

## 台灣地區過氧硝酸乙醯酯污染物對萵苣之影響

孫 岩 章

台北市 國立台灣大學植物病蟲害學系

接受日期：中華民國 82 年 2 月 26 日

### 摘 要

孫岩章. 1993. 台灣地區過氧硝酸乙醯酯污染物對萵苣之影響. 植病會刊 2:33-42.

台灣地區自 1989 年起發現本地種劍葉萵苣 (*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) 造成的下表面亮銅斑 (Bronzing) 及銀白斑 (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, 調查發現幼葉之葉尖, 剛成熟的上半葉, 及已成熟的下半葉出現較多病徵。此些特殊病徵及其以人工產製之 PAN 氣體在光線充足的連續攪拌熏氣箱 (Continuously stirred tank reactor) 內對各種萵苣熏氣亦能產生完全一致之病徵, 證實萵苣病變係因 PAN 所引起, 而利用臭氧進行相同的處理則不產生相同的病徵與病情。熏氣試驗測定得知五種萵苣的敏感度大小分別是劍葉萵苣 > 圓葉萵苣 > 盤萵苣與嫩莖萵苣 > 皺葉萵苣, 此與天然受害所見之敏感度一致。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, 得知台北市台灣大學農場附近之 PAN 濃度最高達 27 ppb, 其發生皆在晴天風小、空氣污濁之時, 而在降雨日、陰天、風大之日皆不發生, 污染日中 PAN 之高峰出現在每日中午時分。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研判 PAN 發生為害之頻率, 亦可供了解 PAN 真正的為害面積範圍。此一研究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 的危害區。

關鍵詞：過氧硝酸乙醯酯、萵苣、光化學煙霧、指標植物。

### 緒 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, 因為 Middleton 等人首先於 1944 年發現草本植物出現亮銅 (Bronzing) 病徵, 彼等於 1950 年發表於 *Plant Disease Reporter* 雜誌 (12)。另一方面, Crabtree & Kemp 則對橡膠龜裂現象加以研究, 於 1946 年證實西海岸地區的臭氧是造成橡膠龜裂的主因 (3)。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 (Stipple) 是由臭氧所引起 (14)。隔一年後 Heggstad & 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) 乃是由臭氧所造成 (8)。

Middleton 等人最早觀察到的特殊病徵, Bobrov 於 1955 年另發現出現於 *Poa annua* 植物 (1), 1956

年 Middleton 再度研究得知萵苣施用較多的氮肥者, 比較容易受害 (11), 但當時尚不知其真正病因, 直至 1960 年 Stephens 等人方證實係受光化學污染所引起 (17), 其成分為過氧硝酸乙醯酯 (Peroxyacetyl nitrate, 以下簡稱 PAN)。至此光化學煙霧的主要成員被發現有兩大類, 其一為臭氧, 另一為過氧硝酸醯基酯類 (Peroxyacyl nitrates), 後者又以過氧硝酸乙醯酯 (PAN) 及過氧硝酸丙醯酯 (Peroxypropionyl nitrate, 簡稱 PPN) 為主要成員。

光化學煙霧的成因已被證實係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 (5,11, 16,17), 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, 然後經擴散傳送到較遠的地區, 再釋出 NO、NO<sub>2</sub>, 造成該地區臭氧濃度的提升 (2,15)。

國內有關光化學煙霧為害作物的報導，亦比該污染物被分析鑑定的時間早，例如：國內臭氧被證實於1970年已存在的證據係因中部地區的菸草曾出現氣候斑(18,22)，而經活性炭過濾過的空氣則不會令菸草產生氣候斑(22)。另一方面，國內的萵苣、菠菜、菸草等，多年來出現的亮銅斑(Bronzing)，銀白斑(Silvering)與亮光斑(Glazing)，亦皆是PAN存在於本省都會地區的最早證據(20)。這些污染公害於1989年起即已被發現，唯至1992年吾人始完成PAN為害萵苣等植物之病因鑑定(20)。根據這二年來的觀察，吾人發現PAN的為害涵蓋面積極廣，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，且其情況可能持續擴大。

為了進一步了解PAN對萵苣類之影響與危害情形，本研究乃經由田間觀察、污染物分析及人工熏氣等途徑，以了解PAN的為害特性，提供有關單位之參考。

## 材料與方法

### 田間病徵之觀測及敏感度分析

國外有關過氧硝酸乙醯酯為害植物的病徵業經詳細研究過(23,24,25)，而國內初步以人工合成之PAN對萵苣熏氣，發現可以產生與田間相同的亮銅斑及銀白斑(20)，而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，即以上述病徵為指標。

利用此病徵指標，在台灣主要都會地區及其郊區調查不同品種萵苣，或同屬於 *Lactuca* 屬之不同種植物之感受性。另外為建立比較客觀的受害程度評估制度，亦參考田間發病之實況，研究建立一套估計方法。

### 大氣中PAN濃度之測定與校正

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, 簡稱ECD)予以定量檢測(2,4,10)，本研究中亦採用Katz(10)公布之方法，並略加修改。層析柱(Column)，係選用100 cm長，內徑0.32 cm (1/8 inch)之鐵弗龍管，內填5% Carbowax 400被覆於100-200 mesh之chromosorb上者。所用之層析溫度、注射器溫度及ECD溫度皆為30 C，層析時載運氣體為高純度氮氣，流速為每分鐘40 L，本研究所用之GC為Varian 3400型，附加之ECD為使用Ni-63之檢知器。由Buhr(1990)研究顯示，PAN極不耐高溫，且易與金屬反應，半衰期極短(2)，故在取

樣上，乃用玻璃針筒，由欲測之大氣中抽取5 ml，再留取2 ml，以針筒直接打入GC，以儘量避免影響真正濃度，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。

PAN濃度之校正，以往被認為是最困難的工作，其方法有用紅外線光譜儀(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(9)研究出利用氮氧化物分析儀(NOx analyzer)可以達到迅速校正PAN的功能，是以本研究亦採用此法，所用之NOx分析儀為Thermo Environment Instrument公司出品之Model 42型Chemiluminescence NOx analyzer。其主要原理係利用此儀器中之觸媒轉化器，在325 C下將PAN(包括NO<sub>2</sub>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。

為了使校正工作不受NO<sub>2</sub>之干擾，並使PAN可以在穩定濃度下被GC及NOx分析儀同時測定及校正，乃利用以往研製出之熏氣機(21)，產製PAN，其PAN之製造係參考Gaffney *et al.*(6)之方法，即由無水醋酸酐先加硫酸及過氧化氫產製過氧醋酸(13)，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(21)，即可在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，即可得到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。

### 人工PAN及臭氧對萵苣植物之熏氣模擬試驗

植物受PAN為害時，一般需要有強烈的日光參與才能造成植物的受害(23,24)，為在人工控制環境中模擬PAN對植物造成之影響與危害，乃於台灣大學一座玻璃溫室內，架設6座連續攪拌熏氣箱(Continuously stirred tank reactor, 以下簡稱CSTR)，其形狀為圓柱型，直徑120 cm，高度180 cm，全由壓克力包被，上方加一攪拌扇，箱子垂直正上方加一700 W補助強光燈，箱子經由一抽氣系統造成負壓，亦造成循環換氣，其詳細構造如Sun(19)報告者。

熏氣時所需之PAN氣體亦係利用定量揮發原理，由Sun & Su設計之產氣機(21)在箱外產製後，以送氣

機送入箱內，在箱內濃度達到穩定後，再行置入植物。熏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。

另為比較臭氧對萵苣造成之為害情形，吾人亦進行利用臭氧產生機 (Ozone generator) 產生臭氧，將之通入 CSTR 中，對萵苣植物熏氣，並利用一台 Thermo Environment Instrument 公司出品的 49 型 UV photometric ozone monitor 測定臭氧濃度，熏氣方法與前述 PAN 者相同。

熏氣所用之萵苣植物包括劍葉萵苣、圓葉萵苣、盤萵苣、嫩莖萵苣、皺葉萵苣等，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。熏氣箱皆置於溫度控制於 25-26 C 之溫室中，故箱內之溫度在 25-28 C 左右，相對濕度則在 50-80% 左右，箱內之照度在

有強烈日光時為 30,000 至 50,000 Lux，而在陽光較弱時亦可補強至 10,000 Lux 以上。植物在熏氣前後皆置於另一間溫室內，其溫度、濕度、光照皆與 CSTR 內者近似。

## PAN 為害萵苣之發生頻度估計及面積調查

PAN 為害頻度之調查主要係於台灣大學農場及溫室內進行。方法為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。

PAN 為害面積之調查則以台灣各主要都會地區為主，包括台北盆地、台中、彰化、南投地區、高雄、及屏東地區等，方法亦係利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，推估其生長期間可能受到的污染危害次數，並進一步了解其受害程度，再由各點調查所得，了解其危害之廣度。

## 結 果

### 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* Hort.)、皺葉萵苣 (*L. sativa* L. var. *crispa* L.)、嫩莖萵苣 (*L. sativa* L. var. *asparagina* 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.) 及台灣山苦蕒 (*L. formosana* Max.) 兩種。經調查上述品種中有些屬於敏感品種，有些則極具耐性，而敏感品種所出現之病徵，以 1993 年 2 月 5 日台灣大學農場劍葉萵苣為例，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，其病徵皆以下表面為主，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。

比較各葉的發病狀況，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 (23)，如圖一所示。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，其結果如表一所示。可知較年輕的葉片，常只有尖端發病，其他部位皆完好。而往下者，則以上半葉受害最重，但下半葉可能皆未受害。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。故得知 PAN 為害植物具有部位選擇性，或具有胞齡選擇性 (Cell age selectivity)，因為幼葉的葉

表一、田間劍葉萵苣之 PAN 病徵在 1993 年 2 月 5 日 PAN 小時濃度達 22 ppb 後於各葉片上之分佈  
TABLE 1. Distribution of PAN injury symptoms on three Sword-leaf lettuce plants collected from the farm at Taipei after a smoggy day with hourly PAN concentrations over 22 ppb on Feb. 5, 1993

Plant No.	Leaf <sup>1</sup> portion	PAN injury (% leaf area)						
		1	2	3	4	5	6	7
		(leaf No.) <sup>2</sup>						
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
	Total	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
	Total	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
	Total	0	1	7	44	10	2	0

<sup>1</sup> Each sword-shaped leaf is divided into triangular apex portion which occupies about 5% of total leaf area, the upper half portion having 45% of total leaf area, and the lower half portion having 50% of total area.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.



圖一、田間過氧硝酸乙醯酯對劍葉萵苣造成的病徵，葉下表面呈亮銅斑或銀白化，呈橫帶狀分佈，主要分佈在幼葉尖端、剛成熟葉上半葉及成熟葉下半葉，左側最年輕者則未受害。

Fig. 1. Peroxyacetyl nitrate injury symptoms on serial leaves of Sword-leaf lettuce plants found in the field. Bronzing and silencing were visible on abaxial surfaces at apex of very young leaf, upper half portion of newly developed leaf and lower portion of mature leaf. The youngest one in the left was not affected.

表二、五種萵苣在 1993 年 2 月 5 日 PAN 小時濃度達 22 ppb 後呈現其對 PAN 之敏感性差異

TABLE 2. Sensitivity of five cultivars of lettuce to PAN as determined by leaf injury percentage estimated after a smoggy day with hourly PAN concentration over 22 ppb at Taipei on Feb. 5, 1993

Lettuce cultivar	PAN injury <sup>1</sup> (% leaf area)					Mean injury of the three most sensitive leaves (% leaf area)
	1	2	3	4	5	
Sword-leaf	0	1	58	39	1	33 a <sup>3</sup>
Round-leaf	0	25	46	1	- <sup>4</sup>	24 b
Pan-leaf	0	36	0	-	-	12 c
Celtuce	0	7	17	0	-	8 c
Crisp-leaf	0	0	0	0	-	0 d

<sup>1</sup> Mean of four replicates. The method for estimation was the same as that described in Table 1.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.

<sup>3</sup> Data followed by the same letter are not significantly different at  $P=0.05$ , according to Duncan's multiple range test.

<sup>4</sup> Not available.

尖較早熟，故有剛成熟的細胞，而第 2 及第 3 葉，在上半葉有剛成熟的細胞，故只在此出現病徵，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，故病徵只在此處出現。

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。

對於不同品種敏感度之比較，係取多種品種共種於一 30 cm 之植株中，置於台大農場溫室內，俟 PAN 侵襲後比較各品種之受害情形。以 1993 年 2 月 5 日 PAN 侵襲之案件為例，比較 5 種種植約一個月之萵苣之受害程度，方法亦係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，其結果如表二所示。可知在五種萵苣中，劍葉萵苣最為敏感，其次是圓葉萵苣，再次為盤萵苣及嫩葉萵苣，最不敏感者為皺葉萵苣，其完全未顯現病徵。

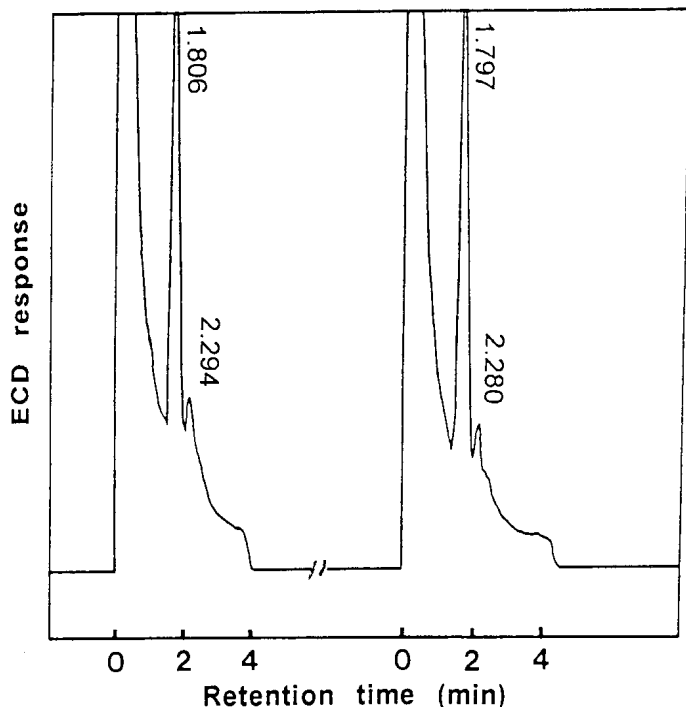
多次在北部田間之觀察，大致上亦可看出不同萵苣的敏感趨勢，其中劍葉萵苣與圓葉萵苣是兩種最常發生危害病徵之植物，盤萵苣偶爾可見受害病徵，但結球萵苣及皺葉萵苣則在田間尚未見其出現病徵。另二種 *Lactuca* 品種包括山萵苣及台灣山苦蕒，在田間也未曾出現病徵，顯示其對 PAN 的敏感性極低。

## 大氣中 PAN 濃度之測定

利用 GC-ECD 配合氮氧化物分析儀，能對於空氣中之 PAN 進行分析測定，以 1993 年 2 月 5 日之台北市污染為例，中午時分 PAN 達到最高時之 GC 測定 2 次結果如圖二所示，其中第一次測定之高峰值有兩個，滯留時間分別為 1.806 分及 2.294 分，第二次測定之高峰值亦有兩個，滯留時間分別為 1.797 分及 2.280 分。其在 1.806 及 1.797 分之處測值皆為 PAN 所有，濃度分別為 27.0 及 25.3 ppb，而 2.294 及 2.280 分出現的則是過氧硝酸丙醯酯所有，其濃度在假設 PPN 與 PAN 有相同電子捕捉效率下估計為 1.9 及 1.5 ppb 左右。

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，如圖三所示，發現每日 PAN 皆在太陽強烈照射後才告升高，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、強風吹襲日，大氣中皆檢測不出有 PAN 或 PPN 的存在。

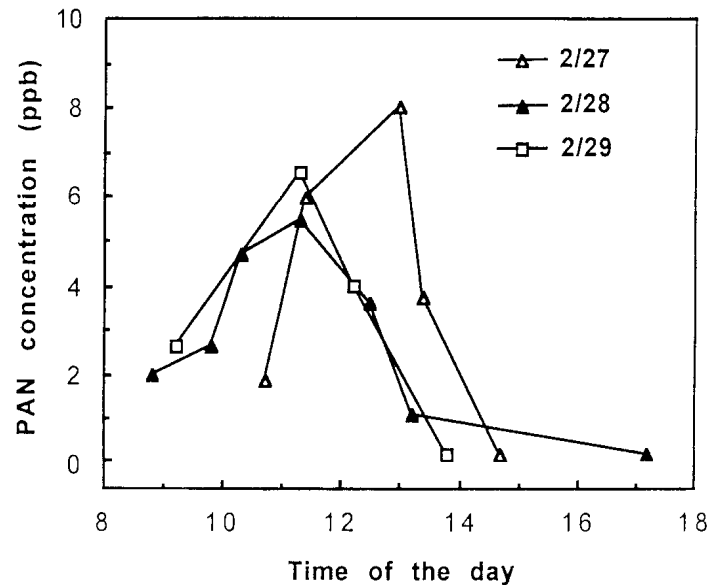
於 1992 年 6 月 1 日至 30 日，每日於近午時分採取國立台灣大學環境病害研究室附近之空氣測定的結果，



圖二、利用氣相層析儀配合電子捕捉檢知器對台北地區大氣中過氧硝酸醯酯測定的二次結果，其中 1.7-1.8 分出現的是過氧硝酸乙醯酯，而 2.2-2.3 分出現的是過氧硝酸丙醯酯。

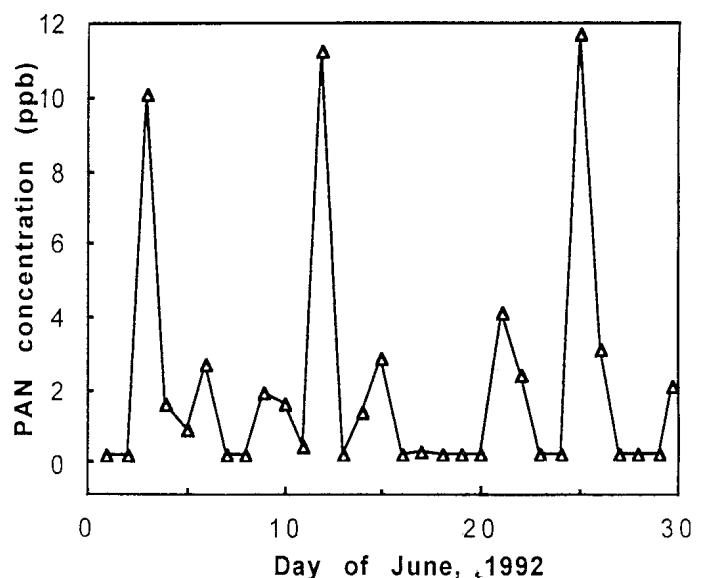
Fig. 2. GC-ECD spectra of atmospheric peroxyacetyl nitrates at Taipei, Taiwan with PAN Peaks at the retention time of 1.7-1.8 min and PPN peaks at the retention time of 2.2-2.3 min.

如圖四所示，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，其他各日則多少有 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



圖三、1992 年 2 月 27 至 29 日在台北市台灣大學舟山路環境病害研究室附近測定大氣中 PAN 結果，三日皆呈現午間濃度達高峰的情形。

Fig. 3. Peroxyacetyl nitrate concentrations measured at National Taiwan University, Taipei from Feb. 27 to 29, 1992 showing the highest peak at noon time every day.



圖四、1992 年 6 月間每日近午時分在台灣大學附近測定大氣中 PAN 之結果，其濃度有三日較高。

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

之7日，而剩餘的6月1、2、19、20、23、24、29日共7日則皆為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。此亦可充分說明降雨、陰天或風大的日子，台北盆地皆無PAN之發生。相反地，在晴而無風或風小的氣象狀況下，才會有大量PAN的發生。

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

表三、八葉大劍葉萵苣在人工以28 ppb PAN處理4小時後典型病徵於各葉上之分佈

TABLE 3. Distribution of PAN injury symptoms on six Sword-leaf lettuce plants each with 8 leaves after exposure to 28 ppb PAN for 4 hr in continuously stirred tank reactors in the greenhouse

Plant No.	Leaf portion	PAN injury <sup>1</sup> (% leaf area)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		(leaf No.) <sup>2</sup>							
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	0
	Upper half	0	3	45	40	3	0	0	0
	Lower half	0	0	30	30	0	0	0	0
	Total	1	3	77	71	3	0	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	0
	Upper half	0	3	40	40	2	0	0	0
	Lower half	0	0	20	40	0	0	0	0
	Total	0	4	64	82	2	0	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	69	12	0.6	0	0

<sup>1</sup> Injury percentage is estimated as described in Table 1.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.

環境病害研究室窗外等三地點監測之PAN濃度大致十分接近，此乃顯示PAN之污染是一頗為均勻之現象，即在半公里內及10米高度內濃度尚屬均勻。

### 人工模擬PAN對萵苣植物熏氣之結果

於1992年12月至1993年1月於連續攪拌熏氣箱中進行PAN之模擬試驗，結果發現PAN在箱內之濃度大致能維持穩定，而在PAN熏氣後，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。對於劍葉萵苣之多次熏氣試驗結果，吾人得到的最低為害劑量約為15 ppb × 6 hr，而在28 ppb × 4 hr會造成相當嚴重的危害。在較低濃度如12 ppb × 6 hr，10 ppb × 3 hr，8 ppb × 8 hr，發現植物皆未受害。

在以28 ppb × 4 hr之PAN對劍葉萵苣熏氣的結果，從6株各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，結果如表三所示，幼葉葉尖受害，及成熟葉下半葉受害較重，呈帶狀分佈狀況。由此人工熏氣結果，可知一般劍葉萵苣在一次高劑量PAN熏氣後，約由上往下數共4至5片葉受害，且一般以第2及3片葉之葉尖較易受害，第3及第4片之葉身(含上半葉及下半葉)受害最重。此等特性可供吾人利用此種植物做為空氣污染指標之參考依據。

利用28 ppb × 4 hr之PAN對較小的劍葉萵苣熏氣之結果，吾人從6株各5片葉之植株上，估算其各部位受害程度，結果如表四所示，受害最重者是第3片葉，而葉尖受害只有在第2及第3片葉上始可看到。

又在同為28 ppb × 4 hr PAN之熏氣下，比較五種萵苣之受害程度，並由各4株植物葉片受害百分比予以平均，結果如表五所示，人工熏氣處理的結果仍然以劍葉萵苣最為敏感，其第2及第3葉之受害面積可達全葉之半，其餘敏感度由大至小依次為圓葉萵苣、盤萵苣與嫩莖萵苣、皺葉萵苣。這些結果與表二所列五種萵苣共植後經由自然發生之PAN危害以測定敏感度者一致。

另為了解臭氧對萵苣之危害力及萵苣對臭氧之感受性，於1992年12月起利用CSTR熏氣箱添加不同濃度之臭氧對劍葉萵苣及圓葉萵苣熏氣，結果發現兩種萵苣皆要在300 ppb × 4 hr的劑量下才會出現上表面細點斑(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)臭氧的病徵為漂白細點斑，PAN為亮銅斑及銀白斑，(c)臭氧多為害成熟葉，而PAN為害幼葉及剛成熟葉。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造成危害時，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相差極大。

## PAN 危害萵苣之發生頻度估計及面積調查

在有關 PAN 發生頻度之估算方面以 1990 年 1 月自屏東市郊所調查之劍葉萵苣受害情況予以分析，計自田間所採一批植物中，抽取 6 株大小不同之萵苣，調查各葉之總受害面積百分率，其結果如表六所示，第 1 至第 3 株各受害程度分佈，皆有 2 個嚴重高峰，參考表三及表一之資料，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，則可發現其嚴重高峰應有 3 個，且其總受害葉數在

表四、五葉大劍葉萵苣在人工以 28 ppb PAN 處理 4 小時後典型病徵於各葉上之分佈

TABLE 4. Distribution of PAN injury symptoms on six young Sword-leaf lettuce plants each with 5 leaves after exposure to 28 ppb PAN for 4 hr in continuously stirred tank reactors in the greenhouse

Plant No.	Leaf portion	PAN injury <sup>1</sup> (% leaf area)				
		1	2	3	4	5
		(leaf No.) <sup>2</sup>				
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

<sup>1</sup> Injury percentage is estimated as described in Table 1.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.

表五、五種萵苣在人工以 28 ppb PAN 處理 4 小時後表現對 PAN 之敏感性差異

TABLE 5. Sensitivity of five cultivars of lettuce to PAN as determined by exposure to 28 ppb PAN for 4 hr in continuously stirred tank reactors in the greenhouse

Lettuce cultivar	PAN injury <sup>1</sup> (% leaf area)				Mean injury of the three most sensitive leaves (% leaf area)
	1	2	3	4	
Sword-leaf	0	48	50	2	33.3 a <sup>3</sup>
Round-leaf	0	6	48	12	22.0 b
Pan-leaf	0	33	15	- <sup>4</sup>	16.0 c
Celtuce	0	3	33	7	14.3 c
Crisp-leaf	0	9	0	-	3.0 d

<sup>1</sup> Mean of four replicates. The estimation method was the same as that described in Table 1.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.

<sup>3</sup> Data followed by the same letter are not significantly different at P=0.05, according to Duncan's multiple range test.

<sup>4</sup> Not available.

表六、由田間逢機採得之劍葉萵苣分析各葉出現 PAN 病徵之分佈情形

TABLE 6. Analysis of PAN symptoms distribution on serial leaves of six Sword-leaf lettuce plants randomly collected from the field

Plant No.	PAN injury <sup>1</sup> (% leaf area)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	(leaf No.) <sup>2</sup>														
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	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

<sup>1</sup> Injury percentage is estimated as described in Table 1.

<sup>2</sup> Leaf No. 1 represents the youngest leaf.

<sup>3</sup> Not available.

第 5 及第 6 株已分別達 11-12 葉，超過表二及三所示二次可能危害之 10 片葉，故可確信其發生頻度應為三次以上。

利用儀器配合指標植物同時監測的結果，以 1992 年 6 月為例，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，若以此 3 日對照圖四之 PAN 濃度分佈，可知 6 月 3 日之濃度約為 10 ppb，

12日為11 ppb, 25日為近乎12 ppb。此些田間受害頻度明顯地與儀器監測出現高峰者相一致。

在台灣各地 PAN 的危害面積方面, 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, 等三大地區是國內 PAN 危害最烈的區域。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 km, 寬20 km 的台北盆地, 約有500 km<sup>2</sup>左右。至於台中、彰化、南投地區, 則發現從台中市至台中縣大里、霧峰, 南投縣之草屯、南投市, 以及彰化縣之彰化、芬園等地皆曾發現萵苣受害之案例, 估計其涵蓋面積約在400 km<sup>2</sup>左右。而南部地區在高雄市, 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、鹽埔、長治、內埔、潮州、萬丹、南州、新埤、枋寮、佳冬、東港、新園及屏東市等地皆可見到劍葉萵苣或圓葉萵苣受害的情形, 估計其涵蓋面積約在1200 km<sup>2</sup>以上, 只是其危害僅出現於10月至翌年3-4月間, 其他的月份因為西南風強烈而使 PAN 不致於累積於高屏地區。

## 討 論

由台灣地區三大都會地區出現的萵苣葉片下表面亮銅斑及銀白化病徵, 配合人工熏氣, 大氣 PAN 測定等結果, 已可證實這些病徵係因過氧硝酸乙醯酯所造成, 因為 (a) 受害區有高至10-27 ppb 以上之 PAN, 其已超過 Temple & Taylor 所歸納出的 15 ppb × 4 hr 致害濃度 (25), (b) 人工以 PAN 處理萵苣會出現與田間相同的病徵, (c) 這些病徵在國外皆已被證實係屬 PAN 特有的病徵 (23,25)。由於 PAN 在植物體內並不殘留, 故不能參考 Koch' postulates 第二及第四條之法則, 但基本上已符合第一及第三條法則, 加上以光化學煙霧中第二種主要成分即臭氧, 對萵苣熏氣, 其病徵完全與上述之亮銅斑或銀白斑不同, 故益可證實 PAN 與田間亮銅斑或銀白斑之因果關係。

表一中田間萵苣各葉各部位在受害後呈現之分佈特性, 明顯地與人工 PAN 熏氣後出現之受害分佈特性 (即表三及表四所列者) 一致, 此亦能進一步證明 PAN 之致害角色。而這些所謂病徵橫帶狀分佈 (Transverse banding) 的現象亦與國外所報導者完全相同 (1,23)。

在比較五種萵苣在自然狀況下對光化學煙霧之敏感度, 另以人工 PAN 對五種萵苣熏氣, 結果亦大致相同, 此可顯示不同品種對 PAN 有不同的感受性, 故建議今後若能栽種抗污染品種, 則農民之損失應可減低。

由於大氣中 PAN 只出現在陽光強烈且無風之時, 其頻率在台灣北、中、南部乃因氣候之差異而有所差異, 故各地之受害頻率乃會有所不同, 此由南部地區萵苣亮銅斑傾向於只出現於秋冬春季而可以略知大概, 但各地區詳細之差異仍有待進一步之調查與分析。

圖一、二及三所示的台北地區 PAN 濃度實況是台灣地區第一批有關大氣中 PAN 之實測資料, 其中圖一顯示另一種光化學污染物 PPN, 即過氧硝酸丙醯酯之存在, 由於有報告顯示此一污染物比 PAN 更具毒性 (23), 故今後有必要對此污染物進一步加以研究, 一方面應了解其真正之毒性, 另一方面應了解其存在是否與 PAN 或臭氧發生加乘作用。

而由圖四之全月 PAN 監測結果, 似可提供今後吾人預測 PAN 發生與否之參考, 因氣象條件明顯地控制著 PAN 之發生與其危害, 而氣象條件目前已多可預測, 則今後將不難發展出 PAN 為害之預測模式與制度, 俾讓農民於必要時採取緊急防制措施。

至於國內有關臭氧之監測已經環保單位實施多年, 目前雖然已知其非為萵苣發生亮銅斑之主因, 但是否臭氧會與 PAN 發生加乘作用, 亦有待未來進一步之探討。

由以上之研究結果可知劍葉萵苣與圓葉萵苣由於會產生 PAN 特有的亮銅斑與銀白斑, 且皆發生在特定數量之葉片上, 其在葉片各部位之分佈也十分特殊, 加上其對 PAN 十分敏感, 種植容易等條件, 顯示其適合做為 PAN 的指標植物, 在田間調查方面是相當有用的工具, 且其所費極低, 數量可大幅增加, 因而可以佈設到廣大的地區, 以部份代替儀器, 偵測 PAN 之為害面積及危害經過。本研究將繼續研究利用此一指標植物, 相信在未來仍有擴大應用之空間, 這與廣泛用以監測臭氧之 Bel-W3 菸草 (7) 應該具有相同之角色。

由於目前台灣地區之空氣品質已對植物有害, 故參考 Temple & Taylor (25) 之綜合評析報告, 可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, 雖然氣象條件控制著 PAN 之發生與否, 但污染嚴重的真正原因不在於氣象因素, 因為如果人們未排放過量的污染物參與光化學反應, 則即令風速再小, 陽光再烈, PAN 及臭氧也將無從發生。至於台灣地區為何有那麼高濃度 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, 因機車多只使用簡單的引擎, 致使碳氫化物之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即是 PAN 及 PPN。有關 PAN 的防制之道, 須從消除此些大量污染源著手, 此乃有待環保單位以及每位國民的共同配合。



## 謝 辭

本研究部份承行政院國家科學委員會之補助，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。又研究工作承台灣大學農場及實驗室林文龍、黃明輝、蔡孟君等甚多之協助，在此誌謝。

## 引用文獻

- Bobrov, R. A. 1955. The Structure of *Poa annua* with observation on its smog sensitivity in Los Angeles County. *Amer. J. Bot.* 42:467-474.
- Buhr, M. P. 1990. Measurement and Chemistry of Atmospheric Organic Nitrates. Ph. D. Thesis, Dept. Chemistry and Biochemistry, University of Colorado. 212 pp.
- Crabtree, J., and Kemp, A. R. 1946. Weathering of soft vulcanized rubber. *Ind. Eng. Chem.* 38:278-296.
- Darley, E. F., Kettner, K. A., and Stephens, E. R. 1963. Analysis of peroxyacetyl nitrates by gas chromatography with electron capture detection. *Anal. Chem.* 35:589-591.
- Dollard, G. J., Jones, B. M. R., and Davies, T. J. 1991. Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rural southern England. *Atmosph. Environ.* 25A:2039-2053.
- Gaffney, J. S., Fajer, R., and Senum, G. I. 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. Origin 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 Middleton, J. T. 1959. Ozone in high concentrations as a cause of tobacco leaf injury. *Science* 129:208-210.
- Joos, L. F., and Landolt, W. F. 1986. Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with an NOx analyzer. *Environ. Sci. & Technol.* 20:1269-1273.
- Katz, M. 1977. *Methods of Air Sampling and Analysis*. 2nd ed. Amer. Publ. Health Assn., Washington, D. C. 984 pp.
- Middleton, J. T. 1961. Photochemical air pollution damage to plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 12:431-448.
- Middleton, J. T., Kendrick, J. B. Jr., and Schwalm, H. W. 1950. Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. *Plant Disease Reporter* 34:245-252.
- Nielsen, T., Hansen, A. M., and Thomsen, E. L. 1982. A convenient method for preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analyses. *Atmosph. Environ.* 16:2447-2450.
- Richards, B. L., Middleton, J. T., and Hewitt, W. B. 1958. Air pollution with relation to agronomic crops: V. Oxidant stipple to grape. *Agron. J.* 50:559-561.
- Singh, H. B., and Hanst, P. L. 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 peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. *Adv. Environ. Sci.* 1:119-146.
- Stephens, E. R., Darley, E. F., Taylor, O. C., and Scott, W. E. 1961. Photochemical reaction products in air pollution. *Proc. Amer. Petroleum Inst. Sec. III*, 40:325-338.
- Street, O. E., Sung, C. H., Wu, H. Y., and Menser, H. A., Jr. 1971. Studies on weather fleck of tobacco in Taiwan. *Tobacco Science* 15:128-131.
- Sun, E. J. 1990. Sorption of three major air pollutants by bean plants. *J. Environ. Prot. Soc. R.O. C.* 13:39-50.
- Sun, E. J. 1992. Major air pollutants and their effects on vegetation in Taiwan. Pages 51-76 in: *Proceedings of the 1992 Joint International Symposium on Air Pollution, Soil Microbiology and Biotechnology of Forestry*, Taipei, Taiwan.
- Sun, E. J., and Su, H. J. 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., Chen, H. H., and Wu, J. K. 1973. Air pollution related to tobacco weather fleck. Pages 38-41 in: *Annual Report Tobacco Research Inst.* Taiwan Tobacco Wine Monopoly Bureau, Taichung, Taiwan.
- Taylor, O. C., and MacLean, D. C. 1970. Nitrogen oxides and the peroxyacetyl nitrates. Pages E1-E14 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.A.
- Taylor, O. C., Dugger, W. M., Jr. Cardiff, E. A., and Darley, E. F. 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.

### ABSTRACT

Sun, E. J. 1993. Effects of peroxyacetyl nitrate on lettuce plants in Taiwan. *Plant Pathol. Bull.* 2:33-42. (Department of Plant Pathology and Entomology, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, R.O.C.)

Bronzing and silvering on lower leaf surfaces of Sword-leaf lettuce (*Lactuca sativa* L. cv. Sword-leaf) and Round-leaf 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 on more lettuce cultivars including Pan-leaf lettuce. Usually the typical symptoms developed within one day after a calm sunny day with heavy smog. They occurred on the tip portion of young leaf, midsection portion of newly developed leaf, and the base portion of mature leaf. The symptoms and distribution patterns on lettuce leaves can be simulated after exposure of these lettuce plants to man-made peroxyacetyl nitrate at phytotoxic concentrations in continuously stirred tank reactors (CSTRs) in the greenhouse. These symptoms were completely different from those exhibited in the ozone exposure test in the same CSTRs. Results also showed that the degree of sensitivity of five cultivars or varieties of lettuce tested to PAN is as follows: Sword-leaf lettuce > Round-leaf lettuce > Pan-leaf lettuce, Celtuce lettuce > Crisp-leaf lettuce. Similar result can be demonstrated after a heavily polluted day in the greenhouse of Taiwan University where these cultivars or varieties were planted. Measurement of the PAN in the atmosphere near National Taiwan University at Taipei showed that it could reach as high as 27 ppb at noon time in smoggy days, but was undetectable in rainy, cloudy or windy days. In the month of June, 1992, there were six days showing high concentrations of PAN near the noon time. Of them only three days showed PAN concentrations phytotoxic to the Sword-leaf lettuce. It was suggested that the Sword-leaf and Round-leaf lettuce plants be used as PAN bioindicators to investigate the occurrence and severity of PAN injury in the field. Investigation in the past 3 years showed that PAN is at present affecting about 500 square km in Taipei areas, 400 square km in Taichung areas, and 1,200 square km in Kaohsiung areas.

Key words: Peroxyacetyl nitrate, Lettuce, Photochemical smog, Indicator plant.