

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以酸可揮發性硫化物(AVS)來評估底棲無脊椎動物對銅鉛之生物可利用性

Evaluating the Bioavailability of Cu, Pb from Sediment to Benthic Invertebrates  
by Acid-Volatile Sulfides (AVS)

計畫編號：NSC 87-2621-B-041-001

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：余光昌 私立嘉南藥理學環境工程衛生系 E-mail:kuchuyu@ksts.seed.net.tw

## 一、中文摘要

二仁溪長期以來重金屬污染嚴重。本研究為了評估底泥中重金屬危害底棲生物之情形，特別以酸可揮發性硫化物(AVS)及同步萃取金屬量(SEM)做為評估之要素。結果顯示，二仁溪底泥中 AVS 及 SEM 的含量以三爺宮溪匯入二仁溪處最高，出海口附近次之，中上游測站最低。在各種深度的底泥中，AVS 及 SEM 的含量以表層最高，中層次之，且隨著底泥深度增加，含量愈低。在 SEM/AVS 比值分佈上，發現 AVS 及 SEM 含量愈多之處，SEM/AVS 比值反而較小，重金屬自底泥中釋出的可能性並不高。而中上游測站 SEM/AVS 比值雖然較大，但 SEM 與 AVS 相差量很低，因此自底泥中釋出的量並不多。在生物可利用性試驗方面，結果顯示 SEM/AVS 比值愈高，*Tubifex* sp. 死亡率愈高，體內含 Cu 及含 Pb 量也較高。SEM<sub>Cu</sub>/AVS 在 1.2 左右為臨界點，大於等於 1.2 以上，致死率則突增，SEM<sub>Pb</sub>/AVS 在 1.5 左右為臨界點，大於等於 1.5 以上，死亡率也隨之突增。

**關鍵詞：**酸可揮發性硫化物、同步可萃取金屬量、底泥、重金屬、底棲無脊椎動物、生物可利用性。

## Abstract

Ell-Ren river has been polluted by heavy metals since past. The aim of this study is to assess the hazardous effects of heavy metals on the benthic biocommunity, by means of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metal (SEM). Results indicate that the order of AVS and SEM contents in different locations were following: discharging site of San-Yeh Kong river into Ell-Ren river, estuary and the upstreams. And, both AVS and SEM contents were decreasing with sediment depth. The SEM to AVS ratios found in sediments were negatively correlated with their AVS and SEM contents, and which led to low remobility and low activity of heavy metals. The mortality of *Tubifex* sp. during the Cu or Pb exposures increased with the increasing ratios of SEM to AVS in sediment. The

ratios of SEM to AVS equal to 1.2 for copper and 1.5 for lead can be used to discriminate toxicity from nontoxicity.

**Keywords:** Acid volatile sulfide, simultaneously extracted metal, sediment, heavy metal, benthic invertebrates, bioavailability.

## 二、緣由與目的

### 1. AVS 及 SEM 之意義

酸可揮發性硫化物(AVS)係指底泥的固態鐵硫化物，包括 amorphous FeS, mackinawite FeS, greigite Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>，及較穩定的 pyrite FeS<sub>2</sub>。Di Toro [1, 2] 指出當底泥中金屬濃度增加時，就有比鐵硫化物更不溶的金屬硫化物開始形成，其反應過程如下：當孔隙水中的 S<sup>2-</sup>逐漸與二價金屬離子形成 MeS 時，以鐵硫化物型態存在的 AVS 逐漸溶解，釋出 S<sup>2-</sup>。而此種不溶性金屬硫化物的形成即降低二價金屬離子以溶解態為底棲生物所吸收之可能性，亦即降低其對底棲生物的毒性及生物可利用性。而由形成的及來看，當比的莫耳濃度高時，將與全部的形成之外，尚有剩餘的以溶解態存在而可被底棲生物所利用或對其產生毒害。若的莫耳濃度比低時，將全部與形成，因此 Me 就不會對底棲生物所利用。底泥中的計量以 AVS 來表示，而的計量則以 SEM 表示，SEM 係表示 AVS 分析的同時，底泥中可萃取出金屬量。因此，[SEM]/[AVS]的比值便成為底泥中重金屬是否可為底棲生物所吸收或利用之指標。

### 2. SEM/AVS 比值在底泥中預測重金屬毒性的角色

從 1990 年 Di Toro [1] 發表在 AVS 的影響下底泥中 Cd 的毒性後，陸續有很多有關 AVS 對底泥中重金屬毒性影響的文獻發表。Casas *et al.* [3]指出 AVS 及 [SEM]/[AVS]比值可有效預測 Zn, Pb 及 Cu 對 *Capitella capitata* 的毒性。Pesch *et al.* [4] 指出當 [SEM]/[AVS] 比值增加時，毒性試驗海生底棲蟲類 *Neanthes arenaceodentata* 中所蓄積的重金屬量即逐漸增加。Ankley G.T.(1996)[5]指出雖然 AVS 可以控制底泥中二價金屬(Cd, Cu, Pb, Ni, Zn)之毒性，而且當[SEM]/[AVS] < 1.0 時，底棲無脊椎動物內金屬蓄積量會減少，但仍然有些試驗有例外的情形。因此他建議需有更多研究來探討底泥中重金屬的生物蓄積性的控制因素。

根據本研究群所作的研究發現，二仁溪中常見且數量最多的底棲無脊椎動物為 *Tubifex* sp.。本計畫將以這種無脊椎動物來進行生物可利用性試驗。

本年度研究針對二仁溪底泥中較具毒性的重金屬 Cu 及 Pb 進行下列研究工作：

- a. 調查並分析二仁溪各種深度底泥中 AVS 及 SEM 之含量分佈。
- b. 以乾淨二仁溪上游泥樣先行添加二仁溪底泥中所富含的 Cu 及 Pb 以進行二種底棲無脊椎動物 *Tubifex* sp.的致死率及生物可利用性測試。
- c. 評估以[SEM]/[AVS]或[AVS]預測重金屬 Cu 及 Pb 被 *Tubifex* sp.利用之可能性。

## 三、研究方法

### 1. 泥樣的採樣

本研究針對二仁溪中、下游河段及主要支流三爺宮溪設立七個採樣點，分別在二仁溪中游古亭橋(station 6)、南雄橋(station 7)；下游二層行橋與二仁橋間有 station 1 及 station 2 二個採樣點；三爺宮溪仁德糖廠邊(station 3)及三爺宮溪匯入二仁溪處 station 4 及 station 5。以 sediment core apparatus (wildco, USA)採取不同深度之泥樣，分為 0-2cm, 2-4cm, 4-6cm, 6-8cm, 8-12cm, 12-16cm, 16-20cm, 20-24cm, 24-28cm 及 28-32cm 共 10 層。

而生物可利用性試驗泥樣則以底泥採集器(grab)採集不受 Cu, Pb 污染之泥樣，採集深度為 10cm，採集後，一部分做底泥特性分析，其他則以 4℃ 冷藏，留待生物可利用性試驗之用。

## 2. AVS 之分析

依 Allen *et al.* [6]之分析方法進行。

## 3. 重金屬生物可利用性試驗

### a. 底泥添加重金屬

在 2L 的稀釋水中溶入已知濃度的  $\text{CuCl}_2$  或  $\text{PbCl}_2$ ，再加入 1L 的濕底泥，攪拌均勻，利用此方式配製一系列添加 Cu 或添加 Pb 之底泥，並且控制[SEM]/[AVS]的比值在 0.1~10 間共 7 個試驗比值。然後，放在曝露的容器中靜置 1~6 天後，再進行生物測試。

### b. 生物可利用性試驗

將上述控制好[SEM]/[AVS]的底泥取出 200mL 放入 900mL 的試驗容器中，底泥深度約為 3.5cm 左右，再加入 600mL 的上層水，然後加入試驗的底棲無脊椎動物 *Tubifex* sp.進行測試，泥中 pH 值控制在 7.2 左右，DO 為 0mg/L，溫度在室溫下，經 10 天的測試，再過篩，計數，計算無脊椎動物之致死率，如此就可推求出[SEM]/[AVS]與致死率之關係。另外，需準備乾淨底泥（不添加 Cu 或 Pb 者），加入無脊椎動物，做為控制組。為求精確，需進行重覆試驗。

## 四、結果與討論

### 1. AVS 及 SEM 之分佈

二仁溪不同深度底泥 AVS 含量的分佈如圖一所示。結果顯示位於三爺宮溪注入二仁溪之 station 4 及 5 底泥中各深度層(0-32cm)AVS 含量最高(達 30-40mol AVS/g 乾泥)，依序為接近出海口之 station 1 及 2，最少的為較少污染的中上游 station 6、7 及三爺宮溪中游之 station 3。高 AVS 含量的 station 4 及 5 中，愈深的泥層，AVS 含量則愈低。但 station 1 及 2 中 AVS 在各深度泥層中並沒有明顯特定之變化趨勢。污染較輕微且水流較湍急的中、上游採樣站 6 及 7 中，AVS 含量的均極微量，且各深度泥層變化不大。

二仁溪不同深度底泥中總同步萃取金屬量(Total SEM)的分佈如圖二所示。總 SEM 為二仁溪底泥七種常見重金屬 Cu、Zn、Pb、Cr、Co、Cd、Ni 各別 SEM 相加。結果顯示，station 4 及 5 的總 SEM 較高(最高達 80mol/g 乾泥)，但隨著深度增加，總 SEM 含量也隨之減少。其他各站除了 station 1 在中層(8-20cm)較高(約 10 多 mol/g 乾泥)外，其餘均甚低，也無明顯之變化。本年度研究所探討的重金屬 Cu 及 Pb 的 SEM 含量變化結果顯示，SEM 中 Cu 含量比 Pb 略高。在 station 5 的表層

Cu 含量最高，約 7mol/g 乾泥，而 Pb 最高約 3.5mol/g 乾泥，則是在 station 5 的 4-6cm 泥層。在 10cm 以下泥層中，SEM 中 Cu 含量均未超過 2mol/g 乾泥，而 Pb 則未超過 1mol/g 乾泥。

## 2. SEM 與 AVS 比值的變化

SEM/AVS 比值為底泥重金屬對底棲生物毒性之重要指標。二仁溪各河段不同深度底泥 SEM/AVS 比值如圖三所示。結果顯示，station 4 及 station 5 雖然 AVS 及 SEM 均比其他各站高，但 SEM/AVS 比值卻比其他站低(大多  $< 1$ )。SEM/AVS 比值較高者，反而是在 SEM 及 AVS 均較低的中上游河段，這些測站 SEM 雖不高，但因此處污染量較低且水中 DO 較高之處，AVS 很少，因此 SEM/AVS 比值仍遠大於 1，可達 20-30。而 SEM/AVS 比值最高是在 station 3 係三爺宮溪中游，中層泥深處(可達 130)。大致上，底泥愈深，SEM/AVS 之比值愈低，重金屬愈不易釋出為底棲生物所吸收。而 SEM/AVS 遠大於 1 之測站，因為 SEM 與 AVS 之差值也均甚低，故即使容易釋出，量也不會很多。而 SEM/AVS 大多小於 1 的 station 4 及 5 雖然 SEM 很高，但因多形成金屬硫化物，也不易釋出。因此，由 AVS 及 SEM/AVS 比值在二仁溪底泥中之分佈可看出，在污染嚴重河段中 AVS 抑制了重金屬自底泥中釋出，而在污染輕微河段，AVS 雖無法抑制重金屬釋出，但因 SEM 極少，重金屬釋出造成污染的量也極輕微。

## 3. Cu 及 Pb 之生物可利用性分析

二仁溪底棲無脊椎動物 *Tubifex* sp. 對毒性重金屬 Cu 及 Pb 之生物利用性分析，(如圖四及五所示)。結果顯示，*Tubifex* sp. 在 SEM<sub>Cu</sub>/AVS 比值大於 1.2 以下時，致死率約為 20 或 30%，但當 SEM<sub>Cu</sub>/AVS 比值大於 1.2 以上時，致死率則提高至 90% 或 100%。顯示出當底泥中 Cu 之 SEM 含量大於 AVS 1.2 倍以上時，Cu 之活性(activity)漸增，而對 *Tubifex* sp. 產生致死毒性。在 Pb 之利用性測試結果方面，顯示出與 Cu 近似之效應。當 SEM<sub>Pb</sub>/AVS 比值大於 1.5 以上時，致死率由低於 1.2 時之 20% 左右提升至 80% 至 100%。由以上結果可看出，若 SEM > AVS 時，則重金屬對底棲生物有危害之虞。但目前二仁溪重金屬污染較嚴重之下游河段，SEM/AVS 比值普遍偏低且多小於 1，因此造成底棲生物 *Tubifex* sp. 死亡之可能性不高。

## 五、參考文獻

1. Di Toro D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, M.B. Hicks, S.M. Mayr and M.S. Redmond, 1990, Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.9, pp.1487-4502.
2. Di Toro D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, A.R. Carlson and G.T. Ankley, 1992, Acid Volatile Sulfide Predicts the Acute Toxicity of Cadmium and Nickel in Sediments., *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp.96-101.
3. Casas A.M. and E.A. Crecelius, 1994, Relationship Between Acid Volatile Sulfide and the Toxicity of Zinc, Lead and Copper in Marine Sediment, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.13, pp.529-536
4. Pesch C.E., D.J. Hansen, W.S. Boothman, W.J. Berry and J.D. Mahony, 1995, The Role of Acid-Volatile Sulfide and Interstitial Water Metal Concentrations in

Determining Bioavailability of Cadmium and Nickel from Contaminated Sediments to the Marine Polychaete *Neanthes Arenaceodentata*, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.14, pp.129-141.

5. Ankley G.T., 1996, Evaluation of Metal/Acid-Volatile Sulfide Relationships in the Prediction of Metal Bioaccumulation by Benthic Macroinvertebrates, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.15, No.12, pp.2138-2146.

6. Allen H.E., G. Fu and B. Deng, 1993, Analysis of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the Estimate of Potential Toxicity in Aquatic Sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.12, pp.1441-1453.

■



圖一. 二仁溪底泥各深度 AVS 之分佈

.



圖二. 二仁溪底泥各深度 SEM 之分佈

圖三. 二仁溪底泥各深度 SEM/AVS 之分佈

圖四. Cu 對 *Tubifex* sp.之致死率分析

圖五. Pb 對 *Tubifex* sp.之致死率分析

