

報 告

南極・昭和基地周辺で採取された表層積雪に含まれる イオウの同位体組成

赤田尚史^{1)*}, 柳澤文孝²⁾, 鈴木利孝²⁾,
岩田尚能²⁾, 長谷川英尚³⁾, 上田 晃⁴⁾

要 旨

南極・昭和基地周辺において採取された表層積雪に含まれる硫黄の安定同位体比について分析を行った。その結果、表層積雪の硫黄同位体比は $+17.4\sim+20.1\%$ の範囲で、平均($\pm$ S.D.) $18.8\pm 0.9\%$ であった。海塩寄与率を $10\sim 50\%$ と仮定して非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比を求めた結果、平均 $+18.1\pm 1.4\%$ の値が得られた。このことから、近年の南極の地域における生物活動起源揮発性硫黄化合物(DMS, MSA, SO_x)に起因する硫黄の同位体比は、 $+18\%$ 前後であると推定された。

キーワード: 南極, 硫黄同位体比, 生物起源, 硫化ジメチル

Key words: Antarctica, sulfur isotope ratio, biogenic, dimethylsulfide

1. はじめに

硫黄は地球表層における「主成分」であり、主に地殻、海洋および海底堆積物に存在している。また、生物にとっても重要な元素の一つであり、炭素の次に存在度が多いことが知られている。一方、大気中における硫黄の存在量は、地殻や海洋に比べて微量ではあるものの、硫黄化合物による酸性雨や環境影響等、地球表層において重大な影響を及ぼしている元素でもある(Eriksson, 1963)。大気中に存在する硫黄の起源としては、化石燃料の燃焼による二酸化硫黄(SO₂)の他に、火山活動(H₂S, SO₂)、海塩粒子(SO₄²⁻)、生物活動起源揮発性硫黄化合物の3つがある(Möller,

1984)。この中で、生物活動起源の揮発性硫黄化合物として、硫化ジメチル(DMS)が挙げられる(Lovelock *et al.*, 1972)。植物プランクトンなどの藻類や海草等は、海水中の硫酸イオン(SO₄²⁻)を取り込んでジメチルスルフォニオ・プロピオン酸塩(DMSP)を合成している(Liss *et al.*, 1997)。DMSは、DMSPより生じる副産物であり、海水中ではDMSが全揮発性硫黄化合物濃度の95%以上を占めている。DMSは水に溶けにくい気体であり、表面海水では常にDMSが過飽和条件下にあることから、海水中のDMSは大気へと移行し、酸化によりSO₂とメタンスルホン酸(MSA)が生成される。これらは更に酸化されることで、二次粒子である硫酸塩を生成する(Koga *et al.*, 1999; 田中, 1999)。対流圏内でのエアロゾル粒子の平均滞留時間が数日程度、SO₂が1日程度であるとともに、大気中DMSおよびMSA濃度は南緯60°以南の南極海域で高濃度を示すとの報告もあることから(Davison *et al.*, 1996)、南極地域の微小大気エアロゾル、表層積雪中非海塩性硫酸塩のほとんどがDMSより生産された硫黄化合物であると予想される(原, 2003)。

1) 山形大学大学院理工学研究科

〒990-8560 山形県山形市小川町 1-4-12

2) 山形大学理学部地球環境学科

〒990-8560 山形県山形市小川町 1-4-12

3) 財団法人環境科学技術研究所

〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村尾駁字家ノ前 1-7

4) 富山大学理学部生物圏環境科学科

〒930-8555 富山県富山市五福 3190

* 現在: 財団法人環境科学技術研究所

〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村尾駁字家ノ前 1-7

環境中に存在する硫黄には 4 種類の安定同位体が存在するが, その同位体組成は供給源特有であることから, 硫黄同位体比を測定することで, その供給源推定や動態解明のトレーサーとして利用することができる (Nielsen, 1974). その為, 南極表層積雪に含まれる硫黄の同位体比を測定することで, 揮発性硫黄化合物起源の硫黄同位体比を知ることができると考えられる. これまでにも, 揮発性硫黄化合物起源の硫黄同位体比を明らかにするために, 外洋域や南極地域の微小エアロゾルや両極域の表層積雪の測定を行った研究例は幾つかあるものの (例えば Calhoun *et al.*, 1991; Norman *et al.*, 2006), その数はまだ少ないのが現状である.

通常の硫黄同位体比測定の場合, Dual Inlet 方式の質量分析計 (DI-IRMS 法) 内に精製した SO_2 ガスを導入する必要があるため, 測定対象試料をある程度の量で準備し, 測定に十分な SO_2 ガスを抽出する必要がある. 一方, 近年は連続フロー型質量分析システムが発展し, 迅速・簡便に微小試料量で同位体比分析が行われるようになってきている (Giesemann *et al.*, 1994).

本報では, 硫黄同位体比を測定する際の二次標準物質として, 市販の 5 種類の硫酸バリウム (BaSO_4) 試薬について検討を行うと共に, 2000 年から 2001 年にかけて昭和基地周辺で採取された表層積雪に含まれる硫黄の安定同位体比の測定結果について報告する.

2. 実験方法

2.1 試料採取地点

南極表層積雪は, 2000 年から 2001 年にかけて南極・東オングル島の昭和基地周辺において (Fig. 1), おおよそ月に一度の頻度でポリエチレン袋に採取した (16 試料). 採取した試料は, 実験室内で融解した後にポリエチレンボトルに移して保存し, 日本へ輸送した.

2.2 分析法

積雪試料溶液はポアサイズ $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (ADVANTEC, C045A047A) を用いてろ過した後に一部を分取し, 残りの全量に 6 mol HCl を適量加えて酸性とし, 10% BaCl_2 溶液を加えて硫黄を BaSO_4 として沈殿させた. 沈殿物は $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (ADVAN-

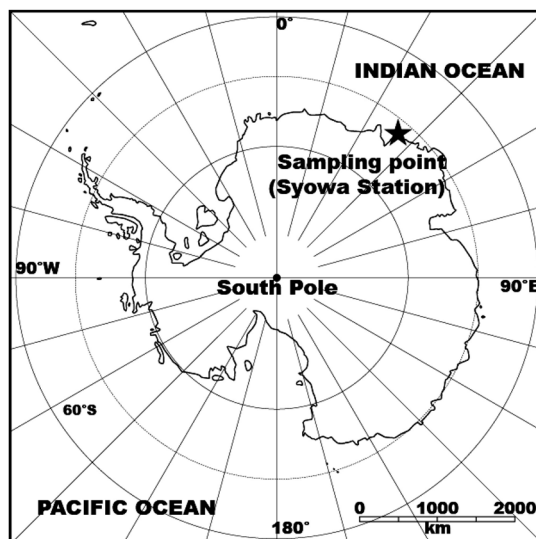


図 1 試料採取地点.

Fig. 1 Location of the sampling point.

TEC, C045A025A) で濾別し, 乾燥させた. 乾燥させたフィルターは磁性するつぼに入れ, マッフル炉を用いて 800°C で加熱してフィルターと有機物を除去し, 残渣である BaSO_4 を回収した. 回収した BaSO_4 の一部 (0.4 mg 以上) を分取し, 10 倍量の五酸化バナジウム (V_2O_5) と良く混合した. この混合物を Sn カップに詰めて測定用試料とした. 硫黄同位体比の測定は, 元素分析計 (Carlo Erba, NC2500) と軽元素安定同位体比質量分析計 (Finnigan MAT, MAT252) をインターフェイス (Thermo Electron, Conflow) で接続した EA-IRMS 法により行った. システムの概要を図 2 に, 元素分析計の測定条件を表 1 に示す.

硫黄には, 天然に質量数が 32, 33, 34 および 36 の 4 種類の安定同位体が存在する. 硫黄同位体比は, その中で存在比の高い ^{32}S に対する ^{34}S の比を用いるのが一般的である. 硫黄同位体比は下式のように標準物質である Canyon Diablo 鉄隕石中の troilite (CDT) に対する千分偏差 (‰) の形で表す.

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

ここで, $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}$ は試料の, $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{std}}$ は標準物質である CDT の硫黄同位体比である. EA-

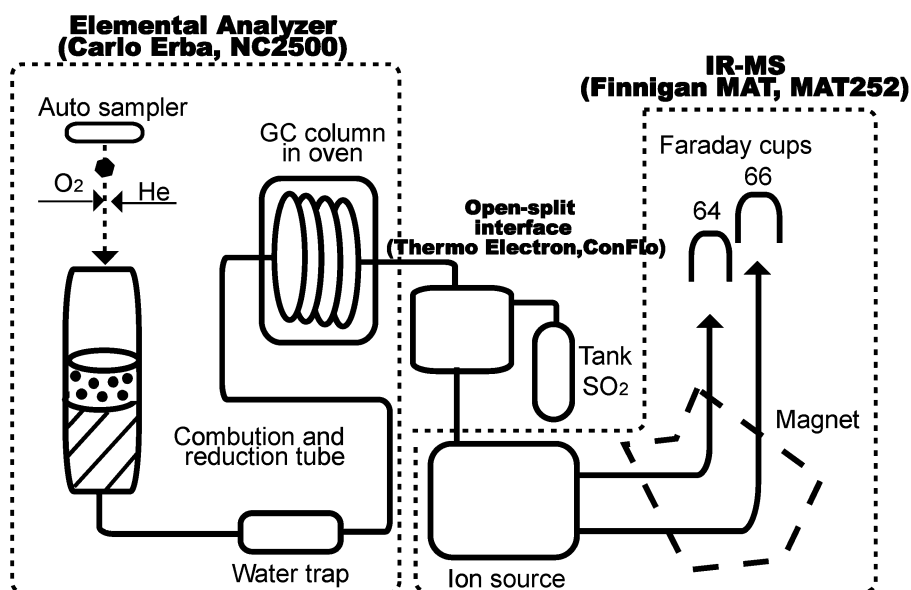


図 2 EA-IRMS システムの概要.

Fig. 2 The illustration of EA-IRMS system.

Table 1 Analytical condition of Elemental Analyzer (EA) for sulfur isotope analysis.

He carrier	100 ml min ⁻¹
Combustion tube	WO ₃ and Cu
Temperature of combustion tube	1000 °C
O ₂ gas	50 ml
Separation column	2 m PQS 50/80 mesh
Temperature of separation column	130 °C
H ₂ O trap	Mg(ClO ₄) ₂
Sample weight (BaSO ₄)	0.4 mg

Table 2 Sulfur isotope composition of BaSO₄ reagent samples.

Reagent sample	Lot. No.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	n
Kanto chemical	307F1799	3.5 ±0.1	15
Wako chemicals	CKE3417	16.1 ±0.3	10
Sigma-Aldrich	243353-100G	8.2 ±0.2	10
Merck	K32994848411	5.3 ±0.3	10
Junsei	4G1230	1.0 ±0.2	10

IRMS 法の測定精度は、±0.3‰ 以内であった。

本報では、新たな二次標準物質についての検討を行うため、異なる 5 つの試薬会社（関東化学株式会社、和光純薬工業株式会社、Sigma-Aldrich Inc., Merck & Co. Inc., 純正化学株式会社）より販売されている BaSO₄ 試薬の測定を行った。試薬はボトル内で十分攪拌した後にメノウ乳鉢を用いてパウダー状にし、ボトル内に戻して再度攪拌した。その後、必要量を分取して、10 倍量の SiO₂ と V₂O₅ と混合した後に真空ラインにより SO₂ ガスを抽出し（Yanagisawa and Sakai, 1983）、安定同位体質量分析計（Finnigan MAT, MAT252）を用いて、デュアルインレット方式（DI-IRMS

法）により測定を行った（赤田ら, 2002）。DI-IRMS 法の測定精度は、±0.2‰ 以内であった。基準となる標準物質（BaSO₄）としては、NIST より販売されている NBS-127（ $\delta^{34}\text{S} = +20.32 \pm 0.36\text{‰}$ ）および岡山大学温泉研究所（現在の地球物質科学研究センター）で調整された MSS-3（ $\delta^{34}\text{S} = +3.5\text{‰}$ ）（柳澤ら, 1983）を用いた。各試薬の測定結果を表 2 に示す。各試薬ボトルの測定結果は +1.0‰ から +16.1‰ の範囲であり、全ての試薬で良好な測定結果を得ることができた。この結果より、ボトル内の BaSO₄ 試薬は十分に均一化していたものと判断された。これまでの研究によると、揮発性硫黄化合物の硫黄同位体比は、比較的高い値を示すことが報告されている（例えば Calhoun *et al.*, 1991; Norman *et al.*, 2006）。そこで、今回検討を行った中で最も高い同位体比を有する和光純薬工業株式会社の BaSO₄（ $\delta^{34}\text{S} = +16.1\text{‰}$ ）

を二次標準物質として用いた。

分取した試料溶液は、溶存成分の分析に用いた。試料溶液は、長期間常温保存されていたため、イオン成分濃度の組成が変化した可能性が考えられる。そこで、無処理-常温保存でも比較的濃度変化が認められにくい陰イオン成分である Cl^- および SO_4^{2-} (福岡ら, 1999) についてのみ分析を行った。イオン成分の測定は、イオンクロマトグラフ分析計 (Dionex; 2020i) を用いて行った。

3. 結果と考察

16 試料のうち、7 試料については BaSO_4 量が足りず、測定結果を得ることができなかったが、9 試料について硫黄同位体比の測定結果を得ることができた。測定結果を表 3 に示す。硫黄同位体比は $+17.4 \sim +20.1\text{‰}$ の範囲であり、平均値 ($\pm \text{S.D.}$) は $+18.8 \pm 0.9\text{‰}$ であった。図 3 に南極表層積雪の SO_4^{2-} 濃度とその硫黄同位体比の関係について示すが、 SO_4^{2-} 濃度によらずほぼ同様な同位体比を示した。表層積雪に含まれる SO_4^{2-} には海塩粒子が混入するため、揮発性硫黄化合物の影響について正しく評価するためには、積雪に含まれる海塩

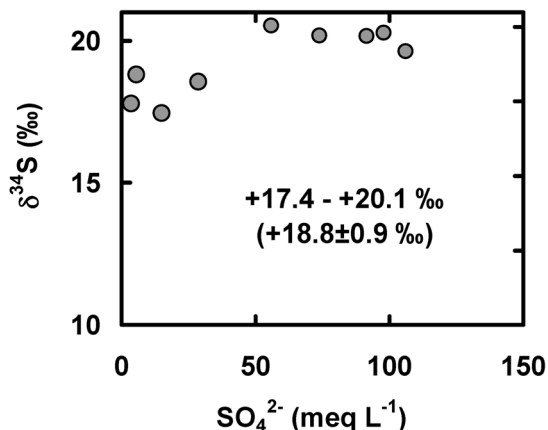


図 3 南極表層積雪における SO_4^{2-} 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ の関係。

Fig. 3 Relationship between SO_4^{2-} concentration and $\delta^{34}\text{S}$ of SO_4^{2-} in surface snow cover collected at Antarctica.

成分の影響を差し引く必要がある。海塩成分を差し引いた非海塩性 SO_4^{2-} ($_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$) 濃度およびその硫黄同位体比 ($_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$) は、下式により求めるのが一般的である。

$$_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-} = _{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - k \times _{\text{sam}}\text{Na}^+ \quad (2)$$

$$_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S} = \frac{[_{\text{sam}}\delta^{34}\text{S} \times _{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - _{\text{sea}}\delta^{34}\text{S} \times (_{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - _{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-})]}{_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}} \quad (3)$$

ここで、 $_{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-}$ 、 $_{\text{sam}}\text{Na}^+$ はそれぞれ試料の SO_4^{2-} 濃度および水溶性 Na^+ 濃度、 k は海水の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比 (0.251; Wilson, 1975)、 $_{\text{sam}}\delta^{34}\text{S}$ は試料中 SO_4^{2-} の硫黄同位体比、 $_{\text{sea}}\delta^{34}\text{S}$ は海水に含まれる SO_4^{2-} の硫黄同位体比 ($+20.3\text{‰}$; Rees *et al.*, 1978) である。本研究では Cl^- と SO_4^{2-} のみを測定しているため、海水の主成分である Cl^- を用いて海塩補正を行う必要がある。しかし、大気中の海塩粒子は硫酸化合物や窒素化合物と不均一反応を起こして Cl^- を損失 (ロス) する事が知られているため (例えば原, 2003; Kawamura *et al.*, 2007), Cl^- を利用して海塩補正を行うことは困難である。表層の積雪や氷コアの海塩寄与率については幾つかの報告がある。Pruett *et al.* (2004) は RIDSA アイスコア試料について分析を行い、表

Table 3 The results of analytical data.

Sample name	SO_4^{2-} (meq L^{-1})	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Sample-1	5.9	-
Sample-2	28.7	18.6
Sample-3	3.6	17.8
Sample-4	0.2	-
Sample-5	4.8	-
Sample-6	3.1	-
Sample-7	1.2	-
Sample-8	5.5	18.8
Sample-9	15.0	17.4
Sample-10	0.4	-
Sample-11	1.3	-
Sample-12	106.1	18.4
Sample-13	55.8	20.1
Sample-14	73.8	19.4
Sample-15	97.9	19.6
Sample-16	91.4	19.4

層に近い部分で 12~35% (平均: 18.7%) の海塩寄与率を有する事を報告している. 昭和基地は海岸部に位置するため, 海塩寄与率は比較的大きいと考えられる. Koga *et al.* (1999) は昭和基地における大気エアロゾルの観測結果を報告しており, 大気中 SO_4^{2-} 濃度に対する海塩寄与率は季節により大きく変動し (5~80%), 年平均で 30% 程度であったことがグラフより読み取ることができる. そこで, 本研究に用いた試料についても 10~50% の海塩粒子の寄与があったものと仮定し, 下式により $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ を求めた.

$$_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S} = \frac{(\text{sam}\delta^{34}\text{S} - \text{sea}\delta^{34}\text{S} \times R_{\text{sea}})}{R_{\text{nss}}} \quad (4)$$

ここで, $\text{sam}\delta^{34}\text{S}$ は試料の硫黄同位体比, $\text{sea}\delta^{34}\text{S}$ は海水に含まれる SO_4^{2-} の硫黄同位体比である +20.3‰, R_{sea} 及び R_{nss} はそれぞれ海塩寄与率 (0.1~0.5) と非海塩寄与率 (0.9~0.5) である. 図 4 に海塩寄与率と $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ の関係を示す. 海塩寄与率が高くなると共に $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ は低くなり, 14.6~20.1‰ の範囲で平均値 ($\pm$ S.D.) は +18.1 $\pm$ 1.4‰ であった. この結果より, 南極域に沈着する揮発性硫黄化合物起源の $\delta^{34}\text{S}$ は +18‰ 前後であると推定される. これまでも, 南極の水コアや大気エアロゾル, 表層土壤に含まれる硫黄の安定同位体比を測定した結果が報

告されているが (図 5), おおよそ +5~+20‰ の範囲であった. この中で, DMS や MSA 等の揮発性硫黄化合物より生成された二次粒子である大気エアロゾルの $\delta^{34}\text{S}$ (Sanusi *et al.*, 2006; Calhoun *et al.*, 1991; Romero and Thiemens, 2003) はおおよそ +13~+18‰ の範囲であり, アイスコア試料より高い同位体比を示していた. 本研究で見積もられた揮発性硫黄化合物起源の $\delta^{34}\text{S}$ 値は +18‰ 前後であり, 既報の揮発性硫黄化合物起源の大気エアロゾルの値と同程度であった.

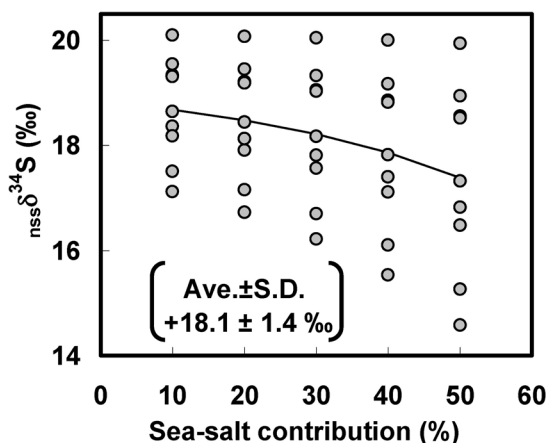


図 4 南極表層積雪における海塩寄与率と $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ の関係.

Fig. 4 Relationship between sea-salt contribution and $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ in snow cover at Antarctica.

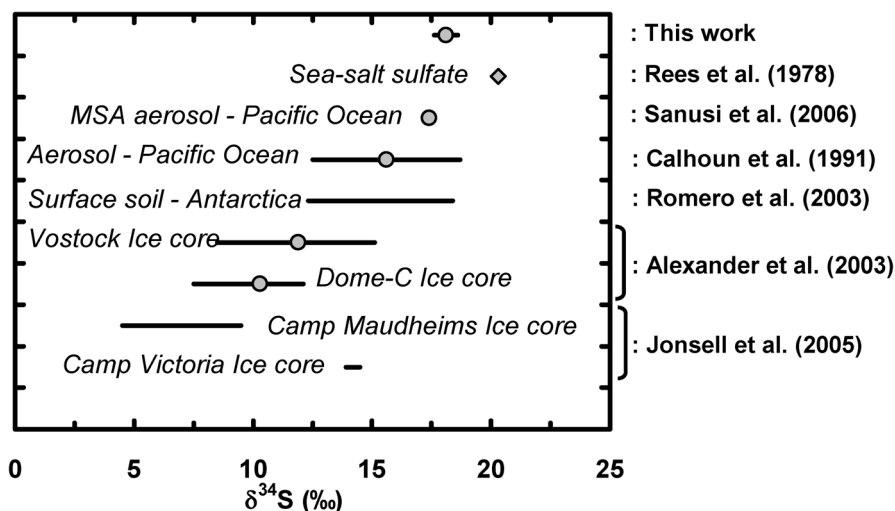


図 5 海塩粒子と生物起源硫黄化合物の硫黄同位体比の変動幅.

Fig. 5 The range of $\delta^{34}\text{S}$ values for sea-salt sulfate and biogenic sulfur by literatures.

4. まとめ

硫黄同位体比測定用二次標準物質として、5 種類の BaSO_4 試薬について検討した結果、 $+1.0 \sim +16.1\%$ の範囲で精度良く測定され、二次標準物質として有効であることが確認された。そこで、検討した二次標準物質を利用して、南極昭和基地周辺の表層積雪に含まれる硫黄の同位体分析を行った結果、 $+17.4 \sim +20.1\%$ の範囲 (平均 $\pm$ S. D.: $18.8 \pm 0.9\%$) であった。海塩寄与率を $10 \sim 50\%$ と仮定し $\delta^{34}\text{S}$ を求めた結果、平均 $+18.1 \pm 1.4\%$ の値が得られた。この結果から、近年の南極の地域における生物活動起源揮発性硫黄化合物 (DMS, MSA, SO_x) に起因する硫黄の同位体比は、 $+18\%$ 前後であると推定された。この結果は、既報の値と比べて同程度であった。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、山形大学大学院理工学研究科の本山玲美さん、末松孝之さんには試料の前処理に際して協力頂きました。また、編集委員の先生にはたくさんの有益なコメントを頂きました。ここにお礼申し上げます。

文 献

- 赤田尚史・柳澤文孝・本山玲美・川端明子・上田 晃, 2002: 日本の湿性降下物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比, 雪氷, **64**, 173-184.
- Alexander, B., Thiemens, M.H., Farquhar, J., Kaufman, A.J., Savarino, J. and Delmas, R.J., 2003: East Antarctic ice core sulfur isotope measurements over a complete glacial-interglacial cycle, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4786, doi: 10.1029/2003JD003513.
- Calhoun, J.A., Bates, T.S. and Charlson, R.J., 1991: Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1877-1880.
- Davison, B., Hewitt, C.N., O'Dowd, C.D., Lowe, J.A., Smith, M.H., Schwikowski, M., Baltensperger, U. and Harrison, R.M., 1996: Dimethyl sulfide, methane sulfonic acid and physicochemical aerosol properties in Atlantic air from the United Kingdom to Halley Bay, *J. Geophys. Res.*, **101**, 22855-22867.
- Eriksson, E., 1963: The yearly circulation of sulfur in nature, *J. Geophys. Res.*, **68**, 4001-4008.
- 福崎紀夫・原 宏・Ayers, G.P., 1999: 降水試料保存方法の比較, 大気環境学会誌, **34**, 35-41.
- Gieseemann, A., Jäger, H.-J., Norman, A.L., Krouse, H. R. and Brand, W.A., 1994: On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer, *Anal. Chem.*, **66**, 2816-2819.
- 原圭一郎, 2003: 南極対流圏のエアロゾル, エアロゾル研究, **18**, 200-213.
- Jonsell, U., Hansson, M.E., Morth, C.M. and Torsander, P., 2005: Sulfur isotopic signals in two shallow ice cores from Dronning Maud Land, Antarctica, *Tellus*, **57B**, 341-350.
- Kawamura, K., Narukawa, M., Li, S.M. and Barrie, L. A., 2007: Size distributions of dicarboxylic acids and inorganic ions in atmospheric aerosols collected during polar sunrise in the Canadian high Arctic, *J. Geophys. Res.*, **112**, D10307, doi: 10.1029/2006JD008244.
- Koga, S., Nagao, I., Tanaka, H. and Mouri, H., 1999: Methanesulfonate and non-sea-salt sulfate concentrations in aerosols at Syowa, Antarctica, *J. Meteor. Soc. Japan*, **77**, 155-164.
- Liss, P.S., Hatton, A.D., Malin, G., Nightingale, P.D. and Turner, S.M., 1997: Marine sulphur emission, *Phil. Trans. R.Soc. Lond. B*, **352**, 159-169.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J. and Rasmussen, R.A., 1972: Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle, *Nature*, **237**, 452-453.
- Möller, D., 1984: On the global natural sulphur emission, *Atmos. Environ.*, **18**, 29-39.
- Nielsen, H., 1974: Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur, *Tellus*, **XXVI**, 213-221.
- Norman, A.L., Anlauf, K., Hayden, K., Thompson, B., Brook, J.R., Li, S.M. and Bottenheim, J., 2006: Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM2.5, *Atmos. Environ.*, **40**, 2676-2689.
- Pruett, L.E., Kreutz, K.J., Wadleigh, M., Mayewski, P. A. and Kubatov, A., 2004: Sulfur isotopic measurements from a West Antarctic ice core: implications for sulfate source and transport, *Annal. Glaciol.*, **39**, 161-168.
- Rees, C.E., Jenkins, W.J. and Monster, J., 1978: The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 377-381.
- Romero, A.B. and Thiemens, M.H., 2003: Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, **108**, D 16, 4524, doi: 10.1029/2003JD003660.
- Sanusi, A.A., Norman, A.L., Burridge, C., Wadleigh,

- M. and Tang, W.W., 2006: Determination of the S isotope composition of Methanesulfonic acids, *Anal. Chem.*, **78**, 4964-4968.
- 田中 浩, 1999: 海洋性硫黄化合物とエアロゾル, *エアロゾル研究*, **14**, 228-234.
- Wilson, T.R.S., 1975: Salinity and the major elements of sea water, *Chemical oceanography Vol. 1*, Riley and Skirrow eds., London, Academic Press, 365-413.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H., 1983: Thermal decomposition of barium sulfate — vanadium pentoxide — silica glass mixture for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurement, *Analytical Chemistry*, **55**, 985-987.
- 柳澤文孝・三好 正・上田 晃・酒井 均, 1983: イオウ同位体比分析法の比較検討と同位体比標準物質の検討, *岡山大学温泉研究所報告*, **53**, 77-84.

Sulfur isotopic composition of snow cover collected at Syowa station, Antarctica

Naofumi AKATA^{1)*}, Fumitaka YANAGISAWA²⁾, Toshitaka SUZUKI²⁾,
Naoyoshi IWATA²⁾, Hidenao HASEGAWA³⁾ and Akira UEDA⁴⁾

1) Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, Yamagata 990-8560

2) Faculty of Science, Yamagata University

1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, Yamagata 990-8560

3) Institute for Environmental Sciences

1-7 Ienomae, Obuchi, Rokkasho, Aomori 039-3212

4) Faculty of Science, University of Toyama

3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555

** Present affiliation: Institute for Environmental Sciences*

1-7 Ienomae, Obuchi, Rokkasho, Aomori 039-3212

(2011 年 4 月 13 日受付, 2011 年 5 月 11 日改稿受付, 2011 年 7 月 4 日再改稿受付,
2011 年 7 月 5 日受理)