

GRAŻYNA SZAREK-ŁUKASZEWSKA

*Instytut Botaniki im. W. Szafera PAN
Lubicz 46, 31-512 Kraków
E-mail: g.szarek@botany.pl*

ROŚLINY HIPERAKUMULUJĄCE METALE

WSTĘP

Zdolność roślin do życia w szerokim zakresie warunków siedliskowych pozwala im zmierzyć się również z tymi bardzo skrajnymi. Jednym z potencjalnych abiotycznych stresów, z którym rośliny muszą się uporać, są wysokie, wręcz toksyczne ilości metali ciężkich w glebie. Większość roślin lądowych ma ograniczoną zdolność do utrzymania się na takich glebach. Istnieje jednak wśród nich niewielka grupa, której udało się zasiedlić metalonośne podłoża. Rośliny te reprezentują ekstremalny „styl życia”. Niektóre z nich, hiperakumulatory (ang. hyperaccumulators), nie tylko tolerują wysoki poziom metali w glebie, ale gromadzą je w swych nadziemnych tkankach w wyjątkowo dużych ilościach. To gromadzenie dużych ilości metali, już w bardzo niskich stężeniach pierwiastków niebezpiecznych dla organizmów, czyni te rośliny interesującym obiektem badań, zarówno podstawowych, jak i użytkowych. W tych pierwszych próbuje się odpowiedzieć na pytania dotyczące m.in. mechanizmów tolerancji i dróg ich powstawania. W tych drugich, stara się wykorzystać rośliny hiperakumulujące metale do: oczyszczania środowiska z ich nadmiaru, pozyskiwania metali w postaci bio-rudy oraz do podwyższenia ilości niektórych metali (będących pierwiastkami odżywczymi) w jadalnych roślinach. Wciąż poszukuje się nowych hiperakumulatorów i odkrywa się nowe gatunki.

O metalach ciężkich (metale śladowe, pierwiastki śladowe) i ich właściwościach można znaleźć informację w wielu już publikacjach książkowych (m. in. KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999, PRASAD 1999). Zainteresowa-

nych współczesną dyskusją nad zdefiniowaniem określenia „metale ciężkie”, które jest mało precyzyjne, odsyłam do publikacji APPENROTH (2010).

W niniejszym artykule będę stosować nazwę „metale ciężkie” do grupy pierwiastków, w skład której wchodzi tak pierwiastki metaliczne (Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn), jak i metaloidy (Al, As, B, Se). Metale mogą być zarówno biogenami, pierwiastkami odżywczymi niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania roślin, jak i pierwiastkami balastowymi, ksenobiotykami, które nie pełnią żadnej funkcji w organizmach. Biogenami są cynk (Zn), chrom (Cr), mangan (Mn), miedź (Cu), nikiel (Ni), wanad (V) i żelazo (Fe), a ksenobiotykami arsen (As), ołów (Pb), rtęć (Hg) i tal (Tl). Jako przykład pierwiastka balastowego podawany jest również kadm (Cd). Jednak LANE i MOREL (2000) wykazali, że ten bardzo toksyczny pierwiastek jest dla okrzemek morskich (*Thalassiosira weissflogii*) niezbędny, uczestniczy bowiem w metabolizmie węgla (przy niedoborach Zn zastępuje go w enzymach).

Dla roślin konieczne są śladowe ilości metali, czyli ilości nieprzekraczające kilka setnych procenta pierwiastka w ich suchej masie. Ilości już niewiele wyższe od tych niezbędnych, powodują u roślin zaburzenia w wielu procesach metabolicznych, fizjologicznych i rozwojowych. Wykazy efektów toksycznych weszły do kanonu wiedzy biologicznej i można je znaleźć w większości podręczników z zakresu fizjologii roślin, ekotoksykologii czy ochrony środowiska. Rośliny czerpią te niezbędne, niewielkie

ilości metali przede wszystkim z gleby. Zawiera ona z reguły niewielkie, ale wystarczające dla nich ilości metali. Znane są jednak takie regiony, gdzie niedobory w glebie niektórych metali (Fe, Se, Zn) stanowią poważny problem dla rolnictwa, a także tereny, gdzie występujące skały bogate w rudy metali mogą być źródłem dużych, toksycznych ilości tych pierwiastków w środowisku (m.in. BROADLEY i współaut. 2007, BARCELÓ i POSCHIEDER 2011).

Metale w środowisku pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Naturalnymi ich źródłami są: skała macierzysta, wybuchy wulkanów oraz aerozol morski. Prawie każda aktywność człowieka (przemysł, rolnictwo, transport, budownictwo, komunalne odpady oraz ścieki) wprowadza metale do gleby, wody i powietrza, często w ilościach znacznie przekraczających te ze źródeł naturalnych. A metale nie są biodegradowalne, w glebie mogą pozostawać nawet setki lat (LASKOWSKI i MIGULA 2004). Zatem, zanieczyszczone nimi tereny, na bardzo długo mogą być nieużyteczne. Można je jednak oczyszczać. Do tego celu, obok metod technicznych, stosuje się metody biologiczne wykorzystujące rośliny – fitoremediację (ang. phytoremediation), a w nich korzysta się z wiedzy o hiperakumulatorach (m.in. LOMBI i współaut. 2001, GRATÃO i współaut. 2005, CHANEY

i współaut. 2007, MEMON i SCHRÖDER 2009, SARMA 2011). Wiedzę tę można zastosować również w biofortyfikacji (ang. biofortification), która polega na poprawie wartości odżywczej (zawartości mikroelementów) roślin jadalnych uprawianych na obszarach z deficytami metali w glebie. Niedobory Fe i Zn w diecie to problem, który dotyka około 1,5 miliarda ludzi (ASSUNÇÃO i współaut. 2003, PALMGREN i współaut. 2008). Hiperakumulatory próbuje się wykorzystać również w fitogórnictwie (ang. phytomining), czyli otrzymywaniu na skalę przemysłową metali z masy roślinnej (ANDERSON i współaut. 1999).

W niniejszym artykule chciałam przybliżyć współczesną wiedzę o tych unikatowych roślinach, jakimi są hiperakumulatory, zaczynając od ich zdefiniowania, poprzez hipotezy o korzyściach płynących z hiperakumulacji, a kończąc na ich możliwej roli w ekosystemie. Pominę tutaj informacje o fizjologicznych, biochemicznych i genetycznych podstawach hiperakumulacji, gdyż intensywne prace w tym zakresie, prowadzone przez ostatnie kilka dekad, są podsumowane w licznych przeglądowych publikacjach (m. in. MACNAIR 2003, YANG i współaut. 2005, MILNER i KOCHIAN 2008, MEMON i SCHROEDER 2009, VERBRUGGEN i współaut. 2009, KRÄMER 2010, GARG i SINGLA 2011).

HIPERAKUMULATORY – GATUNKI I ICH WYSTĘPOWANIE

Liczba gatunków roślin kwiatowych uznanych za hiperakumulujące nie jest dokładnie poznana. W publikacjach można znaleźć różne, dane począwszy od ponad 300 (KAZAKOU i współaut. 2008), przez około 450 (BAKER i współaut. 2000, MAESTRI i współaut. 2010, RASCIO i NAVARI-IZZO 2011), do ponad 500 (SARMA 2011). Co jest powodem tak znacznej różnicy w podawanej liczbie gatunków? Cytowani autorzy nie zawsze precyzują, które gatunki zostały uwzględnione w tych liczbach: czy tylko te, które akumulują metale, czy też te, które akumulują metaloidy; czy liczone były tylko gatunki czy również odmiany; czy rośliny tylko dziko rosnące czy też uprawne. Pewne jest, że hiperakumulujących roślin jest niewiele, nie więcej niż 0,2% ogólnej liczby znanych gatunków roślin nasiennych (BAKER i współaut. 2000, KRÄMER 2010).

Najliczniejszą grupę wśród hiperakumulatorów stanowią gatunki gromadzące Ni (ponad 70%) (REEVES i współaut. 2007). Gatunków gromadzących Cu czy Co jest kilkadziesiąt, Zn lub Cd kilkanaście, a Se, Pb, As czy Tl tylko kilka. Hiperakumulatory reprezentują pod względem taksonomicznym wiele rodzin; najwięcej (25%) jest ich w rodzinie Brassicaceae (RASCIO i NAVARI-IZZO 2011), mniej wśród Caryophyllaceae, Asteraceae, Cyperaceae, Fabaceae, Poaceae, Violaceae oraz Euphorbiaceae. Większość hiperakumulatorów gromadzi jeden metal, są jednak i takie, które akumulują ich kilka. Do tych drugich należą *Thlaspi caerulescens* i *Arabidopsis halleri*, gromadzące w dużych ilościach Cd i Zn (REEVES 2006, SHAH i NONGKYNRIH 2007) oraz *Arabis paniculata* (z Chin) akumulująca Cd, Pb i Zn (TANG i współaut. 2009).

Większość hiperakumulatorów jest roślinami kwiatowymi, głównie dwuliściennymi. Niewiele jest hiperakumulatorów wśród jednoliściennych. DERAM i PETIT (1997) stwierdzili hiperakumulację Pb u trawy (*Arrhenatherum eliatum*) rosnące na galmanowych glebach we Francji. Znane są także hiperakumulujące paprocie (*Pteris* sp.) oraz mchy (np. *Scopelophila cataractae* z terenów miedziowych) (SHAW 1994), które z reguły nie są wliczane do ogólnej liczby hiperakumulatorów.

Najwięcej hiperakumulatorów jest wśród roślin zielnych. Nieliczne tylko reprezentowane są przez rośliny drzewiaste. Są tropikalne drzewa: gatunek *Sebertia acuminata* mogący zawierać do 25% Ni w suchej masie soku ksylemowego (PROCTOR 2003) i *Gossia bidwillii*, która może zawierać w liściach ponad 1% Mn (FERNANDO i współaut. 2007). Krzew *Sesbania drummondii* akumuluje w liściach do 4% Pb (SHARMA i współaut. 2004), a inny, *Psychotria douarrei*, gromadzi w nich do 4,5% Ni (DAVIS i współaut. 2001). Ponadto, kilka gatunków krzewów tropikalnych hiper-gromadzi Mn (FERNANDO i współaut. 2007). Są hiperakumulujące Ni epifity (mchy) rosnące na hiperakumulujących i niehiperakumulujących drzewach i krzewach (BOYD i współaut. 2009). Wśród roślin zielnych są przykłady hiperakumulatorów prawie wszystkich metali. I tak: *Thlaspi rotundifolium* jest hiperakumulatorem Pb gromadzącym do 0,8% tego pierwiastka, *Thlaspi caerulescens* gromadzi Cd do 0,1%, a *Iberis intermedia* i *Biscutella laevigata* akumulują w liściach Tl, odpowiednio do 0,4% i 1,5% (SHAH i NONGKUNRIH 2007).

Najwcześniej odkrytymi hiperakumulatorami były gatunki pochodzące z górniczego regionu leżącego na granicy Belgii i Niemiec (Aachen). Był to odkryty już w 1855 r. gatunek *Viola calaminaria*, a następnie w 1865 r. *Thlaspi caerulescens*; u obu w suchej masie liści stwierdzono powyżej 1% Zn (BROADLEY i współaut. 2007). W ostatnich dziesięciu latach znaleziono paprocie (np. *Pteris vittata*, *Pityrogramma calomelanos*) gromadzące As w ilościach nawet

do 1,5% (MA i współaut. 2001, FRANCESCO-NI i współaut. 2002). Nowoodkrytymi hiperakumulatorami są: w przypadku Zn i Cd *Sedum alfredii* (LONG i współaut. 2002), w przypadku Cu *Crassula helmsii* (BARCELÓ i POSCHENRIEDER 2011), a dla Ni *Isatis pinna-tiloba* (ALTINÖZLÜ i współaut. 2012). Listy gatunków można znaleźć w publikacjach, m.in. REEVES 2006, REEVES i współaut. 2007, SARMA 2011.

Większość hiperakumulatorów jest endemitami gleb metalonośnych: gleb serpentynitowych (bogatych w Ni, Co, Cr i Mg), gleb galmanowych (bogatych w Zn, Pb i Cd) oraz gleb obfitujących w Cu czy As. Gleby takie naturalnie występują w wielu miejscach świata, tam, gdzie płytko zalegają skały z rudami metali. Najwięcej jest ich w rejonach tropikalnych na terenie obu Ameryk (REEVES i współaut. 1999), Afryki południowej i środkowej, w Azji i w Australii. Rajem dla hiperakumulatorów jest Nowa Kaledonia, piękna, tropikalna wyspa położona między Nową Zelandią i Australią w Melanezji, której większość powierzchni zajmują magmowe skały bogate w Fe, Mn, Ni i inne metale (GRANDCOLAS i współaut. 2009). Na tej wyspie znaleźć można przykłady hiperakumulujących Ni organizmów w każdej grupie taksonomicznej i formie morfologicznej. Stąd pochodzą przykłady hiperakumulujących Ni mchów, wątrobowców, roślin kwiatowych oraz hiperakumulującego drzewa, krzewów i epifitów. Prawdopodobnie na każdym poziomie troficznym ekosystemów tej wyspy znajdują się organizmy wyspecjalizowane do akumulacji wysokich stężeń metali (PROCTOR 2003).

W Europie jest jedynie kilkanaście gatunków hiperakumulatorów. Ich stanowiska spotyka się na całym prawie kontynencie. Hiperakumulatorami są gatunki z rodzaju *Thlaspi* gromadzące Zn, Cd, Ni, Pb, z rodzaju *Alyssum* związane z Ni oraz rodzaju *Arabidopsis* gromadzące Zn i Cd. Wśród nich są gatunki modelowe *Thlaspi caerulescens*, *Arabidopsis halleri* i *Alyssum bertolonii*, na których najczęściej prowadzi się badania nad akumulacją i tolerancją metali.

KIEDY ROŚLINA JEST HIPERAKUMULATOREM – DEFINICJA HIPERAKUMULACJI

Co definiuje hiperakumulację i jakie kryteria musi spełniać roślina by można ją zaliczyć do tej elitarnej grupy? Większość roślin

stykając się z nadmiarem metali w glebie gromadzi je w korzeniach, tylko niektóre akumulują metale w częściach nadziemnych.

Podstawowym kryterium hiperakumulacji jest ilość metali właśnie w nadziemnych częściach. BAKER i BROOKS w publikacji z 1989 r. stwierdzili, że hiperakumulatorem jest roślina, u której bez objawów toksyczności (zakłóceń w podstawowych funkcjach życiowych) ilość metalu/metali w nadziemnych jej częściach (suchej masie) przekracza, w zależności od pierwiastka, wartość: 0,01% w przypadku Cd, 0,1% dla As, Ni, Cu, Co, Cr, Pb lub 1% w przypadku Zn i Mn. Definicja ta została później poszerzona poprzez uwzględnienie w niej wydajności akumulacji metali przez roślinę oraz wydajności przemieszczania metali z korzeni do części nadziemnych (BAKER i WHITING 2002, YANQUN i współaut. 2005, ROTKITTIKHUN i współaut. 2006). Wydajność akumulacji, wyrażona stosunkiem ilości metali w biomacie części nadziemnej do ilości metali w glebie, nazywana jest „współczynnikiem bioakumulacji” (EF) (ang. enrichment factor), a wydajność przemieszczania metali, wyrażona stosunkiem stężenia metali w częściach nadziemnych rośliny do stężenia w korzeniach – „współczynnikiem translokacji” (TF) (ang. translocation factor). U hiperakumulatorów oba te współczynniki powinny być większe od jedności. YANQUN i współaut. (2005) twierdzą natomiast, że roślina hiperakumulująca metale, rosnąc na terenach metalonośnych gromadzi w nadziemnych częściach, w zależności od pierwiastka, od 50 lub 100 do 500 razy więcej metali, niż ten sam gatunek rosnący w terenie niezanieczyszczonym. ROTKITTIKHUN i współaut. (2006) definiują, że hiperakumulatorem są takie gatunki, u których stwierdza się 10–500 razy więcej metalu niż u „zwykłych” roślin.

Współcześnie, coraz częściej pojawiają się publikacje, w których autorzy weryfikując przynależność gatunków do tych hiperakumulujących, poddają pod dyskusję również powyższe kryteria hiperakumulacji, stawiając jednocześnie nowe pytania wobec hiperakumulatorów. Przytoczę tu kilka takich publikacji. BRANQUINHO i współaut. (2007) stwierdzili, że *Plantago almogravensis* rosnąc na glebach bogatych w Fe i Al w Portugalii, może gromadzić w liściach ponad 0,2% Al. Nie można stwierdzić, czy są to ilości wyższe, niż otrzymywane w roślinach tego gatunku z czystych terenów, gdyż jest to endemit, ograniczony w swym występowaniu do podłoża metalonośnych i niewielkiego tylko obszaru. Stężenie 0,2% Al jest jednak kilkakrotnie wyższe, niż w roślinach rosnących na obrzeżach

badanego metalonośnego terenu oraz wielokrotnie wyższe, niż stwierdzone z reguły w innych gatunkach roślin z „normalnych” gleb. *Plantago almogravensis* można zatem uznać za hiperakumulator Al. Jednak po sprawdzeniu wydajności bioakumulacji i translokacji kolejne wnioski autorów były już inne. Jeżeli wydajność akumulacji była liczona w stosunku do całkowitych ilości Al w glebie, współczynnik EF był mniejszy od 1. Natomiast, gdy współczynnik ten został policzony w stosunku do stężeń form fitodostępnych metalu był on wielokrotnie wyższy ($EF > 10$). Zatem w pierwszym przypadku *P. almogravensis* można uznać jedynie za ciekawy akumulator, a w drugim za wyjątkowo wydajny hiperakumulator. Stosując kolejne kryterium hiperakumulacji, odniesiono stężenia Al w nadziemnych częściach roślin do stężeń w korzeniach. Współczynnik translokacji (TF) okazał się mniejszy od jedności. U tego gatunku brak jest kontroli pobierania Al, zatem nie może być on uznany za hiperakumulator tego pierwiastka. Dyskutując wyniki, BRANQUINHO i współaut. (2007) stwierdzili, że współczynnik bioakumulacji powinien być podawany w przeliczeniu na frakcję fitodostępną metali, szczególnie w przypadku metali, w które gleba jest bogata z natury (Al jest trzecim, co do ilości pierwiastkiem w skorupie ziemskiej). Jednak i tu powstają trudności. Ilość metali dostępna dla roślin oceniana jest poprzez „wyflukanie” ich z gleby przez różnego typu odczynniki (m.in. NH_4OAc , $CaCl_2$, EDTA). W zależności od zastosowanego odczynnika, otrzymana ilość fitodostępnych metali będzie różna (BARRY i CLARK 1978, MEERS i współaut. 2007). Równocześnie wiemy, że „rzeczywista” ilość metali, jaką pobiorą rośliny z gleby zależy od wielu czynników, m.in. jej odczynu, zawartości materii organicznej, zawartości innych pierwiastków i obecności mikoryz (m.in. VIOLANTE i współaut. 2010, FIJAŁKOWSKI i współaut. 2012). Zatem cytowani autorzy podkreślają, że do oceny fitodostępności metali konieczne jest przyjęcie wspólnych procedur analitycznych. Również ważne wydaje się określenie wielu innych cech gleby i powiązanie ich z hiperakumulacją.

FAUCON i współaut. (2007) przeprowadzili przegląd 11 gatunków hiperakumulatorów Cu i Co, roślin występujących na ograniczonym obszarze w Kongo, uznanym za ich *locus classicus*. Stosując w badaniach dużą liczbę prób i staranne płukanie roślin stwierdzili, że wysokie stężenia metali w tych roślinach, otrzymywane przez wcze-

śniejszych badaczy, mogły wynikać z zanieczyszczenia ich powierzchni przez pył glebowy (gdyż rośliny nie były płukane), a nie z pobierania przez nie dużych ilości metali z gleby. Stężenia metali stwierdzone przez FAUCON i współaut. (2007) w dokładnie wypłukanych roślinach okazały się znacznie poniżej poziomu hiperakumulacji (0,1%). Dodatkowo, wysoka zmienność stężeń metali w próbach roślin z jednego stanowiska, była skorelowana z ich zawartością w glebie. Jest to typowe dla gatunków „wskaźnikowych” (pobierających metale w ilościach proporcjonalnych do ich ilości w glebie) (BAKER i WALKER 1990), a nie hiperakumulujących. FAUCON i współaut. (2007) podsumowując wyniki swoich badań, postulowali konieczność oparcia koncepcji hiperakumulacji Co i Cu (i innych metali) na stałych procedurach, które zawierałyby dużą liczbę prób roślin, dokładnie płukanych, z szerokiego zakresu metalonośnych i niemetalonośnych gleb oraz eksperymentów laboratoryjnych. Według tych autorów bardzo ważne powinno być przyjęcie standardów metodycznych dotyczących również czasu zbioru prób roślinnych, ze względu na możliwą zmienność stężeń pierwiastków w sezonie, a także różnicę w akumulacji związaną z wiekiem tkanek. Zmienność sezonowa i wiekowa stężeń różnych pierwiastków w roślinach była stwierdzana w licznych badaniach (m.in. AERTS i CHAPIN 2000). Jednak wiedza o tej zmienności u hiperakumulatorów jest skąpa. Badano tylko kilka gatunków i kilka metali. DINELLI i LOMBINI (1996) stwierdzili, że w roślinach rosnących na metalonośnych glebach stężenia metali mogą być wysokie we wczesnej fazie wzrostu, a niskie w okresie kwitnienia. Stężenia Se w hiperakumulujących ten pierwiastek *Astragalus bisulcatus* i *Stanleya pinnata* malały od wiosny do jesieni, w odróżnieniu od gatunków niebędących hiperakumulatorami. Te ostatnie wykazywały najwyższe stężenia Se latem (GALEAS i współaut. 2007). W młodych liściach *Pteris vittata* stwierdzono więcej As niż w liściach starszych (GONZAGA i współaut. 2007). Stężenia Ni natomiast nie zależały z reguły od wieku liści (BOYD i JAFFRÉ 2009). Zdarzało się jednak, że niektóre gatunki (*Psychotria douarrei* z Nowej Kaledonii i *Berkheya coddii* z Południowej Afryki) zawierały w młodych liściach mniej Ni, niż w liściach starszych (ROBINSON i współaut. 2003, BOYD i JAFFRÉ 2009).

ROTKITIKHUN i współaut. (2006) prowadzili badania nad roślinami z obszaru górnictwa rud Pb w Tajlandii, gdzie stężenie tego pierwiastka w glebie wynosiło do 14%. Konfrontując 48 gatunków rosnących na tym „ołowiowym” obszarze z kryteriami hiperakumulacji stwierdzili, że 11 gatunków, mimo że nie wykazuje silnej bioakumulacji ołowiu (EF wynosił <1), może być uznane za nowe gatunki hiperakumulujące. Zawierały one ponad 0,1% Pb w suchej masie pędów nadziemnych, a współczynnik translokacji (TF) był u nich większy od jedności. W tej grupie znalazły się trzy gatunki traw (*Microstegium ciliatum*, *Dactyloctenium aegyptium*, *Pennisetum polystachyon*) oraz krzewy (*Chromolaena odoratum*, *Buddleja asiatica*), rośliny o dużej biomacie i wysokim tempie rozprzestrzeniania, a zatem potencjalnie bardzo użyteczne w fitoremediacji. Autorzy zastrzeżli jednak, że konieczne jest potwierdzenie zdolności tych roślin do hiperakumulacji w dalszych badaniach laboratoryjnych. Zwrócili oni również uwagę, że ze względu na możliwość osadzania się pyłu glebowego (bogatego w metale) na powierzchni tych roślin, niezbędna jest ocena udziału dróg przedostawania się metali do nadziemnych części, tej poprzez korzenie i tej poprzez liście.

REEVES (2006) zaproponował, aby podstawowym kryterium dla hiperakumulatorów, roślin o wyjątkowych cechach fizjologicznych i biochemicznych, było przede wszystkim kryterium ilości pierwiastka w suchej masie ich nadziemnych części. Kryteria oparte na wydajności translokacji i bioakumulacji (TF, EF) według tego autora mogą być mylące. W przypadku prób roślinnych zbieranych w terenie istnieje bowiem duże prawdopodobieństwo analitycznego błędu spowodowanego zanieczyszczeniem powierzchni roślin glebą, co będzie skutkowało znacznym wahaniami współczynnika translokacji (TF). Ponadto, współczynnik ten będzie zawsze większy od jedności, gdy ilość metali w nadziemnych częściach roślin przekroczy zawartość w ich korzeniach. Zdarzyć się to może nawet przy niskich, „normalnych” stężeniach metali w roślinie. Współczynnik bioakumulacji (EF) z kolei, mimo wysokich bardzo ilości metalu w roślinie, może być mniejszy od jedności, gdy będzie liczony w oparciu o całkowite ilości metali w glebie. Tak się dzieje w przypadku roślin na glebach metalonośnych. W glebach serpentynowych można stwierdzić nawet powyżej 0,25% Ni,

a w roślinach na nich rosnących stężenia Ni z reguły są niższe, jednak przekraczają próg hiperakumulacji (0,10%). Możliwe jest również, że EF będzie wyższy od jedności pomimo niskich stężeń metalu w roślinie, ale wyższych niż w glebie. Tak może się dzieć u roślin rosnących na glebach niezanieczyszczonych.

Inni badacze poddają pod dyskusję arbitralność granicznych ilości metali dla hiperakumulacji. BROADLEY i współaut. (2007) w przeglądzie badań dotyczących Zn w roślinach, w oparciu o rozkład jego stężeń w rodzaju *Thlaspi* stwierdził, że 0,3% Zn w nadziemnych częściach jest odpowiedniej

szą wartością określającą wyjątkowo wysokie ilości tego pierwiastka. Autorzy ci zwrócili także uwagę na konieczność korekt w listach hiperakumulatorów. Wymieniają trzy ważne powody: (1) możliwość zaliczania do tej grupy roślin, które były zanieczyszczone glebą, (2) niepewność taksonomiczną gatunków i (3) używanie synonimów nazw gatunkowych, co utrudnia identyfikację roślin w terenie i w zielnikach. BOYD i JAFFRÉ (2009), podobnie jak MACNAIR (2003), również uważają, że granice, które dzielą rośliny na te akumulujące i hiperakumulujące, są sztuczne i nieoparte na naturalnych wyróżnieniach.

EKOLOGICZNA FUNKCJA HIPERAKUMULACJI

Dlaczego niektóre rośliny gromadzą bardzo duże ilości metali? Czy mają z tego jakiś pożytek, czy daje im to przewagę nad innymi? Hipotez na ten temat jest kilka. Najczęściej przytaczanymi są dotyczące: (1) tolerancji (ang. metal tolerance), (2) odporności na suszę (ang. drought resistance), (3) przypadkowego związania z inną cechą (ang. inadvertent) (4) oddziaływania na sąsiadów (ang. interference/allelopathy) oraz (5) obrony przeciwko naturalnym wrogom (ang. defense) (m.in. BOYD i MARTENS 1998, POLLARD i współaut. 2002, BOYD 2007, KAZAKOU i współaut. 2008, RASCIO i NAVARI-IZZO 2011). Według pierwszej hipotezy szczególny wzór rozmieszczenia metali w roślinie, tj. wyższe stężenia w liściach niż w korzeniach, wynika z ochrony korzeni przed metalami. Rośliny przemieszczają metale do liści, następnie ich nadmiar łatwo usuwają wraz z opadającymi, starymi liśćmi (RASCIO i NAVARI-IZZO 2011). Badań potwierdzających tę hipotezę jest jednak niewiele. Druga hipoteza, twierdząca, że hiperakumulacja zwiększa odporność na suszę, została zaproponowana przez Severne w 1974 r. Według niej metale mogą pomagać zatrzymywać wodę w ścianach komórkowych lub regulować osmozę wewnątrz komórek (SEVERNE 1974, BAKER i WALKER 1990). Nie prowadzi się jednak badań potwierdzających tę hipotezę. Wykazano natomiast, że rośliny hiperakumulujące Zn i Ni (*Thlaspi caerulescens*, *Alyssum murale*) nie są bardziej odporne na suszę, niż rośliny niegromadzące tych pierwiastków (WHITTING i współaut. 2003). Następną hipotezą zakłada, że hiperakumulacja jest ubocznym skutkiem powstania innej cechy. Mogła ona

być konsekwencją braku mikoryzy u hiperakumulatorów lub większego tempa transpiracji u gatunków z suchych siedlisk, jak wykazano u *Hybanthus floribundus* (KAZAKOU i współaut. 2008). Brakuje jednak szerszych badań nad potwierdzeniem lub odrzuceniem tej hipotezy (RASCIO i NAVARO-IZZO 2011). Kolejna hipoteza mówi, że hiperakumulator poprzez opad swych martwych części wzbogaca w metale glebę w swoim sąsiedztwie. W ten sposób chroni ten obszar przed zasiedlaniem go przez inne rośliny. Jest to przykład allelopatii za pomocą pierwiastków (ang. elemental allelopathy); roślina nie wytwarza specjalnych związków chemicznych, które negatywnie oddziałują na inne rośliny, ale wykorzystuje do tego metale pobierane z gleby (MORRIS i współaut. 2009). Wsparciem tej hipotezy są badania na *Sebertia accuminata*, gatunku hiperakumulującym Ni (BOYD i JAFFRÉ 2001). Natomiast za jej odrzuceniem przemawiają badania eksperymentalne, które pokazały, że ściółka *Alyssum murale* rosnącego na glebach serpentynitowych nie wpływa negatywnie na rozwój innych roślin (RASCIO i NAVARO-IZZO 2011). Najnowsze eksperymenty z wykorzystaniem hiperakumulatorów Se (MEHDAWI i współaut. 2011) wskazały jednak na możliwy związek między allelopatią i hiperakumulacją. Wykazano w nich, że gleba wokół hiperakumulatorów była znacznie bogatsza w Se, niż pod gatunkami nie gromadzącymi tego pierwiastka, a źródłem dużych ilości Se mogły być nie tylko opadające liście, ale również martwe korzenie i wydzieliny korzeniowe hiperakumulatorów. Wysokie stężenia Se w glebie hamowały kiełkowanie i wzrost innych nieodpornych roślin. Wokół

hiperakumulatorów pokrycie roślin było o 10% niższe niż w dalszej od nich odległości. Jednocześnie jednak rośliny, które trwały wokół hiperakumulatorów, wykazywały wyższe stężenia Se w tkankach oraz brak objawów jego toksyczności. W związku z tym MEHDAWI i współaut. (2011) wysunęli hipotezę zakładającą, że niektóre gatunki rosnące obok hiperakumulatorów mogą czerpać z tego sąsiedztwa korzyści. Wysokie stężenia Se bronią je, podobnie jak same rośliny hiperakumulujące, przed patogenami i roślinożercami.

Spośród wymienionych hipotez, hipoteza obronna jest najczęściej testowaną i mającą najwięcej zwolenników. Zakłada ona, że obroną roślin przed abiotycznym stresem może być akumulacja metali w tkankach do poziomu tak wysokiego, aby był toksyczny dla roślinożerców i patogenów. Hipotezę tą testowano w licznych eksperymentach. Ich najobszerniejszy przegląd został wykonany przez BOYD (2007), POSCHENRIEDER i współaut. (2006) oraz RASCIO i NAVARI-IZZO (2011). Pokazali oni zarówno liczne badania potwierdzające tę hipotezę, jak i równie częste, negujące ją. Podsumowując stwierdzili, że hipoteza o obronie z wykorzystaniem metali wymaga dalszych badań. Do tej pory była ona testowana na niewielu gatunkach hiperakumulatorów (głównie gatunkach z Brassicaceae) i kilku metalach (Ni, Zn, Cd, Se). Testowanie to odbywało się głównie w warunkach laboratoryjnych i przy użyciu kilku wrogów. Dodatkowo liczne doniesienia pokazują, że istnieją roślinożercy zjadający hiperakumulujące rośliny. Zwierzęta te radzą sobie z wysokimi stężeniami metali w swym pożywieniu na kilka sposobów. Są albo tolerancyjne, albo omijają tkanki z dużą ilością metali lub rozcieńczają metale w diecie (BOYD 2007, FREEMAN i współaut. 2009, RASCIO i NAVARI-IZZO 2011). Wspecjalizowany chrząszcz (*Chrysolina pardalina*) żerujący na *Berheya coddii* (hiperakumulator Ni z Afryki Południowej), pluskwiak *Melanotrichus boydi* zjadający *Streptanthus polygaloides* (hiperakumulator Ni z Ameryki) oraz gąsienica ćmy *Plutella xylostella* żerująca na *Streptanthus pinnata* (hiperakumulacja Se z Ameryki) wykształciły fizjologiczne mechanizmy adaptacyjne do diety z bardzo dużą ilością metali. Inni roślinożercy zjadają tylko te części hiperakumulujących roślin, które zawierają najmniej metali, np. nasiona. Ssaki roślinożerne zjadające rośliny hiperakumulujące Ni pasą się także na innych „zwykłych” roślinach i w ten sposób rozcieńczają metale w swojej die-

cie (MARTENS i BOYD 2002). Z drugiej strony zaobserwowano, że roślinożercy mając wybór pokarmu roślinnego omijają hiperakumulatory. Możliwe, że duże ilości metali (lub metabolitów wytwarzanych przy wysokich ilościach metali) są dla nich „niesmaczne” (RASCIO i NAVARI-IZZO 2011).

BOYD (2007) i RASCIO i NAVARI-IZZO (2011) w podsumowaniu wiedzy o obronnej funkcji metali u hiperakumulatorów zarysowali nowe i ciekawe kierunki badań. Rozstrzygnięć wymagają dwie nowe hipotezy: „kompromisu” (ang. trade-off) oraz „łącznych skutków” (ang. joint effects). W tej pierwszej zakłada się, że rośliny hiperakumulujące wydatkują mniej energii na obronę, gdyż produkują mniej metabolitów wtórnych, a bronią się głównie przy użyciu pierwiastków pobieranych z gleby (co jest mniej kosztowne). Druga hipoteza mówi o wzmocnieniu u hiperakumulatorów obrony przed roślinożercami i patogenami poprzez wspólne działanie metabolitów wtórnych i metali. Cytowani autorzy zwrócili jeszcze uwagę na konieczność określenia minimalnej wartości stężeń metali, przy których obserwuje się ich negatywny wpływ na roślinożerców i patogeny. Niektóre badania (REEVES i BAKER 2000, BOYD 2007) pokazują, że obrona poprzez pierwiastki może być efektywna przy stężeniach metali znacznie niższych, niż te przyjęte dla hiperakumulacji. Stwarza to zatem pytanie, czy wartości graniczne stężeń metali dla hiperakumulacji nie powinny zostać obniżone np. w przypadku Se do 0,01%, a Cu i Co do 0,03% (REEVES i BAKER 2000, KRÄMER 2010).

Powyżej przedstawione hipotezy i badania z nimi związane można rozpatrywać nie tylko w kontekście znaczenia hiperakumulacji dla roślin, ale również jako wkład w wiedzę o ekologicznej funkcji hiperakumulatorów w ekosystemie (KAZAKOU i współaut. 2008, MORRIS i współaut. 2009, MEHDAWI i PILON-SMITS 2012). Badania bezpośrednio skierowane na poznanie konsekwencji istnienia hiperakumulatorów w ekosystemie są rzadkie. W przeglądzie badań nad hiperakumulatorami Se MEHDAWI i PILON-SMITS (2012) starali się wykazać, że rośliny te, poprzez zarówno negatywny, jak i pozytywny wpływ na środowisko, zmieniają lokalnie skład gatunkowy i bogactwo zbiorowisk roślin, mikroorganizmów i zwierząt. Stwarzają one dogodne warunki dla organizmów tolerujących metale. Najwięcej w tym kierunku jest badań dotyczących mikroorganizmów glebowych. W

badaniach tych wzbogacanie gleby w metale poprzez opadające części hiperakumulatorów (wykazywane przy allelopatii „używającej” metali) związane jest ze zmianami w zespołach mikroorganizmów glebowych oraz z procesami dekompozycji, a zatem z obiegiem pierwiastków (MENGONI i współaut. 2009, KIDD i współaut. 2009, AFORD i współaut. 2010). SAGNER i współaut. (1998) analizując wpływ *Sebertia acuminata* na bakterie glebowe zaproponowali hipotezę, że drzewo to, zmieniając obieg Ni (przyspieszając go), silnie oddziałuje na mikroorganizmy, czego skutkiem jest powstawanie w glebie szczepów bakterii odpornych na Ni. Drzewo pobiera Ni z głębokich warstw gleby i hiperakumuluje je w liściach, które opadając zwiększają ilość metalu w górnych warstwach gleby szeroko wokół niego. Wysokie stężenia Ni (dodatkowo łatwo przyswajalnego) powodują, że mikroorganizmy glebowe ewoluują w kierunku zwiększonej odporności na Ni. Podobne zjawisko obserwowane było w późniejszych badaniach na *Alyssum bertolonii* i *Thlaspi caerulescens*. Mikroorganizmy odporne na wysokie stężenia metali obserwowano również w rizoferze hiperakumulatorów np. *Alyssum bertolonii*, *Thlaspi goesingense* i *A. serpyllifolium* ssp. *lusitanicum* oraz *T. caerulescens* (ABOUDRAR i współaut. 2007, BECERRA-CASTRO i współaut. 2009, MENGONI i współaut. 2009, AFORD i współaut. 2010). QUINN i współaut. (2011) po raz pierwszy pokazali, że w środowisku bogatym w Se ściółka pochodząca z hiperakumulatora (*Astragalus biscantus*) rozkłada się szybciej niż ściółka gatunku nie gromadzącego Se (*A. drummonii*, *Medicago sativa*). Może to wskazywać na zaangażowanie w rozkład ściółki Se-tolerujących mikroorganizmów. MEDHAVI i PILON-SMITS (2012) podkreślają, że warto pogłębiać wiedzę o ekologicznych związkach między hiperakumulatorami i środowiskiem, gdyż są one ważne z punktu widzenia praktyki. Zanim rozpocznie się szerokie zastosowanie hiperakumulatorów w fitoremediacji czy biofortyfikacji, powinniśmy jak najwięcej wiedzieć o interakcjach między tymi specyficznymi roślinami a abiotycznymi i biotycznym składowymi ekosystemu.

Podsumowując, hiperakumulatory tworzą mało liczną grupę roślin, wyjątkowo interesujących ze względu na ich szczególne zdolności gromadzenia bardzo dużych ilości metali, co można wykorzystać

w praktyce. Współczesna wiedza o tych roślinach jest bogata, ale nadal pozostaje wiele otwartych pytań. Konieczne są badania, które pozwolą na standaryzację metod i kryteriów, na których opiera się wyróżnianie tych jakże ciekawych gatunków. Wciąż brakuje odpowiedzi na pytanie, dlaczego powstała hiperakumulacja. Ważne jest uzupełnienie, poprzez badanie szerokiego spektrum gatunków, obrazu naturalnej różnorodności hiperakumulatorów, a w niej, mechanizmów adaptacji do zanieczyszczonej metalami gleby, interakcji z innymi organizmami i ich wpływu na procesy w ekosystemie. Szczególnie interesujące wydaje się być pogłębienie wiedzy o procesach zachodzących w ich rizoferze i o ich związkach z organizmami glebowymi. Odpowiedzi na te i inne pytania pozwolą na lepsze wykorzystanie hiperakumulatorów w praktycznych działaniach. Z jednej strony, do usuwania toksycznych metali ze środowiska nimi zanieczyszczonego, z drugiej, do wzbogacania w mikroelementy roślin jadalnych i pastewnych uprawianych na glebach ubogich w te pierwiastki.

Hiperakumulatory to rośliny żyjące w szczególnych siedliskach, na metalonośnych glebach. Badania pokazały, że stanowiska te są miejscem bytowania wielu organizmów zaadaptowanych do wysokich stężeń metali, nie tylko dobrze poznanych roślin, ale i słabo rozpoznanych porostów, grzybów, bakterii czy fauny glebowej. Występują tu unikalne zbiorowiska roślinności metalolubnej (ang. metallophyte vegetation) (mi. in. BAKER i współaut. 2010, GRODZIŃSKA i SZAREK-ŁUKASZEWSKA 2009) Jednak, mimo wielu lat badań, wiedza o różnorodności biologicznej siedlisk metalonośnych jest wciąż niewystarczająca, a siedliska te znikają w bardzo szybkim tempie, głównie z powodu górniczej eksploatacji rud metali (WHITING i współaut. 2003). Zatem badania terenów metalonośnych powinny stać się intensywniejsze i szersze niż do tej pory. Konieczne jest również objęcie tych wyjątkowych siedlisk i ich roślinności ochroną. W Europie w ramach Unijnej Dyrektywy Siedliskowej 92/43/EEC ochronie podlegają już siedliska galmanowe (Aneks I, siedlisko typ 6130).

PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Instytut Botaniki im. W. Szafera Polskiej Akademii Nauk.

ROŚLINY HIPERAKUMULUJĄCE METALE

Streszczenie

Rośliny hiperakumulujące metale są interesujące, gdyż nie tylko tolerują bardzo duże ilości metali w glebie, ale gromadzą je w swych nadziemnych tkankach. Ilości te przekraczają poziomy uznane za toksyczne dla większości organizmów. W artykule, w oparciu o przegląd publikacji, głównie z ostatnich 10 lat, pokazano przykłady gatunków hiperakumulujących różne metale, a reprezentujących różne grupy taksonomiczne, formy morfologiczne i różne zasięgi geograficzne. Przedstawiono dyskusję nad kryteria-

mi określającymi hiperakumulację (m.in. ilość metalu w roślinie, wydajność akumulacji i translokacji), które, mimo już kilkudziesięciu lat badań nad hiperakumulacją, nadal wymagają uściśleń. Opiszono hipotezy dotyczące przyczyn powstania hiperakumulacji i korzyści dla roślin z niej płynących. Skupiono się na hipotezach dotyczących allelopatii i obrony przeciwko naturalnym wrogom. Pokazano, nadal nieliczne, ekologiczne badania skierowane na poznanie konsekwencji istnienia hiperakumulatorów w ekosystemie.

HEAVY METALS HYPERACCUMULATING PLANTS

Summary

Hyperaccumulators are an interesting group of plants which manages to survive under extreme environmental conditions. They tolerate high concentrations of heavy metals in soils and accumulate them in aboveground tissues. Thereby, the accumulated amounts may reach levels which are highly toxic for other organisms. In this paper, I present a review of recent literature focusing on examples of species which accumulate various metals and metalloids. The respective species represent various taxonomic and morphological groups of plants orig-

inating from a variety of geographical locations. The criteria of hyperaccumulation (i.e. metal concentrations in aboveground organs, the efficiency of accumulation and translocation), as well as hypotheses about evolution of accumulation (elemental allelopathy, elemental defense) are discussed. Furthermore, I summarize the effects of hyperaccumulators' presence on ecosystems based on results of a small existing set of ecological studies.

LITERATURA

- AERTS R., CHAPIN III F. S. 2000. *The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns*. Adv. Ecol. Res. 30, 1-67.
- ABOUDRAR W., SCHWARTZ C., BENIZRI E., MOREL J. L., BOULARBACH A., 2007. *Soil microbial diversity as affected by the rhizosphere of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* under natural conditions*. Int. J. Phytoremed. 9, 41-52.
- AFORD E. R., PILON-SMITS A. H., PASCHKE M. W., 2010. *Metallophytes – a view from rhizosphere*. Plant Soil 337, 33-50.
- ALTINÖZLÜ H., KARAGÖZ A., POLAT T., ÜNVER I., 2012. *Nickel hyperaccumulation by natural plants in Turkish serpentine soils*. Turk J. Bot. 36, 269-280.
- ANDERSON C. W. N., BROOKS R. R., CHIARUCCI A., LACOSTE C. J., LEBLANC M., ROBINSON B. H., SIMACK R., STEWART R. B., 1999. *Phytomining for nickel, thallium and gold*. J. Geochem. Explor. 67, 401-415.
- APPENROTH K.-J., 2010. *Definition of "heavy metals" and their role in biological systems*. [W:] *Soil heavy metals. Soil Biology*. Tom 19. SHERAMETI I., VARMA A. (red.). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 19-29.
- ASSUNÇÃO A. G. L., SCHAT H., AARTS M. A. G., 2003. *Thlaspi caerulescens, an attractive model species to study heavy metal hyperaccumulation in plants*. New Phytol. 159, 351-360.
- BAKER A. J. M., BROOKS R. R., 1989. *Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry*. Biorecovery 1, 81-126.
- BAKER A. J. M., WALKER P. L., 1990. *Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants*. [W:] *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. SHAW A. J. (red.). CRC Press, Boca Raton, 155-177.
- BAKER A. J. M., WHITING S. N., 2002. *Search of the Holy Grail – a further step in understanding metal hyperaccumulation?* New Phytol. 155, 1-4.
- BAKER A. J. M., MCGRATH S. P., REEVES R. D., SMITH J. A. C., 2000. *Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biochemical resource for phytoremediation of metal-polluted soils*. [W:] *Phytoremediation of contaminated soil and water*. TERRY N., BAÑUELOS G., VANGRONSVELD J. (red.). Lewis Publishers, Boca Raton, 85-107.
- BAKER A. J. M., ERNST W. H. O., VAN DER ENT A., MALAISSE F., GINOCCHIO R., 2010. *Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservation status in Europe, central Africa and Latin America*. [W:] *Ecology of industrial pollution*. BATTY L. C., HALLBERG K. B. (red.). Cambridge University Press, British Ecological Society, Cambridge, 7-40.
- BARCELÓ J., POSCHENRIEDER C., 2011. *Hyperaccumulation of trace elements: from uptake and tolerance mechanisms to litter decomposition; selenium as an example*. Plant Soil 341, 31-35.
- BARRY S. A. S., CLARK S. C., 1978. *Problems of interpreting the relationship between the amounts of lead and zinc in plants and soil on metalliferous wastes*. New Phytol. 81, 773-783.

- BECERRA-CASTRO C., MONTERROSO C., GARCIA-LESTON M., PRIETO-FERNANDEZ A., ACEA M. J., KIDD P. S., 2009. *Rhizosphere microbial densities and trace element tolerance of the nickel hyperaccumulator Alyssum serpyllifolium subsp. lusitanicum*. Int. J. Phytoremed. 11, 525–541.
- BOYD R. S., 2007. *The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions*. Plant Soil 293, 153–176.
- BOYD R. S., MARTENS S. N., 1998. *Nickel hyperaccumulation by Thlaspi montanum var. montanum (Brassicaceae): a constitutive trait*. Am. J. Bot. 85, 259–265.
- BOYD R. S., JAFFRÉ T., 2001. *Phytoenrichment of soil Ni concentration by Sebertia acuminata in New Caledonia and the concept of elemental allelopathy*. South Afr. J. Sci. 97, 535–538.
- BOYD R. S., JAFFRÉ T., 2009. *Elemental concentrations of eleven New Caledonian plant species from serpentine soils: Elemental correlations and leaf-age effects*. Northeastern Natural. 16 (Special Issue 5), 93–110.
- BOYD R. S., WALL M. A., JAFFRÉ T., 2009. *Do tropical nickel hyperaccumulators mobilize metals into epiphytes? A test using bryophytes from New Caledonia*. Northeastern Natural. 16, 139–154.
- BRANQUINHO C., SERRANO H. C., PINTO M. J., MARTINS-LOUCAO M. A., 2007. *Revisiting the plant hyperaccumulation criteria to rare plants and earth abundant elements*. Environ. Pollut. 146, 437–443.
- BROADLEY M. B., WHITE P. J., HAMMOND J. P., ZELKO I., LUX A., 2007. *Zinc in plants*. New Phytol. 173, 677–702.
- CHANEY R. L., ANGLE L. S., BROADHURST C. L., PETERS C. A., TAPPERO R. V., SPARKS D. L., 2007. *Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies*. J. Environ. Qual. 36, 1429–1443.
- DAVIS M. A., PRITCHARD S. G., BOYD R. S., PRIOR S. A., 2001. *Developmental and induced responses of nickel-based and organic defences of the nickel-hyperaccumulating shrub, Psychotria douarrei*. New Phytol. 150, 49–58.
- DERAM A., PETIT D., 1997. *Ecology of bioaccumulation in Arrhenatherum elatius L. (Poaceae) populations-applications of phytoremediation of zinc, lead and cadmium contaminated soils*. J. Exp. Bot. 48 (Special Suppl.), 98.
- DINELLI E., LOMBINI A., 1996. *Metal distribution in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennins, Italy: the evaluation of seasonal variations*. Appl. Geochem. 11, 375–385.
- FAUCON M.-P., SHUTCHA M. N., METRES P., 2007. *Revisiting copper and cobalt concentrations in supposed hyperaccumulators from SC Africa: influence of washing and metal concentrations in soil*. Plant Soil 301, 29–36.
- FERNANDO D., WOODROW I., BAKKAUS E., COLLINS R., BAKER A., BATIANOFF G., 2007. *Variability of Mn hyperaccumulation in the Australia rainforest tree Gossia bidwilli (Myrtaceae)*. Plant Soil 293, 145–152.
- FIJAŁKOWSKI K., KACPRZAK M., GROBELAK A., PLACEK A., 2012. *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 15, 81–92.
- FRANCESCONI K., VISOOTTIVISETH P., SRIDOKCHAN W., GOESSLER W., 2002. *Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, Pityrogramma calomelanos: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils*. Sci. Total Environ. 284, 27–35.
- FREEMAN J. L., QUINN C. F., LINDBLOM S. D., KLAMPER E. M., PILON-SMITS E. A. H., 2009. *Selenium protects the hyperaccumulator Stanleya pinnata against black-tailed prairie dog herbivory in native seleniferous habitats*. Am. J. Bot. 96, 1075–1085.
- GALEAS M. L., ZHANG L. H., FREEMAN J. L., WEGNER M., PILON-SMITS E. A. H., 2007. *Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related non-accumulators*. New Phytol. 173, 517–525.
- GARG N., SINGLA P., 2011. *Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms*. Environ. Chem. Lett. 9, 303–321.
- GONZAGA M. I. S., MA L. Q., SANTOS J. A. G., 2007. *Effects of plant age on arsenic hyperaccumulation by Pteris vittata L.* Water Air Soil Pollut. 186, 289–295.
- GRANDCOLAS P., MURIENNE J., ROBILLARD T., DESUTTER-GRANDCOLAS L., JOURDAN H., GRODZIŃSKA K., SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., 2009. *Heavy metal vegetation in the Olkusz region (southern Poland) – preliminary studies*. Polish Botani. J. 54, 105–112.
- GRATÃO P. L., PRASAD M. N. V., CARDOSO P. F., LEA P. J., AZEVEDO R. A., 2005. *Phytoremediation: green technology for the clean up toxic metals in the environment*. Brazyl. J. Plant Physiol. 17, 53–64.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- KAZAKOU E., DIMITRAKOPOULOS P. G., BAKER A. J. M., REEVES R. D., TROUMBIS A. Y., 2008. *Hypotheses, mechanisms and trade-offs of tolerance and adaptation to serpentine soils: from species to ecosystem level*. Biol. Rev. 83, 495–508.
- KIDD P., BARCELO J., BERNAL M. P., NAVARI-IZZO F., POSCHENRIEDER C., SHILEV S., CLEMENTE R., MONTEROSO C., 2009. *Trace element behavior at the root-soil interface: implications in phytoremediation*. Environ. Exp. Bot. 67, 243–259.
- KRÄMER U., 2010. *Metal hyperaccumulation in plants*. Ann. Rev. Plant Biol. 61, 517–534.
- LANE T. W., MOREL F. F. M., 2000. *A biological function for cadmium in marine diatoms*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 97, 4627–4631.
- LASKOWSKI R., MIGULA P., 2004. *Ekotoksykologia. Od komórki do ekosystemu*. PWRiL, Warszawa.
- LOMBI E., ZHAO F. J., DUNHAM S. J., MCGRATH S. P., 2001. *Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction*. J. Environ. Qual. 30, 1919–1926.
- LONG X. X., YANG X. E., NI W. Z., 2002. *Current status and perspective on phytoremediation of heavy metal polluted soils*. J. Appl. Ecol. 13, 757–762.
- MA L. Q., KOMAR K. M., TU C., ZHANG W. H., CAI Y., KENNELLEY E. D., 2001. *A fern that hyperaccumulates arsenic: a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils*. Nature 409, 579–57.
- MACNAIR M. R., 2003. *The hyperaccumulation of metals by plants*. Adv. Bot. Res. 40, 63–105.
- MAESTRI E., MARMIROLI M., VISIOLI G., MARMIROLI N., 2010. *Metal tolerance and hyperaccumulation: Costs and trade-offs between traits and environment*. Environ. Exp. Bot. 68, 1–13.
- MARTENS S. M., BOYD R. S., 2002. *The defensive role of Ni hyperaccumulation by plants: a field experiment*. Am. J. Bot. 89, 998–1003.
- MEERS E., SAMSON R., TACK F. M. G., RUTTENS A., VANDEGEHUCHTE M., VANGRONSVELD J., VERLOO M. G., 2007. *Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by Phaseolus vulgaris*. Environ. Exp. Bot. 60, 385–396.
- MEHDAWI A. F. E., PILON-SMITS E. A. H., 2012. *Ecological aspects of plant selenium hyperaccumulation*. Plant Biol. 14, 1–10.

- MEHDAMI A. F. E., QUINN C. F., PILON-SMITS E. A. H., 2011. *Effects of selenium hyperaccumulation on plant-plant interaction: evidence for elemental allelopathy?* New Phytol. 191, 120-131.
- MEMON A. R., SCHRÖDER P., 2009. *Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation.* Environ. Sci. Pollut. Res. 16, 162-175.
- MENGGONI A., SCHAT H., VANGRONSVELD J., 2009. *Plants as extreme environments? Ni-resistant bacteria and Ni-hyperaccumulators of serpentine flora.* Plant Soil 331, 5-16.
- MILNER M. J., KOCHIAN L. V., 2008. *Investigating heavy-metal hyperaccumulation using *Thlaspi caerulescens* as a model system.* Ann. Botan. 102, 1-11.
- MORRIS C., GROSSL P. R., CALL C. A., 2009. *Elemental allelopathy: processes, progress, and pitfalls.* Plant Ecol. 202, 1-11.
- PALMGREN M. G., CLEMENS C., WILLIAMS L. E., KRAMER U., BORG S., SCHJØRRING J. K., SANDERS D., 2008. *Zinc biofortification of cereals: problems and solutions.* Trend. Plant Sci. 13, 464-473
- POLLARD A. J., POWELL K. D., HARPER F. A., SMITH J. A. C., 2002. *The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants.* Crit. Rev. Plant Sci. 21, 539-566.
- POSCHENRIEDER C., TOLRÀ R., BARCELO J., 2006. *Can metals defend plants against biotic stress?* Trend. Plant Sci. 11, 288-295.
- PRASAD M. N. V., 1999. *Heavy metal stress in plants.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Honk Kong, London, Milan, Paris, Tokyo.
- PROCTOR J., 2003. *Vegetation and soil and plant chemistry on ultramafic rocks in the tropical Far East.* Perspect. Plant Ecol. Evol. System. 6, 105-124.
- QUINN C. F., WYANT K. A., WANGELINE A. L., SHULMAN J., GALEAS M. L., VALDEZ J. R., SELF J. R., PASCHKE M. W., PILON-SMITS E. A. H., 2011. *Enhanced decomposition of selenium hyperaccumulator litter in a seleniferous habitat-evidence for specialist decomposers?* Plant Soil 341, 51-61.
- RASCIO N., NAVARI-IZZO F., 2011. *Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?* Plant Sci. 180, 169-181.
- REEVES R. D., 2006. *Hyperaccumulation of trace elements by plants.* [W:] *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils.* MOREL J.-L., ECHEVARRIA G., GONCHAROVA N. (red.). Springer, Netherlands, 25-52.
- REEVES R. D., BAKER A. J. M., 2000. *Metal-accumulating plants.* [W:] *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment.* RASKIN I., ENSLEY B. D. (red.). John Wiley and Sons, New York, 193-229.
- REEVES R. D., BAKER A. J. M., BECQUER T., ECHEVARRIA G., MIRANDA Z. J. G., 2007. *The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state, Brazil.* Plant Soil 293, 7-119.
- REEVES R. D., BAKER A. J. M., BORHIDI A., BERAZAIN R., 1999. *Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba.* Ann. Botan. 83, 29-38.
- ROBINSON B. H., LOMBI E., ZHAO F. J., MCGRATH S. P., 2003. *Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*.* New Phytol. 158, 279-285.
- ROTKITTIKHUN R., KRUAETRACHUE M., CHAIYARAT R., NGERNSANSARUAY C., POKETHITTIYOOK P., PAIJITPRAPORN A., BAKER A. J. M., 2006. *Uptake and accumulation of lead by plants from the Bo Ngam lead mine area in Thailand.* Environ. Pollut. 144, 681-688.
- SAGNER S., KNEER R., WANNER G., COSSON J. P., DEUS-NEUMANN B., ZENK M. H., 1998. *Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*.* Phytochemistry 47, 339-347.
- SARMA H., 2011. *Metal hyperaccumulation in plants: a review focusing on phytoremediation technology.* J. Environ. Sci. Technol. 4, 118-138.
- SEVERNE B. C., 1974. *Nickel accumulation by *Hybanthus oribundus*.* Nature 248, 807-808.
- SHAH K., NONGKYNRIH J. M., 2007. *Metal hyperaccumulation and bioremediation.* Biologia Plantarum 51, 618-634.
- SHARMA N. C., GARDEA-TORRESDAY J. L., PARSON SAHI S. V., 2004. *Chemical speciation of lead in *Sesbania drumondii*.* Environ. Toxicol. Chem. 23, 2068-2073.
- SHAW A. J., 1994. *Adaptation to metals in wide-spread and endemic plants.* Environ. Health Perspect. 102 (Suppl. 12), 105-108.
- TANG Y.-T., QIU R.-L., ZENGA X.-W., YINGA R.-R., YUA F.-M., ZHOU X.-Y., 2009. *Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabis paniculata* Franch.* Environ. Exp. Botan. 66, 126-134.
- VERBRUGGEN N., HERMANS C., SCHAT H., 2009. *Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants.* New Phytol. 181, 759-776.
- VIOLANTE A., COZZOLINO V., PERELOMO L., CAPORALE A. G., PIGNA M. P., 2010. *Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments.* J. Soil Sci. Plant Nutrit. 10, 268-292.
- WHITING S. N., REEVES R. D., RICHARDS D., JOHNSON M. S., COOKE J. A., MALAISSE F., PATON A., SMITH J. A. C., ANGLE J. S., CHANEY R. L., GINOCCHIO R., JAFFRÉ T., JOHNS R., MCINTYRE T., PURVIS O. W., SALT D. E., SCHAT H., ZHAO F. J., BAKER A. J. M., 2003. *Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation.* Restorat. Ecol. 12, 106-116.
- YANG X., FENG Y., HE Z., STOFFELLA P. J., 2005. *Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation.* J. Trace Elem. Medi. Biol. 18, 339-353.
- YANQUN Z., YUAN L., JIANJUN T. C., HAIYAN C., LI Q., SCHVARTZ C., 2005. *Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China.* Environ. Internat. 31, 55-762.