

# 常用有機磷劑農藥對水生生物風險評估

孫斐\* 翁愷慎 李國欽

臺中縣霧峰鄉 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

(接受日期：中華民國 91 年 9 月 5 日)

## 摘 要

孫斐\*、翁愷慎、李國欽 2002 常用有機磷劑農藥對水生生物風險評估 植保會刊 44：171-183

本研究在評估 15 種國內使用量高的有機磷劑農藥：毆殺松、陶斯松、大利松、護粒松、撲滅松、芬殺松、達馬松、甲基巴拉松、亞素靈、賽達松、福瑞松、益滅松、亞培松及三氯松在水域中使用對水生生物的安全。依據植物保護手冊之推薦使用方法，其中 11 種藥劑主成份以 15 種不同劑型用於水域，水生生物(魚類及甲殼類)毒性試驗評估結果顯示，僅推廣用於水稻田中的毆殺松的三種劑型(包括 25%乳劑、50%可濕性粉劑及 75%可溶性粉劑)對水生生物是低至輕毒性，在推薦用量下對水生生物安全。防治虱目魚塢紅筋蟲的亞培松 40%乳劑，雖然對水生生物具劇毒性，但在推薦用量下對水生生物安全。另參考美國環境保護署(Environmental Protection Agency, EPA)以危險商數(risk quotient, RQ)計算出各劑型濃度在推薦用量下，水中預估存在的量與對水生生物毒性比值，評估各藥劑對兩類水生生物的潛在急毒性風險，結果 12 種商品藥劑中，僅 acephate 75% SP 對兩類水生生物的急毒性風險低，其次為 acephate 25% EC，而 chlorpyrifos 22.5% EC、diazinon 10% D、fenthion 50% EC 及 phenthoate 50% EC 四個藥劑對兩類水生生物均具高急毒性風險。

(關鍵詞：有機磷農藥、水生生物毒性、魚、水蚤、風險評估)

## 緒 言

早期一般人認為有機磷劑農藥(organophosphorus pesticides, OPs)是屬於在自然環境中半生期較短的藥劑，而這

類藥劑亦已取代在環境中持續性(persistent)較久的有機氯劑(organochlorine pesticides)，成為全世界廣泛使用的化學物質。在國內，OPs 亦成為農業使用上主流藥劑之一，並應用於環

\* 通訊作者。E-mail: sunfee@tactri.gov.tw

境衛生的維護上如陶斯松 (chlorpyrifos)，及水產養殖上如三氯松 (trichlorfon) 和撲滅松 (fenitrothion)。目前已有報告指出在海水、淡水及水生生物體中可檢測到含量為 ng - µg/l 的 OPs 殘留<sup>(13, 18, 19)</sup>。近年亦有學者指出，受土壤質地及周圍排水系統的影響，某些 OPs 在環境中的殘效性可維持相當長的時間，部份藥劑會在水生生物體內累積 (如 chlorpyrifos)<sup>(6, 20, 24)</sup>，對水生生物造成衝擊。評估農藥對水生環境的衝擊，一系列的序列實驗包括室內的化學和毒性試驗、預估化學物質在環境中存在的量等都是必要的工作。但事實上，迄今為止，很少藥劑在註冊登記時具備上述完整的實驗資料<sup>(16)</sup>。許多臺灣早期登記的有機磷類農藥甚至缺少對水生生物基本的急毒性資料，造成管理及安全評估上的困擾。國內外有許多權責機關對農藥的使用及管理可做決定或建議，但是在進行農藥對水生生物的毒性進行評估時，往往基於管理策略的一致性，忽略了不同藥劑在不同國家使用時地理環境與使用方式差異性的考量。Herrchen (1995) 即提出農藥的環境毒理評估應該是可以標示出一個針對地理環境等因素的地圖<sup>(17)</sup>。本研究即在參考台灣區農藥工業同業公會的統計及植保手冊所列的推薦藥劑，針對民國 87-88 年度間國內使用量大、單劑主成份推廣用於水域的前 10 種 OPs 包括了陶斯松 (chlorpyrifos)、賽達松 (phenthoate)、芬殺松 (fenthion)、撲滅松 (fenitrothion)、毆殺松 (acephate)、護粒松 (edifenphos)、亞素靈 (monocrotophos)、益滅松 (phosmet)、大利松 (diazinon) 和亞培松 (temephos)，及 4 種未推薦用於水域、但在國內使用量居前 5 名內的 OPs，包括達馬松 (methamidophos)、托福松 (terbufos)、福瑞松 (phorate) 及甲基巴拉松 (methyl-parathion)<sup>(1, 2, 11)</sup>，進行對水生生物的安全性評估。另一併討論水產動物

用 OPs-三氯松 (trichlorfon) 對水生生物的毒性。

## 材料與方法

### 十種有機磷藥劑在農業上使用情形調查及水域中存在量的預估

將不同劑型藥劑依植物保護手冊推薦使用作物<sup>(11)</sup>，區分為水域 (涵括水田、河床地及水源保護區) 及非水域用藥<sup>(3)</sup>，後綜合各藥劑在水域作物中最高推薦使用量，預估該藥劑劑型在水域中的量，即環境中可能存在的量 (Estimated environmental concentration, EEC)，計算方式如下：

$$EEC \text{ (mg/l)} = \frac{\text{最大施用量(kg)} \times 1000 \text{ kg/g} \times 1000 \text{ mg/g}}{\text{水深(cm)} \times \text{每公頃面積(cm}^2\text{)} \times 0.001 \text{ l/ml}}$$

各成品藥劑密度以 1 計；

水稻田水位以 3 cm 計<sup>(11)</sup>。

### 試驗步驟

供試生物暴露在不同濃度之測試液中，甲殼類 (Crustacean) 經 48 小時、魚類經 96 小時。各試驗之詳細步驟均分別符合國際公認之試驗規範 (甲殼類<sup>(10, 21, 26)</sup>；魚<sup>(10, 12, 22, 25)</sup>)。甲殼類試驗以導致供試生物觸角不活動為判斷標準；魚類試驗以導致供試魚苗死亡為判斷標準。以各處理濃度所獲得之不活動/死亡結果求出導致供試生物半數不活動 (50% effect concentration, EC<sub>50</sub>) 或半數死亡 (50% lethal concentration, LC<sub>50</sub>) 值。

### 數據選擇標準

數據資料除了本實驗室自行完成者外，並包括摘錄自國內或國外農藥廠商在申請農藥登記時提出之已發表或未發表報告書的資料，這些報告書已為國內或國外負責農藥登記資料審查之學者專家所接

受，且該報告書的試驗規範是至少符合前述試驗規範之一者。

### 毒性分類標準

參考行政院農業委員會民國 83 年 10 月修正公佈之「農藥對水生生物毒性分類及管理之規定」，將符合上述標準之農藥分為對水生生物具劇毒性 (I, 對淡水魚 96 小時  $LC_{50}$  值或對淡水無脊椎動物 48 小時  $EC_{50}$  值小於或等於 1 mg/l)、中等毒性 (II, 對淡水魚 96 小時  $LC_{50}$  值或對淡水無脊椎動物 48 小時  $EC_{50}$  值大於 1 mg/l 但小於或等於 10 mg/l)、輕毒性 (III, 對淡水魚 96 小時  $LC_{50}$  值或對淡水無脊椎動物 48 小時  $EC_{50}$  值大於 10 mg/l 但小於或等於 100 mg/l) 或低毒性 (IV, 對淡水魚 96 小時  $LC_{50}$  值或對淡水無脊椎動物 48 小時  $EC_{50}$  值大於 100 mg/l) 四大類<sup>(3)</sup>。

### 毒性比值 (Toxicity ratio) 的計算

Toxicity ratio = 成品對水蚤或魚的毒性 / 原體對水蚤或魚的毒性

### 風險商數 (Risk Quotients, RQ) 的計算

$$RQ = EEC/LC_{50} \text{ 或 } EC_{50}$$

## 結 果

表一所列為十四種有機磷藥劑單劑在國內推薦使用情形及水稻田或水域中每公頃最大推薦用量。由表一知，這些藥劑在田間推廣使用的劑型有的多達 6 種 (如 chlorpyrifos, 推廣劑型濃度包括 2.5% D、22.5% EC、40.8% EC、10% 燻蒸劑、5% G 及 25% WP)，推廣的作物種類有的多達 5 大類 (如 fenitrothion, 推廣作物包括水稻害蟲、果樹害蟲、特用作物害蟲、蔬菜害蟲、雜糧作物蟲害等)。但其中 methyl parathion 目前並無推薦作物，而 trichlofon 則在農業上並無單劑的推薦使用，是與蛋

白質水解物混合後用於東方果實蠅的防治。在水域中的使用以粒劑 (dust, D) 用量最大，例如 phosmet 1.5% D 每公頃的最大用量為 60 kg。

表二所列為彙整各藥劑不同劑型對代表性生物的毒性比較，水生淡水無脊椎動物以甲殼類中 Daphnidae 科的水蚤 (water flea) 做為代表、水生脊椎動物以魚類中 OECD 所推薦的魚種 (包括 *Brachydanio rerio*, *Pimephales promelas*, *Cyprinus carpio*, *Oryzias latipes*, *Poecilia reticulata*, *Lepomis macrochirus* 及 *Salmo gairdneri*) 做為代表<sup>(22)</sup>。由表二知，同一主成份含量、劑型，對同類水生生物 (如水蚤) 的毒性值也有差異，例如 acephate 原體 (> 94% TG) 對水蚤的毒性 ( $EC_{50}$ ) 在 13 至 32.5 mg/l 間、毒性相差 2.5 倍，部份藥劑例如 fenitrothion 及 phorate 的原體，對水蚤的毒性相差可達 1000 倍以上，但綜合表二中各原體藥劑對水生生物的毒性變化，又以毒性高的藥劑 (如  $EC_{50}$  值 < 0.001 mg/l 者) 變異較大。

參考行政院農業委員會公告之「農藥對水生生物毒性分類及其審核管理規定」<sup>(3)</sup>，將 15 種有機磷藥劑依對水生生物毒性加以分類，結果由表三知即使是以對藥劑感受性最低的生物 (即毒性值最大者) 做為毒性分類指標生物，15 種藥劑的原體中除了 acephate 對水生生物具低毒性 (toxicity criteria = IV) 外，其餘各藥劑的原體對水生生物均具劇毒性 (toxicity criteria = I)。而各成品藥劑中，除了 acephate 的各種成品 (包括 25% EC、50% WP 及 75% SP) 對水生生物的毒性屬於輕或低毒 (toxicity criteria = III 或 IV) 外，餘各成品藥劑對水生生物的毒性均屬中等毒 (toxicity criteria = II) 或劇毒。依各藥劑在水稻田中最大推薦用量，估算水域環境中的濃度 (estimated environmental concentration, EEC) (其中水稻田中的水深以 3 cm 計)，針對各不同劑

表一、十五種有機磷農藥在國內推薦使用情形

Table 1. Recommended usage of 14 organophosphate pesticides in Taiwan according to the *Plant Protection Manual* (2000)

Pesticides	Conc. (%)	Formulation	Recommended Crop	Max. Used in Aquatic Region (kg or liter/ha)
Acephate	25	EC	Paddy rice, Fruit tree, Special crop, Vegetables	2.4
Acephate	50	WP	Paddy rice, Flowers	1.2
Acephate	75	SP	Paddy rice, Special crop, Vegetables, Food grains other than rice and wheat	1.2
Chlorpyrifos	2.5	D	Special crop, Food grains other than rice and wheat	- <sup>1)</sup>
Chlorpyrifos	5	GR	Fruit tree, Vegetables, Food grains other than rice and wheat	-
Chlorpyrifos	10	Fumigant	Stored grain	-
Chlorpyrifos	22.5	EC	Paddy rice, Baneful animal, Vegetables	2.7
Chlorpyrifos	25	WP	Vegetables	-
Chlorpyrifos	40.8	EC	Fruit tree, Flowers, Special crop	-
Diazinon	5	GR	Paddy rice	30
Diazinon	10	GR	Paddy rice	18
Edifenphos	50	EC	Paddy rice	1.2
Fenitrothion	3	D	Paddy rice	40
Fenitrothion	40	WP	Fruit tree	-
Fenitrothion	50	EC	Paddy rice, Fruit tree, Special crop, Fruit tree, Food grains other than rice and wheat	1.2
Fenitrothion	93.2	ULV	Paddy rice	0.75
Fenitrothion	95	ULV	Special crop	-
Fenthion	50	EC	Paddy rice, Fruit tree	1.2
Methamidophos	50	SL	Fruit tree, Flowers, Special crop, Forest, Food grains other than rice and wheat	-
Methyl parathion			- <sup>2)</sup>	
Monocrotophos	55	SL	Paddy rice	0.6
Phenthoate	50	EC	Paddy rice, Baneful animal, Fruit tree	1.2
Phenthoate	92	ULV	Paddy rice	1
Phorate	10	GR	Fruit tree, Fruit tree, Food grains other than rice and wheat	-
Phosmet	1.5	D	Paddy rice	60
Phosmet	50	WP	Paddy rice, Fruit tree	1.2
Temephos	44	EC	Baneful animal	0.3
				(Water deep: 20 cm)
Terbufos	10	GR	Fruit tree, Special crop, Food grains other than rice and wheat	-
Trichlorfon			-	

<sup>1)</sup> No applied in aquatic region.<sup>2)</sup> No recommended.

表二、十五種有機磷農藥不同劑型對水生生物的急毒性

Table 2. Acute toxicity to aquatic organisms of different formulations of 15 organophosphate pesticides

Pesticides	Conc. (%)	Formulation	Toxicity (mg a.i./l) <sup>1, 2)</sup>			Toxicity ratio <sup>3)</sup>	
			Water flea (48 hr, EC <sub>50</sub> )		Fish (96 hr, LC <sub>50</sub> )	Water flea	Fish
Acephate	25	EC	31.6		30.80	2.4-1.0	0.31
Acephate	50	WP	31.5	>	100	2.4-1.0	1.0
Acephate	75	SP	100	>	100	7.7-3.1	1.0
Acephate	> 94	TG	13.0-32.5	>	100	1.0-2.5	1.0
Chlorpyrifos	22.5	EC	0.01		0.51	0.020-0.13	2.55-300
Chlorpyrifos	40.8	EC	0.03	<	0.10	0.065-0.40	0.5-59
Chlorpyrifos	> 94	TG	0.08-0.49		0.0017-0.20	1-6.1	1.0-119
Diazinon	10	D	0.5		0.5	357-521	3.0-3.3
Diazinon	> 89	TG	0.00096-0.001		0.15-0.168	1.0-1.5	1.0-1.1
Edifenphos	50	EC	2.5		2.0	5.8	0.34
Edifenphos	85.3	TC	0.43		5.8	1	1.0
Fenitrothion	40	WP	0.004		0.33-43	0.36-400	0.09-55
Fenitrothion	50	EC	0.94		0.39	85-94000	0.10-0.5
Fenitrothion	> 95	TG	0.00001-0.011		0.78-3.75	1.0-1100	1.0-4.8
Fenthion	50	EC	0.023-0.038		0.65-2.78	4.0-7.3	0.20-1.2
Fenthion	> 93	TG	0.0052-0.006		0.55-3.2	1.0-1.1	1.0-5.8
Methamidophos	50	SL	2.3-10.47		18-57.6	88-175	0.53-2.3
Methamidophos	74	TG	0.026		25-34	1.0	1.0-1.4
Methyl Parathion	21		0.028		6.44	201	0.72-1.7
Methyl Parathion	43.1		0.0087		2.2	62	0.25-0.59
Methyl Parathion	90	TG	0.00014		3.7-8.9	1	1.0-2.4
Monocrotophos	10	GR	0.0073-0.018	>	100	37-90	2.0-8.3
Monocrotophos	55	SL	0.058		13	290	0.3-1.1
Monocrotophos	100	TG	< 0.00020		12.1-50	1.0	1.0-4.1
Phenthoate	50	EC	0.00026		2.1	0.026	21
Phenthoate	99	TG	< 0.010	<	0.1	1.0	1.0
Phorate	20	GR	0.037		0.0022-0.045	80-0.04	0.008-35
Phorate	> 89.5	TG	0.00046-0.9		0.0013-0.28	1.0-1957	1.0-215
Phosmet	50	WP	0.011		0.069-9	1.9	0.0065-409
phosmet	> 94.3	TG	0.0056		0.022-10.6	1.0	1.0-482
Temephos	50	EC	< 0.001		22	0.2-0.1	220
Temephos	86.2	TG	0.0050-0.01	<	0.1	1.0-2.0	1.0
Terbufos	15	GR	0.0063		0.0017-1.8	20	0.0044-2338
Terbufos	> 85	TG	0.00031		0.00077-0.39	1	1.0-506
Trichlorfon	80	WP	< 0.10		0.78-3.25	556	0.099-14
Trichlorfon	98	TG	0.00018		0.23-7.9	1.0	1.0-34

<sup>1)</sup> The data are summarized from aquatic organisms toxicity database of TACTRI, which are set up by Sun since 1981. And all test method is fitting in with guideline of USEPA/OECD.

<sup>2)</sup> The test species of water flea are all belong to family of Daphnidae; the test species of fish are *Brachydanio rerio*, *Pimephales promelas*, *Cyprinus carpio*, *Oryzias latipes*, *Poecilia reticulata*, *Lepomis macrochirus* or *Salmo gairdneri*.

<sup>3)</sup> Toxicity ratio =  $\frac{\text{Toxicity of formulation to water flea/fish}}{\text{Toxicity of technical grade to water flea/fish}}$

表三、十五種有機磷農藥水稻田/水域中推薦用量對水生物的風險評估

Table 3. Risk assessment of 15 organophosphates to aquatic organisms according to the recommended uses in aquatic areas

Pesticides	Conc. (%)	Formulation	Toxicity Value (mg/l)		EEC (mg/l)	Toxicity Criteria <sup>1)</sup>	Risk Assessment <sup>2)</sup>
			Water flea (48 hr, EC <sub>50</sub> )	Fish (96 hr, LC <sub>50</sub> )			
Acephate	25	EC	31.6	30.8	2.00	III	S
Acephate	50	WP	31.5	> 100	2.00	III	S
Acephate	75	SP	100	> 100	3.00	IV	S
Acephate	94	TG	32.5	> 100		IV	C
Chlorpyrifos	22.5	EC	0.01	0.51	2.03	I	D
Chlorpyrifos	94	TG	0.49	0.2		I	E-P
Diazinon	10	D	0.5	0.5	6.00	I	D
Diazinon	89	TG	0.001	0.168		I	E-P
Edifenphos	50	EC	2.5	2.0	2.00	II	S
Edifenphos	85.3	TC	0.43	5.8		I	E-P
Fenitrothion	50	EC	0.94	0.39	2.00	I	D
Fenitrothion	95	TG	0.011	3.75		I	E-P
Fenthion	50	EC	0.038	2.78	2.00	I	D
Fenthion	93	TG	0.006	3.2		I	E-P
Methamidophos	74	TG	0.026	34		I	E-P
Methyl Parathion	90	TG	0.00014	8.9		I	E-P
Monocrotophos	55	SL	0.058	13	1.10	I	D <sup>3)</sup>
Monocrotophos	100	TG	< 0.0002	50		I	E-P
Phenthoate	50	EC	0.00026	2.1	2.00	I	D
Phenthoate	99	TG	< 0.01	< 0.1		I	E-P
Phorate	89.5	TG	0.9	0.28		I	E-P
Phosmet	50	WP	0.011	9	3.00	I	D
phosmet	94.3	TG	0.0056	10.6		I	E-P
Temephos	50	EC	< 0.001	22	0.04	I	D
Temephos	86.2	TG	0.01	< 0.1		I	E-P
Terbufos	85	TG	0.00031	0.39		I	D
Trichlorfon	98	TG	0.00018	7.9		I	E-P

1) Toxicity criteria:

Toxicity classification	Acute toxicity to freshwater fish LC <sub>50</sub> (96hr)	Acute toxicity to freshwater invertebrate EC <sub>50</sub> (48hr)
High toxicity I	≤ 1 mg/l	≤ 1 mg/l
Middle toxicity II	> 1 - ≤ 10 mg/l	> 1 - ≤ 10 mg/l
Light toxicity III	> 10 - ≤ 100 mg/l	> 10 - ≤ 100 mg/l
Low toxicity IV	> 100 mg/l	> 100 mg/l

2) Risk assessment: C: the toxicity data of end product to aquatic organisms are not required unless it is applied to use in aquatic region; D: there are potentially dangerous to aquatic organisms even under recommended used condition; E-P: the toxicity data of end product to aquatic organisms are required for further assessment; S: there are safe to aquatic organisms under recommended condition.

型農藥在推薦用量下對水生生物的安全進行風險評估 (risk assessment)，結果亦僅 acephate 的 25% EC、50% WP 及 75% SP 和 edifenphos 50% EC 在推薦用量下對水生生物是安全的 (risk assessment = S)。

表四及表五為參考美國 EPA 近年來陸續完成的有機磷單劑安全評估中對水生生物安全評估的模式<sup>(28)</sup>，將前述原推薦用於水稻田 (即主成份為 acephate、chlorpyrifos、diazinon、edifenphos、

fenitrothion、fenthion、monocrotophos、phenthoate 及 phosmet) 或養殖池 (即主成份為 temephos 及 trichlorfon) 之藥劑，依其對各類水生生物的毒性及水中預估濃度 (以一次施藥計) 分別計算 RQ 值。其中僅 acephate 25% EC 及 75% SP 無論對測試的無脊椎動物及脊椎動物 (即 *D. pulex* 及 *C. carpio*) 的  $RQ < 1$ ，餘各藥劑對水生無脊椎動物的 RQ 值均很高 (表四)。

表四、十一種推薦用於水域之有機磷農藥對水生無脊椎動物的危險商數(Risk Quotients)

Table 4. Risk quotients to crustaceans of 11 organophosphate pesticides recommended for use in aquatic areas

Pesticides	Endproduct (%)	Species	Toxicity (EC <sub>50</sub> , mg/l)	EEC (mg/l)	RQ <sup>1)</sup>	Remark <sup>2)</sup>
Acephate	25% EC	<i>Daphnia pulex</i>	31.6	2	0.06	1
Acephate	75% SP	<i>Daphnia pulex</i>	> 100	3	< 0.03	1
Chlorpyrifos	22.5% EC	<i>Daphnia pulex</i>	0.01	2.03	4	1
Diazinon	10% D	<i>Daphnia pulex</i>	0.5	6	12	1
Edifenphos	50% EC	<i>Daphnia pulex</i>	0.43	2	4.7	1
Fenitrothion	50% EC	<i>Daphnia pulex</i>	0.94	2	2.13	1
Fenthion	50% EC	<i>Daphnia pulex</i>	0.023-0.038	2	53-87	1
Monocrotophos	55% SL	<i>Daphnia pulex</i>	0.058	1.1	19.0	1
Phenthoate	50% EC	<i>Daphnia pulex</i>	0.00026	2.00	7692	1
Phosmet	50% WP	<i>Daphnia magna</i>	0.0109	3	275	2
Temephos	44% EC	<i>Daphnia pulex</i>	< 0.001	0.04	> 40	1
Trichlorfon	80% WP	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	0.017	0.2-0.3	12-18	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Daphnia pulex</i>	0.00018	0.2-0.3	1111-1667	1
Trichlorfon	98% TG	<i>Gammarus lacustris</i>	0.04	0.2-0.3	5-8	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	0.032	0.2-0.3	6-9	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Penaeus duorarum</i>	0.00036	0.2-0.3	556-833	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Simocephalus serrulatus</i>	0.0007	0.2-0.3	286-429	2

<sup>1)</sup>  $RQ = EEC/EC_{50}$ .

<sup>2)</sup> The source of toxicity data. 1: Toxicological studies conducted by Residue Control Department of Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, in accordance with the OECD guidelines for the testing of chemicals. 2: Toxicological studies conducted by commercial laboratories and submitted by pesticide companies in support of their products, which have been reviewed and categorized as fully or partially acceptable for fulfillment of pesticide registration and reregistration guideline requirements as explained under US FIFRA Subdivision E, Parts 158.145 and 158.150.

表五、十一種推薦用於水域之有機磷農藥對鯉魚類的危險商數 (Risk Quotients)

Table 4. Risk quotients to fishes of 11 organophosphate pesticides recommended for use in aquatic areas

Pesticides	Endproduct (%)	Species	LC <sub>50</sub> (mg/l)	EEC (mg/l)	RQ <sup>1)</sup>	Remark
Acephate	25% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	30.8	2	0.06	1
Acephate	75% SP	<i>Cyprinus carpio</i>	> 100	3	< 0.03	1
Chlorpyrifos	22.5% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	0.51	2.03	203	1
Diazinon	10% D	<i>Cyprinus carpio</i>	0.5	6	12	1
Edifenphos	50% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	5.8	2	0.3	1
Fenitrothion	50% EC	<i>Channa gachua</i>	12.2	2	0.16	2
Fenitrothion	50% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	0.39	2	5.13	1
Fenthion	50% EC	<i>Carassius auratus</i>	2.78	2	0.7	2
Fenthion	50% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	1.16	2	1.7	1
Fenthion	50% EC	<i>Ictalurus melas</i>	1.35	2	1.5	2
Fenthion	50% EC	<i>Ictalurus punctatus</i>	0.65-1.6	2	1.3-3.1	2
Fenthion	50% EC	<i>Lepomis cyanellus</i>	1.88	2	1.1	2
Fenthion	50% EC	<i>Lepomis macrochirus</i>	1.38	2	1.4	2
Fenthion	50% EC	<i>Micropterus salmoides</i>	1.54	2	1.3	2
Fenthion	50% EC	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	1.32	2	1.5	2
Fenthion	50% EC	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.93	2	2.2	2
Fenthion	50% EC	<i>Perca flavescens</i>	1.65	2	1.2	2
Fenthion	50% EC	<i>Pimephales promelas</i>	1.68	2	1.2	2
Fenthion	50% EC	<i>Salmo trutta</i>	1.33	2	1.5	2
Monocrotophos	55% SL	<i>Cyprinus carpio</i>	13	1.1	0.08	1
Phenthoate	50% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	2.1	2.00	1.0	1
Phosmet	50% WP	<i>Ictalurus punctatus</i>	7.5	3	0.40	2
Phosmet	50% WP	<i>Lepomis macrochirus</i>	0.069	3	43	2
Phosmet	50% WP	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.29-0.5	3	6-10	2
Phosmet	50% WP	<i>Pimephales promelas</i>	9.0	3	0.33	2
Temephos	50% EC	<i>Cyprinus carpio</i>	22	0.04	0.002	1
Trichlorfon	80% WP	<i>Morone saxatilis</i>	2.0	0.2-0.3	0.10-0.15	2
Trichlorfon	80% WP	<i>Oncorhynchus clarki</i>	3.25	0.2-0.3	0.06-0.09	2
Trichlorfon	80% WP	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.78	0.2-0.3	0.26-0.38	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Ictalurus melas</i>	0.515	0.2-0.3	0.39-0.58	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Ictalurus punctatus</i>	0.88	0.2-0.3	0.23-0.34	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Leiostomus xanthurus</i>	1.0	0.2-0.3	0.2-0.3	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Lepomis macrochirus</i>	0.23	0.2-0.3	0.87-1.3	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Micropterus salmoides</i>	3.4	0.2-0.3	0.06-0.09	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Oncorhynchus clarki</i>	0.375	0.2-0.3	0.53-0.8	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.43	0.2-0.3	0.47-0.70	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Pimephales promelas</i>	7.9	0.2-0.3	0.03-0.04	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Salmo salar</i>	0.3	0.2-0.3	0.57-1.0	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Salvelinus fontinalis</i>	0.24	0.2-0.3	0.83-1.3	2
Trichlorfon	98% TG	<i>Salvelinus namaycush</i>	0.55	0.2-0.3	0.36-0.55	2

## 討 論

有許多學者從事化學物質對水生物的毒性研究，但在指標生物的選擇上基於生態環境的考量有很大的差異，在試驗生物的齡期及試驗方法上也有很大變異。在節省藥劑研發過程的投資成本考量下，即使是 OECD 在評估化學物質對水生生物的毒性上，亦僅推薦適合供試驗的魚種並建議試驗生物的選擇應符合易於飼養、全年均易取得、具區域代表性及具經濟效益等因素<sup>(22)</sup>，造成試驗結果的不易比較及藥劑毒性分類的困擾，但據孫（1987）的報告指出<sup>(9)</sup>，在標準試驗方法下，不同魚種間其對藥劑的感受性雖然有差異，但藥劑對其毒性的趨勢是一致的。而原體藥劑因濃度高，對水生物的毒性受其他成份含量的影響理論上應該較小（亦即毒性因藥劑來自不同廠商的影響因素較小），故同一主成份的原體對水生物毒性的差異主要受試驗生物種類及飼育歷史的影響，Bobra 等人（1983）即指出水蚤 *Daphnia magna* 的飼育方式會影響其對藥劑的感受性，因此在比較不同藥劑對水生生物的毒性時，應該以同一種供試生物在標準測試方法下進行為宜<sup>(14)</sup>。而由成品對原體的毒性比值（toxicity ratio）知，製劑過程會影響有機磷藥劑對水生生物的毒性，此點孫等（1998）亦曾證實，故對不同廠商所製成的成品藥劑應個別評估其對水生物的毒性<sup>(8)</sup>。

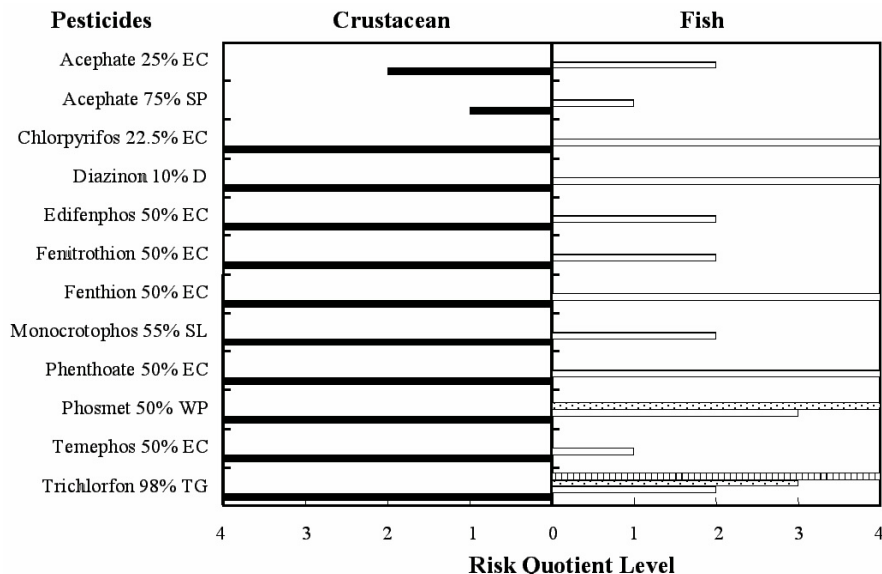
此外，edifenthos、fenitrothion、fenthion、methamidophos、methyl parathion、monocrotophos、phosmet 及 trichlorfon 等藥劑原體被視為對水生生物具劇毒性，主要是因為其對指標生物之一的無脊椎動物水蚤的急毒性高（表三）。在水域中蚤類的族群具多樣性（diversity），在適宜的環境下可以迅速繁殖，以美人蚤（*Daphnia pulex*）為例，平均壽命長達 30 天。5 日齡以上之蚤即具每日生殖能力且平

均每日產小蚤數在 5 隻以上（實驗室資料，未發表），是水生食物鏈中重要的一環，但綜合上述試驗結果知，蚤類對多數有機磷藥劑的感受性較魚類為高，雖然就生物多樣性而言，僅以兩類生物做為藥劑對水生生物毒性評估指標已經是不夠的，但以急毒性評估藥劑對蚤類的影響，雖然便於藥劑的分類管理及符合經濟效益，但是否同時反應出蚤類棲群復原的能力，則缺少實驗佐證。Monocrotophos 即為一原體對蚤類具劇毒性（48 小時  $EC_{50} \leq 1$  mg/l）、對魚類具輕毒性（96 小時  $LC_{50} > 10 - \leq 100$  mg/l）之藥劑，基本上即是屬於須進一步評估成品藥劑是否會對水生生物造成影響之藥劑，而成品 55% SL 雖然對蚤類的毒性較原體降低了 290 倍但仍對蚤類具劇毒性（ $EC_{50} = 0.058$  mg/l）、田間環境中預估濃度（EEC = 1.1 mg/l）也高於對蚤類的急毒性值，而早有報告指出 monocrotophos 會影響水生無脊椎動物的繁殖<sup>(15)</sup>，現已因對鳥類高毒性、呼吸極劇毒及農民曝露風險考量於民國 89 年 1 月 1 日起禁止製造、加工，並於民國 89 年 9 月 1 日起禁止銷售使用<sup>(4)</sup>。Trichlorfon 雖然原體和成品對水生生物均屬劇毒性藥劑，但依水產動物用藥品使用規範所載，其推薦用量在 0.2 - 0.5 ppm、並以藥浴的方式進行<sup>(5)</sup>，據孫等（1997）的報告指出，雖然在有魚隻存在的環境下 trichlorfon 在環境的消退較慢，但無論在室內或室外環境下，trichlorfon 不易累積於魚體內<sup>(7)</sup>，而 Orus & Marco（1991）則認為土壤中的氰化細菌（cyanobacteria）有助於田間 trichlorfon 的消退<sup>(23)</sup>。而其餘各藥劑目前推薦用於水稻田中的濃度劑型則不僅在毒性分類上對水生生物屬劇毒性、田間的預估濃度也高於毒性值，應進一步考慮藥劑在田間環境中的分解及消退。

美國 EPA 近年來根據食品安全管理法（Food Quality Protection Act）陸續完成許多

有機磷單劑的安全評估<sup>(27)</sup>。在這個再評估的過程中具有一大特色即開放不同層面的大眾參與，故使不同學者等得以由其專業背景中對評估作業提出建議，而對水生生物的毒性評估部份除了包括對淡水及海水魚類、無脊椎動物的急慢性毒性，尚有對兩棲類及水生植物的毒性評估，並利用各藥劑的不同施用方式和地區施用後的監測結果以環境中預估濃度或實際殘留結果對已知的各實驗魚種或水生生物之毒性的比值計算出風險商數 ( risk quotient, RQ;  $RQ = \text{exposure/toxicity}$ ), 然後將 RQ 值與 EPA 之 OPP ( Office of Pesticide Programs) 所研訂的考量值 ( levels of concern, LOCs) 相比。LOCs 是 OPP 用來評估藥劑的施用及施用方式對非目標生物的風險性，而是否必須採取管理行動的準則。目前美國 EPA 將所訂的 LOCs 分為下列幾個範疇：(1) 高急毒性 ( acute high)：即具潛在的高急毒性風險，在管理上要有除了限制使用外的其他行

動；(2) 限制使用之急毒性 ( acute restricted use)：即具很高的潛在急毒性風險，但是可以藉著限制使用的區分來緩和 (3) 瀕臨絕種生物之急毒性 ( acute endangered species)：即對某些水生生物種類具高的急毒性風險，因此必須執行管理行動；(4) 慢毒性風險 ( chronic risk)：具高的潛在慢毒性風險，必須執行管理行動。其中前三者評估對水生生物的急毒性風險的 RQ 值是田間預估濃度 ( EEC) 與實驗室中短時間 ( short-term) 的實驗結果，如對魚的  $LC_{50}$  值及對水生無脊椎的  $EC_{50}$  值的比值，目前三個範疇的值分別為 0.5、0.1 及 0.05。綜合表三及表四的結果，將 12 種藥劑對魚類及甲殼類的急毒性風險，參考美國所訂的 LOCs，分為四個等級：第 1 ( RQ 值 < 0.05)、第 2 ( RQ 值介於 0.05 至 0.1 之間)、第 3 ( RQ 值介於 0.1 至 0.5 之間) 及第 4 ( RQ 值 > 0.5) 級，由圖 1 知，對兩類水生生物而言急毒性風險較低者，12 種藥劑中僅 acephate 75% SP ( 對兩類測試生



圖一、比較 12 種藥劑對魚類及甲殼類的風險商數等級。風險商數等級 1、2、3 及 4 分別表示 RQ 值 < 0.05、介於 0.05 至 0.1 之間、介於 0.1 至 0.5 之間及 > 0.5。

Fig. 1. Risk quotient (RQ) level of 12 pesticides to crustacean and fish. Risk quotient levels of 1, 2, 3, and 4 indicate that the RQ was < 0.05, 0.05-0.1, 0.1-0.5, and > 0.5, respectively.

物均屬於第 1 級，RQ 值 < 0.05)，其次為 acephate 25% EC (對兩類測試生物均屬於第 2 級，RQ 值介於 0.05 至 0.1 之間)，而 chlorpyrifos 22.5% EC、diazinon 10% D、fenthion 50% EC 及 phenthoate 50% EC 四個藥劑對兩類水生生物均具高急毒性風險 (屬於第 4 級)。另 temephos 50% EC 對測試魚類的急毒性風險雖然較低 (屬於第 1 類)，但對甲殼類具高的急毒性風險 (屬於第 4 級)。無論 edifenphos 50% EC、fenitrothion 50% EC、monocrotophos 55% SL 及 temephos 50% EC 對兩類水生生物的急毒性風險則有不同，對甲殼類具較高的急毒性風險。而由現有的資料顯示，phosmet 50% WP 及 trichlorfon 98% TG 除對甲殼類具較高的急毒性風險外，對魚類的急毒性風險則因測試生物而有不同。

綜合上述，前述有機磷藥劑的不同劑型中，除了 acephate 75% SP 外，餘各藥劑劑型依目前推廣用於水稻田或養殖池中使用的劑量，無論依國內目前農藥對水生物的毒性分類及管理標準或參考美國 EPA 的評估方式，對供試的水生脊椎動物及無脊椎動物種類均有潛在的急毒性風險，是值得注意的。

## 引 用 文 獻

1. 台灣區農藥工業同業公會。1998。農藥產銷統計。
2. 台灣區農藥工業同業公會。1999。農藥產銷統計。
3. 行政院農業委員會 公告。83 年 10 月 12 日 農糧字第 3020604 號函。
4. 行政院農業委員會 公告。87 年 9 月 14 日 農糧字第 87020590 號函。
5. 行政院農業委員會 公告。90 年 8 月 23 日 農防字第 901512719 號函。
6. 孫斐、林鳳宜、翁愷慎、李國欽。1999。不同養殖環境下陶斯松在鯉魚體內的累積。植物保護學會會刊 41: 155-164。
7. 孫斐、翁愷慎、李國欽。1997。地特松(Trichlorfon)在魚體內累積性的探討。台灣省政府農林廳所屬各場所 86 年度農業試驗研究計畫期末成果報告。
8. 孫斐、翁愷慎、李國欽。1998。布芬淨及其混合劑對水生生物之毒性評估。植保會刊 40: 63-71。
9. 孫斐。1987。利用鯉魚、大肚魚和水蚤偵測農藥對水生生物的急毒性。植保會刊 29: 385-396。
10. 孫斐。1996。水生生物農藥毒性測試手冊。台灣省農業藥物毒物試驗所殘毒管制系技術專刊 37pp.
11. 費雯綺、王玉美編。2000。植物保護手冊。行政院農業委員會農藥技術諮議委員會審定。行政院農業委員會農業藥物毒物試所編印。764 頁。
12. ASTM. 1980. Standard practice for conducting acute toxicity tests with fishes, macroinvertebrates, and amphibians. ASTM Standard E 729-780. p.272-296.
13. Barcelo, D., Durand, G., Bouvot, V., and Nielen, M. 1993. Use of extraction disks for trace enrichment of various pesticides from river water and simulated seawater samples followed by liquid chromatography-rapid-scanning UV-visible and thermospray-mass spectrometry detection. Environ. Sci. Tech. 27: 271-277.
14. Bobra, A. M., Shiu, W. Y., and Mackay, D. 1983. Acute toxicity of fresh and weathered crude oils to *Daphnia magna*. Chemosphere 12: 1137-1149.
15. Briggs, S. A. 1992. Basic Guide to

- Pesticides: Their Characteristics and Hazards. Hemisphere Publishing Corp. Washington, Philadelphia, London.
16. Fairchild, J. F., Point, L., Zajicek, T. W., Nelson, J. L., Dwyer, M. K., and Lovely, P. A. 1992. Population-, community- and ecosystem-level responses of aquatic mesocosms to pulsed doses of a pyrethroid insecticide. *Environ. Toxicol. Chem.* 11: 115-129.
  17. Herrchen, M., Klein, M., and Lepper, P. 1995. Thematic maps for regional ecotoxicological risk assessment: pesticides. *Sci. Total Environ.* 171: 281-287.
  18. Lenardon, A. M., de Hevia, M. I. M., Fuse, J. A., de Nochetto, C. B., and Depetris, P. J. 1984. Organochlorine and organophosphorous pesticides in the Parana River (Argentina). *Sci. Total Environ.* 34: 289-297.
  19. Molto, J. C., Pico, Y., Font, G., and Manes, J. 1991. Determination of triazines and organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction. *J. Chromatogr.* 555: 137-145.
  20. Montanes, J. F. C., and Hattum, B. V. 1995. Bioconcentration of chlorpyrifos by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* (L.) in outdoor experimental ditches. *Environ. Pollu.* 88: 137-146.
  21. OECD. 1984. OECD guidelines for testing of chemicals: *Daphnia* sp., acute immobilization test and reproduction test. Guideline 202, OECD Publication Service, Paris.
  22. OECD. 1984. OECD guidelines for testing of chemicals: fish, acute toxicity test. Guideline 203, OECD Publications Service, Paris.
  23. Orus, M. I., and Marco, E. 1991. Disappearance of trichlorfon from cultures with different cyanobacteria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47: 388-397.
  24. Serrano, R., Hernandez, F., Pena, J. B., Dosda, V., and Canales, J. 1995. Toxicity and bioconcentration of selected organophosphorus pesticides in *Mytilus galloprovincialis* and *Venus gallina*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29: 284-290.
  25. U.S. Environmental Protection Agency. 1982. Hazard Evaluation Division, Standard Evaluation Procedure- acute toxicity for freshwater fish. U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, IL.
  26. U.S. Environmental Protection Agency. 1985. Hazard Evaluation Division, Standard Evaluation Procedure- acute toxicity for freshwater invertebrates. U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, IL.
  27. U.S. Environmental Protection Agency. 2002. Available at <http://www.coa.gov.tw/program/pesticides/index.htm>
  28. U.S. Environmental Protection Agency. 2002. Available at <http://www.epa.gov/pesticides/op>

## ABSTRACT

**Sun, F. \*, Wong, S. S., and Li, G. C. 2002. Risk assessment of organophosphates to aquatic organisms.** Plant Prot. Bull. 44: 171 - 183. (Residue Control Department, Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Wufeng, Taichung, Taiwan, ROC)

The risks to aquatic organisms of 15 organophosphate pesticides (OPs) including acephate, chlorpyrifos, diazinon, edifenphos, fenitrothion, fenthion, methamidophos, methyl parathion, monocrotophos, phenthoate, phorate, phosmet, temephos, terbufos, and trichlorfon, which have highly utility in Taiwan, were assessed. Water fleas and fish were used as indicators to represent invertebrate and vertebrate aquatic organisms, respectively. Sixteen formulations of 11 OP active ingredients were used in an aquarium environment according to the *Plant Protection Manual*. Based on the applied concentrations, there were only 3 formulations of acephate (including 25% EC, 50% WP, and 75% SP), which had low or slight toxicity to aquatic organisms, and were safe for use in rice fields. Temephos with 40% EC was highly toxic to aquatic organisms according to the toxicity criteria of the Council of Agriculture, Taiwan (COA), but was safe to aquatic organisms under the applied concentration. Potential risks to aquatic organisms presumed from the risk quotient (derived from the estimated environmental concentration and toxicity to organisms) according to the US EPA are also discussed. Among the 12 pesticides, only acephate with 75% SP had a low potential risk to aquatic organisms. There were also high potentially acute toxicity risks to aquatic organisms from the use of chlorpyrifos with 22.5% EC, diazinon with 10% D, fenthion with 50% EC, and phenthoate with 50% EC in aquatic areas.

(Key words: organophosphate pesticides, aquatic toxicity, fish, water fleas, risk assessment)

\*Corresponding author. E-mail: sunfee@tactri.gov.tw