

堆肥含砷量對洋菇菇體含砷量 及產量之影響¹

Effect of Arsenic Residues in Compost on the Arsenic Level and Yield of Mushrooms

李國欽 林浩潭²

by

GWO-CHEN LI and HAO-TAN LIN

摘要 把 $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsO_2 及 Neo-asozin 三種砷化合物，在後發酵前分別加入在 20 kg 洋菇堆肥中，每種處理都有三種不同含砷量。經統計洋菇產量及分析各採收週期洋菇含砷量結果，發現洋菇自堆肥中吸收之砷量，因堆肥中砷含量的增加而增加，却不因砷劑之化學形態之不同而有所差異。菇體中含砷量約為堆肥含量之 5%，不同週期所生產洋菇之含砷量逐漸遞減，但下降幅度並不大。

統計分析不同含砷量之堆肥與洋菇產量關係，發現整個生產季節洋菇之總產量，因堆肥中砷含量之增加而減少；但在較低濃度時反而增加洋菇之產量。經過 Neo-asozin 處理之堆肥，當堆肥含砷為 7,665 ppm 時，洋菇的產量約為未經處理者之 126%；經 NaAsO_2 處理之堆肥其含砷量為 8,353 ppm 時，洋菇產量約為未經處理者之 109%，而經 $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 處理之堆肥其含砷量為 8,234 ppm 時，洋菇產量約為未經處理者之 106%。

緒 言

洋菇能從污染的空氣、堆肥或覆土中吸收相當量之 Pb、Zn、Se、Cd、Cu、Hg 等金屬^(11,14,15,17)。李氏等報告洋菇吸收量因堆肥中汞化合物形態之不同而有很大的差異⁽¹⁾。

Schroeder 等曾分析美國市場上之洋菇，其含砷量為每公克乾物重含 2.9 μg ⁽⁸⁾，此一數值超過英國規定之 1 ppm 安全限量，及美國本國所推薦的 2.6 ppm 之安全限量⁽¹³⁾。

李氏等曾於民國 62 年及民國 65 年調查全省水稻田及灌溉水中砷含量，發現臺灣水稻田土壤中普遍含有砷，進一步試驗證明，水稻可自含砷的土壤中吸收砷^(2,3)。此等水稻之稻草中所含之砷是否會被洋菇吸收需要進一步之研究。尚有其他報告指出砷對作物之生長會產生不良的影響^(5,9,10,18)，而堆肥中含砷對洋菇生長是否有不良影響則尚無報告。

本研究在探討水稻中砷含量是否會轉移至洋菇菇體，以及此等砷含量對洋菇產量之影響，並同時探討不同化學形態之砷劑所引起之影響是否相同。

材 料 與 方 法

一、砷劑種類及堆肥處理方法：本試驗所使用之砷劑計有三價砷 NaAsO_2 (sodium arsenite)；五

1. 本文係洋菇試驗研究審議小組補助 66/67-MRF-155 計劃研究報告。This study was supported by the Taiwan Mushroom Research Committee under Project 66/67-MRF-155.
2. 植物保護中心農藥殘量組組長及研究助理。Chief and research assistant, Pesticide Residue Division, Plant Protection Center, Taiwan.
3. 本文於六十七年十月十三日收到。Date received for publication October 13, 1978.

價砷 $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ (di-arsenic pentoxide hydrate) 及有機砷 Neo-asozin (ammonium salts of ferric methylarsenic acid)。由庵原公司提供含 62% Neo-asozin 之工業級原體三種。於堆肥堆積完畢後醱酵前，取 20 kg 堆肥，將適量上述砷劑溶於水中，以噴霧槍均勻噴灑於堆肥上，充分混合後，分裝於長 57.5 cm，寬 39 cm，高 23 cm 之塑膠盆中（柑桔籠），移置菇床上。各種砷劑及各處理濃度均重覆 6 次，另加 6 個對照處理。後醱酵完畢後，每盆中加入 120 g 洋菇麥粒菌種，均勻撒播於堆肥中，每盆覆紅土 5 kg。紅土中之砷含量為 11.125 ppm。

二、採樣：後醱酵完畢，每盆各採堆肥約 500 g，乾燥後，儲存於常溫中備用。覆土材料於混合過磷酸石灰後在表面分十個點採取 10 個樣品供分析。開始採菇後每日採收不同處理區所產之全部洋菇，記錄總重量後，將每一週期中相同濃度相同藥劑處理所採得之菇體混合均勻切碎，貯於零下 15°C 冰庫中，供分析。

三、分析方法：

(一) 覆土中含 As 之抽取方法：取覆土 1 g 置 100 ml 三角瓶中，加入 30% H_2O_2 液，分 5、5 及 10 ml 三次加入，置 110°C 熱板上加熱使其乾燥，冷卻後加入 30 ml HCl (9.6 N)，振盪 1 小時後，靜置於室溫中過夜。取上清液 5 ml 加入測砷用之反應瓶中（簡稱 A. A 瓶，外徑 4 cm，長度 15 cm），加入 11 ml HCl (12 N)，再以蒸餾水稀釋至 50 ml 以備分析。

(二) 洋菇菇體中含 As 之抽取方法：將洋菇樣品利用均質機 (polytron homogenizer) 均勻混合，稱取 10 g 於 100 ml 燒杯中，置熱板上先以 45°C 加熱 15 分鐘，再以 60°C 加熱 30 分鐘以除去水分，冷卻後加入濃硝酸、濃過氯酸、濃硫酸之混合液 (2:1:1 v/v) 10 ml，靜置室溫中一夜。以 5 ml 濃硝酸轉移至分解瓶中，裝上迴溜管，加熱 30 分鐘後，加入 7 ml 90% 甲酸 ($HCOOH$)，以除去多餘的 NO_3^- ，冷卻後以 15 ml 濃鹽酸將混合液轉移至 A. A 瓶中，並加入蒸餾水，使體積達到 50 ml，靜置一晝夜，備分析用。

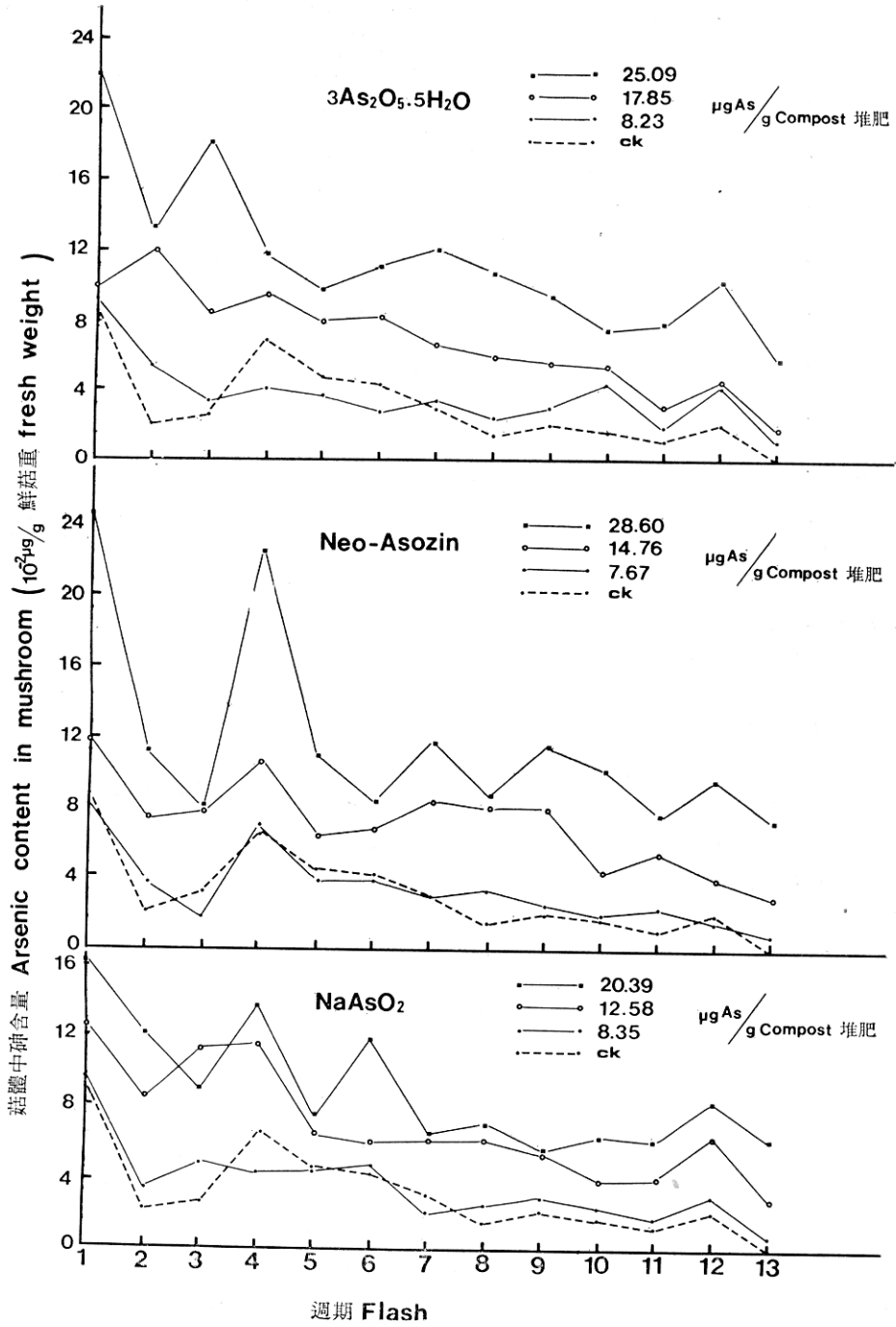
(三) 堆肥中含 As 之抽取方法⁽³⁾：稱取 1 g 堆肥樣品於分解瓶中，加入濃硝酸、濃過氯酸、濃硫酸之混合液 (4:1:1 v/v) 15 ml，靜置一夜。分解瓶裝上迴溜管，加熱 30 分鐘，加入 7 ml 90% 甲酸 ($HCOOH$)，以除去多餘之 NO_3^- ，冷卻後以 15 ml 濃鹽酸轉移至 A. A 瓶中，並加入蒸餾水，使體積達至 50 ml，靜置一晝夜，備分析用。

四、砷測定之方法⁽³⁾：將上述各種 50 ml 混合液中加入 0.5 ml NaI (10%) 溶液，靜置 15 分鐘後，加入 6 ml 4% $NaBH_4$ 溶液 (4% $NaBH_4$ 溶於 10% 之 NaOH 溶液中)，以測砷用之原子吸光儀 (Varian Techtron Model 1200，附 Model 64 As/Hg/Se Analysis Kit 測砷之裝置，所使用之火焰為氫氣與氮氣之混合火焰) 在 194.3 nm 下測其吸光率，此方法所得之回收率，洋菇菇體為 69.1~98.6%，土壤為 74.17~121.03%，堆肥為 96~180%。

結果與討論

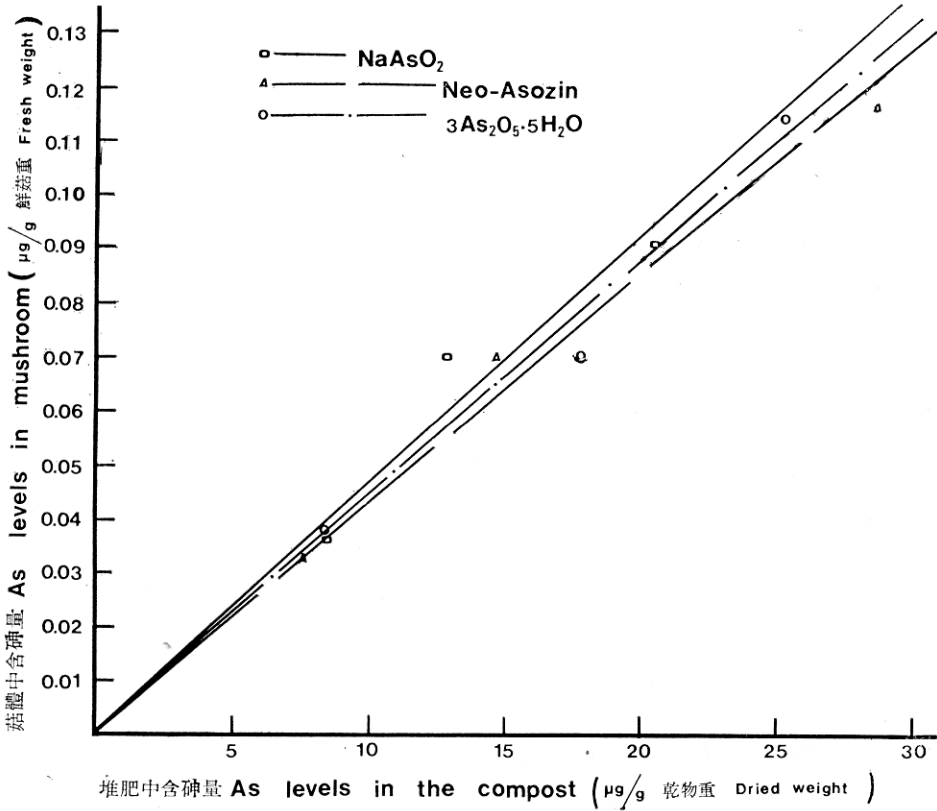
採取不同處理，每一週期所生產之洋菇均勻混合切碎後分析其中之砷含量，結果如圖一。由圖一可以看出，菇體含砷量不受砷化合物結構形態之不同之影響，早期生產的洋菇含砷量較多，後期生產的洋菇含砷量較少。各週期生產洋菇之含砷量，有時會有偏高之現象，如 $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ 處理者第三週期、Neo-asozin 處理者第四週期、 $NaAsO_2$ 處理者第四及六週期等所生產洋菇砷含量較高，可能由於砷在堆肥中之分佈不平均，砷集中處之堆肥上所生產之洋菇含砷量較多，反之則較少。

比較堆肥中含砷量與洋菇菇體中含砷量之相關關係，結果如圖二。新鮮洋菇菇體中之含砷量因堆肥中砷含量之增加而增加，在本試驗之含砷範圍內，新鮮洋菇中之含砷量約為堆肥中之 5%。洋菇自堆肥中吸收砷之多寡與砷化合物化學形態似無相關。李氏等發現水稻較易自土壤中吸收 Neo-asozin，其次為 $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ ，再其次為 As_2O_3 ⁽³⁾。是否洋菇吸收砷之機制與其他作物不一樣尚待進一步之探討。



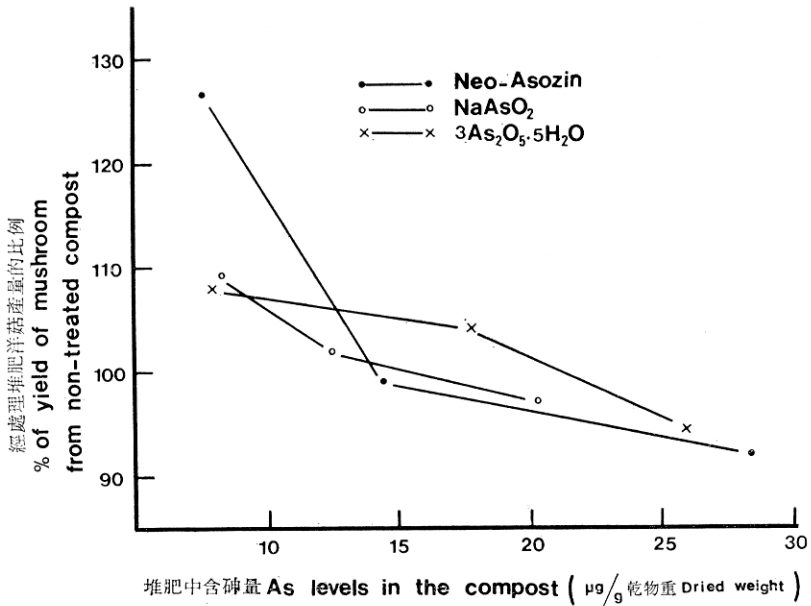
圖一 不同週期所生產洋菇中砷含量之比較

Fig. 1. Arsenic levels in the mushrooms harvested from different flushes.



圖二 洋菇中砷含量與堆肥中砷含量之相關關係

Fig. 2. Relationship between arsenic levels in compost and in mushrooms.



圖三 堆肥中不同砷劑與砷含量對洋菇產量之影響

Fig. 3. Effect of arsenic levels in compost on the yield of mushrooms.

整個洋菇生產季節中洋菇之總產量，發現當堆肥中砷含量為 7~9 ppm 時，洋菇之產量反而高於未經處理者，其中以經過 Neo-Asozin 處理者增加最多（圖三），其次為三價砷 NaAsO_2 ，再次為五價砷 $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，但當堆肥中砷含量增加時（圖三），洋菇之產量則減少，其中也是 Neo-asozin 之影響大於 NaAsO_2 ，再大於 $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。微量砷劑可增加作物之生長^(6,9,16)，反之過量時會抑制作物之生長^(4,12)。

由圖三也可看出，當堆肥中砷化合物之形態為 Neo-asozin 時，造成減產之砷含量可能在 10~15 ppm 之間，化合物之形態為 Na_2AsO_2 時開始造成減產之堆肥含砷量大約在 15 ppm 左右，而化合物之形態為 $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 時開始造成減產之含砷量大約在 20~25 ppm 之間。

參 考 文 獻

1. 李國欽、黃慶嬰、胡開仁，1976，洋菇栽培材料中殘餘汞量與洋菇中含汞量之相關關係，臺灣植物保護中心農藥殘量組研究報告第 6 號。
2. 李國欽、費雯綺、顏耀平，1978，臺灣不同地區水稻田土壤及灌溉水中砷含量之調查，臺灣植物保護中心農藥殘量組研究報告第 17 號。
3. 李國欽、費雯綺，1978，水稻田土壤含砷量與植株含砷量及生長情形相關關係之探討，臺灣植物保護中心農藥殘量組研究報告第 18 號。
4. BONNER, J., 1950. Arsenate as a selective inhibitor of growth substance action. *Plant Phys.* **25**: 181~184.
5. BRENCHLEY, W. E., 1914. On the action of certain compounds of zinc, arsenic and boron on the growth of plants. *Ann. Bot.* **28**: 283~301.
6. DORMAN, C. and COLEMAN, R. 1939. The effect of calcium arsenate upon the yield of cotton on different soil types. *J. Amer. Soc. Agron.* **31**: 966~971.
7. ENKE, M., MATSCHINER, H. and ACHZECHN. M. K., 1977. Heavy metal enrichments in mushrooms. *Nahrung* **21**: 311~314 (Ger.) (e. f. *Chemical Abst.* **87**: 63584K.)
8. HENRY A. SCHROEDER, and BALASSA JOSEPH J., 1966. Abnormal trace metals in men: Arsenic. *J. Chron. Dis.* **19**: 85~106.
9. JACOBS, L. W., KEENEY, D. R. and WALSH L. L., 1970. Arsenic residue toxicity of vegetable crops grown on plain field sand. *Agron. J.* **62**: 588~591.
10. LIEBIG, G. F., 1966. Arsenic in H. D. Chapman (ed.) *Diagnostic criteria for plant and soils.* p. 12~23. Univ. Calif., Riverside.
11. LOUGHTON, A. and FRANK, R., 1976. Mercury in mushroom (*Agaricus bisporus*). *Mushroom Sci.* **9**: 347~57.
12. MACHLIS, L. 1941. Accumulation of arsenic in the shoots of sudan grass and bean. *Plant Phys.* **16**: 521~544.
13. Official Federal Drug Administration Tolerances, 1960. Vol. (Special issue), National Agricultural Chemical Association, Washington, D. C.
14. PALLOTTI, G., BSNIVENGA, B. and VENGLIANTE, A., 1976. Mercury content of different species of wild and cultivated mushrooms. *Ind. Aliment* **15**: 57~60 (Italy) (e. f. *Chem. Abst.* **86**: 87843z).
15. SEEGER, R., NVETZEL, R. and DRILL, U. 1978. Cadmium in mushrooms. *Z. Lebensm-Unters. Forsch.* **166**: 23~24.
16. STEWART, J., 1922. Some relations of arsenic to plant growth. *Soil Sci.* **14**: 111~126.
17. STIJIVE, T. 1977. Selenium content of mushrooms. *Z. Lebensm-Unters. Forsh.* **64**: 201~203.
18. WOOLSON, E. A., 1973. Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops. *Weed Sci.* **21**: 524~527.
19. 細田克己，1942。鉍毒土壤改良に關する研究（第 5 報），土肥誌，**16**: 459~466。

Summary

Before the compost was placed on mushroom beds, $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsO_2 and Neo-asozin were added to it separately. Three different levels of arsenic in the compost were obtained for each arsenic compound.

An analysis was made of the arsenic in mushrooms harvested from each flush. It showed that the arsenic levels decreased slightly in the first several flushes. An increase in arsenic levels in the compost resulted in a greater uptake of arsenic by the mushrooms. The ratio between arsenic levels in mushrooms and in compost was approximately 5%. Only a slight difference was found between the arsenic levels in mushrooms harvested from the compost that was treated with different arsenic compounds.

The yield of mushrooms increased when there were 7.665 ppm of Neo-asozin in the compost, slightly increased when there were 8.353 ppm of NaAsO_2 and 8.234 ppm of $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and decreased when there were higher levels of arsenic in mushrooms.