



# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 環境中乙烯及丙烯濃度之監測及其參與光化污染危害植物之研究

計畫編號：NSC 89-2313-B002-068

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：孫岩章 執行機構及單位名稱：台灣大學植物病理學系

計畫參與人員：劉寶華、鄭及昉

### 一、摘要

本研究計畫的目的，在進行台灣地區環境中乙烯及丙烯濃度之監測，並了解其對植物之影響，及評估其參與光化污染危害植物之可能性。首先利用 HP6890 氣相層析儀進行都會地區空氣中乙丙烯濃度的測量。結果顯示：都會區大氣中乙烯的最高濃度為 730 ppb，濃度高低與採樣地點有關，且在交通尖峰期有最高濃度，此顯示污染源主要為機動車輛。此外，環境中之丙烯一般在偵測極限之下。另對機動車輛進行排氣檢測，結果發現乙烯濃度最高為二行程機車之 38 ppm，其丙烯則為 7.9 ppm，柴油公車的乙烯排放一般極低，只為 0.015 ppm，一般汽油轎車乙烯為 5.7 ppm，而四行程機車為 3.3 ppm。由以上可知，環境中乙丙烯之主要來源為要汽油引擎之燃燒。又乙烯與丙烯之比應為 5 : 1 左右。

由於環境中乙丙烯為植物之荷爾蒙，其對植物可造成葉片黃化，外捲(epinasty)，支幹下垂、花瓣消蕾、果實黃化早熟、落葉落果等病徵。故本計畫另以連續攪拌熏氣箱(CSTR)進行人工模擬熏氣。結果發現，蝴蝶蘭花朵對乙烯極其敏感，其他研究則尚待繼續進行。

#### 關鍵詞：

乙烯；丙烯；大氣污染；人工模擬熏氣

### Abstract

The purpose of this study is to determine the ambient concentrations of ethylene( $C_2H_4$ ) and propylene( $C_3H_6$ ) in urban areas in Taiwan and to compare the sensitivity of various plants to these two pollutants by exposing the plants in the continuously stirred tank reaction(CSTR). A HP6890 gas chromatography with Flame Ionization Detector(FID)

was used for measuring ethylene and propylene in the air. Results showed that the highest concentration of ambient ethylene was 730 ppb in urban areas and occurring at rush hour time. The ambient propylene concentration, however, was usually not detectable. The exhaust ethylene concentration was highest as 38 ppm in two-cycle motorcycle among the tested automobiles, followed by gasoline car as 5.7 ppm, and four-cycle motorcycle as 3.3 ppm. The diesel engine of bus usually emitted very low concentration as less than 0.015 ppm of ethylene. The highest propylene concentration from two-cycle motorcycle exhaust was 7.9 ppm, indicating that the ratio between ethylene and propylene was about 5 : 1.

Phalaenopsis flower buds were found to be most sensitive to ethylene in the continuously stirred tank reaction (CSTR). Other plants may show the symptoms of yellowing, epinasty, abscission, flower drop, bud-blasting, fruit ripening, and leaf senescence. The impacts caused by these two pollutants need further evaluation in the next year.

#### Keywords:

ethylene; propylene; air pollution; fumigation

### 二、緣由與目的

#### (一) 緣由

台灣地區係自 1989 年起發現有光化學煙霧(photochemical smog)為害植物之情形，經測量調查發現，主要之污染物有臭氧、過氧硝酸醯酯類(Peroxyacyl nitrates, 簡稱 PANs)<sup>(2, 25)</sup>。其中以過氧硝酸乙醯酯(Peroxyacetyl nitrate, 簡稱 PAN)及過氧硝酸丙醯酯(Peroxypropionyl

nitrate, 簡稱 PPN)在空氣中濃度最高。這些過氧化物除了影響人體健康之外,亦會對植物造成嚴重之影響<sup>(2-4, 25, 31, 32)</sup>。台灣地區的台北盆地、台中盆地、高屏地區及嘉義地區四個都會地區及其郊區之植物皆可見到 PAN 之典型病徵<sup>(2-4, 28)</sup>, 證實大氣中 PAN 之濃度已達致害之濃度。另外監測台北盆地大氣中 PAN 之濃度時發現, 在晴天靜風時, 四季皆可檢測到高濃度之 PAN, 其值一般為 4-15 ppb 左右<sup>(2, 4, 28)</sup>, 最高可達 27 ppb。吾人對台北市 PPN 之濃度亦加以監測, 所得之最高濃度為 1.5 ppb, 證實此二者光化污染物已達到危害人體及植物之健康之濃度。

在國外, 目前只有美國洛杉磯地區有較高之 PAN 被報導出來<sup>(32)</sup>, 另在日本則有學者利用矮牽牛指標植物證明 PAN 之濃度亦可達致害程度, 唯缺乏詳細大氣監測資料, 且在季節上只限於春至秋之季節, 不似本省四季皆有污染之情況。因此本省 PAN 之污染可謂在世界上居於數一數二之地位。

在臭氧方面, 國內外之污染皆極嚴重, 故被列為世界主要都會區之首要污染物, 如美國洛杉磯、加拿大蒙特婁、德國法蘭克福、日本東京等皆有高污染濃度之報告<sup>(14)</sup>。在台灣, 北部地區之臭氧係以夏季較嚴重, 中南部則以春秋二季之污染日數較多, 且在秋季時有較高而持續之濃度, 在多處測點如潮州屏東等皆曾測出小時平均 200 ppb 以上之值。

在國內, 由於光化學煙霧一直十分嚴重, 利用指標植物進行光化學污染物之監測也一直由本研究室在進行中。目前已確認本省有四種指標植物甚具指標功能, 包括劍葉萵苣、小米菊、龍葵、雙福番茄<sup>(2-4, 25, 26, 28)</sup>。此四種指標植物前三者主供 PAN 之監測, 最後第四種雙福番茄主供臭氧之監測。

雖然在台灣地區及洛杉磯皆證實有 PAN 及臭氧之污染, 且皆會危害植物, 但在學術研究上皆共同發現面臨一個十分困擾的難題, 那就是在實驗室中無法真正模擬 PAN 的危害力, 因為如 Temple & Taylor<sup>(32)</sup>之報導, 在

實驗室要有 30-40 ppb 4 hour 之 PAN 始能對 petunia 及 pinto bean 造成可見病徵, 而不似田間只要 14 ppb 4 hour 以上即可見到可見病徵。同樣地吾等在台灣的研究亦發現實驗室中一般要 8-15 ppb 以上之 PAN 始能真正造成危害, 但在田間則低至 4-6 ppb 即可見到可見病徵。即依據最近 Temple, Sun & Krause<sup>(31)</sup>之報告實驗室中一般要以 2-3 倍高之劑量始能與田間之為害力相當, 這一現象至目前仍無法得到詳細的解釋。同時也引發多種假說, 包括可能有其他之氣體共存而有相加 (Additive) 或協力交互作用 (synergistic interaction) 發生。

在台北, 吾人曾發現都會大氣中之乙烯含量常可達數十 ppb, 工業區旁更可達數 ppm 者<sup>(5)</sup>。而都會區及台灣地區之國民使用最多之機車竟是排放乙烯最高之污染源<sup>(5)</sup>。由於乙烯是一種植物荷爾蒙, 目前被證實可造成植物之葉片下垂 (Epinasty)、花器消蕾 (flower bud abscission)、葉片早落、葉片黃化、果實早落等病情<sup>(7-10, 12, 15, 19-21, 23, 34-35)</sup>。故吾人認為此一問題十分值得吾人之重視, 因為如果有廣大地區皆有乙烯植物荷爾蒙之存在, 無疑地將對植物之健康甚至是植物之社會產生災難。已知一般植物中葉片對乙烯較敏感者有四季豆、棉花、番茄、萬壽菊、胡瓜、豇豆、*Euphorbia pseudoacacia*、*Solanum pseudocapsicum* 等。而一般植物花器對乙烯較敏感之植物有蝴蝶蘭、康乃馨、秋海棠、*Fuschia* spp、*Campanula isophylla*、*Streptocarpus* spp 等<sup>(31)</sup>。其最低為害之臨界濃度為 5-80 ppb<sup>(31)</sup>。

由上述乙烯的發現使吾人知道目前至少有三類有害物質共同存在於台灣各大都會區及郊區之大氣中, 此三類物質即 PAN / PPN、臭氧及乙烯/丙烯等。為了釐清上述三類物質是否相互形成係交感效應關係, 且為了解此三類物質個別之危害力, 吾人乃研提此一兩年計畫, 用以詳細監測大氣中乙烯及丙烯之濃度, 進而以人工模擬熏氣之方式, 探討每兩者或三者間是否具有相加或相乘之

效應。進一步希望用以解釋上述 PAN 在田間與在實驗室者其危害力有 2-3 倍之差距之重大學術問題。另一方面吾人也希望進一步了解是否尚有其他之共犯污染物參與此一集團性植物之危害情況。

## (二) 目的

1. 詳細了解並監測台灣都會區乙烯及丙烯之發生情況及(第一年至第二年)。
2. 詳細探討都會區及郊區乙烯及丙烯為害植物之情況,包括可見性為危害及不可見性為危害(第一年至第二年)。
3. 探討 PAN、臭氧及乙烯/丙烯類物質共三類物質是否對植物之危害構成協力交感效應(第二年)。
4. 利用人工模擬熏氣探討 PAN 在田間之危害力為何比在實驗室者多 1-2 倍之理由及機制(第二年)。
5. 利用本研究繼續研發可供監測乙烯、丙烯、PAN 及臭氧之指標植物(第二年)。

## (三) 重要性

1. 若能詳細了解都會區及郊區乙烯及丙烯為害植物之情況,包括可見性為危害及不可見性為危害,將對問題之解決大有幫助。
2. 國內外皆發現 PAN 在田間之危害力為在實驗室者之 2-3 倍,故在釐清或解釋此一重大學術問題方面,本計畫將扮演著十分重大的角色。
3. 國內空氣污染有關環境中乙烯及丙烯之資料甚少,本研究計畫將有助於提供此一資訊,提供環保或農政單位之參考及管制之根據。
4. 本研究將探討 PAN、臭氧與乙烯丙烯對植物之為害是否具有加乘效應,此些成果將可讓吾人對於全盤之光化污染危害情形建立完整之資訊。
5. 本研究可應用於進一步研發空氣污染指標植物,以供監測台灣地區重大空氣污染,其頗具有應用價值。

## 三、結果與討論

本研究計畫第一年主要在進行大氣中乙烯及丙烯在濃度的偵測,及其對植物所造成之影響。由於乙烯在空氣中的濃度非常低,而且碳氫化物的組成複雜,欲同時準確測量多種碳氫化物各別的濃度相當困難。目前,碳氫化合物的分析通常使用已商業化的 GC-FID,另外再配合濃縮裝置和冷凝濃縮裝置,來提高解析度和偵檢器的靈敏度。但高靈敏度和高偵測範圍是不可能同時存在的。靈敏度高的 Column 其可偵測的最大濃度通常較低,故對於不同的檢測需求應有不同的檢測策略。例如:對大氣背景乙烯濃度的測量,可選擇高靈敏度的 Column,對於都會及工業區等高污染地區乙烯的測量,則選擇可測量較高濃度的 Column。本研究使用的是 HPLC 之 PLOTQ (Divinylbenzene/Styrene polymer) Column。因此種 Column 適用於 C1-C3 碳氫化合物之分析之 Column,其優點為分析速度快,解析度及最高偵測極限適中。當注入 1000 ppb 的乙烯時,其波峰訊號約為雜訊訊號的 200 倍,若根據訊號和雜訊比為三倍所定義出來的偵測極限<sup>(1,22)</sup>,可估算對於乙烯的偵測極限約為 15 ppb。當注入 1 ppm 丙烯時,其波峰訊號亦為雜訊的三倍,因此本研究使用此 Column 為研究乙烯及丙烯的主要設備。在本研究中發現乙烯及丙烯在採樣空氣袋中的穩定性皆甚高,濃度約 50ppb 之乙烯氣體在空氣袋中,24 小時內無濃度變化,48 小時後,濃度減為 90%。丙烯的變化亦大致相同。

在都會大氣中乙烯之測量方面,已對都會區數個特定地點進行採樣測定,結果發現空氣中乙烯濃度最高為基隆路-辛亥路口,其濃度最高為 3 次平均 730 ppb,而一般交通繁忙地點之路邊普遍有 30-70 ppb 之乙烯。在丙烯方面,選定幾個路口進行採樣,結果顯示其中所含的丙烯甚微,即在偵測極限以下。故知臺北都會區測得之乙烯濃度與 Abeles 等人在 Washington, D. C. 市區測得乙烯濃度 39 到 700 ppb 之數值相比,應數十分接近<sup>(17)</sup>。

在國外已有報導指出乙烯主要的來源是汽車所排放的廢氣<sup>(8)</sup>，但並未有人對機車之排放加以測定。故本計畫特別對各種機動車輛之非氣加以採樣測定。結果顯示二行程機車的排氣中，乙烯丙烯的含量都相當高，最高可分別達到 38 ppm 和 7.9 ppm，汽油汽車的排氣中乙烯含量亦有 5-6 ppm，丙烯約 1 ppm。四行程機車排放的乙烯較低一些，為 3 ppm，丙烯則低至偵測極限以下。又柴油公車與前三者相較皆低甚多，即乙烯丙烯的排放量皆在偵測極限以下。

由上述結果可知都會區大氣的乙烯丙烯污染，最大的來源應為燃燒汽油的二行程機車、汽油汽車、四行程機車等。由上述乙烯與丙烯之比可知其比值為 5:1。

對植物進行乙烯人工模擬熏氣的結果發現，乙烯在較高濃度的情況下，會對植物造成比較嚴重的外部病徵。如香蕉幼苗在 20ppm 乙烯濃度下熏氣 6 小時，會出現葉片下垂 (Epinasty)、葉片黃化等病徵。而，蝴蝶蘭花朵在 20ppm 乙烯濃度下，會出現凋萎，故未來可做為乙烯之指標植物，其他研究則尚待繼續進行中。

#### 四、計畫成果自評

本研究計畫為二年期的研究，旨在探討乙烯和丙烯氣體在光化污染危害植物的過程中，其所扮演的角色。本報告為第一年之研究成果報告。整體而言，已完成大部份預期之目標，尤其發現都會區大氣中確有丙烯之存在，且證實其一般含量約為乙烯之 1/5。此些都會區的丙烯和乙烯也證明最大來源是燃燒汽油的機動車輛，特別是二行程機車的排放量特別高，其次為汽油汽車。這些數據皆極具參考及應用價值。

有關空氣中乙烯丙烯對田間植物是否造成影響、及 PAN、臭氧及乙烯/丙烯類物質共三類物質間是否對植物之危害構成協力交感效應之問題，尚待第二年繼續進行，以為將來相關研究的重要參考。

#### 五、參考文獻

1. 左台利、張世易、廖聖茹 1993 台灣背景大氣研究 (八)：C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>NMHC、CO 及溫室效應氣體研究分析。行政院國家科學委員會專題研究報告。

2. 孫岩章 1993 台灣地區過氧硝酸乙酯污染對萵苣之影響。植物病理學會刊. 2:33-42。

3. 孫岩章 1994 環境污染與公害鑑定。科技圖書公司。

4. 孫岩章 1995 台灣地區空氣污染對植物之影響。科學農業 41(7.8): 141-156。

5. 鄭及昉 1999 台灣地區空氣中乙烯濃度及其對植物的影響 國立台灣大學植物病理學研究所碩士論文。

7. Abeles, F. B. and Heggstad, H. E. 1973 Ethylene, an urban air pollutant. J. Air Pollut. Control Assoc. 23:517-521.

8. Abeles, F. B., Morgan, P. W., and Saltveit, Jr., M. E. 1992. Ethylene. In Plant Biology, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, New York.

9. Cunningham, J. L. and Staby, G. L. 1975. Ethylene and defoliation of ornamental lime plants in transit. HortScience 10:174-175.

10. Davidson, O. W. 1949. Effects of ethylene on orchid flowers. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 53:440-446.

11. Davis, D. D. 1977. Response of ponderosa pine primary needles to separate and simultaneous ozone and PAN exposures. Plant Dis. Repr. 61: 640-644.

12. Goh, C. J., Halevy, A. H. Engle, R., and Kofranek, A. M. 1985. Ethylene evolution and sensitivity in cut orchid flowers. Scientia Hort. 26:57-67.

13. Hall, W. C., Truchelut, G. B., Leinweber, C. L., and Herrero, F. A. 1957. Ethylene production by the cotton plant and its effects under experimental and field conditions. Physiol. Plant. 10:306-317.

14. Heck, W. W., Heagles, A. S., Shriner, D. S. 1986. Effects on vegetation: Native, crops, forests. In Stern, A.C. (ed.) Air Pollution. Vol. 6. Academic Press.

15. Hoyer, H. 1985. Bud and flower drop in *Begonia elatior* 'Sirene' caused by ethylene and darkness. Acta Hort. 167: 387-391.

16. Kohut, R. J., Davis, D. D., and Merrill, W. 1976. Response of hybrid poplar to simultaneous exposure to ozone and PAN. Plant Dis. Repr. 60:777-780.

17. Lonnemann, W. A., Seila, R. L. and Buffalini, J. J. 1978. Ambient air hydrocarbon concentrations in Florida. Environ. Sci. Technol. 12:459-463.

18. Lonnemann, W. A., Seila, R. L. and Meeks, S. A. 1986. Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel.

- Environ. Sci. Technol. 20:790-796.
19. Marousky, F. J. 1979. Effects of ethylene in combination with light, temperature, and carbon dioxide on leaf abscission in *Fittonia verschaffeltii* (Lem) Coem. Var. *Argyror eura* (Coem.) Nichols. Proc. Fla. State Hort. Soc. 92:320-321.
  20. Marousky, F. J. and Harbaugh, B. K. 1979a. Interactions of ethylene, temperature, light, and CO<sub>2</sub> on leaf and stipule abscission and chlorosis in *Philodendron scandense* subsp. *oxycardium*. J. Am. Soc. Hort. Sci. 104:876-880.
  21. Marousky, F. J. and Harbaugh, B. K. 1979b. Ethylene-induced floret sleepiness in *Kalanchoë blossfeldiana*. Polln. HortScience 14:505-507.
  22. Nassar, J. and Goldbach, J. 1979. Sources and time-variations of reactive hydrocarbon emissions in the atmosphere of different industrial and rural areas. International J. Environ. Analyt. Chem. 6: 145-149.
  23. Reid, M. S., Mor, Y., and Kofranek, A. M. 1981. Epinasty of poinsettias - the role of auxin and ethylene. Plant Physiol. 67:950-952.
  24. Sun, E. J. 1994a. Ozone injury to leafy sweet potato and spinach in northern Taiwan. Bot. Bull. Academia Sinica. 35(3): 165-170.
  25. Sun, E. J. 1994b. Air pollution injuries to vegetation in Taiwan. Plant Dis. 78: 436-440.
  26. Sun, E. J. 1996. Biomonitoring of air pollutant: in Taiwan. The International Seminar of the Simple Measuring and Evaluation Method on Air Pollution. Jan. 17-21. Chung-Li, Taiwan, R.O.C.
  27. Sun, E. J. and Chan, T.T. 1996. Synergistic effects of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) on black nightshade indicator plants in Taiwan. Proceeding Air & Waste Management Association 89<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition. Nashville, Tennessee, U.S.A.
  28. Sun, E. J. and Huang, M. H. 1995. Detection of peroxyacetyl nitrate at phytotoxic levels and its effects on vegetation in Taiwan. Atmos. Environ. 29:2899-2904.
  29. 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. 37A: 335-342.
  30. Tanner, R. L., Miguel, A. H., de Andrade, J. B., Gaffney, J. S. and Streit, G. E. 1988. Atmospheric chemistry of aldehydes: Enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. Environ. Sci. Technol. 22:1026-1034.
  31. Temple, P. J., Sun, E. J., and Krause, G. H. M. 1998. Peroxyacetyl nitrates (PANs) and other minor pollutants. pp 6-1 - 6-10 in Flagler, R. B. (ed.) Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas. 2<sup>nd</sup> ed. Air & Waste Manage. Assoc. Pittsburg, U.S.A.
  32. 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.
  33. Temple, P. L. and Taylor, O. C. 1985. Combined effects of PAN and ozone on growth of four tomato cultures. J. Environ. Qual. 14:420-424.
  34. Woltering, E. L. 1986. Sensitivity of various foliage and flowering potted plants to ethylene. Acta Hort. 191:489-192.
  35. Woltering, E. L. 1987. Effects of ethylene on ornamental pot plants: A classification. Scientia Hort. 31:283-294.
  36. Wood, F. A. 1968. The influence of smoke from the combustion of PVC insulation on northern hardwood forest species. Phytopathology 58:1073.