全国主要河川底質の Al, Fe, Mn の分布

西田英郎・多田 史・鈴木静夫

Distribution of Al, Fe, and Mn in the Bottom Mud of 91 Japanese Rivers

Hideo NISHIDA, Fumi TADA and Shizuo SUZUKI

Abstract

Bottom mud was collected from the upper and lower streams of 91 rivers in Japan to determine the distribution of Al, Fe, and Mn extracted by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and 0.5 N HCl. The concentrations of Al, Fe, and Mn extracted by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ranged from 2,900 to 67,000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, from 1,500 to 57,300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and from 23 to 861 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry mud, respectively. About 95% of all samples contained 0.5 N HCl soluble Al of less than 5,000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and their concentrations corresponded to about 10% of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ soluble Al. No difference between the upper and lower streams in the distribution of 0.5 N HCl soluble Al could be observed. About 90% of the samples from the upper stream and 35% of the samples from the lower stream contained 0.5 N HCl soluble Fe of less than 5,000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. A soluble Fe in 0.5 N HCl increased in the lower stream. The concentration of 0.5 N HCl soluble Mn was less than 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in almost all rivers, and the average concentrations decreased slightly in the lower stream. The variation coefficients of these three metals extracted by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and 0.5 N HCl were smaller than those of trace metals.

1. 緒 言

著者からは日本の主要な河川底質中の Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni の分布と、それらの重金属による汚染状態について研究を行ってきた (TADA and SUZUKI, 1978 a, b, 1981, 1982 a). その結果、河川の下流部底質はこれらの重金属によって汚染されており、なかでも 0.5N HCl で溶出される金属が汚染由来のものであることを明らかにした。

底質中には上記の微量金属の他に、Al, Fe, Mn のような地殻中に多量に存在する金属があるが、河川底質中におけるこれら金属の分布に関する詳細な報告はない。本報告では、全国一級河川の、上流と下流底質について、上記 3 金属の分析を行ない、分布と汚染状況を判別した。

2. 方 法

2-1. 試料の採取

わが国の一級河川のうち、91河川を対象に底質を採取した (Table 1)。上流の底質は、1976年8~9月に、山間部から平野部に流れ込む排水の影響のない地点で、また下流の底質は1973年8~9月に、河口から

1 km 上流の地点で採取した。底質は各地点で、右岸と左岸から試料を得た。底質の採取は河川表層の底質を根掘りですくい、9 メッシュの篩にかけた。また、浅瀬のない河川では、エックマン・バージ採泥器を用いて採泥した。

2-2. 分析方法

採取試料は 80°C で風乾したのち、20 メッシュの篩にかけよく混合し、分析に用いた。

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分析は、底質試料 5 g を還流冷却器付き分解フラスコに取り、5~10 ml の HNO_3 を加えて 3~6 時間加熱分解後冷却し、さらに蒸留水と H_2O_2 をおのおの 10 ml ずつ加え、1 時間加熱することにより行なった (神奈川県公害センター, 1962)。冷却後、蒸留水で全量を 100 ml として、分析用試料とした。

HCl 溶出は、試料 10 g に 0.5N HCl 溶液 100 ml を加え、37°C で24時間振盪後、東洋汙紙社製 No. 5 C の汙紙で汙過し、分析用試料とした。

なお、使用した試薬類はすべて精密分析用試薬 (和光純薬社製) を用いた。また、Al, Fe, Mn の測定は原子吸光分光光度計 (島津 AA640) で行なった。

分析誤差を変動係数で示すと、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解では Al が 3.0%, Fe が 1.3%, Mn が 0.8% であっ

た. また, HCl 抽出の分析誤差は Al が 2.6%, Fe が 1.0%, Mn が 4.2% であった.

3. 結 果

底質の $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解および 0.5N HCl 溶出試料から得られた Al, Fe, Mn 量を Appendix 1 に, そのヒストグラムを Figs. 1, 2 に, 平均値を Table 1 に示した.

3-1. $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解

Al 量は, 上流では $3,800\sim73,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間に, 下流では $2,500\sim67,700\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間に分布していた. また, 全試料の 98% が $50,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下の濃度であった. 本明川, 六角川の上流と下流, 菊池川の上流, 鶴見川の下流では $50,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以上の Al が $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解で得られた. 平均値は Table 2 の通りで, 上流が $17,200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥, 下流が $18,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥で, 上流と下流では有意な差は認められなかった.

Fig. 1. Histogram of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ soluble Al, Fe, and Mn.

Fe 量は, 上流で $1,500\sim40,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥, 下流で $4,500\sim57,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間にあった. 上流の試料の 98%, 下流の試料の 92% が $35,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下の濃度であった. Fe の多い河川は北上川の上流 ($40,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥) と鶴見川の下流 ($53,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥) であった. Fe 濃度の平均値は上流で $21,100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥, 下流で $20,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥で, 上流と下流の間に有意な差はない.

Mn 量は, 上流で $23\sim861\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥, 下流で $51\sim701\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間にあった. 上流の試料の 98%, 下流の試料の 92% が $600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下であった. しかし, 本明川の上流と下流, 六角川の上流, 緑川および加古川の下流で $600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以上の Mn が測定された. Mn 濃度の平均値は上流で $329\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥, 下流で $273\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥であり, 上流の方がやや高い.

Fig. 2. Histogram of 0.5 N HCl soluble Al, Fe, and Mn.

Table 1. Average concentrations of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and 0.5N HCl soluble Al, Fe, and Mn in the bottom mud of Japanese rivers.

	Al				Fe				Mn			
	$\bar{x}$ ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n	V	$\bar{x}$ ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n	V	$\bar{x}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n	V
$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$												
Upper	1.72	1.18	131	0.69	2.11	0.69	129	0.23	329	150	129	0.46
Lower	1.85	1.32	128	0.17	2.03	0.95	128	0.49	273	142	129	0.52
0.5N HCl												
Upper	0.13	0.09	112	0.69	0.25	0.16	111	0.64	159	90	111	0.57
Lower	0.15	0.12	105	0.80	0.47	0.35	103	0.74	146	91	101	0.63

$\bar{x}$ =average s =standard variation n =the number of sample V =variation coefficient

Table 2. Average concentrations of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ soluble Al, Fe and Mn for the bottom mud of upper stream in each district.

District	Al			Fe			Mn		
	$\bar{x}$ ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n	$\bar{x}$ ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\times 10^4$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n	$\bar{x}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	s ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	n
Hokkaido	1.81	0.38	12	2.20	0.43	12	322	113	12
Tohoku	2.10	1.05	14	2.41	0.88	14	328	147	14
Kanto	2.22	1.48	6	2.23	0.30	6	318	112	6
Hokuriku	1.13	0.46	18	1.88	0.48	16	317	126	16
Tokai	1.31	0.61	14	2.08	0.64	14	281	99	14
Kinki	1.40	0.39	10	1.92	0.96	10	372	254	10
Sanin	1.49	0.97	12	2.10	0.73	12	345	108	12
Sanyo	0.89	0.22	10	1.45	0.36	10	237	64	10
Shikoku	1.66	0.75	9	2.31	0.58	9	400	123	9
Kyushu	2.56	1.91	26	2.32	0.71	26	357	196	26

$\bar{x}$ =average s =standard variation n =the number of sample

3-2. 0.5N HCl 溶出

0.5N HCl で溶出される Al 量は、上流で $100\sim 6,300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、下流で $300\sim 9,500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間にあった (Appendix, Fig. 2). 全試料の 95% が $3,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下の溶出量であった。多摩川および鶴見川の下流、利根川および天竜川の上流で $5,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以上の Al が溶出された。Al 濃度の平均値は上流で $1,300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、下流で $1,500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥で有意な差はない。

Fe 量は上流で $200\sim 8,200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、下流で $600\sim 19,300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の範囲にあった (Appendix 1, Fig. 2). 上流の試料の 99% が $8,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下の溶出量であったが、下流では $10,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

kg^{-1} 乾泥以上の試料が約 10% 認められた。10,000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以上の溶出量を示したのは、多摩川、鶴見川、相模川、小矢部川、太田川、小丸川、紀の川の下流であり、これらの河川はいずれも都市部を流れており、工場排水による Fe の汚染があるものと推察される。Fe 濃度の平均値は上流で $2,500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、下流で $4,700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥で、下流で高い値を示した。

Mn 量は上流で $15\sim 449 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、下流で $25\sim 396 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の間にあり、全試料の 99% が $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下の溶出量であった (Appendix 1, Fig. 2). 高濃度の Mn が溶出されたのは、最上川の上流で $449 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、天竜川の上流で $399 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

kg⁻¹ 乾泥, 六角川下流で 396 mg·kg⁻¹ 乾泥であった。Mn 濃度の平均値は上流で 161 mg·kg⁻¹ 乾泥, 下流で 146 mg·kg⁻¹ 乾泥と, 上流でやや高い値を示した。

4. 考 察

一般土壌の Al, Fe, Mn の含有量の平均は, それぞれ 71,000 mg·kg⁻¹ 乾泥, 38,000 mg·kg⁻¹ 乾泥, 850 mg·kg⁻¹ 乾泥と報告されている (VINOGRADOV, 1962)。この値と比較すると, 河川底質中の HNO₃-H₂O₂ 分解量の平均は, Al は 1/4, Fe, Mn は 1/3 である。また, HNO₃-H₂O₂ 分解による 3 金属の地域による分布を上流部の分析値を用いて比較すると, Table 2 に示したように Al, Fe は鉄苦土質岩がかなり分布している東北, 関東, 九州の各地方で多い。また, ケイ長質岩が広く分布している北陸, 東海, 近畿, 山陰, 山陽地方の本州西部では Al, Fe が少ない。ケイ長質岩に比較して鉄若土質岩は特に Fe が多く含まれていることが知られている (Beus *et al.*, 1976)。Mn は四国地方で多く, 山陽地方で少ないが, 比較的地域間の差は少ない。これは, HNO₃-H₂O₂ 分解処理では結晶格子中の Al, Fe, Mn の一部が溶出されるため (AGEMIAN, 1976), Al, Fe のような地殻中の主成分は地質的影響を反映するものと考えられる。一方, 0.5N HCl 溶出では, 結晶格子中の金属は溶出されず, 底質の粒子に吸着したり, 沈殿した金属のみを溶出する (CHESTER and VOUSTINOV, 1981; TADA and SUZUKI, 1982b)。上流で 0.5N HCl で溶出される Al, Fe の平均はそれぞれ 1,300 mg·kg⁻¹ 乾泥と 2,500 mg·kg⁻¹ 乾泥で, これは HNO₃-H₂O₂ 分解値の約 10% であった。したがって, 底質中で吸着または沈殿の形態をとる Al, Fe は少ないことがわかる。これに対して, 0.5N HCl 可溶性 Mn の溶出率は HNO₃-H₂O₂ 分解量の 50% と高い割合を示した。このよう

な 0.5N HCl による溶出量の差異は, Al, Fe, Mn の環境中における風化に対する挙動の違いによるものと考えられる (Beus *et al.*, 1976)。

上流における底質は, 排水の影響が少ない地点から採取しているため, その値は河川底質におけるバックグラウンドとみなされる。そこで, 下流と比較すると, 0.5N HCl 可溶性 Fe を除いて上流と下流でその平均値に差はみられない。また変動係数は 0.6~0.8 であった。著者らが先に行った Cr, Ni (TADA and SUZUKI, 1978a, b), Cd, Zn (TADA and SUZUKI, 1981), Cu (TADA and SUZUKI, 1982a), Pb (未発表) の HNO₃-H₂O₂ 分解および 0.5N HCl 溶出の分析結果では, 下流の底質では上流と比べて平均値が 1.5~4.5 倍高かった (Table 3)。特に 0.5N HCl 溶出量は下流で著しく増加しており, その変動係数も 1~2 で, これらの金属による汚染を示していた。このような微量重金属と比較すると, Al, Mn による河川底質の汚染はほとんどないと考えられる。Fe に関しては, 0.5N HCl 溶出量の平均値は上流に比べて下流で高く, HNO₃-H₂O₂ 分解量の 23% に当たり, 下流部で多少汚染があると推察される。Fe による汚染があると考えられる河川としては, 0.5N HCl 可溶性 Fe 量の多かった鶴見川, 太田川, 多摩川, 紀の川があげられる。これら河川は著者らが提案した汚染指数に基づくと, 著しく微量重金属によって汚染されている河川に分類されることがわかっている (NISHIDA *et al.*, 1982; TADA *et al.*, 1983)。したがって, これら河川は Fe や微量重金属による複合汚染を示していると言える。さらに, Fe による汚染と底質中の有機物質の関係を見るため, 0.5N HCl 抽出量とすでに報告した全国河川下流部の灼熱減量 (IL) の値を用いて (柴原ら, 1975), 相関関係を示した (Fig. 3)。この図から, IL が高いと 0.5N HCl 溶出量も多くなる傾向が

Table 3. Average concentrations and variation coefficients of heavy metals in the bottom mud of Japanese river (TADA and SUZUKI, 1978a, b, 1981, 1982a).

	Cd		Cu		Cr		Ni		Pb		Zn	
	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V	$\bar{x}$ (mg· kg ⁻¹)	V
HNO ₃ -H ₂ O ₂												
Upper	0.45	0.71	23	0.74	11	0.64	14	1.14	17	0.71	72	0.15
Lower	1.10	0.97	47	0.98	50	0.86	24	1.04	26	0.96	177	1.04
0.5N HCl												
Upper	0.20	1.15	7.1	0.83	1.2	0.86	1.8	1.22	7.7	0.79	17.3	1.01
Lower	0.62	1.48	22.8	1.92	4.5	1.93	5.2	1.19	14.3	1.09	61.5	1.62

$\bar{x}$ =average V=variation coefficient

Fig. 3. Relationship between ignition loss (IL) and 0.5 N HCl soluble Fe.

あることがわかる。また、上記4河川はILが10%以上を示しており、有機物量がFe汚染に関係していると推定される。

摘 要

日本の91河川の上流と下流から底質を採取し、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ と0.5N HClを用いて、Al, Fe, Mnを溶出した。その結果、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ で溶出されたAlは $29,000\sim 67,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、Feは $1,500\sim 57,300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥、Mnは $23\sim 861\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥の範囲であった。また、0.5N HClで溶出されるAlは全試料の95%が $5,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下で、これは $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 可溶性Al量の約10%であった。0.5N HCl可溶性Feは上流の約90%、下流の約35%の試料が $5,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下で、下流で増加する傾向があった。0.5N HCl可溶性Mnは $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾泥以下であった。これら3金属の変動係数は微量重金属に比べて小さかった。

文 献

- AGEMIAN, H. and A. S. Y. CHAU (1976): Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst*, 101: 761-767.
- BEUS, A. A., L. I. GRABOVSKAYA and N. V. TIKHONOVA (1976): *Geochimiiia Okruzhaiuschei Sredy*. Izdatelstvo (Nedra).
- CHESTER, R. and F. G. VOUTSINOU (1981): The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 12: 84-91.
- 神奈川県 公害センター 監修 (1962): 公害関係の分析法と解説。
- NISHIDA, H., M. MIYAI, F. TADA and S. SUZUKI (1982): Computation of the index of pollution caused by heavy metals in river sediment. *Environ. Pollut.*, 4: 241-248.
- 柴原真理子・山崎理恵子・西田和夫・鈴木潤三・鈴木静夫・西田英郎・多田 史 (1975): 河川底質土の重金属分布Ⅲ. 全国主要河川底質土の重金属分布, 衛生化学, 21: 173-182.
- TADA, F. and S. SUZUKI (1978a): Distribution of heavy metals in bottom mud of rivers VI. Distribution of total Ni and Cr. *Jap. J. Limnol.*, 40: 145-152.
- TADA, F. and S. SUZUKI (1978b): Distribution of heavy metals in bottom of rivers VII. Distribution of extracted Ni and Cr. *Jap. J. Limnol.*, 40: 153-161.
- TADA, F. and S. SUZUKI (1981): Distribution of heavy metals in bottom mud of rivers VIII. Distribution of total and extracted Cd and Zn. *Jap. J. Limnol.*, 42: 160-167.
- TADA, F. and S. SUZUKI (1982a): Distribution of heavy metals in bottom mud of rivers IX. Distribution of total and acid-soluble Cu. *Jap. J. Limnol.*, 43: 157-167.
- TADA, F. and S. SUZUKI (1982b): Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Water Res.*, 16: 1489-1494.
- TADA, F., H. NISHIDA, M. MIYAI and S. SUZUKI (1983): Classification of Japanese rivers by heavy metals in bottom mud. *Environ. Geol.*, 4: 217-222.
- VINOGRADOV, A. P. (1962): Average contents of chemical elements in the principal igneous rocks of the Earth' crust. *Geochimiya*, 7: 555-571.

(著者: 西田英郎, 日本工業大学, 〒345 埼玉県埼玉郡宮代町学台; 多田 史, 高橋経済大学, 〒360 群馬県高崎市上並榎町 1,300; 鈴木静夫, 東京理科大学薬学部, 〒162 東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12;

Hideo NISHIDA, Nippon Institute of Technology, Funagawara-cho, Tokyo 162)
Saitama 345; Fumi TADA, Takasaki College of
Economics, Kaminamie-cho, Takasaki City,
Gumma 360; Shizuo SUZUKI, Faculty of Pharma-
ceutical Science, Science University of Tokyo,

1984年8月10日 受付

1984年10月29日 受理

Appendix 1. Concentrations of HNO_3 - H_2O_2 and 0.5N HCl soluble Al, Fe, and Mn in the bottom mud of Japanese rivers.

Rivers	(mg. kg ⁻¹)										(mg. kg ⁻¹)									
	HNO_3					0.5N HCl					HNO_3					0.5N HCl				
	Al ($\times 10^4$)	Fe ($\times 10^4$)	Mn	Upper	Lower	Al ($\times 10^4$)	Fe ($\times 10^4$)	Mn	Upper	Lower	Al ($\times 10^4$)	Fe ($\times 10^4$)	Mn	Upper	Lower	Al ($\times 10^4$)	Fe ($\times 10^4$)	Mn	Upper	Lower
Hokkaido																				
Teshio	1.72	4.21	2.50	2.94	378	505	0.15	0.08	0.32	0.25	130	304								
Isikari	1.71	1.34	2.75	2.46	465	260	0.15	NM	0.32	NM	182	304								
	2.05	NM	2.57	NM	402	329	0.17	0.08	0.44	0.39	329	330								
Shiribetsu	2.37	NM	2.44	NM	352	269	0.17	NM	0.41	NM	269	NM								
	1.96	1.28	1.73	1.65	201	253	0.12	0.10	0.25	0.24	104	173								
Mu	1.12	3.44	2.64	2.26	202	281	0.08	NM	0.19	NM	99	NM								
	NM	2.83	NM	1.77	NM	320	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
Saru	NM	3.50	NM	1.66	NM	356	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
	NM	1.65	NM	2.30	NM	295	NM	0.08	NM	0.20	NM	81								
Tokachi	NM	2.00	NM	2.97	NM	430	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
	1.76	1.05	2.02	1.29	272	133	0.14	0.08	0.27	0.30	139	87								
	1.75	2.02	2.02	2.24	242	124	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
Shinkushiro	1.74	NM	2.46	NM	495	NM	0.16	0.13	0.11	0.27	122	94								
	1.17	NM	1.36	NM	212	NM	0.20	NM	0.19	NM	189	NM								
Yubetsu	NM	1.35	NM	2.20	NM	227	NM	0.08	NM	0.34	NM	NM								
	NM	1.46	NM	2.15	NM	248	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
Abashiri	NM	1.29	NM	1.73	NM	87	NM	0.09	NM	0.45	NM	NM								
Tokoro	2.11	2.02	1.94	2.26	204	218	0.11	0.12	0.21	0.70	125	117								
	2.20	NM	1.96	NM	443	NM	0.12	NM	0.22	NM	264	NM								
Tohoku																				
Iwaki	1.93	1.25	2.33	1.22	517	218	0.19	0.13	0.34	0.38	234	105								
	1.94	NM	2.12	NM	495	NM	0.14	NM	0.21	NM	134	NM								
Omoto	NM	2.37	NM	2.55	NM	375	NM	0.19	NM	0.88	NM	240								
Mogami	2.17	2.08	2.88	2.92	498	441	0.10	0.30	0.79	1.19	449	161								
	1.03	NM	1.40	NM	281	NM	0.07	NM	0.22	NM	159	NM								
Aka	2.18	0.77	2.86	1.40	403	330	0.21	0.11	0.51	0.43	343	210								
	1.07	NM	2.15	NM	293	NM	0.10	NM	0.17	NM	70	NM								
Mabuchi	2.54	4.47	2.18	3.25	286	552	0.14	0.43	0.30	0.97	144	363								
	3.20	NM	2.83	NM	239	NM	0.22	NM	0.43	NM	105	NM								
Kitakami	3.40	2.71	4.03	2.77	593	238	0.25	0.18	0.79	0.99	354	163								
	3.39	1.46	3.74	1.39	235	194	0.24	NM	0.64	NM	135	NM								
Naruse	0.59	NM	1.59	NM	150	NM	0.08	NM	0.16	NM	114	NM								
	0.72	NM	0.76	NM	147	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM								
Abukuma	3.67	1.56	1.99	1.70	171	372	0.29	0.13	0.32	0.40	125	182								
	2.19	1.35	2.82	0.93	286	325	0.20	NM	0.34	NM	189	NM								
Kanto																				
Kuji	1.39	2.65	1.99	2.24	258	182	0.11	0.19	0.39	0.77	200	137								
	1.48	NM	2.08	NM	306	NM	0.11	NM	0.27	NM	238	NM								
Tone	3.48	NM	1.88	NM	208	NM	0.24	NM	0.25	NM	124	NM								
	4.64	NM	2.57	NM	281	NM	0.53	NM	0.55	NM	289	NM								
Ara	NM	1.54	NM	1.81	NM	203	NM	0.24	NM	0.59	NM	123								
	NM	1.66	NM	1.91	NM	178	NM	0.14	NM	0.22	NM	46								
Tama	1.10	3.75	2.25	3.51	531	286	0.07	0.53	0.16	1.05	164	111								

Appendix 1. Continued 1

Appendix 1. Continued 3

Rivers	HNO ₃						0.5N HCl						(mg. kg ⁻¹)	
	Al (x10 ⁴)		Fe (x10 ⁴)		Mn		Al (x10 ⁴)		Fe (x10 ⁴)		Mn			
	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper	Lower
Iijii	0.89	2.35	1.37	3.24	310	393	0.06	0.16	0.14	0.62	0.14	0.62	267	113
Niyodo	0.89	NM	1.41	NM	321	NM	0.05	0.10	0.12	0.32	0.12	0.32	218	329
Monobe	3.26	1.89	2.73	3.14	343	590	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
	NM	1.42	NM	2.17	NM	376	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
Naka	NM	2.06	NM	3.09	NM	582	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
	2.25	3.35	2.78	2.95	366	339	0.16	0.29	0.24	0.91	0.23	0.91	230	121
Shimanto	1.86	3.74	2.83	2.59	552	235	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
	1.70	1.88	2.34	2.09	344	232	0.12	0.10	0.21	0.32	0.12	0.32	210	109
Yoshino	1.32	NM	2.22	NM	276	NM	0.06	NM	0.10	NM	0.10	NM	60	91
	1.14	1.03	2.23	1.43	450	351	0.04	0.05	0.09	0.18	0.04	0.09	60	91
Kyusyu	1.60	NM	2.85	NM	642	NM	0.05	NM	0.17	NM	0.17	NM	188	NM
Onga	1.98	0.82	2.05	0.69	144	98	0.14	0.09	0.58	0.38	0.38	0.38	92	41
	1.70	0.46	1.91	0.85	172	129	0.06	0.04	0.31	0.13	0.13	0.13	65	84
Oita	2.28	1.16	1.47	2.24	135	156	0.09	0.15	0.12	0.29	0.12	0.29	28	118
	2.29	2.88	2.40	2.07	234	121	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
Ōno	0.90	1.10	1.72	1.61	182	191	NM	0.09	0.13	0.32	0.13	0.32	105	105
	NM	1.80	NM	2.14	NM	120	NM	0.13	0.13	0.46	0.13	0.46	NM	96
Bansyo	1.15	1.32	2.72	2.04	410	129	0.12	0.14	0.21	0.44	0.21	0.44	149	54
	1.11	1.65	2.63	2.19	424	130	0.11	0.14	0.20	0.60	0.14	0.20	144	59
Gakase	NM	1.56	NM	2.12	NM	253	NM	0.18	NM	0.93	NM	0.93	NM	151
Komaru	1.08	1.91	2.48	2.23	309	350	0.06	0.15	0.13	0.62	0.13	0.62	109	39
	1.03	3.12	2.48	4.01	325	173	0.06	0.17	0.13	1.45	0.13	1.45	114	68
Oyodo	0.84	1.47	1.10	1.24	163	141	0.08	0.14	0.18	0.38	0.18	0.38	109	91
Kinotsuki	1.80	1.89	1.44	1.26	141	66	0.21	0.19	0.16	0.30	0.21	0.19	79	95
	1.32	1.24	1.29	1.04	135	132	0.17	0.12	0.12	0.20	0.17	0.12	55	99
Sendai	1.36	0.25	1.23	0.45	309	86	0.06	0.03	0.12	0.06	0.12	0.06	248	57
	1.69	0.74	1.47	1.01	261	107	NM	0.19	NM	0.17	NM	0.17	NM	75
Kuma	1.42	1.72	2.48	2.67	403	332	0.07	0.25	0.12	0.85	0.12	0.85	119	191
	1.65	NM	2.44	NM	408	NM	0.06	NM	0.11	NM	0.11	NM	105	NM
Midori	1.67	4.71	2.45	3.23	501	701	0.15	0.15	0.15	0.20	0.15	0.20	317	213
	1.87	4.22	2.88	3.41	320	393	0.16	NM	0.26	NM	0.26	NM	253	NM
Shira	3.26	1.85	2.03	3.22	378	222	0.22	0.17	0.27	0.52	0.27	0.52	99	367
	2.08	1.42	2.38	2.40	243	225	0.20	0.20	0.17	NM	0.17	NM	25	NM
Kikuchi	5.64	NM	3.78	NM	395	NM	0.23	NM	0.29	NM	0.29	NM	276	NM
	4.74	NM	3.28	NM	353	NM	0.21	NM	0.19	NM	0.19	NM	149	NM
Rokkaku	6.13	5.08	3.12	2.91	706	454	NM	0.18	NM	0.86	NM	0.86	NM	330
	3.74	4.35	3.01	3.11	760	536	NM	0.20	NM	0.94	NM	0.94	NM	396
Matsura	1.39	NM	3.82	NM	147	NM	0.17	NM	0.17	NM	0.17	NM	NM	NM
	NM	0.54	NM	0.97	NM	178	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
Hommyo	6.59	6.18	2.80	2.87	737	595	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
	7.35	6.77	3.22	2.96	669	605	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM

NM=not measured

NM=not measured

Appendix 1. Continued 2

Rivers	HNO ₃			Mn			Al (x10 ⁴)			0.5N HCl			(mg. kg ⁻¹)		
	Fe (x10 ⁴)		Mn	Al (x10 ⁴)		Fe (x10 ⁴)	0.5N HCl		Mn	(mg. kg ⁻¹)					
	Upper	Lower		Upper	Lower		Upper	Lower		Upper	Lower				
Nagara	0.67	0.99	1.48	1.64	186	305	0.07	0.09	0.09	0.43	35	92			
Kinki	0.91	0.94	1.58	1.52	218		0.08	NM	0.12	NM	68	NM			
Yura	1.02	0.75	2.22	1.24	483	325	0.08	0.05	0.21	0.16	263	120			
Suzuka	1.11	2.05	2.29	3.00	514	178	0.07	0.12	0.23	0.58	209	93			
	NM	0.50	NM	0.86	NM	193	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Shingu	NM	0.74	NM	1.67	NM	259	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Kumozu	NM	1.05	NM	1.82	NM	208	NM	0.09	0.07	0.16	68	58			
	1.43	1.10	2.18	1.04	229	139	0.17	0.09	0.45	0.16	338	101			
Kongo	1.42	NM	2.17	NM	243	NM	0.15	0.14	0.46	NM	338	NM			
Kinokawa	NM	0.96	NM	1.49	NM	152	0.15	0.14	0.46	NM	101	NM			
	0.80	2.94	2.06	3.35	488	524	0.09	0.21	0.20	1.01	209	362			
Saho	1.37	NM	2.84	NM	507	NM	0.09	NM	0.26	NM	219	NM			
	1.27	0.39	0.15	0.51	31	51	0.01	0.06	0.03	0.34	20	29			
Yodo	1.80	NM	0.20	NM	23	NM	0.01	NM	0.02	NM	15	NM			
Kako	NM	0.78	NM	1.17	NM	275	NM	0.11	NM	0.36	NM	112			
	1.63	1.28	2.27	1.02	337	67	NM	0.08	NM	0.29	NM	25			
Ote	2.15	1.39	2.85	1.05	861	72	NM	0.11	NM	0.34	NM	45			
	NM	1.02	NM	1.20	NM	97	NM	0.07	NM	0.18	NM	105			
Sanin	NM	0.69	NM	1.01	NM	167	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Sendai	1.05	2.08	1.81	2.00	368	182	0.08	0.14	0.12	0.50	75	81			
	0.79	1.32	1.48	1.67	230	207	0.10	0.09	0.17	0.26	144	105			
Maruyama	3.48	1.49	3.50	2.09	442	212	0.05	0.04	0.10	0.14	119	156			
	1.79	NM	2.64	NM	432	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Tenjin	1.03	0.85	1.53	1.00	308	165	0.11	0.09	0.19	0.21	189	112			
	0.85	NM	1.31	NM	262	NM	0.07	NM	0.23	NM	43	NM			
Ihino	1.90	NM	2.20	NM	367	NM	0.05	0.11	0.16	0.33	85	210			
	0.61	NM	2.56	NM	255	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Ilii	0.93	0.46	2.42	0.62	326	346	0.05	0.03	0.19	0.20	213	210			
	0.59	NM	0.82	NM	257	NM	0.04	NM	0.08	NM	336	NM			
Takatsu	1.75	0.50	2.24	1.02	389	150	0.04	0.03	0.07	0.09	94	69			
	3.15	1.50	2.65	1.78	600	238	0.06	0.10	0.06	0.19	84	118			
Sanyo															
Saba	0.58	0.32	0.92	0.54	130	93	0.11	0.03	0.10	0.06	41	61			
Keze	1.03	0.46	1.40	0.68	252	98	0.20	0.04	0.29	0.07	179	41			
Takabashi	0.59	0.29	0.70	0.47	144	80	NM	0.04	NM	0.24	NM	33			
	1.00	0.83	1.58	1.22	272	249	NM	0.08	NM	0.25	NM	142			
	0.90	1.27	1.48	1.49	301	163	NM	0.10	NM	0.34	NM	99			
Asahi	0.99	1.96	1.66	2.28	249	403	0.08	0.21	0.16	1.08	90	318			
	NM	0.44	NM	5.73	NM	387	NM	NM	NM	NM	NM	NM			
Yoshii	0.61	3.85	1.60	3.12	252	497	0.03	0.19	0.11	0.10	74	229			
	0.86	3.47	1.70	3.00	333	390	NM	NM	NM	0.79	79	156			
Ota	1.22	4.91	1.79	2.73	236	260	0.12	0.20	0.25	0.79	79	156			
	1.08	NM	1.65	NM	201		0.10	0.21	0.17	1.10	89	334			
Kikoku															