トキサフェン及びマイレックスによる 日本近海鯨類の汚染とその蓄積特性

今西 克也¹⁾, 川上 学¹⁾, 島田あずさ¹⁾, 木村 義孝²⁾, 近石 一弘¹⁾,
村上 雅志²⁾, 梶原 夏子³⁾, 山田 格⁴⁾, 田辺 信介³⁾

¹⁾(株)住化分析センター 愛媛事業所 (〒792-0003 愛媛県新居浜市新田町3-1-39)

²⁾(株)住化分析センター 環境技術センター (〒299-0266 千葉県袖ヶ浦市北袖9-1)

³⁾愛媛大学沿岸環境科学研究センター (〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5)

⁴⁾国立科学博物館 (〒169-0073 東京都新宿区百人町3-23-1)

[平成17年3月9日受理]

Toxaphene and Mirex Residues in Cetaceans from Japanese Waters

Katsuya IMANISHI¹⁾, Manabu KAWAKAMI¹⁾, Azusa SHIMADA¹⁾, Yoshitaka KIMURA²⁾,
Kazuhiro CHIKAISHI¹⁾, Masashi MURAKAMI²⁾, Natsuko KAJIWARA³⁾,
Tadasu YAMADA⁴⁾ and Shinsuke TANABE³⁾

¹⁾Sumika Chemical Analysis Service, LTD., Ehime Laboratory
(3-1-39 Shinden, Niihama, Ehime 792-0003)

²⁾Sumika Chemical Analysis Service, LTD., Environmental Technology Center
(9-1 Kitasode, Sodegaura, Chiba 299-0266)

³⁾Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University
(2-5 Bunkyo, Matsuyama, Ehime 790-8577)

⁴⁾National Science Museum
(3-23-1 Hyakunin, Shinjuku, Tokyo 169-0073)

[Received March 9, 2005]

Summary

Toxaphene and mirex were detected in all the blubber samples of cetaceans collected from Japanese waters during 1998~2001 with concentrations ranging from 140 to 6,700 ng/g lipid wt and 2 to 170 ng/g lipid wt, respectively. To our knowledge, this is the first comprehensive study to detect these pesticides in the biological specimens from Asian waters including Japan where these chemicals have never been registered. Concentrations of toxaphene and mirex in species migrating to the offshore areas of North Pacific, Sea of Okhotsk and the Japan Sea were much higher than those in Japanese coastal species, indicating that considerable amount of these pesticides have been transported to the environment around Japan via atmosphere, a phenomenon common for persistent organic pollutants (POPs). Additionally, this result may confirm that these pesticides were not used in Japan in the past.

Key words: Toxaphene, Mirex, Marine Mammal, Aerial Transport, Wide Range of Pollution

1. はじめに

トキサフェンおよびマイレックスは難分解性、高蓄積性、揮散移動性及び蓄積に伴う生態毒性の4つの特徴を有する化学物質として12種類の残留性有機汚染物質(POPs)に含まれている。2001年5月に地球環境の視野からそれらの廃絶、削減等を目的とした「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs条約)が採択され、日本も2002年8月に批准した。2004年5月に条約が発効され、今後、地球規模での汚染実態や発生源、移動性、蓄積性、毒性に関する知見を集積・検証することが求められている。環境省は条約に対応すべく、POPsモニタリング調査を2002年度(トキサフェンおよびマイレックスは2003年度)から開始している。

トキサフェンは、植物から得られる α -ピネン由来のカンフェンを塩素化して合成される多成分混合体の総称である。置換塩素の位置と数により、理論的には3万種以上の異性体が存在するが¹⁾、現在までのところ、単離・同定されているのは約50成分にすぎない²⁾。1940年代後半に米国で製造が開始され³⁾、綿花用害虫防除剤を主に、大豆や落花生等の害虫防除剤、家畜の疥癬治療薬、湖沼における外来魚の駆除剤として広く使用された^{3,5)}。とくに1970年代前半にDDTの使用が禁止されると、その代替物質としての利用が急速に拡大した^{3,6)}。トキサフェンを多用した国は米国、ついで旧ソビエト連邦やメキシコ、ブラジル、コロンビア等で、1950年から1993年の間の世界の総使用量はDDTの半分に相当する133万トンと見積もられている^{7,10)}。その後、トキサフェンの毒性や環境残留性、生物に対する高い蓄積性が明らかにされ^{3,8,9)}、米国では1982年にその使用が禁止された^{3,10)}。カナダやヨーロッパ諸国等も米国に続き規制を開始したが^{3,10)}、メキシコや旧ソビエト連邦、アルゼンチン、東欧諸国の一部では、1992年の段階で継続的な使用が報告されている⁷⁾。これまでにトキサフェンは様々な環境媒体から検出されている^{4,11)}。その製剤は複雑な混合物であるが、環境中から検出される残留物は限られた成分のみで、媒体によって検出成分、組成が異なっている^{4,12-14)}。また、トキサフェンは大気輸送され、使用実績のない地域の生物に高濃度で蓄積していることが報告されている¹⁵⁻²¹⁾。

マイレックスは塩素が12個置換した縮環化合物で、トキサフェンと異なり単一成分である。1950年代後半から米国で製造が開始され、主にヒアリ駆除等の殺虫剤として北米南部、南米および南アフリカで大量に使用された²²⁻²⁴⁾。また、プラスチック、ゴム、塗料、電機製品等の難燃剤としても様々な国で広く使用されたが²²⁻²⁴⁾、全世界の使用地域及び使用量の詳細は不明である。トキサフェンと同様にその毒性や環境残留性が明らかとなり、1977年にカナダで、1978年に米国で、その後ほとんどの

国々で使用禁止となった^{22,25)}。しかしながらマイレックスは化学的に安定で、微生物による分解を受けにくい²⁶⁾ため²²⁾、五大湖では今後数100年に渡って環境中に残留すると推定されている²⁶⁾。

トキサフェンやマイレックスに関する研究は欧米を中心に行われており、アジアを対象としたものは乏しい。これら二種類の有機塩素系農薬は大気を経由した移動拡散が指摘されているにも関わらず、日本ではトキサフェン及びマイレックスの製造ならびに農薬としての登録実績がないこと等から、15年以上前に環境庁等^{26,27)}による断片的な調査例があるのみで、これまで本格的な環境汚染の実態調査は実施されなかった。そこで本研究では、生物の中でもこれら脂溶性化学物質を高濃縮することが知られる鯨類を対象に、日本近海のトキサフェンおよびマイレックス汚染の実態とそれらの蓄積特性の解明を試みた。

2. 試料と方法

2.1 試料

1998年から2001年にかけて日本沿岸に漂着または近海で捕獲した鯨類25検体の脂皮を化学分析に供試した。試料の詳細及び採取場所をTable 1およびFig. 1に示す。北海道周辺海域、日本海、太平洋、瀬戸内海の各海域から沿岸性鯨類2種:スナメリ(*Finless porpoise*, *Neophocaena phocaenoides*), ネズミイルカ(*Harbor porpoise*, *Phocoena phocoena*), 外洋性鯨類2種:イシイルカ(*Dall's porpoise*, *Phocoenoides dalli*), カマイルカ(*Pacific white-sided dolphin*, *Lagenorhynchus obliquidens*), 深海が主な摂餌域とされている鯨類1種:オウギハクジラ(*Stejneger's beaked whale*, *Mesopodon stejnegeri*)の合計5種の鯨類を対象にした。イシイルカは、日本海を回遊ルートに含むイシイルカ型(*dalli*-type)と太平洋側に生息するリクゼンイルカ型(*truei*-type)の2つの個体群から試料を得た。いずれの鯨類も歯鯨類に属し、主な餌生物はイカ類、小型魚類(イワシ、ニシン等)である。

採取した試料は分析時まで -20°C で保存した。

2.2 化学分析

2.2.1 試薬

使用した試薬を以下に示す。

トキサフェン標準品: LGC Promochem 製

マイレックス標準品: 和光純薬製

Trans-Chlordane- $^{13}\text{C}_{10}$, HCB- $^{13}\text{C}_6$ 標準品: Cambridge Isotope Laboratories 製

2,2',4,5,5'-Pentachloro[$^{13}\text{C}_{12}$]biphenyl, 2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[$^{13}\text{C}_{12}$]biphenyl 標準品: Wellington Laboratories 製

Table 1 Biological data and concentrations of toxaphene and mirex in the blubber of cetaceans collected from Japanese water

Species	Sample ID	Location	Year	Sex ^a	BL ^b (cm)	Maturity (%)	Fat (%)	Concentration (ng/g lipid weight)						Total Toxaphene ^e	Mirex
								P26	P32	P50	P62	P69	Total Toxaphene ^e		
Finless porpoise (n=4)	M32512	Ibaraki	1999	M	181	adult	42	170	nd ^d	120	24	nd ^d	310	8	
	M32474	Ibaraki	1999	M	172.5	adult	61	140	nd	130	23	nd	290	2	
	M32700	Yamaguchi (the Inland Sea)	2000	M	162.2	subadult	63	65	nd	70	7	nd	140	5	
Harbor porpoise (n=3)	M32457	Yamaguchi (the Inland Sea)	1999	M	75.5	newborn	44	340	nd	150	56	nd	550	24	
	M32430	Hokkaido	1998	F	133	na ^c	87	67	nd	100	21	nd	190	4	
	M32434	Iwate	1999	M	120.5	na	87	360	nd	440	48	nd	850	8	
Dall's porpoise (<i>naui</i> -type) (n=6)	M32448	Hokkaido	1997	M	114.5	na	87	260	nd	420	55	nd	740	12	
	990104-20	Off Sanriku	1999	M	220	adult	81	2500	nd	2100	270	nd	4900	74	
	990116-34	Off Sanriku	1999	M	221	adult	81	3900	nd	2500	270	nd	6700	170	
	981224-4	Off Sanriku	1998	M	222	adult	82	1600	nd	1900	270	nd	3800	99	
	990106-12	Off Sanriku	1999	M	218	adult	64	1100	nd	1300	310	nd	2700	30	
	990104-15	Off Sanriku	1999	M	218	adult	85	2000	nd	990	100	nd	3100	16	
Dall's porpoise (<i>dalli</i> -type) (n=5)	990120-130	Off Sanriku	1999	M	145	juvenile	83	370	nd	530	130	nd	1000	5	
	001023-56	Off Hokkaido	2000	M	220	adult	84	2100	nd	2300	280	nd	4700	80	
	001025-17	Off Hokkaido	2000	M	217	adult	80	1700	nd	1400	140	nd	3200	94	
	001025-25	Off Hokkaido	2000	M	215	adult	83	1100	nd	980	110	nd	2200	55	
	001028-15	Off Hokkaido	2000	M	220	adult	99	820	nd	700	72	nd	1600	34	
Pacific white-sided dolphin (n=5)	001028-18	Off Hokkaido	2000	M	216	adult	84	1600	nd	1900	230	nd	3700	63	
	M32452	Niigata	1999	M	224	adult	46	1600	nd	2400	170	nd	4200	77	
	M32479	Hokkaido	1999	M	94.5	juvenile	58	83	nd	150	36	nd	270	4	
	M32513	Hokkaido	1999	F	213	subadult	84	110	nd	220	30	nd	360	21	
	M32450	Niigata	1999	M	174.7+	young	78	620	nd	1100	200	nd	1900	22	
Stejneger's beaked whale (n=2)	M32440	Niigata	1999	F	207.5	subadult	78	1700	nd	3100	290	nd	5100	56	
	M32689	Ishikawa	2001	M	478	adult	92	260	nd	66	13	nd	340	33	
	M32576	Ishikawa	2000	M	468	adult	63	250	nd	56	14	nd	320	69	

^a M: male, F: female.

^b Body length, length from tip of snout to end of tail.

^c No data available.

^d Not detected. (Detection limits for P32 and P69 were 10ng/g and 1ng/g on lipid wt., respectively.)

^e Sum of five congeners analyzed.

Fig. 1 Map showing sampling locations of cetaceans analyzed in this study

アセトン，ヘキサン，ジエチルエーテル：和光純薬製（残留農薬分析用（5000倍濃縮保証品））

アセトニトリル，ジクロロメタン，エタノール：和光純薬製（残留農薬分析用（300倍濃縮保証品））

無水硫酸ナトリウム：和光純薬製（残留農薬分析用）

KOH，濃硫酸：和光純薬製（特級）

GPC ゲル：BIO-RAD 製（Bio-Beads S-X3）

フロリジル：和光純薬製（Florisil PR（60～100mesh））

2. 2. 2 トキサフェン

前処理は Kimmel, Fowler, Chan らの方法^{12,20,30)}を参考にした。室温で解凍した脂皮試料約 1 g にクリーンアップスパイク (Trans-Chlordane-¹³C₁₀) を添加し，アセトン／ヘキサン＝1：2 の混合溶液でホモジナイズ抽出した。抽出液を遠心分離し残渣を除去した後，純水を加え液液抽出した。ヘキサン層を分取し無水硫酸ナトリウムで脱水後，数 ml まで減圧濃縮した液をアセトニトリル／ヘキサン分配法もしくはゲル浸透クロマトグラフィー（移動相：ヘキサン／ジクロロメタン＝1：1 混合液）法で脱脂した。さらに処理液を数 ml まで減圧濃縮した後，活性化（予め 130℃ で 15 時間加熱し，デシケータ中で放冷）したフロリジルカラムでクリーンアップ（溶出液：5 % ジエチルエーテル／ヘキサン混合液）を行った。溶出液を 0.5 ml まで減圧濃縮した後，シリジスパイク [2, 2', 4, 5, 5'-Pentachloro [¹³C₁₂] biphenyl (PCB # 101-¹³C₁₂), 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-Heptachloro [¹³C₁₂] biphenyl (PCB

170-¹³C₁₂)] を添加し，最終溶液とした。

トキサフェンは四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC-LRMS) を用いて，一般的に利用されている EI 法より高選択性，高感度な負イオン化学イオン化 (NCI) 法で，選択イオン検出 (SIM) モードにより測定した。保持時間及び 3 つの測定イオンの強度比により同定し，内部標準法により定量した。本研究では，生物種への残留性が高いため欧米諸国の研究者が指標として推奨している 3 異性体 (Parlar # 26, # 50, # 62)^{12-14,20)}に加え，製剤中の含有量が比較的高い 2 異性体 (Parlar # 32, # 69) の計 5 異性体を分析対象とした。以後，対象としたトキサフェンの 5 異性体をそれぞれ P26, P32, P50, P62, P69 と略して表記する。それらの構造を Fig. 2 に，測定条件の詳細を Table 2 に，SIM モードのモニターイオンを Table 3 に示す。

装置検出下限 (IDL) は，S/N 比 5～15 程度の濃度の標準液を 5 回繰り返し測定し，得られた測定値から標準偏差を求め，その 2 倍 (t 検定値片側，危険率 5 %) の濃度とした。測定対象とした 5 異性体の IDL は 0.1～0.2 ng/ml であり，試料量，脂肪量，最終前処理液量，装置注入量等から検出下限値を 1 ng/g lipid wt とした。なお，P32 の検出下限値は，試料の測定における夾雑物の影響があり，10 ng/g lipid wt とした。

2. 2. 3 マイレックス

前処理は PCBs や他の有機塩素化合物で採用されてい

Fig. 2 Chemical structures of representative toxaphene isomers and mirex analyzed in this study

る方法³⁰⁾を参考にした。室温で解凍した脂皮試料約1 gにクリーンアップスパイク [2,2',4,5,5'-Pentachloro [¹³C₁₂]biphenyl (PCB #101-¹³C₁₂)] を添加後, 1.5 M KOH/エタノールを加えて超音波にて6時間アルカリ分解した。分解液及びその洗浄液(アセトン, アセトン/ヘキサン=1:1, ヘキサン)を濾過し, 純水を加え液抽出した。ヘキサン層を分取し濃硫酸を加え, 振とう洗浄した。この硫酸洗浄を硫酸層が無色になるまで繰り返した後, ヘキサン層を分取し, 純水を加え洗浄した。分取したヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し, 数mℓまで減圧濃縮した後, 活性化したフロリジルカラムでクリーンアップ(溶出液: 5%ジエチルエーテル/ヘキサン混合液)を行った。溶出液を0.5mℓまで減圧濃縮した後, シリンジスパイク (HCB-¹³C₆) を添加し, 最終溶液とした。

マイレックスはHRGC-LRMS-EI法 (SIMモード) を用いて, 保持時間及び3つの測定イオンの強度比により同定し, 内部標準法により定量した。マイレックスの構造をFig. 2に, 測定条件の詳細をTable 2に, SIMモード法のモニターイオンをTable 3に示す。

マイレックスのIDL (0.9ng/mℓ) はトキサフェンと同様に求め, 試料量, 脂肪量, 最終前処理液量, 装置注入量等から検出下限値を2 ng/g lipid wtとした。

3. 結果と考察

分析に供した全ての試料からトキサフェン (140~6,700ng/g lipid wt) 及びマイレックス (2~170ng/g lipid wt) が検出された (Table 1)。日本では, マイレックスが15年以上前に母乳中から検出された例があるのみ²⁰⁾で, 本研究は, 日本周辺で採取した野生生物からこれらの物質を検出した初めての報告である。

3. 1 トキサフェン

3. 1. 1 汚染レベルと暴露経路

日本近海の鯨類から検出された濃度 (2,100 (平均) ±1,900 (標準偏差) (140 (最小) -6,700 (最大)) ng/g lipid wt) は, 欧米諸国等の使用実績があるかもしくは周辺地域の影響を強く受けると考えられる海域に生息する海棲哺乳類の報告値^{4,17,28,32-36)}の範囲内であった (Table 4)。三陸沖で採取したイシイルカから最高濃度 (6,700ng/g lipid wt) が検出され, 興味深いことに, その値は欧米諸国で報告されている鯨類の検出例の中で高値に相当した。

オス (adult + subadult) から検出されたトキサフェンの残留濃度は鯨種により大きく異なり, 北西太平洋やオホーツク海, 日本海の外洋域を回遊しているイシイルカ (3,700±1,500ng/g lipid wt) やカマイルカ (4,200ng/g

Table 2 GC-MS conditions for toxaphene and mirex analysis

	Toxaphene	Mirex
GC-MS instrument	6890N/5973N (Agilent Technology)	6890N/5973N (Agilent Technology)
Column	DB-5MS (J&W Scientific Inc.) 0.25mm i.d. $\times$ 60m $\times$ 0.25 μ m film thickness	HT-8 (SGE Japan Inc.) 0.22mm i.d. $\times$ 50m $\times$ 0.25 μ m film thickness
Column temperature program	80°C(1min)-20°C/min-200°C-1.5°C/min-230°C-10°C/min-300°C (10min)	90°C-20°C/min-180°C-4°C/min-280°C-10°C/min-300°C (10min)
Injector temperature	230°C	250°C
Injection system	Pulsed splitless (2 μ l)	Splitless (1 μ l)
Carrier gas	He (average velocity: 41cm/min)	He (average velocity: 29cm/min)
Transfer line temperature	280°C	280°C
Ionization method	NCI	El: 70ev
Moderating gas	Methane	—
Ion source temperature	150°C	230°C
Quadrupole temperature	106°C	150°C

lipid wt) は、沿岸性のスナメリ ($250 \pm 93 \text{ ng/g lipid wt}$) に比べ明らかな高値を示した (Fig. 3)。このことは、沿岸域に生息する鯨類に比べ外洋を広範囲に回遊している種はトキサフェンの暴露量が多いことを示している。また、日本沿岸の鯨類から検出された濃度は、鯨類におけるこれまでの報告値と比べて低値であった。かつてわが国で多用された PCBs や規制の遅れたクロルデン類の残留濃度は外洋性鯨類よりスナメリ (沿岸性) で高値を示すことが報告されている³⁷⁾。以上のことから、本研究結果は、日本でトキサフェンの農薬としての登録実績がなかったことと矛盾しておらず、イシイルカやカマイルカは主に回遊ルートである北西太平洋やオホーツク海、日本海の汚染の影響を受けていることが考えられた。

トキサフェンは、その物理化学的特性から、POPsの中でも移動拡散性が比較的高いと考えられており、使用実績がほとんどない北極域、カナダ、スウェーデン等における高濃度汚染は、他地域で使用されたトキサフェンが大气輸送によって運ばれ集積したためとされている^{3,18-21)}。日本周辺の汚染海域にトキサフェンが流入する経路としては、次の3つが考えられる。まず始めに、北西太平洋、オホーツク海、日本海の周辺地域にあたる中国と旧ソビエト連邦は、アジアの中ではトキサフェンの使用量が多いため^{7,10)}、これらの海域へ影響を及ぼした可能性が考えられる。なお、旧ソビエト連邦は、中国の5倍以上のトキサフェン(10万t以上)を使用したと推定されており、1992年の段階でも一部使用が認められていた^{7,38)}。回遊ルートが異なる2つのイシイルカ個体群間でトキサフェン濃度の差が明瞭でなかった(Table 1)ことから、日本海側と太平洋側の暴露量は同程度であることが推察された。これまでのイシイルカを対象とした研究で、DDTsやHCHsなどのPOPsは、中国やシベリア等からの影響を受けているため、日本海側の流入量が太平洋側を上回ると考えられている³⁹⁾。従って、本研究結果からは、中国や旧ソビエト連邦由来のトキサフェンが日本海へ有意な汚染をもたらしたことを明確にできなかった。

二つ目として、アジア中南部地域で使用されたトキサフェンが北部北西太平洋等の高緯度冷水海域に長距離大気輸送され、当該海域に生息する海棲生物の暴露源となった可能性が考えられる。HCHs など一部の POPs はその発生源と考えられている低緯度地域に比べ中～高緯度地域で高い濃度を示すことが知られており、地球規模での揮散と沈降を繰り返しながら移動する“ガラスホッパー効果”で説明されている^{42, 43)}。インド等の低緯度地域で使用された HCHs は大気によって北極域や北部北太平洋に輸送されることが報告されている⁴⁴⁾。綿花栽培が盛んなインドのトキサフェン使用量は中国より多いと推定されており (10 万 t 以下)、フィリピン等の他の南部ア

Table 3 Monitored ions in mass for toxaphene and mirex analysis

Compound name	CI number	Quantification ion	Identification ion 1	Identification ion 2
P26	8	378.8	376.8	374.8
P32	7	342.8	340.8	344.8
P50	9	412.8	410.8	414.8
P62	9	412.8	410.8	414.8
P69	10	446.7	444.7	448.7
Cleanup spike (Trans-Chlordane- $^{13}\text{C}_{10}$)	8	419.8	421.8	—
Syringe spike (PCB #101- $^{13}\text{C}_{12}$)	5	337.9	335.9	—
Syringe spike (PCB #170- $^{13}\text{C}_{12}$)	7	405.8	407.8	—
Mirex	12	271.8	273.8	269.8
Cleanup spike (PCB #101- $^{13}\text{C}_{12}$)	5	337.9	335.9	—
Syringe spike (HCB- $^{13}\text{C}_6$)	6	291.8	293.8	—

ジア諸国でも使用実績がある⁷⁾。また、HCHs 等で指摘されているような違法使用の可能性も考えられる^{7,37)}。

三つ目の可能性として、トキサフェンの主要な生産・使用地域であった米国からの大気輸送が挙げられる。Li ら^{18,41)}は、カナダ北極圏の大気中トキサフェン濃度の経年変動から、北米大陸における主なトキサフェンの発生源は、米国で最も使用量の多かった南東部地域と推定している。さらに南東部地域の土壌中には、過去に使用されたトキサフェン約3万tが残留しており、そこから年間数100tが大気中に放出され、今なお大きな発生源になっていると推定されている^{18,41)}。米国は世界のトキサフェン使用量の約40% (49万t) を占めており⁴⁰⁾、アジアにおける総使用量^{7,10,30)}よりはるかに多いことを考慮すると、その影響は北米大陸高緯度地域に限らず、北太平洋全域に及んでいる可能性がある。米国から北西太平洋へのトキサフェンの輸送は、大気経由に加え、カナダの西部にあたるベーリング海から南下している海流（親潮）の関与も考えられる。

以上のように、外洋性鯨類が分布している北西太平洋やオホーツク海、日本海へのトキサフェンの主な流入源は中国、旧ソビエト連邦、低緯度アジア域、アメリカ合衆国の4地域が考えられ、これらがその汚染実態に複雑に関与していると推察された。こうした汚染実態を解明するには、ダイオキシン類やPCBのように日本国内のみの情報では不十分であり、様々な環境媒体を通したアジア全域の時空間的な環境動態の把握が必要と考えられる。また、発生源を特定するには、トキサフェンの使用実績に関するアジア諸国の情報収集が今後の重要課題と考えられた。

3. 1. 2 異性体組成

イシイルカの脂皮とトキサフェン製剤から得られたSIMクロマトグラムをFig. 4に示す。製剤からは6～10塩素化体を中心に多数の成分が検出されたにも関わらず、鯨類試料中のトキサフェンはきわめて単純なクロマトパターンを示した。本研究で分析対象とした5異性体のうち、P26、P50、P62は全個体から検出され、特にP26、P50はマスキロマトグラム上で最も残留量の多い成分であった。一方、製剤中の含有量が比較的多いP32およびP69は、全個体で検出下限値以下であった（Table 1）。

日本近海の鯨類から検出されたトキサフェンの異性体組成をFig. 5に示す。全ての試料においてP26とP50が全体の約90%を占め、これまでの鯨類における報告^{17,28,31,36)}と同様であった。鯨類の成熟度や性による組成の差異は認められなかった。P26とP50の残留組成は鯨種によって異なり、カマイルカとネズミイルカでは、P50の方がP26よりも多く蓄積していたが、他の三種は逆の傾向を示した。なかでもオウギハクジラにおけるP50の蓄積割合は他種よりも明らかに小さく、本種が深海で摂餌することと関連している可能性がある。カナダのセントローレンス河に生息するシロイルカ（Beluga, *Delphinapterus leucas*）では、P50がP26の約2倍を占め、その比に雌雄差のないことが報告されている^{33,34)}。また、鯨やアザラシのトキサフェン異性体組成は南北半球間で異なっており、北半球のP50残留比は高いことが報告されている⁴⁰⁾。本研究結果はこれらの報告と必ずしも一致せず、このことはアジア域に固有の暴露ルートがあること、もしくは鯨類によりトキサフェンの蓄積パターンに特異性があることを示唆している。

Table 4 Comparison of toxaphene concentrations in the blubber of cetaceans in the present study with other reported data

Species	Region	n	Sex ^a	Year	Age	Concentration ^b				References	
						P26	P50	P62	total	unit	
Six species ^c	Japan	25	M,F	1998~2000	na ^d	990±980 (65-3900)	1000±940 (56-3100)	130±110 (7-310)	2100±1900 (140-6700)	ng/g lipid	This study
Beluga (<i>Delphinapterus leucas</i>)	Nunavut (Canada)	1	na ^d	1995	na	na ^d	na ^d	na ^d	159	ng/g wet	4
Narwhal (<i>Monodon monoseros</i>)	Baffin Island (Canada)	1	na	1995	na	5420	4590	480	na ^d	ng/g wet	32
Beluga	St. Lawrence River (Canada)	26	M	1988~1999	11-29	710±240 (322-1240)	1510±530 (563-3060)	na	na	ng/g wet	33
Beluga	Arctic (E. Hudson Bay)	8	M	before 1992	na	1300±325	2350±380	na	na	ng/g lipid	28
Beluga	St. Lawrence River (Canada)	15	M	1987~1990	<1-31	1250±745 (149-3070)	4120±2130 (475-9750)	na	na	ng/g wet	17
Beluga	St. Lawrence River (Canada)	9	M	1993~1994	3.5-27.5	749±137 (487-932)	1510±350 (1060-2090)	na	na	ng/g wet	34
Beluga	Alaska	2	M	1992	6-13	na	na	na	4060-15940	ng/g lipid	35
Long-finned pilot whale (<i>Globicephala melas</i>)	Faroe Islands	54	M	1997	mature	1708±505 (917-2605)	2174±695 (1080-3303)	na	na	ng/g lipid	36

^a M: male, F: female.

^b mean ± standard deviation, ranges are indicated in brackets when available.

^c Dall's porpoise (*truei*-type), Dall's porpoise (*dalli*-type), finless porpoise, Stejneger's beaked whale, Pacific white-sided dolphin, harbor porpoise.

^d No data available.

Fig. 3 Comparison of toxaphene residue levels in the blubber of adult and subadult male cetaceans from various locations of Japan

Fig. 4 Comparison of mass chromatograms in the blubber of Dall's porpoise and technical toxaphene mixtures

Fig. 5 Percentage compositions of toxaphene isomers in the blubber of cetaceans from various locations of Japan

3. 2 マイレックス

日本近海の鯨類から検出されたマイレックス濃度 ($43 \pm 41 (2 \sim 170) \text{ ng/g lipid wt}$) は、使用実績がある北米大陸及びブラジル近海に生息する海棲哺乳類の報告値^(45, 46, 48, 49)より低値であったが、周辺諸国の使用実績が不明なバルト海の報告値⁽⁵⁰⁾より高値であった (Table 5)。トキサフェンと同様に、三陸沖で採取したイシイルカから最高濃度 ($170 \text{ ng/g lipid wt}$) が検出され、日本で農薬としての登録実績が無いにも関わらず、これまでに報告された鯨類の中では比較的高い値を示した。なお、日本近海鯨類におけるマイレックスの検出濃度はトキサフェンの1/50程度であった。

オス (adult + subadult) から検出されたマイレックスの残留濃度を Fig. 6 に示す。トキサフェンと同様にマイレックスの残留濃度は鯨種により大きく異なり、外洋域を回遊しているイシイルカ ($65 \pm 46 \text{ ng/g lipid wt}$) やカマイルカ (77 ng/g lipid wt) は、沿岸性のスナメリ ($5 \pm 3 \text{ ng/g lipid wt}$) に比べ明らかな高値を示した (Table 1)。このことは、沿岸域に生息する鯨種より外洋を広く回遊している種の方がマイレックスの暴露量は多いことを示している。また、沿岸性の鯨類から検出された濃度が、鯨類の報告例の中で最も低い値を示したことは、日本でのマイレックスの使用が基本的にはなかったことを裏付けている。以上のことから、イシイルカやカマイルカから検出された高いマイレックス濃度は、トキサフェンと同様、主に回遊ルートの外洋域で暴露された結果と考えられた。

POPsの中でマイレックスは相対的に蒸気圧及び水へ

の溶解度が低いため、大気を経由した移動拡散性が小さいことに加え、安定性及び粒子への吸着性が高いことから、HCHs やトキサフェンに比べ発生源周辺に留まりやすいと考えられている^(22, 49)。本研究結果より、マイレックスは北部北西太平洋やオホーツク海、日本海などの外洋域に比較的高濃度に残留していると考えられるが、周辺諸国における使用実績は不明である。日本の外洋性鯨類のマイレックス残留濃度が、北米大陸周辺に生息している鯨類^(45, 46, 48)の1/10程度であることを考慮すると、大量使用地域であった北米大陸からの大気輸送及び海流輸送の影響も考えられる。なお、中南部アジア地域でのマイレックスの使用実績は不明であるが、トキサフェンで示唆されたグラスホッパー効果による高緯度冷水域への大気輸送の影響も否定できない。

以上のことから、日本周辺海域で採取された鯨類のマイレックス汚染経路はトキサフェンと同様、広域かつ複雑であることが示唆された。マイレックスの汚染経路の実態を解明するには、トキサフェンと同様、アジア全域における使用実態並びに環境動態の把握が必要である。

4. まとめ

日本近海に生息する鯨類が、日本での使用実績がないと考えられているトキサフェンならびにマイレックスに汚染されていることを初めて明らかにした。トキサフェンは鯨類を含む生物種の報告例と同様、P26とP50が優占して残留していたが、種による組成の差異が認められ、これまでの鯨類の報告結果とは必ずしも一致しな

Table 5 Comparison of mirex concentrations in the blubber of cetaceans in the present study with other reported data

Species	Region	n	Sex ^a	Year	Age	Concentration ^b	References
Six species ^c	Japan	25	M,F	1998-2000	na ^d	43±41	This study
Harbor porpoise	Baltic sea	2	M	1992	2-4	2-170	50
Rough-toothed dolphin (<i>Steno bredanensis</i>)	Gulf of Mexico	6	M	1997	0.5-10	7.1-28 710	45
Bottlenose dolphin (<i>Tursiops truncatus gilli</i>)	Gulf of Mexico	9	M	na ^d	na	(348-1190) 502	46
Pygmy Bryde's whale (<i>Balaenoptera edeni</i>)	South China Sea	na ^d	na ^d	1994	na	(271-810) 160	47
Long-finned pilot whale	Faroe Islands	54	M	1997	mature	205±50 (151-308)	36
Beluga	St. Lawrence River Estuary	34	M	1994-1997	7-22	115 (16.6-1630)	48
Marine tucuxi dolphin (<i>Sotalia fluviatilis</i>)	Southeastern Brazil	4	M	1996-1998	mature	149±21	49

^a M: male, F: female.

^b mean ± standard deviation in ng/g lipid wt. Ranges are indicated in brackets when available.

^c Dall's porpoise (*truei*-type), Dall's porpoise (*dalli*-type), finless porpoise, Stejneger's beaked whale, Pacific white-sided dolphin, harbor porpoise.

^d No data available.

Fig. 6 Comparison of mirex residue levels in the blubber of adult and subadult male cetaceans from various locations of Japan

かった。マイレックスの残留濃度は世界の鯨類データの中では低値に相当し、トキサフェンより約50倍低い。一方、トキサフェンの残留濃度は、周辺地域でその使用の影響を受けたと考えられる報告値の範囲内であった。また、一部の鯨種のトキサフェン残留濃度は、世界的にも高い値に相当することから、その暴露ルートの解明が重要と考えられた。2つの物質はどちらも鯨種による汚染レベルの差異は大きく、PCBsやクロロデンとは逆に、外洋性種は沿岸性種に比べ明らかに濃度が高く、その回遊海域で暴露の影響を受けたと考えられた。また、沿岸性種のトキサフェンならびにマイレックスの残留濃度は世界的にみて低い値であったことは、この薬剤が日本で使用されなかったことを反映している。

外洋性種がトキサフェンの暴露を受けたと考えられる海域（日本海、オホーツク海、北部北西太平洋）の汚染源として、中国、旧ソビエト連邦、低緯度アジア域、アメリカ合衆国の4地域が考えられ、北米大陸同様、アジア域でも長距離大気輸送が主要な暴露経路と推察された。しかしながら、アジアにおけるトキサフェンの環境動態に関する知見は皆無で、正確な使用地域も不明なため、汚染源の特定には至らなかった。同海域での暴露を受けたと考えられるマイレックスは、トキサフェンと物性が異なるものの、広域かつ複雑な汚染実態を示した。

以上、本研究では、日本近海に生息する鯨類のトキサ

フェンとマイレックスの汚染実態を解明した。今後は他のPOPs同様、アジア全域における時空間的な環境動態を解明することが課題である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料の収集ならびに情報提供などにご尽力いただいた関係機関、組織（茨城県立自然博物館、柏崎市立博物館、KKエルム、国立科学博物館、下関市立しものせき水族館・海響館、上越市立水族博物館、東京大学海洋研究所国際沿岸海洋研究センター、常磐大学、のとじま臨海公園水族館、のとふれあいセンター、北海道大学、酪農学園大学）、協力していただいた研究者・専門家各位（天野雅男氏、石井悦子氏、桶田俊郎氏、木村博明氏、国府田良樹氏、斉藤 豊氏、坂井恵一氏、中原史生氏、中村耕司氏、中村幸弘氏、早野あづさ氏、的場洋平氏、箕輪一博氏）および鯨類のストランディングに対応していただいた皆様に心よりお礼申し上げます。

要 約

分析に供した全25検体の鯨類試料からトキサフェン及びマイレックスを検出し、わが国周辺の海洋汚染を初め

て明らかにした。どちらの物質も、日本からの放出の影響は認められない一方、外洋性種は回遊海域の日本海やオホーツク海、北部北西太平洋で暴露を受けていることが示唆された。とくにトキサフェンの暴露量は多いことが示唆され、汚染経路として大気が重要な役割を果たし、広域かつ複雑な影響を及ぼしていることが考えられた。この海域の汚染源として中国、旧ソビエト連邦、低緯度アジア、米国の4地域の可能性が考えられたが、アジア域におけるこれら物質の使用実績に関する知見が不足しているため、特定には至らなかった。本研究の結果は、アジアにおけるトキサフェンおよびマイレックスの汚染が軽視できないことを示唆しており、時空間的な環境動態の把握が今後の課題となった。

文 献

- 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)
- Coelhan, M. and Parlar, H.: The nomenclature of chlorinated bornanes and camphenes relevant to toxaphene. *Chemosphere*, **32**, 217-228 (1996)
- Saleh, M.A.: Toxaphene: chemistry, biochemistry, toxicity and environmental fate. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **118**, 1-66 (1991)
- Braekevelt, E., Tomy, G.A. and Stern, G.A.: Comparison of an individual congener standard and a technical mixture for the quantification of toxaphene in environmental matrices by HRGC/ECNI-HRMS. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3513-3518 (2001)
- 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)
- Schmitt, C., Ludke, J. and Walsh, D.: Organochlorine residue in fish: National pesticide monitoring program. *Pestic. Monit. J.*, **14**, 136-206 (1981)
- Voldner, E.C. and Li, Y.F.: Global usage of toxaphene. *Chemosphere*, **27**, 2073-2078 (1993)
- Hopper, 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)
- Reuber, M.D.: Carcinogenicity of toxaphene: a review. *J. Toxicol. Environ. Hlth.*, **5**, 729-748 (1979)
- Voldner, E.C. and Li Y.F.: Global usage of selected persistent organochlorines. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 201-210 (1995)
- 高澤嘉一, 柴田康行, 森田昌敏: 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, 環境化学, **13**, 343-367 (2003)
- Kimmel, L., Angerhofer, 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)
- Alder, L., Bache, K., Beck, H. and Parlar, H.: Collaborative study on toxaphene indicator compounds chlorobornanes in fish oil. *Chemosphere*, **35**, 1391-1398 (1997)
- Oetjen, K. and Karl, H.: Levels of toxaphene indicator compounds in fish meal, fish oil and fish feed. *Chemosphere*, **37**, 1-11 (1998)
- 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)
- Braune, B., Muir, D., DeMarch, B., Gamberg, M., Poole, K., Currie, R., Dodd, M., Dushenko, W., Eamer, J., Elkin, B., Evans, M., Grundy, S., Herbert, C., Johnstone, R., Kidd, K., Koenig, B., Lockhart, L., Marshall, H., Reimer, K., Sanderson, J. and Shutt, L.: Spatial and temporal trends of contaminants in Canadian Arctic freshwater and terrestrial ecosystems: a review. *Sci. Total Environ.*, **230**, 145-207 (1999)
- 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)
- Li, Y.F. and Bidleman, T.F.: Toxaphene in the United States 2. Emissions and residues. *J. Geophys. Res.*, **106-D16**, 17929-17938 (2001)
- Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Harner, T. and Parkhurst, W.J.: Toxaphene, chlordanes, and other organochlorine pesticides in Alabama air. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5097-5105 (2000)
- James, R.R. and Hites, R.A.: Atmospheric transport of toxaphene from the Southern United States to the Great Lakes region. *Environ. Sci.*

- Technol.*, **36**, 3474-3481 (2002)
- 21) McDonald, J.G. and Hites R.A.: Radial dilution model for the distribution of toxaphene in the United States and Canada on the basis of measured concentration in tree bark. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 475-481 (2003)
 - 22) Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M. and O'Leary, C.: Persistent organic pollutants assessment report. IOMC, Chapter 6 (1995)
 - 23) Environment Canada. *Mirex in Canada*; Technical Report 77-1; Report of the Task Force on Mirex to the Joint Department of Environment and the National Health and Welfare Committee on Environmental Contaminants. Ottawa, Canada (1977)
 - 24) Environment Studies Board. *Kepone/Mirex/Hexachlorocyclopentadiene, an Environmental Assessment*; Panel on Kepone/Mirex/ Hexachlorocyclopentadiene of the Coordinating Committee for Scientific and Technical Assessments of Environmental Pollutants. Washington, DC, National Research Council (1978)
 - 25) Halfon, E.: *Error Analysis and simulation behavior in Lake Ontario*. National Water Research Institute, Canada Centre for Inland Waters; Burlington, Ontario (1981)
 - 26) 環境庁環境保健部環境安全課, 「化学物質と環境 (昭和59年度版)」 (1985)
 - 27) 宮崎泰之, 山岸達典, 松本昌雄: 母乳中の1,2,4,5-テトラブロムベンゼン及びミレックスの分析法と残留レベル, 食衛誌, **28**, 125-129 (1987)
 - 28) Stern, G.A., Muir, D.C.G., Ford, C.A., Grift, N.P., Dewailly, E., Bidleman, T.F. and Walla, M.D.: Isolation and identification of two major recalcitrant toxaphene congeners in aquatic biota. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1838-1840 (1992)
 - 29) Fowler, B.: The determination of toxaphene in environmental samples by negative ion electron capture high resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, **41**, 487-492 (2000)
 - 30) Chan, H.M. and Yeboah, F.: Total toxaphene and specific congeners in fish from the Yukon, Canada. *Chemosphere*, **41**, 507-515 (2000)
 - 31) 環境庁水質保全局水質管理課, 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物)」 (1998)
 - 32) 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)
 - 33) Gouteux, B., Lebeuf, M., Muir, D.C.G. and Gagne J-P: Levels and temporal trends of toxaphene congeners in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4603-4609 (2003)
 - 34) Muir, D.C.G., Koczanski, K., Rosenberg, B. and Beland, P.: Persistent organochlorines in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence River Estuary-II. Temporal trends, 1982-1994. *Environ. Poll.*, **93**, 235-245 (1996)
 - 35) 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)
 - 36) Dam, M. and Bloch, D.: Screening of mercury and persistent organochlorine pollutants in Long-finned Pilot Whale (*Globicephala melas*) in the Faroe islands. *Mar. Pollut. Bull.*, **40**, 1090-1099 (2000)
 - 37) 田辺信介, 梶原夏子, 荒金玉美, 渡部真文: 日本沿岸に漂着した鯨類の有機塩素化合物汚染とその蓄積特性, 哺乳類科学増刊号, **3**, 83-86 (2003)
 - 38) UNEP Chemicals. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances; Central and North East Asia Regional Report. (2002)
 - 39) Kajiwar, N., Watanabe, M., Tanabe, S., Nakamatsu, K., Amano, M. and Miyazaki, N.: Specific accumulation and temporal trends of organochlorine contaminants in Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) from Japanese coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **44**, 1089-1099 (2002)
 - 40) Vetter, W., Klobes, U. and Luckas, B.: Distribution and levels of eight toxaphene congeners in different tissues of marine mammals, birds and cod livers. *Chemosphere*, **43**, 611-621 (2001)
 - 41) Li, Y.F.: Toxaphene in the United States 1. Usage gridding. *J. Geophys. Res.*, **106-D16**, 17919-17927 (2001)
 - 42) Mackay, D. and Wania, F.: Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 25-38 (1995)
 - 43) Wania, F. and Mackay, D.: Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 390-396 (1996)
 - 44) Prudente, M., Tanabe, S., Watanabe, M., Subramanian, A., Miyazaki, N., Suarez, P. and Tatsukawa, R.: Organochlorine contamination in some odonto-

- ceti species from the North Pacific and Indian Ocean. *Mar. Environ. Res.*, **44**, 415-427 (1997)
- 45) Struntz, W.D.J., Kucklick J.R., Schantz M.M., Becker P.R., McFee W.E. and Stolen, M.K.: Persistent organic pollutants in rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*) sampled during an unusual mass stranding event. *Mar. Pollut. Bull.*, **48**, 164-192 (2004)
- 46) Kuehl, D.W. and Haebler, R.: Organochlorine, organobromine, metal, and selenium residues in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) collected during an unusual mortality event in the Gulf of Mexico, 1990. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 494-499 (1995)
- 47) Parsons, E.C.M., Chan, H.M. and Kinoshita, R.: Trace metal and organochlorine concentrations in a Pygmy Bryde's whale (*Balaenoptera edeni*) from the South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, 51-55 (1999)
- 48) Hobbs, K.E., Muir, D.C.G., Michaud R., Beland, P., Letcher, R.J. and Norstrom, R.J.: PCBs and organochlorine pesticides in blubber biopsies from free-ranging St. Lawrence River Estuary beluga whales (*Delphinapterus leucas*), 1994-1998. *Environ. Pollut.*, **122**, 291-302 (2003)
- 49) Yogui, G.T., Santos, M.C.D.O. and Montone, R.C.: Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananeia estuary, southeastern Brazil. *Sci. Total Environ.*, **312**, 67-78 (2003)
- 50) Strandberg, B., Strandberg, L., Bergqvist, P.A., Falandysz, J. and Rappe, C.: Concentrations and Bio-magnification of 17 chlordane compounds and other organochlorines in Harbor porpoise (*Phocoena phocoena*) and Herring from the Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, **37**, 2513-2523 (1998)