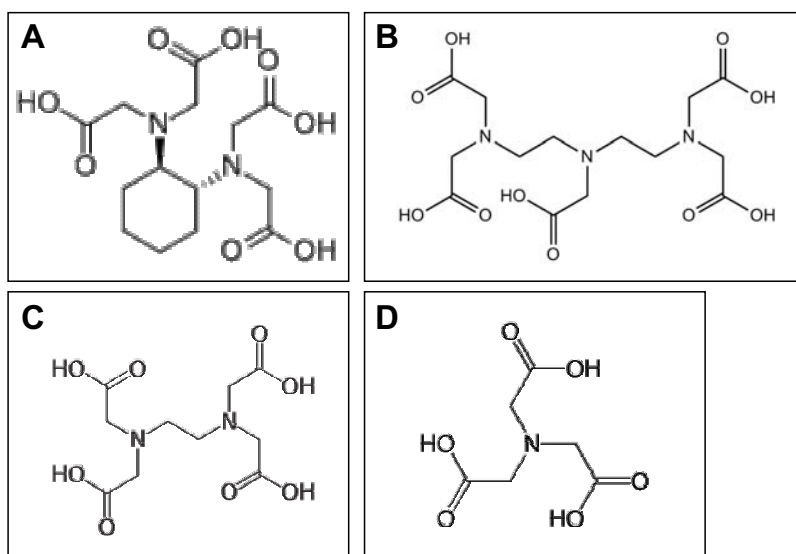


Fig. 13. Algunos agentes utilizados en la fitoextracción asistida por quelantes. A: Ácido *trans*-1,2 ciclohexilene-dinitro-tetraacético (CDTA). B: Ácido dietilentriamino-pentaacético (DTPA). C: Ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA). D: Ácido nitrilo-triacético (NTA).

Además del EDTA, se han hecho ensayos con algunos otros agentes quelantes multidentados, con variado éxito y para la extracción de diferentes metales (Anderson 2000; Salt et al. 1996; Alkorta et al. 2004; Rascio y Navari-Izzo 2011) (ver Fig. 13).

Un novedoso enfoque biotecnológico para aumentar el potencial de la fitoextracción de metales, es la de mejorar la rapidez de crecimiento de hiperacumuladoras o por transferencia de genes de especies hiperacumuladoras a especies de elevada biomasa. Algunas de estas nuevas plantas transgénicas ya han mostrado excelentes resultados en diversos estudios de campo, en suelos contaminados por diferentes metales (Rascio y Navari-Izzo 2011).

Obviamente, todos estos procesos de remediación suelen ser sumamente lentos y se necesita generalmente de un tiempo prolongado y una sucesión de sembradíos y cosechas de plantas para ir disminuyendo la contaminación. De todas maneras, la metodología es de gran interés actual y está en pleno desarrollo, y en muchos lugares del mundo hay importantes grupos de investigación abocados a su mejoramiento y al pleno aprovechamiento de la misma.

8.2. Fitominería

La fitominería es la producción de una “cosecha” de un metal por crecimiento de plantas de elevada biomasa y capaces de acumular altas concentraciones de ese metal. Algunas de esas plantas son hiperacumuladoras naturales y en otras, se puede inducir esa propiedad. Experimentos pioneros en este campo conducen a ubicar a estos procesos como una alternativa “verde” a las prácticas habituales de minería a cielo abierto, que suelen ser nocivas para el medio ambiente. La fitominería, para todo un variado grupo de metales aparece como una posibilidad real, con el potencial adicional de la explotación de depósitos metalíferos cuya explotación minera resulta antieconómica, utilizando las metodologías convencionales (Brooks et 1998; Sheoran et al. 2009; Chaney et al. 2018).

Los primeros ensayos científicos de campo con esta tecnología se realizaron a mediados de los '90 en U.S. Bureau of Mines (Reno, Nevada) utilizando una arboleda natural de la especie *Streptanthus polygaloides*, que es una conocida hiperacumuladora de níquel. El suelo de la región de estudio tenía un 0,35% de Ni, claramente por debajo de la concentración económicamente viable para una explotación minera convencional. Al final de este estudio se calculó que, trabajando bajo ciertas condiciones óptimas, se podía obtener una ganancia neta de U\$S 513 por cada hectárea trabajada (Brooks et al. 1998).

Este primer ensayo fue seguido por algunos otros, en diferentes lugares del Mundo. Así, en los suelos serpentínicos de Toscana (Italia), ricos en Mg, Ni y Cr se lograron recuperar cantidades interesantes de Ni (72Kg/ha) utilizando a la hiperacumuladora *Alyssum bertolonii* y fertilizando el suelo para incrementar la biomasa. Resultados aún mejores se obtuvieron en Sudáfrica trabajando con otra hiperacumuladora de Ni, *Berkheya codii* (Brooks et al. 1998).

Estos primeros resultados, muy promisorios, alentaron a seguir explorando esta tecnología para encontrar nuevas especies de plantas aptas para la extracción de otros metales diferentes al níquel.

En la Tabla 2 se muestran ejemplos de hiperacumuladoras específicas, adecuadas para ser utilizadas en la fitominería de diferentes metales (Brooks et al. 1998; Sheoran et al. 2009). Es esperable que las especies hiperacumuladoras puedan realmente ser utilizadas para estos propósitos y, en particular, desde el punto de vista económico se presentan como especialmente adecuadas para la recuperación de los elementos talio, cobalto, uranio y níquel. Para elementos menos valiosos (p.ej. Sn o Pb) la fitominería probablemente pueda ser descartada como una opción válida. También debería seguirse explorando esta tecnología para la extracción de elementos más valiosos como oro, platino o paladio. En estos casos, se debería recurrir a la llamada hiperacumulación inducida o fitoextracción asistida por agentes quelantes, y sólo para estos metales el elevado costo de algunos de esos quelantes se compensaría fácilmente por el precio de los metales recuperados (Brooks et al. 1998).

En lo que sigue haremos algunos breves comentarios sobre la fitominería de algunos elementos en particular, para conocer algunos detalles y aspectos adicionales relacionados a la extracción de cada uno de ellos.

Tabla 2. Plantas hiperacumuladoras específicas que podrían ser utilizadas en fitominería. Las concentraciones indican los mayores valores medios elementales ($\mu\text{g/g}$ masa seca); los valores entre paréntesis son los equivalentes para plantas no-acumuladoras. La biomasa está en toneladas por hectárea por año. De: Brooks et al. (1998) y Sheoran et al. (2009). * De: Harris y Bali (2008)

Elemento	Especie	Concentración	Biomasa
Cadmio	<i>Thlaspi caerulescens</i>	3.000 (1)	4
Cobalto	<i>Hausmaniastrum robertii</i>	10.200 (1)	4
Cobre	<i>Hausmaniastrum katangense</i>	8.356 (1)	5
Plomo	<i>Thlaspi rotundifolium</i>	8.200 (5)	4
Manganeso	<i>Macadamia neurophylla</i>	55.000 (400)	30
Níquel	<i>Alyssum bertolonii</i>	13.400 (2)	9
Níquel	<i>Berkheya codii</i>	17.000 (2)	18
Oro	<i>Brassica juncea</i>	10 (0,001)	20
Plata*	<i>Brassica juncea</i>	---	--
Selenio	<i>Astragalus pattersoni</i>	6.000 (1)	5
Talio	<i>Iberis intermdia</i>	3.070 (1)	8
Uranio	<i>Atriplex confertifolia</i>	100 (0,5)	10
Zinc	<i>Thlaspi calaminare</i>	10.000 (100)	4

8.2.1. Fitominería de talio

La creciente demanda por este elemento, y su relativamente escasa abundancia en la naturaleza, han transformado al talio en un metal prácticamente precioso desde el punto de vista económico. Se trata de un elemento sumamente tóxico, que a pesar de ello es fuertemente acumulado por diversas especies de plantas. Y esta propiedad, evidentemente puede ser utilizada para la recuperación del metal. Por otro lado, varias de estas plantas muestran coeficientes de bioacumulación relativamente elevados, lo que las hacen sumamente apropiadas para esta tecnología (Robinson y Anderson 2018).

A fines del siglo pasado se descubrió una importante hiperacumulación de talio por parte de las especies *Iberis intermedia* y *Biscutella laevigata* que crecen sobre depósitos minerales de Pb/Zn en una región cercana a Montpellier (Francia). Se encontró que *Iberis* puede acumular hasta 4.000 $\mu\text{g/g}$ de Tl (medido sobre la planta entera seca) y con una biomasa de 10 ton/ha y *Biscutella* por encima de los 14.000 $\mu\text{g/g}$ y una biomasa de 4 ton/ha. Resultados similares fueron obtenidos, con las mismas plantas, estudiadas en Nueva Zelanda y ambos estudios muestran que ambas plantas podrían ser potencialmente adecuadas para la aplicación comercial de esta metodología de extracción (Sheoran et al. 2009).

8.2.2. Fitominería de níquel

Ya se han mencionado más arriba los trabajos pioneros utilizando a las especies *Streptanthus polygaloides*, *Alyssum bertolonii* y *Berkheya codii*. A estos primeros trabajos podemos agregar los estudios realizados en Australia, con la especie *Hybanthus floribundus*, que llega a hiperacumular hasta 1.600 µg/g (medidos en las hojas secas de la planta), que es más del doble de los contenidos de Ni en el suelo (Anderson 2000; Sheoran et al. 2009).

Otras especies hiperacumuladoras de Ni estudiadas más recientemente, incluyen a *Alyssum murale* y *Alyssum corsicum*, capaces de acumular hasta 22.000 µg/g de Ni y que además poseen una elevada biomasa (del orden de 20 ton/ha) (Brooks et al. 1998).

Un aspecto muy interesante de comentar aquí es que la compañía minera Anglo-American Platinum Corporation (Amplats), que opera en Rustenberg (Sudáfrica) que realiza procesos de recuperación y refinado de diversos metales, encontró importante contaminación con níquel en la zona de operaciones y lanzó un proyecto para la utilización de la planta *B. codii* para la fitoremediación del área. La biomasa de la planta fue colectada e incinerada y el bio-mineral fue luego fundido. El metal crudo fue refinado y moldeado en forma de pequeños lingotes, conteniendo predominantemente níquel. Esta fue la primera demostración, a nivel mundial, de que el metal recuperado a través de una hiperacumuladora puede ser efectivamente obtenido en forma relativamente pura (Sheoran et al. 2009).

8.2.3. Fitominería de cobalto

Ya se mencionó arriba, que el cobalto y el cobre muchas veces se acumulan conjuntamente en diversas plantas, pero también se han encontrado plantas que hiperacumulan cobalto conjuntamente con níquel (Sheoran et al. 2009). En el caso de *Berkheya codii* se encontró que el cobalto se acumula fácilmente con o sin la simultánea presencia de níquel, pero la captación de este último metal es inhibida por la presencia de una concentración igual de cobalto. Además, el cobalto parece ser fitotóxico para esta planta, con el aumento de su concentración, y decrece notablemente la producción de biomasa (Keeling et al. 2003).

Un ejemplo interesante se encontró en la recientemente descubierta especie *Glochidion cf. sericeum*, que es una planta mediana que alcanza los 5-8 m de altura, con un tronco de unos 12 cm de diámetro y que hasta el presente ha sido descrita en una sola localidad de Malasia (Serenisim, en la parte norte del Parque Kinabalu, en Sabah). Esta planta puede acumular simultáneamente Ni y Co en una cantidad del orden de 1.500 µg/g en las hojas, y en una relación Ni : Co = ~1, comparada con otras plantas

hiperacumuladoras de Ni donde esta relación Ni : Co = ~ 475 (van der Ent et al. 2018a). En esta planta el Ni parece estar complejado por citrato como ligando principal mientras que el Co aparentemente está coordinado a malato (van der Ent et al. 2018a).

Como ya se mencionara también anteriormente, la especie *Haumaniastrum robertii* es hasta ahora la mayor hiperacumuladora de cobalto conocida, aunque acumula también cobre en forma simultánea. De todas maneras, la acumulación de Co supera en más de 10 veces a la de Cu (van der Ent et al. 2019).

8.2.4. Fitominería de selenio

Las especies *Stranleya pinnata*, *Astragalus bisculcatus* y *Cardamine hupingshanensi* son capaces de extraer grandes cantidades de selenio de suelos y además las dos primeras muestran un elevado factor de bioconcentración (> 100, para ambas) y por lo tanto han sido sugeridas como potencialmente útiles para la extracción de este elemento (Zambrano et al. 2018). La primera de ellas, miembro perenne de la familia Brassicaceae, crece en la zona oeste de Norteamérica, alcanza alturas de hasta 1,5 m con un diámetro de unos 2 m y por lo tanto posee una elevada biomasa, pudiendo llegar a acumular entre 2000 y 5000 µg/g de Se (Zambrano et al. 2018). Las hojas llegan a acumular hasta 3.500 µg/g de Se en la primavera y el contenido de Se baja considerablemente en las hojas viejas, durante el otoño (Zambrano et al. 2018).

Por su parte, *A. bisculcatus*, un miembro de la familia Fabaceae, es también una planta nativa de Norteamérica, pero posee una biomasa bastante menor que *S. pinnata*, sin embargo es un fuerte hiperacumulador, llegando a acumular hasta 10.000 µg/g de Se en sus hojas jóvenes y muestra también variaciones estacionales importantes (Zambrano et al. 2018).

Estudios de especiación mostraron que la forma predominante de selenio orgánico en las hojas jóvenes, tanto en *S. pinnata* como en *A. Bisculcatus* es la metilselenocisteína, mientras que en *C. hupingshaneni* predomina la selenocistina (Zambrano et al. 2018). Esta última especie, fue recientemente descubierta en Enshi, en el oeste de Hubei, China y es capaz de acumular más de 1900 µg/g de Se en sus brotes (Zambrano et al. 2018).

8.2.5. Fitominería del oro

Este metal aparece como un buen candidato a ser recuperado por metodologías de fitominería, dada su baja concentración en muchos suelos. Las plantas habitualmente no acumulan oro, así que el metal debe ser

solubilizado de alguna manera para que su captación pueda tener lugar (Sheoran et al. 2009; Robinson y Anderson 2018).

Los primeros resultados obtenidos en estudios de campo por Anderson *et al.* a fines del siglo pasado, utilizando la llamada mostaza de India (*Brassica juncea*), una planta de rápido crecimiento y gran biomasa, y empleando tiocianato de amonio para inducir la hiperacumulación, fueron bastante prometedores (Anderson et al. 1998; Brooks et al. 1998), obteniéndose en diferentes experimentos entre 9 y 19 $\mu\text{g/g}$ de Au (referidos a la planta seca) (Anderson et al. 1998).

En otros experimentos de campo realizados posteriormente, en colaboración con la Compañía Vale do Rio Doce en la mina Fazenda Brasileira (Bahia), y trabajando otra vez con *Brassica juncea* y también con *Zea mays*, Anderson y colaboradores lograron demostrar una excelente capacidad de hiperacumulación para la primera especie, en este caso, utilizando cianuro de sodio como agente inductor, llegando a obtener una concentración de oro del orden de 39 $\mu\text{g/g}$ de Au (Keeling et al. 2003; Anderson et al. 2005). En conclusión, este y otros trabajos permiten predecir que si se logra recuperar 1 Kg de oro por hectárea de planta sembrada, la operación resulta económicamente viable, siempre y cuando el contenido de oro del suelo sea al menos de 2 g/ton (Anderson et al. 2005).

Hasta el presente, se han realizado experiencias de laboratorio y de campo con más de veinte especies de plantas, encontrándose que las seis especies más adecuadas para ser utilizadas en la fitominería del oro serían las siguientes: *Kalanchoe serrata*, *Brassica juncea*, *Chilopsis linearis*, *Brassica campestris*, *Heliantus annuus* y *Bothriochloa macra* (Wilson-Corral et al. 2012).

9. Algunos comentarios finales sobre fitoremediación y fitominería

Los análisis precedentes muestran claramente el potencial que el empleo de plantas hiperacumuladoras posee para encarar nuevas tecnologías para la remediación de suelos contaminados o para la extracción y recuperación de diversos metales. La selección de las plantas más adecuadas para estos fines debe hacerse teniendo en cuenta las características del entorno geográfico donde se aplicarán. Es evidente, que muchas plantas captan metales que se encuentran en solución, siempre que las condiciones geoquímicas sean las adecuadas. La mejor elección será una especie, tanto nativa como exótica, que sea resistente, que tolere condiciones extremas de temperatura, estrés hídrico, acidez y salinidad. Además, debería tener una elevada biomasa y mostrar un crecimiento muy rápido (Anderson 2000; Chaney et al. 2018).

Por otra parte, el área a ser utilizada para el trabajo debería ser inicialmente acondicionada convenientemente de manera tal de obtener las condiciones geoquímicas adecuadas que favorezcan el desarrollo de la planta y faciliten la fitoextracción. Recién después de esta adecuación debería iniciarse la plantación o deposición de semillas en la zona. Luego, se debería comenzar con la irrigación del área, con el agregado o no, de fertilizantes y/o reactivos inductores. Una vez terminado el proceso de hiperacumulación, las plantas son cosechadas e incineradas y el metal puede ser finalmente recuperado (Anderson 2000; Chaney et al. 2018).

Este último aspecto, la recuperación del metal, está adquiriendo también creciente atención durante los últimos años ya que deben encontrarse opciones adecuadas a las características únicas de la biomasa de las plantas acumuladores. En este contexto, debe determinarse la mejor manera de extraer el metal de interés de la planta que lo acumuló y luego recurrir a los procesos piro- o hidro-metalúrgicos adecuados para su refinado (Simonnet et al. 2018).

Desde el punto de vista económico, estas operaciones dependen de varios factores, tales como el contenido de metal en el suelo y en la planta, la producción de biomasa anual y la posibilidad de recuperar parte de inversión a través de la energía generada en la combustión de la biomasa. Y, en el caso de la fitominería la ecuación final estará fuertemente dominada por el valor mundial del metal a recuperar (Sheoran et al. 2009; Rascio y Navari-Izzo 2011).

Una gran parte de las investigaciones realizadas hasta el presente sobre estas temáticas fueron desarrolladas a escala de laboratorio y en condiciones de trabajo relativamente controladas, por períodos breves de tiempo. Es obvio que para poder avanzar en el uso de estas tecnologías serán necesarios mayores trabajos en condiciones de campo y a escala comercial. Asimismo, es importante abordar las mismas en forma multidisciplinaria, combinando biología vegetal, ingeniería genética, ingeniería ambiental, química de suelos y microbiología (Sheoran et al. 2009; Rascio y Navari-Izzo 2011). Recientemente, diversos autores han acuñado el nuevo término *Agrominería* para reflejar la entera cadena de procesos de la producción de metales de valor económico, a partir del cultivo de plantas en entornos metalíferos (van der Ent et al. 2018b).

Finalmente, vale la pena remarcar que a pesar de los muy prometedores resultados obtenidos a partir de algunos de los estudios de campo ya realizados, hasta el presente no se han reportado todavía operaciones de fitominería comercialmente exitosas, realizadas de manera continuada (Rascio y Navaro-Izzi 2011). Hasta ahora, el único emprendimiento comercial claramente establecido parece ser la extracción de níquel, en Albania, mediante la utilización del *Allysum murale* (Bani et al. 2007), así como el

inicio de tareas similares en Malasia utilizando *Phyllanthus securinegioides* (Chaney et al. 2018). Y lo mismo parece suceder hasta ahora con la fitoremediación, cuya aplicación continuada es todavía relativamente limitada (Sharma y Pandey 2014). Pero evidentemente, es una cuestión de tiempo y de nuevos esfuerzos multidisciplinarios, convenientemente organizados y combinados, para que estas tecnologías puedan ser debidamente aprovechadas (Rascio y Navaro-Izzi 2011; Chaney et al. 2018).

Referencias

- Alkorta I, Hernández-Allica J, Becerril JM, Amezcua I, Albiza I, Onaindia M, Garbisu C (2004) Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3:55-70.
- Anderson CWN (2000) Practical aspects of phytoremediation. PhD Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zealand.
- Anderson CWN, Brooks RR, Stewart RR, Simcock R (1998) Gold uptake by plants. *Gold Bulletin*, 32:48-52.
- Anderson C, Moreno F, Meech J (2005) A field demonstration of gold phytoextraction technology. *Minerals Engineering*, 18:385-392.
- Baker AJM (1981) Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3:643-654.
- Baker EM, Baker HM, Anderson BF, Reeves RD (1983) Chelation of nickel(II) by citrate. The crystal structure of a nickel-citrate complex $K_2[Ni(C_6H_5O_7(H_2O)_2)] \cdot 4H_2O$. *Inorganica Chimica Acta*, 78: 281-285.
- Balafrej H, Bogusz D, Triqui ZEA, Guedira A, Bendaou N, Smouni A, Fahr M (2020). Zinc hyperaccumulation in plants: A review. *Plants*, 9:562.
- Bani A, Echevarría G, Sulce S, Morel JL, Mullai A (2007) In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant and Soil*, 293:79-89.
- Bani A, Pavlova D, Echevarría G, Mullaj A, Reeves RD, Morel JL, Sulce S (2010) Nickel hyperaccumulation by the species *Alyssum* and *Thlaspi* (Brassicaceae) from the ultramafic soils of the Balkans. *Botanica Serbica*, 34:3-14.
- Baran EJ (1995) *Química bioinorgánica*, McGraw Hill Interamericana de España S.A., Madrid.
- Baran EJ (2012) Phytochelatins: Natural chelating agents involved in plant protection. En: Hemantaranjan H. (ed.) *Advances in plant physiology*, vol. 13. Scientific Publishers, Jodhpur, pp. 389-414.
- Baran EJ (2013) Phytosiderophores and related systems: metal uptake by plants. En: Hemantaranjan H. (ed.) *Advances in plant physiology*, vol. 14. Scientific Publishers, Jodhpur, pp. 1-27.
- Berazaín-Iturralde R (1999) Estudios en plantas acumuladoras e hiperacumuladoras de níquel en las serpentinadas del Caribe. *Revista del Jardín Botánico Nacional (Cuba)*, 20:17-30.
- Bidwell SD, Woodrow IE, Batianoff GN, Sommer-Knudsen J (2002) Hiperaccumulation of manganese in the rainforest tree *Austromyrtus bidwillii* (Myrtaceae) from Queensland, Australia. *Functional Plant Biology*, 29:899-905.
- Bovi Mitre MG, Wierna NR, Wagner CC, Baran EJ (2000) Spectroscopic and magnetic properties of a Ni(II) complex with citric acid. *Biological Trace Element Research*, 76:183-190.
- Brooks RR (1977) Copper and cobalt uptake by *Haumaniastrum* species. *Plant and Soil*, 48:541-544.
- Brooks RR, Lee J, Reeves RD, Jaffré T (1977) Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, 7:49-57.
- Brooks RR, Morrison RS, Reeves RD, Dudley TR, Akam Y (1979) Hyperaccumulation of nickel by *Alyssum Linnaeus* (Cruciferae). *Proceedings of the Royal Society B*, 203:387-403.
- Brooks RR (1994) Plants that hyperaccumulate heavy metals. En: Farago ME (ed.) *Plants and the chemical elements*. Verlag Chemie, Weinheim, pp. 87-115.
- Brooks RR, Chambers MF, Nicks LJ, Robinson BH (1998) Phytomining. *Trends in Plant Science*, 3:359-362.
- Brown SL, Caghaney RL, Angle SJ, Baker AJM (1995) Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown in nutrient solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 59:125-133.

- Callahan DL, Baker AJM, Kolev SD, Wedd AG (2006) Metal ion ligands in hyperaccumulating plants. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 11:2-12.
- Chaney RL, Malikz, Li YM, Brown SL, Brewer EP, Angle JS, Baker AJM (1997). Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 8:279-284.
- Chaney RL, Baker AJM, Morel JL (2018) The long road to developing agromining/phytomining. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) *Agromining: Farming for metals*, Springer, New York, pp. 1-17.
- Fernando DR, Woodrow IE, Jaffré T, Dumontet V, Marshal AT, Baker AJM (2008) Foliar manganese accumulation by *Maytenus founieri* (Celastraceae) in its native Caledonian habitats: populational variation and localization by X-ray microanalysis. *New Phytologist*, 177:178-185.
- Fraser KA, Harding MM (1967) The crystal and molecular structure of bis(histidinato)nickel(II) monohydrate. *Journal of the Chemical Society*, A1967:415-420.
- Freeman JL, Zhang LH, Marcus MA, Fakra S, McGrath SP, Pilon-Smits EHA (2006) Spatial imaging, speciation, and quantification of selenium in the hyperaccumulator plants *Astragalus bisulcatus* and *Stanleya pinnata*. *Plant Physiology*, 142:124-134.
- Fu JW, Liu X, Han YH, Mei H, Cao Y, de Oliveira L, Liu Y, Rathinasabapathi B, Cheng Y, Ma LQ (2017). Arsenic-hyperaccumulator *Pteris vittata* efficiently solubilized phosphate rock to sustain plant growth and As uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 330:68-75.
- Galeas ML, Zhang LH, Freeman JL, Wegner M, Pilon-Smits EHA (2007) Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related non-accumulators. *New Phytologist*, 173:517- 525.
- Ginocchio R, Baker AJM (2004) Metallophytes in Latin America: a remarkable biological and genetic resource scarcely known and studied in the region. *Revista Chilena de Historia Natural*, 77:185-194.
- Harris AT, Bali R (2008) On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants. *Journal of Nanoparticle Research*, 10:691-695.
- Haydon MJ, Cobbett CS (2007) Transporters of ligands for essential metal ions in plants. *New Phytologist*, 174:499-506.
- Jaffré T, Brooks RR, Lee J, Reeves RD (1976) *Sebertia acuminata*: A hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science*, 193:579-580.
- Jaffré T, Reeves RD, Baker AJM, Shat H, van der Ent A (2018) The discovery of nickel hyperaccumulation in the New Caledonian *Pycnanandra acuminata* 40 years on: an introduction to a virtual issue. *New Phytologist*, 218:397-400.
- Kabata-Pendias A (2011) Trace elements in soils and plants, 4th.Edit., CRC-Press, Boca Raton (USA).
- Keeling SM, Stewart RB, Anderson RB, Robinson BH (2003) Nickel and cobalt phytoextraction by the hyperaccumulator *Berkheya coddii*: Implications for polymetallic phytomining and phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 5:235-244.
- Kidd PS, Monterroso C (2005) Metal extraction by *Alyssum serpyllifolium* ssp. *lusitanicum* on mine-spoil soils from Spain. *Science of the Total Environment*, 226:1-11.
- Kim S, Takahashi H, Higuchi K, Tsunoda K, Nakanishi H, Yoshimura E, Mori S, Nishizawa NK (2005) Increased nicotianamide biosynthesis confers enhanced tolerance of high levels of metals, in particular nickel, to plants. *Plant & Cell Physiology*, 46:1809-1818.
- Krämer U, Cotter-Howells JD, Charnock JM, Baker AJM, Smith JAC (1996). Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature*, 379:635- 638.
- Krämer U, Pickering IJ, Prince RC, Raskin I, Salt DE (2000) Subcellular localization and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species. *Plant Physiology*, 122:1343-1354.
- Krämer U (2010) Metal Hyperaccumulation in Plants. *Annual Review of Plant Biology*, 61:517-534.
- LaCoste C, Robinson BH, Brooks RR, Anderson C, Chiarucci A, Leblanc M (1999) The phytoremediation potential of thallium-contaminated soils using *Iberis* and *Biscutella* species. *International Journal of Phytoremediation*, 1:327-338.
- Lai Y, Wang Q, Yang L, Huang B (2006). Subcellular distribution of rare earth elements and characterization of their binding species in a newly discovered hyperaccumulator *Pronophrum simplex*. *Talanta*, 70:26-31.
- Lee J, Reeves RD, Brooks RR, Jaffré T (1977) Isolation and identification of a citrate-complex of nickel from nickel-accumulating plants. *Phytochemistry*, 16:1503-1505.
- Lee J, Reeves RD, Brooks RR, Jaffré T (1978) The relation between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants. *Phytochemistry*, 17:1033-1035.
- Li YM, Chaney RL, Angle JS, Chen KY, Kerschner BA, Baker AJM (1996) Genotypical differences in zinc and cadmium hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens*. *Agronomic Abstracts*, 1996:27.
- Lippard SJ, Berg JM (1994) Principles of bioinorganic chemistry. University Science Books, Mill Valley (USA).

- Liu C, Yuan M, Liu WS, Guo MN, Huot H, Tang YT, Laubie B, Simonnot MO, Morel JL, Qiu RL (2018) Element Case Studies: Rare Earth Elements. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) Agromining: Farming for metals, Springer, New York (USA), pp. 297-308.
- Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley ED (2001) A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409:579.
- McGrath SP, Zhao FJ (2003) Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 14:277-282.
- Malaisse F, Grégoire J, Brooks RR, Morrison RS, Reeves RD (1978) *Aeolanthus biformifolius* De Wild: A hyperaccumulator of copper from Zaire. *Science*, 199:887-888.
- Martell AE, Smith RM (eds.) (1974) *Critical Stability Constants*. Plenums Press, New York (USA), pp. 1-604.
- Merlot S, Sánchez García de la Torre V, Hanikenne M (2018) Physiology and molecular biology of trace element hyperaccumulation. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) *Agromining: Farming for metals*, Springer, New York (USA), pp. 93-116.
- Mesjasz-Przybyłowicz J, Nakonieczny M, Migula P, Agustiniak M, Tarnawska M, Reimold WU, Koeberl C, Przybyłowicz W, Głowacka E (2004). Uptake of cadmium, lead, nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii*. *Acta Biologica Cracoviensia, Series Botanica*, 46:75-85.
- Perrier N, Colin F, Jaffré T, Ambrosi JP, Rose J, Bottero JY (2004) Nickel speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia. *Comptes Rendus Geoscience*, 336:567-577.
- Pilon-Smits E (2005) Phytoremediation. *Annual Reviews in Plant Biology*, 56:15-39.
- Rascio N, Navari-Izzo F (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, 180: 169-181.
- Reeves RD, Brooks RR, Press JR (1980) Nickel accumulation by species of *Peltaria* Jacq. (Cruciferae). *Taxon*, 29:629-633.
- Reeves RD, Brooks RR (1983) Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of Central Europe. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 31:277-285.
- Reeves RD, Baker AJM (1984) Studies on metal uptake by plant from serpentine and non-serpentine populations of *Thlaspi Goesingense* Hálácsy (Crycuferae). *New Phytologist*, 98:191-204.
- Reeves RD, Baker AJM, Borhidi A, Berazain R (1996) Nickel-accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba. *New Phytologist*, 133:217-224.
- Reeves RD, Baker AJM, Borhidi A, Berazain R (1999) Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Annals of Botany*, 83:29-38.
- Reeves RD, Schwarz C, Morel JL, Edmonston J (2001). Distribution and metal- accumulating behavior of *Thlaspi caerulescens* and associated metallophytes in France. *International Journal of Phytoremediation*, 3:145-172.
- Reeves RD, Baker AJM, Becquer T, Echevarría G, Miranda ZJG (2007) The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state, Brazil. *Plant and Soil*, 293:107-119.
- Reeves RD, Baker AJM, Jaffré T, Erskine PD, Echevarria G, van der Ent A (2018) A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *New Phytologist*, 218:407-411.
- Robinson B, Anderson C (2018) Element case studies: Thallium and noble metals. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) *Agromining: Farming for metals*. Springer, New York (USA), pp. 253-261.
- Robinson BH, Leblanc N, Petir D, Brooks RR, Kirkman JH, Gregg PEH (1998) The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil*, 203:47-56.
- Römheld V (1991) The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: An ecological approach. *Plant and Soil*, 130:127-134.
- Sagner S, Kneer R, Wanner G, Cosson JP, Deus-Neumann B, Zenk MH (1998) Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*. *Phytochemistry*, 47:339-347.
- Salt DE, Smith RD, Raskin I (1996) Phytoremediation. *Annual Review in Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49:643-668.
- Sarret G, Saumitou-Laprade P, Bert V, Poux O, Hazemann JL, Traverse A, Marcus MA, Manceau A (2002) Forms of zinc accumulation in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiology*, 130:1815-1826.
- Schaumlöffel D, Ouerdane L, Bouyssiére B, Lobinski R (2003) Speciation analysis of nickel in the latex of a hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* by HPLC and CZE with ICP MS and electrospray MS-Ms detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18:120-127.
- Schiavon M y Pilon-Smits EAH (2017) The fascinating facets of plant selenium accumulation – biochemistry, physiology, evolution and ecology. *New Phytologist*, 213:1582-1596.

- Shan X, Wang H, Zhang S, Zhou H, Zheng Y, Yu H, Wen B (2003) Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicroptheris dichotoma*. *Plant Science*, 165:1343-1353.
- Sharma P, Pandey S (2014) Status of phytoremediation in world scenario. *International Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 2:178-191.
- Sheoran V, Sheoran AS, Poonia P (2009) Phytomining: A review. *Minerals Engineering*, 22:1007-1019.
- Simonnot MO, Vaughan J, Lauvie B (2018) Processing bio-ore to products. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) *Agromining: Farming for metals*, Springer, New York (USA), pp. 39-51.
- Stein RJ, Höreth S, de Melo JRF, Sylwasshy L, Lee J, Garbin ML, Clemens S, Krämer U (2017) Relationships between soil and leaf mineral composition are element-specific, environment dependent and geographically structured in the emerging model *Arabidopsis halleri*. *New Phytologist*, 213:1274-1286.
- Sun R, Zhou Q, Jin C (2006) Cadmium accumulation in relation to organic acids in leaves of *Solanum nigrum* L. as a newly found cadmium hyperaccumulator. *Plant and Soil*, 285:125-134.
- Szabó-Plánka T, Rockenbauer A, Korecz L, Nagy D (2000) An electron spin resonance study of coordination modes in the copper(II) histamine and copper(II)-L-histidine systems in fluid aqueous solution. *Polyhedron*, 19:1123-1131.
- Tamura H, Honda M, Sato T, Kamachi H (2005) Pb hyperaccumulation and tolerance in common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Journal of Plant Research*, 118:355-359.
- Treeby M, Marschner H, Römheld V (1989) Mobilization of iron and other micronutrient cations from a calcareous soil by plant-borne, microbial, and synthetic metal chelators. *Plant and Soil*, 114:217-226.
- Tu S, Ma L, Luongo T (2004) Root exudates and arsenic accumulation in arsenic hyperaccumulating *Pteris vittata* and non-hyperaccumulating *Nephrolepis exaltata*. *Plant and Soil*, 258:9-19.
- Vacchina V, Mari S, Czernic P, Marqués L, Pianelli K, Schaumlöffel D, Lebrun M, Lobinski R (2003) Speciation of nickel in a hyperaccumulating plant by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray MS/MS assisted by cloning using yeast complementation. *Analytical Chemistry*, 75:2740-2745.
- van der Ent A, Baker AJM, Reeves RD, Pollard AJ, Schat H (2013). Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fictions. *Plant and Soil*, 362:219-334.
- van der Ent A, Mak R, de Jonge MD, Harris HH (2018a) Simultaneous hyperaccumulation of nickel and cobalt in the three *Glochidion* cf. *sericeum* (Phyllanthaceae): elemental distribution and chemical speciation. *Scientific Reports* 8: art.9683
- van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) (2018b) *Agromining: farming for metals*. Springer, New York (USA).
- van der Ent A, Malaisse F, Erskine PD, Mesjasz-Przybyłowicz J, Przybyłowicz WJ, Barnabas AD, Sisnicka M, Harris HH (2019) Abnormal concentration of Cu-Co in *Hausmaniastrum katangense*, *Hausmaniastrum robertii* and *Aeolanthus bififormifolius*: contamination or hyperaccumulation? *Metallomics*, 11:586-596.
- Verbruggen N, Hermans C, Schat H (2009) Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytologist*, 181:759-776.
- Vogeli-Lange R, Wagner GJ (1990) Subcellular localization of cadmium and cadmium-binding peptides in tobacco leaves. *Plant Physiology*, 92:1086-1093.
- Wang SL, Liao WB, Yu FQ, Liao B, Shu WS (2009) Hyperaccumulation of lead, zinc, and cadmium in plants growing on a lead/zinc outcrop in Yunnan Province, China. *Environmental Geology*, 58:471.
- Wei X, Zhou Y, Tsang DCW, Song L, Zhang C, Yin M, Liu J, Xiao T, Zhang G, Wang J (2020) Hyperaccumulation and transport mechanism of thallium and arsenic in brake ferns (*Pteris vittata* L.): A case study from mining area. *Journal of Hazardous Materials*, 388:121756.
- White PJ (2016) Selenium accumulation by plants. *Annals of Botany* 117:217-235.
- Wilson-Corral V, Anderson CWN, Rodríguez-López M (2012) Gold phytomining. A review of the relevance of this technology to mineral extraction in the 21st century. *Journal of Environmental Management*, 111:249-257.
- Wu C, Liao B, Wang SL, Zhang J, Li JT (2010). Pb and Zn accumulation in a Cd- hyperaccumulator (*Viola Baoshanensis*). *International Journal of Phytoremediation*, 12:574-585.
- Xue SG, Chen YX, Reeves RD, Baker AJM, Lim Q, Fernando DR (2004) Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae). *Environmental Pollution*, 131:393-399.
- Yang SX, Deng H, Li MS (2008) Manganese uptake and accumulation in a woody hyperaccumulator, *Schima superba*. *Plant, Soil and Environment*, 54:441-446.

- Zambrano MC, Yun L, Yin X, Bañuelos G (2018) Element case studies: Selenium. En: van der Ent A, Echevarría G, Baker AJM, Morel JL (eds.) *Agromining: Farming for metals*, Springer, New York (USA), pp. 241-251.
- Zhang RH, Hong QM, Yang JM, Zhang HLA Blackburn GM, Zhou ZH (2009). Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate. *Inorganica Chimica Acta*, 362:2643-2649.