
ELEMENTOS TIERRAS RARAS EN PLANTAS VASCULARES. UNA REVISIÓN

ELIZABETH OLIVARES, GUILLERMINA AGUIAR
y GIUSEPPE COLONNELLO

RESUMEN

Los elementos tierras raras son utilizados cada vez más en la industria, agricultura y medicina, constituyendo contaminantes potenciales de aguas, suelos y biota, de tal manera que la búsqueda de especies vegetales indicadoras o fitoextractoras de esos metales es de interés, al igual que la comprensión de sus mecanismos de tolerancia. También es importante conocer los

niveles base de estos elementos en plantas que crecen en diferentes ambientes a fin de diagnosticar el impacto que tiene su creciente uso en nuevas tecnologías. Esta revisión comprende su acumulación en plantas vasculares, los mecanismos de tolerancia, su papel en el funcionamiento de las plantas y la relación entre las concentraciones en plantas y suelos.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 2005) aprobó el nombre colectivo de 'elementos tierras raras' para el escandio (Sc), el itrio (Y) y los lantanoides que incluyen a 15 elementos: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promecio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

En algunos trabajos se incluye entre los elementos tierras raras (ETR) al Sc y al Y, además de los lantanoides (Ishihashi *et al.*, 1992; Wahid *et al.*, 2000; Pang *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2004; Johnson y Barton, 2007; Diatloff *et al.*, 2008; entre otros), mientras que otros incluyen al Y, pero no al Sc (Wei *et al.*, 2001, 2005; Yuan *et al.*, 2001, Tyler, 2004a, Tyler y Olsson, 2005, Wang *et al.*, 2005, 2006; Babula *et al.*, 2008, entre otros). Por su

parte, Markert (1987), Fu *et al.* (1998, 2001), Wytenbach *et al.* (1998), Lai *et al.* (2005), Fränzle *et al.* (2007), Miao *et al.* (2008), Semhi *et al.* (2009), Stille *et al.* (2009), entre otros, no incluyen al Sc e Y entre los ETR, criterio que parece razonable, ya que el comportamiento químico del Sc es intermedio entre al Al y los lantanoides y además tiene un radio iónico más pequeño que éstos. Por otra parte el Y se encuentra por arriba del La en la tabla periódica, aunque se asemeja al Tb y Dy en radio atómico e iónico, y en la naturaleza se le encuentra junto con los lantanoides (Cotton y Wilkinson, 2001). El término lantanoides, antes denominados lantánidos, generalmente incluye al La por referirse a un grupo químico estrechamente relacionado que tiene como prototipo a dicho elemento (Cotton y Wilkinson, 2001). Sin embargo, Tyler (2004a) excluye al La de los lantanoides, a los que se refiere como lantánidos.

Kastori *et al.* (2010) incluye a los actinoides entre los ETR y señala que el Y y Sc a menudo son incluidos en este grupo.

Watanabe *et al.* (2007) reportaron una correlación negativa entre el logaritmo de la media de la concentración de los elementos minerales en plantas y su número atómico, de tal manera que elementos con número atómico ≤ 20 , tales como K y Ca, presentaron las concentraciones más altas, mientras que los elementos más pesados, con números atómicos ≥ 79 , tales como Au, Hg, U y Th mostraron las concentraciones más bajas. El Sc sin embargo se alejó de la línea de correlación por presentar bajas concentraciones en plantas a pesar de que su número atómico es 21 y el Y no fue considerado en el análisis de Watanabe *et al.* (2007). Los lantanoides, con números atómicos desde el 57 (La) al 71 (Lu) pueden encontrarse en las plantas en concentraciones similares o mayores a otros ele-

PALABRAS CLAVE / Elementos Tierras Raras / Escandio / Itrio / Lantanoides / Plantas Vasculares /

Recibido:23/06/2010. Modificado:04/04/2011. Aceptado: 11/04/2011.

Elizabeth Olivares. Licenciada en Biología, Universidad Central de Venezuela (UCV). Doctora en Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Venezuela. Investigadora, IVIC, Venezuela. Dirección: Centro de Ecología, IVIC. Carretera Panamericana Km. 11, Altos de Pipe, Estado Miranda 1204, Venezuela. e-mail: eolivare@ivic.gob.ve

Guillermina Aguiar. Licenciada en Educación, mención Química, Instituto Pedagógico de Caracas, Venezuela. M.Sc. en Química, IVIC. Profesional Asociado a la Investigación, IVIC, Venezuela.

Giuseppe Colonnello. Licenciado en Biología, UCV, Venezuela. Ph.D. en Ecología Vegetal, Loughborough University, RU. Investigador, Museo de Historia Natural La Salle, Venezuela. e-mail: colonnello@mixmail.com

mentos a los que no se les califica como raros, como es el caso del Gd y Dy, los cuales presentaron una media de concentración en plantas mayor a Cr y Co (Watanabe *et al.*, 2007), y en la solución del suelo elementos tales como el Sc, Y, La, Ce, Pr y Nd tienen concentraciones totales de 1-2 órdenes de magnitud mayor que elementos más conocidos, como Hg, Cd, Mo y Se (Tyler y Olsson, 2001). Debido a que muchos de los ETR son muy comunes, como lo es por ejemplo el Ce en relación al Cu, la terminología ha sido criticada.

La cuantificación de los ETR puede ser de interés en especies de plantas agrónomicamente importantes aunque sus concentraciones sean muy bajas, como es el caso del tomate donde se ha reportado una concentración de La y Ce en frutos de $7,49\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $7,97\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, y donde el cociente La/Ce se utiliza para certificar el origen geográfico en productos de exportación (Spalla *et al.*, 2009). La concentración de los ETR en el ambiente varía de acuerdo a sus usos en la industria, agricultura y medicina, y también según si los minerales del suelo son primarios o secundarios (Miao *et al.*, 2008), a la acidez del suelo (Tyler y Olsson, 2001), a la materia orgánica, microorganismos del suelo, etc. (Tyler y Olsson, 2005). Las plantas pueden acumularlos, por lo que el objetivo del presente trabajo es hacer una revisión de la literatura concerniente a estos elementos en plantas vasculares en relación a sus suelos.

Importancia de los ETR en Agronomía y como Contaminantes

De acuerdo a Hu *et al.* (2004), ya en 1917 se reportaron los efectos fisiológicos del Ce en *Spirogyra*, a los que siguieron en 1933 los reportes, en la URSS, sobre el efecto estimulante del La en el crecimiento del trigo. En 1960 científicos rumanos y búlgaros reportaron un incremento del 24% de la producción de trigo por aplicación de CeCl_2 y en 1972 comenzaron los estudios sistemáticos de la aplicación de los ETR en la agricultura china. Desde 1979 se utilizan en EEUU y desde 1983 en el RU. En 2001 China produjo 75000ton de óxidos de ETR, equivalente al 90% de la producción mundial y utilizó 1100ton en su agricultura. China es el mayor productor de óxidos de ETR (Hu *et al.*, 2004) y Australia tiene el mayor porcentaje de depósitos de estos elementos (www.australianrareearth.com/known-REES-resources-reserves.html). En Venezuela se reportaron concentraciones muy altas de ETR en el Cerro Impacto, Estado Bolívar (Labrecque *et al.*, 1986).

Los elementos tierras raras pueden ser contaminantes importantes

en el ambiente. Se ha reportado contaminación por Gd en ríos desde 1996 (Bau y Dulski, 1996 citado en Rabiet *et al.*, 2009), encontrándose hasta $7000\text{pmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ en aguas contaminadas por el hombre, en contraposición a valores normales de $4\text{pmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, lo que se atribuye al uso extensivo del Gd como contraste para imágenes de resonancia magnética (Kümmerer y Helmers, 2000). Rabiet *et al.* (2009) encontraron Gd en el río Hérault, Francia, y en fuentes de agua para beber en áreas poco pobladas, atribuyéndolo a aguas residuales con Gd proveniente de pacientes.

França *et al.* (2002), en un bosque semi-caducifolio en un área urbana de San Pablo, Brasil, con fuentes potenciales de ETR tales como una refinera de petróleo, actividades agrícolas y carreteras con mucho tráfico, encontraron un cociente La/Ce= 1,62 en un catalizador empleado en las refineras de petróleo, así como un La/Ce de 1,1 a 1,3 en las hojas y hojarasca de dos especies de plantas: *Esenbeckia leiocarpa* y *Pachystroma longifolium*, las cuales contrastaban en sus concentraciones de lantanoides, mientras que en el suelo el La/Ce era 0,3. Las concentraciones de La y Ce en *E. leiocarpa* fueron de $0,54$ y $0,48\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y en *P. longifolium* de $16,4$ y $12,3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente. Esto hace pensar que el cociente La/Ce en hojas y hojarasca puede ser útil para demostrar contaminación por fuentes atmosféricas en especies vegetales. Los catalizadores para refineras de petróleo son producidos a partir de minerales que contienen lantanoides como la bastnasita y monacita, y son fuente de emisiones de lantanoides, así como lo son la producción y uso de fertilizantes fosfatados, los combustibles fósiles, la incineración de basura y los procesos metalúrgicos (Tyler, 2004a).

Hay preocupación por los niveles tóxicos de los ETR debido a que recientemente se ha incrementado su uso en las industrias eléctrica, electrónica, de computación y médica; además, los ETR pueden pasar por la cadena alimenticia a los animales y al humano. En granjeros de 20-50 años de edad que habían vivido en zonas de minas donde se extraen ETR en China, pero que no se habían involucrado en actividades de minería, se encontró alteración de los parámetros bioquímicos de la sangre (Zhang *et al.*, 2000) y se sugirió que la causa de la alteración era la ingesta prolongada de ETR, ya que los niveles de Pb y Cd eran insignificantes en el ambiente. La inhalación de lantanoides e Y del polvo en el aire son un riesgo para la salud humana (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2010). En los EEUU se reportó $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ como un nivel seguro de ETR en dietas (NRC, 2005), señalando que aparentemente estos elementos son pobremente absorbidos (<1%). En ani-

males que consumen plantas, hongos o suelo (lombrices) los niveles estarán influenciados por los componentes de la dieta, por ejemplo el oxalato y otros ligandos que tienen unidades que contienen O, N, S, etc., que forman complejos con los metales (Fränze y Markert, 2007, Fränze *et al.*, 2007).

La rizotoxicidad de La, Gd y Sc ha sido estudiada en comparación a otros elementos traza en *Vigna unguiculata* (Blamey *et al.*, 2011). Dicho efecto se mide por la concentración necesaria para reducir el crecimiento de las raíces, la magnitud del daño observado mediante microscopía (ruptura de la rizodermis y cortex externo) y por la capacidad de recuperación de las raíces (cinética y magnitud) cuando se les transfiere a una solución carente del elemento traza. La concentración necesaria para reducir el crecimiento de raíces de plántulas de *V. unguiculata* en 85% resultó $12\mu\text{M}$ para Gd; $7,3\mu\text{M}$ para La; y $8,6\mu\text{M}$ para Sc; mientras que era $1,6\mu\text{M}$ para Cu; $1,9\mu\text{M}$ para Hg; y $160\mu\text{M}$ para Al. Es decir, los ETR resultaron más tóxicos que el Al. Las células meristemáticas de las raíces mostraron daños tras crecer durante 12h en soluciones que contenían Gd, La y Sc en las concentraciones mencionadas. Sin embargo, el efecto tóxico de cualquier elemento dependerá de la concentración, el tiempo de exposición, la especie de planta, la disponibilidad de compuestos orgánicos que los puedan acomplejar, etc.

Concentraciones de ETR en Plantas

En la Tabla I se indican algunos ejemplos de especies de plantas vasculares que no son acumuladoras de ETR. Los valores se ordenan por su concentración creciente de La y se observa que aunque su concentración es $<3,4\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, los intervalos pueden ser muy amplios dentro de cada especie. Es el caso de cultivos de tomates (Spalla *et al.*, 2009) o muestras de especies colectadas en áreas extensas como las de Reimann *et al.* (2007) en Suecia, o los álamos analizados por Djingova *et al.* (2001) que procedían de diferentes sitios en Bulgaria que no tenían contaminación industrial o urbana directa y en donde las diferencias encontradas dependían del tipo de suelo en el que crecían los árboles.

En la Tabla I se observa que también se encontró un intervalo amplio de valores para la gramínea *Agrostis capillaris* cultivada en potes de 2 litros con suelo Cambisol al que se le modificó el pH con CaCO_3 , produciendo un pH en la solución del suelo de 5,2 a 7,8 (Tyler y Olsson, 2001).

Aunque el suelo puede influir en los valores encontrados en las plantas también se ha demostrado que el contenido de los ETR puede ser independiente del

TABLA I
CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS TIERRAS RARAS EN HOJAS DE PLANTAS NO ACUMULADORAS
DE ESTOS ELEMENTOS

| Especie | La | Ce | Pr | Nd | Gd | Yb | Sc | Y | Ref | Lugar |
|--------------------------------|---------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-----|---------------------------------------|
| | µg·kg ⁻¹ | | | | | | | | | |
| <i>Lycopersicon esculentum</i> | 2,97-15,69 | 3,78-11,44 | 1,06-3,25 | 2,47-7,11 | 0,46-1,67 | 0,22-0,63 | ne | ne | 1 | Italia-cultivo |
| <i>Dryobalanops lanceolata</i> | 4,65 | 132 | 0,87 | 1,71 | ne | ne | ne | 11,01 | 2 | Malasia-bosque lluvioso tropical |
| <i>Picea abies</i> | 10-100 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | 3 | Noruega-transecta 120km |
| <i>Betula pubescens</i> | 20-650 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | 3 | Noruega-transecta 120km |
| <i>Agrostis capillaris</i> | 21-3751 | 24-8268 | 3-1029 | 16-3607 | 3-598 | 1-118 | ne | 8-1423 | 4 | Suecia-experimento pH 5,2-7,8 |
| <i>Taxodium japonicum</i> | 49,4±0,6 | 75,3±0,5 | 9,1±0,2 | 30,9±0,4 | 6,8±0,4 | 2,6±0,1 | ne | ne | 5 | Japón-bosque |
| <i>Betula glandulosa</i> | 50 | 70 | 7 | 30 | 6 | 5 | 30 | 30 | 6 | Canadá-7 sitios, radio 7km Lago Otter |
| <i>Ledum palustre</i> | 60 | 120 | 14 | 54 | 9 | 6 | 20 | 40 | 6 | Canadá-7 sitios, radio 7km Lago Otter |
| <i>Sorbus aucuparia</i> | 70-1930 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | 3 | Noruega-transecta 120km |
| <i>Thea sinensis</i> | 71,5±0,5 | 106±2 | 17,0±0,4 | 66±2 | 33±3 | 4,8±0,5 | ne | ne | 5 | Japón-granja |
| <i>Vicia villosa</i> | 71,7±0,4 | 98,7±0,5 | 16,9±0,5 | 64,1±0,5 | 14,7±0,5 | 5,3±0,2 | ne | ne | 5 | Japón-campus universitario |
| <i>Rubus fruticosus</i> | 76-336 | 55-185 | ne | 33-141 | 6-27 | 1,7-5 | ne | ne | 7 | Suiza-bosque y sitio no descrito |
| <i>Picea abies</i> | 78-110 | 60-110 | ne | 53-69 | 16 | 6,9-7,6 | ne | ne | 7 | Suiza-dos bosques |
| <i>Empetrum nigrum</i> | 80 | 160 | 15 | 67 | 9 | 7 | 30 | 50 | 6 | Canadá-7sitios, radio 7km Lago Otter |
| <i>Sasa nipponica</i> | 87±2 | 113±3 | 13,4±0,2 | 44±1 | 8,6±0,2 | 2,64±0,07 | ne | ne | 5 | Japón-bosque |
| <i>Abies alba</i> | 97 | 61 | ne | 65 | 17 | 8,3 | ne | ne | 7 | Suiza-bosque experimental |
| <i>Populus nigra</i> | 100-535 | 186-890 | 20-264 | 84-356 | 16,5-106 | 4,5-14,5 | ne | 67-365 | 8 | Bulgaria-sitios no contaminados |
| <i>Salix arcticum</i> | 120 | 190 | 22 | 76 | 9 | bld | 20 | 40 | 6 | Canadá-7 sitios, radio 7km Lago Otter |
| <i>Vaccinium vitis-idaea</i> | 130 | 210 | 70 | 73 | 11 | 2,5 | ne | ne | 9 | Alemania-duna |
| <i>Hedera helix</i> | 172 | 75 | ne | 67 | 8 | 2 | ne | ne | 7 | Suiza-bosque experimental |
| <i>Matteuccia sp.*</i> | 177-180 | 89,6-91,5 | 26,8-27,3 | 96,1-97,6 | 10,9-11,1 | 1,63-1,89 | ne | ne | 10 | Japón-campo universitario |
| <i>Vaccinium vitis-idaea</i> | 230 | 330 | 78 | 130 | 27 | 10 | ne | ne | 9 | Suecia-suelo arenoso limoso |
| <i>Pinus sylvestris</i> | 260 | 370 | 62 | 150 | 25 | 8,2 | ne | ne | 9 | Alemania-duna |
| <i>Pinus sylvestris</i> | 300 | 370 | 120 | 160 | 23 | 8,5 | ne | ne | 9 | Alemania-turbera |
| <i>Vaccinium vitis-idaea</i> | 340 | 740 | 140 | 100 | 23 | 8,6 | ne | ne | 9 | Suecia-turbera |
| <i>Esenbeckia leiocarpa</i> | 560±50 | 540±10 | ne | <1200 | ne | <50 | 37±2 | ne | 11 | Brasil-bosque semicaducifolio |
| <i>Elytrigia repens</i> | 580±13 | ne | ne | ne | ne | 80±20 | 60±10 | ne | 12 | Rusia-varios sitios no especificados |
| <i>Dryopteris filix-mas*</i> | 637 | 659 | ne | 239 | 8 | 1,4 | ne | ne | 7 | Suiza-bosque experimental |
| <i>Acer pseudoplatanus</i> | 1078 | 560 | ne | 544 | 106 | 22,2 | ne | ne | 7 | Suiza-bosque experimental |
| <i>Plantago major</i> | 1100±500 | ne | ne | ne | ne | 140±60 | 130±70 | ne | 12 | Rusia-varios sitios no especificados |
| <i>Populus sieboldii</i> | 3440±114 | 551±12 | 706±15 | 2638±45 | 670±17 | 143±5 | ne | ne | 5 | Japón-bosque |

*Pteridofitas, ne: no evaluado, bld: bajo el límite de detección.

Referencias. 1: Spalla *et al.* (2009), 2: Breulmann *et al.* (1998), 3: Reimann *et al.* (2007), 4: Tyler y Olsson (2001), 5: Fu *et al.* (2001), 6: Chiarenzelli *et al.* (2001), 7 Wyttenbach *et al.* (1998), 8: Djingova *et al.* (2001), 9: Markert (1987), 10: Fu *et al.* (1998), 11: França *et al.* (2002), 12: Shtangeeva *et al.* (2009).

substrato. Las concentraciones en las hojas de *Dryobalanops lanceolata* (Dipterocarpaceae) en el Parque Nacional Lambir Hills en Sarawak, Malasia, fueron bajas (Tabla I) y cuando Breulmann *et al.* (1999) compararon 18 especies de Dipterocarpaceae con cinco especies de Euforbiaceae que crecían en el mismo sitio, encontraron que los valores foliares promedio por familia de La, Eu e Y eran menores en las Dipterocarpaceae que en las Euforbiaceae, pero tenían las concentraciones de Ce más altas y ambos grupos mostraron concentraciones similares de Pr, Nd y Tb. Sugirieron que los contenidos de

los elementos eran específicos para cada uno de ellos y para cada especie. Breulmann *et al.* (1997) habían encontrado diferencias significativas en el promedio de Sc para cinco especies del mismo bosque entre hojas jóvenes y viejas correspondiendo los valores más altos a las últimas; sin embargo, los niveles promedio de Ce no eran diferentes. Las concentraciones de Sc fueron relativamente altas en hojas adultas (0,350-0,534mg·kg⁻¹).

En diferentes especies de un mismo sitio, Markert (1987) y Fu *et al.* (2001) también encontraron concentraciones contrastantes (Tabla I). También ocurrió lo

contrario; es decir que para una misma especie, por ejemplo *Pinus sylvestris*, se encontraran concentraciones de ETR similares en sitios diferentes, y para *Vaccinium vitis-idaea* Markert (1987) encontró concentraciones distintas en diferentes sitios, por lo que sugirió que los contenidos de los elementos lantanoides son independientes del substrato.

En la Tabla I solo están incluidos dos helechos, *Matteuccia sp.* y *Dryopteris filix-mas*, que tienen concentraciones de ETR muy bajas en comparación a los observados en la Tabla II, en la que se indican las especies de plantas vasculares

TABLA II
CONCENTRACIONES FOLIARES DE ELEMENTOS TIERRAS RARAS
EN PLANTAS ACUMULADORAS

| | La | Ce | Pr | Nd | Gd | Yb | Sc | Y | Referencia |
|------------------------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-------------|--------------|---|
| | mg·kg ⁻¹ | | | | | | | | |
| Intervalo normal | 0,003-5 | - | - | - | - | - | 0,002-0,010 | - | Koyama <i>et al.</i> (1987), Ozaki <i>et al.</i> (1997) |
| | 0,51-2,8 | 0,28-1,4 | - | - | - | - | 0,011-0,062 | - | Ozaki <i>et al.</i> (2000) |
| | 0,15-0,25 | 0,25-0,55 | 0,03-0,06 | 0,1-0,25 | 0,01-0,23 | 0,015-0,03 | - | 0,15-0,77 | Markert (1996) ¹ |
| Especie | | | | | | | | | |
| <i>Camellia sinensis</i> | 0,09-9 | ne | ne | ne | ne | ne | 1,1 | ne | Koyama <i>et al.</i> (1987) |
| <i>Sapium japonicum</i> | 0,82-8,24 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | Koyama <i>et al.</i> (1987) |
| <i>Selaginella tamariscina</i> * | 0,85 | 2,2 | ne | ne | ne | 0,062 | 1,5 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997,2000) |
| <i>Hymenophyllum barbatum</i> * | 2,8 | 2,0 | ne | ne | ne | 0,042 | 1,1 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997,2000) |
| <i>Pteridium aquilinum</i> * | 3,0-21,3 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | Reimann <i>et al.</i> (2007) |
| <i>Phytolacca americana</i> | 3,2-69 | 30-48 | 25 | 13-110 | 5,2-33 | 2,5-11,0 | bld | 0,6-180 | Ichihashi <i>et al.</i> (1992) |
| <i>Stegnoqramma griffithii</i> * | 4,7 | 5,5 | ne | ne | ne | 0,31 | 3,9 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997) |
| <i>Asplenium cheilosorum</i> * | 6 | 1,7 | ne | ne | ne | ne | 0,054 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (2000) |
| <i>Parthenocissus tricuspidata</i> | 6,9 | 4,2 | bld | bld | bld | bld | bld | 1,3 | Ichihashi <i>et al.</i> (1992) |
| <i>Cymbopogon tortilis</i> * | 9,3 | 2,45 | ne | 9,7 | ne | 1,98 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Dryopteris fuscipes</i> * | 10 | 16 | ne | ne | ne | 0,25 | 0,028 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997,2000) |
| <i>Asplenium hondoense</i> * | 14 | 3,8 | bld | bld | ne | bld | 0,024 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997,2000) |
| <i>Solanum lycocarpum</i> | 14-102 | 20-100 | ne | 6-55 | ne | 0,18-0,3 | ne | ne | Maria <i>et al.</i> (2000) |
| <i>Pachystroma longifolium</i> | 16,4±0,4 | 12,3±0,3 | ne | 8,0±0,1 | ne | 0,140±0,005 | 0,072±0,002 | ne | França <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Asplenium trichomanes</i> * | 21 | 14 | ne | ne | ne | 0,59 | 2 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997, 2000) |
| <i>Asplenium cheilosorum</i> * | 23 | 5,6 | ne | ne | ne | 1,2 | 0,054 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997) |
| <i>Convallaria majalis</i> | 24,73 ±3,61 | 25,64±4,48 | 3,38±0,56 | 11,40±2,16 | 2,99±0,63 | 1,33±0,24 | ne | 11,38±2,31 | Tyler y Olsson (2005) |
| <i>Pteris dispar</i> * | 25 | 3,43 | ne | 34,8 | ne | 7,51 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Dryopteris erythrosora</i> * | 32 | 30 | ne | ne | ne | 1,9 | 0,062 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (1997,2000) |
| <i>Stenoloma chusana</i> * | 38,7 | 8,13 | ne | 63,2 | ne | 7,7 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Asplenium ruprechtii</i> * | 40 | 14 | ne | ne | ne | ne | 0,025 | ne | Ozaki <i>et al.</i> (2000) |
| <i>Athyrium yokoscence</i> * | 45 | 35 | bld | 35 | 9,1 | 3,3 | bld | 62 | Ichihashi <i>et al.</i> (1992) |
| <i>Cyclosorus dentatus</i> * | 60,5 | 11 | ne | 49,1 | ne | 11,1 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Adiantum flabellulatum</i> * | 78,6 | 21,2 | ne | 129 | ne | 20,6 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Dicranopteris linearis</i> * | 84,4-684,8 | 71,1-890,4 | 25,4-154,0 | 78,3-486,1 | 12,3-76,9 | 0,9-15,4 | ne | 7,8-145,7 | Wei <i>et al.</i> (2001) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 120 | 140 | bld | 35 | bld | bld | bld | 12 | Ichihashi <i>et al.</i> (1992) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 177,8-856,8 | 345,9-373,7 | 260,4-301,6 | 910-1674,5 | ne | ne | ne | ne | Wang <i>et al.</i> (2003) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 209,3 | 71,1 | 64,1 | 235,4 | 65,0 | 14,0 | ne | 145,7 | Wei <i>et al.</i> (2005) |
| <i>Blechnum orientale</i> * | 270 | 145 | ne | 300 | ne | 27,2 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Anemone nemorosa</i> | 438,99±36,54 | 301,28±19,34 | 50,59±3,8 | 164,47±12,12 | 33,18±2,52 | 7,09±0,52 | ne | 229,39±19,12 | Tyler y Olsson (2005) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 458,53-1095,8 | 266,2-461,4 | 94,64-155,62 | 342,59-577,94 | 36,42-119,32 | 1,46-7,94 | ne | 38,68-243,08 | Wang <i>et al.</i> (2005) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 502 | 225 | ne | 614 | ne | 25 | ne | ne | Zhang <i>et al.</i> (2002) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 980 | ne | ne | ne | ne | ne | ne | ne | Koyama <i>et al.</i> (1987) |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 1503,4-2148,4 | 2829,7-3956,6 | 463,5-609,5 | 1023,1-1358,7 | ne | ne | ne | ne | Shan <i>et al.</i> (2003) |

¹ Citado en Djingova *et al.* (2001), * pteridofitas, ne: no evaluado, bld: bajo el límite de detección.

con concentraciones de ETR mayores a los de plantas normales. Se observa que de 25 especies acumuladoras de ETR, 20 (80%) son pteridofitas. También se aprecia en la Tabla II que especies diferentes en un mismo sitio pueden tener concentraciones de ETR contrastantes, por ejemplo las hierbas *Convallaria majalis* y *Anemone nemorosa*.

Koyama *et al.* (1987) reportaron que la planta de te, *Camelia sinensis*, presentaba 1,1mg·kg⁻¹ de Sc, mientras que el intervalo de concentración de ese elemento que encontraron en otras plantas era 0,002-0,01mg·kg⁻¹ y para La era 0,003-5mg·kg⁻¹ (Tabla II). Elias *et al.* (2008) encontraron valores altos de Sc (2,7-12mg·kg⁻¹) en cinco especies de Bromeliaceae en un bosque en Brasil, pero lo consideraron producto de la contaminación de la superficie foliar con suelo.

Koyama *et al.* (1987) señalaron que generalmente los helechos *Dicranopteris dichotoma*, *Gleichenia japonica* y *Struthiopteris niponica* acumulaban ETR, alcanzándose una concentración de La de 980mg·kg⁻¹ en *D. dichotoma*. Ozaki *et al.* (1997) indicaron cuatro acumuladoras de Sc y cuatro de La, entre 73 especies de pteridofitas. Posteriormente Ozaki *et al.* (2000), entre 96 pteridofitas que incluían a la mayoría de las especies del trabajo anterior, reportaron solo dos especies acumuladoras de Sc (>1mg·kg⁻¹): *Asplenium tricomanes* y *Selaginella tamariscina*, dos acumuladoras de La (>32mg·kg⁻¹): *Asplenium ruprechtii* y *Dryopteris erythrosora*, y dos acumuladoras de Ce (>16mg·kg⁻¹): *D. fuscipes* y *D. erythrosora*. No se obtuvieron valores similares en Ozaki *et al.* (1997) y Ozaki *et al.* (2000) para *Stegnogramma griffithii* o para *Asplenium trichomanes*, sin embargo la segunda resultó acumuladora de La en ambos trabajos.

En la Tabla II en general la concentración foliar de La resultó mayor a la de Ce, siendo *Dryopteris fuscipes* la excepción más contrastante. Las especies presentaron mayor concentración de La, Ce y Nd, que son elementos lantanoides livianos, que de Gd e Yb, que son elementos pesados. Los livianos comprenden los elementos desde el número atómico 57 (La) al 63 (Eu) y los pesados desde el 64 (Gd) al 71 (Lu). El Sc, con número atómico 21, se encontró en bajas concentraciones, aún en las acumuladoras de La y Ce, como se esperaba según lo reportado por Watanabe *et al.* (2007). En *Dicranopteris dichotoma* proveniente de la provincia de Jiangxi, China, la concentración de Y (número atómico 39) alcanzó 118mg·kg⁻¹ en una mina de ETR livianos, en muestras con 1096mg·kg⁻¹ de La, mientras que en una mina de ETR pesados las concentraciones de Y y La fueron 243 y 554mg·kg⁻¹ respectivamente (Wang *et al.*, 2005). Wei *et al.* (2005) también reportaron

valores altos de Y (146mg·kg⁻¹) en dicha especie en la misma provincia.

Las concentraciones más altas de La en la Tabla II corresponden a *D. dichotoma* en suelos ácidos desarrollados sobre granito en minas de ETR en Jiangxi, China (Shan *et al.*, 2003, Wang *et al.* 2005, 2006); sin embargo, la misma especie presentó una concentración mucho más baja en Japón (Ichihashi *et al.*, 1992). En *D. linearis* examinadas en cuatro áreas mineras de Jiangxi en comparación a un área no minera, también se alcanzaron concentraciones foliares altas de La, con valores entre 209 y 685mg·kg⁻¹ en las minas y de 84mg·kg⁻¹ en el área control, mientras que para el Y el intervalo en minas fue 22-146mg·kg⁻¹ y de 8mg·kg⁻¹ en el área no minera (Wei *et al.*, 2001).

Lai *et al.* (2005) reportaron a *Pronephrium simplex* como hiperacumuladora de ETR por presentar un total de 1234mg·kg⁻¹ de estos elementos, 35 veces el valor en el suelo y mucho mayor a lo encontrado en otras nueve especies estudiadas en ese trabajo, realizado en un bosque lluvioso tropical en China. La concentración total de ETR resultó ser de 2,11; 6,25; 8,8; 11,4; 46; 56; 100; 152; y 294mg·kg⁻¹, respectivamente, en *Alsophila spinulosa*, *Pronephrium lakhimpurnse*, *Gymnosphaera metteniana*, *Pteris fauriei*, *Microlepia hookeriana*, *Lindsaea chienii*, *Diplazium donianum*, *Woodwardia japonica* y *Arachniodes exilis*. Cuando cultivaron las plantas de *P. simplex* durante 3 días con soluciones que contenían 0, 15, 50, 100, 250 y 500µg·ml⁻¹, la lámina foliar presentó una concentración de 1270mg·kg⁻¹ de La en la solución 100µg·ml⁻¹ de La. Con 500µg·ml⁻¹ encontraron contenidos de La en la lámina mucho mayores (102g·kg⁻¹), que parecen improbables en condiciones naturales donde el total de ETR encontrado fue mucho menor, o insostenibles con tiempos más largos en el experimento de cultivo en soluciones de cultivo con La.

En la Tabla III se muestran concentraciones de ETR para raíces. Los valores encontrados por Breulmann *et al.* (1998) en *Dryobalanops lanceolata* en Malasia fueron los más bajos. El intervalo indicado por Tyler y Olsson (2001) se refiere al experimento mencionado antes con suelo de Scania, Suecia, al que se le incrementó el pH desde 5,2 a 7,8 con CaCO₃. Los autores no encontraron una correlación entre la concentración de lantanoides de la solución del suelo y la parte aérea de la planta, excepto para Eu, aunque encontraron correlación con las concentraciones de las raíces.

En plantas no acumuladoras las raíces mostraron mayor concentración que los órganos aéreos (Tyler y Olsson, 2001, Spalla *et al.*, 2009). En *Rhodo-*

dendron simsii esto no se observó para todos los lantanoides y el cociente de concentración hoja/raíz para el La y Nd fue =1, aunque resultó entre 0,24 y 0,77 para el Ce, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu (Zhang *et al.*, 2002), como se espera para no acumuladoras de metales (Krämer, 2010). De igual manera Shtangeeva *et al.* (2009) reportó para Yb un cociente hoja/raíz de 2,33 en *Plantago major*.

Wei *et al.* (2001) hallaron un intervalo muy amplio de valores por incluir sitios contrastantes, tales como cuatro áreas mineras de ETR y un control no minero. Los valores encontrados en raíces en las plantas acumuladoras *D. dichotoma* y *D. linearis* son menores a los reportados en la lámina foliar. En *D. dichotoma* los rizomas (tallo horizontal subterráneo), al igual que las hojas, también presentaron una concentración mayor que las raíces (Wang *et al.*, 2003).

Mecanismos de Tolerancia

Localización de los lantanoides en la pared celular en plantas acumuladoras

Más del 80% del La, Ce, Pr y Nd se encuentran en la pared celular en *D. dichotoma*, hiperacumuladora de estos elementos; 10-15% de estos lantanoides se encuentran en la membrana, <1% está en pigmentos y acomplexado a aminoácidos libres, y 1-3% se encuentra en péptidos (Shan *et al.*, 2003). De acuerdo a Wang *et al.* (2003) en *D. dichotoma* ~8% de los lantanoides livianos (La, Ce, Pr y Nd) se encuentra en los cloroplastos, la mitad en la membrana de éstos y la otra mitad en los tilacoides, y se encuentran principalmente en proteínas. Según Wei *et al.* (2005) el orden de la distribución de elementos lantanoides en *D. dichotoma* es: paredes celulares >organelos >fracción soluble (citosol y vacuolas) >membranas celulares, encontrándose mayormente asociados a lipopolisacáridos que a la enzima ribulosa 1,5-bisfosfato carboxilasa/oxigenasa (Rubisco) y el Y está unido al anillo porfirínico de la clorofila a.

Las paredes celulares cargadas negativamente concentran metales en las raíces, pero además Ding *et al.* (2005) reportaron que los lantanoides precipitan con fosfato en el xilema, donde la concentración de fosfatos es mucho mayor que en el suelo, encontrando que en trigo las raíces tienen mayor concentración de lantanoides que la parte aérea de la planta, las hojas viejas más que las nuevas, y dentro de una misma hoja las bases más que los ápices. Los tallos se encontraron más enriquecidos de lantanoides livianos y las hojas de pesados, con un incremento de pesados a mayor edad de la hoja y en una misma hoja, en la

TABLA III
CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS TIERRAS RARAS EN RAÍCES

| Especie | La | Ce | Pr | Nd | Gd | Yb | Sc | Y | Ref | Lugar |
|---------------------------------------|---------------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-------------|------------|---------------|-----|---------|
| | mg·kg ⁻¹ | | | | | | | | | |
| <i>Ageratum conyzoides</i> | ne | ne | ne | ne | ne | ne | 0,40 ±0,03 | ne | 1 | Nigeria |
| <i>Dryobalanops lanceolata</i> | 0,05696 | 0,062 | 0,00929 | 0,02561 | ne | ne | ne | 0,06701 | 2 | Malasia |
| <i>Sasa nipponica</i> -raíz principal | 0,064±0,002 | 0,099±0,004 | 0,018±0,003 | 0,063±0,001 | 0,017±0,000 | 0,006±0,000 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Lycopersicon esculentum</i> | 0,207-0,467 | 0,463-0,717 | 0,116-0,153 | 0,483-0,644 | 0,120-0,205 | 0,039-0,050 | ne | ne | 4 | Italia |
| <i>Vicia villosa</i> -raíz secundaria | 0,223±0,011 | 0,299±0,023 | 0,063±0,002 | 0,261±0,011 | 0,064±0,004 | 0,027±0,001 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Sasa nipponica</i> -raíz sec | 0,228±0,002 | 0,607±0,003 | 0,056±0,000 | 0,218±0,001 | 0,052±0,001 | 0,024±0,001 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Taxodium japonicum</i> -raíz sec. | 0,299±0,007 | 0,087±0,002 | 0,049±0,002 | 0,177±0,006 | 0,053±0,003 | 0,020±0,001 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Thea sinensis</i> -raíz secundaria | 0,393±0,002 | 0,369±0,003 | 0,103±0,002 | 0,421±0,004 | 0,150±0,002 | 0,050±0,002 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Matteuccia</i> sp.* | 0,575-0,604 | 0,667-0,692 | 0,144-0,149 | 0,592-0,598 | 0,123-0,128 | 0,053-0,054 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Populus sieboldii</i> -raíz sec. | 1,171±0,026 | 0,103±0,003 | 0,184±0,004 | 0,702±0,034 | 0,208±0,002 | 0,027±0,001 | ne | ne | 3 | Japón |
| <i>Pinus massoniana</i> | 1,23 | 0,856 | ne | 1,69 | ne | 1,25 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Plantago major</i> | 1,6±0,3 | ne | ne | ne | ne | 0,06±0,02 | 0,36±0,08 | ne | 6 | Rusia |
| <i>Elytrigia repens</i> | 1,7±0,2 | ne | ne | ne | ne | 0,18±0,08 | 0,34±0,01 | ne | 6 | Rusia |
| <i>Rhododendron simsii</i> | 2,37 | 1,58 | ne | 2,87 | ne | 1,78 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Agrostis capillaris</i> | 3,75-10,70 | 8,27-24,1 | 1,03-2,54 | 3,61-8,94 | 0,60-1,37 | 0,12-0,23 | ne | 1,42-2,58 | 7 | Suecia |
| <i>Dicranopteris linearis</i> * | 9,24-472 | 66,0-354 | 2,98-156 | 8,67-482 | 2,23-85 | 0,60-58 | ne | 6,55-442 | 8 | China |
| <i>Cymbopogon tortilis</i> | 15,2 | 5,18 | ne | 14,9 | ne | 7,54 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Adiantum flabellulatum</i> * | 23,0 | 10,1 | ne | 30,5 | ne | 20,7 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Blechnum orientale</i> * | 27,9 | 32,3 | ne | 64,1 | ne | 26,8 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Stenoloma chusana</i> * | 33,9 | 8,15 | ne | 48,2 | ne | 26,4 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Pteris dispar</i> * | 37,2 | 13,0 | ne | 37,3 | ne | 18,1 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Cyclosorus dentatus</i> * | 62,7 | 26,2 | ne | 81,3 | ne | 38,8 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 106,0 | 69,5 | ne | 153 | ne | 116 | ne | ne | 5 | China |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 118,8-141,5 | 108,4-157,7 | 36,9-201,5 | 146,3-1247,9 | ne | ne | ne | ne | 9 | China |
| <i>Dicranopteris dichotoma</i> * | 136,36-179,58 | 80,91-165,33 | 38,79-46,88 | 170,32-196,69 | 43,15-45,26 | 10,76-19,53 | ne | 181,70-218,25 | 10 | China |

* pteridofitas, ne: no evaluado, bld: bajo el límite de detección.

Referencias. 1: Dim *et al.* (2004), 2: Breulmann *et al.* (1998), 3: Fu *et al.* (2001), 4: Spalla *et al.* (2009), 5: Zhang *et al.* (2002), 6: Shtangeeva *et al.* (2009), 7: Tyler y Olsson (2001), 8: Wei *et al.* (2001), 9: Wang *et al.* (2003), 10: Wang *et al.* (2006).

zona más vieja, que es la base, sugiriendo que en trigo el acomplejamiento de lantanoides en los vasos xilemáticos es muy importante en su fraccionamiento.

Exudación de ácidos orgánicos por raíces y acomplejamiento con ácidos orgánicos en la planta

Kataoka *et al.* (2002) compararon la estimulación del flujo de malato en ápices de raíces de una variedad de trigo tolerante al Al y otra sensible, encontrando que en la variedad tolerante los elementos La, Pr, Eu, Gd, Tb, Er e Yb activaban el flujo de malato 5 a 50 veces más de lo que ocurría con el Al. Los elementos lantanoides generalmente se encuentran en estado de valencia +3 en soluciones con pH<6. Los iones trivalentes son tóxicos para las plantas y en el caso del Al las variedades tolerantes los acomplejan a oxalato, citrato y malato (Ma *et al.*, 2001).

Zhang *et al.* (2009) cultivaron plantas de tomate en soluciones que contenían Gd y ácidos orgánicos de bajo peso molecular (málico, cítrico y succínico) y concluyeron que el ácido succínico es el más importante en la acumulación de Gd en raíces y el ácido málico en su transporte xilemático.

Acomplejamiento con aminoácidos

La concentración de ácido glutámico en el fluido xilemático incrementa en tomates tratados con La e Y, lo que ha sido interpretado como una posible participación en el transporte a larga distancia (raíz-hoja) de estos elementos (Wu *et al.*, 2009).

Acomplejamiento con proteínas

Yuan *et al.* (2001) aislaron una proteína que se une a lantanoides y la caracterizaron como una glicoproteína con 8% de carbohidratos unidos covalentemente, diferente de una metalotionina en peso molecular, composición de aminoácidos y absorción UV.

Influencia de los ETR en el Funcionamiento de las Plantas

Papel como antioxidantes y efecto en fotosíntesis y crecimiento

En hojas de soya bajo estrés de radiación UV-B, Wang *et al.* (2009a) hallaron, por efecto del La, disminución de los contenidos de superóxido, peróxido y

malonaldehído, así como incremento de ácidos grasos insaturados y contenidos de ascorbato, carotenoides y flavonoides, y de las actividades superóxido dismutasa y peroxidasa. Peng y Zhou (2009) encontraron que, bajo dicho estrés, el La incrementa los niveles de las hormonas ácido indolacético y ácido giberélico, lo que explican por la interferencia del La con los radicales libres, evitan la degradación de las hormonas.

Liu *et al.* (2009b) encontraron en *Arabidopsis thaliana* que el La, Ce y Nd incrementan la eficiencia de absorción de luz, regulan la distribución de la energía de excitación del fotosistema I a II, e incrementan la actividad de la reacción fotoquímica y producción de O₂ en el orden Ce >Nd >La. Ze *et al.* (2009) señalaron en plantas de espinaca que el Ce promueve la síntesis de clorofila, las actividades de la Rubisco carboxilasa y activasa, y la expresión de genes relacionados a estas enzimas, lo que conlleva al incremento del crecimiento en condiciones de deficiencia de Mg.

Por otra parte, Wang *et al.* (2009b) demostraron que la actividad y distribución subcelular de peroxidasa en *Armoracia rusticana* disminuía por efecto de 60mg·l⁻¹ de Tb, ocasionando peroxidación de la membrana lipídica, daño de la ul-

traestructura de los cloroplastos, y disminución de la clorofila y la fotosíntesis.

La influencia de los ETR en el balance hídrico de las plantas ha sido menos estudiada que la fotosíntesis. Tian *et al.* (2005) reportaron que el Eu incrementa la capacidad de adaptación en ambientes xerofitos de *Lathyrus sativus*, por afectar la actividad de la Na⁺, K⁺-ATPasa.

Efecto en la germinación de semillas

Hong *et al.* (2000) encontraron que el La incrementa la germinación de semillas viejas de arroz al promover la actividad respiratoria y las actividades de la superóxido dismutasa, catalasa y peroxidasa, de modo que disminuye el radical libre superóxido y los contenidos de malondialdehído, por lo que se reduce la permeabilidad de la membrana. d'Aquino *et al.* (2009) concluyeron que se debe ser cuidadoso con la dosis de lantanoides y tiempo de exposición en manejo de cultivos, ya que de ello dependía que obtuvieran efectos negativos en la germinación de semillas y crecimiento de plántulas de trigo, afectándose también antioxidantes que pueden servir como indicadores de estrés.

Efecto en la nutrición mineral

Varios estudios reportan que los elementos lantanoides e Y afectan a la nutrición mineral (Wahid *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2002; Shtangeeva y Ayrault, 2007; Wang *et al.*, 2008), y lo mismo ocurre con el Sc (Shtangeeva *et al.*, 2004). Sin embargo, los resultados varían dependiendo de la dosis de metal utilizado, del estado de desarrollo de la planta, la forma de aplicación del tratamiento (hidroponía, rociado o suelo), la concentración de otros elementos minerales, la especie de planta, de si ésta se encuentra sola o en competencia con otras plantas, etc.

Xie *et al.* (2002) reportaron en arroz que bajas concentraciones de La (0,05-1,5mg·l⁻¹) incrementan la concentración de Cu, Fe y Mg en las raíces y promueven el crecimiento, aumentan el peso seco de las raíces y el número de granos, pero altas concentraciones no producen estos efectos. Wang *et al.* (2008) demostraron en *A. rusticana* que el efecto del Ce y Tb en la concentración de K, Ca y Mg depende del estado de crecimiento de la planta (plántula, crecimiento vegetativo vigoroso o etapa reproductiva). También influye el tipo de tratamiento; Wang *et al.* (2010) reportaron daños por rociado foliar con solución de Tb 60mg·l⁻¹, la que produce protoplastos rotos y deformados de *A. rusticana* con incremento de tres veces en la concentración de Ca citosólico, comparado a controles sin Tb, mientras que igual concentración no tiene

efecto en hojas de plantas en cultivos hidropónicos.

Liu *et al.* (2009a) reportaron que plantas de espinaca deficientes en Ca se mantenían verdes si les suministraban Ce, ya que mejoraba su crecimiento y resistencia al estrés oxidativo. Por otra parte, Yin *et al.* (2009) reportaron lo mismo en plantas deficientes de Mg y estudiaron siete enzimas claves del metabolismo del nitrógeno que no se inhibían por deficiencia de Mg si se le proveía Ce en la solución nutritiva. Los estudios sugieren que el Ce puede sustituir parcialmente al Ca y al Mg en algunas funciones. Por el contrario, Diatloff *et al.* (2008) señalaron que La y Ce no promueven el crecimiento en *Zea mays* y *Vigna radiata* si se le cultiva en soluciones >0,2μM, reduciéndose las concentraciones foliares de P, S, Cl, N, K, Ca y Mg. Wahid *et al.* (2000) señalaron también disminución en la concentración foliar de Zn de *Cocos nucifera* por la aplicación en el suelo de 1 ó 2g de lantanoides. Esta palma, cuando crece junto con la maleza *Calotropis gigantea* compite por los lantanoides, de manera que en *C. gigantea* éstos disminuyen notablemente.

Markert (1994) señaló una tendencia a una alta correlación entre los elementos Al, Fe, Sc y La, y la atribuyó al estado de carga trivalente y a un radio muy similar de los iones hidratados. Nakanishi *et al.* (1997) encontraron una correlación entre los elementos lantanoides y el Al en raíces de especies leñosas brasileras, así como una correlación entre el Sc y los lantanoides en suelos y raíces. También Shtangeeva *et al.* (2009) reportaron una correlación estadísticamente significativa y positiva entre Fe, Sc e Yb en el suelo y en las raíces de *Elytrigia repens*.

Concentraciones de ETR en suelos y evaluación simultánea en plantas vasculares

Miao *et al.* (2008) en suelos de la provincia de Guangdong, China, reportaron una sumatoria de lantanoides (para ellos igual a ETR) de 42,9-249mg·kg⁻¹ y un cociente elementos livianos/pesados de 4,8-25,4 en suelos rojos sobre limo rojo (*red siltstone*) o granito, respectivamente. El intervalo que se recalcula de Wei *et al.* (2001) para la sumatoria de lantanoides (restándole el Y que ellos incluyeron en los ETR), es aún mayor al de Miao *et al.* (2008) y va desde 64,4 hasta 2814mg·kg⁻¹ en el horizonte C y roca madre, respectivamente, de zonas mineras de Jiangxi, China, mientras que en el suelo superficial de una zona no minera obtuvieron una sumatoria de 101,3mg·kg⁻¹.

Fluoruros, carbonatos, fosfatos e hidróxidos pueden formar complejos neutros de baja solubilidad que contienen elementos lantanoides. La capacidad

de adsorción depende del tipo de arcilla en el suelo y el contenido de óxidos de Fe y Mn amorfos. Su concentración tiene el orden: residual >>unido a materia orgánica >unido a óxidos de Fe-Mn >unido a carbonato intercambiable y soluble en agua (Pang *et al.*, 2002). También los silicatos forman complejos con los lantanoides; Fu *et al.* (1998) encontraron que *Matteuccia* sp. incorporaba los ETR solamente de los silicatos del suelo y Fu *et al.* (2001) reportaron que *Taxodium japonicum* y *Thea sinensis* los incorporaban de la fracción soluble del suelo, mientras que *Sasa nipponica* y *Vicia villosa* incorporaban el Si y los ETR del silicato del suelo. También encontraron que *Populus sieboldii* acumulaba ETR, pero no Si, a medida que se hacía más viejo, pero en *T. japonicum* ocurría lo contrario.

Otros Factores que Influyen en la Concentración de ETR en Suelos

Además de la contaminación ambiental, los factores que influyen en la concentración de ETR en los suelos son la mineralogía, la profundidad en el perfil de suelo, el pH, la materia orgánica, los ácidos húmicos y los exudados producidos por microorganismos y plantas.

Mineralogía

Ishihashi *et al.* (1992) compararon la concentración de ETR en diferentes sustratos, tales como arena, biotita, granodiorita, andesita y serpentinita, y encontraron que aquella era mayor en la granodiorita y baja en la serpentinita, exceptuando el Sc y Gd. Miao *et al.* (2008) compararon las concentraciones de ETR en ocho localidades de la provincia de Guangdong con diferente litologías (piedra caliza, mica, granito, arena eólica, basalto o limo rojo); los valores más altos los encontraron en suelos rojos sobre granito, señalando que los minerales arcillosos compuestos de óxidos de Fe-Mn amorfos son uno de los principales factores que influyen en la retención de ETR y su liberación en el proceso de formación del suelo.

Si se comparan varios trabajos (Ishihashi *et al.*, 1992; Maria *et al.*, 2000; França *et al.*, 2002; Tyler, 2004a; Wang *et al.*, 2005; Wei, 2005; Miao *et al.*, 2008) se encuentra que las concentraciones más altas de La, Nd y Sm en suelos (942, 738 y 147mg·kg⁻¹, respectivamente) están en el horizonte C (150-400cm de profundidad) en un área minera enriquecida en elementos lantanoides livianos en Shipai, Jiangxi, China (Wei *et al.*, 2001) y las de Ce y Eu (1613 y 26mg·kg⁻¹, respectivamente) se hayan en un complejo alcalino-ultramáfico en Minas Gerais, Brasil (Maria *et al.*, 2000). Para el Sc solo se encontraron referencias para plan-

tas y suelos de Japón (Ishihashi *et al.*, 1992), y Brasil (França *et al.*, 2002) siendo la concentración más alta (53mg·kg⁻¹ a 10-30cm de profundidad) la reportada en Mata de Santa Genebra, San Pablo. Para el Y se encontraron las referencias de Ishihashi *et al.* (1992) en Japón, Tyler (2004) con una revisión para China y Suecia, y Wei *et al.* (2005) en China, siendo los valores más altos los de Jiangxi (365mg·kg⁻¹ en el horizonte C).

Semhi *et al.* (2009) crecieron dos especies de rábano en condiciones de laboratorio, *Raphanus raphanistrum* y *R. sativus* en dos substratos arcillosos, illita y smectita y *R. raphanistrum* incorporó 3,5-6,7 veces más ETR (lantanoídes) dependiendo del sustrato, su porosidad y de la parte de la planta, hojas o tallo más raíces. Ambas especies incorporaron una mayor proporción de ETR en illita, aún cuando la smectita contenía ~3 veces más ETR. La porosidad del sustrato pareció controlar, al menos parcialmente, la incorporación de estos elementos y el efecto de las especies en la incorporación de los elementos sugirieron diferencias en los exudados radicuales.

Profundidad en el perfil del suelo

Wei *et al.* (2001) estudiaron los patrones de distribución de elementos lantanoídes en diferentes horizontes de suelo. Para una misma localidad consideraron perfiles A (profundidad 0-20cm), B (20-150cm), C (150-400cm) y D (roca). La sumatoria de elementos lantanoídes e Y resultó mayor en B y C que en A y B, pero el Ce estaba más concentrado en el horizonte A. La roca madre presentaba menores concentraciones que el horizonte A. Lo mismo encontró Miao *et al.* (2008). Esto se atribuye al efecto biológico en el suelo superficial.

Tyler (2004a) presenta varios ejemplos en los que las capas superficiales del suelo tienen menor concentración de lantanoídes que las más profundas, lo que explica por lavado; sin embargo, en otros casos el lavado es contrarrestado por las interacciones entre los microorganismos del suelo y las plantas que incrementan la disponibilidad de lantanoídes.

Stille *et al.* (2009) señalaron disminución de los ETR (lantanoídes) en el lecho rocoso debido a la formación de suelo. También encontraron una exportación constante de estos elementos por el agua del suelo desde la hojarasca en descomposición y dicha hojarasca no solo tenía estos elementos provenientes de la descomposición de la materia orgánica sino también de compuestos atmosféricos.

El pH

Tyler y Olsson (2005) reportaron en suelos en Suecia una mayor

concentración de lantanoídes a pH neutro (7,2) que a pH ácidos (4,8 y 4,3). Al comparar las concentraciones de lantanoídes en los dos suelos ácidos las diferencias eran más pequeñas y en el caso del Dy, Er, Yb e Y no eran detectables. Para el Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb y Lu se encontraron relaciones inversas significativas entre el pH y la concentración en la solución del suelo, o la concentración en la raíz, al estudiar a la gramínea *Agrostis capillaris* en un suelo al que se incrementó el pH de 5,2 a 7,8 con CaCO₃, lo que también ocurrió con la concentración en los vástagos para el Sc y Eu (Tyler y Olsson, 2001).

Materia orgánica

La materia orgánica tiene grupos cargados negativamente y una alta capacidad de adsorber o acomplejarse a cationes divalentes y trivalentes, por lo que es de gran importancia en la movilidad de los ETR causando que el horizonte A tenga mayores concentraciones que otras capas en suelos estudiados por Miao *et al.* (2008).

Ácidos húmicos

Ozaki *et al.* (2003) observaron que el ácido húmico disminuye la incorporación de Y a pH 4,3 y 5,3 en plantas de arroz. En ausencia de ácido húmico y pH >4 la fracción disuelta de Y es menor al 20% y se incrementa al añadir ácido húmico, llegando a un máximo de 40%. La constante de estabilidad del Y para el ácido húmico es mayor a la del Ca y a pH >4 el Y se intercambia con el Ca en humato y la fracción disuelta de Y pasa de 20-40% a 60-80%.

Exudados producidos por microorganismos y plantas

Las micorrizas exudan ácidos orgánicos de bajo peso molecular en las hifas del hongo y en las raíces de la planta, disolviendo minerales de fosfato que contienen lantanoídes e influyendo en su disponibilidad para las plantas (Tyler, 2004). En ectomicorrizas de puntas de raíces de *Fagus sylvatica* en horizontes casi completamente orgánicos de turba, Tyler (2004b) reportó un cociente raíz/suelo de 0,10-0,11 para Y y los lantanoídes desde Ce a Tb en la tabla periódica, y 0,09 para Yb y Lu.

Bioconcentración de ETR

El factor de bioconcentración (FB= concentración foliar / concentración en el suelo) en la hiperacumuladora *Dicranopteris dichotoma* creciendo en suelos rojos sobre granito puede alcanzar valores de 75, 51 y 49 para Eu, La y Ce, respectiva-

mente, y desde 20 (Lu) a 38 (Pr) para los otros lantanoídes, mientras que si crece en suelos rojos sobre mica el FB es 0,81 y 0,61 para Yb y Lu, respectivamente, y entre 1,14 (Tm) y 7,95 (La) para los otros lantanoídes (Miao *et al.*, 2008). Por otra parte, especies no acumuladoras, tales como *Eucalyptus globules*, creciendo en suelos rojos sobre granito tiene FB <1 para todos los lantanoídes, pero puede alcanzar un FB entre 2,64 (Ce) y 4,56 (Ho) en arenas eólicas (Miao *et al.*, 2008), siendo la concentración de Ce de 122mg·kg⁻¹ en suelos en granito y de 53,4mg·kg⁻¹ en arenas, mientras que la concentración de Ho es 0,34 y 0,37mg·kg⁻¹ en suelos sobre granito y arena, respectivamente. Se concluye que en suelos sobre granito, con concentraciones muy altas de lantanoídes, la especie no acumuladora está presente evadiendo los lantanoídes, mientras que la hiperacumuladora los concentra.

Conclusiones

Los elementos tierras raras son metales con un gran número de aplicaciones en la agricultura, medicina e industria y pueden ser acumulados por las plantas, por lo que estas últimas pueden utilizarse como indicadoras, si alcanzan concentraciones similares al suelo, o como fitoextractoras si bioconcentran estos metales. Entre las plantas superiores los valores más altos de elementos tierras raras se han obtenido en pteridofitas.

De la literatura se desprende que es importante monitorear a los elementos tierras raras en zonas densamente pobladas, con refinerías de petróleo, actividades agrícolas, alto flujo de vehículos, etc. ya que por su reciente uso intensivo pueden constituir un contaminante ambiental.

REFERENCIAS

- Babula P, Adam V, Opatrilova R, Zehnalek J, Havel L, Kizek R (2008) Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity. *Environ. Chem. Lett.* 6: 189-213.
- Blamey FPC, Kopittke PM, Wehr JB, Menzies NW (2011) Recovery of cowpea seedling roots from exposure to toxic concentrations of trace metals. *Plant Soil* 341: 423-436.
- Breulmann G, Markert B, Leffler US, Weckert V, Herpin U, Lieth H, Ogino K, Ashton PS, La Frankie JV, Lee HS, Ninomiya I (1997) Multielement analysis in different compartments of Euphorbiaceae species from a tropical rain forest ecosystem in Sarawak, Malaysia. *Trop. Ecol.* 38: 181-191.
- Breulmann G, Ogino K, Ninomiya I, Ashton PS, La Frankie IV, Leffler US, Weckert V, Lieth H, Konschak R, Markert B (1998) Chemical characterisation of Dipterocarpaceae by use of chemical fingerprinting-a multielement approach at Sarawak, Malaysia. *Sci. Total Environ.* 215: 85-100.
- Breulmann G, Ogino K, Markert B, Leffler US, Herpin U, Weckert V, Konschak R, Kikugawa Y, Ohkubo T (1999) Comparison of

- chemical elements in Dipterocarpaceae and Euphorbiaceae from a tropical rain forest in Sarawak, Malaysia. *Sci. Total Environ.* 225: 231-240.
- Chiarenzelli J, Aspler L, Dunn C, Cousens B, Ozarko D, Powis K (2001) Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Appl. Geochem.* 16: 245-270.
- Cotton FA, Wilkinson G (2001) Lantánidos; también escandio e itrio. En *Química Inorgánica Avanzada*. 4ª ed. Limusa. México. pp 1181-1208.
- d'Aquino L, Pinto MC, Nardi L, Morgana M, Tommasi F (2009) Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidant metabolism in *Triticum durum*. *Chemosphere* 75: 900-905.
- Diatloff E, Smith FW, Asher CJ (2008) Effects of lanthanum and cerium on the growth and mineral nutrition of corn and mungbean. *Ann. Bot.* 101: 971-982.
- Dim LA, Funtua II, Oyewale AO, Grass F, Umar IM, Gwozdz R, Gwarzo US (2004) Determination of some elements in *Ageratum conyzoides*, a tropical medicinal plant, using instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261: 225-228.
- Ding S, Liang T, Zhang C, Yan J, Zhang Z (2005) Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. *J. Exp. Bot.* 56: 2765-2775.
- Djingova R, Ivanova J, Wagner G, Korhammer S, Markert B (2001) Distribution of lanthanoids, Be, Bi, Ga, Te, Tl, Th and U on the territory of Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as an indicator. *Sci. Total Environ.* 280: 85-91.
- Elias C, Fernandes EAN, França EJ, Bacchi MA, Tagliaferro FS (2008) Native bromeliads as biomonitors of airborne chemical elements in a Brazilian restinga forest. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 278: 423-427.
- França EJ, De Nadai Fernandes EA, Bacchi MA, Tagliaferro FS (2002) Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. *J. Alloys Comp.* 344: 21-26.
- Fränzle S, Markert B (2007) What does bioaccumulation really tell us? Analytical data in their natural environment. *Ecol. Chem. Eng.* 14: 7-23.
- Fränzle S, Markert B, Wünschmann S (2007) Dynamics of trace metals in organisms and ecosystems: Prediction of metal bioconcentration in different organisms and estimation of exposure risks. *Environ. Pollut.* 150: 23-33.
- Fu F, Akagi T, Shinotsuka K (1998) Distribution pattern of rare earth elements in fern. Implication for intake of fresh silicate particles by plants. *Biol. Trace Elem. Res.* 64: 13-26.
- Fu F, Akagi T, Yabuki S, Iwaki M (2001) The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant Soil* 235: 53-64.
- Hu Z, Richter H, Sparovek G, Schnug E (2004) Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *J. Plant Nutr.* 27: 183-220.
- Hong F, Wei Z, Zhao G (2000) Effect of lanthanum on aged seed germination of rice. *Biol. Trace Elem. Res.* 75: 205-213.
- Ichihashi H, Morita H, Tatsukawa R (1992) Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environ. Pollut.* 76: 157-162.
- IUPAC (2005) *Nomenclature of Inorganic Chemistry. International Union of Pure and Applied Chemistry Recommendations 2005*. Connelly NG, Damhus T, Hartshorn RM, Hutton AT (Eds.). Royal Society of Chemistry. Cambridge, RU. 366 pp.
- Johnson GV, Barton LL (2007) Inhibition of iron deficiency stress response in cucumber by rare earth elements. *Plant Physiol. Biochem.* 45: 302-308.
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB (2010) *Trace Elements from Soil to Human*. 1ª ed. Springer. Berlin, Alemania. pp 127-141.
- Kastori RR, Maksimovic IV, Zeremski-Škorić TM, Putnik-Delić MI (2010) Rare earth elements-Yttrium and higher plants. *Proc. Nat. Sci. Mat. Chem. Srpska Novi Sad* 118: 87-98.
- Kataoka T, Stekelenburg A, Nakanishi TM, Delhaize E, Ryan PR (2002) Several lanthanides activate malate efflux from roots of aluminium-tolerant wheat. *Plant Cell Environ.* 25: 453-460.
- Koyama M, Shirakawa M, Takada J, Katayama Y, Matsubara T (1987) Trace elements in land plants: Concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 112: 489-506.
- Krämer (2010) Metal hyperaccumulation in plants. *Ann. Rev. Plant Biol.* 61: 517-534.
- Kümmerer K, Helmers E (2000) Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34: 573-577.
- Labrecque JJ, Beusen JM, Van Grieken RE (1986) Analysis of lateritic material from Cerro Impacto by instrumental neutron activation employing a low-energy photon semiconductor and a high-energy Ge(Li) detector. *Appl. Spectrosc.* 40: 140-144.
- Lai Y, Wang Q, Yan W, Yang L, Huang B (2005) Preliminary study of the enrichment and fractionation of REEs in a newly discovered REE hyperaccumulator *Pronophrum simplex* by SEC-ICP-MS and MALDI-TOF/ESI-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 20: 751-753.
- Liu C, Cao W, Lu Y, Huang H, Chen L, Liu X, Hong F (2009a) Cerium under calcium deficiency-influence on the antioxidative defense system in spinach plants. *Plant Soil* 323: 285-294.
- Liu X, Huang H, Liu C, Zhou m, Hong F (2009b) Physico-chemical property of rare earths-effects on the energy regulation of photosystem II in *Arabidopsis thaliana*. *Biol. Trace Elem. Res.* 130: 141-151.
- Ma JF, Ryan PR, Delhaize E (2001) Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci.* 6: 273-278.
- Maria SP, Figueiredo AMG, Ceccantini G (2000) Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244: 303-306.
- Markert B (1987) The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochemistry* 26: 3167-3170.
- Markert B (1994) The Biological System of the Elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes). *Sci. Total Environ.* 155: 221-228.
- Miao L, Xu R, Ma Y, Zhu Z, Wang J, Cai R, Chen Y (2008) Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China. *Environ. Geol.* 56: 225-235.
- Nakanishi TM, Takahashi J, Yagi H (1997) Rare earth element, Al, and Sc partition between soil and Caatinga wood grown in North-East Brazil by instrumental neutron activation analysis. *Biol. Trace Elem. Res.* 60: 163-174.
- NCR (2005) *Mineral Tolerance of Animals*. 2ª ed. rev. US National Research Council. National Academic Press. Washington DC, EEUU. pp 432-434.
- Ozaki T, Enomoto S, Minai Y, Ambe S, Ambe F, Tominaga T (1997) Determination of lanthanides and other trace elements in ferns by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217: 117-124.
- Ozaki T, Enomoto S, Minai Y, Ambe S, Makide Y (2000) A survey of trace elements in pteridophytes. *Biol. Trace Elem. Res.* 74: 259-273.
- Ozaki T, Ambe S, Abe T, Arokiasamy JF (2003) Effect of humic acid on the bioavailability of radionuclides to rice plants. *Anal. Bioanal. Chem.* 375: 505-510.
- Pang X, Li D, Peng A (2002) Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9: 143-148.
- Peng Q, Zhou Q (2009) The endogenous hormones in soybean seedlings under the joint actions of rare earth elements La(III) and ultraviolet-B stress. *Biol. Trace Elem. Res.* 132: 270-277.
- Rabiet M, Brissaud F, Seidel JL, Pistre S, Elbaz-Poulichet F (2009) Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75: 1057-1064.
- Reimann C, Arnoldussen A, Boyd R, Finne TE, Koller F, Nordgulen Ø, Englaier P (2007) Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients. *Sci. Total Environ.* 377: 416-433.
- Semhi K, Chaudhuri S, Clauer N (2009) Fractionation of rare-earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. *Appl. Geochem.* 24: 447-453.
- 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 *Dicranopteris dichotoma*. *Plant Sci.* 165: 1343-1353.
- Shtangeeva I, Ayrault S (2007) Effects of Eu and Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Environ. Exp. Bot.* 59: 49-58.
- Shtangeeva I, Ayrault S, Jain J (2004) Scandium bioaccumulation and its effect on uptake of macro- and trace elements during initial phases of plant growth. *Soil Sci. Plant Nutr.* 50: 877-883.
- Shtangeeva I, Alber D, Bukalis G, Stanik B, Zepzauer F (2009) Multivariate statistical analysis of nutrients and trace elements in plants and soil from northwestern Russia. *Plant Soil* 322: 219-228.
- Spalla S, Baffi C, Barbante C, Turreta C, Cozzi G, Beone GM, Bettinelli M (2009) Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Rapid Commun. Mass Sp.* 23: 3285-3292.
- Stille P, Pierret MC, Steinmann M, Chabaux F, Boutin R, Aubert D, Pourcelot L, Morvan G (2009) Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interac-

- tion on REE fractionation in acidic surface soils and soil water. *Chem. Geol.* 264: 173-186.
- Tian HE, Gao YS, Zeng FL, Li FM, Shan L (2005) Effects of Eu^{3+} on the metabolism of amino acid and protein in xerophytic *Lathyrus sativus* L. *Biol. Trace Elem. Res.* 105: 257-267.
- Tyler G (2004a) Rare earth elements in soil and plant systems-A review. *Plant Soil* 267: 191-206.
- Tyler G (2004b) Ionic charge, radius, and potential control root/soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol. *Sci. Total Environ.* 329: 231-239.
- Tyler G, Olsson T (2001) Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant Soil* 230: 307-321.
- Tyler G, Olsson T (2005) Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. *Biol. Trace Elem. Res.* 106: 177-191.
- Wahid PA, Valiathan MS, Kamalan NV, Eapen JT, Vijayalakshmi S, Krishna Prabhu R, Mahalingam TR (2000) Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantea*. *J. Plant Nutr.* 23: 329-338.
- Wang X, Shan X, Zhang S, Wen B (2003) Distribution of rare earth elements among chloroplast components of hyperaccumulator *Dicranopteris dichotoma*. *Anal. Bioanal. Chem.* 376: 913-917.
- Wang X, Shan X, Zhang S, Wen B (2004) A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55: 811-822.
- Wang LF, Ji HB, Bai KZ, Li LB, Kuang TY (2005) Photosynthetic characterization of the plant *Dicranopteris dichotoma* Bernh. In a rare earth elements mine. *J. Integr. Plant Biol.* 47: 1092-1100.
- Wang LF, Ji HB, Bai KZ, Li LB, Kuang TY (2006) Photosystem 2 activities of hyper-accumulator *Dicranopteris dichotoma* Bernh from a light rare earth elements mine. *Photosynthetica* 44: 202-207.
- Wang L, Huang X, Zhou Q (2008) Effects of rare earth elements on the distribution of mineral elements and heavy metals in horseradish. *Chemosphere* 73: 314-319.
- Wang L, Huang X, Zhou Q (2009a) Protective effect of rare earth against oxidative stress under ultraviolet-B radiation. *Biol. Trace Elem. Res.* 128: 82-93.
- Wang L, Zhou Q, Huang X (2009b) Photosynthetic responses to heavy metal terbium stress in horseradish leaves. *Chemosphere* 77: 1019-1025.
- Wang L, Zhou Q, Huang X (2010) Effects of heavy metal terbium on contents of cytosolic nutrient elements in horseradish cell. *Ecotox. Environ. Saf.* 73: 1012-1017.
- Watanabe T, Broadley MR, Jansen S, White PJ, Takada J, Satake K, Takamatsu T, Tuah SJ, Osaki M (2007) Evolutionary control of leaf element composition in plants. *New Phytol.* 174: 516-523.
- Wei Z, Yin M, Zhang X, Hong F, Li B, Tao Y, Zhao G, Yan C (2001) Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China). *Environ. Pollut.* 114: 345-355.
- Wei Z, Hong F, Yin M, Li H, Hu F, Zhao G, Wong JW (2005) Subcellular and molecular localization of rare earth elements and structural characterization of yttrium bound chlorophyll a in naturally grown fern *Dicranopteris dichotoma*. *Microchem J.* 80: 1-8.
- Wu J, Wei Z, Zhao H, Li H, Hu F (2009) The role of amino acids in the long-distance transport of La and Y in the xylem sap of tomato. *Biol. Trace Elem. Res.* 129: 239-250.
- Wytenbach A, Furrer V, Schleppe P, Tobler L (1998) Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant Soil* 199: 267-273.
- Xie ZB, Zhu JG, Chu HY, Zhang YL, Zeng Q, Ma HL, Cao ZH (2002) Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution. *J. Plant Nutr.* 25: 2315-2331.
- Yin S, Ze Y, Liu C, Li N, Zhou M, Duan Y, Hong F (2009) Cerium relieves the inhibition of nitrogen metabolism of spinach caused by magnesium deficiency. *Biol. Trace Elem. Res.* 132: 247-258.
- Yuan D, Shan X, Wen B, Huai Q (2001) Isolation and characterization of rare earth element-binding protein in roots of maize. *Biol. Trace Elem. Res.* 79: 185-194.
- Ze Y, Zhou M, Luo L, Ji Z, Liu C, Yin S, Duan Y, Li N, Hong F (2009) Effects of cerium on key enzymes of carbon assimilation of spinach under magnesium deficiency. *Biol. Trace Elem. Res.* 131: 154-164.
- Zhang H, Feng J, Zhu W, Liu C, Xu S, Shao P, Wu D, Yang W, Gu J (2000) Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. *Biol. Trace Elem. Res.* 73: 1-17.
- Zhang ZY, Wang YQ, Li FL, Xiao HQ, Chai ZF (2002) Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252: 461-465.
- Zhang HJ, Wei ZG, Zhao HY, Yang HX, Li HX, Hu F (2009) Effects of low-molecular-weight organic acids on gadolinium accumulation and transportation in tomato plants. *Biol. Trace Elem. Res.* 127: 81-93.

RARE EARTH ELEMENTS IN VASCULAR PLANTS. A REVIEW

Elizabeth Olivares, Guillermina Aguiar and Giuseppe Colonnello

SUMMARY

Rare earth elements are increasingly used in industry, agriculture and medicine, constituting potential pollutants of soil, water and biota, so that the search of indicator or extracting plant species is of interest, as is the understanding of their tolerance mechanisms. Also, it is important to know the basal levels of

these elements in plants growing in different environments, in order to diagnose the impact of their increasing use in new technologies. This review deals with their accumulation in vascular plants, the tolerance mechanisms, their role in plant functions, and the relationship between concentrations in plant and soil.

ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PLANTAS VASCULARES. UMA REVISÃO

Elizabeth Olivares, Guillermina Aguiar e Giuseppe Colonnello

RESUMO

Os elementos terras raras são utilizados cada vez mais na indústria, agricultura e medicina, constituindo contaminantes potenciais de águas, solos e biota, de tal maneira que a procura de espécies vegetais indicadoras ou fitoextratoras desses metais é de interesse, igualmente que a compreensão de seus mecanismos de tolerância. Também é importante conhecer os

níveis base destes elementos em plantas que crescem em diferentes ambientes a fim de diagnosticar o impacto que tem seu crescente uso em novas tecnologias. Esta revisão compreende sua acumulação em plantas vasculares, os mecanismos de tolerância, seu papel no funcionamento das plantas e a relação entre as concentrações em plantas e solos.