

石垣島の降水の水素・酸素同位体組成 および化学組成の特徴

東田 盛善*・隈田 昌良**・佐竹 洋**

(2005年9月22日受付, 2006年5月9日受理)

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopic compositions and chemistry of precipitation on Ishigaki Island in Okinawa, Japan

Seizen AGATA*, Masayoshi KUMADA** and Hiroshi SATAKE**

* Yaeyama Agricultural High School,
477-1 Okawa, Ishigaki-shi, Okinawa 907-0022, Japan

** Department of Environmental Chemistry and Biology, Toyama University,
3190 Gohoku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan

One hundred and eight samples of daily precipitation on Ishigaki Island were collected from Dec. 4, 1997 to Dec. 5, 1998 and were analysed for chemical and isotopic compositions.

D and ^{18}O values of daily precipitation ranged from -82 to 11‰ and -12.1 to -0.5‰ , respectively. These values were higher in winter than in summer. The d value ($d = \text{D} - 8 \text{ }^{18}\text{O}$) ranged from 7 to 35 and showed seasonal variation in which it was high in winter and low in summer. This indicated that precipitation of the winter season on Ishigaki Island is derived from the continental cold airmass. Amount effects of precipitation on isotopic composition were observed throughout the year. Furthermore two trends of amount effects were observed in summer.

High concentrations of chemical components were found in precipitation with high wind velocity caused by typhoons and the seasonal winds in winter on Ishigaki Island. In particular, the typhoons significantly increased the concentration of chemical components. Annual average of Cl^- concentration was nearly equal to the Cl^- concentration in winter precipitation along the Sea of Japan side on Honshu Island, and the annual deposition rate of NaCl was about 7 times larger than the national average. The calcium ion of non sea salt origin in precipitation is probably supplied through the dust containing CaCO_3 from the limestone-rich soil of Ishigaki Island and NH_4^+ by chemical fertilizers used in the island.

The annual average value of the $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ ratio, 0.64, was twice as larger as the ratio of Tokyo (0.35). It may be caused by photochemical reaction forming nitric acid in Ishigaki Island under the strong insolation of the subtropical climate.

High concentrations and large deposition rates of nss SO_4^{2-} were observed in fall to winter, when d values of precipitation were high. The ratio of $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ was observed to be low in winter on Ishigaki Island. This indicated that the sulfuric acid was transported from the Asian Continent to Ishigaki Island by the continental cold airmass.

The pH ranges from 4.1 to 6.9 and its annual mean was 5.4. This mean value of pH was higher than those of Honshu Island (e.g., Tokyo 4.7). $\text{Nss Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ ratio, 1.7, was much higher than those of Honshu Island (e.g., Tokyo 0.33). This suggests that nss Ca^{2+} is main acid neutralizer rather than NH_4^+ . This result reflects the environmental characteristics of Ishigaki Island which is covered with limestone-rich soil.

Key words: daily precipitation, isotopic composition, d value, chemical composition, $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ ratio, acid rain, sulfuric acid, nitric acid, calcium ions, Ishigaki Island.

* 沖縄県立八重山農林高等学校
〒907 0022 沖縄県石垣市大川477 1

** 富山大学理学部生物圏環境科学科
〒930 8855 富山県富山市五幅3190

1. はじめに

石垣島は、南西諸島の西南端に位置している八重山群島の中心であり (Fig. 1), 行政, 経済, 教育, 交通, 物流の拠点になっている。年平均気温は24.0℃で月平均最高気温 (29.3℃) と最低気温 (18.3℃) の較差は11℃ (石垣島地方気象台, 2001) であり, 年間を通じて暖かく亜熱帯海洋性気候である。八重山地方 (八重山群島) は台風常襲地帯として知られ, 毎年のように台風が接近して農作物や家屋, 山林などに塩害などの被害を与えるのも地域特性の一つである。夏季は太平洋高気圧に覆われ, 蒸し暑い晴天の日が多いが, 冬季には大陸高気圧の張り出しで北または北西の季節風が強まり, 雪は降らないが本州の日本海側の気候によく似ている (高良・佐々木, 1990)。

人間活動などによって大気中に放出される硫黄酸化物や窒素酸化物で降水の酸性化が問題になっている。日本海側の各地では, 北西の季節風が卓越する冬季に硫酸イオンの降水量が増加し, 大陸起源の硫酸イオンが長距離輸送されてくることが知られている (鶴田, 1989; Satake and Yamane, 1992; 北村ほか, 1993)。

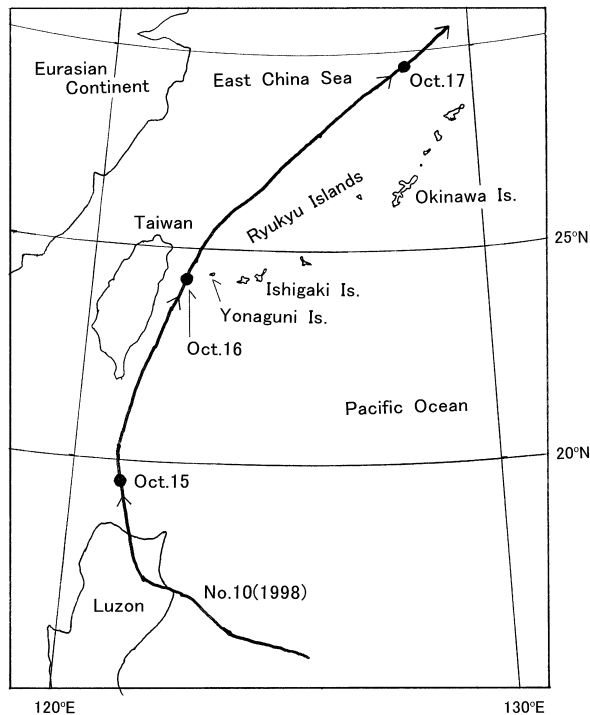


Fig. 1 Map showing location of Ishigaki Island and route of the Typhoon No. 10 in 1998. (Okinawa Meteorological Observation Forecasting Department, 1999)

先に述べたように八重山地方も冬季には本州の日本海側地域と似た気候となるため, 硫黄酸化物などが大陸から長距離輸送されている可能性がある。

本研究では, このような気候特性を持った石垣島の降水の水素・酸素同位体組成と化学組成を測定し, 同地域の島嶼における降水の特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料採取

石垣島南部の海岸から約300 m 陸側に位置している八重山商工高等学校 (石垣市字真栄里) の3階立て校舎の屋上に, 10 L ポリタンクにシリコンチューブで直径15 cm のポリエチレンロートを連結した採水装置を設置した。この装置により1997年12月4日から1998年12月5日までの約1年間, 午前8時から翌日午前8時まで1日毎に降水を採取した。試料水は実験室でpHを測定した後, 水素・酸素同位体比および各種化学成分測定用に0.2 μm メンブランフィルターで吸引ろ過した。

2.2 測定項目と分析方法

測定項目と方法は次のとおりであった。

水の D/H 比は, 容積3.2 mL のシリンジバイアルに試料水 1 mL, 疎水性白金触媒 (Hokko Beads) 5 mg を入れ, これにグローブバッグ中で水素ガス2.2 mL を充填し, 水-水素間の同位体交換反応を40℃で行わせる方法 (佐竹・飯塚, 1998) で測定した。また, ¹⁸O/¹⁶O 比は, 容積3.2 mL のシリンジバイアルに試料水 1 mL と CO₂ ガスを充填し, 同位体交換平衡法 (酒井・松葉谷, 1976) によって測定した。

水素および酸素の同位体比は, 標準平均海水 (SMOW) からの千分偏差 (δ値) で表した。

$$(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 10^3 \dots\dots\dots(1)$$

ただし, R_{sample} および R_{SMOW} はそれぞれ試料水と標準平均海水の D/H または ¹⁸O/¹⁶O である。また, 測定精度は水素同位体比 (δD 値) が ±1.5‰, 酸素同位体比 (δ¹⁸O 値) が ±0.1‰ であった。

pH はガラス電極法 (東亜電波工業 HM 10M), Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, SO₄²⁻ および Cl⁻ はイオンクロマトグラフ法 (東ソ IC 8010) によった。

3. 結果と考察

3.1 降水の水素・酸素同位体比

3.1.1 降水の安定同位体比の季節変動と d 値

石垣島における1997年12月4日から1998年12月5日までの1日毎の降水の D 値, ^{18}O 値, d 値および降水量を Fig. 2 に示した。観測期間中の総降水量は 2,025 mm であった。石垣島の年平均降水量は 2,061 mm (1971~2000年の平均値; 石垣島地方气象台, 2001) であり, 観測期間中の降水量は平均並みであった。降水量は梅雨期(4~6月), 台風期(8~10月), 冬期(12~3月)にそれぞれ山があるパターンを示した。降水の D 値および ^{18}O 値は, それぞれ, -82~11‰ および -12.1~ -0.5‰ の範囲にあり, 主に冬季に高い傾向がみられた。

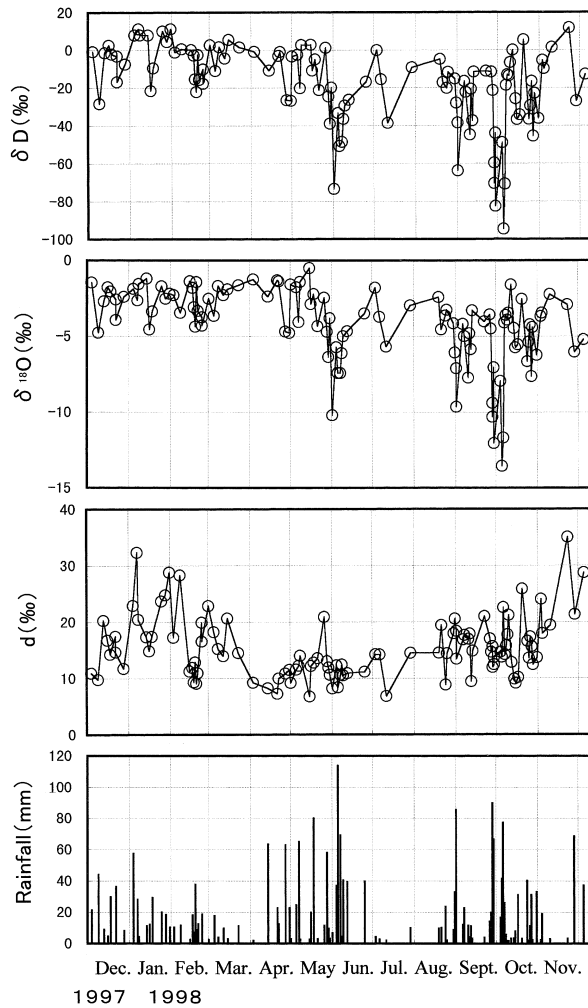


Fig. 2 D, ^{18}O and d values of precipitation and daily rainfall from Dec. 4, 1997 to Dec. 5, 1998 on Ishigaki Island.

一般に世界各地の降水および地表水の D 値と ^{18}O 値との間には天水線 (Meteoric Water Line) とよばれる次のような直線関係が認められる (Craig, 1961)。

$$D = 8 \ ^{18}\text{O} + 10 \dots\dots\dots(2)$$

この式の定数項は, d 値 (d-value) として次のように定義されている (Dansgaard, 1964)。

$$d = D - 8 \ ^{18}\text{O} \dots\dots\dots(3)$$

d 値は海水が蒸発して水蒸気になるときの条件によって決まり, その機構は海面上の気団の相対湿度が低いほど, 海面から海水が急速に蒸発し, 同位体的に非平衡が生じて, d 値が大きくなるというものである。そして, その後の降水過程では大きく変化しないことが知られている (Merlivat and Jouzel, 1979)。

石垣島の夏季の降水は相対湿度の高い太平洋上でゆっくり蒸発した d 値の低い (d 10) 水蒸気団によってもたらされたものであり, 冬季の降水は d 値と気温および海水温と気温の差などの関係から, d 値が15以上になると思われる (東田・佐竹, 1997)。東田と佐竹 (1997) は 1 ヶ月毎に採取した降水の D と ^{18}O の結果から, その冬季の降水は大陸から東シナ海に南下してくる乾燥した寒気団の影響を受けて, 東シナ海の海水が急速に蒸発した d 値の高い (d 20) 水蒸気団に由来していることを報告している。冬季の南西諸島の天気には大陸の高気圧の消長が大きく影響するため (高橋, 1975), 西高東低の冬型の気圧配置による大陸性気団の寒気および寒冷前線等の南下が各年の秋~初冬および春の降水の d 値を大きく左右するものと考えられる。

本研究において, d 値は 7~35 の範囲にあり, 夏季に低く冬季に高い傾向が見られた (Fig. 2)。夏季の 5 月と 8 月後半, 9 月にも d 値が 20 程度と高い降水がみられたが, これらは, 前線等の南下の影響を受けて大陸から寒冷な空気の吹き出しが見られた時のものであった。d 値が 15 以上で寒気の吹き出しの影響を受けていると考えられる降水は, 108 試料中 50 試料 (46%) であった。

3.1.2 降水の安定同位体比への雨量効果

Fig. 2 に示された石垣島降水の ^{18}O 値および D 値と降水量の間には, 降水量が増加すると ^{18}O 値と D 値が低下する雨量効果が認められた。この雨量効果は低緯度地方では年間を通して, 中緯度地方では夏季に現れることが知られている (Dansgaard, 1964)。この

雨量効果を詳しく検討するため、d 値が15以上と15未満に分けて ^{18}O 値と降水量 (P) の関係を Fig. 3 に示した。

石垣島の降水の場合、d 値の高い (d ≥ 15) 降水は主に 1 ~ 3月と 9 ~ 12月にみられ、最小二乗法によって得られた両者の関係は

$$^{18}\text{O} = -6.7 \times 10^{-2} P - 2.7$$

$$(r = -0.64, n = 50) \dots\dots\dots(4)$$

となり、降水量が100 mm 増加すると ^{18}O 値が6.7% 減少した。また、(4)式に相当する D と降水量の関係は次の(5)式で示される。

$$D = -5.4 \times 10^{-1} P - 1.9$$

$$(r = -0.59, n = 50) \dots\dots\dots(5)$$

一方、d 値の低い (d < 15) 降水は冬季にも多少あるが、春から秋に多く現れた。その d 値の低い降水

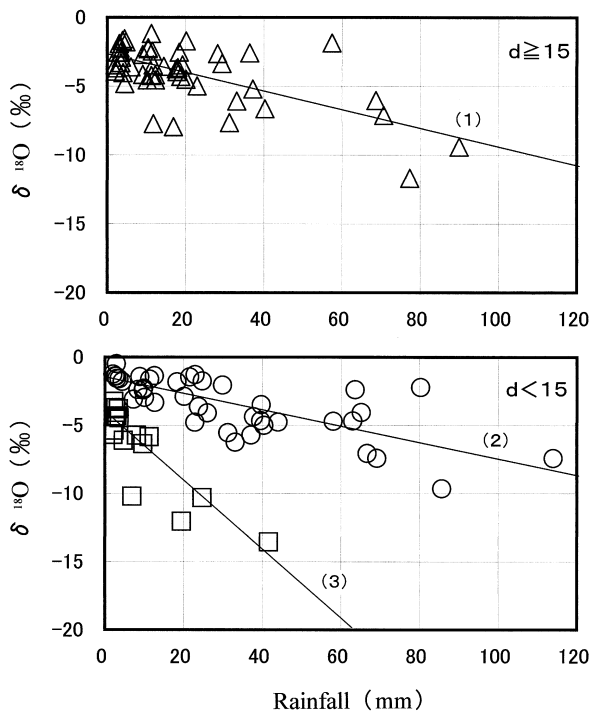


Fig. 3 Relationship between ^{18}O and amounts of the daily rainfall on Ishigaki Island from Dec. 4, 1997 to Dec. 5, 1998. The lines (1), (2) and (3) show the best fit lines for data classified by d values.
 (1): $^{18}\text{O} = -6.7 \times 10^{-2} P - 2.7$
 (2): $^{18}\text{O} = -5.7 \times 10^{-2} P - 1.7$
 (3): $^{18}\text{O} = -2.5 \times 10^{-1} P - 4.2$
 P is the rainfall (mm)

は、雨量効果が小さいグループ (Fig. 3の白丸) と大きいグループ (Fig. 3の白四角) の2つに大別された。降水量と同位体比の関係は前者が(6)式、後者が(7)式で示される。

$$^{18}\text{O} = -5.7 \times 10^{-2} P - 1.7$$

$$(r = -0.74, n = 42) \dots\dots\dots(6)$$

$$^{18}\text{O} = -2.5 \times 10^{-1} P - 4.2$$

$$(r = -0.86, n = 16) \dots\dots\dots(7)$$

降水量が100 mm 増加すると ^{18}O 値は前者では5.7%、後者では25%減少する。また、(6)式および(7)式に相当する D と降水量の関係は次の(8)式および(9)式で示される。

$$D = -4.6 \times 10^{-1} P - 1.6$$

$$(r = -0.75, n = 42) \dots\dots\dots(8)$$

$$D = -2.0 \times P - 23$$

$$(r = -0.84, n = 16) \dots\dots\dots(9)$$

前者の雨量効果の小さな降水には、台風や梅雨時など気団の水蒸気量が多いと思われる時の雨が含まれ、実際に降水量の多い試料も多かった。後者の雨量効果の大きな降水は5月下旬から10月下旬までの前者に比べて短い期間にみられ、その中で梅雨期 (5 ~ 6月) の雨は前線が通過後に近海に停滞した時に、7 ~ 9月の雨は勢力の弱い台風と熱帯低気圧および石垣島が高気圧の縁にあった時に、10月の雨は前線、台風10号および11号が接近する時にもたらされ、降水量の少ない雨がかった。

夏の d 値が15未満で雨量効果の小さい降水と、冬季の d 値が15以上の降水の雨量効果はほぼ等しく、気団の水蒸気量が同程度に大きいことを示している。d 値の大きい冬季の降水をもたらす水蒸気団は、石垣島近傍の東シナ海で発生して、直後に石垣島に降水をもたらす。d 値が低く (d < 15) 雨量効果の小さい、台風や梅雨時の降水をもたらす水蒸気団は南方洋上で発生し、絶えず湿った空気の流れなどにより水蒸気が補給され、降水をもたらしつつ石垣島に到ると考えられる。これに対し、d 値が低く (d < 15) 雨量効果が大きい夏季の降水をもたらす水蒸気団は、水蒸気の補給が少なく水蒸気量が少ないと考えられる。東田・佐竹 (1997) は、1ヶ月毎の石垣島における降水の雨量効果を調べ、夏季に大きいことを報告しているが、そ

れには d 値が低く ($d < 15$) 雨量効果が大きい降水が大きく寄与していると思われる。

3.2 化学成分の挙動

3.2.1 降水の化学組成への降雨量・風速の影響

石垣島降水の年平均化学組成濃度を Table 1 に示した。Table 1 には比較のために富山、屋久島、東京および日本全体の値も示してある。

1日毎の Cl^- 濃度の変化を Fig. 4 に示した。 Cl^- 濃度は $0.3 \sim 354 \text{ mg/L}$ の範囲にあったが、3月と4月上旬、7月で降水量 (Fig. 2) が少なかった時、7月、9月、10月の台風が接近した時、および12月、10月~11月の大陸性気団によってもたらされた降水において高濃度であった。1日毎の降水量と Cl^- 濃度の間には、降水量が多いと濃度が低下する反比例の関係がみ

られた (Fig. 5)。 Cl^- 濃度が 30 mg/L 以上のものは11試料あり、そのうち台風10号による降水1試料 (10月17日、降水量 31.3 mm 、 Cl^- 濃度 354 mg/L) を除くと、それらの降水量はすべて 15 mm 以下であった。それらの11試料のうち冬季の試料が6、夏季の試料が5 (台風時: 4, 台風以外: 1) であった。

Fig. 5 から、石垣島の降水の場合、降水量が 30 mm 程度の時、 Cl^- 濃度は 10 mg/L 程度であることがわかる。しかし、台風10号による降水 (31.3 mm) の Cl^- 濃度は 354 mg/L で約35倍も高かった。台風10号は Fig. 1 に示される進路をとったため、石垣島では台風通過時、主に南東 南 南西の強い風が吹いた (山岬, 1999)。その最大瞬間風速は 39.0 m/s であり、海水の飛沫が大量に降水に混入したため、 31.3 mm と

Table 1 Annual weighted mean of chemical components (mg/L) and deposition rates (g/m^2) from Ishigaki Island, Toyama City, Yakushima, Tokyo and whole Japan, and those values of the Typhoon No. 10 in 1998 observed at Ishigaki Island.

	Ishigaki Island		Typhoon No.10(Oct.17)		Toyama City ¹⁾		Yakushima ¹⁾		Tokyo ²⁾		Mean of Japan ²⁾	
	(mg/L)	(g/m^2)	(mg/L)	(g/m^2)	(mg/L)	(g/m^2)	(mg/L)	(g/m^2)	(mg/L)	(g/m^2)	(mg/L)	(g/m^2)
pH	5.40		6.14		4.90		4.70		4.70		4.76	
Cl^-	10.40	25.40	354.0	11.10	5.56	10.89	5.67	20.91	0.81	1.11	2.25	3.87
SO_4^{2-}	2.46	5.99	59.8	1.87	4.30	8.42	2.42	8.91	2.49	3.51	2.14	3.00
nss SO_4^{2-} ³⁾	1.04	2.53	9.77	0.305	3.61	7.06	1.58	5.81	2.44	3.43	1.85	2.51
NO_3^-	0.87	2.12	8.19	0.26	1.08	2.12	0.67	2.46	1.12	1.60	0.87	1.20
Na^+	5.65	13.70	198.0	6.20	2.76	5.39	3.35	12.35	0.21	0.30	1.13	2.00
K^+	0.25	0.61	7.77	0.24	0.23	0.45	0.16	0.60	0.04	0.05	0.12	0.19
Ca^{2+}	0.66	1.60	8.96	0.28	0.72	1.41	0.27	0.98	0.17	0.24	0.32	0.44
nss Ca^{2+} ³⁾	0.44	1.07	1.37	0.043	0.62	1.21	0.18	0.54	0.17	0.23	0.29	0.36
Mg^{2+}	0.72	1.74	26.0	0.81	0.37	0.73	0.41	1.51	0.04	0.05	0.16	0.28
NH_4^+	0.24	0.57	1.13	0.035	0.87	1.70	0.16	0.58	0.43	0.62	0.33	0.47
Rainfall(mm)	2429		31		1958		3685		1378		1403	
Total deposition rate(g/m^2)	51.7		20.8		31.1		48.3		7.48		11.45	

1) Hara(1992).
2) Hara(1997).
3) nss: non sea salt

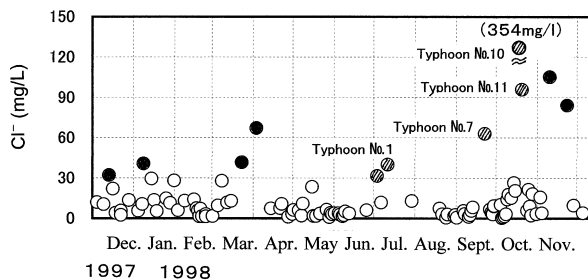


Fig. 4 Variation of Cl^- concentration on Ishigaki Island. The symbols \circ , \bullet , and $\textcircled{\text{hatched}}$ indicate precipitation with $< 30 \text{ mg/L } Cl^-$, winter to spring precipitation with $> 30 \text{ mg/L } Cl^-$ and summer to fall precipitation with $> 30 \text{ mg/L } Cl^-$, respectively.

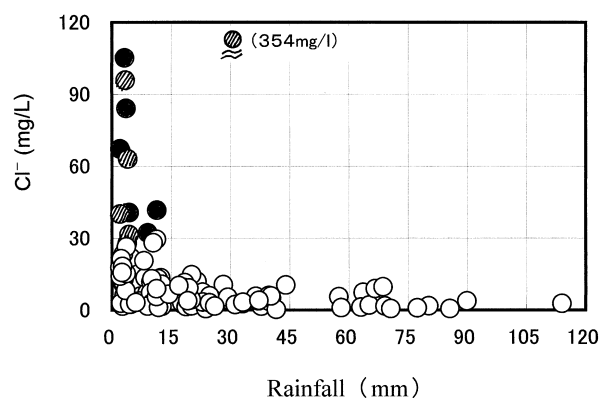


Fig. 5 Relationship between Cl^- concentration and daily rainfall on Ishigaki Island from Dec. 4, 1997 to Dec. 5, 1998. The symbols are the same as those given in Fig. 4.

多い降水量にもかかわらず、きわめて高い Cl⁻ 濃度になったと思われる。

それ以外の台風（1号，7号，11号）によってもたらされた降水の Cl⁻ 濃度も40.1~95.9 mg/L と高かった（Fig. 4）。これらの時には，台風10号（39.0 m/s）ほどではなかったものの，最大瞬間風速が13.9~18.3 m/s の強風が吹いていた。

一方，冬季には30 mg/L 以上の高い Cl⁻ 濃度が6試料（Cl⁻ 濃度32.2~105 mg/L）あったが，これらもすべて強風時（最大瞬間風速9.0~18 m/s）の降水（降水量2.0~11.4 mm）であった。そして，その時の風向は1試料を除いて北北東あるいは北東の季節風であった。

これらのことは，降水の化学成分濃度には風速および風向が大きく影響することを示しており（角皆・品川，1977；渡久山・伊良部，1978；佐竹，1991），石垣島において Cl⁻ 濃度が高くなる風向は，夏季は南よりの風（南南東~南西），冬季は北よりの風（北北西~北東）であることが判明した。

同様に，Na⁺，K⁺，Ca²⁺，Mg²⁺，NH₄⁺-N，NO₃⁻-N および SO₄²⁻ の濃度と降水量の間にも，Cl⁻ 同様，台風10号による10月17日の降水を除き，反比例の関係がみられた。このように石垣島降水の化学成分は，多くの観測地点と同様に降水量が少ないほど高濃度になる傾向を示した（田中，1997）。

3.2.2 降水中の非海塩性塩化物イオンの起源

Na⁺ と Cl⁻ の関係を Fig. 6 に示した。Cl⁻ 濃度が30 mg/L 以下の降水では海水の Cl⁻/Na⁺ 比を表す線の上に乗っているが，それ以上の降水では海水比よりも上の方に図示される試料が見られ，それは特に冬季の降水で著しかった。そこで Na⁺ をすべて海水由来として(10)式を用いて非海塩性起源（nss: non sea salt）の Cl⁻ の濃度 [nss Cl⁻] を求めた。

$$[nss Cl^-]_{sample} = [Cl^-]_{sample} - [Cl^-/Na^+]_{sea} \times [Na^+]_{sample} \dots\dots\dots(10)$$

ここで，[Cl⁻]_{sample} と [Na⁺]_{sample} は各々試料中の Cl⁻ と Na⁺ の濃度（mg/L）を示し，[Cl⁻/Na⁺]_{sea} は海水中の Cl⁻（mg/L）と Na⁺（mg/L）の比を示す。

nss Cl⁻ 濃度は，大陸性気団の影響を受けた3月の1試料と11月の2試料において，それぞれ8.1 mg/L（3月8日採水），6.5 mg/L（11月10日採水），および8.1 mg/L（11月23日採水）であった。また，寒冷前線の影響を受けた4月の1試料で8.3 mg/L（4月

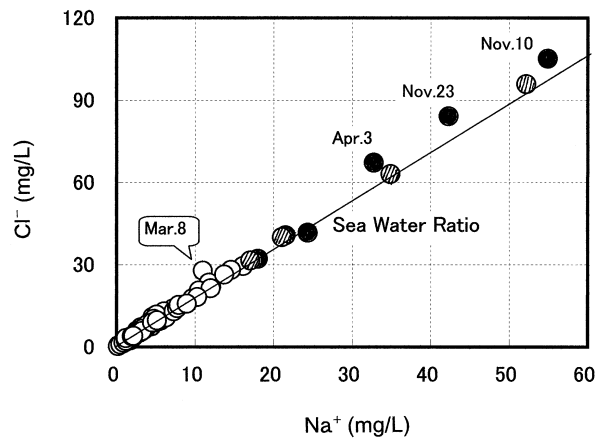


Fig. 6 Relationship between Na⁺ and Cl⁻ concentrations in daily rainfall on Ishigaki Island. The symbols are the same as those given in Fig. 4. Data for the sample collected on Oct. 17, 1998 when Typhoon No. 10 hit the Ishigaki Island is excluded. The line indicates Cl⁻/Na⁺ ratio in sea water.

3日採水)を示した。nss Cl⁻ 降下量も同様に大陸性気団や寒冷前線の影響を受けた気象条件のもとで多かった。このように Cl⁻ が海水組成比よりも多く存在することについては，工業活動などによって生じた Cl⁻ の負荷が考えられており（竹内，1972），東京・名古屋・大阪などの大都市では，降水の Cl⁻/Na⁺ 比は海水よりも高いことが報告されている（原，1992）。石垣島の場合は，高濃度の nss Cl⁻ が測定された時の気象状況から考えて，大陸からの nss Cl⁻ の飛来が考えられる。

台風1号（7月11日採水）および7号（9月22日採水）の時の nss Cl⁻ 濃度は，それぞれ2.2 mg/L および0.3 mg/L であったが，台風10号では観測されなかった。nss Cl⁻ の存在は，Cl⁻ 濃度が高いときに認められたが，先にも述べたように，台風の時に比べて冬季にその値が高かった。それは，冬季の風向が大陸側からの一定方向（北北東あるいは北東）であるのに対し，台風時の風は台風の位置や進行とともに風向が変化して大陸からの nss Cl⁻ の寄与が小さくなるためと思われる。

3.2.3 化学成分の年間降下量に対する台風および季節風の影響

台風10号（10月16日，最大瞬間風速39.0 m/s，降水量31.3 mm）が通過したときの降水量と化学成分濃度も Table 1 に示した。その時の Cl⁻ および Na⁺ 濃度

は、それぞれ354 mg/L および198 mg/L であり、その他の降水の濃度 (Cl^- ; 0.3~105 mg/L, Na^+ ; 0.16~54.9 mg/L) に比べて格段に高かった。台風10号の時の Mg^{2+} , K^+ および SO_4^{2-} 濃度は、それぞれ26.0 mg/L, 7.8 mg/L および59.8 mg/L であり、 Cl^- と同様、その他の試料 (Mg^{2+} ; 0.03~6.75 mg/L, K^+ ; 0.00~2.40 mg/L, SO_4^{2-} ; 0.11~22.7 mg/L) に比べて高かった。それに対して、 Ca^{2+} , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は、それぞれ9.0 mg/L, 0.9 mg/L および1.9 mg/L であり、その他の試料 (Ca^{2+} ; 0.04~10.6 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 0.01~1.4 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$; 0.01~2.8 mg/L) に比べて著しい違いは認められなかった。これらのことは、主に海洋から供給される成分 (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} および K^+) は、主に陸地から供給される成分 (Ca^{2+} , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$) に比べて台風等強風の影響を受け易いことを示している。このことは沖縄島における研究結果 (Sakihama and Tokuyama, 2005) とも一致している。なお、一般的に SO_4^{2-} は海水起源よりも人為起源の方が多く、日本全体の平均では SO_4^{2-} の約85%が人為起源といわれている (原, 1997)。しかし、石垣島では台風等の強風の影響を受けて、海洋起源のものが約60%と多いことがわかった。

日本海側の冬季の降水の塩化物イオン濃度は、季節風の影響を受けて夏季の降水や太平洋側の降水に比べて著しく高いことが知られている (角皆・品川, 1977)。角皆・品川 (1977) の報告と本研究では、海岸から採水地点までの距離に違いはあるが、降水量を重みづけとして用いた石垣島 (海岸から300 m) の降水の塩化物イオンの年間加重平均濃度 (10.4 mg/L) は、本州日本海側地域における冬季 (1, 2月) の降水水中の Cl^- 濃度11.8 mg/L (福崎ほか, 1996) にほぼ等しかった。

石垣島における Na^+ および Cl^- の年間降水量は、それぞれ13.7 g/m² および25.4 g/m² であり、1 m² あたり約39 g の NaCl が降下していることになる。これは、全国平均値 (Table 1) から算出した値約5.6 g の約7倍である。Table 1 に示したように石垣島における塩類の年間降水量は51.7 g/m² であったが、台風10号による降水でその40%がもたらされている。1月の塩類の降水量4.8 g/m² は、台風が通過した10月 (24.2 g/m²) の次に多かった。台風や冬季の季節風は降水の化学成分濃度と塩類の降水量に大きく影響を与え、特に強風を伴う台風時にその影響が大きいといえる。

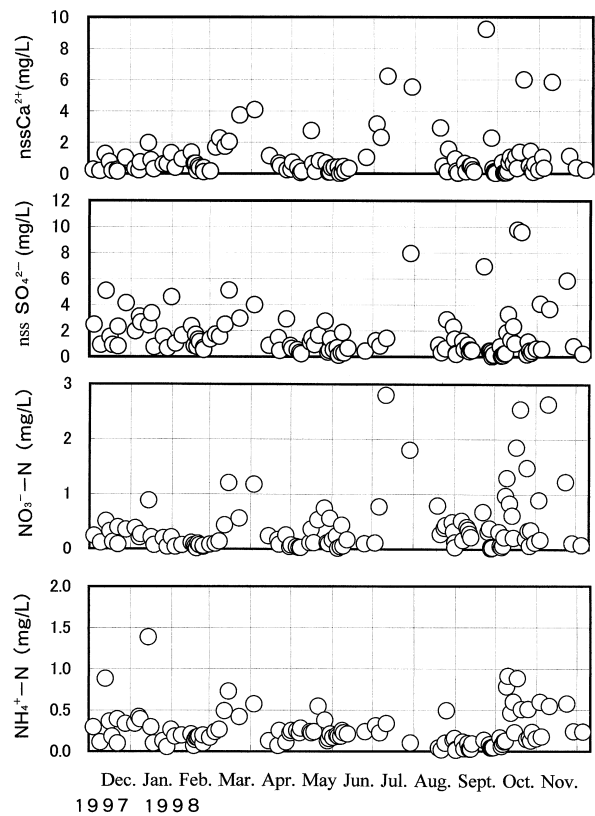


Fig. 7 Variations of nss Ca^{2+} , nss SO_4^{2-} , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations on Ishigaki Island.

南西諸島の北部に位置する屋久島では、降水の Na^+ および Cl^- 年加重平均濃度は、それぞれ3.35 mg/L および5.67 mg/L であり、また、それらの年間降水量は、それぞれ12.4 g/m² および20.9 g/m² である (原, 1992)。石垣島の Na^+ および Cl^- の年加重平均濃度と年間降水量のいずれもが屋久島より高い理由として、石垣島では年に何回も台風が接近して、強風によって海塩がもたらされるためと考えられる。こうした南西諸島の島どうしの比較からも、石垣島の降水の成分に台風が大きな影響を与えていることがわかる。

3.3 各種非海塩性成分の挙動

Na^+ を基準として Ca^{2+} と SO_4^{2-} についても非海塩起源の濃度 [nss M] を⁽¹⁰⁾式と同様の式を用いて求めた。また、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は、海水では微量であるので、すべて非海塩成分とみなした。nss Ca^{2+} , nss SO_4^{2-} , $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の1雨毎の変化を Fig. 7 に示した。

3.3.1 非海塩性 Ca^{2+}

nss Ca^{2+} 濃度は0.0~9.2 mg/L の範囲であったが、

Fig. 7 から大部分の降水では2.0 mg/L 以下であることがわかる。2.0 mg/L より高い試料が14あったが、これらの降水は3～4月上旬、7～8月の降水量の少ない期間 (Fig. 2) に多くみられた。nss Ca²⁺濃度が2.0 mg/L より高い降水の降水量は2.0～12 mm の範囲にあり、そのうちの8降水が5 mm 以下であった。また、nss Ca²⁺濃度は台風7号による降水 (9月22日採水, 降水量4.0 mm, 最大瞬間風速12.7 m/s) で最大の9.2 mg/L を示した。nss Ca²⁺濃度と降水量の関係を Fig. 8 に示した。Cl⁻の場合と同様に、降水量が増加すると nss Ca²⁺濃度が減少する反比例の関係にあった。

Fig. 8 には nss Ca²⁺降下量と降水量の関係も示した。降下量が30 mg/m²以上と大きいものが9試料あった。これらの降下量の多い降水は3～4月上旬および7～8月の降水量の少ない期間に多かった。これらの期間以外では、9月の台風7号による降水 (9月22日採水, 降水量4.0 mm, 最大瞬間風速12.7 m/s) と熱帯低気圧による降水 (9月26日採水, 降水量14.4 mm, 最大瞬間風速11.1 m/s), 10月の台風10号による降水 (10月17日採水, 降水量31.3 mm, 最大瞬間風速39.0 m/s) の時に30 mg/m²以上と高かった。これらを除く

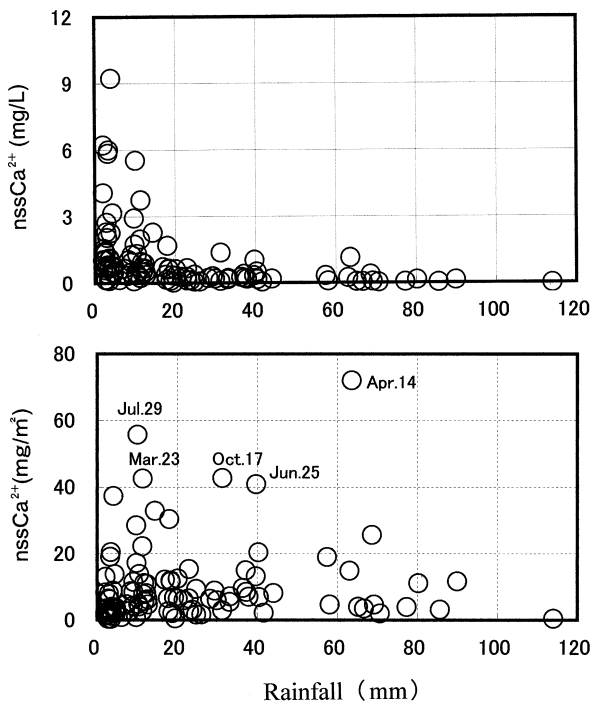


Fig. 8 Relationship between concentration of nss Ca²⁺ (mg/L), deposition rate of nss Ca²⁺ (mg/m²) and daily rainfall on Ishigaki Island.

と、nss Ca²⁺の降下量は20 mg/m²以下のものが大部分であった。そして、降下量20 mg/m²以下の降水の場合、nss Ca²⁺降下量と降水量の相関は認められなかった。また、各降水時の最大瞬間風速と nss Ca²⁺濃度および nss Ca²⁺降下量との関係を調べたが、特に相関は見られなかった。石垣島 (221 km²) の約1/3は大浜層・宮良層の石灰岩およびそれに由来する石灰岩質土壌で占められており、それらは主に島の南～南東部に分布している (古川・神谷, 1985; 伊良部ほか, 1985)。これらのことから、石垣島の nss Ca²⁺は、石垣島の平均風速である4.7 m/s 程度の風 (石垣島地方気象台, 2001) によって、石灰岩に由来する粉塵が巻き上げられ、それが降水に取り込まれて溶解したものと考えられる。先ほど述べたように3～4月上旬および7～8月の降水量の少ない時期には濃度と降下量がいずれも高かったが、これらの時期には晴天が続いたことにより、大気中の粉塵の量が増加したためと思われる。

3.3.2 降水中の NH₄⁺-N

NH₄⁺-N 濃度は0.0～1.4 mg/l の範囲であったが、降水量の少ない3月と4月上旬の降水および大陸気団による12～1月、10～11月の降水で高かった (Fig. 7)。そして、Fig. 9 に示すように NH₄⁺-N 濃度は nss Ca²⁺濃度と同様、降水量に対して反比例の関係を示した。一方、降下量については nss Ca²⁺とは異なり、降下量と降水量の間に比較的高い正の相関 (r=0.61) がみられた。このことは、Ca²⁺の場合は降雨によって地面が水を含んだあとは土壌から大気への供給がなくなり、そのため降下量が降水量によってそれほど変化しないのに対し、NH₄⁺-N は降雨時も地表から大気に向かって供給され続けているため、降水量が増えると降下量も増加することを示唆している。

Fig. 10 には1日毎および各月の NH₄⁺-N 降下量を示した。12～1月、5～6月、10月に1日毎の降下量の多い日が認められる。その結果、月降下量の年変化には、5～6月、10月、12～1月の3つのピークがみられた。石垣島では年間9万トンのサトウキビが生産され、サトウキビの作付けや培土のために1年間で4,400トンの硫安系肥料や尿素複合肥料が使用されている (東田, 1994)。また、石垣島では約250 ha で葉タバコが栽培されている (石垣市総務部広報公聴課, 2003)。ピークの見られた5～6月と10月はそれぞれサトウキビの培土と植え付けの時期、12～1月は葉タバコの作付け時期にあたる。このように NH₄⁺-N 降

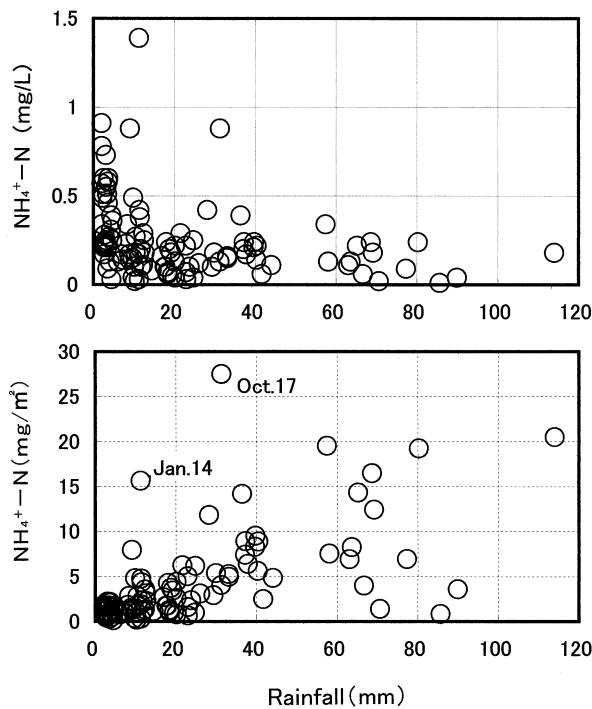


Fig. 9 Relationship between concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L), deposition rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/m^2) and daily rainfall on Ishigaki Island.

下量のピークは、農作物の作付けや施肥の時期に符合することから、石垣島降水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は耕地で使われている化学肥料に由来するものと考えられる。また、島内では2万6千頭の肉用牛が飼育されており（石垣市総務部広報公聴課，2003），これらも $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の降下量にいくらか寄与しているものと思われる（原，1997）。

3.3.3 降水中の $\text{NO}_3^-\text{-N}$

$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は $0.0 \sim 2.8 \text{ mg}/\text{L}$ の範囲にあったが（Fig. 7），3～4月，7月および10～11月の降水で高く，大陸性気団によってもたらされた12～2月の降水で低かった。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度が $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ より高かったのは10試料であった（1.2～2.8 mg/L ）。それらは台風による2試料（1号，7月11日；10号，10月17日），気圧の谷による降水3試料（3月15日，7月29日，10月20日），高気圧の縁による降水2試料（10月10日，11月10日），前線による3試料（4月3日，10月25日，11月23日）であった。

7月10日の降水時は，台湾で発生した台風1号のため，石垣島の風向は東南東（最大風速11.2 m/s ）であり，降水の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は2.8 mg/L であった。台風

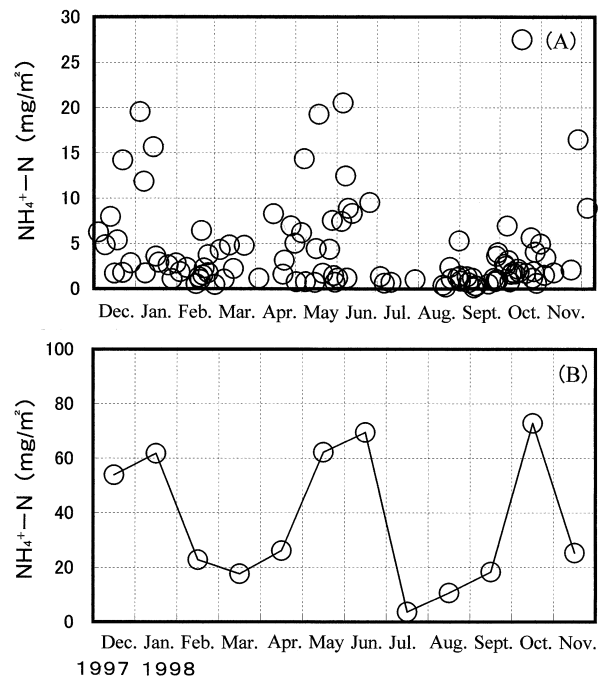


Fig. 10 (A) Daily deposition rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in mg/m^2 observed on Ishigaki Island. (B) Monthly deposition rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in mg/m^2 observed on Ishigaki Island.

10号は10月14日にルソン島（フィリピン）に上陸し，16日には台湾と与那国島の間を通過（南西の風；最大風速23.8 m/s ）して東シナ海を琉球列島に沿って北上した（Fig. 1）。その時の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は1.9 mg/L であった。これに対して，台風以外の気象状況により $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度の高い降水がもたらされた時，その風向は7月29日（南南西の風）を除き，北東～北北東の風であり，最大風速は5.5～10.1 m/s の範囲にあった。このように前線や気圧の谷の通過時の北から北東の風と，台風時の東南東や南西の風の時に濃度が高いことから， NO_3^- やその前駆物質となる NO_x は大陸や石垣島の南南西に位置する台湾等から輸送されてきたものと考えられる。

Fig. 7 に示したように $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は秋に高い傾向がみられた。この時期は，前述したようにサトウキビの作付けの時期に当たり， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ のうちのいくらかは散布された化学肥料に由来するものと考えられる。

硝酸の主要な生成機構として NO_2 と OH ラジカルとの反応があるが，その OH ラジカルは光化学反応によって生ずる（太田，1990）。石垣島は亜熱帯気候のもとで強烈な日光にさらされており，硝酸生成に参与する OH ラジカルの生成も多いと考えられる。ち

なみに石垣島における全天日射量は $15.0 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$ (年平均値)であり,本州(東京: $11.6 \text{ MJ/m}^2/\text{day}$)よりもはるかに大きい(インデックス,2003)。

NO_3^- -N月降水量は $7.1 \sim 114 \text{ mg/m}^2/\text{month}$ であったが,10月($114 \text{ mg/m}^2/\text{month}$),9月($52.1 \text{ mg/m}^2/\text{month}$)および1月($50.5 \text{ mg/m}^2/\text{month}$)の順に多く,図には示さなかったが降水量との間に相関はみられなかった。

3.3.4 非海塩性硫酸イオン

観測期間中の nss SO_4^{2-} 濃度は $0.0 \sim 9.8 \text{ mg/L}$ の範囲にあったが, Fig. 7 からわかるように 4 mg/L 以下が大部分であり,それより高い降水のほとんどは,秋から冬にかけてのものであった。秋から冬の期間の nss SO_4^{2-} 濃度が 4 mg/L 以上の降水では,風向は北東~北北東でありd値も $20 \sim 35$ とおしなべて高く,大陸からの寒気の吹き出しによってもたらされた降水であることがわかる。このため,これらの降水には大陸起源の物質が多く含まれていると思われる。それ以外では台風7号(9月22日, 7.0 mg/L),10号(10月17日, 9.8 mg/L),高気圧の縁の不安定な大気(12月28日, 4.1 mg/L),それに気圧の谷(7月29日, 8.0 mg/L)による降水でも濃度が高かった。月降水量は $91 \sim 448 \text{ mg/m}^2/\text{month}$ であったが,台風が通過した10月($448 \text{ mg/m}^2/\text{month}$)と冬季の1月($394 \text{ mg/m}^2/\text{month}$)および12月($316 \text{ mg/m}^2/\text{month}$)の順に多かった。

nss SO_4^{2-} も NO_3^- -N同様,冬季に卓越する北西の季節風や台風時の東南東や南南西の強風時に,濃度が高く降水量も多いことから,大陸や台湾等から輸送されて来たと考えられる。

3.3.5 降水の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比

$\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比(当量比)の1雨毎の変化を

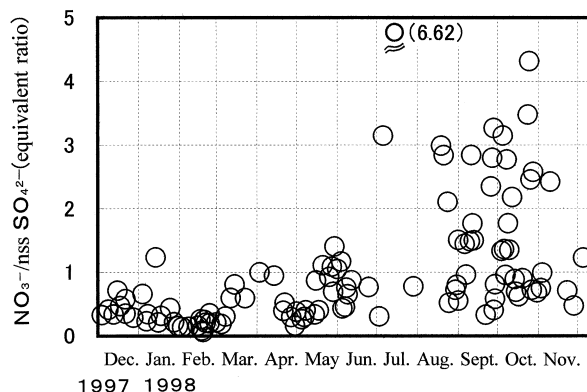


Fig. 11 Variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ (equivalent ratio) in daily rainfall on Ishigaki Island.

Fig. 11に示した。この1年間の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比は $0.06 \sim 6.6$ の範囲にあった。春夏秋の季節(4~10月)は $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が平均 1.35 であり,夏~秋季(7~10月)は平均 1.76 であった。これに対して冬季(11~3月)は平均 0.47 と低かった。石垣島の1年間の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比(当量比)は 0.64 であり,東京(0.35),富山(0.23)および屋久島(0.33)と比べて高かった(原,1992;原,1997)。このことから,石垣島では冬季に大陸から硫酸の輸送が考えられるにもかかわらず,酸性物質中に占める硝酸の割合が,全国的にみても高いことがわかる。石垣島の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が高いことには,前述の光化学反応による NO_3^- の生成が促進され易い石垣島の気候条件が関与している可能性がある。石垣島の夏~秋の降水(7~10月)の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が 1.76 (平均)ときわめて高くなっていることは,その可能性を示唆している。

また,石炭は硫黄化合物を多く含むため,その燃焼によって生じるガスの硝酸/硫酸の比は石油に比べて低いことが知られている(鶴田,1989)。日本海側の降水の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比は冬季に低く(0.3前後)夏季に高い(0.5前後)ことが知られており,冬季に寒気の吹き出しによって大陸から硫酸等が長距離輸送されることが,その原因とされている(鶴田,1989;原,1997)。本研究の結果,石垣島でも日本海側と同様な $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比の季節変化があることが判明した。

石垣島における $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比の季節変化が,日本海側と同様の原因であるかどうかを調べるため, $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比の低い時の気象状況などを検討した。1998年1月30日の石垣島降水の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比は 0.16 ときわめて低かった。この1998年1月30日は,寒気の吹き出しが強く,気象衛星ひまわりの画像に日本海から東シナ海にかけて筋状の雲が認められた。この降水のd値は 29 ときわめて高く,寒気の吹き出しによってもたらされた雨であることを裏づけている。このことから,石垣島でも日本海側と同様に,寒気の吹き出しの強いときには,石炭の燃焼によって生じた大陸起源の硫酸が飛来していることがわかった。

石垣島の降水の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比のヒストグラムを,春夏秋季(4~10月)と冬季(11~3月)に分けて Fig. 12に示した。 $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が 1.0 以下に分布する降水試料は,夏季に 57% ,冬季に 92% であった。夏季および冬季の算術平均値は, 1.35 ($n=69$)および 0.47 ($n=39$)であり,冬季の降水で NO_3^-/nss

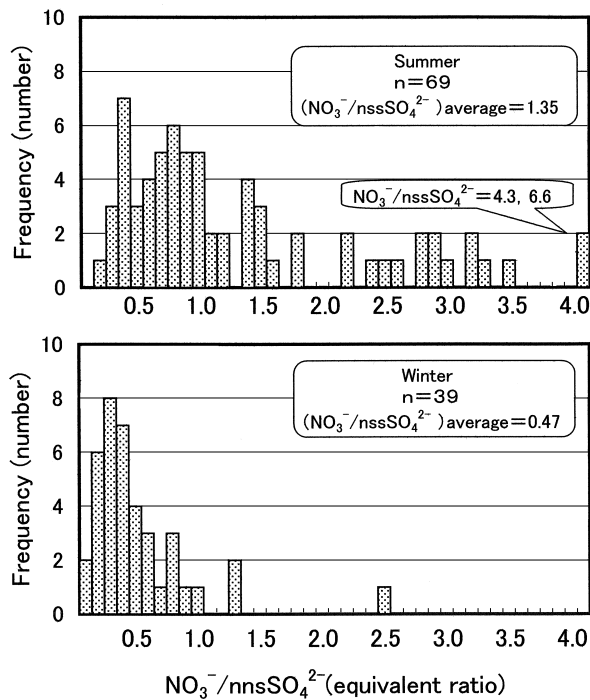


Fig. 12 Histogram of $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ (equivalent ratio) in daily rainfall on Ishigaki Island.

SO_4^{2-} 比が低くなることが明瞭に示された。しかし、夏季も $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は0.2~6.6と幅広く分布しており、台風、熱帯低気圧、前線、気圧の谷や高気圧の縁のもとで南南西~南西~北の風向の時に低かった。このことは、夏季にも、 nssSO_4^{2-} は島内や台湾ばかりでなく、大陸からも飛来していることを示している。

3.4 降水の pH

石垣島の1日毎の降水(108試料)のpHは4.1~6.9の範囲にあった(年加重平均値:5.4)。そして、そのうち63試料(58%)がpH5.6以下の酸性雨であった。降水のpH頻度分布は、5.2~5.4の範囲がピークとなる一山型を示した(Fig. 13)。北村ら(1991)によれば、全国29地点のpH頻度分布は、最頻階級が4.5~4.9にある一山型や二山型などの4つのタイプに分類される。また、富山市の降水のpHは、4.5~4.75の範囲がピークとなる一山型を示した(佐竹, 1991)。これらの頻度分布から石垣島の降水のpHは、全国の主要地点に比べて0.5程度高いといえる。また、Fig. 14に示されるように、降水量が少ないときのpHは4.5~7.0の広い範囲に分布するが、降水量が多いときには5.0~5.5であった。

降水のpHは、降水中の非海塩性の硫酸や硝酸など

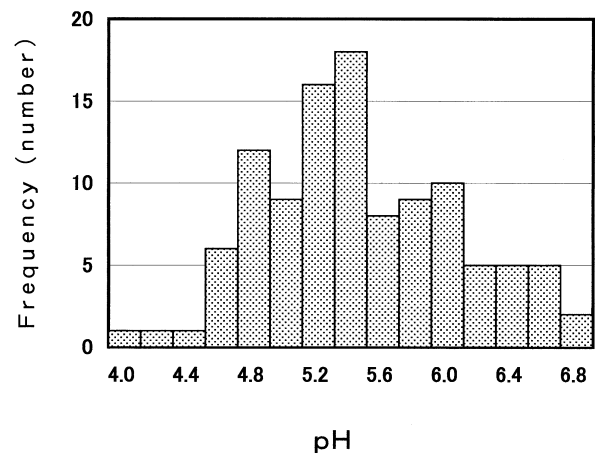


Fig. 13 Histogram of pH in daily rainfall on Ishigaki Island.

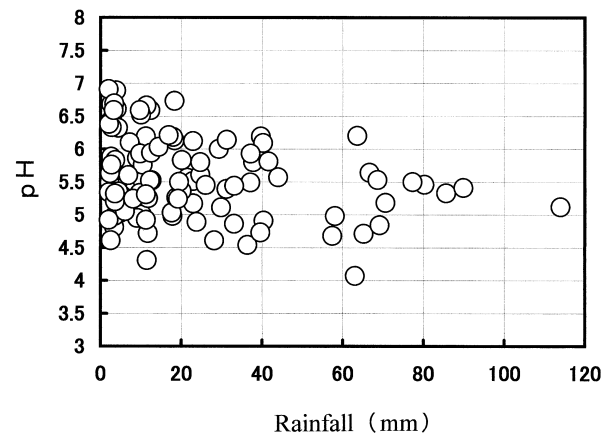


Fig. 14 Relationship between pH and daily rainfall on Ishigaki Island.

の H^+ を放出する成分と、塩基性物質としてpHを上げることに寄与するアンモニアやカルシウムの各イオンのバランスによって決定される(Sakihama and Tokuyama, 2005)。

石垣島の酸性および塩基性物質の年加重平均濃度は、Table 1より、それぞれ $36 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssSO}_4^{2-} = 22 \mu\text{eq/L}$, $\text{NO}_3^- = 14 \mu\text{eq/L}$) および $35 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssCa}^{2+} = 22 \mu\text{eq/L}$, $\text{NH}_4^+ = 13 \mu\text{eq/L}$)であった。一方、北陸地方で工業活動の盛んな富山では、それぞれ $92 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssSO}_4^{2-} = 75 \mu\text{eq/L}$, $\text{NO}_3^- = 17 \mu\text{eq/L}$) および $79 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssCa}^{2+} = 31 \mu\text{eq/L}$, $\text{NH}_4^+ = 48 \mu\text{eq/L}$)、太平洋側の東京では、それぞれ $69 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssSO}_4^{2-} = 51 \mu\text{eq/L}$, $\text{NO}_3^- = 18 \mu\text{eq/L}$) および $32 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssCa}^{2+} = 8 \mu\text{eq/L}$, $\text{NH}_4^+ = 24 \mu\text{eq/L}$)であり、屋久島では、それぞれ $44 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssSO}_4^{2-} = 33 \mu\text{eq/L}$, $\text{NO}_3^- = 11 \mu\text{eq/L}$) および $18 \mu\text{eq/L}$ ($\text{nssCa}^{2+} = 9 \mu\text{eq/L}$, NH_4^+

= 9 $\mu\text{eq/L}$)であった。石垣島、富山、東京および屋久島の降水における酸性物質/塩基性物質の比は、それぞれ1.0, 1.2, 2.2および2.4であり、これらの中で石垣島が最も小さい。このことは、石垣島の降水のpHが富山や東京、屋久島に比べて高い (Table 1) こととよく調和している。また、石垣島の $\text{nss Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 比 (当量比) の1.7は、東京 (0.33), 富山 (0.65) および屋久島 (1.0) と比べてとても高い (原, 1992; 原, 1997)。このことから、石垣島では他の地点に比べて酸性を中和する物質として、カルシウムが大きく寄与していることが判明した。これは石灰岩質土壌を持つ石垣島の特質と思われる。

4. ま と め

石垣島の降水の安定同位体組成と化学組成から次のことが明らかになった。

(1) 石垣島の降水の同位体組成は、全体的な傾向として夏季に低く冬季に高かった。また、降水の d 値は夏季に低く冬季に高かった。このことから、石垣島の冬季の降水は、大陸からの寒気の吹き出しの影響を受けていることがわかった。その同位体組成に及ぼす雨量効果は、年間を通して現れた。夏季 ($d < 15$) には雨量効果が小さい降水 (台風・梅雨時) と、雨量効果が大きい降水の2つのパターンが観測された。冬季 ($d > 15$) の降水にも雨量効果が認められた。雨量効果が小さい夏季降水と冬季降水の雨量効果はほぼ等しく、降水をもたらす気団の水蒸気量が同程度に多いことがわかった。

(2) 台風や冬季の季節風は、降水の化学成分濃度とその降水量に大きく影響し、特に強風を伴う台風時にその影響が大きいことがわかった。石垣島の降水の塩化物イオンの年間加重平均濃度 (10.4 mg/L) は、本州日本海側地域における冬季 (1, 2月) の降水中の年間加重平均 Cl^- 濃度 11.8 mg/L にほぼ等しかった。石垣島における Na^+ および Cl^- の年間降水量は、それぞれ 13.7 g/m^2 および 25.4 g/m^2 であり、1 m^2 あたり約 39 g の NaCl が降下していることになる。これは、全国平均値 (約 5.6 g/m^2) の約 7 倍であった。塩類の年間全降水量は 51.7 g/m^2 であった。このうち、台風10号による降水でその40%がもたらされた。1月の塩類の降水量 4.8 g/m^2 は、台風が通過した10月 (24.2 g/m^2) の次に多かった。

(3) 石垣島降水の Ca^{2+} 濃度は 3 ~ 4月上旬および 7 ~ 8月の降水量の少ない時期に高かった。 nss Ca^{2+} の

濃度は降水量と反比例の関係にあった。しかし、 nss Ca^{2+} 降水量と降水量の相関は認められなかった。石垣島の平均風速である 4.7 m/s 程度の風で、石垣島南部地域に分布する琉球石灰岩に由来する粉塵が巻き上げられ、これが降水に取り込まれたものが nss Ca^{2+} の起源と考えられる。

(4) NH_4^+-N 濃度は、降水量の少ない 3 ~ 4月上旬の降水および大陸気団による 12 ~ 1月, 10 ~ 11月の降水で高かった。濃度は降水量と反比例の関係であったが、降水量と降水量の間には比較的高い正の相関 ($r = 0.61$) がみられた。降水量の多い 5 ~ 6月と10月はそれぞれサトウキビの培土と植え付けの時期、12 ~ 1月は葉タバコの作付け時期にあたる。このように NH_4^+-N 降水量のピークは、農作物の作付けや施肥の時期に符合することから、耕地で使われている化学肥料に由来すると考えられる。

(5) NO_3^--N 濃度は前線や気圧の谷の通過時 (北から北東の風) と台湾で発生した台風1号 (東南東の風) や台湾と与那国島の間を通過した台風10号の時 (南西の風) に高かった。石垣島の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比 (当量比) 0.64は、東京 (0.35), 富山 (0.23) および屋久島 (0.33) と比べて高かった。大陸からの SO_4^{2-} の輸送にもかかわらず、石垣島の $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が高い理由として、亜熱帯気候の強烈な日射によって、硝酸を生成する光化学反応が盛んであることが考えられる。

(6) nss SO_4^{2-} 濃度および降水量が高い降水のほとんどは、北西の季節風が卓越する秋から冬にかけてであり、その時の d 値も 20 ~ 35 とおしなべて高かった。また、台風7号および台風10号の時にも nss SO_4^{2-} 濃度が高く、降水量も多かった。

(7) $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比は、算術平均値で夏季に 1.35 ($n = 69$), 冬季に 0.47 ($n = 39$) であり、冬季に低かった。冬季に d 値が高くなると $\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$ 比が小さくなった。このことから、寒気の吹き出しが強くなると大陸から硫酸等が長距離輸送されることがわかった。また、春夏秋季にも工業活動等で生じた $\text{NO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ が台湾ばかりでなく大陸からも輸送されて来ることが判明した。

(8) pH は 4.1 ~ 6.9 の範囲にあり、pH が 5.6 以下の酸性雨の割合は 58% であった。pH の加重平均は 5.4 であり、富山 (4.9) や屋久島 (4.7), 東京 (4.7) に比べて高かった。石垣島の $\text{nss Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 比 (1.7) は、富山 (0.65), 東京 (0.33), および屋久島 (1.0) に

比べてとても高く、石垣島では酸性を中和する物質としてカルシウムが大きく寄与しているといえる。これは石灰岩質土壌を持った石垣島の特徴と思われる。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、前富山大学理学部水谷義彦教授には貴重なご助言をいただきました。また、査読者の琉球大学理学部渡久山章教授ならびに岡山大学理学部千葉仁教授からは有益な御意見をいただきました。記して深く感謝いたします。

文 献

- 東田盛善 (1994) 沖縄県石垣島の陸水の水質。工業用水, **43**(6), 35-46.
- 東田盛善, 佐竹洋 (1997) 沖縄県八重山地方の降水および地下水の同位体組成と水文学的特徴。用水と廃水, **39**(9), 59-65.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702-1703.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 436-468.
- 福崎紀夫, 押尾敏夫, 野口泉, 松本光弘, 森崎澄江, 大原真由美, 玉置元則, 平木隆年 (1996) 本州日本海側地域における冬季降水中主要化学成分の特徴。日化, **8**, 726-733.
- 原 宏 (1992) 降水。日本化学会編, 陸水の化学, 学会出版, 69-78.
- 原 宏 (1997) 日本の降水の化学。日化, **11**, 733-748.
- 古川博恭, 神谷厚昭 (1985) 表層地質。土地分類基本調査石垣地域, 国土調査沖縄県, 19-28.
- 伊良部忠男, 亀谷茂, 国吉清, 山城栄光, 生沢均 (1985) 土壌。土地分類基本調査石垣地域, 国土調査沖縄県, 29-44.
- 石垣島地方気象台 (2001) 石垣島の気象略表。
- 石垣市総務部広報広聴課 (2003) 統計いしがき。平成14年度版, **26**, 60-62.
- インデックス (2003) 地球環境年表, 丸善, 532.
- 北村守次, 加藤拓紀, 関口恭一, 田口圭介, 玉置元則, 大原真由美, 森淳子, 村野健太郎, 若松伸司, 山中芳夫, 大喜多敏一, 原 宏 (1991) わが国の酸性雨のpHとその頻度分布パターン。日化, **6**, 913-919.
- 北村守次, 杉山実, 大橋哲二, 中井信之 (1993) 硫黄安定同位体比からみた石川県の降水中の硫酸イオンの起源の推定。地球化学, **27**, 109-118.
- Merlivat, W. and Jouzel, J. (1979) Global climatic interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 relationship for precipitation. *J. Geophys. Res.* **84**, 5029-5033.
- 沖縄気象台予報課 (1999) 台風の記録。沖縄気象災害防止協議会, 暴風(かじふち), **27**, 70-76.
- 太田幸雄 (1990) 大気エアゾル。日本化学会編, 大気の科学, 学会出版センター, 121-145.
- 酒井均, 松葉谷治 (1976) 安定同位体比の測定法。日本化学会編, 新実験化学講座, **10** (宇宙地球化学), 丸善, 471-510.
- Sakihama, H. and Tokuyama, A. (2005) Effect of typhoon on chemical composition of rainwater in Okinawa Island, Japan. *Atmospheric Environment* **39**, 2879-2888.
- 佐竹洋 (1991) 富山の降水の化学成分とpH。富山の自然と文化, 富山大学理学部, 73-84.
- Satake, H. and Yamane, T. (1992) Deposition of non sea salt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981-1991. *Geochem. J.* **26**, 299-305.
- 佐竹洋, 飯塚芳徳 (1998) 水素平衡法による極域雪氷試料の水素同位体比測定。1998年度日本地球化学会年会講演要旨集, 179.
- 高橋浩一郎 (1975) 南西諸島の天気誌。高橋浩一郎編, 日本の気象, 毎日新聞社, 195-197.
- 高良初喜, 佐々木正和 (1990) 沖縄の気象と天気。むぎ社, p. 85, 95.
- 竹内丑雄 (1972) 降水中の化学物質濃度の変動について。地球化学, **5**, 1-12.
- 田中茂 (1997) 酸性雨モニタリングシステム。日本化学会・酸性雨問題研究会編, 身近な地球環境問題 酸性雨を考える, コロナ社, 18-24.
- 渡久山章, 伊良部正昭 (1978) 沖縄本島における雨と Dry Fallout の化学的研究。琉球大学理工学部紀要 (理学篇), **25**, 17-32.
- 角皆静男, 品川高儀 (1977) 冬季モンスーンによって輸送される化学成分。地球化学, **11**, 1-8.
- 鶴田治雄 (1989) 東アジアの酸性雨。科学, **59**(5), 305-315.
- 山岬正紀 (1999) 台風の構造。気象の辞典, 平凡社, 333-336.