

洋菇栽培材料中殘餘汞量與堆肥中
含汞量之相關關係

The relationship between the residual levels of
mercury in compost and that in the mushroom

李國欽 黃慶嬰 胡開仁

G. C Li, C. Y. Hung, K. J. Hu

Reprinted from proceedings of the Fifth Symposium
on mushroom research and improvement of Production
December, 1976.

抽印自臺灣區第五屆洋菇學術討論會報告

中華民國六十五年十二月

洋菇栽培材料中殘餘汞量與堆肥中 含汞量之相關關係

The relationship between the residual levels of
mercury in compost and that in the mushroom

李國欽^{1/} 黃慶嬰^{2/} 胡開仁^{3/}

G. C Li, C. Y. Hung, K. J. Hu

緒 論

洋菇為我國主要外銷農產品之一，惟近年來由於各輸入國家對農藥之殘留量紛紛制訂一定之限度，且有更趨嚴格之勢，故為求確保我國洋菇今後產銷無阻，對洋菇中可能之農藥殘量來源，實有確實了解之必要。目前臺灣地區此一方面之資料甚為缺乏，故應加速進行有關之試驗。

洋菇之殘餘農藥究其來源不外下述兩方面：1. 自栽培材料中吸取者，2. 直接污染其表面者。

洋菇之栽培多利用稻草及土壤，稻草經過發酵之後製成堆肥，係栽培洋菇之主要材料，土壤則係於洋菇生長期間，用以覆蓋堆肥之用，稱為覆土。水稻於生長過程中使用農藥甚多，土壤因長期施用農藥之結果，其中農藥殘量亦與年俱增。經分析臺灣地區使用之農藥，其中殘留期長，而可存留於洋菇栽培材料中者，不外有機金屬類及有機氯類農藥。此等農藥為作物吸收之記錄，早已散見各報告之中，惟洋菇是否能由土壤或栽培材料中吸收此等農藥，其吸收量是否超過規定之容許量，則均無詳細之試驗結果。

水銀劑為金屬類農藥之一，往年常用於水稻之種子消毒，與葉部噴灑以防止稻熱病。自民國六十四年開始，水銀劑已全面禁止使用，但本中心過去曾普遍調查全臺灣地區水稻田土之汞含量，結果發現在地面下0.5吋之土壤中含0.22ppm，5-10吋之土壤中含0.15ppm，10-15吋之土壤中含量為0.10ppm(1)。為預防當利用此等土壤或此等土壤上生產之稻草栽培洋菇時可能引起污染，特以本試驗探討：1. 洋菇是否可由堆肥或覆土中吸收殘留之汞？2. 洋菇吸收汞劑量是否因汞劑化學形態之不同而異？

計劃編號 62/63—MRF—114

1/2/ 臺灣植物保護中心農藥殘量組組長及研究助理

3/ 省農業試驗所技正

材 料 與 方 法

1. 堆肥中汞劑之添加

堆肥經堆積及發酵之後，稱取一定量置於試驗盆中，每盆定量裝7公斤堆肥，復將農藥溶解於適量之丙酮或水溶液中，然後分別均勻噴灑於堆肥上，噴灑之後充分攪拌，以求每盆農藥之分佈均勻一致。加入之汞劑，不論其化學形態為何，均以其中之汞含量計算，使堆肥中之含汞量為0.1ppm, 0.5ppm 及 1.0ppm。

供試之汞劑包括：PMC (Phenyl mercury chloride)，EMC (Ethyl mercury chloride)，MMC (Methyl mercury chloride)，HgCl₂ 等，及兩種成品農藥：收錄生 (Soilcin) 和富米農 (Fumiron)。

各種汞劑分別混入試驗盆中之堆肥後，將盆靜置於冷氣菇舍中三日，使藥劑充分為堆肥吸附或吸收。三日後每盆堆肥接種50g之米粒菌種，接種後復於菌源上覆蓋約一公斤重之堆肥，復於5日後覆土，15日之後子實體開始出土，17日之後開始採收。每日均採收一次以稱其重量，並測定其中之含汞量。

2. 覆土中農藥之添加

將未經前項農藥處理之堆肥上覆蓋八公斤之覆土，覆土中並預先混入1ppm之汞。供試之汞劑為 PMC, EMC, MMC 以及 HgCl₂。各以不等之量混入不同之試驗盆中，加入量亦均詳為計算，使覆土中之含汞量適為 1.0ppm。

3. 菇體中含汞量之測定

下種後約15-20日洋菇即開始產生，凡屬成熟之菇體，每日均予採收，稱其重量之後，隨即分析其中之含汞量，其分析方法如下：

(1)將採收之菇體切碎並均勻混合。

(2)稱取 2g, 3g 或 5g 均勻混合菇體置於反應瓶中，加入 5ml 之濃硝酸及 10ml 之濃硫酸，靜置於室溫中保持48小時。

(3)48小時之後，加熱至沸，當溶液一開始沸騰，立即將反應瓶置於抽氣櫃中，使紅棕色之氣體散盡。

(4)冷卻後加入10ml5%KMnO₄，每間隔10分鐘加入一次，直至溶液之紅棕色於10分鐘內不致退去為止。

(5)為確保溶液中有機物質完全氧化，最後再加上10ml5%之 K₂S₂O₈ 溶液，並靜置30分鐘。

(6)利用12%Hydroxylamine sulfate-NaCl 將多餘之氧化劑還原，每次加2ml 直至溶液中KMnO₄ 之紅棕色退盡為止。

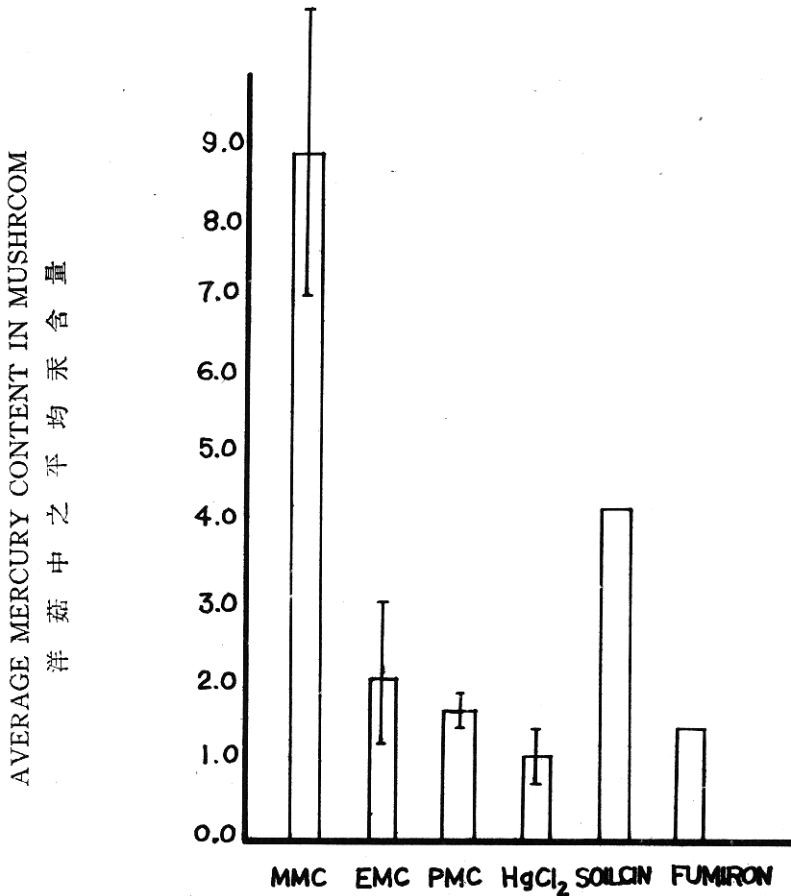
(7)俟溶液中之 KMnO₄ 完全還原後，復加入5ml 之10%SnCl₂溶液，將溶液中之汞還原為金屬汞後，隨即安置於水銀分析儀 (Coleman Mercury Analyzer) 上分析其中汞之含量。

結果與討論

許多食用植物，如胡蘿蔔、馬鈴薯，以及豆類等可自土壤中吸取汞而累存於植物體內，此乃經證明之事實(2)。

本試驗研究之結果（如圖一）指出，當利用不同汞劑處理之稻草製作堆肥時，堆肥中所含之汞可被洋菇吸收。

由圖一、顯示出洋菇體中之汞含量，因堆肥中存在劑汞之化學結構不同而異。當堆肥中汞劑之形態為 MMC 時，洋菇中之含汞量最高，其次為 EMC，再其次為 PMC，吸收量最少者為 $HgCl_2$ 。當堆肥中之汞為 1.0ppm，而其形態為 MMC 時，洋菇吸收汞量約為汞之形態為 EMC 時之 4 倍，而 5 倍於當汞之形態為 PMC，以及 8 倍於當汞之形態為 $HgCl_2$ 時。



圖一、堆肥中存在汞劑之化學結構對洋菇吸汞量之影響（堆肥中之汞含量都調整至 1.0ppm）

註：1. 除 Soilcin 及 Fumiron 之外，其他結果都是三次重覆之平均值。

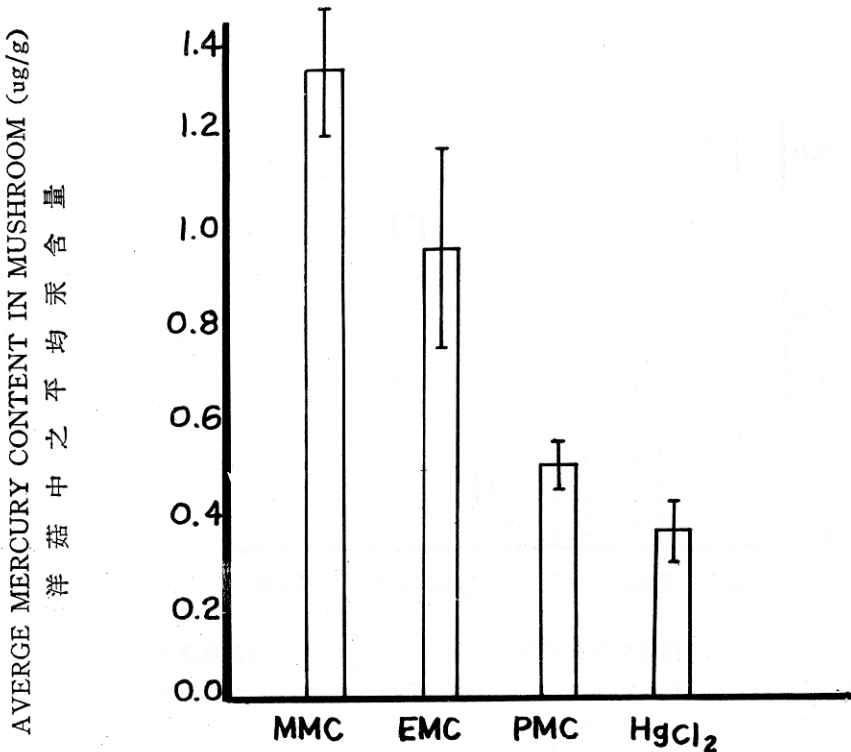
- 2. MMC=Methyl Mercury Chloride
- EMC=Ethyl Mercury Chloride
- PMC=Phenyl Mercury Chloride
- $HgCl_2$ =Mercury Chloride

若於覆土中分別混入PMC, EMC, MMC, $HgCl_2$, 則洋菇吸收汞之情形亦與在堆肥中混入汞之情形相似, 即當覆土中所含之 1ppm 汞, 其形態為 MMC 時, 洋菇對汞之吸收量最多, EMC 次之, PMC 再次之, $HgCl_2$ 最少, 如圖二。若與堆肥中含 1ppm 汞之結果相比, 前當覆土中含 1ppm 汞時, 不論其形態為何, 洋菇之吸汞量, 均較堆肥中含 1ppm 汞時為少。由此可見洋菇中汞之來源以堆肥所佔之比例較大。至於覆土因係覆蓋於堆肥之表面, 其所含之汞主要係直接進入菇體, 抑或係下沉至堆肥後, 再由洋菇吸收者, 則尚未能確定。

上述當堆肥以及覆土中汞之形態為 MMC 時, 洋菇之吸汞量最多, 此一現象究係因其水溶性等物理性質所造成, 抑或由於其化學結構有利於侵入洋菇所致, 亦尚待進一步之研究。

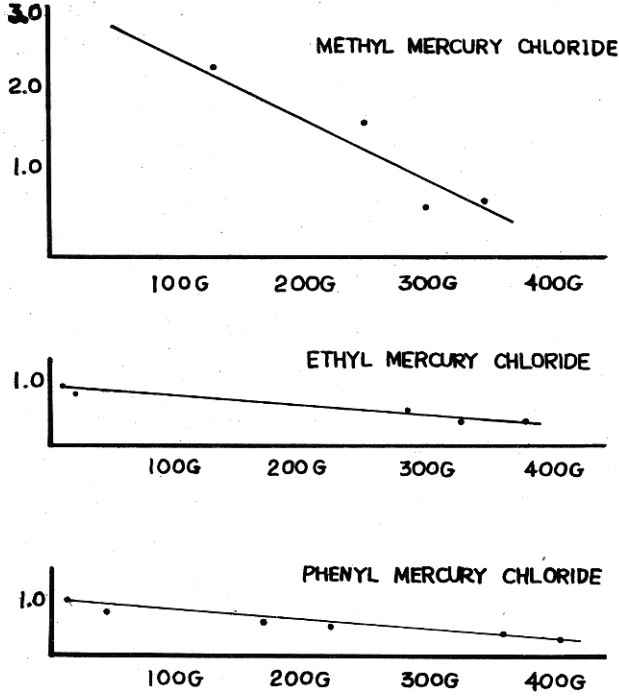
上述試驗材料乃屬標準純化合物, 當農藥配製為成品 (formulated pesticides) 時, 其物理性質常與純化合物不同。故進一步之試驗另用收錄生 (Soilcin) 與富米農 (Funiron) 二種有機汞劑之成品。收錄生為 Methyl mercuric iodide 及 Ethyl mercuric phosphate 之混合乳劑, 含汞 1.9%, 富米農之主要成分為 Phenyl mercuric-p-Toluene sulfonanilide 及其他汞化合物之混合錠劑, 含汞約 2.5%。將此二種成品混入堆肥中時, 洋菇對其吸收量並不少於對其純品之吸收量, 就 phenyl Hg^+ 而言, 則反較 PMC 略多 (見圖一)。

上述結果乃係試驗盆中生產之全部菇體含汞量之平均。本試驗進一步探討是否先產生之洋菇所含汞較多而後產生者所含汞較少, 並做一比較。若此情形屬實, 則可廢棄先產生之洋菇, 以避



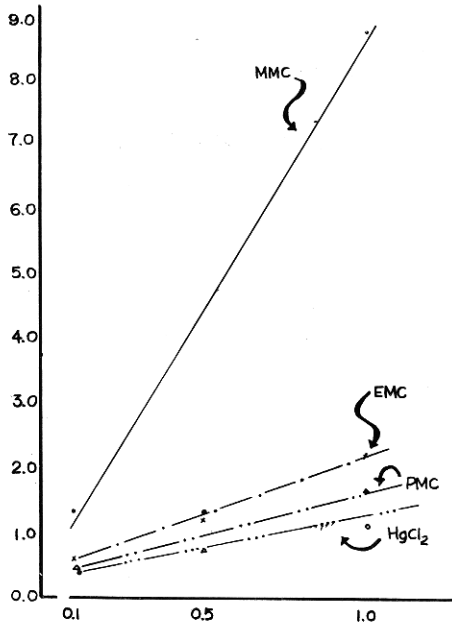
圖二、覆土中汞類化合物之化學結構對洋菇吸汞量之影響 (覆土中之汞含量都調整至 1.0ppm)
註：圖中之結果為二次重複之平均值

洋菇中之平均含汞量
AVERAGE MERCURY CONTENT IN MUSHROOM (ug/g)



同一菇床上產生洋菇之累積重量
圖三、不同產菇期所生產洋菇中之汞含量，產菇前後以累積重量表示。

洋菇中之汞含量
MERCURY CONTENT IN MUSHROOM (ug/g)



CONCENTRATION OF MERCURY IN COMPOST (PPM)

堆肥中汞之濃度
圖四、洋菇中之汞含量與堆肥中汞含量之關係

免較多之汞混入食物之中。圖三、係依據出菇之先後，以累積採收菇體重量為代表，各批含汞量之多少繪製而成。圖中出菇之先後非以時間為代表，蓋因洋菇之生產在整個生長季節中之分佈並不平均，如此分析之結果甚難求得出菇先後與含汞量之關係。由圖三可知洋菇吸收 EMC 及 PMC 之量，以先產生之菇體中含汞較多，隨後逐漸遞減，惟初期與後期產生之菇體其中之含汞量相差並不甚多。洋菇吸收 MMC 之量，雖因產生菇體之前後不同而急劇下降，其後期產生之菇體中之汞含量仍高於洋菇吸收 EMC 以及 PMC 之量。可能由於本試驗採用冷氣栽培之關係，在整個生長季節中每盆之產量僅400g左右，是否當產量多於 400g 時，洋菇中之含汞量將因而減少，則尚待進一步之試驗。惟由本試驗已可確定洋菇之吸汞量，並非集中於初期產生之菇體。

洋菇既可自堆肥中吸取汞，則必需進一步探討洋菇中含汞量與堆肥含汞量之關係。若將整個生長季節中產生之菇體之平均含汞量與堆肥中之含汞量製圖如圖四，則可發現洋菇中之平均含汞量與堆肥中之含汞量成一直線關係。當堆肥中所含汞為 MMC 時，洋菇之含汞量因堆肥中汞之增加而急劇增加，當堆肥中所含之汞為 EMC 或 PMC 時，洋菇中之含汞量雖亦隨堆肥中汞含量之增加而增加，惟不如 MMC 增加之多。當堆肥中所含之汞為 $HgCl_2$ 時，洋菇中之汞含量並不因堆肥中含汞量之改變而有顯着改變。由此得知 MMC 可能係洋菇中主要汞污染之來源。

結 論

1. 洋菇可自堆肥中吸收汞，當堆肥中所含之汞為 $CH_3 \cdot HgCl$ (MMC) 時，吸收量最高，其次為 $C_2H_5 \cdot HgCl$ (EMC)，再其次為 $HgCl$ (PMC)，而當堆肥中所含之汞為 $HgCl_2$ 時，吸收量最少。
2. 於整個生長季節自同一菇床中先產生之菇體含汞較多，後產生之菇體含汞較少，而其中以 MMC 遞減最速。
3. 菇體中汞之平均含量與堆肥中汞之含量成一直線關係。堆肥中所含之汞為 MMC 之時，菇體中所含之汞，因堆肥中汞之增加而迅速增加，其次為 EMC，再其次為 PMC，增加最少者為無機汞 $HgCl_2$ 。

引 用 文 獻

1. 李國欽、李運中、劉壽珠 (1973) 臺灣水稻田土中汞之殘留量植物保護學會會刊第十五卷第四期第一七〇頁。
2. 李國欽 (1974) 自然界與農藥中汞對環境之污染及其預防科學農業第廿二卷第二至五頁