

(科学研究費補助金「諏訪湖・天竜川水系の物質循環、水循環とマネーフローからの研究」最終報告)

諏訪・天竜地域を中心とした環境化学物質の循環・変換過程とヒト・生態系への影響及びその対策に関する研究—3

藤井恒男¹・藤縄克之¹・花里孝幸²・那須民江³・藤居良夫¹・宮原裕一²

¹信州大学工学部・²信州大学山地水環境教育研究センター

³名古屋大学大学院医学系研究科

An integrated study on circulation and chemical reaction of environmental pollutants and its influence on human body and ecosystem in Suwa-Tenryu area - 3

Tsuneo Fujii¹, Katsuyuki Fujinawa¹, Takayuki Hanazato², Tamie Nasu³, Yoshio Fujii¹, Yuichi Miyabara²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University

²Research and Education Center for Inlandwater Environment, Shinshu University

³Graduate School of Medicine, Nagoya University

Keywords: 諏訪・天竜地域, 環境化学物質, 循環, 変換, 吸着, ヒト・生態系への影響

Suwa-Tenryu area, environmental chemicals, circulation, chemical reactions, adsorption, influence on human body and ecosystem

1. はじめに

われわれ人類が自然界に排出した化学物質は、自然の力によって広がり、広範囲にわたる環境汚染を引き起こす。このような環境化学物質は水流によって地表及び地下を移動する過程において、土壌や水中の粘土鉱物や微生物により化学変化をおこすが、その機構は物質によりさまざまである。これらを実害化するためには、それらがどのように移動(循環)し、化学変化(変換)をおこし、生態系にどのような影響を与えるかを明らかにすることと、化学物質の変換の性質を利用した無害化技術の確立を達成した上で、総合的な対策を考える必要がある。本研究グループでは、諏訪・天竜地域における環境化学物質の循環・変換過程およびヒト・生態系への影響を明らかにし、その無害化対策を講ずることを目的として多方面から研究をおこなっている。一昨年、昨年に引き続いて、環境化学物質の簡易分析手法およびその浄化法を確立することを目指し、次の3つ研究課題を追求した。

①地表及び地下における物質循環の解明：土木工学手法を中心にして、環境化学物質の地表水と地下水汚染過程の解明とその汚染防止法を追求する。

②循環における吸着・化学変化の解明：化学的手法を中心として、環境化学物質の化学反応による無害化経路の探索を主として行う。

③ヒト・生態系への影響の解明：医学的・生物学的手法を中心として、環境化学物質が i) 魚類やミジンコなど水生生物の生殖機能に及ぼす影響に対する総合毒性の評価、ii) ヒトに及ぼす影響に対する公衆衛生学的な評価を行う。

各グループメンバーは研究課題①、②については長野(信州大学工学部)、③については諏訪(信州大学山地水環境教育研究センター)及び名古屋(名古屋大学大学院医学系研究科)を中心に精力的に研究を進め、重要な成果を得た。以下に各グループの研究成果の概要を報告する。

2. 各研究メンバーの研究成果

2-1. 揮発性有機化合物の浄化(藤井)

揮発性有機化合物(VOC)は様々な産業で使われており、使用される現場では環境汚染防止のために適切な処理が必要となる。有機化合物一般の無害化処理方法としては光による分解または吸着剤による吸着除去が

有効であるが、その機構は未知な点が多く、完全無害化を行うためにはその詳細を明らかにすることが重要である。今年度はシクロアルカン類、カルボニル化合物について研究を行った。

2-1-1. シクロアルカン類の光分解反応

本プロジェクトでは、環境ホルモンとして疑われるフタル酸エステルの子セノン照射による無害化の研究を行ってきた。これまでの研究から、無極性溶媒であるシクロヘキサンもフタル酸エステル同様、光分解することが分かった。また、シクロヘキサンの照射による吸収スペクトルで見られた 220 nm 付近の不明な吸収にシクロヘキサンの光分解反応によって生成されるシクロヘキサノンが関与していることが分かった。本研究では 5 員環化合物および 7 員環化合物を用いて比較および検討を行った。

シクロヘキサン 3 mL とシクロヘキサノン 1 μ L を光路長 10 mm の石英セルに入れ、キセノン照射を行い、60 分間隔で各時間照射後に、紫外可視分光光度計 Shimadzu UV-3150 を用いて吸収スペクトルを測定した。

シクロヘキサン溶媒における溶質の違いにより、吸収スペクトルに変化が見られるかを比較・検討するため、上記実験においてシクロヘキサノンにシクロペンタノン (3.76×10^{-3} mol/L に調製)、シクロヘプタノン (2.82×10^{-3} mol/L に調製) に代え、溶液を同様にキセノン照射し、60 分間隔で各時間照射後に、紫外可視分光光度計 Shimadzu UV-3150 を用いて吸収スペクトルを測定した。シクロペンタノンについてはガスクロマト質量分析計 (Shimadzu GCMS-QP5000) にて質量スペクトル測定を行った。

すべての実験において、熱反応の可能性を排除するため試料の前には水フィルターを使用した。さらに、

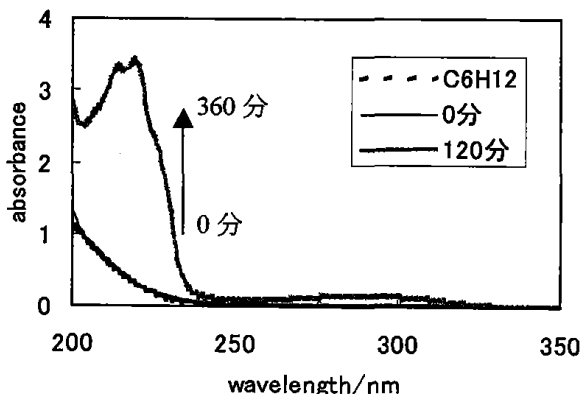


Fig. 1. シクロヘキサノンの照射による吸収スペクトルの時間変化

溶媒であるシクロヘキサンの光分解反応の可能性を排除するため紫外透過可視吸収フィルター（シグマ光機 UTVAF-50S-33U）を使用し、シクロヘキサンが吸収する波長領域（250 nm 以下）の光は通過しないものとした。

溶質にシクロヘキサノンを使用した場合、Fig. 1 に示すように 220 nm 付近に本来純粋なシクロヘキサノンでは見られない吸収が確認された。溶質であるシクロヘキサノンにシクロペンタノンに代えた場合の吸収スペクトルを Fig. 2 に、シクロヘプタノンに代えた場合の吸収スペクトルを Fig. 3 にそれぞれ示す。シクロペンタノンに代えた場合、220 nm 付近に吸収は確認されず、シクロヘプタノンを使用した場合には 220 nm 付近に吸収が見られた。これらの結果から 7 員環化合物であるシクロヘプタノン系では、6 員環化合物であるシクロヘキサノン系と同様に 220 nm に吸収を示す化合物が生成することが分かった。

5 員環化合物であるシクロペンタノン系では、ガスクロマト質量分析を行ったところ、6 員環化合物であ

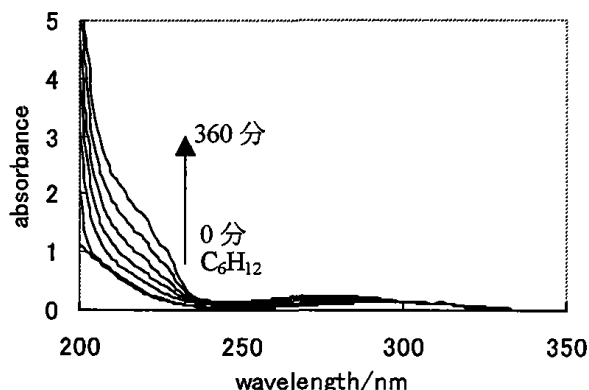


Fig. 2. シクロペンタノンの照射による吸収スペクトルの時間変化

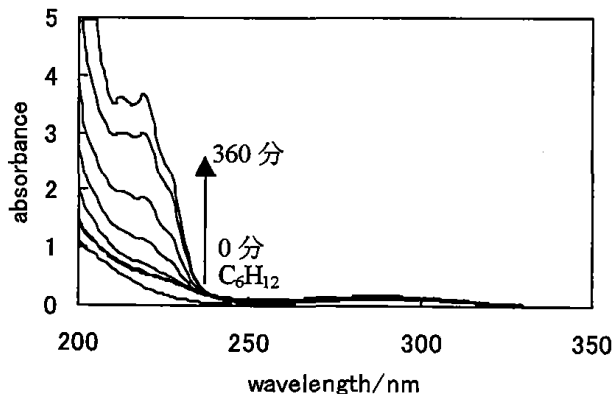


Fig. 3. シクロヘプタノンの照射による吸収スペクトルの時間変化

るシクロヘキサノン系と同様の化合物が生成することが分かった。

時間経過と共に 220nm 付近の吸収が小さくなることから 220nm 付近に吸収を示す生成物は、非常に不安定であり中間体の可能性が高い。

2-1-2. 気相におけるクロロアセトンの光反応

含塩素揮発性有機化合物は光分解により塩素原子を放出するため、オゾン層破壊の一因となっている。このような物質の光分解機構の解明は、安全な物質への安全な変換方法を開発するための基礎となるため重要である。本研究で用いたクロロアセトン最低励起一重項状態 S_1 への光励起に続いて、C-Cl 結合および C-C 結合の解離が競争すると考えられる。気相ガスセル中のクロロアセトンの光分解を、赤外分光法により生成物を同定し、分子軌道計算によって分解過程のエネルギー比較を行い光分解機構の検討を行った。

クロロアセトンは脱気を行ったのち、ガスセル(KBr窓板)に蒸気でサンプリングした。キセノンランプ(150 W)を照射光源として、カットオフフィルターUV-31により 290 nm 以下をカットした光を照射し、親分子および生成物の IR スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計で測定した。分子軌道計算は、Gaussian03W を用いて B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで反応物、中間体、生成物の構造最適化およびエネルギー計算を行った。

気相のクロロアセトンの UV 吸収スペクトルは、292 nm にピークを持つブロードな吸収バンドを約 340–240 nm に示す。この吸収バンドは S_1 への遷移に帰属される。本研究の照射条件では S_1 よりも高い励起状態への遷移は無視できるため、 S_1 励起後の光分解過程について議論する。光分解の生成物は、光照射後の

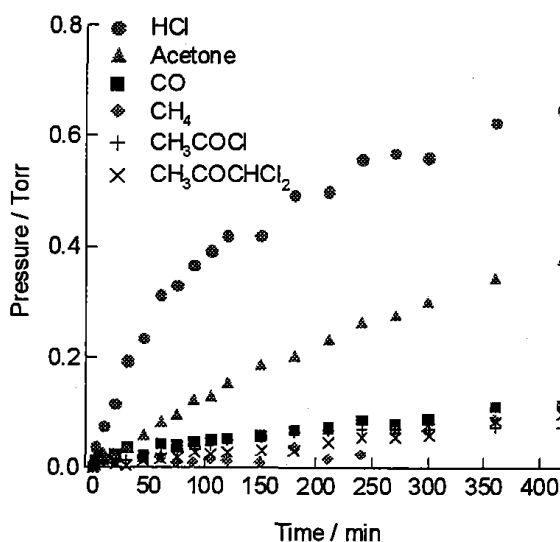


Fig. 4 生成物の分圧の時間変化

IR スペクトルから HCl、アセトン、CO、メタン、塩化アセチルおよび 1,1-ジクロロアセトンを同定した。Fig. 4 に生成物の分圧の時間変化を示す。HCl およびアセトンが主生成物として生成した。これは、クロロアセトンの C-Cl 解離が起こり $Cl\cdot$ と $CH_3COCH_2\cdot$ を生じ、生成したラジカル種がセル内に存在する他の分子の水素原子を引き抜くことにより生じるためと考えられる。Fig. 5 に分子軌道計算によって求めたクロロアセトンの分解過程のエネルギー図を示す。計算結果から光分解の初期段階は、光励起による S_1 からの C-Cl 結合の直接解離または、最低励起三重項状態 T_1 に項間交差後の C-Cl 結合および、C-C 結合の解離が挙げられる。

2-1-3. ベンズアルデヒドの粘土鉱物アロフェンへの吸着

粘土鉱物アロフェンは表面に両イオン交換性をもち、またその大きな比表面積のために、高い吸着能力を有する。本研究ではアロフェンへのベンズアルデヒドの吸着を研究することにより、VOC 等の有害物質の吸着における基礎的な知見を得る。

バイアル瓶にベンズアルデヒド水溶液およびアロフェンを入れ、1日毎に溶液の UV 吸収スペクトルを測定し、またアロフェンを取り出し KBr 錠剤法により FTIR スペクトルを測定した。

アロフェンを加えたベンズアルデヒド水溶液の吸収スペクトルは 250 nm 付近に吸収ピークを示すが、その吸光度が時間と共に減少しベンズアルデヒドのアロフェンへの吸着を示した。溶液から取り出したアロフェンの IR スペクトルは、1566 と 1436 cm^{-1} にそれぞれ COO^- 逆対称、対称伸縮振動、1600 と 1500 cm^{-1} 付近にベンゼン環の振動に帰属されるピークを示した。

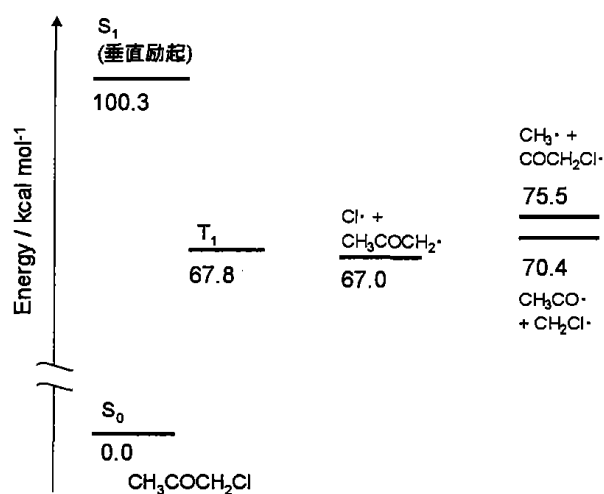


Fig. 5 クロロアセトンの分解過程のエネルギー図

ベンズアルデヒドを吸着したアルミナの IR スペクトルでも 4 本の同様のピークを示し、またカルボニル基の存在を表すピークが無くなっているため、吸着はアロフェンの Al サイトへ $C_6H_5COO^-$ の形で行われていると考えられる。安息香酸をアロフェンに吸着させた場合でも、同様の吸着構造をしていることがわかった。詳細は本年報の原著論文で報告する予定である。

2-2. 地下水汚染源の解明と浄化 (藤縄)

2-2-1. 硝酸性窒素による地下水汚染源の解明とモデル化

長野県南部の豊丘村では、村が管理する簡易水道の多くで近年水源となっている地下水中の硝酸性窒素が増加する傾向にあり、基準を超過する水源も出始めている。そこで、環境基準を超過している地域を対象に、長野県が実施した汚染原因解明調査などで得られた資料を整理し、土地利用と地下水中の硝酸性窒素の濃度分布を比較することにより、汚染源の検討を行った。また、汚染物質の輸送媒体である地下水の流動特性を明確にするため、3次元飽和・不飽和浸透流モデルを構築し、第1ステップとして、地質条件が詳細に分かっている2次元断面へ適用し広域地下水流動の解析をおこなった。

2-2-2. 製材残滓充填カラム内における汚染物質の浄化特性に関する研究

安価で容易に入手可能な製材残滓などに、揮発性有機化合物が吸着されやすいことに着目し、オガクズおよびパークを充填したカラムを用いて揮発性有機化合物汚染水の浄化実験を行った。実験では、製材残滓の吸着特性を比較するためガラスビーズも用いた。まず、試料充填媒体への連続浸透実験により移流分散特性を調べ、分散長をもとめた。次に、同じ試料充填カラムにジクロロメタンを溶解させた汚染水をパルス的に浸透させ、カラム内における浸透水中の汚染物質吸着特性を調べた。そして、最後に非平衡反応を伴う移流分散方程式の数値解析により、吸着係数および脱着係数を同定した。

2-3. 諏訪湖流域におけるゴルフ場の環境影響に関する研究 (藤居)

2-3-1. はじめに

諏訪湖流域においては、山間リゾート地という立地条件と中央道などの交通利便性から、多くのゴルフ場開発がなされてきた。ゴルフ場開発は代表的な大規模人為的開発行為であり、自然環境に与える影響が危惧

される。広大な用地の必要性から、ゴルフ場は山林を開発して造成される場合が多く、その周辺の自然環境への影響を評価して、適切な計画や対策に結びつける必要がある。そこで、本研究では、衛星データを利用して、諏訪湖流域におけるゴルフ場が周辺の自然環境に及ぼす影響について、数種の評価指標により検討した。

2-3-2. 対象地域と解析データ

諏訪湖流域には 10 箇所のゴルフ場が存在している。そのうち隣接するゴルフ場は 1 つにまとめ、結果として、7 つにまとめたゴルフ場を対象に検討した。また、対象としたゴルフ場の周辺の範囲は、人々の日常生活での徒歩による活動範囲を考慮して 2.5 km とし、ゴルフ場からこのバッファゾーンの範囲を GIS により設定した。

従来、一般的に Landsat の TM データが利用されてきたが、ここでは、より空間分解能が高い人工衛星 Terra に搭載されている Aster センサのデータを用いた。Aster は、可視・近赤外域～短波長赤外域～熱赤外域に合計 14 の観測バンドをもち、空間分解能は 15～90 m、観測幅は 60 km、同一軌道内立体視機能をもつ。解析したデータは、2001 年 5 月 30 日に取得されたフルシーンデータであり、これを諏訪湖流域部分で切り出し、幾何補正を施して、空間分解能 15 m に統一した。

2-3-3. ゴルフ場とその周辺の環境

自然環境への影響を調べるために比較検討した環境パラメータとして、植物の活性度を調べるのに有効である植生指数の平均、地表面の乾燥状態と関連する中間赤外バンド（ここでは band4）の平均、地表面温度と関連する熱赤外バンド（ここでは band14）の平均を考えた。植生指数は、その値が大きければ植生の活性度が高いと判断できる。中間赤外バンド band4 は乾燥バンドとも呼ばれ、地表面の水分含有量を調べることができる。この値が大きければ乾燥しており、逆に小さければ水分含有量が多いことがわかる。熱赤外バンド band14 は、値が大きければ地表面温度が高く、小さければ地表面温度が低いことがわかる。

ゴルフ場とその周辺についての環境パラメータの値を求めた結果、ほとんどのゴルフ場では、周辺より乾燥化がすすみ地表面の水分含有量が少なく、地表面温度が周辺より高いことがわかる。また、ほとんどのゴルフ場では、周辺より植生の活性度が低いことがわかる。

2-3-3. ゴルフ場が及ぼすその周辺への環境影響

次に、個々のゴルフ場について、ゴルフ場が及ぼ

すその周辺環境への影響を係数化により比較した。ゴルフ場の環境パラメータと周辺の環境パラメータとを比較して、どの程度の差があるのかを調べるため、ゴルフ場とその周辺の各環境パラメータの差を正規化する環境評価係数を用いた。相対的に自然環境の健全性を評価するとき、植生の活性度は高い方がよく、地表面の水分含有量は多い方がよく、地表面温度は低い方がよいと考えた場合、各環境評価係数の値が正のとき、ゴルフ場はその周辺に対してプラスの環境影響を与えていると考えられ、各環境評価係数が負のとき、ゴルフ場はその周辺に対してマイナスの環境影響を与えていると考えることができる。

諏訪湖流域に存在する7つにまとめたゴルフ場について、各環境評価係数を求めた結果、1つのゴルフ場以外すべてにおいて、植生の環境評価係数の値は負であり、ゴルフ場はその周辺に対してマイナスの環境影響をもたらしているといえる。ただし、1つのゴルフ場の植生の環境評価係数の値だけは正である。これは、このゴルフ場周辺の土地利用のかなりの部分が畑や谷地田、別荘地などであり、またデータ取得が5月でもあり、ゴルフ場周辺の植生の活性度がやや低いためである。この場合は、ゴルフ場の植生が周辺の緑の改善に寄与していると考えられる。

地表面の水分含有量、地表面温度の環境評価係数の値はすべて負である。すべてのゴルフ場は森林を伐採して開発されており、ゴルフ場の地表面の水分含有量は周辺より低く乾燥しており、ゴルフ場の地表面温度は周辺より高く、ゴルフ場がその周辺の環境に好ましくない影響を与えていることがわかる。とくに、森林深くに造成されたゴルフ場では、周辺の森林に与えるマイナスの影響が顕著である。

2-3-4. まとめ

以上、Asterデータを用いて、諏訪湖流域に存在する多数のゴルフ場がその周辺の自然環境に与える影響を調べた。データの取得が5月であることを考慮しても、ほとんどのゴルフ場はその周辺に対して植生、地表面の水分含有量、地表面温度ともにマイナスの影響を及ぼしていることがわかった。とくに、森林深くに造成されたゴルフ場では、その周辺の自然環境に及ぼす影響は顕著である。また、とくに夏期におけるゴルフ場の乾燥化や高温化が、その周辺の自然環境に及ぼす影響が懸念される。

ここでは、一時点での断面的な評価を試みたが、自然環境に対する影響を予測するためには、今後、定期的な調査による時系列的な分析が必要である。そのた

めには、さらなる効果的なデータの蓄積と評価手法の検討が望まれる。

2-4. 湖沼生態系種の薬剤感受性（花里）

ミジンコは湖沼生態系の重要種であり、有害化学物質に対して高い感受性を持つ生物である。したがって、有害化学物質の生態系影響評価のため毒性試験の標準生物として広く使われている。その試験では生まれたばかりの仔虫が用いられているが、個体群は様々な年齢の個体から成り立っていることから、様々な年齢の個体の薬剤感受性を知る必要がある。そこで、ミジンコの生活史に応じた殺虫剤(カルバリル)耐性の変化を調べた。

その結果、幼体のときには、成長して体サイズの増大に応じてEC50値も上昇し耐性が高くなった。成体では、成熟して間もない頃は体サイズの増加に伴い耐性が上昇したが、体長が最大サイズに近づいて抱卵数が多くなったことから耐性の変化が見られなくなった。この耐性はおよそ体長の関係式で表された。しかし、生活し末期の老齢個体になると、体サイズが大きいかも関わらず、殺虫剤耐性が低下した。自然環境中の個体群を作っているミジンコ個体は、それぞれ異なった薬剤耐性を持っていることが示された。

魚に対しての有害化学物質の影響を評価するために、仔魚を用いた生態毒性試験が行われている。そこで用いられている魚種の多くは、メダカ、ニジマスなど数種の魚類に限られている。日本では、ワカサギが多くの湖に放流され、重要な漁業対象魚として利用されている。しかし、ワカサギの薬剤感受性は調べられていなかった。そこで、発眼卵から孵化した仔魚を用いて、殺虫剤カルバリルに対する感受性を調べた。その結果、96-h EC50値は、10℃での試験では223 ppb、20℃での試験では153 ppbとなった。これは、感受性が高い魚種として用いられているニジマスよりも低い値となった。このことから、もしワカサギが棲息している水域が殺虫剤などに汚染された場合には、この魚の個体群が強い影響を受ける可能性が考えられる。

2-5. 諏訪湖におけるトリブチルスズの動態（宮原・藤井）

トリブチルスズ(TBT)は1990年まで、貝類の付着を防ぐため船底塗料や魚網等に多く使われていた。TBTは海産巻貝類に対し数pptレベルで作用し、メスにオスの生殖器を形成させ、産卵障害を引き起こすことが知られている。また、TBTは水溶性が乏しいため、

水中から底質へ移行しやすい。その移行の程度は、底質の性状や水質の影響を受けると考えられる。

本来、TBT の必要のない淡水域の諏訪湖でもその底質から TBT が数 ppb (乾重量) 検出されているため、本研究では、淡水域での TBT の挙動と、諏訪湖での TBT の発生源の解明を目的とし、底質への TBT の吸着実験および諏訪湖での TBT の分布を調査した。

湖内 7 地点で性状の異なる底質を採取し、その粒度分布と強熱減量を測定した。また、同一試料について、TBT の吸着実験を行い、フロインドリッヒ式により、その吸着力の評価を行った。底質の性状とその TBT 吸着力を比較すると、粒径が小さく単位体積あたりの表面積が大きな粒子ほど、あるいは有機物含量が多く強熱減量の大きな底質ほど、TBT を吸着しやすいことが明らかとなった。また、TBT の底質への吸着は水相の pH の影響も受け、塩基性が増すほど TBT が吸着しにくくなることが明らかとなった。

そこで、各試料中の TBT 濃度を GC/MS により測定したところ、底質の性状からでは説明のできない高濃度の TBT を含む底質が 1 つ見出された。この底質は諏訪湖南東部のヨットハーバーで採取されたものであり、ヨットハーバーを出入りする船舶が諏訪湖における TBT の発生源であり、また四方を囲まれた港であること拡散しにくく高濃度となったと考えられた。一方、諏訪湖では藻類の繁殖時にその湖水が大きく塩基性に傾くことから、水温の上昇と相乗的に作用し、底質中の TBT が湖水へと回帰しやすくなることが示唆された。

3. 総括

本研究グループは、諏訪・天竜地域における環境化学物質の簡易分析法と浄化法を確立することを目指して、化学物質の循環過程、その循環過程における化学変化およびヒト・生態系に与える影響に関する調査・研究を進めてきた。

本年度は、特に①諏訪・天竜地域における自然情報による環境化学物質の移動・循環過程の解明、②諏訪湖における実際のモニタリング調査と吸着実験による環境汚染物の拡散過程の解明、③光、製材残滓、粘土鉱物による化学物質の浄化、④湖沼の生物に与える化学物質(薬剤)の影響、に関する基礎的研究において成果をあげることができた。

各課題について各研究者の専門分野の立場から協力し合いながら研究を進めることにより、総合的な研究

成果を得た。本研究グループが目指す環境化学物質の簡易分析法と浄化法の確立について今後発展性が認められる重要なデータを得ることができた。

4. 研究成果

N. Tanaka, H. Nishikiori, T. Fujii, W. N. Sisk, "Theoretical studies on carbonyl halide-water complexes", *Chem. Phys.*, 306, 25-34 (2005).

N. Tanaka and W. Sisk, "Theoretical study on the (O-HF)⁺ complex", *J. Fluorine Chem.*, 126, 313-317 (2005).

錦織広昌, 中島祥博, 田中伸明, 藤松仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, "粘土鉱物アロフェンおよび産業廃棄物灰を用いたトリクロロエチレンの除去", *信州大学環境科学年報*, 27, 81-84 (2005).

錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, "廃棄物から触媒へ", *化学と教育*, 53, 335-336 (2005).

田中伸明, 為実匠, 錦織広昌, 藤井恒男, "低温マトリックス中の CCl₃COCl の光反応", *光化学討論会講演要旨集*, 115 (2005).

佐藤洋平, 沖恭一, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, "酸化チタンを用いた塩化ブテン類の光触媒分解", 第 36 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集, 204 (2005).

田中伸明, 錦織広昌, 藤井恒男, "低温マトリックス中におけるジクロロ塩化アセチルの光反応", *分子構造総合討論会 2005 講演要旨集*, 1P173 (2005).

山岸聡, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, "気相におけるクロロアセトンの光反応", *分子構造総合討論会 2005 講演要旨集*, 1P174 (2005).

宮地慶典, 有馬毅, 藤縄克之, 富樫均, "硝酸性窒素による地下水汚染源の解明とモデル化", *日本地下水学会 2005 年春季講演会講演要旨集*, 54-57 (2005).

藤田佳秀, 藤縄克之, "製材残滓充填カラム内における汚染物質の浄化特性に関する研究", *日本地下水学会 2006 年春季講演会講演要旨集*, (投稿予定).

藤居良夫, 今村武, "諏訪湖流域におけるエコトープマップ作成と景観生態学的評価に関する研究", *信州大学環境科学年報*, 27, 45-49 (2005).

藤居良夫, "諏訪湖流域におけるゴルフ場の環境影響に関する研究", *信州大学環境科学年報*, 28, 印刷中 (2006).

K.-H. Chang, M. Sakamoto, T. Hanazato, "Impact of pesticide application on zooplankton communities with different densities of invertebrate predators: An

- experimental analysis using small-scale mesocosms”, *Aquat. Toxicol.*, 72, 373–382 (2005).
- M. Sakamoto, K.-H. Chang, T. Hanazato, “Differential sensitivity of a predacious cladoceran (*Leptodora*) and its prey (the cladoceran *Bosmina*) to the insecticide carbaryl: results of acute toxicity tests”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75, 28–33 (2005).
- H. Takahashi, T. Hanazato “Predation may alter vulnerability of *Daphnia* populations to insecticide by suppressing the development of peak densities”, *Verh. Internat. Ver. Limnol.*, 29, 355–358 (2005).
- 花里孝幸, “湖水中の生き物たちが交わす化学物質のシグナル: 食うものと食われるもの間の情報戦とそれを攪乱する殺虫剤”, *科学*, 75, 1033–1037 (2005).
- 宮原裕一, “諏訪湖における水中懸濁物質の変動に関する研究”, *信州大学環境科学年報*, 27, 31–38 (2005).
- Y. Ikenaka, H. Eun, E. Watanabe, F. Kumon, Y. Miyabara, “Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake Suwa, Japan”, *Environmental Pollution*, 138, 530–538 (2005).
- Y. Ikenaka, H. Eun, E. Watanabe and Y. Miyabara, “Sources, distribution, and inflow pattern of dioxins in the bottom sediment of Lake Suwa, Japan”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75, 915–921 (2005).
- 池中良徳, 石坂眞澄, 殷熙洙, 宮原裕一, “動物プランクトンによる PAHs の代謝能および代謝産物の解明—*Daphnia magna* による Pyrene の代謝—”, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 288–289 (2005).
- 館野寛俊, 宮原裕一, “多環芳香族炭化水素の環境動態を決定する要因”, *日本陸水学会甲信越支部会報*, 31, 9 (2005).
- 武田隼一, 宮原裕一, “湖沼底質におけるトリブチルスズの濃縮に関する研究”, *日本陸水学会甲信越支部会報*, 31, 10 (2005).
- 山下智代, 宮原裕一, “諏訪湖およびその流入河川水中の農薬が動物プランクトンに及ぼす影響”, *日本陸水学会甲信越支部会報*, 31, 24 (2005).
- 伊藤有希, 宮原裕一, “諏訪湖に生息する生物の多環芳香族炭化水素汚染”, *日本陸水学会甲信越支部会報*, 31, 26 (2005).