# 臺灣地區過氧硝酸乙醯酯污染物對萵苣之影響

# Effects of Peroxyacetyl Nitrate on Lettuce Plants in Taiwan

孫 岩 章

En-Jang Sun

國立台灣大學植物病蟲害學系

Department of Plant Pathology and Entomology,
National Taiwan University Taipei, Taiwan, R.O.C.

## 摘 要

台灣地區自1989年起已有本地種劍葉萵苣(*Lactuca sativa* L. cv. Sword Leaf)及圓葉萵苣(*L. sativa* L. cv. Round Leaf)不斷出現類似過氧硝酸乙醯酯(Peroxyacetyl nitrate ,簡稱PAN)造成的下表面亮銅化(Bronzing)及銀白化(Silvering)病徵。經調查受害品種尚有盤萵苣(*L. sativa* L. cv. Pan Leaf)等。植物受害典型病徵一般在數小時或一天內開始呈現，且其分佈依不同葉齡及組織成熟度而呈特殊橫帶狀分佈致使幼葉之葉尖，剛成熟的上半葉，及已成熟的下半葉出現較多病徵。此些特殊病徵及其分佈特性經以人工產製之PAN氣體在光線充足的連續攪拌薰氣箱(Continuously stirred tank Reactor)內對各種萵苣薰氣，結果皆能證實係因PAN所引起，而利用臭氧進行相同的處理則不能產生相同的病徵與病情。人工薰氣試驗亦能測出五種萵苣的敏感度大小分別是劍葉萵苣＞圓葉萵苣＞盤萵苣＞嫩莖萵苣＞皺葉萵苣，此與天然受害所見之敏感度十分一致。進一步以氣相層析儀配合電子捕捉檢知器測定大氣中之PAN濃度，並以氮氧化物分析儀加以校正，吾人可知台北市在台灣大學附近之 PAN 濃度最高可達27 ppb

---

1. 本研究部份承蒙行政院國科會之補助，計畫編號爲NSC-79-0421-b002-19Z。另部份承財團法人中正農業科技社會公益基金會之贊助，謹此深謝。

2. 本文於1993年 3月18日發表於「台灣地區空氣污染與農業氣象對作物生產影響研討會」，並爲論文集之一部份。

而其發生皆在晴天風小、空氣污濁之時，而在降雨日、陰天、風大之日皆不存在，污染日中PAN之高峰出現在每日中午時分，例如1992年6月共有6日污染較重，其中有3日造成劍葉萵苣的受害。劍葉萵苣及圓葉萵苣經證實可供做PAN污染之田間指標植物，利用此些指標植物不惟可供研判PAN發生爲害頻率，亦可提供了解PAN眞正的爲害面積範圍。利用此些技術可證明目前在台北盆地約500平方公里，台中、彰化、南投約400平方公里及高雄、屏東約1,200平方公里的地區，皆屬目前PAN的爲害區。相信目前三大地區的受害情況實與美國洛杉磯地區不相上下，而其原因可能與國內機車太多有關，欲求PAN之防制，自然也需環保署及國人的充分努力與配合。

關鍵詞：過氧硝酸乙醯酯，萵苣，光學煙霧；指標植物

# ABSTRACT

Bronzing and silvering on lower leaf surfaces of Sword-leaved lettuce (*Lactuca sativa* L. cv. Sword Leaf) and Round-leaved lettuce (*L. sativa* L. cv. Round Leaf) were first found in Taipei area in 1989. Later these peroxyacetyl nitrate (PAN)-type symptoms were also found in Taichung and Kaohsiung areas and on more lettuce cultivars, such as Pan-leaved lettuce. Usually the typical symptoms developed within one day after a heavily polluted sunny day with still wind. They were restricted to the tip portion of young leaf, midsection portion of newly developed leaf, and sometimes to the base portion of mature leaf. Same symptoms and similar distribution type can be simulated from a fumigation test with lettuce plants using man-made peroxyacetyl nitrate at phytotoxic concentrations in continuously stirred tank reactors (CSTRs) in greenhouse. While these symptoms were completely different to those exhibited in an ozone fumigation test using the same experimental device. Results from fumigation test also showed that among five cultivars or varieties of lettuce, the sensitivity to PAN was Sword Leaf > Round Leaf > Pan Leaf > Celtuce > Crisp Leaf. The similar order can also be figured out after a heavily polluted day in the greenhouse having these cultivars or varieties planted in together. Measurement of the PAN in the Taipei atmosphere near National Taiwan University showed that in smogy noon time it might reach as high as 27 ppb, but it was undetectable in those days with rainy, cloudy, or windy weather. In the whole month of June, 1992, there were 6 days showing high concentrations of PAN near the noon time, but only 3 of them accompanied with lettuce injury in next morning in the greenhouse. It was, therefore, possible to use Sword-leaved lettuce or Round-leaved lettuce as PAN bioindicator to investigate the occurrence and severity of PAN injury in other parts of Taiwan. Data in the past 3 years showed that PAN ia at present affecting the area of about 500 square km in Taipei, 400 square km in

Taichung, and 1,200 square km in Kaohsiung. The severe PAN pollution seemed to be highly correlated with the high number of motorcycle here in Taiwan, and is a big challange for Taiwan EPA and Taiwan people at present and in the future.

Key words: Peroxyacetyl nitrate, lettuce, photochemical smog, indicator plant

# 前　言

光化學煙霧(Photochemical smog)污染問題最早係於1940年代被發現於美國洛杉磯地區。而其發現乃係拜植物出現病徵所賜，因爲Middleton等人首先於1944年發現植物出現特殊病徵，彼等於1950年發表於Plant Disease Reporter雜誌(Middleton *et al.* 1950)。而另一方面，Crabtree & Kemp則對橡膠龜裂現象的研究，於1946年證實西海岸地區的臭氧是造成橡膠破壞的主因(Crabtree and Kemp 1946)。1958年Richards等人隨後證實1956年起加州地區葡萄葉片上的細點斑(Fleck)是因臭氧所引起(Richards *et al.* 1958)，隔一年後Heggestad and Middleton 於美國東部證實菸草葉片上出現的細點斑,或叫氣候斑(Weather fleck ) 乃是因爲臭氧所造成(Heggestad and Middleton 1959)。

但針對1944年Middleton等人最早觀察到的特殊病徵，Bobrov於1955年再詳細加以研究(Bobrov 1955)，至1956年，Middleton又再研究得知萵苣施用較多的氮肥者，比較容易受害(Middleton 1961)，直至1960年方爲Stephens等人證實係受另一種污染物所引起(Stephens *et al.* 1961)，其成份爲過氧硝酸乙醯酯(Peroxyacetyl nitrate, 以下簡稱PAN)。至此光化學煙霧的主要成員便告擴大爲兩大類，其一爲臭氧，另一爲過氧硝酸醯基酯類(Peroxyacyl nitrate)，其中又以過氧硝酸乙醯酯(PAN)及過氧硝酸丙醯酯 (Peroxypropionyl nitrate ，簡稱PPN) 爲主要成員。

光化學煙霧的成因已被證實係因過多的氮氧化物及碳氫化物在陽光下經過一系列的光化反應而產生(Dollard *et al.* 1991; Middleton 1961; Stephens 1969; Stephens *et al.* 1961)，而晚近的研究，更證實PAN是氮氧化物的貯存者，可將二氧化氮暫時以有機氮化物貯存，避免其立即形成硝酸，然後輕擴散傳送到較遠的地區，再釋出NO、$NO_2$造成該地區臭氧濃度的提升(Singh and Hanst 1981; Buhr 1990)。

在國內，有關光化學煙霧爲害作物的報導，亦皆比該污染物被分析鑑定的時間要早，例如：國內臭氧被證實於1970年應已存在的證據係因中部地區的菸草會出現氣候斑(Street *et al*. 1971; Sung *et al.* 1973),而經活性炭過濾過的空氣則不會產生菸葉氣候斑(Sung *et al.* 1973)。另一方面，國內的萵苣、菠菜、菸草等，多年來出現的亮銅化病徵(Bronzing)，銀白化病徵(Silvering)，亦皆是PAN存在於本省都會地區的最早證據(Sun 1990a, 1992b)。事實上，這些污染公害早於1989年起即已被發現，直到1992年吾人始完成PAN爲害萵苣等植物之病因鑑定(Sun 1992a)。而根據這二年來的觀察，吾人發現PAN的爲害涵蓋面積極廣，受害的敏感植物種類也越來越多，這一方面證實國內的都會地區空氣品質仍屬十分不良，另一方面則可證實目前

農民所種部份蔬菜，花卉的受害係因光化學煙霧所引起，且其情況一直在擴大中。

爲了進一步了解PAN對萵苣類之影響與爲害情形，本研究乃係經由田間觀察、污染物分析及人工薰氣等途徑，期能更深入了解PAN的爲害特性，以供有關單位之參考。

# 材料與方法

## 一、田間病徵之觀測及敏感度分析

由於國外有關過氧硝酸乙醯酯爲害植物的病徵業經詳細研究過(Taylor and MacLean 1970 ; Taylor *et al.* 1961; Temple and Taylor 1983)，而國內初步已以人工合成之PAN對萵苣薰氣，發現可以產生與田間相同的亮銅斑及銀白斑(Sun 1992a)，加上已知臭氧造成之病徵與之截然不同，包括其部位、顏色等等，故吾人在田間觀測時，已能肯定PAN所造成的病徵。

基於此病徵指標的建立，吾人乃在田間調查不同品種萵苣，或同屬於Lactuca屬之不同種植物之感受性，以期了解何種品種最感病。另外爲建立比較客觀的受害評估制度，吾人亦參考田間發病之實況，研究建立一套估計方法。

## 二、大氣中ＰＡＮ濃度之分析與校正

有關大氣中PAN濃度之分析技術一般皆採用氣相層析儀(Gas chromatograph)配合電子捕捉檢知器(Electron capture detector, 間稱ECD)予以定量檢測(Darley *et al.* 1963; Buhr 1990; Katz 1977)，在本研究中亦係採用Katz(1977)公布之方法，只是略加修改而已。在層析柱(Column)方面，係選用100 cm長，內徑1/8 inch之鐵弗龍管，內填5％ Carbowax 400被覆於100-120 mesh之chromosorb上者。所用之層析溫度、注射器溫度及ECD溫度皆爲30℃，層析時載運氣體爲高純度氮氣，流速爲每分鐘40升，本研究所用之GC爲Varian 3400型，附加之ECD爲使用Ni -63之檢知器。由於報告中顯示(Buhr 1990)，PAN極不耐高溫，且易與金屬反應，半衰期本身極短，故在取樣上，吾人一般皆用玻璃針筒，由欲測之大氣中抽取數ml, 再留取2ml，以針筒直接打入GC，以儘量避免影響眞正濃度，在此種狀況下，一般PAN約在1.7至1.8分鐘時被檢出，唯所用之GC約每隔數日，即應以適當高溫加熱，以求淨化層析柱及檢測器。

有關PAN濃度之校正，一般認爲是最困難的工作，其方法一般有用紅外線光譜議(IR Spectrophotometer)者，有用氫氧化鉀吸收後再以分光光度計測量亞硝酸根含量者，唯晚近Joos等人(Joos *et al.* 1986)研究出利用氮氧化物分析儀($NO_x$ analyzer)可以達到迅速校正PA N的功能，是以本研究亦採用此法，所用之NOx分析儀爲Thermo Environment Instr. 公司出品之Model 42型 Chemi II uminescence $NO_x$ analyzer。其主要原理爲利用此儀器中之觸媒轉化器，在325℃下將PAN(包括$NO_2$或其他有機氮化物)轉換成一氧化氮，然後利用臭氧與一氧化氮反應放光原理，測知一氧化氮含量，再換算出PAN之含量。

而爲了校正工作可以不受$NO_2$之干擾，並使PAN可以在穩定濃度下被GC及$NO_x$分析儀同時測定、校正，吾人乃利用以往研製出之薰氣機(Sun and Su 1985)，產製PAN，其PAN之製

造係參考Gaffney *et al.* (1984)之方法，由無水醋酸酐先加硫酸及過氧化氫產製過氧醋酸(Nielsen *et al.* 1982)，再由過氧醋酸溶入n-tridecane，加入硫酸脫水，再加入硝酸硝化而生成溶於n-tridecane之PAN。液態PAN溶液經過定量揮發之產氣機(Sun and Su 1985)，即可在1個60×70×50 cm之壓克力箱內產生濃度穩定之PAN氣體。此一氣體可供GC之抽測及NOx分析儀之同步分析，最後即可由NO濃度扣除背景NO濃度後，算出PAN之量，經多點校正後，即可校正得出GC-ECD測值與PAN濃度間之關係曲線。

有關大氣中實際PAN濃度之監測，因受PAN不耐貯存之限制，故監測點只選定國立台灣大學附近，包括台灣大學農場，農場溫室，及環境病害研究室等三個地點。

## 三、人工PAN及臭氧對萵苣植物之薰氣模擬試驗

由於植物受PAN爲害時，一般需要有强烈的日光才能造成植物的受害(Taylor *et al.* 1961; Taylor and MacLean 1970)，故爲在人工控制環境中模擬PAN對植物造成之影響與爲害，乃於台灣大學一座玻璃溫室內，架設6座連續攪拌薰氣箱 (Continuously stirred tank reactor, 以下簡稱CSTR)，其形狀爲圓柱型，直徑120 cm，高度180 cm,全由壓克力包被，上方加一攪拌扇，箱子垂直正上方加一700W補助强光燈，箱子經由一抽氣系統造成負壓，亦造成循環換氣。其詳細構造可參考Sun(1990b)之報告。

薰氣時所需之PAN氣體亦係利用定量揮發原理，由Sun and Su (1985)設計之產氣機在箱外產製後，以送氣機送入箱內，而在箱內濃度到達到穩定後，再行置入植物，爲配合强烈日光時間，故一般選擇在晴天日子進行，並增加人工照光。薰氣時約每半小時抽測箱內接近植物附近之氣體，送至實驗室，以GC-ECD測定其實際處理濃度，實驗完成後，即將植物移入溫室中，繼續觀察其病徵反應情形。其所處理之劑量一般以濃度乘以時間表示，並經多次重複試驗，以便找出最高不致害劑量及最低可致害劑量。

另爲比較臭氧對萵苣造成之爲害情形，吾人亦進行利用臭氧產生機(Ozone generator) 產生臭氧，將之通入CSTR中，對萵苣植物薰氣，並利用一台Thermo Environ. Instr. 公司出品的49型UV photometric ozone monitor 測定臭氧濃度，薰氣方法與前述PAN者相同。

薰氣所用之萵苣植物一般係以穴盤先行播種，俟至2-3葉時再移植入有堆肥、台肥43號肥、根基旺人工土壤混合之土壤中，各種萵苣皆採用相同配方，以使土壤肥料因素趨於相同。而薰氣臬皆置於溫度控制於25-26度之溫室中，故箱內之溫度一般在25-28℃左右，相對濕度則一般在50-80％左右，箱內之照度一般在有强烈日光下時爲30,000至50,000Lux，而在陽光較弱時亦可補强至10,000Lux以上。植物在薰氣前後皆置於另一間溫室內，其溫度，濕度，光照皆與CSTR內者十分近似。

## 四、PAN爲害萵苣之發生頻度估計及面積調查

有關PAN爲害頻度之調查主要係於台灣大學農場及溫室內進行。方法爲不定期地種植最敏感的萵苣品種，再由其病徵出現頻度了解PAN發生之頻度。經由以上人工薰氣及大氣濃度

分析，吾人已可成熟地運用此一指標植物，以監測PAN之發生狀況。

而有關PAN爲害面積之調查則以台灣各主要都會地區爲主，包括台北盆地、台中、彰化、南投地區、高雄、屏東地區等等，方法亦係運用最敏感的萵苣指標植物，由各地區某一時日植物留下的病徵，可用以推估其生長期間可能受到的污染爲害次數，並進一步了解其受害程度，再由各點調查所得，了解其爲害之廣度。

# 結果與討論

## 一、田間病徵之觀測及敏感度分析

田間萵苣品種甚多，唯主要常見者有劍葉萵苣(*Lactuca sativa* L. cv. Sword Leaf)、圓葉萵苣、(*L. sativa* L. cv. Round Leaf)、結球萵苣(*L. sativa* L. var. capitata Hor t.)、皺葉萵苣(*L. sativa* L. var. crispa L.)、嫩莖萵苣(L. sativa L. var. asparagin a Bailey)、盤萵苣(*L. sativa* L. cv. Pan Leaf) 等品種，至於在台灣與Lactuca同屬之常見品種主要尚有山萵苣(*L. indica* L.)及台灣山苦賈(*Lactuca formosana* Max.)兩種。經調查上述中有些品種屬於敏感品種，有些則十分具有耐性，而其敏感品種所出現之病徵，即以1993年2月5日台灣大學農場劍葉萵苣爲例，可以發現在高濃度的PAN來臨(當日經測定附近大氣，發現在11:00至13:00間有平均15 ppb之PAN，且最高達27 ppb)之後，自傍晚時分即開始出現水浸狀病徵，其病徵皆以下表面爲主，翌日起水浸狀病徵漸變焦枯，並逐漸於2, 3日內變成亮銅色或銀白色，最後於上表面亦呈現黃化病徵。

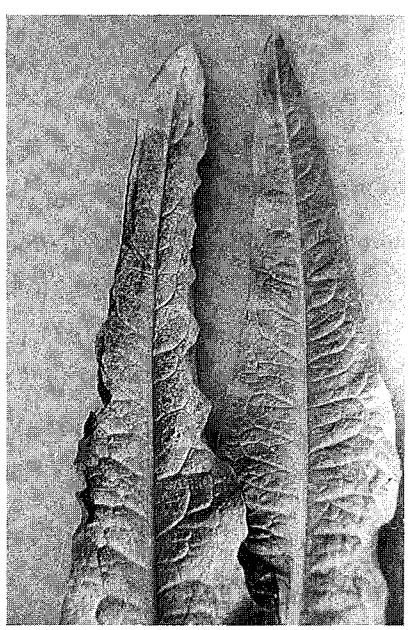


Fig. 1. Peroxyacetyl nitrate injury symptoms on young leaf of Sword-leaved plant found in the field showing the bronzing on the lower surface. Right leaf is the healthy check.

若再仔細比較各葉的發病狀況，則吾人可發現不同年齡的劍葉，其受害部位完全不同，因而構成橫帶狀分佈(Transverse banding)的情形(Taylor and MacLean 1970)，如圖(1)所示。吾人若取3株各7片葉的劍葉萵苣，將每片葉分成葉尖三角區、上半葉區、及下半葉區三部份，並分別檢視量測其亮銅化及銀白化佔有之面積百分率，其結果乃如表(1)所示。

由表(1)之分析，吾人可知較年輕的葉片，常只有尖端發病，其他部位皆完好。而再往下者，則以上半葉受害最重，但下半葉可能皆未受害。再下數至第4至第5葉，則往往下半葉開始受害，葉尖端卻不再受害。很明顯地，吾人可以歸納得知PAN爲害植物是具有部位選擇性的，或更適當的說法是其具有胞齡選擇性(Cell age selectivity)，因爲幼葉的葉尖較早熟，故有剛好成熟的細胞，而第2及第3葉，在上半葉有剛好成熟的細胞，故只有在此出現病徵，再往下至第4及第5葉，則只有葉基下半葉才有剛成熟的細胞，故病徵只在此出現。結論是：PAN只對剛成熟的部份有害，對於太年輕或太老化的組織，則較不具威力。

Table 1. Leaf injury percentage of three Sword-leaved lettuce plants caused by PAN in nature in NTU Farm as devided into three portions of each leaf and seven chronological orders for each plant counted within 5 days after a heavy PAN episode occurred on Fed. 5, 1993.

| Plant No. | Leaf portion | PAN injury percentage on each leaf in chronological order counted from the top (% in area) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | Apex | 0 | 1 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 12 | 15 | 5 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 0 | 15 | 2 | 0 | 0 |
| | Subtotal | 0 | 1 | 16 | 31 | 7 | 0 | 0 |
| 2 | Apex | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 0 | 15 | 5 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | Subtotal | 0 | 0 | 1 | 21 | 5 | 0 | 0 |
| 3 | Apex | 0 | 1 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 5 | 30 | 5 | 2 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 0 | 10 | 5 | 0 | 0 |
| | Subtotal | 0 | 1 | 7 | 44 | 10 | 2 | 0 |

上述這種橫帶分佈的現象，在其他種萵苣，如圓葉萵苣、盤萵苣等亦皆有相同的現象，而這與國外報導者亦屬相同(Taylor and MacLean 1970)。

對於不同品種敏感度之比較，由於在田間不易看到有多種品種一齊種植的菜圃，故吾人乃取多種品種共種於一30公分之植砵中，置於台大農場溫室內，俟PAN來襲後再行比較各品種之受害情形。即以1993年2月5日PAN來襲之案件爲例，吾人比較5種種植約一個月之萵苣之受害程度，方法亦將每株每葉按尖端部、上半葉、下半葉劃分，再各計其受害面積百分率，其結果如表(2)所示。

Table 2. Comparison of sentivity of five cultivars or varieties of lettuce to PA N as determined by leaf injury percentage each from four plants growing in together in NTU greenhouse after a heavy PAN episode occurred on Feb. 5, 1993.

| Cultivar or variety | Leaf portion | Average PAN injury percentage on leaves in chronological order from the top (% in area) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Sword Leaf | Apex | 0 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 33 | 21 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 22 | 17 | 1 |
| | Subtotal | 0 | 1 | 58 | 39 | 1 |
| Round Leaf | Apex | 0 | 3 | 2 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 17 | 26 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 7 | 30 | 1 | |
| | Subtotal | 0 | 27 | 58 | 1 | |
| Pan Leaf | Apex | 0 | 2 | 0 | | |
| | Upper half | 0 | 20 | 0 | | |
| | Lower half | 0 | 14 | 0 | | |
| | Subtotal | 0 | 36 | 0 | | |
| Celtuce | Apex | 0 | 2 | 1 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 5 | 9 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 0 | 7 | 0 | |
| | Subtotal | 0 | 7 | 17 | 0 | |
| Crisp Leaf | Apex | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | Subtotal | 0 | 0 | 0 | 0 | |

由表(2)之資料，吾人可知，在五種萵苣中，劍葉萵苣最爲敏感，其次是圓葉萵苣，再次爲盤葉萵、嫩葉萵苣，最不敏感者爲皺葉萵苣，因爲其完全未顯現病徵。

至於多次在田間之觀察，大致上亦可看出不同萵苣的敏感趨勢，其中劍葉萵苣與圓葉萵苣是兩種最常發生爲害病徵之植物，盤萵苣偶爾可見受害病徵，但結球萵苣及皺葉萵苣則在田間尙未有見到病徵者，這些田間之觀察，明顯地與溫室內試驗比較者相一致。另二種Lactuca品種包括山萵苣及台灣山苦賈，在田間也未曾出現病徵，顯示其對PAN的敏感性極低。

## 二、大氣中PAN濃度之分析與校正

利用GC-ECD配合氮氧化物分析儀，已能對於空氣中之PAN進行分析測定，即以1993年2月5日之台北市污染爲例，中午時分PAN達到最高時之GC測定2次結果乃如圖(2)所示，其中第一次測定之高峰值有兩個，滯留時間分別爲1.806分及2.294分，第二次測定之高峰值亦有兩個，滯留時間分別爲1.797及2.280分。其在1.806及1.797分之測值皆爲PAN所有，濃度分別爲27.0及25.3 ppb，2.294及2.280分出現的則是過氧硝酸丙醯酯所有，其濃度估計爲1.9及1.5 ppb左右。

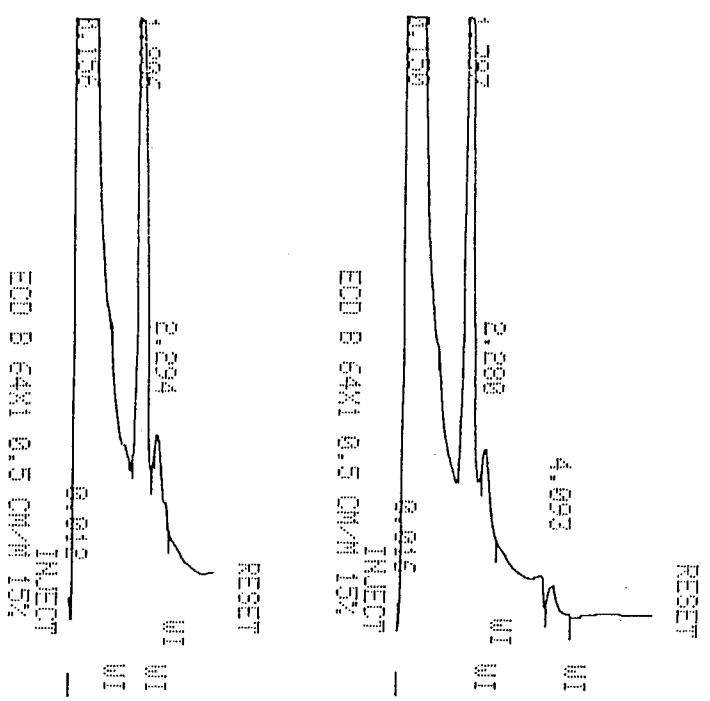



Fig. 2. GC-ECD spectrums of atmospheric peroxyacyl nitrates at Taipei City, expressing the PAN peaks at the retention time of 1.7-1.8 min and PPN peaks at the retention time of 2.2-2.3 min

而在1992年2月27日至29日由早上至下午於台北市台灣大學附近的監測值，乃如圖(3)所示，吾人一般可以發現，每日PAN皆在太陽强烈照射後才告升高，而這三天亦皆屬風速微弱

，台北都會地區空氣污濁之日，又每天至午後1時或2時後，PAN濃度即告降低，且降速極快。在清晨、夜晚、陰雨日、强風吹襲日，大氣中皆檢測不出有PAN或PPN的存在。

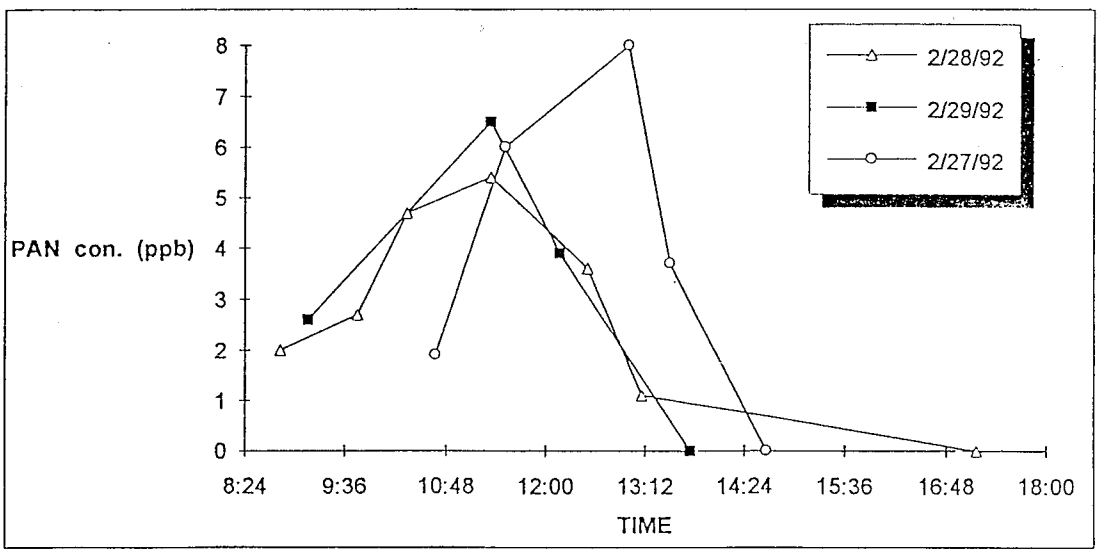



Fig. 3. Peroxyacetyl nitrate concentrations in the period of Fed. 27 to 29, 1992 , measured at National Taiwan University, Taipei, showing the highest peak in the noot time everyday.

於1992年6月1日至30日，每日於近午時分採取國立台灣大學環境病害研究室附近之空氣測定的結果，乃如圖(4)所示，由圖中吾人可知在6月30天中，共有6月1、2、7、8、13、17-20、23-24、27-29日等共14日完全測不出PAN之存在，其他各日皆多少有PAN之發生，其中污染較重的日子計有3、12、16、21、25及26等6日。經查氣象資料可知6月中降雨的日子計有7、8、13、17、18、27及28等共7日，此可以解釋上述14日無PAN日中之7日，而剩餘的6月1、2、19、20、23、24、29日共7日則皆爲陰天或晴天但風速大的日子，至於6個重污染日之氣象狀況則皆屬晴而無風或風小的狀況。此亦可充分說明降陰天或風大的日子，台北盆地皆無PAN之發生。相反地，而晴而無風或風小的氣象狀況下，才會有大量PAN的發生。唯吾人應該了解，污染最重的眞正原因不是氣象因素，而是人類種種活動排放出的氮氧化物及碳氫化物等等，若人們未排放污染，則即令風速再小，陽光再烈，污染也無從發生。

有關不同地點測定大氣中PAN濃度之結果，吾人於重度污染之日子中，曾進行數次比較，結果發現在台灣大學農場，農場內通風溫室內，以及位居三樓之環境病害研究室窗外共三地點監測之PAN濃度大致十分接近，此乃顯示PAN之污染是一頗爲均勻之現象，即在半公里內及10米高度內濃度尙屬均勻。

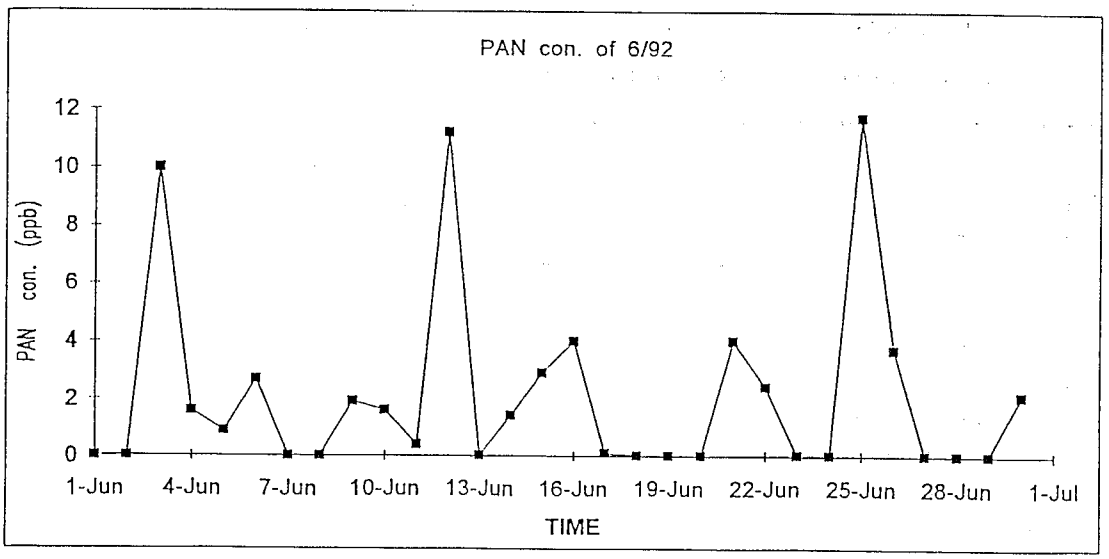



Fig. 4. Peroxyacetyl nitrate concentrations in June, 1992, measured at National Taiwan University , Taipei, showing several polluted days in the month.

## 三、人工模擬PAN對萵苣植物薰氣之結果

於1992年12月至1993年1月吾人於連續攪拌薰氣箱中進行PAN之模擬試驗，其結果發現PAN在箱內之濃度大致能維持穩定，而在PAN薰氣後，數種萵苣也皆出現與田間所見相同的病徵，包括亮銅斑及銀白化等病徵。對於劍葉萵之多次薰氣試驗結果，吾人得到的最低為害劑量約為15 ppb×6小時，而在28 ppb×4小時卻會造成相當嚴重的危害。在較低濃度如12 ppb×6小時，10 ppb×3小時，8 ppb×8小時，發現皆無法致害。

在以28 ppb之PAN對劍葉萵苣薰氣的結果，吾人從6株各7-8片葉之萵苣上，估計其各葉葉尖、上半葉、下半葉之受害程度，結果如表(3)所示。由表(3)資料吾人可再度看到幼葉葉尖受害，熟葉下半葉受害較重的帶狀分佈情形，由此一人工薰氣結果，吾人可知一般劍葉萵苣在一次高劑量PAN薰氣後，約由上往下數共4至5片葉受害，且一般第2及3片之葉尖較易受害，第3及4片之葉身(含上半葉及下半葉)受害最重。此些特性相信可提供吾人利用此一植物做為空氣污染指標之參考依據。

Table 3. Leaf injury percentage of six Sword-leaved lettuce plants exposed to 28 ppb of PAN for 4 hin continuously stirred tank reactor in greenhouse as devided into three portions of each leaf and seven chronological orders for each plant.

| Plant No. | Leaf portion | PAN injury percentage on leaves in chronological order from the top (% in area) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Apex | 0 | 2 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 2 | 30 | 45 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 2 | 30 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| | Total | 0 | 4 | 36 | 78 | 16 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | Apex | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 3 | 45 | 40 | 3 | 0 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 0 | 30 | 30 | 0 | 0 | 0 | |
| | Total | 1 | 3 | 77 | 71 | 3 | 0 | 0 | |
| 3 | Apex | 0 | 4 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 20 | 30 | 40 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 5 | 30 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | Total | 0 | 24 | 39 | 72 | 6 | 1 | 0 | 0 |
| 4 | Apex | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 3 | 40 | 30 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 3 | 20 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | Total | 0 | 6 | 46 | 50 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | Apex | 0 | 1 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 3 | 40 | 40 | 2 | 0 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 0 | 20 | 40 | 0 | 0 | 0 | |
| | Total | 0 | 4 | 64 | 82 | 2 | 0 | 0 | |
| 6 | Apex | 1 | 4 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 5 | 40 | 25 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 15 | 25 | 15 | 0 | 0 | 0 |
| | Total | 1 | 9 | 59 | 50 | 41 | 0 | 0 | 0 |
| | Average | 0.3 | 8 | 53 | 67 | 12 | 0.6 | 0 | 0 |

利用28 ppb之PAN對較小的劍葉萵苣薰氣之結果，吾人從6株各4片葉之植株上，估算其各部位受害程度，結果如表(4)所示。由表中可發現，受害最重者是第2片葉，而葉尖受害只有在第1及2片葉上始可看到。而由一次薰氣可以造成3片葉之受害，亦可供田間判斷污染次數時參考。

Table 4. Leaf injury percentage of six small Sword-leaved lettuce plants exposed to 28 ppb of PAN for 4 h in continuously stirred tank reactor in greenhouse as devided into three portions of each leaf and seven chronological orders for each plant.

| Plant NO. | Leaf portion | PAN injury percentage on leaves in chronological order from the top (% in area) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Apex | 0 | 3 | 2 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 15 | 15 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 20 | 2 | 0 |
| | Total | 0 | 18 | 37 | 2 | 0 |
| 2 | Apex | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 40 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| | Total | 0 | 2 | 52 | 0 | 0 |
| 3 | Apex | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 2 | 45 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 30 | 5 | 0 |
| | Total | 0 | 4 | 77 | 5 | 0 |
| 4 | Apex | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 0 | 15 | 5 | 0 |
| | Total | 0 | 0 | 38 | 5 | 0 |
| 5 | Apex | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 25 | 20 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 10 | 25 | 5 | 0 |
| | Total | 0 | 37 | 47 | 5 | 0 |
| 6 | Apex | 0 | 2 | 3 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 25 | 45 | 0 | 0 |
| | Lower half | 0 | 25 | 30 | 5 | 0 |
| | Total | 0 | 52 | 78 | 5 | 0 |
| | Average | 0 | 19 | 55 | 4 | 0 |

又在同爲28 ppb×4小時PAN之薰氣下，吾人比較五種萵苣之受害程度，並由各3至4株之各葉三個部位受害百分比予以平均，其結果如表(5)所示。由表中可知，人工薰氣處理的結果仍然以劍葉萵苣最爲敏感，其第2及第3葉之受害面積可達全葉一半，敏感度由大至小依次爲圓葉萵苣、盤萵苣、嫩莖萵苣及皺葉萵苣。這些結果與表(2)所列五種萵苣共植後經由自然發生之PAN爲害以測定敏感度者，趨於一致。

Table 5. Comparison of sentivity of five cultivars or varieties of lettuce to PAN as determined by leaf injury percentage each of four plants after the exposure to 28 ppb of PAN for 4 h in continuously stirred tank reactor in greenhouse.

| Cultivar or variety | Leaf portion | Average PAN injury percentage on leaves in chronological order from the top (% in area) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Sword Leaf | Apex | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | Upper half | 0 | 30 | 24 | 0 |
| | Lower half | 0 | 16 | 26 | 2 |
| | Total | 0 | 48 | 50 | 2 |
| Round Leaf | Apex | 0 | 1 | 2 | 0 |
| | Upper half | 0 | 0 | 30 | 2 |
| | Lower half | 0 | 0 | 10 | 8 |
| | Total | 0 | 1 | 42 | 10 |
| Pan Leaf | Apex | 0 | 4 | 1 | |
| | Upper half | 0 | 25 | 15 | |
| | Lower half | 0 | 7 | 10 | |
| | Total | 0 | 36 | 26 | |
| Celtuce | Apex | 0 | 2 | 1 | 0 |
| | Upper half | 0 | 1 | 20 | 2 |
| | Lower half | 0 | 0 | 12 | 5 |
| | Total | 0 | 3 | 33 | 7 |
| Crisp Leaf | Apex | 0 | 2 | 0 | |
| | Upper half | 0 | 7 | 0 | |
| | Lower half | 0 | 0 | 0 | |
| | Total | 0 | 9 | 0 | |

另爲了解臭氧對萵苣之爲害力及萵苣對臭氧之感受性，吾人於1992年12月起利用CSTR薰氣箱添加定濃度之臭氧對劍葉萵苣及圓葉萵苣薰氣，結果發現兩種萵苣皆要在300ppb×4小時的劑量下才會出現上表面點斑(Fleck)的病徵，其病徵與PAN造成者不同之處有(a)臭氧的病徵在上表面，PAN的病徵在下表面，(b)臭氣的病徵爲漂白細點斑，PAN爲亮銅斑及銀白斑(c)臭氧多爲害成熟葉，而PAN爲害幼葉及刪成熟葉。因而可知目前田間出現的亮銅斑及銀白斑，應非臭氧所造成。尤其在1993年2月5日PAN造成爲害時，在台灣大學農場溫室監測臭氧的濃度只及60 ppb左右，其與所需致害劑量300 ppb相差頗大。

唯臭氧存在於田間是一個事實，故未來有必要針對臭氧的角色加以進一步之研究，尤其當臭氧與PAN並存時，是否會有加乘效果，似仍待進一步之探討與分析。

## 四、PAN爲害萵苣之發生頻度估計及面積調查

利用上述人工薰氣及田間觀測所得結果，吾人乃可利用台灣各地田間的劍葉萵苣及圓葉萵苣，做爲PAN污染爲害之指標，其功用一方面可用以調查發生的頻度，另一方面可供了解其爲害區域面積之大小。

在有關發生頻度之估算方面吾人舉1990年1月自屏東市郊所調查之劍葉萵苣受周情況予以分析，計自田間所採6株大小不同之萵苣，調查各葉之總受害面積百分率，其結果如表(6)所示。由表中所列第1至第3株各受害程度分佈，可知其皆有2個嚴重高峰，吾人參考表(3)及表(1)之資料，當可判斷其間PAN達到致害濃度的次數，至少在二次以上。而由第4至第6株之表現，則吾人可發現其嚴重高峰應有3個，且其總受害葉數在第5及第6株已分別達11-12葉，超過表(3)及(2)所示二次可能爲害之10片葉，故吾人當可確信其發生頻度應爲三次以上。類似情形，可以讓吾人從當地植物之各葉受害程度了解PAN污染的發生史。當然吾人甚至可以從其年齡，確實栽種日期，每葉生長所需日數，再加上當地實際氣象資料等，詳細推估PAN發生爲害的歷史。

唯另一方面，吾人若能配合以氣相層析儀，直接對當地大氣之PAN進行監測，並調查植物實際受害情形則PAN爲害次數自會更加清楚。即以1992年6月爲例，吾人在調查PAN濃度之時，經常於農場溫室內栽種劍葉萵苣，結果發現在6月中，計有3、12、25日三次，劍葉萵苣出現明顯可見病徵，若吾人以此3日對照圖(4)之PAN濃度分佈，則可知6月3日之濃度約爲10 ppb，12日爲11 ppb，25日爲近乎12 ppb。此些田間受害頻度明顯地與儀器監測者出現高峰相一致，是則更能增强劍葉萵苣做爲田間污染指標之可信度。

而在台灣各地PAN的爲害面積方面，吾人自1990年起陸續進行的田間觀察顯示，台北盆地，台中、彰化、南投地區，高雄、屏東地區，共三大地區是國內PAN爲害最烈的三大區域。其在台北盆地方面，北至士林，南至鶯歌、三峽、樹林、新店；東至木柵、南港、西至泰山、五股，皆可見劍葉萵苣或圓葉萵苣受害的病例，估計其涵蓋面積在長28公里，寬20公里的台北盆地，應有500平方公里左右。

至於在台中、彰化、南投地區，吾人發現從台中市至台中縣大里鄉、霧峰、南投縣之草屯、南投市，以及彰化縣之彰化、芬園等地皆曾可見萵苣受害之案例，估計其涵蓋面積約在

400平方公里左右。而南部地區可在高雄市，高雄縣之岡山、燕巢、梓官、大社、仁武、鳥松、鳳山、大寮、林園、旗山、美濃，屏東縣之里港、高樹、監埔、長治、內埔、潮州、新埤、枋寮、佳冬、東港、新園及屏果市等地見到劍葉萵苣或圓葉萵苣受害的情形，估計其涵蓋面應在1200平方公里以上，只是其爲害僅出現於10月至翌年3-4月間，其他的月份因爲西南風强烈而使PAN不致於累積於高屏地區。

鑑於PAN之發生與氣象條件關係非常密切，故欲了解其在台灣各地區之發生情形，吾人相信可以擴大利用劍葉萵苣及圓葉萵苣之指標植物，就如同Bel-W3菸草被用爲臭氧的指標植物一樣(Heggestad, 1991)，吾人可以在台灣各主要地區廣種此些指標植物，由其病徵表現，吾人即可不斷獲得空氣品質有關之資料。

由於目前台灣地區之空氣品質已對植物有害，故吾人參考Temple and Taylor (1983)之綜合評析報告，可得知台灣的三大城市與美國的洛杉磯地區皆有同樣嚴重的問題，但台灣地區爲何有那麼高濃度PAN的出現，則可能與國人所用之特殊交通工具即大量機車有關，蓋因機車常常只使用簡單的引擎，致使碳氫化物排放大大高出一般汽車的排放量，其結果乃使大氣中有機氮氧化物的含量高乎尋常，而這些有機氮氧化物主要的便是PAN及PPN。若眞是如此，則有關PAN的防制之道，仍得從消除此些大量污染源著手，而此乃有待環保單位以及每位國民的共同配合。

Table 6. PAN injury percentage on leaves of six Sword-leaved lettuce plants with different size collected randomly from the field at Pintung City in late January, 1990.

| Plant No. | PAN injury percentage on leaves in chronological order from the top (% in area) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 1 | 0 | 0 | 5 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 20 | | | | | | |
| 2 | 0 | 0 | 20 | 5 | 10 | 10 | 20 | 20 | 5 | | | | | | |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 10 | 2 | 5 | 10 | 20 | 40 | 5 | 5 | | | |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | 20 | 5 | 5 | 10 | | | |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 2 | 20 | 30 | 10 | 2 | 10 | 10 | 5 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 5 | 10 | 2 | 2 | 20 | 30 | 20 | 20 | 10 | 5 |

## 誌　　謝

本研究承實驗室林文龍、黃明輝、蔡孟君等甚多之協助，謹此誌謝。

## 引用文獻

Bobrov, R. A. 1955. The Structure of *Poa annuua* with observation on its smog sensitivity in Los Angeles County. Amer. J. Botany 42:467-474.

Buhr, M. P. 1990. Measurement and Chemistry of Atmospheric Organic Nitrates. Ph.D. Thesis, Dept. Chemistry and Biochemistry, University of Colorado.

Crabtree, J. and A. R. Kemp. 1946. Weathering of soft valcanized rubber. Ind. Eng. Chem. 38:278-2 96.

Darley, E. F., K. A. Kettner and E. R. Stephens. 1963. Analysis of peroxyacetyl nitrates by gas chromatography with electron capture detection. Analytical Chemistry 35:589-591.

Dollard, G. J., B. M. R. Jones. and T. J. Davies 1991. Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rura southern England. Atmosph. Environ. 25A:2039-2 053.

Gaffney, J. S., R. Fajer and G. I. Senum 1984. An improved procedure for high purity gaseous peroxyacetyl nitrate production: Use of heavy lipid solvents. Atmosph. Environ. 18:215-218.

Heggestad, H. E. 1991. Origiin of Bel-W3, Bel-C and Bel-B tobacco varieties and their use as indicators of ozone. Environ. Pollut. 74:264-292.

Heggestad, H. E. and J. T. Middleton 1959. Ozone in high concentrations as a cause of tobacco leaf injury. Science 129:208-210.

Joos, L. F. and W. F. Landolt 1986. Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with and $NO_x$ analyzer. Environ. Sci. & Technol. 20:1269-1273.

Katz, M. 1977. Methods of Air Sampling and Analysis. 2nd ed. Amer. Publ. Health Assn., Washington, DC.

Middleton, J. T. 1961. Photochemical air pollution damage to plants. Ann. Rev. Pl. Physiology 12: 431-448.

Middleton, J. T., J. B. Kendrick, Jr., and H. W. Schwalm. 1950. Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. Plant Disease Reporter 34:245-252.

Nielsen, T., A. M. Hansen and E. L. Thomsen 1982. A convenient method for preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analyses. Atmo sph. Environ. 16:2447-2450.

Richards, B. L., J. T. Middleton and W. B. Hewitt. 1958. Air pollution with relation to agronomic

crops:V. oxidant stipple to grape. Agron. J. 50:559-561.

Singh, H. and B. P. L. Hanst 1981. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides. Geophys. Res. Lett. 8: 941-944.

Stephens, E. R. 1969. The formation, reactions and properties of peroxyacyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. Adv. Environ. Sci. 1:119-146.

Stephens, E. R., E. F. Darley, O. C. Taylor and W. E. Scott. 1961. Photochemica l reaction products in air pollution. Proc. Amer. Petroleum Inst. Sec III, 40:32 5-338.

Street, O. E., C. H. Sung, H. Y. Wu and H. A. Menser, Jr. 1971. Studies on weather fleck of tobacco in Taiwan. Tobacco Science 15:128-131.

Sun, E. J. 1990a. Preliminary study on peroxyacetyl nitrate injury to lettuce found in Taiwan areas. Presented at 1990 Annual Meeting of the Environmental Protection Society of R.O.C. held on June 5, 1990, at Taipei, Taiwan. (Abstract).

Sun, E. J. 1990b. Sorption of three major air polltants by bean plants. J. Environ. Prot. Soc. R.O.C. 13:39-50.

Sun, E. J. 1992a. Measurement of ambient peroxyacetyl nitrate and identification of its injury to vegetation in Taipei area. Presented at 1992 Annual Meeting of the Environ. Prot. Soc. of R. O.C., held on June 5, 1992 at Taipei, Taiwan.

Sun, E. J. 1992b. Major air pollutants and their effects on vegetation in Taiwan. p. 51-76. In: Proceedings of the 1992 Joint International Symposium on Air pollution, Soil Microbiology and Biotechnology of Forestry, held on June 1-5, 1992 at Taipei, Taiwan.

Sun, E. J. and H. J. Su, 1985. Fluoride injury to rice plants caused by air pollution emitted from ceramic and brick factories. Environ. Pollut. (Ser. A) 37:335 -342.

Sung, C.H., H. H. Chen and J. K. Wu. 1973 Air pollution related to tobacco weather fleck. Page 38-41 in Annual Report Tobacco Research Inst. Taiwan Tob. Wine Monoply Bureau, Taichung, Taiwan.

Taylor, O. C. and D. C. MacLean, 1970. Nitrogen oxides and the peroxyacyl nitrates. In: Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas. (J.S. Jacobson and A. C. Hill, eds). Air Pollut. Contl. Assn, Pittsburg, U.S.

Taylor, O. C., W. M. Dugger, Jun., E. A. Cardiff and E. F. Darley 1961. Interaction of light and atmospheric photochemical products ('smog') within plants. Nature 192:814-816.

Temple, P.J. and Taylor, O. C. 1983. World-wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate ( PAN) and implications for plant injury. Atmosph. Environ. 17:1583- 1587.