重金属汚染された河川流域における自生ヘビノネゴザの

重金属集積に関する研究

岡田 弘¹、榊原正幸^{1,2}、末岡裕理³、世良耕一郎⁴

1愛媛大学大学院理工学研究科 790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

²愛媛大学社会共創学部 790-8577 愛媛県松山市文京町3

³日本学術振興会特別研究員(PD) 102-0083 東京都千代田区麹町 5-3-1

4岩手医科大学サイクロトロンセンター 020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1はじめに

1.1 日本における重金属汚染の歴史と現状

日本は世界でも有数の鉱山大国として知られていたが、その活動が原因となって様々な重金属汚染が発生している¹。これらの土壌汚染に対して、平成14年に「土壌汚染対策法」が施行された。その施行状況に関しては、平成25年までの情報が公表されている²。この法律が施行されて以来、その基準値に準じていない重金属汚染土地の発見件数は増加している(図1)。これは新たに汚染されたのではなく、十分に調査されることによって以前から存在していた土壌汚染が明らかにされたからである。

現在、日本における休廃止鉱山数は、少なくとも 5000~ 6000 に及ぶ¹。それらの鉱山からは、多様な有害重金属に汚



染された坑廃水が流出しており、鉱山責任者、自治体もしくは国がその処理対策の実施もしくはその対策の 検討を行っている。このような坑廃水は半永久的に処理し続けなければならないが、小規模な鉱山では費用 対効果との事由により、対策が見送られている。現在、実施されている坑廃水・汚染土壌対策は、消石灰や 炭酸カルシウムを用いた中和沈殿法による化学的な手法や物理的な手法である排土・客土法または封じ込め などが挙げられる³⁵。

1.2 ファイトレメディエーション

ファイトレメディエーションとは、植物の生理機能を利用した環境修復技術である 6%。ファイトレメディ エーションの利点として、環境負荷がほとんどなく、処理中のエネルギー消費もないことがあげられる 5.%。 ファイトレメディエーションは利用する植物の生理機能の違いによって、5 つに分けられる。①植物に汚染 物質を吸収・蓄積させるファイトエキストラクション、②植物に汚染物質を吸収させ、体内で無害化させた 後に揮散するファイトヴォラティリゼーション、③根圏において、植物が根から分泌物を放出し、汚染物質 を不溶化することによってそれらを根圏土壌に固定化させるファイトスタビライゼーション、④植物が分泌 物を放出し、根圏微生物の活動を活発化させることによって汚染物質を分解させるファイトスティミュレー ションおよび⑤植物が酵素などを放出しすることによって汚染物質を分解するファイトトランスフォーメー ションがある 4.913。このうち、ファイトエキストラクションには、汚染物質を高濃度に吸収・蓄積すること が可能な "超集積植物"を用いる。

1.3 重金属超集積植物としてのヘビノネゴザ

ヘビノネゴザ[*Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ]は Cu、Zn、Cd および Pb の超集積植物であ ることが先行研究で明らかとされている¹⁴⁻²⁰。この植物はイワデンダ科メシダ属に属する夏緑性シダ植物で あり、その根茎は斜上または直立し葉を叢生する。その生息域は、日本列島をはじめ、朝鮮半島、中国中部 と東北部、サハリンおよび東シベリアと幅広い^{21,22}。

ヘビノネゴザは様々な環境に生息しているが、特に鉱山周辺に自生していることが古くから知られていた。 そのため、日本では別名"金山草"または"金山羊歯"と呼ばれており、金属鉱床を探す際の指標として用 いられてきた 9.16。このヘビノネゴザは Cu、Zn、Cd および Pb の超集積植物であるため、ファイトレメディ エーションにおける有用性を有する可能性がある。しかしながら、ヘビノネゴザにおける重金属集積の経月 変化および河川堆積物との関係は明らかにされていない。

1. 4 研究目的

本研究は、ヘビノネゴザを用いたファイトレメディエーションの実用化を将来的な目標とし、その基礎研究 として、ヘビノネゴザにおける重金属集積の経月変化およびヘビノネゴザの重金属集積と河川堆積物の関係 を明らかにすることを目的とした。これらを明らかにするために、①ヘビノネゴザ体内における重金属集積 の経月変化、②土壌コア試料各層の構成物質および重金属濃度ならびに③各層に対応する深さにおける根と 土壌の重金属濃度の関係性に関する検討を行った。

2 研究方法

2. 1 調査地域

本研究の調査地域は西南日本に位置する廃止鉱山残土堆積場を含む河川流域であり、南北およそ 400 m の 範囲である。この残土堆積場は山間部の谷埋め型であり、標高約 250 m の場所に存在する。周辺の森林は主 にアカマツやヒノキで構成されている。残土堆積物は主にズリおよび製錬廃棄物であるスラグで構成されて いる。調査地域周辺は硯石層群の堆積岩(礫岩、砂岩、泥岩および層灰岩)、流紋岩質石質凝灰岩、結晶凝灰 岩、灰凝灰岩および玢岩(安山岩質火成岩)からなる。また周辺にはいくつか廃止鉱山が存在し、かつては 金、銅、ヒ素、亜鉛および鉛の鉱石が採掘されていた²³。残土堆積場の傍には、小規模な河川(川幅約 0.5 ~1 m)が南から北へ向かって流れている。河川水および底質には高濃度の Cu、Zn、As、Cd および Pb が 含まれており、重金属を拡散させている⁸。河川の流量および流路は、時期によって大きく変化する。この河 川には残土堆積場の下流 300 m 付近と 400 m 付近の 2 カ所に砂防ダムが設置されている。これら砂防ダムで は、河川水の循環が停滞しがちである。ヘビノネゴザはこの河川に沿って自生しており、特に残土堆積場の 河川沿いおよび森林の縁辺部に密集している。その地上部は上流のものほど大きく、大きなものでは高さが 50 cm に及ぶが、下流に向かうにつれて小さくなる傾向がある。河川に近く、水を多く含んだ土壌では大き い株が多く認められたが、離水・乾燥したスラグやズリが多い地点では比較的小さいものが多くみられた。 枯れてからある程度時間が経過したとみられるヘビノネゴザの地上部は羽片が無くなり、葉柄とその先の中 軸だけが残っていることが多い。

2. 2 研究試料

試料は植物試料および河川堆積物の2種類である。それぞれ採取方法をそれぞれ下記に示す。 植物試料:5月に汚染地域に自生するヘビノネゴザの地上部のみを7ヶ所で採取した。6月および10月には、 5月に採取した株と同じ株に加え、残土堆積場に自生しているヘビノネゴザの株から地上部のみを採取した。 8月および11月には、それぞれ別の地点から一株すべてを5ヶ所および7ヶ所で採取した(図2)。 河川堆積物試料:8月には採取した株を掘り出した際の穴の側面(深さおよそ30 cm)に存在する土壌を層ご とに分けて採取した。11月には深さ30 cm、直径4.5 cmの土壌コアを、採取した株の半径50 cm以内から 採取した。



図2 調査範囲におけるヘビノネゴザの分布およびサンプリング地点

2. 3 分析方法

重金属濃度分析は植物試料と河川堆積物試料で異なる分析機器を用いておこなった。その詳細を下記に示 す。

植物試料:植物の重金属濃度分析には、愛媛大学総合研究支援センターの誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES (PerkinElmer; Optima8300))および岩手医科大学サイクロトロンセンターの粒子線励起X線分析(PIXE)を用いた。ICP-OESでは5月、6月および11月に採取した植物試料を、検量線法を用いて分析した。検量線の作成には、Multi-Element Standard (PerkinElmer; N930-0233)を用いた。分析確度・精度の確認には、標準試料である NIST 1643eを用い、未知試料と同じ条件で分析した。なお11月に採取したヘビノネゴザ根部に関しては河川堆積物コアに確認された層に対応するように分けて分析をおこなった。根部試料は根が存在していた深さに存在する層の層厚の比をもとに分けている。PIXE では8月および10月に採取した植物試料を、Inを内標準とした内標準法を用いて分析した。分析確度・精度の確認には、標準試料である PEPPER BUSH(リョウブ)(NRCC; NIES CRM No1)を用い、未知試料と同じ条件で分析した。

河川堆積物試料:河川堆積物の重金属濃度分析には、愛媛大学理学部地球科学科の波長分散型蛍光 X 線分析 装置(WD-XRF(Rigaku; Primus II))および岩手医科大学サイクロトロンセンターの PIXE を用いて分析 を行った。WD-XRFではファンダメンタルパラメータ法(FP法)を用いて半定量分析を行った。しかし、 本研究で使用した WD-XRF は Rh 管球を使用しており、Rh と Cd の特性 X 線を検出する角度が重なるため、 今回 Cd は分析できなかった。分析確度・精度の確認には、標準試料である Stream Sediment (JGS; JSd-2) を用い、未知試料と同じ条件で分析した。PIXEでは Pd を内標準とした内標準法を用いて分析をおこなった。 分析精度および確度の確認には標準試料である NIST 2782 Industrial Sludge を用い、未知試料と同じ条件 で分析した。Cd に関しては PIXE で分析をおこなう際に、Pd と Cd のエネルギースペクトルのピークが重 なってしまうため、今回は定量をおこなうことができなかった。河川堆積物の内層厚の薄い層に関しては、 その層に対応していると考えている根部との誤差が大きいことから、分析しないもしくは上下の層と混ぜて 分析を行った。また、本研究では礫層の分析は行っていない。河川堆積物の pH 測定は 8 月に採取したもの のみで行った。pH 測定方法は、地盤工学会基準(JGS0211-200*)土懸濁液の pH 試験方法に従った。

3 結果

3.1 河川堆積物における pH および河川堆積物コアの記載

各層の構成粒子は泥層、砂層、礫層がみられた。試料採取した5カ所では1~3層の層が確認された。河川 堆積物のpHは各層で5.44~6.83であり、地点ごとに平均すると5.57~6.53であった。

また、8月採取した河川堆積物における重金属濃度は Fe が 4,070~12,700 mg/kg-DW、Cu が 58.0~658 mg/kg-DW、Zn が 211~765 mg/kg-DW、As が 5.25~316 mg/kg-DW および Pb が 5.21~1,290 mg/kg-DW であった。11 月に採取した各コア試料ではそれぞれいくつかの層が観察され、礫層、砂層および泥層がみられた。全体的に各層の淘汰は良かったが、中には淘汰の悪い礫層も観察された。植物片は表層に限らず、深層からも観察された。各層はスラグ、流紋岩および泥岩の礫をはじめ、それらが細粒化した砂および泥から構成されていた(図 3)。

コアに含まれる重金属濃度はFeが32,800~102,000 mg/kg-DW、Cuが326~4,100 mg/kg-DW、Znが1,170 ~5,300 mg/kg-DW、As が 30.7~1,960 mg/kg-DW および Pb が<409 mg/kg-DW であった。



図 3 11月に採取した河川堆積物コアの柱状図と地点の比較

3.2 ヘビノネゴザの重金属濃度

各試料に含有する重金属濃度の結果を試料採取した月ごとに示す。

5 月に採取したヘビノネゴザの地上部に含まれていた重金属の濃度は Fe が 66.8~102 mg/kg-DW、Cu が 21.1~66.8 mg/kg-DW、Zn が 193~606 mg/kg-DW、As が 3.44~10.6 mg/kg-DW、Cd が 140~723 mg/kg-DW および Pb が<4.32 mg/kg-DW であった。

6 月に採取したヘビノネゴザ地上部の重金属濃度は Fe が 76.1~219 mg/kg-DW、Cu が 8.57~55.4 mg/kg-DW、Zn が 439~1,430 mg/kg-DW、As が<8.35 mg/kg-DW、Cd が 227~871 mg/kg-DW および Pb が<12.5 mg/kg-DW であった。

8 月に採取したヘビノネゴザ地上部の重金属濃度は Fe が 224~1,160 mg/kg-DW、Cu が 81.7~749 mg/kg-DW、Zn が 1,210~1,890 mg/kg-DW、As が 1.67~37.2 mg/kg-DW、Cd が 410~1,240 mg/kg-DW および Pb が 18.6~52.4 mg/kg-DW であった。根部の重金属濃度は Fe が 590~1,300 mg/kg-DW、Cu が 2,070 ~4,800 mg/kg-DW、Zn が 2,790~7,750 mg/kg-DW、As が 2.11~31.1 mg/kg-DW、Cd が 189~906 mg/kg-DW および Pb が 64.7~190 mg/kg-DW であった。一方、枯れた地上部における重金属濃度は Fe が 1,240~5,480 mg/kg-DW、Cu が 360~5,070 mg/kg-DW、Zn が 2,130~4,640 mg/kg-DW、As が 8.84~232 mg/kg-DW、Cd が 321~1,870 mg/kg-DW および Pb が 34.1~185 mg/kg-DW であった。

10月に採取したヘビノネゴザ地上部における重金属濃度は Fe が 104~1690 mg/kg-DW、Cu が 5.96~359 mg/kg-DW、Zn が 1,040~4,140 mg/kg-DW、As が 0.27~11.1 mg/kg-DW、Cd が 841~2,100 mg/kg-DW および Pb が 2.43~61.8 mg/kg-DW であった。また枯れた地上部における重金属濃度は Fe が 149~7,140 mg/kg-DW、Cu が 13.7~1,090 mg/kg-DW、Zn が 718~4,230 mg/kg-DW、As が<71.6 mg/kg-DW、Cd が 554~2,180 mg/kg-DW および Pb が 7.39~348 mg/kg-DW であった。

11 月に採取したヘビノネゴザ地上部における重金属濃度は Fe が 176~674 mg/kg-DW、Cu が 27.2~1,420 mg/kg-DW、Zn が 672~2,480 mg/kg-DW、As が<10.1 mg/kg-DW、Cd が 256~1,090 mg/kg-DW および Pb が<40.6 mg/kg-DW であった。また枯れた地上部における重金属濃度は Fe が 68.3~2,740 mg/kg-DW、Cu が 58.9~13,500 mg/kg-DW、Zn が 645~5,680 mg/kg-DW、As が<16.6 mg/kg-DW、Cd が 300~1,460 mg/kg-DW および Pb が 2.97~160 mg/kg-DW であった。根部における重金属濃度は Fe が 140~10,700 mg/kg-DW、Cu が 34.3~22,200mg/kg-DW、Zn が 725~8,910 mg/kg-DW、As が<117 mg/kg-DW、Cd が 24.7~1,220 mg/kg-DW および Pb が<713 mg/kg-DW であった。ヘビノネゴザ根部における深さ方向への重 金属濃度変化に傾向はみられなかった。

3.3 河川堆積物の pH とヘビノネゴザの株全体における重金属集積の関係

河川堆積物の pH の変化範囲はおよそ 1 であっ たが傾向がみられた。8 月に採取した河川堆積物 の pH を降順で並び替えてヘビノネゴザの株全体 における各重金属の濃度との関係を図 4 に示す。 pH は 5.57 から 6.53 の値を示した。この範囲にお ける集積濃度は Fe および Cu に関しては pH が 6.33 で最小となり、その値は 684 mg/kg-DW お よび 1,830 mg/kg-DW であった。また、Pb は pH が 6.52 で最少となり、その濃度は 72.3 mg/kg-DW であった。As に関しては pH の上昇に伴い減少し、 pH が最大の 6.53 であるとき 13.9 mg/kg-DW で あった。逆に Zn は pH の上昇に伴い概ね増加す る傾向がみられ、濃度の最大値は pH が 6.52 のと きに 7,430 mg/kg-DW であった。



3. 4 ヘビノネゴザ地上部における重金属集積の経月変化

時間の経過に伴うヘビノネゴザ地上部の重金属濃 度の変化をみたところ増加した後、減少しているこ とが明らかとなった。ここでは各月のすべての地点 の地上部のみを平均した値を用いた。有害重金属濃 度は Fe が 79.1~510、Cu が 16.0~270、Zn が 400 ~1,740、As が 0.73~12.4、Cd が 440~1,140 およ び Pb が 0.82~38.7mg/kg-DW であった(図 5)。最 大値をとる時期は元素によって異なり、Zn および Cd は 10 月に最大となり、その他の元素は 8 月に最 大であった。その後、秋季から冬季にかけてヘビノ ネゴザ地上部における各重金属濃度は減少している。 3.5 ヘビノネゴザの株全体における重金属元素の 生物濃縮係数

8 月に採取した各地点のヘビノネゴザの株全体の 重金属濃度および河川堆積物の重金属濃度から生物 濃縮係数(BCF)を求められる。BCFは次の式から求められる。



(BCF_{soil})=(植物中の対象元素 X の濃度)/(土壌中の対象元素 X の濃度)

また河川堆積物における重金属濃度の変化に伴うヘビノネゴザ根部における重金属濃度の変化は元素によって傾向が異なる(図 6)。この図から、Fe は BCF が 1 以上の領域に存在しないことがわかる。それに対して Cu は BCF が概ね 1 以上の領域に存在していた。また Zn は全体的にばらついているが、河川堆積物中の 濃度に比例してヘビノネゴザ根部の濃度も大きくなる傾向にある。As に関して BCF が 1 より大きくなるものは少なく、そのほとんどが 1 未満の領域に位置している。Pb に関して概ね BCF が 1 以上の領域に存在している。さらに河川堆積物中の重金属濃度が増加するにしたがって根部の BCF は急激に減少することがわかる(図 7)。



図6 ヘビノネゴザ根部における重金属濃度と河川堆積物中の重金属濃度の関係



図 7 8月および11月に採取した河川堆積物における重金属濃度の変化に伴うヘビノネゴザ 根部における BCFの変化

3.6 8月および11月に採取したヘビノネゴザの根部から地上部への移行係数と根部の重金属濃度の関係

ヘビノネゴザの根部から地上部への移行係数(TF)は植物体内で目的の物質が根から地上部への輸送される割合を示しており、次の式で求められる。

移行係数(TF)=(植物の地上部における重金属濃度)/(植物の根における重金属濃度)

Fe、Cu および As についてはヘビノネゴザの根から地上部への移行係数(TF)はヘビノネゴザ根部における重金属濃度が増加すると急激に減少している(図 8)。また、Zn および Cd に関しては、他の重金属に比べて、比較的 TF の減少は緩やかである。Pb に関してはそのような傾向はみられない。



図 8 ヘビノネゴザ根部における重金属濃度の変化に伴うヘビノネゴザ地上部における TF の変化

3.7 ヘビノネゴザの各部位における相関関係

8月および 11 月に採取したヘビノネゴザの各部位における重金属濃度の間にいくつか相関がみられる(図 9-11)。今回試料数 n=12 と少ないため Spearman の順位相関係数 rs を用いた。このとき rs0.05=0.587(n=12) である。Fe、As および Pb において根部と地上部、Fe および As の根部と枯れた地上部ならびに Cd の地上部と枯れた地上部には相関はみられない。しかしながらその他全ての元素ごとにおけるヘビノネゴザ各部位には正の相関がみられた。



図9 8月および11月に採取したヘビノネゴザの地上部と根部に含まれる重金属濃度の散布図







図11 8月および11月に採取したヘビノネゴザの地上部と枯れた地上部に含まれる重金属濃度の散布図

3.8 ヘビノネゴザ根部における重金属集積および河川堆積物の粒度の関係

ヘビノネゴザの重金属集積において河川堆積物の粒径が大きく影響することが明らかとなった。ヘビノネ ゴザ根部および河川堆積物における重金属濃度の関係を示した図6にプロットされた各点における河川堆積 物の構成粒子の粒径を考慮したものを図12に示す。この図からCu、AsおよびPbに関しては泥層に存在す る根部のほうがよりBCFの値が大きい領域にプロットされ、砂層に存在する根部は比較的BCFの小さな値 にプロットされている。FeおよびZnに関しては層の違いに関係なく全体的に分布している。そこで、重金 属元素ごとに各粒径の層に存在するに粒径ごとのヘビノネゴザ根部のBCFを平均した。それを図13に示す。 この図からどの元素においても概ね粒径の小さな泥におけるBCFが大きく、粒径が大きくなるにつれてBCF は小さくなることがわかる。



図 12 ヘビノネゴザ根部および河川堆積物における重金属濃度と各点の構成粒子の関係



図 13 各重金属における粒径の違いによるヘビノネゴザ根部の BCF の変化

4 考察

4.1 ヘビノネゴザ地上部における重金属集積の経月変化

ヘビノネゴザ地上部における重金属濃度には経月変化がみられる。ヘビノネゴザは8月までどの元素も概 ね吸収し続けているが、Fe、Cu、AsおよびPbの濃度は10月から減少傾向にあり、またZnおよびCdの濃 度は11月から減少傾向にある(図5)。荻野・遠藤、2009においても似た結果が示されており、枯れる時期 には集積した一部の元素を除いて植物体外に放出している可能性がある。本研究の結果では、8月までは重 金属濃度が上昇し、10月および11月には重金属濃度が減少していることから、春季から成長し始めた地上 部は枯れてしまい、さらにあとから成長し始めた地上部を採取し、分析しているために十分な時間集積する ことができずに濃度が減少していると考えられる。また、調査地域に自生するヘビノネゴザは枯れてからあ る程度時間が経過したとみられる地上部は羽片が無くなり、葉柄とその先の中軸だけが残っているものが多 くみられた。このことから羽片は風雨や大雨などで河川水が増加した際に流された、もしくは微生物に分解 された可能性が考えられる。そのため枯れた地上部を放置していると、さらなる汚染の拡大などにつながる 可能性が考えられる。

4.2 ヘビノネゴザ根部における重金属元素の生物濃縮係数と河川堆積物中の重金属濃度の関係

河川堆積物中の重金属濃度が大きくなるに伴い、ヘビノネゴザ根部の BCF は急激に小さくなる。これはヘビノネゴザの持つ集積能力の限界を示していると考えられる(図 7)。これはヘビノネゴザの移行係数(TF)も同様の傾向を示す(図 8)。このことから根から地上部への重金属を輸送する割合が急激に減少していることがわかる。しかしながら、8月と11月のヘビノネゴザの各部位の重金属濃度の相関をみたところ(図 9-11)、根と地上部の重金属濃度は Cu および Zn においては正の相関がみられ、かつ近似曲線の傾きが1より大きいことから根の重金属濃度の増加率に比べて地上部の増加率は小さいことがわかる。また Cd に関しては負の相関がみられ、かつ近似曲線の傾きが1より小さいことから根の増加率に比べて地上部における重金属濃度の増加率は大きいことがわかる。このことから Cu および Zn に関しては根から地上部への輸送が抑制されていると考えられる。

4.3 ヘビノネゴザ根部における重金属集積および河川堆積物の粒度の関係

ヘビノネゴザ根部における重金属集積および河川堆積物の粒度の関係については、構成粒子の粒径が小さ くなるほど間隙の表面積が大きくなり、堆積物中に存在する間隙水と反応が頻繁に起こり、より多くの重金 属元素が溶出することに由来していると考えられる(図 12、13)。そのために、ヘビノネゴザは粒径の小さ な構成粒子からより効率よく重金属元素を集積することができると考えられる。

5 まとめ

ヘビノネゴザにおける重金属集積の経月変化に関して、ヘビノネゴザの重金属濃度は初秋頃まで上昇する。 したがって、ヘビノネゴザをファイトレメディエーションに用いる際は、地上部が枯れる前の晩夏から初秋 にかけて地上部を回収すると最も効率がよいと考えられる。

植物が重金属を集積する際には、媒体となる根の周囲に存在する堆積物の粒径が大きな影響を与える。粒 径が小さくなるほど間隙の表面積は大きくなり、土壌溶液中に様々な元素が溶け出しやすくなる。したがっ て、ヘビノネゴザも根周辺の堆積物の粒径の影響を受け、重金属集積は泥層でより効率的におこなわれるこ とが明らかとなった。

引用文献

- 1. 門木秀幸,小坂千秋,松本清次,細井由彦 (2007).休廃止鉱山の坑廃水処理過程からの金属回収と最終処 分量の削減.環境化学,117,443-452.
- 2. 環境省. 平成 25 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果.
- 3. 内藤克彦(2000). 土壌汚染対策法について. 環境研究, 127, 28-39.
- 長谷川功(2002).植物による重金属汚染土壌の浄化・ファイトレメディエーション・、農林水産研究ジャ ーナル,25(4),5-12.
- 5. 王 効挙, 李 法雲, 杉崎三男(2004).ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復の現状と展望. 全国環境研会誌, 29(2), 85-94.
- 6. Cunningham, S. D., & Berti, W. R. (1993). Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 29(4), 207-212.
- 7. Raskin, I., Smith, R. D., Salt, D. E.(1997). Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, 8, 221-226.
- Sakakibara, M., Ohmori, Y., Ha, N.T.H., Sano, S. and Sera, K.(2011). Phytoremediation of heavy metal-contaminated water and sediment by *Eleocharis acicularis. Clean-Soil, Air, Water.* 39(8), 735-741.
- 9. 吉原利一,後藤文之,増田太郎(2002). 植物による環境修復(2) 遺伝子組換えタバコにおけるカド ミウム蓄積量の増加一.電力中央研究所報告 研究報告, U02001, 23.
- Salt D. E., Blaylock M., Kumar N.P., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet I., Raskin I. (1995). Biotechnology (NY). 13, 468-474
- 11. Slat D. E., Smith R.D., Raskin I. (1998). In: Ann Rev Plant Physiol Plant Mol Biol. 49, 643-668.
- 12. Vickers K. M., Lemaux P. G. (1998). HortSci. 33, 609-614.
- 13. Glass D. J. (1999). In: Phytoremediation Report Executive Summary
- H. NISHIZONO, S. SUZUKI and F. ISHII (1987). Accumulation of heavy metals in the metal-tolerant fern, Athyrium yokoscence, growing on various environments. Plant and Soil, 102, 65-70.
- 15. H. NISHIZONO, S. SUZUKI and F. ISHII (1987). The role of the cell wall in the heavy metal tolerance of , Athyrium yokoscence. Plant and Soil, 101, 15-20 14.
- T. Morishita & J. K. Boratyski (1992). Accumulation of Cadmium and Other Metals in Organs of Plants Growing around Metal Smelters in Japan. Soil Sci. Plant Nutr., 38(4), 781-785
- 17. H. Kamachi, I. Komori, H. Tamura, Y. Sawa, I. Karahara, Y. Honma, N. Wada, T. Kawabata, K.

Matsuda, S. Ikeno, M. Noguchi, H. Inoue (2005). Lead tolerance and accumulation in the gametophytes of the fern Athyrium yokoscense, J Plant Res, 118, 137–145.

- 18. 佐野 栄, 河野里代子, 木津友実, 榊原正幸(2008). ヘビノネゴザによる重金属の自然浄化作用. 日本地 質学会学術大会講演要旨, 178
- 19. 村田勝男, 白石奈那(2008). シダ植物 "ヘビノネゴザ"の phytoremediation 効果と銅の分析の研究. 鳴門 教育大学研究紀要, 23, 293-303.
- 20. 荻野激, 遠藤祐司(2009). 植物の金属成分蓄積に関する基礎資料,北海道立地質研究所報告. 80, 133-139.
- 21. 田川基二(1959). 「原色日本羊歯植物図鑑」 保育社. pp. 123.
- 22. 倉田悟, 中池敏之(1990). 「日本のシダ植物図鑑 分布・生態・分類」 東京大学出版会. pp. 656-679.
- 23. 光野千春,大森尚泰(1965). 「5 萬分の1 地質図幅説明書周匝 (岡山-第56号)」

Heavy metals accumulation of *Athirium yokoscense* in polluted river basin, southeast Japan

H. Okada¹, M. Sakakibara^{1,2}, Y. Sueoka³ and K. Sera⁴

¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

²Faculty of Collaborative Regional Innovation, Ehime University 3 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

³Resarch Follow of the Japan Society for the Promotion of Science (PD) 5-3-1 Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083, Japan

> ⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

Phytoremediation is a technique for the cleanup of contaminated soil and water, and it takes advantage of plant physiology and metabolism. The fern, *Athyrium yokoscense*, is well known as a hyperaccumulator of Cu, Zn, Cd, and Pb. This fern can grow vigorously in heavy metals contaminated soil. Therefore, it has possible application to phytoremediation. However, it is not clarified that detail of mechanisms of heavy metal accumulation in the *A. yokoscense*.

In this study, the plants were collected 5 times (May, June, August, October, and November) along a stream flowing mine waste dump at an abandoned mining site, and stream sediments were taken 2 times (August and November) nearby the plants to clarify the relationship between accumulation of heavy metals in the *A. yokoscense* and stream sediment, and change in concentration of the plant every month. The plant samples were separated into shoots, dead shoots, and roots. In addition, the roots were collected in November separated into every layer of the stream sediments. The stream sediments were also divided into every layer and only sample that was less than sand size were crashed. Then, these samples were analyzed to clarify heavy metals concentrations.

As a results, the *A. yokoscense* accumulated high concentrations of Fe, Cu, Zn, and Cd (10700, 42400, 8910, and 2180 mg/kg-DW). The stream sediments include high concentrations of Fe, Cu, Zn, As, and Pb (102000, 4100, 5300, 1960, and 1290 mg/kg-DW) The results did not show simple trend between depth and the heavy metal concentrations of roots. However, there is relationship between the heavy metal accumulations in roots of the *A. yokoscense* and grain size of the stream sediments. Bioconcentration factor of roots of the *A. yokoscense* increase when the grain size become small . The results indicated that the *A. yokoscense* can accumulate heavy metals more efficiently in silt than sand. Furthermore, it is clarified that concentrations of heavy metals in shoots of the *A. yokoscense* show the maximum in early autumn.