トキサフェンの環境動態と ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

高澤 嘉一, 柴田 康行, 森田 昌敏

国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成14年12月17日受理]

Environmental Dynamics of Toxaphene and Its Determination by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Yoshikatsu TAKAZAWA, Yasuyuki SHIBATA and Masatoshi MORITA

National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received December 17, 2002]

Summary

Up to now, toxaphene has not been registered in Japan as agricultural chemicals. The chemical is one of persistent organic pollutants (POPs), therefore, there is a trend of internationally controlling. In this paper, information on persistency of toxaphene and global polluted situations were arranged. Determination by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was also described. The composition of toxaphene, which persisted in the environment, was remarkably different from original technical toxaphene with the passage of time. For example, the main pathway of decomposition in soil was reductive dechlorination. Specific congeners in human milk were B8-1413 and B9-1679. It was thought that the congeners had strong persistency due to a stable bornane skeleton having no strain in six-membered ring. Problems in GC-MS were as follows. Toxaphene was thermally much less stable; electron impact ionization caused complex fragmentation; and each congener varied extremely in the relative response factor using negative ion chemical ionization. In the future, the establishment of analytical system having the advantage of accuracy and of precision requires selective separation of enantiomers and synthesis of standard substances.

Key words: toxaphene, POPs, GC-MS

1. はじめに

トキサフェンは塩素化ボルナン, 塩素化ボルネン, 塩素化カンフェンなど複数の成分から構成される化学物質であり, 主要成分は6塩素化から10塩素化までのボルナンおよびボルネンと言われている¹⁻⁶⁾。各成分に含まれる異性体数も極めて多く, 塩素化ボルナンにのみ限定して

も理論的には32,768種の異性体が存在する⁷⁾。現在までに工業用トキサフェンを用いて判明されている異性体は670種以上であり⁸⁾, 特に5塩素化から12塩素化までのボルナンは, そのほとんどが確認されている⁹⁾。1945年にアメリカ合衆国のHercules社にてカンフェンの触媒塩素化を行うことにより初めて製造され¹⁰⁾, Hercules 3956[®]などの品名 (Table 1) で本格的な流通が始まる¹⁰⁾

Table 1 Trade names of toxaphene

Trade names ⁸⁹⁾⁻⁹¹⁾						Common names
Allotox	Cristoxo-90	Geniphene	Morox	Synthetic 3956	Toxaspra	Toxaphene
Attac	Dark	Gy-phene	Penphene	Toxadust	Toxon 63	Camphechlor
Chem-Phene	Delicia Fribal	Hercules 3956	Phenacide	Toxadust 10	Vapotone	Chlorinated camphene
Chlor Chem T-590	Estonox	Huileux	Phenatox	Toxakil		Octachlorocamphene
Chlorter	Fasco Terpene	Melipax	Strobane-T	Toxyphen		Polychlorocamphene

と急速に全世界へ普及した。当時の主な用途は、池や湖に棲息し生態系を乱す恐れのある外来魚の駆除あるいは綿花や大豆など農作物に対する害虫防除¹¹⁻¹³⁾であった。特に農作物への使用は世界各地で行われており、西ドイツやポーランドではキャベツに²⁰⁾、旧ソビエト連邦やハンガリーでは綿花やアルファルファに^{24,25,27)}、メキシコではとうもろこし²⁹⁾に対して使用されていた。また、中央アジアではディーゼル燃料の溶媒中に含まれていたとの報告¹⁶⁾もあることから、Voldner らは、このような一種の代替的な使用が他の国々でもあったのではないかと推測している。

トキサフェンの使用量と生産量について、若干の知見が得られている。1950年から1993年の間で、地球規模でのトキサフェンの使用量は1,330,000トンと見積られ、旧ソビエト連邦では1970年以来100,000トンが使用されたとの報告²⁸⁾がある。エジプトでは1961年に使用禁止となったが1956年から1961年に至るまでに54,000トン⁸¹⁾、メキシコでは1985年に600トン²⁰⁾、五大湖周辺では1970年から1977年まで年間1,000トンの割合で使用されていた¹⁴⁾。Barrie らは世界におけるトキサフェンの生産量を700,000トンと見積り、アメリカ合衆国では1946年から1982年の間に500,000トンが生産された¹⁵⁾と推測している。McConnell らは、1950年から1993年までの詳細な生産量は不明としながらも、世界における生産量は1,300,000トン¹⁶⁾と報告している。このようにトキサフェンは世界で最も汎用された農薬^{15,20)}の一つとなり、特に旧ソビエト連邦、アメリカ合衆国およびエジプトはその使用頻度と散布量が高い地域と思われる。このように汎用されたトキサフェンであるが、その毒性、環境残留性、蓄積性から生態への影響が懸念され始めると^{10,17,18)}、1982年、トキサフェンの大量消費国であったアメリカ合衆国は在庫を除く国内における使用を規制した。これに付随してイギリスやカナダなどの主要工業国でも相次いで使用禁止の措置^{19,20,22)}が執られ、この動きは急速に国際社会へ伝わった。そのため、1980年代前半以降、一部の国々（メキシコ、アルゼンチン）での限定的使用を除いてほとんどの国々で使用されていない。

2001年、残留性有機汚染物質（以下、POPs）に関する国際条約がストックホルムにて採択された。この条約は、POPsの使用や生産、排出を国際的に規制することが目的でありトキサフェンも対象物質に含まれている。これら POPs による汚染実態を国際的に調査することは、化学物質の長距離移動性の解明、発生源の予測および日本国内の汚染レベルを評価する際に有用である。ここでは、POPs のなかでも日本国内での使用実績がないトキサフェンによる環境汚染の実態調査を進める上で、その検討過程を通じて得られた知見を中心に環境中での分解性や地球規模での汚染状況に関する情報を総括した。また、ガスクロマトグラフィー/質量分析法（以下、GC-MS）による定量操作とその際の留意点についても併記した。

Table 2 および 3 に現在までに調査され報告されている環境中のトキサフェンの濃度を示す。各報告におけるデータの濃度単位と表記について、LW は脂肪重量、DW は乾燥重量、WW は湿重量換算の濃度と定義する。

2. 物理化学的性質

トキサフェンは黄色のワックス状固体であり、若干のテルペン臭を伴う。ほとんどの有機溶媒や脂質に溶解するが、脂肪族炭化水素よりも芳香族炭化水素に溶解しやすい傾向³⁰⁾が認められる。脱塩素化はアルカリおよび紫外線の存在下あるいは120℃ 以上の温度条件により進行する³⁰⁾と報告されている。Table 4 にその物理化学的性質をまとめて示す。トキサフェン同族体のオクタノール/水分分配係数（以下、log K_{ow} ）は塩素数との間で最も顕著な相関を示す³⁰⁾ことが知られている。すなわち、これらの諸量は塩素の配位部位や炭素骨格の構造により異性体間で大きく変動する可能性がある。また極めて複雑な組成であることから、工業用トキサフェンの組成は製造元により異なることも十分に予測される。

トキサフェンの生成過程は次の通りである。（1）松の切り株などから α -pinene を抽出する。（2） α -pinene のカンフェンへの異性化反応を行う。（3）紫外線照射によりカンフェンの塩素化を行う。このようにして得ら

Table 2 Total toxaphene in abiotic samples

Group	Location	Year	Concentration	Reference
Air	Arctic	1992	1.6—27 pg/m ³	34
	Lake Baikal	1991	16 pg/m ³	16
	16 States (USA)	1972	8700 ng/m ³ (Max.)	13
	Greenville	1981	9.1 ng/m ³ (Max.)	13
	St. Louis	1981	1.7 ng/m ³ (Max.)	13
	Bridgeman	1981	0.44 ng/m ³ (Max.)	13
	Beaver Island	1981	0.14 ng/m ³ (Max.)	13
	Western North Atlantic Ocean	1973-74	1.6 ng/m ³ (Max.)	13
	Northwest Alabama	1996/Jan	8 pg/m ³	55
		1996/Feb	172—224 pg/m ³	55
		1996/Mar	135 pg/m ³	55
		1996/Apr	58 pg/m ³	55
		1996/May	113 pg/m ³	55
		1996/June	474—611 pg/m ³	55
		1996/July	121—545 pg/m ³	55
		1996/Aug	194 pg/m ³	55
		1996/Sep	284 pg/m ³	55
		1996/Oct	75 pg/m ³	55
	South Carolina	1994-95	190 pg/m ³	51
	Ice Island	1986	25—78 pg/m ³	52
		1987	21—45 pg/m ³	52
	Sable Island	1988-89	23 pg/m ³	53
		1989	47 pg/m ³	53
	Point Petre	1992	1.5—10.0 pg/m ³	47
		1995-97	0.9—10.1 pg/m ³	47
	Egbert	1988-89	ND—580 pg/m ³	48
	Green Bay	1989	27—109 pg/m ³	49
	Lower Lakes	1990	14—65 pg/m ³	49
	Eagle Harbour	1996-97	ND—63 pg/m ³	50
Sediment	Bering Sea	1988	0.0003 μ g/g : WW	35
	Nicaragua	1995	1420 ng/g (Max.) : DW	100
	Mississippi	1987-88	0.07—0.12 μ g/g : WW	36
Surface water	Ambient surface water	1980-82	0.05 μ g/L	13
	Municipal Runoff	1980-82	ND	13
	Lake Baikal	1991	64 pg/L	27
	Lake Michigan	1991-92	0.13 ng/L	99
		1994-96	0.38 ng/L	99
	Lake Superior	1991-92	0.29 ng/L	99
		1994-96	1.12 ng/L	99
	Lake Huron	1991-92	0.16 ng/L	99
		1994-96	0.47 ng/L	99
	Lake Erie	1991-92	0.079 ng/L	99
		1994-96	0.23 ng/L	99
	Lake Ontario	1991-92	0.061 ng/L	99
		1994-96	0.17 ng/L	99
Rain	Southern France	?	53 ng/L (Max.)	13

Table 3 Total toxaphene in biotic samples

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Bird	Arizona	Bald eagle	egg	1977-85	40 ng/g : WW	44
		Laughing gull	whole	1978	ND—3000 ng/g : WW	38
	Texas	Ringed-billed gull	whole	1978	ND—3000 ng/g : WW	38
		Franklin's gull	whole	1978	ND—2000 ng/g : WW	38
		Herring gull	whole	1978	ND	38
		Pied-billed grebe	whole	1978	ND	38
		Forster's tern	whole	1978	1700 ng/g : WW	38
		Great-tailed grackle	whole	1978	ND	38
		Red-winged blackbird	whole	1978	ND	38
		Laughing gull	whole	1979	ND—400 ng/g : WW	38
		?	muscle	1965-88	60—1700 ng/g : WW	45
		Forster's tern (carcass)	?	1978	1700 ng/g : WW	45
	Baltic Sea	Guillemot	egg	1974	13000 ng/g : LW	21
		Guillemot	egg	1976	14000—23000 ng/g : LW	21
		Guillemot	egg	1978	9500 ng/g : LW	21
		Guillemot	egg	1982	8000 ng/g : LW	21
		Guillemot	egg	1987	5200 ng/g : LW	21
		Guillemot	egg	1989	6100—15000 ng/g : LW	21
	Norway	Golden eagle	egg	1991-97	ND—131 ng/g : WW	152
		White-tailed sea eagle	egg	1991-97	ND—243 ng/g : WW	152
		Osprey	egg	1991-97	144—616 ng/g : WW	152
		Merlin	egg	1991-97	ND	152
		Gyr Falcon	egg	1991-97	ND—21 ng/g : WW	152
		Goshawk	egg	1991-97	ND—136 ng/g : WW	152
		Peregrine falcon	egg	1991-97	ND—32 ng/g : WW	152
		Sparrow hawk	egg	1991-97	48—64 ng/g : WW	152
	Trischen	Seabird	egg	1981	57 ng/g : WW	46
		Seabird	egg	1989	23 ng/g : WW	46
		Seabird	egg	1997	9 ng/g : WW	46
		Seabird	egg	1981	420 ng/g : LW	46
		Seabird	egg	1989	231 ng/g : LW	46
		Seabird	egg	1997	77 ng/g : LW	46
Fish	Arctic Ocean	Arctic cod	muscle	1986-89	50 ng/g (Max.) : WW	37
		Glacial eelpout	liver	1986-89	50 ng/g (Max.) : WW	37
		Arctic char	whole	1986-89	150 ng/g (Max.) : WW	37
		Inconnu	muscle	1984	24 ng/g : WW	62
		Pacific Herring	muscle	1984	74 ng/g : WW	62
		Arctic cod	muscle	1984	23 ng/g : WW	62
		Arctic cod	liver	1989	540 ng/g : LW	63
	Greenland	Arctic cod	liver	1994-95	ND	61
		Shorthorn sculpin	liver	1994-95	ND	61
		Arctic char	muscle	1994-95	13 ng/g : WW	61
		Atlantic salmon	whole	1979	300 ng/g : WW	65
	Resolute Bay	Arctic cod	muscle	1984	14 ng/g : WW	62
	Pangnirtung	Arctic cod	muscle	1984	46 ng/g : WW	62
	Frobisher Bay	Greenland cod	whole	1984	6 ng/g : WW	62
	Victoria Island	Greenland cod	muscle	1984	< 2 ng/g : WW	62
	Georgia	Antarctic cod	liver	1977	220 ng/g : WW	26
		Antarctic cod	liver	1977	680 ng/g : LW	26
		Spotted seatrout	ova	1996	56 ng/g : LW	150
		Atlantic croaker	ova	1996	69 ng/g : LW	150
		Southern flounder	liver	1996	130 ng/g : LW	150

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Fish	Georgia	Red drum	liver	1996	20 ng/g : LW	150
	Caspian Sea	Sturgeon	spawn	1978-79	304 ng/g : WW	26
		Sturgeon	spawn	1978-79	1625 ng/g : LW	26
	Drachensee	Arctic char	spawn	1978	17 ng/g : WW	26
		Arctic char	spawn	1978	125 ng/g : LW	26
	Alaska	Atlantic salmon	spawn	1979	41 ng/g : WW	26
		Atlantic salmon	spawn	1979	285 ng/g : LW	26
	Galway	Atlantic salmon	spawn	1979	260 ng/g : WW	26
		Atlantic salmon	spawn	1979	3500 ng/g : LW	26
	Ireland	Hake	liver	?	900 ng/g : WW	58
	North Sea	Twaite shad	liver	1990-92	20 ng/g : WW	30
		Atlantic cod	liver	1990-92	600 ng/g (Max.) : WW	30
		Dab	liver	1990-92	10 ng/g (Max.) : WW	30
		Cod	liver	1990	140 ng/g : WW	30
		Cod	liver	1991	580 ng/g : WW	30
		Cod	liver	1992	65 ng/g : WW	30
		Haddock	liver	1990-92	430 ng/g (Max.) : WW	30
		Hake	liver	1990-92	1300 ng/g (Max.) : WW	30
		Spurdog	liver	1990-92	200 ng/g : WW	30
		Twaite shad	fillet	?	20 ng/g : LW	58
		Atlantic cod	liver	?	300 ng/g : WW	58
	Southern North Sea	Herring	muscle	1989	400 ng/g : LW	66
		Cod	liver	1989	400 ng/g : LW	66
	Central North Sea	Cod	liver	1989	600 ng/g : LW	66
	Northern North Sea	Cod	liver	1989	1000 ng/g : LW	66
	German Bight	Plaice	liver	1989	200 ng/g : LW	66
	Teno River	Atlantic salmon	muscle	1988	2870 ng/g : LW	63
		Atlantic salmon	muscle	1990	890 ng/g : LW	63
	Simo River	Atlantic salmon	muscle	1988	2580 ng/g : LW	63
		Atlantic salmon	muscle	1989	1370 ng/g : LW	63
		Atlantic salmon	muscle	1991	910 ng/g : LW	63
	Bothnian Sea	Atlantic salmon	muscle	1988	2010 ng/g : LW	63
		Trout	muscle	1990-91	520 ng/g : LW	63
	Bothnian Bay	Trout	muscle	1990-91	1130 ng/g : LW	63
	Baltic Sea	Atlantic salmon	muscle	1988	780 ng/g : LW	63
		Cod	liver	1988	640 ng/g : LW	63
		Herring	muscle	1978	13000 ng/g : LW	71
		Salmon	muscle	?	16.2 ng/g : WW	142
		Salmon	muscle	?	152 ng/g : LW	142
		Herring	oil	1989	7000 ng/g : LW	66
	Lake Saimaa	Atlantic salmon	muscle	1988	7000 ng/g : LW	63
	Kokkola	Trout	muscle	1991	1520 ng/g : LW	63
	Texas	Blue catfish	whole	1978	9700—31500 ng/g : WW	38
		Gizzard shad	whole	1978	11200—29600 ng/g : WW	38
		Sea catfish	whole	1978	ND—400 ng/g : WW	38
		Spotted seatrout	whole	1978	ND	38
		Blue catfish	whole	1979	19500—24800 ng/g : WW	38
		Gizzard shad	whole	1979	5400 ng/g : WW	38
		Channel catfish	whole	1979	800—19500 ng/g : WW	38
		Striped mullet	whole	1979	4400 ng/g : WW	38
	Skagerrak	Herring	fillet	?	40 ng/g : WW	58
		Plaice	muscle	1989	100 ng/g : LW	66

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Fish	Bering Sea	Walleye pollock	whole	1988	13 ng/g : WW	35
	Germany	Atlantic cod	liver oil	1993	2450—2730 ng/g : LW	64
	Norway	Atlantic salmon	oil	1993	540—1100 ng/g : LW	64
	Bermudas	Sixgill shark	whole	1981	870 ng/g : LW	153
		Oilfish	whole	1981	475 ng/g : LW	153
		Black grouper	whole	1982	160 ng/g : LW	153
	Gulf of Mexico	Blacktip shark	whole	1995	ND	153
	Gulf Stream	Menhaden	whole	1997	12—25 ng/g : LW	153
	North Pacific Ocean	Halibut	muscle	97-2001	3—10 ng/g : LW	154
		Halibut	liver	97-2001	40 ng/g : LW	154
		Cod	liver	97-2001	11—105 ng/g : LW	154
		Sand dad	liver	97-2001	9 ng/g : LW	154
	Baffin Island	Whitefish	muscle	1995	890 ng/g : WW	138
		Lake trout	muscle	1995	2700 ng/g : WW	138
	Yukon	King salmon	ova	1995	73—85 ng/g : WW	107
		King salmon	flesh	1995	60—143 ng/g : WW	107
		Trout	flesh	1995	206—219 ng/g : WW	107
		Trout	liver	1995	243 ng/g : WW	107
		Whitefish	flesh	1995	40 ng/g : WW	107
		Ooligan	whole	1995	155 ng/g : WW	107
		Halibut	flesh	1995	42 ng/g : WW	107
	Gulf of St. Lawrence	Herring	muscle	1979	1000 ng/g : WW	60
		Herring	muscle	1979	12000 ng/g : LW	60
		Atlantic cod	liver	1979	1100 ng/g : WW	60
		Atlantic cod	liver	1979	2400 ng/g : LW	60
	Halifax	Herring	muscle	1979	400 ng/g : WW	60
		Herring	muscle	1979	4400 ng/g : LW	60
	Labrador Sea	Atlantic salmon	whole	1979	84 ng/g : WW	65
	Siskiwit Lake	Lake trout	whole	1983	11000 ng/g : LW	54
		Whitefish	whole	1983	7000 ng/g : LW	54
		Lake trout	whole	1986	290 ng/g : WW	6
		Whitefish	whole	1986	220 ng/g : WW	6
		Bay carp	whole	1986	510 ng/g : WW	6
	Lake Baikal	Omul	whole	1991	930—1300 ng/g : LW	27
		Sculpin	whole	1991	1600—2100 ng/g : LW	27
	Lake Tahoe	Lake trout	muscle	1993-94	154 ng/g : WW	82
	Mississippi	Bowfin	whole	1987-88	300—8600 ng/g : WW	36
		Common carp	whole	1987-88	500—6200 ng/g : WW	36
		Mosquitofish	whole	1987-88	250 ng/g : WW	36
		Smallmouth buffalo	whole	1987-88	800—15000 ng/g : WW	36
		Spotted gar	whole	1987-88	2700 ng/g : WW	36
		Atlantic cod	liver	?	270—780 ng/g : LW	39
	North Atlantic Ocean	Raw fish	oil	?	370—560 ng/g : LW	39
		Refined fish	oil	?	97 ng/g (Max.) : LW	39
		Grenadier	whole	1992	235—450 ng/g : LW	153
		Halibut	whole	1994	280 ng/g : LW	153
		Halibut	whole	1998	215 ng/g : LW	153
	Nationwide (USA)	Freshwater fish	whole	1976-77	340 ng/g : WW	40
		Freshwater fish	whole	1978-79	280 ng/g : WW	40
		Freshwater fish	whole	1980-81	280 ng/g : WW	40
		Freshwater fish	whole	1984	140 ng/g : WW	40
	Lake 625 ELA	Burbot	liver	1985-86	1720 ng/g : LW	72

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Fish	Lake Winnipeg	Burbot	liver	1985-86	810 ng/g : LW	72
	Trout Lake	Burbot	liver	1985-86	2340 ng/g : LW	72
	South Indian Lake	Burbot	liver	1985-86	1470 ng/g : LW	72
	Ft. Simpson	Burbot	liver	1985-86	1130 ng/g : LW	72
	Ft. G. Hope	Burbot	liver	1985-86	1570 ng/g : LW	72
	Arctic Red River	Burbot	liver	1985-86	1700 ng/g : LW	72
	Peel River	Burbot	liver	1985-86	930 ng/g : LW	72
	W. Davies Strait	Arctic char	whole	1985	157 ng/g : WW	73
	Laberge Lake	Burbot	liver	1990-92	2810 ng/g : WW	74
		Whitefish	muscle	1990-92	40 ng/g : WW	74
		Lake trout	muscle	1990-92	657 ng/g : WW	74
	Kluane Lake	Burbot	liver	1990-92	54000 ng/g : WW	74
	Watson Lake	Whitefish	muscle	1990-92	< 10 ng/g : WW	74
		Lake trout	muscle	1990-92	< 10 ng/g : WW	74
	Western Scheldt	Flounder	muscle	1989	< 150 ng/g : LW	66
	River Rhine	Eel	muscle	1989	300 ng/g : LW	66
	Hollands Diep	Eel	muscle	1989	300 ng/g : LW	66
	Meuse	Eel	muscle	1989	300 ng/g : LW	66
	Yssel Lake	Eel	muscle	1989	90 ng/g : LW	66
	Lake Xolotlan	Guapote	muscle	1991	51 ng/g : WW	75
		Tilapia	muscle	1991	40 ng/g : WW	75
	Lake Michigan	Lake trout	belly	1982	4300 ng/g : WW	76
		Lake trout	whole	1982	5000 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1982	27000 ng/g : LW	77
		Lake trout	whole	1992-94	1500 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1992-94	7600 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	740 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	10000 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	59 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	1100 ng/g : LW	77
		Lake trout	whole	1985	2800—6800 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1993	2000—4100 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1982	6900 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1992	2600 ng/g : LW	146
	Lake Superior	Lake trout	whole	1982	4900 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1982	28000 ng/g : LW	77
		Lake trout	whole	1992-94	6700 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1992-94	35000 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	410 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	10000 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	160 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	3100 ng/g : LW	77
		Bloater	muscle	1994	840—1360 ng/g : WW	101
		Smelt	muscle	1994	99—210 ng/g : WW	101
		Herring	muscle	1994	560—720 ng/g : WW	101
		Lake trout	muscle	1994	250—540 ng/g : WW	101
		Lake trout	whole	1980?	1926 ng/g : WW	144
		Herring	whole	1980?	1024 ng/g : WW	144
		Sculpin	whole	1980?	546 ng/g : WW	144
		Smelt	whole	1980?	291 ng/g : WW	144
		Sculpin	whole	1993	225 ng/g : DW	99
		Sculpin	whole	1994	260—460 ng/g : WW	101

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Fish	Lake Superior	Lake trout	whole	1993	2373 ng/g : DW	99
		Lake trout	whole	1977	7200 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1982	7000 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1984	9700 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1988	5500 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1992	6400–6800 ng/g : LW	146
	Lake Huron	Lake trout	whole	1980?	365 ng/g : WW	144
		Sculpin	whole	1980?	312 ng/g : WW	144
		Smelt	whole	1980?	119 ng/g : WW	144
		Alewife	whole	1980?	139 ng/g : WW	144
		Lake trout	whole	1982	4800 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1992	1900 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1982	5200 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1982	30000 ng/g : LW	77
		Lake trout	whole	1992-94	2400 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1992-94	13000 ng/g : LW	77
	Lake Erie	Lake trout	whole	1980?	81 ng/g : WW	144
		Smelt	whole	1980?	16 ng/g : WW	144
		Alewife	whole	1980?	139 ng/g : WW	144
		Walleye	whole	1982	250 ng/g : WW	77
		Walleye	whole	1982	2200 ng/g : LW	77
		Walleye	whole	1992-94	130 ng/g : WW	77
		Walleye	whole	1992-94	1400 ng/g : LW	77
	Lake Ontario	Lake trout	whole	1980?	639 ng/g : WW	144
		Sculpin	whole	1980?	245 ng/g : WW	144
		Smelt	whole	1980?	66 ng/g : WW	144
		Alewife	whole	1980?	49 ng/g : WW	144
		Lake trout	whole	1982	3600 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1992	730 ng/g : LW	146
		Lake trout	whole	1982	4500 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1982	24000 ng/g : LW	77
		Lake trout	whole	1992-94	540 ng/g : WW	77
		Lake trout	whole	1992-94	2800 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	720 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1982	11000 ng/g : LW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	67 ng/g : WW	77
		Rainbow smelt	whole	1992-94	1100 ng/g : LW	77
	Lake Nipigon	Lake trout	whole	1980?	1009 ng/g : WW	144
	Lake Simcoe	Lake trout	whole	1980?	134 ng/g : WW	144
	Lake Opeongo	Lake trout	whole	1980?	89 ng/g : WW	144
Fumee Lake	Smallmouth bass (0–20 cm)	Smallmouth bass (0–20 cm)	whole	1994	93–184 ng/g : WW	143
		Smallmouth bass (20–30 cm)	whole	1994	231–274 ng/g : WW	143
		Smallmouth bass (30 < cm)	whole	1994	246–367 ng/g : WW	143
	Lake Carigellen	Pike	spawn	1979	30 ng/g : WW	26
		Pike	spawn	1979	240 ng/g : LW	26
	Peanut Lake	Rainbow trout	muscle	1993	8 ng/g : WW	57
		Rainbow trout	muscle	1993	710 ng/g : LW	57
	Chatwin Lake	Rainbow trout	muscle	1993	68 ng/g : WW	57
		Rainbow trout	muscle	1993	1040 ng/g : LW	57
	Slave River	Walleye	whole	1990	7–137 ng/g : WW	148
		Walleye	whole	1991	1–19 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1989	44–189 ng/g : WW	148

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Fish	Slave River	Burbot	liver	1991	90—1057 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1991-92	137—1887 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1992-93	61—374 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1993-94	283—703 ng/g : WW	148
	Leland Lake	Walleye	whole	1990	0.6—90 ng/g : WW	148
		Walleye	whole	1991	1—14 ng/g : WW	148
	Alexie Lake	Burbot	liver	1991	15—112 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1991-92	34—91 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1992-93	26—49 ng/g : WW	148
		Burbot	liver	1993-94	34—91 ng/g : WW	148
		Arctic char	muscle	1994-95	13 ng/g : WW	149
Reptile	Mississippi	Cottonmouth	whole	1987-88	1300 ng/g (Max.) : WW	36
		Water snake	whole	1987-88	27000 ng/g (Max.) : WW	36
Invertebrate	Bering Sea	Crustacean	whole	1988	1—2 ng/g : WW	35
	Canadian Arctic	Zooplankton	whole	1986	24 ng/g : LW	59
		Zooplankton	whole	1987	160 ng/g : LW	59
		Benthic amphipod	whole	1986	1500 ng/g : LW	59
		Benthic amphipod	whole	1987	8300 ng/g : LW	59
	Arctic Ocean	Amphipod	whole	1986-89	16500 ng/g (Max.) : LW	37
	Georges Bank	Scallop	muscle	1979	ND	60
	Greenland	Blue mussel	muscle	1994-95	ND	61
	North Pacific Ocean	Blue mussel	muscle	97-2001	11 ng/g : LW	154
	Lake Michigan	Phytoplankton	whole	1994-95	51.3 ng/g : DW	99
		Zooplankton	whole	1994-95	243 ng/g : DW	99
		Mysis	whole	1994-95	92.4 ng/g : DW	99
		Diporeia	whole	1994-95	411 ng/g : DW	99
		Bythotrephes	whole	1994-95	162 ng/g : DW	99
	Lake Superior	Diporeia	whole	1980?	197 ng/g : WW	144
		Mysis	whole	1980?	91 ng/g : WW	144
		Mysis	whole	1994	ND—< 50 ng/g : WW	101
		Amphipod	whole	1994	100 ng/g : WW	101
		Limnocalanus	whole	1994	ND—180 ng/g : WW	101
		Plankton	whole	1980?	62 ng/g : WW	144
	Lake Huron	Diporeia	whole	1980?	131 ng/g : WW	144
		Mysis	whole	1980?	20 ng/g : WW	144
		Plankton	whole	1980?	15 ng/g : WW	144
	Lake Erie	Diporeia	whole	1980?	29 ng/g : WW	144
		Plankton	whole	1980?	< 15 ng/g : WW	144
	Lake Ontario	Diporeia	whole	1980?	90 ng/g : WW	144
		Mysis	whole	1980?	34 ng/g : WW	144
		Plankton	whole	1980?	21 ng/g : WW	144
Mammal	Arctic Ocean	Beluga	blubber	1986-89	1400—8100 ng/g : WW	37
		Narwhal	blubber	1986-89	2400—9200 ng/g : WW	37
		Ringed seal	blubber	1986-89	480 ng/g (Max.) : WW	37
	Baltic Sea	Grey seal	blubber	1974-77	11000 ng/g : LW	71
		Harbor seal	blubber	1988	1500 ng/g : LW	43
	Lake Baikal	Baikal seal	blubber	1991	2200—2300 ng/g : LW	27
	North Sea	White-beaked dolphin	blubber	?	19000 ng/g : WW	58
		Harbor porpoise	blubber	1990	6800 ng/g : WW	30
	Mississippi	Ruccon	blubber	1988	20 ng/g : WW	41
	Beaufort Sea	Beluga (m)	blubber	1983-87	3830 ng/g : WW	67
		Beluga (f)	blubber	1983-87	1380 ng/g : WW	67

Table 3 continued

Group	Location	Species	Tissue	Year	Concentration	Reference
Mammal	Jones Sound	Beluga (m)	blubber	1984	4250 ng/g : WW	67
		Beluga (f)	blubber	1984	3740 ng/g : WW	67
	Hudson Bay	Beluga (m)	blubber	1986	5100 ng/g : WW	67
		Beluga (f)	blubber	1986	1770 ng/g : WW	67
	Cumberland Sound	Beluga (m)	blubber	1983	5780 ng/g : WW	67
		Beluga (f)	blubber	1983	1770 ng/g : WW	67
	St. Lawrence River	Beluga (m)	blubber	1987-90	2410—45600 ng/g : WW	147
		Beluga (f)	blubber	1987-90	2271—3240 ng/g : WW	147
	Baffin bay	Narwhal (m)	blubber	1982-83	9160 ng/g : WW	68
		Narwhal (f)	blubber	1982-83	2440 ng/g : WW	68
	Baffin Island	Narwhal	blubber	1995	18070 ng/g : WW	138
	Alaska	Beluga (Fetus)	blubber	1992	3710 ng/g : LW	69
		Beluga (Mother)	blubber	1992	3200 ng/g : LW	69
		Beluga (f)	blubber	1992	2380—3540 ng/g : LW	69
		Beluga (m)	blubber	1992	4060—15940 ng/g : LW	69
	Bering Sea	Walrus	blubber	1981-84	< 100 ng/g : WW	70
	Skagerrak	Harbor seal	blubber	1988	350 ng/g : LW	43
	Greenland	Ringed seal	blubber	1994-95	260 ng/g : WW	61
	Caspian Sea	Seal (m)	blubber	1993	8.3 ng/g : WW	64
	Newfoundland	Long-finned pilot whale (m)	blubber	1980-82	4300—14700 ng/g : WW	42
		Long-finned pilot whale (f)	blubber	1980-82	500—11800 ng/g : WW	42
		White-beaked dolphin (m)	blubber	1980-82	13000—87000 ng/g : WW	42
		White-beaked dolphin (f)	blubber	1980-82	9600—39700 ng/g : WW	42
	Sweden	Harbor seal (m)	blubber	1988	400 ng/g : WW	43
		Harbor seal (Juvenile)	blubber	1988	300—1500 ng/g : WW	43
		Grey seal (m)	blubber	1988	1900 ng/g : WW	43
		Grey seal (f)	blubber	1988	3100—10000 ng/g : WW	43
		Ringed seal	blubber	1988	3100 ng/g : WW	43
Human	Sweden		milk	1978-79	100 ng/g : LW	112
	Canada		milk	1992	6.03 ng/g : LW	113
			milk	1986	12.1 ng/g : LW	113
	Nicaragua		milk	?	34 ng/g : WW	58
	GL Basin		milk	1992	7.28 ng/g : LW	113
	Keewatin		milk	1997	67.7 ng/g : LW	113

Table 4 Physicochemical property of toxaphene

CAS No.	Average Empirical formula	Melting point K	Water solubility ⁸¹⁾ mg/L	Vapor pressure ⁸³⁾ Pa × 10 ⁴	Henry's constant ⁸³⁾ Pa m ³ /mol	Octanol-water partition coefficient ⁸⁴⁾ (K_{ow}) log K_{ow}
8001-35-2	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈	338-363	0.4 (298K)	8.92 (293K)	0.61 (293K)	5.5

れた塩素化カンフェンは重量換算で67%から69%の塩素を含有する²⁾。ここで、Fig. 1 にトキサフェンの主要成分であるボルナンの炭素骨格を示す。これによると塩素化ボルナンの理論的な異性体の総数は、C₁₀H_{18-x}Cl_x (X = 1-18) より32,768種⁷⁾と計算されるが、ボルナンは橋頭構造であるため実際には4-位の炭素原子に塩素原子は

配位しないであろう。Hainzl らは、工業用トキサフェンに1 塩素化ボルナンと2 塩素化ボルナンは存在しないことや、立体障害を考慮すると光学異性体を含めた塩素化ボルナンの異性体総数は4,096種⁷⁰⁾と推定した。そこで、トキサフェンの分析値の比較検討を容易に行うために、規則的命名や主要異性体の通称が発案された。例えば、

Fig. 1 Bornane skelton

Parlar らはトキサフェン混合物からの単離と同定（無極性、または5%フェニル-95%ジメチルポリシロキサン相当のカラムに対する溶出順序に対応）に基づき、17種の塩素化ボルナンと5種の塩素化カンフェンについて Parlar Numbers⁸⁰を付与している。一方、Wester らの命名法⁸¹は Fig. 1 における「2-位炭素原子から6-位炭素原子」と「8-位炭素原子から10-位炭素原子」を2つのグループに大別し、各炭素原子に配位する塩素原子数の組み合わせで命名を行っているため、その構造が容易に理解できる利点がある。また Andrews と Vetter の命名法（以下、AV code）⁸⁰も文献等で頻繁に見受けられる。Table 5 に IUPAC 命名法とその通称をまとめる。なお、本誌における説明では便宜上 AV code を採用した。

3. 残留性

世界保健機関（以下、WHO）の報告では、粘土質の土壌におけるトキサフェンの半減期は含水条件で179日、乾燥条件で705日である⁸²。一方、Jensen は土壌中での半減期として嫌気性条件で6週間、好気性条件で10年⁸⁰と提示している。半減期は土性、土壌吸着平衡定数や $\log K_{ow}$ など諸条件の兼ね合いで得られるため、単純な比較はできないかもしれないが、この値は DDT, Dieldrin, γ -HCH といった他の有機塩素化合物（以下、OCs）よりも小さな値であり、OCs としては比較的分解されやすいことが示唆される。トキサフェンの分解は、紫外線や太陽光を含めた光分解に加えて、生物分解などを経由して進行するものと推測されるが、いずれにしても最終的には難分解性の残留物が生成するであろう。実際、嫌気性条件下での検討⁸⁰では、土壌中の塩素化ボルナンの主要な反応過程として還元脱塩素化を経由して塩素原子が

逐次に脱離することが確認されており、その脱塩素化速度は高塩素化ボルナンほど速く、結果的に2種の安定な6塩素化ボルナン（2-*exo*, 5-*endo*, 6-*exo*, 8,9,10-Hexachlorobornane および2-*endo*, 5-*endo*, 6-*exo*, 8,9,10-Hexachlorobornane）へ変化したと報告されている。脱塩素化速度に関するこのオーダーは、嫌気性下水スラッジ中の工業用トキサフェンでも同様に確認⁸⁰されており、特に6員環炭素において2つの塩素原子が同一の炭素原子に置換した構造をもつ、いわゆる *gem*-塩素置換体が最も迅速に分解された。また、その分解過程は還元脱塩素化経路であり、難分解性生成物として B6-923 や B7-1001 を生成した。

その一方で、水中のトキサフェンは極めて安定との報告がある。実際には pH や水温分布以外に鉛直分布、層密度、滞留などの諸因子と流入や流出等の外部因子が相互に影響すると思われるが、実験室内での検討では水温 25℃, pH 5~8, 酸素含有量などの条件を設定することで、トキサフェンは5年間以上残留した¹³との報告があり、同様の知見は Jensen からでも得られている⁸⁰。生物相における残留性では、Fisk らが Rainbow trout 中の B7-1001, B8-1413 および B9-1679 の3種異性体を測定し、その半減期をそれぞれ32日、43日、42日⁸⁰と見積った。このようにトキサフェンは存在する環境によってその分解速度や蓄積、代謝挙動が異なることから、各環境媒体に特有な異性体が長期間残留するものと考えられる。Miskimmin らは、30年前にトキサフェンを散布した湖の堆積物コアとそこに棲息する Rainbow trout を調査し⁸³、異性体情報に基づいた汚染源の解明を行っている。彼らは、堆積物コア試料から高濃度の塩素化ボルナンを、表層試料から6塩素化および7塩素化ボルナンを、Rainbow trout から堆積物コアと同様の塩素化ボルナンのクロマトパターンを見出したことから、環境中で脱塩素化した生成物が環境中へ再分配することにより生物濃縮を引き起こすものと推定した。これに関連して湖の堆積物コアを調査した報告の中で、Pearson らは、五大湖の汚染源が基本的には大気由来であり、堆積物コア中でトキサフェンが非常に遅い速度で分解している¹⁰²ことを明らかにした。この堆積物中での分解は、Vetter らも調査¹⁰⁰している。彼らは Hanson 湖より採取した堆積物コア中のトキサフェン残留物の組成を調査した結果、主要な異性体は B6-923 と B7-1001 であることを究明した。さらにこれら異性体は高塩素化体の代謝物であるとして、還元脱塩素化が Hanson 湖堆積物中の主要な微生物分解経路であると結論付けている。

水や大気などの非生物相における最も主要な分解経路は、光分解であることが Parlar らにより指摘¹⁰⁰されている。Parlar らはトキサフェンの光分解について、6員環炭素原子の2-位炭素原子、3-位炭素原子、5-位炭素原

Table 5 IUPAC names and other common names of individual toxaphene congeners

IUPAC names	Parlar <i>et al.</i> ⁸⁵⁾	Andrews and Vetter ⁸⁶⁾	Wester <i>et al.</i> ⁸⁷⁾	Nikiforov <i>et al.</i> ⁸⁸⁾
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> ,8,9,10-hexachlorobornane		B6-913	B[21001]-(111)	HxCB-3156
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10-hexachlorobornane		B6-923	B[21002]-(111)	HxCB-3124
2,2,5,5,9,10,10-heptachlorobornane	21	B7-499	B[30030]-(012)	HpCB-6533
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10-heptachlorobornane	32	B7-515	B[30012]-(111)	HpCB-6452
2,2,5- <i>exo</i> ,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-560	B[30020]-(112)	HpCB-6293
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10-heptachlorobornane		B7-1001	B[12012]-(111)	HpCB-4916
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,10,10-heptachlorobornane		B7-1026	B[12022]-(102)	HpCB-4785
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1059	B[12002]-(112)	HpCB-4661
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1450	B[21020]-(112)	HpCB-3221
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,9,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1453	B[21020]-(022)	HpCB-3207
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> ,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1462	B[21001]-(112)	HpCB-3157
2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1572	B[11022]-(012)	HpCB-5285
2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1584	B[22010]-(112)	HpCB-2837
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1592	B[12022]-(012)	HpCB-4773
2- <i>exo</i> ,5,5,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1712	B[20030]-(112)	HpCB-2453
2- <i>exo</i> ,5,5,9,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1715	B[20030]-(022)	HpCB-2439
2,2,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10-octachlorobornane	39	B8-531	B[32012]-(111)	OCB-6964
2,2,5,5,6- <i>endo</i> ,8,9,10-octachlorobornane		B8-763	B[30031]-(111)	OCB-6612
2,2,5,5,8,9,10,10-octachlorobornane	51	B8-786	B[30030]-(112)	OCB-6549
2,2,5,5,9,9,10,10-octachlorobornane	38	B8-789	B[30030]-(022)	OCB-6535
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,9,10-octachlorobornane	42a	B8-806	B[30012]-(211)	OCB-6460
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10-octachlorobornane	42b	B8-809	B[30012]-(121)	OCB-6454
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-810	B[30012]-(112)	OCB-6453
2- <i>endo</i> ,3,3,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,9,10,10-octachlorobornane		B8-1058	B[13022]-(012)	OCB-5797
2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-1252	B[11022]-(112)	OCB-5301
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,10,10-octachlorobornane	26	B8-1413	B[12012]-(202)	OCB-4921
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-octachlorobornane	40	B8-1414	B[12012]-(112)	OCB-4917
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-1440	B[12022]-(112)	OCB-4789
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-octachlorobornane	41	B8-1945	B[21020]-(122)	OCB-3223
2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> ,5,5,8,8,10,10-octachlorobornane		B8-2075	B[22030]-(202)	OCB-2969
2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> ,5,5,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-2078	B[22030]-(112)	OCB-2965
2- <i>exo</i> ,5,5,8,9,9,10,10-octachlorobornane	44	B8-2229	B[20030]-(122)	OCB-2455
2,2,3- <i>exo</i> ,5,5,8,9,10,10-nonachlorobornane	58	B9-715	B[32030]-(112)	NCB-7061
2,2,3- <i>exo</i> ,5,5,9,9,10,10-nonachlorobornane		B9-718	B[32030]-(022)	NCB-7047
2,2,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10-nonachlorobornane		B9-742	B[32012]-(121)	NCB-6966
2,2,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-nonachlorobornane		B9-743	B[32012]-(112)	NCB-6965
2,2,5,5,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10-nonachlorobornane		B9-1011	B[30032]-(121)	NCB-6582
2,2,5,5,8,9,9,10,10-nonachlorobornane	62	B9-1025	B[30030]-(122)	NCB-6551
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,9,10,10-octachlorobornane	56	B9-1046	B[30012]-(212)	NCB-6461
2,2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-octachlorobornane	59	B9-1049	B[30012]-(122)	NCB-6455
2- <i>exo</i> ,3,3,5- <i>exo</i> ,6- <i>endo</i> ,8,9,10,10-nonachlorobornane		B9-2006	B[13022]-(112)	NCB-5813
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,9,10,10-nonachlorobornane	50	B9-1679	B[12012]-(212)	NCB-4925
2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-nonachlorobornane		B9-2200	B[12012]-(122)	NCB-4919
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,9,10,10-nonachlorobornane	63	B9-2206	B[21022]-(212)	NCB-3261
2,2,3- <i>exo</i> ,5,5,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-831	B[32030]-(122)	DCB-7063
2,2,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-860	B[32012]-(122)	DCB-6967
2,2,5,5,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-decachlorobornane	69	B10-1110	B[30032]-(122)	DCB-6583
2- <i>endo</i> ,3,3,5- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> ,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-1361	B[13011]-(122)	DCB-5975
2- <i>exo</i> ,3,3,5- <i>exo</i> ,6- <i>endo</i> ,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-1993	B[23021]-(122)	DCB-3799
2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10-hexachloroborn-2-ene			E[10012]-(111)	

Table 5 continued

IUPAC names	Parlar <i>et al.</i> ⁸⁵⁾	Andrews and Vetter ⁸⁶⁾	Wester <i>et al.</i> ⁸⁷⁾	Nikiforov <i>et al.</i> ⁸⁸⁾
3,6,6,8,9,10-hexachloroborn-2-ene			E[01003]-(111)	
3,5- <i>exo</i> ,6,6,8,9,10-heptachloroborn-2-ene			E[01023]-(111)	
2,3,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,9,10,10-heptachloroborn-2-ene			E[11022]-(012)	
2,3,5- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-octachloroborn-2-ene			E[11022]-(112)	
2,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,9,10,10-octachloroborn-2-ene			E[10012]-(122)	
2,3,5,8,9,10-hexachloroborn-2,5-diene			D[11010]-(111)	
2,2,3- <i>exo</i> ,8,9,10-hexachlorocamphene	11		C[032001]-(11)	
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,8,8,9,10-hexachlorocamphene	12		C[021001]-(21)	
2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,7,8,9,10-hexachlorocamphene	15		C[021011]-(11)	
2,2,3- <i>exo</i> ,8,8,9,10-heptachlorocamphene	25		C[032001]-(21)	
2,2,3- <i>exo</i> ,8,8,9,9,10-octachlorocamphene	31		C[032001]-(22)	
2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,9,10,10-heptachlorodihydrocamphene			DC[022020]-(112)	

子、6-位炭素原子にそれぞれ1個の塩素原子を配位し、なおかつ、各塩素原子の配向性が交互の向きになっている塩素化ボルナンが光に対して極めて安定であると述べている¹⁰⁰⁾。具体的には、2-*endo*、3-*exo*、5-*endo*、6-*exo*に塩素原子が配位したボルナンを指摘していることから、Parlar Numbersを持つ塩素化ボルナンの中では、B8-1413、B8-1414およびB9-1679がこれに該当する。さらにParlarは、*gem*-塩素を持つ異性体が光に対してより反応活性であり、特に2-位炭素原子にジクロロ基が配位している場合にはその傾向が顕著に表れる¹⁰⁰⁾としている。分子モデルより誘導した熱力学データからも類似した考察¹⁰⁰⁾が得られており、塩素原子が配位した際に立体障害がなく6員環にも歪を生じないような異性体が最も安定、すなわち残留性が高いと結論付けられる。

以上のことから、環境中に残留するトキサフェンは生物的または非生物的分解過程により組成変化を起こしていることがわかる。特に脂質中の残留物などでは経年変化を通じての組成変化が顕著に見受けられ、本来の工業用トキサフェンとは異なるクロマトパターンを示す^{2,30)}ことが指摘されている。トキサフェンの移動および拡散は、主に大気や水を介する²⁰⁾と考えられているが、この場合にも組成変化は起こり得る。よって、異性体の組成情報から汚染源を推定する試みは他のOCsよりも困難であると推測される。

4. 代謝

トキサフェンの K_{ow} は100,000以上あることから、生物濃縮が強く懸念される。しかしながら、水生生物に取り込まれたOCsは体外へ排泄される傾向があるため、体内への蓄積は低いものと考えられる。例として、Table 6¹⁰⁰⁾に魚類に対する生物濃縮係数(以下、BCFs)を示

す。Table 6のBCFsは実測値の $\log K_{ow}$ からの計算値であるが、これらの値を各種魚類で測定した生物蓄積係数(以下、BAFs)と比較した場合、BAFsはBCFsの最大70倍と見積られた。Swackhamerらも、Phytoplankton, Zooplankton, Mysis, Bythotrephes, Sculpin, Lake troutについてBAFs⁹⁰⁾を求めており、トキサフェンが食物連鎖中で生物濃縮することを明らかにした。水生生物に対して高い残留性を示す特徴的異性体としては、B8-1413、B8-1414、B8-1945、B8-2229、B9-1679、B9-1025の6種異性体が挙げられる。Kimmelらは、これら6成分が魚油中のトキサフェンの80~85%を占める¹⁰⁶⁾と報告しており、魚および魚油の残留分析の標準法としてこれら異性体の使用を薦めている。その一方でChanらの調査によれば、カナダのYukon州で採取した魚類を用いてB8-1413、B9-1679、B9-1025の3成分を定量したところ、トキサフェン濃度に占める3成分の割合は魚種により特異的であった¹⁰⁷⁾としている。海洋魚については、含有するトキサフェン濃度が魚齢と正の相関にあるとの知見^{114,115)}も報告されている。海洋哺乳類の代謝に関する検討としてはVetterらの報告が挙げられる。Vetterらは3種のSealの脳組織と脂肪に含有される特徴的異性体をキラル固定相により分離し、そのエナンチオマ比を決定した¹⁰⁰⁾。これよりB8-1413はラセミ体であったが、B8-1412、B8-2229およびB9-1025は複数の高次栄養水準生物相中でエナンチオマ的に濃縮されることが確認された。このエナンチオマ的な濃縮は、以前に報告されたCodfishの肝油と魚油試料を用いたAngerhöferらの検討¹¹¹⁾においても指摘されている。B8-2229およびB9-1025はVetterらの報告と同様にエナンチオマ的な濃縮が認められ、さらにB9-1679はラセミ体であることが見出された。海洋哺乳類の代謝ではアッセイ系を利用した調

査も行われている。この調査¹⁰⁰⁾は海洋哺乳類と鳥類の工業用トキサフェンに対する代謝能を肝ミクロソームの *in vitro* アッセイを利用して測定している。その結果、代謝能のオーダーは Harbour seal > White-beaked dolphin ≡ Laysan albatross > Sperm whale であり、Harbour seal のミクロソームは B7-515 と B9-1025 は代謝するが、B8-1413 と B9-1679 は代謝しないことが示唆された。さらに母乳に関する調査も行われている。カナダの Newsome らは、母乳中で高い割合を占める異性体として B8-1413 と B9-1679 を挙げている¹¹³⁾。1986年から1997年の間で延べ100人分の母乳を分析した結果、両異性体の占める割合は47～86%の範囲であった。

トキサフェンの母子移行を検討した研究⁹⁹⁾は Wade ら

Table 6 BCFs of polychlorinated bornane congeners in aquatic organisms

Congeners	log BCF wet basis	log BCF lipid basis	log K_{ow} ¹⁴⁵⁾
B7-1457	4.50 ^{a)}	5.80 ^{a)}	5.80
	4.63 ^{a)}	5.93 ^{a)}	5.93
	4.68 ^{a)}	6.00 ^{a)}	
	4.81 ^{a)}	6.11 ^{a)}	
B8-1413	5.21 ^{b)}	7.04 ^{b)}	5.98
	5.12 ^{c)}	7.14 ^{c)}	6.11
	5.90 ^{d)}	7.48 ^{d)}	
	6.75 ^{e)}	7.83 ^{e)}	
B8-1414	4.75 ^{a)}	6.04 ^{a)}	6.05
	4.88 ^{a)}	6.18 ^{a)}	6.18
B8-1945	4.75 ^{a)}	6.05 ^{a)}	6.05
	4.88 ^{a)}	6.18 ^{a)}	6.18
B8-2229	5.49 ^{a)}	6.79 ^{a)}	6.79
	5.62 ^{a)}	6.92 ^{a)}	6.92
	4.93 ^{a)}	6.23 ^{a)}	
B9-1679	5.06 ^{a)}	6.36 ^{a)}	
	5.46 ^{b)}	7.30 ^{b)}	6.23
	5.00 ^{c)}	7.00 ^{c)}	6.36
	5.83 ^{d)}	7.40 ^{d)}	
B9-1025	5.81 ^{e)}	7.89 ^{e)}	
	6.42 ^{a)}	7.72 ^{a)}	7.72
	6.54 ^{a)}	7.85 ^{a)}	7.85

a) Fish (lipid: 5 %)

b) Zooplankton (lipid: 1.48 %)

c) Long-nose sucker (lipid: 0.96 %)

d) Lake whitefish (lipid: 2.69 %)

e) Lake trout (lipid: 8.4 %)

により行われた。アラスカ北部の Beluga whale の脂肪試料を分析したところ、雄は雌よりも濃度が高くさらに雄は年齢とともにその濃度が増加する傾向が見られた。一方、雌では年齢とともにその濃度は減少するとともに、胎児中の濃度は母体よりも10%程度高い値を示したことから、胎盤経由での移動および授乳による影響が考えられた。

5. 試料の前処理法

魚類試料における前処理の例⁹⁹⁾を Fig. 2 に示す。このように生物試料の場合には、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPC）、フロリジルカラムクロマトグラフィー（以下、FCC）、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（以下、SCC）を組み合わせた前処理法を基本として、適宜この方法を修飾する場合が一般的である。ここで、FCC における Parlar 異性体（22種）の分画例⁹⁹⁾を Table 7 に示す。トキサフェンの組成を考慮すると、GC-MS 測定時に妨害成分となり得る物質は可能な限り前処理時に分離することが望まれるが、実際には他の OCs と同一画分に溶出する。これら OCs の中で、GC-MS 測定時の質量数と国内における実濃度の点から、最

Fig. 2 Flow scheme of cleanup procedure

も影響を及ぼす物質はクロルデン類（以下、CHLs）とポリ塩化ビフェニル類（以下、PCBs）であろう。現段階では、OCs との定量的な分離を達成させる手法は皆無と思われるが、SCC においては有用な情報が得られている。Krock らは Specht らの OCs 分離法¹⁵⁰⁾を改良し、比較的高濃度のトキサフェンを含有すると思われる Grey Seal の脂肪試料を用いて PCBs と工業用トキサフェンの分離を試みた¹⁵⁶⁾。その結果、第 1 画分としてヘキサン (48mℓ)、第 2 画分としてヘキサン/トルエン混合溶液 (65:35, 50mℓ) を用いることにより、第 2 画分における PCBs 含有量は試料中の総 PCBs 量の 5 % 未満となった。また、この研究において第 2 画分に PCBs が含まれた理由として、彼らは“PCBs とトキサフェンの不十分な分離”に起因するのではなく、“シリカゲル量の不足”を原因に挙げている。すなわち、PCBs や *p,p'*-DDE など多量に含む試料（有機塩素系剤として 1 ~ 5 μg 以上、または試料中の濃度として 250ppb 以上）の場合には、シリカゲル量を増加させるか、SCC への負荷量を減らすことによりこの問題は解決されると結論付けた。van der Valk らも同様な意見であり、SCC を繰り返すことで、PCBs のピーク強度が減少することをクロマトグラムの提示とともに説明している⁶⁶⁾。また、具体的な回収率の表示がされていないが、彼らは魚類試料の前処理において、抽出後に酸化アルミニウム（6 % 含水, 25g）を通過させ、その直後に SCC を用いたことも追記しておく。

6. 定量

トキサフェンの GC-MS 測定には未だ多くの課題が残されている。この物質の定量を複雑にさせる最大の要因はその組成であり、高分解能 GC-MS（以下、HRGC-HRMS）と高性能キャピラリーカラムを用いても、個々の成分の完全な同定は極めて困難である。さらに、現在入手可能なトキサフェンの標準品は、単成分の Native 標準品が 20 種程度である。そのためサロゲート物質および内標準物質として、¹³C ラベル化された PCBs や CHLs を

代用する例^{98,116)}が多い。このような研究背景から、一部の研究者らは工業用トキサフェンから必要とする異性体を単離して実験に供している⁹¹⁾。実際に工業用トキサフェンを GC-MS により測定すると数百以上のピークが観測されるが（Fig. 3）、環境中に残存する異性体は非生物相で 30 ~ 40 種、生物相で 10 種程度に限られており全濃

Table 7 Fractionation of 22 Parlar toxaphene congeners by Florisil column chromatography

Congeners	Percentage of fractionation (%)	
	Fr. 1 (35 ml)	Fr. 2 (38 ml)
	Hexane	15 % DCM/Hexane
Parlar 11	3	97
Parlar 12	0	100
Parlar 15	48	52
Parlar 21	17	83
Parlar 25	0	100
Parlar 26	45	55
Parlar 31	8	92
Parlar 32	1	99
Parlar 38	100	0
Parlar 39	3	97
Parlar 40	0	100
Parlar 41	0	100
Parlar 42	0	100
Parlar 44	0	100
Parlar 50	43	57
Parlar 51	0	100
Parlar 56	13	87
Parlar 58	80	20
Parlar 59	12	88
Parlar 62	6	94
Parlar 63	0	100
Parlar 69	77	23

Florisil: 8 g, 1.2 % deactivated
DCM: Dichloromethane

Fig. 3 Total ion chromatogram of technical toxaphene by HRGC-EI-HRMS in NIES

度では100ppb以下である。よって、各媒体のクロマトグラム中で顕著なピークを示す、所謂、指標異性体を特定することにより、それらの総量をトキサフェン量と定義する方法もひとつの案ではある。例えば、欧州における食品中のトキサフェン分析では、残留性の高い4種の塩素化ボルナンを定量対象物質³⁰⁾として、実際に値を算出している。その一方で、アメリカ合衆国やカナダではトキサフェンは工業用トキサフェンと定義されているため、より多くの異性体を同定する必要がある。そこで、定量用イオンと確認用イオンを各同族体で設定して両者の面積比と保持時間をモニタリングした上で、ある一定の許容範囲内に収まるピークをすべて定量する方法も行われている。ただし、実試料においては先に述べたように組成変化が起きているため、工業用トキサフェンを標準物質に用いてGC-MSによる定量操作を行うと得られた結果に有意差の生じる恐れがある。

7. ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーを利用する際に留意すべきことはトキサフェンの熱分解である。この物質は熱に対して極めて不安定であるため、熱分解が注入部やキャピラリー表面あるいは検出器にて起こるものと推測される。そのため、スプリット/スプリットレス注入（以下、SSL）の温度条件として220~250℃以下での使用^{32,115,119)}が提唱されている。SSLの使用に伴う具体的な問題点¹¹⁷⁾はBuserらが指摘している。彼らは工業用トキサフェンおよび標準品22成分の混合物を用いてSSLの検討を行った。その結果、9塩素化および10塩素化ボルナンに顕著な挙動差が観察され、注入部から分析カラムへの移動が不完全であるためにこれら高塩素化体がより低い応答性を示したものと考察した。さらに、6員環炭素上にgem-塩素を持ったボルナンはSSLを用いることで特に熱分解を受けやすいとも言及している。したがって、注入部でのトキサフェンの滞留時間は可能な限り短くした方が好ましく、熱分解を抑制する対策のひとつとしてオンカラム注入などが適しているものと思われる。Buserらもオンカラム注入で再測定したところ高塩素化体の応答が良好化した¹¹⁷⁾と報告しており、仮に通常のSSLを用いる場合でもパルススプリットレス注入を適用するなどの工夫が必要であろう。ただし、リテンションギャップを接続するオンカラム注入は逆効果との意見¹¹⁸⁾もあることから、その使用に際してはあらかじめ十分に検討すべきである。

トキサフェンの異性体分離には無極性（ジメチルポリシロキサン相当）あるいは微極性（5%フェニル-95%ジメチルポリシロキサン相当）のキャピラリーカラムが汎用¹¹⁸⁾されてきた。環境試料において確認されるトキサフェンの異性体は限られており、B8-1413, B9-1679,

B9-1025といった高残留性の異性体のみを測定対象とする場合には、これら無極性あるいは微極性カラムの使用により十分な分離が達成されるためである。しかしながら、Parlar Numbersの付与された主要異性体を完全に分離するにはこれらのカラムでは困難であることから、中極性のカラムを用いた検討が行われるようになった。WitteらはHT-8（SGE製）⁴⁶⁾、Baycan-KellerらはOPTIMA δ -3（MACHEREY-NAGEL製）³²⁾、KarlssonらはOV-1701（Quadrex製）¹²⁰⁾をそれぞれ用いてトキサフェンの異性体分離を検討している。これより、HT-8とOPTIMA δ -3はParlar31からParlar44までを完全に分離することが可能であり、特にOPTIMA δ -3は極めて困難とされてきたParlar42aとParlar42bの分離も定量的とは言えないがほぼ達成した。すなわち、トキサフェンの分析にはこのような固定相をもったカラムが適しているものと推測される。同様の検討は強極性カラムを用いても行われているが、Oehmeらによって水酸基やシアノプロピル基を固定相に有する強極性カラムはトキサフェンの分解を引き起こしやすい^{120,122)}ことが指摘されている。

以上はいずれも単独のキャピラリーカラムを用いた検討であるが、共溶出成分の分離を効率良く行うために多次元ガスクロマトグラフィー（以下、MDGC）への応用¹²⁰⁾も研究されている。MDGCの優れた点はカラム連結技術により定量目的成分のピーク分離を促進させることにある。de BoerらはDB-5（Agilent Technologies製）とRtx-2330（Restek製）を連結した多段カラムを作成し¹²⁰⁾、工業用トキサフェンおよび生物試料を分析した。キャピラリーカラムの単独使用時に得られたクロマトグラムとの比較では、より多くの分離したピークが検出されたことからトキサフェン分析におけるMDGCの有用性が示唆された。このように現段階では、単独のキャピラリーカラムによる分析は測定結果に正の誤差を与える要因となるかもしれない。しかしながら、トキサフェンのように複雑な組成であり、利用できる単成分の標準品が少ない物質については、溶出順序の予測とカラムの選択が容易ではない。MDGCを利用した研究は今後更なる継続が必要かと思われる。

エナンチオマの選択的分離もトキサフェン分析における大きな課題である。この目的で使用されるカラムとしては、*tert*-butyldimethylsilylated- β -cyclodextrin修飾カラムが挙げられる。このカラムによる検討例は比較的多く、トキサフェン分析にも適用¹²⁵⁻¹²⁹⁾されているが、その中でも特にheptakis (2,3,6-*tert*-butyldimethylsilyl)- β -cyclodextrin修飾カラムは塩素化ボルナンのエナンチオマ分離に有用^{125,127,130)}であることが確認された。Vetterらは、この修飾カラムを用いて工業用トキサフェン中の8種の主要異性体についてエナンチオマ分離を試みた¹³²⁾。

その結果、8種すべてのエナンチオマ分離が1回のGC操作により達成された。ただし、この修飾カラムの固定相の定義は不十分であるため、同一固定相でも分離度合いの異なることがOehmeらにより指摘¹³¹⁾されている。また、分離させたエナンチオマの各ピークが結果的にそれ以外の異性体のピークと重なってしまう可能性も高い。いくつかの課題が依然残ってはいるが、エナンチオマを分離する目的においてはこのような修飾カラムは非常に効果的であり、MDGCとの組み合わせにより測定データの信頼性がより高まるものと期待される。

8. 検出器とイオン化法

機器分析におけるトキサフェンの検出法は、主に電子捕獲型検出器（以下、ECD）を用いる方法と質量分析計（以下、MS）を用いる方法に区分される。ECDは定量目的成分の高感度な検出が可能であることから、様々な化学物質の同定¹³²⁾に使用されている。実際、初期のトキサフェン分析ではGC-ECDが汎用されており、多数の研究例^{106, 134, 135)}が報告されている。ECDは選択性が質量分析計よりも劣るため使用の際には、常に夾雑物による干渉を考慮する必要がある。そのため、ECDによりトキサフェンを定量する場合には、前処理過程でPCBsなどを完全に除去しなくてはならないが¹¹⁸⁾、前述したように前処理を行ってもトキサフェンはCHLsなど他の多くのOCsと同一画分に溶出する。そこで、現在ではECDよりも選択性に優れたMSを利用する分析法が主流となっている。

これまでの研究に基づくトキサフェンの質量分析に適用されるイオン化法には、電子衝撃イオン化法（以下、EI法）と負イオン化学イオン化法（以下、NICI法）が挙げられる。一般的にEI法は他のイオン化法と比較してフラグメンテーションが起りやすく、構造情報を得やすい特徴がある。著者らはMS条件を変更させながら、EI法による工業用トキサフェンのスキャン測定を行った。その結果、いずれの場合も広範囲な質量数に及ぶフラグメンテーションの存在を確認する反面、分子イオンピークを観測することができなかった。この事実はOehmeらも報告¹¹⁸⁾しており、EI法に起因するこのフラグメンテーションがトキサフェンの分析をより困難なものにすると言及している。すなわち、通常のスペクトル解析のように1価の分子イオンを直接測定することができず、 $[M-Cl]^+$ や $[M-HCl-Cl]^+$ などのフラグメントイオンをモニタリングイオンに選定しなくてはならない。しかしながら、実際にはこれらイオンに対しても他の同族体由来の $[M-Cl]^+$ や1価不飽和ボルナンなどの干渉が起こるため、これらの干渉を受けずに測定するには分解能20,000以上を有する質量分析計が必要¹³⁶⁾とされる。Santosらはタンデム型質量分析計を用いてEI法にお

ける塩素化ボルナンのフラグメンテーションを解析した¹²¹⁾。イオン源温度やイオン化電圧など各種のパラメーターを最適化して実験を行ったが、特に高質量側で強いフラグメントイオンが表れた。彼らの検討においてもEI法では分解能20,000以上を有する質量分析計が必要との結論ではあるが、分解能10,000にて測定することにより、マスペクトル上の干渉はそのほとんどが無視できると補足している。以上のことから、EI法を用いる場合にはHRGC-HRMSとの組み合わせが望ましい。Andrewsらは分解能10,000のHRMSを用いて検討¹³⁷⁾を行っている。彼らは塩素化ボルナンの転位と脱塩素化の際に生成されるジクロロトロピリウムイオンに対応したフラグメントイオンを選択イオンモニタリング（以下、SIM）により測定した。この方法は、同族体の区別ができないことから環境試料に含まれるトキサフェンの異性体組成を明らかにすることは不可能であり感度も他の方法より劣るが、夾雑物による干渉を受けずにトキサフェンの総量を見積ることができる点において非常に優れている。Buserらは検出器にタンデム型MS/MSを用いて¹²⁰⁾EI法により生体試料中のトキサフェンを定量している。その際のSIM測定では $m/z = 125, 159, 195$ および 231 を選定しており、特に $m/z 125$ はすべてのトキサフェンの異性体の特徴的なフラグメントイオンであった。Chanらのイオントラップ型MS/MSによる検討においても $m/z = 125$ は主要なピークであったが、PCBsや他のOCsのフラグメントイオンを考慮すると、 $m/z = 89$ がより好ましい¹³⁸⁾と結論付けている。

NICI法は、EI法におけるトキサフェンのフラグメンテーション対策として使用されるようになり近年では最も汎用されている。このイオン化法の特徴は、生成する分子イオンの内部エネルギーが小さくなるのでフラグメンテーションが起りにくく、分子量に関連したピークを強く観測できる点にある。特に、OCsではこの傾向が顕著に表れることから、著者らもトキサフェンに対してNICI法を適用したところ、フラグメントイオンの大幅な減少とそれに伴う強い分子イオンピークを観測することができた。低塩素化ボルナンの感度はEI法より劣るとの意見¹³⁹⁾もあるが、Barrieらは塩素化ボルナンのGC-MS測定がNICI法によってより高感度で選択性の高い測定になった³⁴⁾と言及している。同様の見解¹¹⁶⁾はFowlerからも得られているが、同時にFowlerも含めて複数の研究者により実試料の測定における問題点も指摘されている。そのひとつがイオン源への酸素の混入^{66, 116, 119)}である。仮にイオン源に僅かなリークが発生し酸素が混入した場合には、夾雑物であるPCBsのフラグメント $[M-Cl+O]^+$ および $[M-H+O]^+$ が生成する。このフラグメントイオンの質量数は7塩素化ボルナンと接近しており、これを分離するには分解能10,000以上が必要¹⁴⁰⁾であるた

め、低分解能 MS (以下, LRMS) における SIM 測定では測定値に正の誤差が生じてしまう。したがって, MS を検出器に用いる場合 (特に, LRMS 使用時) には定期的なリーク検査を必ず実施すべきである。

NICI 法におけるもうひとつの問題は, 相対感度係数 (以下, RRF) が個々のトキサフェン異性体間で10倍以上も異なる⁶⁰⁾ことである。Alder らは GC-ECD¹⁴⁰⁾, Fowler らは GC-NICI-MS¹⁴¹⁾を用いて, 米国国務省標準技術局 (以下, NIST) 作製の環境標準試料である NIST 1588 に対してトキサフェンの分析を個別に行った。その結果, トキサフェンの総濃度として Alder らは 1,600 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Fowler らは 5,410 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と算出した。そこで Alder らは NICI-MS を用いて再測定を試みたところ, その値は 5,210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となった。彼らは ECD と NICI-MS における測定値の差が, 個々の異性体に対する RRF の違いに起因¹⁴⁰⁾するものと説明している。NICI-MS により得られる各異性体の RRF は ECD での値と比較してかなり大きく変動し, 再現性に乏しい。実際に, NICI-MS における B9-1025 の測定は極めて感度が不足しており¹³⁶⁾, 2-位炭素原子と 5-位炭素原子にジクロロ基を有するボルナンの異性体はイオン源にて分解している恐れもある。したがって, 標準品が得られている異性体については NICI-MS による測定で問題はないが, トキサフェンの総量を算出する場合には, 少なくとも確認用イオンと定量用イオンの比率を確認して可能な限り多くの異性体をアサインすることが求められる。

9. おわりに

現在までに検討されたトキサフェンに関する分析法は, GC-MS を利用する方法に限っても実に多様である。前処理法および定量法を規定せずに Codfish の肝油を用いたラウンドロビン試験を実施したところ, 測定値に非常に大きなばらつきが生じた¹⁵¹⁾ことが報告されている。この要因のひとつに, 精度と正確さに優れた一連の分析手法 (前処理からデータ処理に至るまで) が未だに確立されていないことが挙げられる。この物質が国際的に規制すべき化学物質である現状を考慮すると, 精度管理も含めた信頼性の高い分析手法を早急に構築する必要がある。また, 目的とするデータの質に合わせて検出器または検出法を適宜選択することも重要であろう。環境試料中のトキサフェンの総量を必要とするのか, 異性体の組成情報を必要とするのかによって, 現状では利用すべき測定手法が限定される。

要 約

トキサフェンは日本国内において農薬としての登録実績はないが, 残留性有機汚染物質であることから, 今後, 国際的に規制される化学物質のひとつである。そこ

で, トキサフェンによる日本国内の環境汚染の実態調査を進める上で, 世界における汚染状況や環境中での分解性に関する知見をまとめ, GC-MS による定量法について紹介した。環境中に残留するトキサフェンは経年変化により本来の工業用トキサフェンとは著しく組成が異なり, 例えば, 土壌中における主要な分解経路は還元脱塩素化であり, 母乳中で高い割合を占める異性体は B8-1413 および B9-1679 と判明した。これより, 塩素が置換した際に立体障害がなく 6 員環に歪の生じないボルナン骨格を有する異性体が, 環境中において高い残留性を示すことが示唆された。一方, GC-MS 測定では注入部における熱分解, EI 法によるフラグメンテーション, NICI 法における異性体間の相対感度係数の差に特に留意すべきである。今後, より精度と正確さに優れた分析手法を確立するためには, エナンチオマの選択的分離や標準物質の合成が求められる。

文 献

- 1) Holmstead, R.L., Khalifa, S. and Casida, J.E.: Toxaphene composition analyzed by combined gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 939-944 (1974)
- 2) Pollock, G.A. and Kilgore, W.W.: Toxaphene. *Residue Rev.*, **69**, 87-140 (1978)
- 3) Saleh, M.A. and Casida, J.E.: Consistency of toxaphene composition analyzed by open tubular column gas-liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 63-68 (1977)
- 4) Saleh, M.A.: Applications of New Mass Spectrometry Techniques in Pesticide Chemistry. pp34, Edited by Rosen, J.D., Wiley, New York (1987)
- 5) Vetter, W. and Oehme, M.: Handbook of Environmental Chemistry. vol.3. "Congener-specific analysis of toxaphene" Edited by Paasivirta, J., Springer, Berlin (1999)
- 6) Swackhamer, D.L., Charles, M.J. and Hites, R.A.: Quantitation of toxaphene in environmental samples using negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **59**, 913-917 (1987)
- 7) Vetter, W. and Luckas, B.: Theoretical aspects of polychlorinated bornanes and the composition of toxaphene in technical mixtures and environmental samples. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 505-510 (1995)
- 8) Jansson, B. and Wideqvist, U.: Analysis of toxaphene PCC and chlordane in biological samples by NCI mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **13**, 309-321 (1983)

- 9) Saleh, M.A.: Capillary gas chromatography-electron impact and chemical ionization mass spectrometry of toxaphene. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 748-751 (1983)
- 10) Saleh, M.A.: Toxaphene; chemistry, biochemistry, toxicity and environmental fate. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **118**, 1-66 (1991)
- 11) Lennon, R.E., Hunn, J.B., Schnick, R.A. and Burress, R.M.: Reclamation of Ponds, Lakes, and Streams, with Fish Toxicants; A Review. pp99, FAO Fisheries Tech. Paper 100, Food Agric. Org. U.N., Rome (1970)
- 12) Casida, J.E., Holmstead, R.L., Khalifa, S., Knox, J.R., Ohsawa, T., Palmer, K.J. and Wong, R.Y.: Toxaphene Insecticide; A complex biodegradable mixture. *Science*, **183**, 520-521 (1974)
- 13) U.S. Public Health Service: Toxicological profile for toxaphene. pp216, U.S. PHS, Agen. Toxic Subst. Dis. Regis.
- 14) Health Canada: Report on Human Health Significance of Toxaphene in Lake Superior Fish Species. Ottawa, ON: Bureau of Chemical Safety. (1995)
- 15) Barrie, L.A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D.C.G., Shearer, R., Tracey, B. and Bidleman, T.F.: Arctic contaminants: Sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.*, **122**, 1-74 (1992)
- 16) McConnell, L.L., Kucklick, J.R., Bidleman, T.F. and Walla, M.D.: Long-range atmospheric transport to Lake Baikal. *Chemosphere*, **27**, 2027-2036 (1993)
- 17) Hooper, N.K., Ames, B.N., Saleh, M.A. and Casida, J.E.: Toxaphene, a complex mixture of polychloroterpenes and a major insecticide, is mutagenic. *Science*, **205**, 591-593 (1979)
- 18) World Health Organization: *Environ. Health Criteria*, **45** (1994)
- 19) U.S. Environmental Protection Agency: Toxaphene, intent to cancel or restrict registrations of pesticide products containing toxaphene; denial of applications for registration of pesticide products containing toxaphene; determination containing the rebuttable presumption against registration; availability of decision document. *Federal Register*, **47**, 53784-53793 (1982)
- 20) Swackhamer, D.L. and McConnell, L.L.: Workgroup report on environmental transport and fate. *Chemosphere*, **27**, 1835-1840 (1993)
- 21) Wideqvist, U., Jansson, B., Olsson, M., Odsjo, T., Reutergårdh, L. and Uvemo, U.B.: Temporal trends of PCC in guillemot eggs from the Baltic. *Chemosphere*, **27**, 1987-2001 (1993)
- 22) Cohen, D.B., Bowes, G.W. and Ali, S.M.: Toxaphene. pp126, California State Water Res. Control Bd., Toxic Substances Control Prog., Spec. Proj. Rep. 82-4SP (1982)
- 23) Albert, Lilia, personal communication, Instituto Politecnico Nacional (1980)
- 24) Benedek, P., Komlodi, J., Herczeg, G. and Dely, G.: Preliminary experiments aimed at developing seed lucerne pest control methods safe for bees: toxicity of field-weathered insecticide residues to honeybees. *Novenytermeles*, **25**, 129-140 (1976)
- 25) Heinisch, E., Kettrup, A., Jumar, A., Klein, S., Stechert, J., Hartmann, P. and Schaffer, P.: Zu einigen Folgen der Anwendung von Toxaphene im chemischen Pflanzenschutz der ehemaligen DDR. In: Heinisch, Kettrup, Wenzel-Klein (Eds.), *Schadstoffatlas Osteuropa*. Ecomed, Landsberg, Germany
- 26) Zell, M. and Ballschmiter, K.: Baseline studies on the global pollution. II. Global occurrence of hexachlorobenzene (HCB) and polychlorocamphenes (toxaphene) (PCC) in biological samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **300**, 387-402 (1980)
- 27) Kucklick, J.R., McConnell, L.L., Bidleman, T.F., Ivanov, G. P. and Walla, M.D.: Toxaphene contamination in Lake Baikal's water and food web. *Chemosphere*, **27**, 2017-2026 (1993)
- 28) Voldner, E.C. and Li, Y.F.: Global usage of toxaphene. *Chemosphere*, **27**, 2073-2078 (1993)
- 29) Cotham, W.E. and Bidleman, T.F.: Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the artic. *Chemosphere*, **22**, 165-188 (1991)
- 30) de Boer, J. and Wester, P.G.: Determination of toxaphene in human milk from Nicaragua and in fish and marine mammals from the northeastern Atlantic and the North Sea. *Chemosphere*, **27**, 1879-1890 (1993)
- 31) Gooch, J.W. and Matsumura, E.: Toxicity of chlorinated bornane toxaphene residues isolated from great lakes lake trout salvelinus-namaycush. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 349-351 (1987)
- 32) Baycan-Keller, R., Oehme, M. and Galliker, B.:

- Optimization of individual column length of a tandem column system for the isomer and enantiomer selective separation of toxaphenes. *Organohalogen Compounds*, **35**, 229–233 (1998)
- 33) Alder, L., Bache, K., Beck, H. and Parlar, H.: Collaborative study on toxaphene indicator compounds chlorobornanes in fish oil. *Chemosphere*, **35**, 1391–1398 (1997)
 - 34) Barrie, L., Bidleman, T.F., Dougherty, D., Fellin, P., Grift, N.P., Muir, D.C.G., Rosenberg, B., Stern, G. and Toom, D.: Atmospheric toxaphene in the high Arctic. *Chemosphere*, **27**, 2037–2046 (1993)
 - 35) Rice, C.P.: Homologue concentrations of chlorobornanes in selected samples from the Bering/Chukchi sea. *Chemosphere*, **27**, 1937–1947 (1993)
 - 36) Ford, W.M. and Hill, E.P.: Organochlorine pesticides in soil sediments and aquatic animals in the upper Steele Bayou watershed of Mississippi. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **20**, 161–167 (1991)
 - 37) Hargrove, B.T., Muir, D.C.G. and Bidleman, T.F.: Toxaphene in amphipods and zooplankton from the Arctic Ocean. *Chemosphere*, **27**, 1949–1963 (1993)
 - 38) White, D.H., Mitchell, C.A., Kennedy, H.D., Krynnitsky, A.J. and Ribick, M.A.: Elevated DDE and toxaphene residues in fishes and birds reflect local contamination in the lower Rio Grande Valley, Texas. *Southwestern Natural*, **28**, 325–333 (1983)
 - 39) Oehme, M., Schlabach, M., Kallenborn, R. and Haugen, J.E.: Sources and pathways of persistent polychlorinated pollutants to remote areas of the North Atlantic and levels in the marine food chain; A research update. *Sci. Total Environ.*, **186**, 13–24 (1996)
 - 40) Schmitt, C.J., Zajicek, J.L. and Peterman, P.H.: National Contaminant Biomonitoring Program; residues of organochlorine chemicals in U.S. freshwater fish, 1976–1984. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 748–781 (1990)
 - 41) Ford, W.M. and Hill, E.P.: Organochlorine residues in Mississippi raccoons. *Jour. Wildl. Manage.*, **54**, 591–594 (1990)
 - 42) Muir, D.C.G., Wagemann, R., Grift, N.P., Norstrom, R.J., Simon, M. and Lien, J.: Organochlorine chemical and heavy metal contaminants in white-beaked dolphins (*Lagenorhynchus albirostris*) and pilot whales (*Globicephala melaena*) from the coast of Newfoundland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 613–629 (1988)
 - 43) Andersson, Ö. and Wartanian, A.: Levels of polychlorinated camphenes (toxaphene), chlordane compounds and polybrominated biphenyl ethers in seals from Swedish waters. *Ambio*, **21**, 550–552 (1992)
 - 44) Grubb, T.G., Wiemeyer, S.N. and Kiff, L.F.: Egg-shell thinning and contaminant levels in bald eagle eggs from Arizona, 1977 to 1985. *Southwestern Natural*, **35**, 298–301 (1990)
 - 45) Mora, M.A.: Residues and Trends of organochlorine and polychlorinated biphenyls in birds from Texas, 1965–88. U.S. Natl. Biol. Serv., Fish Wildl. Resear. **14**, 26 (1995)
 - 46) Witte, J., Bütthe, A. and Ternes, W.: Congener-specific analysis of toxaphene in eggs of seabirds from Germany by HRGC-NCI-MS using a carborane-siloxane copolymer phase (HT-8). *Chemosphere*, **41**, 529–539 (2000)
 - 47) Shoeib, M., Brice, K.A. and Hoff, R.M.: Airborne concentrations of toxaphene congeners at point petre (Ontario) using gas-chromatography-electron capture negative ion mass spectrometry (GC-ECNIMS). *Chemosphere*, **39**, 849–871 (1999)
 - 48) Hoff, R.M., Muir, D.C.G. and Grift, N.P.: Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. Air concentration data. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 266–275 (1992)
 - 49) McConnell, L.L., Bidleman, T.F., Contham, W.E. and Walla, M.D.: Air concentrations of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls over Green Bay, Wisconsin and the four lower Great Lakes. *Environ. Pollut.*, **101**, 391–399 (1998)
 - 50) Glassmeyer, S.T., Brice, K.A. and Hites, R.A.: Atmospheric concentrations of toxaphene on the coast of Lake Superior. *Journal of Great Lakes Research*, **25**, 492–499 (1999)
 - 51) Bidleman, T.F., Alegria, H., Ngabe, B. and Green, C.: Trends of chlordane and toxaphene in ambient air of Columbia, South Carolina. *Atmos. Environ.*, **32**, 1849–1856 (1998)
 - 52) Patton, G.W., Hinckley, D.A., Walla, M.D. and Bidleman, T.F.: Airborne organochlorines in the Canadian high arctic. *Tellus B*, **41**, 243–255 (1989)
 - 53) Bidleman, T.F., Cotham, W.E., Addison, R.F. and

- Zinck, M.E.: Organic contaminants in the North-west Atlantic atmosphere. *Chemosphere*, **24**, 1389-1412 (1992)
- 54) Swackhamer, D.L. and Hites, R.A.: Occurrence and bioaccumulation of organochlorine compounds in fishes from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 543-548 (1988)
- 55) Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Harner, T. and Parkhurst, W.J.: Toxaphene, chlordane, and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5097-5105 (2000)
- 56) Fingerling, G., Hertkorn, N. and Parlar, H.: Formation of spectroscopic investigation of two hexachlorobornanes from six environmentally relevant toxaphene components by reductive dechlorination in soil under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2984-2992 (1996)
- 57) Miskimmin, B.M., Muir, D.C.G., Schindler, D.W., Stern, G.A. and Grift, N.P.: Chlorobornanes in sediments and fish 30 years after toxaphene treatment of lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2490-2495 (1995)
- 58) de Boer, J., de Geus, H.-J. and Brinkman, U.A. Th.: Multidimensional GC analysis of toxaphene. *Organohalogen Compounds*, **26**, 345-350 (1995)
- 59) Bidleman, T.F., Patton, G.W., Walla, M.D., Hargrave, B.T., Vass, W.P., Erickson, P., Fowler, B., Scott, V. and Gregor, D.J.: Toxaphene and other organochlorines in Arctic Ocean fauna: Evidence for atmospheric delivery. *Arctic*, **42**, 307-313 (1989)
- 60) Musial, C.J. and Uthe, J.F.: Widespread occurrence of the pesticide toxaphene in Canadian east coast marine fish. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **14**, 117-126 (1983)
- 61) Cleeman, M., Paulsen, G.B., Pritzl, G., Riget, F., Poulsen, M.E., de Boer, J. and Klungsøyr, J.: Organochlorines in sediments and biota from Greenland. *Organohalogen Compounds*, **32**, 268-271 (1997)
- 62) Muir, D.C.G., Wageman, R., Lockhart, W.L., Grift, N.P., Billeck, B. and Metner, D.: Environmental Studies No.42. pp64, "Heavy Metal and Organic Contaminants in Arctic Marine Fish", Indian and Northern Affairs Canada, Ottawa (1987)
- 63) Paasivirta, J., Rantio, T., Koistinen, J. and Vuorinen, P.J.: Studies on toxaphene in the environment. II. PCCs in Baltic and Arctic Sea and lake fish. *Chemosphere*, **27**, 2011-2015 (1993)
- 64) Alawi, M., Barlas, H., Hainzl, D., Burhenne, J., Coelhan, M. and Parlar, H.: A contribution to the HRGC-MS and HRGC-ECD response factors of the environmental relevant toxaphene congeners. *Fresenius Environ. Bull.*, **3**, 350-357 (1994)
- 65) Andersson, Ö., Linder, C.E., Olsson, M., Reutergårdh, L., Uvemo, U.B. and Wideqvist, U.: Spatial differences and temporal trends of organochlorine compounds in biota from the north-western hemisphere. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 755-765 (1988)
- 66) van der Valk, F. and Wester, P.G.: Determination of toxaphene in fish from Northern Europe. *Chemosphere*, **22**, 57-66 (1991)
- 67) Muir, D.C.G., Ford, C.A., Stewart, R.E.A., Smith, T.G., Addison, R.F., Zinck, M.E. and Beland, P.: Organochlorine contaminants in belugas, *Delphinapterus leucas*, from Canadian waters. *Can. Bull. Fish Aquat. Sci.*, **224**, 165-190 (1990)
- 68) Muir, D.C.G., Ford, C.A., Grift, N.P., Stewart, R.E.A. and Bidleman, T.F.: Organochlorine contaminants in narwhal (*Monodon monoceros*) from the Canadian Arctic. *Environ. Pollut.*, **75**, 307-316 (1992)
- 69) Wade, T.L., Chambers, L., Gardinali, P.R., Sericano, J.L., Jackson, T.J., Tarpley, R.J. and Suydam, R.: Toxaphene, PCB, DDT, and chlordane analyses of beluga whale blubber. *Chemosphere*, **34**, 1351-1357 (1997)
- 70) Taylor, D.L., Schliebe, S. and Metsker, H.: Contaminants in blubber, liver and kidney tissue of Pacific walruses. *Mar. Poll. Bull.*, **20**, 465-468 (1989)
- 71) Jansson, B., Vazz, R., Blomkvist, G., Jensen, S. and Olsson, M.: Chlorinated terpenes and chlordane components found in fish, guillemot and seal from Swedish waters. *Chemosphere*, **8**, 181-190 (1979)
- 72) Muir, D.C.G., Ford, C.A., Grift, N.P., Metner, D.A. and Lockhart, W.L.: Geographic variation of chlorinated hydrocarbons in burbot (*Lota lota*) from remote lakes and rivers in Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 530-542 (1990)
- 73) Muir, D.C.G., Ford, C.A. and Grift, N.P.: Final Report, November 1986. "PCBs and organochlorine pesticides in Broughton Island dietary samples",

- Canada: Department of Fisheries and Oceans, Winnipeg (1986)
- 74) Kidd, K.A., Eamer, J.E. and Muir, D.C.G.: Spatial variability of chlorinated bornanes (toxaphene) in fishes from Yukon Lakes. *Chemosphere*, **27**, 1975-1986 (1993)
 - 75) Calero, S., Fomsgaard, I., Lacayo, M.L., Martinez, V. and Rugama, R.: Toxaphene and other organochlorine pesticides in fish from Lake Xolotlan, Nicaragua. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **53**, 297-305 (1993)
 - 76) Gooch, J.W. and Matsumura, F.: Evaluation of toxic components of toxaphene in Lake Michigan lake trout. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 844-848 (1985)
 - 77) Glassmeyer, S.T., de Vault, D.S., Myers, T.R. and Hites, R.A.: Toxaphene in Great Lakes fish: a temporal, spatial, and trophic study. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 84-88 (1997)
 - 78) Voldner, E.C. and Schroeder, W.H.: Modeling of atmospheric transport and deposition of toxaphene into the Great Lakes ecosystem. *Atmos. Environ.*, **23**, 1949-1961 (1989)
 - 79) Hainzl, D., Burhenne, J. and Parlar, H.: Theoretical consideration of the structural variety in the toxaphene mixture taking into account recent experimental results. *Chemosphere*, **28**, 245-252 (1994)
 - 80) de Geus, H.-J., Besselink, H., Brouwer, A., Klungsøyr, J., McHugh, B., Nixon, E., Rimkus, G.G., Wester, P.G. and de Boer, J.: Environmental occurrence, analysis, and toxicology of toxaphene compounds. *Environ. Health Persp.*, **107**, 115-144 (1999)
 - 81) El-Sebae, A.H., Zeid, M.A. and Saleh, M.A.: Status and environmental impact of toxaphene in the third world: A case study of African agriculture. *Chemosphere*, **27**, 2063-2072 (1993)
 - 82) Datta, S., Ohshima, K., Dunlap, D.Y. and Matsumura, F.: Evidence for organochlorine contamination in tissues of salmonids in Lake Tahoe. *Ecotox. Environ. Safe.*, **42**, 94-101 (1999)
 - 83) Murphy, T.J., Mullin, M.D. and Meyer, A.: Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 155-162 (1987)
 - 84) Isnard, P. and Lambert, S.: Aqueous solubility and *n*-octanol/water partition coefficient correlations. *Chemosphere*, **18**, 1837-1853 (1989)
 - 85) Hainzl, D., Burhenne, J., Barlas, H. and Parlar, H.: Spectroscopic characterization of environmentally relevant C₁₀-chloroterpenes from a photochemically modified toxaphene standard. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **351**, 271-285 (1995)
 - 86) Andrews, P. and Vetter, W.: A systematic nomenclature system for toxaphene congeners. Part 1, Chlorinated bornanes. *Chemosphere*, **31**, 3879-3886 (1995)
 - 87) Wester, P.G., de Geus, H.-J., de Boer, J. and Brinkman, U.A. Th.: Simple nomenclature for chlorinated bornanes, bornenes and bornadienes from which structural information can be directly deduced. *Chemosphere*, **35**, 1187-1194 (1997)
 - 88) Nikiforov, V.A., Tribulovich, V.G. and Karavan, V.S.: On the nomenclature of toxaphene congeners. *Organohalogen Compounds*, **26**, 393-396 (1995)
 - 89) Coelhan, M., Fingerling, G., Angerhöfer, D. and Parlar, H.: Verhalten und Verbleib des Insektizids Toxaphene in der Umwelt. *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **10**, 37-59 (1998)
 - 90) Sergeant, D.B. and Onusaka, F.I.: Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment. pp69, "Analysis of toxaphene in environmental samples" Edited by Afgan, B.K. and Chau, A.S.Y., FL: CRC Press, Boca Raton (1989)
 - 91) Krock, B., Vetter, W., Luckas, B. and Scherer, G.: Structure elucidation of a main heptachloro congener of toxaphene in marine organisms after isolation from Melipax®. *Chemosphere*, **33**, 1005-1019 (1996)
 - 92) Fisk, A.T., Rosenberg, B., Cymbalisty, C.D., Stern, G.A. and Muir, D.C.G.: Octanol/water partition coefficients of toxaphene congeners determined by the "slow-stirring" method. *Chemosphere*, **39**, 2549-2562 (1999)
 - 93) Glassmeyer, S.T., Shanks, K.E. and Hites, R.A.: Automated toxaphene quantitation by GC/MS. *Anal. Chem.*, **71**, 1448-1453 (1999)
 - 94) Canada, Department of National Health and Welfare: Guidelines for Canadian drinking water quality. Ottawa (1978)
 - 95) Jensen, S.: Toxaphene. A new global environmental hazard. *Kem. Tidskr.*, **92**, 38-41 (1980)
 - 96) Fisk, A.T., Norstrom, R.J., Cymbalisty, C.D. and Muir, D.C.G.: Dietary accumulation and depura-

- tion of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 951-961 (1998)
- 97) World Health Organization: *Environ. Health Criteria*, **45**, 15-16 (1984)
- 98) Buser, H.-R., Haglund, P., Müller, M.D., Poiger, T. and Rappe, C.: Rapid anaerobic degradation of toxaphene in sewage sludge. *Chemosphere*, **40**, 1213-1220 (2000)
- 99) Swackhamer, D.L., Charles, M.J. and Hites, R.A.: Toxaphene in the Great Lakes. *Chemosphere*, **37**, 2545-2561 (1998)
- 100) Carvalho, F.P., Montenegro-Guillen, S., Villeneuve, J.-P., Cattini, C., Bartocci, J., Lacayo, M. and Cruz, A.: Chlorinated hydrocarbons in coastal lagoons of the Pacific Coast of Nicaragua. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **36**, 132-139 (1999)
- 101) Kucklick, J.R. and Baker, J.E.: Organochlorines in Lake Superior's food web. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1192-1198 (1998)
- 102) Pearson, R.F., Swackhamer, D.L., Eisenreich, S.J. and Long, D.T.: Concentrations, accumulations, and inventories of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3523-3529 (1997)
- 103) Vetter, W., Bartha, R., Stern, G. and Tomy, G.: Enantioselective determination of two persistent chlorobornane congeners in sediment from a toxaphene-treated Yukon Lake. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 2775-2781 (1999)
- 104) Vetter, W. and Luckas, B.: Enantioselective determination of persistent and partly degradable toxaphene congeners in high trophic level biota. *Chemosphere*, **41**, 499-506 (2000)
- 105) Geyer, H.J., Kaune, A., Schramm, K.-W., Rimkus, G., Scheunert, I., Brüggemann, R., Altschuh, J., Steinberg, C.E., Vetter, W., Kettrup, A. and Muir, D.C.G.: Predicting bioconcentration factors (BCFs) of polychlorinated bornane (Toxaphene) congeners in fish and comparison with bioaccumulation factors (BAFs) in biota from the aquatic environment. *Chemosphere*, **39**, 655-663 (1999)
- 106) Kimmel, L., Angerhöfer, D., Gill, U., Coelhan, M. and Parlar, H.: HRGC-ECD and HRGC-ECNI-SIM-HRMS quantification of toxaphene residues by six environmentally relevant chlorobornanes as standard. *Chemosphere*, **37**, 549-558 (1998)
- 107) Chan, H.M. and Yeboah, F.: Total toxaphene and specific congeners in fish from the Yukon, Canada. *Chemosphere*, **41**, 507-515 (2000)
- 108) Parlar, H., Fingerling, G., Angerhöfer, D., Christ, G. and Coelhan, M.: Molecular Markers in Environmental Geochemistry. pp346-364, "Toxaphene residue composition as an indicator of degradation pathways" Edited by Eganhouse, R.P., ACS Symposium Series 671, American Chemical Society, Washington, DC (1997)
- 109) Vetter, W. and Scherer, G.: Persistency of toxaphene components in mammals that can be explained by molecular modeling. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3458-3461 (1999)
- 110) Boon, J.P., Sleiderink, H.M., Helle, M.S., Dekker, M., van Schanke, A., Roex, E., Hillebrand, M.T., Klamer, H.J., Govers, B., Pastor, D., Morse, D., Wester, P.G. and de Boer, J.: The use of microsomal in vitro assay to study phase I biotransformation of chlorobornanes (Toxaphene) in marine mammals and birds. Possible consequences of biotransformation for bioaccumulation and genotoxicity. *Comp. Biochem. Physiol. C*, **121**, 385-403 (1998)
- 111) Angerhöfer, D., Kimmel, L., Koske, G., Fingerling, G., Burhenne, J. and Parlar, H.: The role of biotic and abiotic degradation processes during the formation of typical toxaphene peak patterns in aquatic biota. *Chemosphere*, **39**, 563-568 (1999)
- 112) Vaz, R. and Blomkvist, G.: Traces of toxaphene components in Swedish breast milk analysed by capillary GC using ECD, electron impact and negative ion chemical ionization MS. *Chemosphere*, **14**, 223-231 (1985)
- 113) Newsome, W.H. and Ryan, J.J.: Toxaphene and other chlorinated compounds in human milk from northern and southern Canada: A comparison. *Chemosphere*, **39**, 519-526 (1999)
- 114) Karl, H., Khandker, S. and Alder, L.: Variation of toxaphene indicator compounds in fish from single fishing grounds: conclusions for sampling. *Chemosphere*, **39**, 2497-2506 (1999)
- 115) Alder, L., Beck, H., Khandker, S., Karl, H. and Lehmann, I.: Levels of toxaphene indicator compounds in fish. *Chemosphere*, **34**, 1389-1400 (1997)
- 116) Fowler, B.: The determination of toxaphene in environmental samples by negative ion electron

- capture high resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, **41**, 487–492 (2000)
- 117) Buser, H.-R., Haglund, P., Müller, M.D., Poiger, T. and Rappe, C.: Discrimination and thermal degradation of toxaphene compounds in capillary gas chromatography when using split/splitless and on-column injection. *Chemosphere*, **41**, 473–479 (2000)
- 118) Oehme, M. and Baycan-Keller, R.: Separation of toxaphene by high resolution gas chromatography. *Chemosphere*, **41**, 461–465 (2000)
- 119) Barthä, R., Vetter, W. and Luckas, B.: Optimized pressure-pulse splitless injection and electron capture, negative ionization detection for the congener specific determination of compounds of technical toxaphene. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**, 812–817 (1997)
- 120) Karlsson, H. and Oehme, M.: Comparison of retention time overlaps of toxaphene congeners on three different stationary phases in cod liver samples and consequences for quantification. *Organohalogen Compounds*, **28**, 369–374 (1996)
- 121) Santos, E.J., Galceran, M.T., Caixach, J., Rivera, J. and Huguet, X.: Characterization of toxaphene by high resolution gas chromatography combined with high resolution mass spectrometry and tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 341–348 (1997)
- 122) Baycan-Keller, R. and Oehme, M.: Thermal decomposition of toxaphene congeners by high resolution gas chromatographic phases. *J. High Resol. Chromatogr.*, **21**, 298–302 (1998)
- 123) de Boer, J., de Geus, H.-J. and Brinkman, U.A. Th.: Multidimensional gas chromatographic analysis of toxaphene. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 873–879 (1997)
- 124) de Geus, H.-J., de Boer, J. and Brinkman, U.A. Th.: Multidimensionality in gas chromatography. *Trends Anal. Chem.*, **15**, 398–408 (1996)
- 125) Buser, H.-R. and Müller, M.D.: Isomer- and enantiomer- selective analyses of toxaphene components using chiral high-resolution gas chromatography and detection by mass spectrometry/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 119–128 (1994)
- 126) Baycan-Keller, R. and Oehme, M.: Isomer and enantiomer specific separation of 16 toxaphene congeners by HRGC on different stationary phases. *Organohalogen Compounds*, **33**, 1–6 (1997).
- 127) Kallenborn, R., Oehme, M., Vetter, W. and Parlar, H.: Enantiomer selective separation of toxaphene congeners isolated from seal blubber and obtained by synthesis. *Chemosphere*, **28**, 89–98 (1994)
- 128) de Geus, H.-J., Baycan-Keller, R., Oehme, M., de Boer, J. and Brinkman, U.A. Th.: Enantiomer ratios of bornane congeners in biological samples using heart-cut gas chromatography with an enantioselective column. *J. High Resol. Chromatogr.*, **21**, 39–46 (1998)
- 129) Vetter, W., Klobes, U., Luckas, B. and Hottinger, G.: Enantioselective determination of toxaphene and other organochlorines on *tert*-butyldimethylsilylated β -cyclodextrin. *Organohalogen Compounds*, **33**, 63–67 (1997).
- 130) Vetter, W., Klobes, U., Hummert, K. and Luckas, B.: Gas chromatographic separation of chiral organochlorines on modified cyclodextrin phases and results of marine biota samples. *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 85–93 (1997)
- 131) Oehme, M., Müller, L. and Karlsson, H.: High-resolution gas chromatographic test for the characterisation of enantioselective separation of organochlorine compounds: Application to *tert*-butyldimethylsilyl β -cyclodextrin. *J. Chromatogr. A*, **775**, 275–285 (1997)
- 132) Vetter, W., Klobes, U., Luckas, B. and Hottinger, G.: Enantiomeric resolution of persistent compounds of technical toxaphene on *t*-butyldimethylsilylated β -cyclodextrin phases. *Chromatographia*, **45**, 255–262 (1997).
- 133) Thompson, S., Budzinski, H., LeMenach, K., Letellier, M. and Garrigues, P.: Multi-residue analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and organochlorine pesticides in marine sediments. *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 196–204 (2002).
- 134) Walter, B. and Ballschmiter, K.: Quantitation of camphechlor-toxaphene in cod-liver oil by integration of the HRGC-ECD-pattern. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 245–249 (1991)
- 135) Xu, L., Hainzl, D., Burhenne, J. and Parlar, H.: HRGC-ECD and HRGC-NICI SIM quantification of toxaphene residues in selected marine organism by environmental relevant chlorobornanes as standard. *Chemosphere*, **28**, 237–243 (1994)
- 136) Lau, B., Weber, D. and Andrews, P.: GC analysis of toxaphene: A comparative study of different

- mass spectrometric techniques. *Chemosphere*, **32**, 1021-1041 (1996)
- 137) Andrews, P., Newsome, W.H., Boyle, M. and Collins, P.: High resolution selective ion monitoring GC-MS determination of toxaphene in Great Lakes fish. *Chemosphere*, **27**, 1865-1872 (1993)
- 138) Chan, H.M., Zhu, J. and Yeboah, F.: Determination of toxaphene in biological samples using high resolution GC coupled with ion trap MS/MS. *Chemosphere*, **36**, 2135-2148 (1998)
- 139) Zhu, J., Mulvihill, M.J. and Norstrom, R.J.: Characterization of technical toxaphene using combined high-performance liquid chromatography-gas chromatography-electron capture negative ionization mass spectrometry techniques. *J. Chromatogr. A*, **669**, 103-117 (1994)
- 140) Alder, L. and Vieth, B.: A congener-specific method for the quantification of camphechlor (toxaphene) residues in fish and other foodstuffs. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 81-92 (1996)
- 141) Fowler, B., Hoover, D. and Hamilton, M.C.: The quantification of toxaphene in environmental samples. *Chemosphere*, **27**, 1891-1905 (1993)
- 142) Atuma, S.S., Bergh, A., Nilsson, I. and Aune, M.: Toxaphene levels in salmon (*Salmo salar*) from the Baltic Sea. *Chemosphere*, **41**, 517-520 (2000)
- 143) Henry, K.S., Kannan, K., Nagy, B.W., Kevern, N.R., Zabik, M.J. and Giesy, J.P.: Concentrations and hazard assessment of organochlorine contaminants and mercury in smallmouth bass from a remote lake in the Upper Peninsula of Michigan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **34**, 81-86 (1998)
- 144) Whittle, D.M., Kiriluk, R.M., Carswell, A.A., Keir, M.J. and MacEachen, D.C.: Toxaphene congeners in the Canadian Great Lakes basin: temporal and spatial food web dynamics. *Chemosphere*, **40**, 1221-1226 (2000)
- 145) Meylan, W.M. and Howard, P.H.: Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition. *J. Pharmac. Sci.*, **84**, 83-92 (1995)
- 146) Glassmeyer, S.T., de Vault, D.S. and Hites, R.A.: Rates at which toxaphene concentrations decrease in lake trout from the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1851-1855 (2000)
- 147) Muir, D.C.G., Ford, C.A., Rosenberg, B., Norstrom, R.J., Simon, M. and Beland, P.: Persistent organochlorines in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St Lawrence River estuary-I. Concentrations and patterns of specific PCBs, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Pollut.*, **93**, 219-234 (1996)
- 148) McCarthy, L.H., Stephens, G.R., Whittle, D.M., Peddle, J., Harbicht, S., LaFontaine, C. and Gregor, D.J.: Baseline studies in the Slave River, NWT, 1990-1994: Part II. Body burden contaminants in whole fish tissue and livers. *Sci. Total Environ.*, **197**, 55-86 (1997)
- 149) Cleeman, M., Riget, F., Paulsen, G.B., de Boer, J., Klungsøyr, J. and Aastrup, P.: Organochlorines in sediments and biota from Greenland. *Sci. Total Environ.*, **245**, 173-185 (2000)
- 150) Maruya, K.A. and Lee, R.F.: Aroclor 1268 and toxaphene in fish from a southeastern U.S. estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1069-1075 (1998)
- 151) Andrews, P., Headrick, K., Pilon, J.-C., Lau, B. and Weber, D.: An interlaboratory round robin study on the analysis of toxaphene in a cod liver oil standard reference material. *Chemosphere*, **31**, 4393-4402 (1995)
- 152) Herzke, D., Kallenborn, R. and Nygård, T.: Organochlorines in egg samples from Norwegian birds of prey: Congener-, isomer- and enantiomer specific considerations. *Sci. Total Environ.*, **291**, 59-71 (2002)
- 153) Hackenberg, R., Looser, R., Froescheis, O. and Ballschmiter, K.: Trends of POPs in biota of the Atlantic Ocean-samples of 1981/1982 reanalyzed and characterized with GC/ECD, GC/EI-MSD and GC/NCI-MSD. *Organohalogen Compounds*, **56**, 495-498 (2002)
- 154) Arend, M.W., Jarman, W.M. and Ballschmiter, K.: Organohalogen POPs in fish of the Northern Pacific. *Organohalogen Compounds*, **58**, 437-440 (2002)
- 155) Specht, W. and Tillkes, M.: Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 443-455 (1985)
- 156) Krock, B., Vetter, W. and Luckas, B.: PCB/toxaphene group separation on silica prior to congener specific determination of toxaphene residues in fish and other samples by GC/ECD. *Chemosphere*, **35**, 1519-1530 (1997)