

植物由来の揮発性微量物質

—その検出法と種間特性—

藤井 義晴*・渋谷 知子*・安田 環*

(1985年10月31日受理)

農業生態系が持つ植物機能の中には、植物体から放出される揮発性物質の効用をあげることができる。本研究では、まず、個々の植物体から放出される揮発性物質の種類や量を明らかにするために、試料採取装置、吸着法および吸着材を検討した。その結果、環境大気中の揮発性物質の採取には常温吸着法が優れており、この吸着法に用いる吸着材としてはTENAX-GCが最も優れていることが明らかとなった。このような方法によって、沸点40—200°Cで分子量500以下の揮発性物質をpptの感度で捕集・検出・同定することが可能となった。

開発された手法を用いて、様々な植物から放出される揮発性物質を調べたところ、農作物（イネ科の作物、野菜等）あるいは雑草類から放出される揮発性物質の主成分は、ヘキサナールやヘキセノール等の脂肪族カルボニル化合物であり、樹園地や森林から放出される揮発性物質の主成分は、 α -ピネンやイソプレン等のテルペン類であり、花から放出される匂は、ベンゼン誘導体（芳香族化合物）を主成分とするが、他にも多種多様な特徴的成分から成ることが明らかとなった。

緒 論

農林水産業は、国民生活の基本条件である食糧、木材等の生活必需物質を安定的に供給する機能を果しているだけでなく、その適正な活動を通じて管理された環境を維持培養し、国土資源のかん養や環境保全機能等公益的機能の面で重要な役割を果している。このような農林水産業の持つ“緑の機能”を評価するための一指標として、植物体から放出される揮発性物質が脚光を浴びるようになった。すなわち、神山（1980）は、森林の空気を呼吸することによって健康の維持・回復をはかろうとする「森林浴」を提唱し、森林から放出される揮発性物質の持つ不思議な力についての認識を一般に広めた。また、植物から放出される揮発性物質は、その周辺に生育する他種の植物に対して生育阻害あるいは促進作用を持つ場合のあることが知られている。このように、生物（とくに植物）が放出する化学物質による生物間のなんらかの

相互作用をアレロパシー（他感作用）といい（MOLISCH, 1937）、また、とくに抗微生物作用のある物質はフィトンチッドと呼ばれ、昆虫が産卵や摂食のために誘引される物質はカイロモンとも呼ばれる。

このように、植物から発散される揮発性物質は他の植物、動物、微生物に対し様々な影響（作用）を与えるが、このような物質の起源、種類、生成量、生理的役割等を解明することは極めて重要である。しかし、植物由来の揮発性物質の大気中の濃度は極めて低く、多くてもppb以下であるため、その研究には捕集法や濃縮法の改良、開発あるいは高感度の分析法が必要とされる。神山（1980）やYOKOUCHIら（1981, 1983）は森林から放出される揮発性物質について報告し、またBERTSCHら（1974）は、宇宙船内の空気中の揮発性物質の捕集・同定法の開発を行うなど、特定の作業環境や森林から放出される揮発性物質については、捕集方法についても多くの工夫がなされているが、農作物や草地など農業生態系から放出される物質についてはほとんど調べられていない。また、個々の植物体から放出される物質についても、

*環境生物部植生管理科

植物体を粉碎したり、抽出したりすることによって得られる成分の分析例は多いが、無傷の立毛中の植物体から放出される揮発性物質を調べた研究は極めて少ない。そこで本研究においては、植物体から直接放出される揮発性物質の量や種類を明らかにするために、これらの揮発性微量物質の捕集・検出・同定法について検討し、その手法を用いて農作物や花等の植物個体から放出される物質の分析を行った。更に、農業生態系を構成する水田や畑、草地等から放出される揮発性物質についても分析を試みた。

なお、本論文では本文中の化合物名は日本語名を用い、図表では英語名を用いた。最後にその対応を付表としてつけた。

I. 揮発性物質の捕集・検出・同定法の検討と設定

1. 揮発性物質の捕集方法

個々の植物から放出される物質の種類や量を調べるためには、採取容器 (Fig. 1) を用いた。比較的小さな植物を対象とする場合は内容積20.5 l のガラス製デシケレーターを用いたが、更に大きな植物体については、内容積56.5および192.4 l の塩化ビニル樹脂製円筒型採取器を作成し用いた。この容器の中に植物体を入れ、一定時間経過後中の空気を採取した。塩化ビニル樹脂の中に含まれる可塑剤由来の物質については、予め何も入れないで中の空気を調べることによって差し引いた。また、現地の圃場や公園、樹園地などから放出される揮発性物質の捕集は、1 l の真空捕集瓶、テフロンバッグ (テドラーバッグ) 等に空気を採取する方法、あるいは現地に携帯用捕集ポンプ (捕集ポンプと略す) ; Sipin Personal Sampler Pump SP-1 (ANATOLE J. SIPIN CO.,

USA) を携行し、直接吸着材に濃縮する方法、さらにテフロン製捕集袋を目的とする植物体ないし植物群落にかぶせて、内部の空気を濃縮する方法等を検討した。

2. 揮発性物質の濃縮方法および吸着材の検討

環境大気の捕集・分析方法としては、ヘッドスペースを直接ガスクロマトグラフィー (以下GCと略す) に導入する方法ではその濃度が希薄 (1 ppb 以下) なため、検出が困難であったので、これを濃縮する方法を採用した。低温捕集法では、寒剤に液体窒素やドライアイス=アセトン等を用いるために、空気中の水蒸気をも濃縮してしまうという欠点があり、GC上では低沸点化合物の分析を妨害する。そこで最近発達の著しい常温吸着法 (BERTSCHら, 1974) を用いることにした。吸着材として、各種ポーラスポリマービーズ吸着材 (Porapak P, Q, R, T, Chromosorb 101, 105, TENAX-GC) を検討した報告 (JENNINGS & FILSOOF, 1977, BUTLER & BURKE, 1976) があるので、同様の吸着材と、活性炭および活性アルミナについて検討した。その結果、Porapak系およびChromosorb系の吸着材は、多種類の化合物を吸着することができるが、最高使用温度が190-275°Cの範囲にあるため、カラムのエイジング (加熱によってカラムに残存する物質を追い出す操作) に長時間を要し、また高沸点化合物の分析にも不適當であった。活性アルミナや活性炭は耐熱性が高いという長所がある反面、多種類の化合物の定量的吸着・脱着に難があった。検討した吸着材の中ではTENAX-GCが、耐熱性 (375°C)、高沸点から低沸点までの広い範囲の化合物を吸着できること、熱脱着の容易さ、エイジングのし易さ等の点で最も優れていることが明かとなった。

TENAX-GCは多くの成分を吸着できる長所を持っており常温吸着法における吸着材として優れているが、

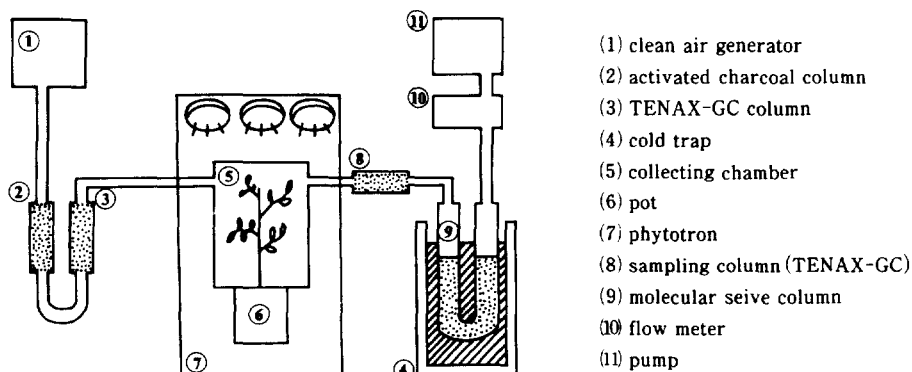


Fig. 1 Trapping system of volatile compounds

その吸着容量が活性炭や Chromosorb 105 などと比べて劣っている。一方、TENAX-GC には選択的吸着性があり、特に球状のモノテルペンについてはきわめて吸着能が低いという報告がある (杉沢ら, 1983)。そこでモデル化合物として、各種モノテルペンや芳香族化合物を含む試料について、その吸着・脱着特性を調べた。それぞれ 800ng のリモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、ミルセンを、 $1\mu\text{l}$ の n-ヘキサン溶液として 260mg の TENAX-GC に添加した後、常温 (20°C) において窒素ガスを $100\text{ml}/\text{min}$ で 30 分、すなわち 3 l 通気しても、各成分の保持率に変化は見られなかった (Fig. 2)。杉沢ら (1983) の報告では、20mg の TENAX-GC に $3\mu\text{l}$ の精油を添加し、窒素ガスを $100\text{ml}/\text{min}$ で 15 分通気し

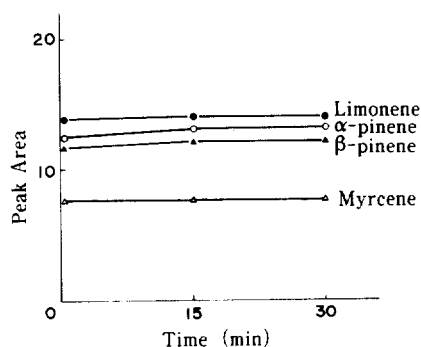


Fig. 2 Changes in the amount of typical terpene compounds (800ng) adsorbed to the TENAX-GC column (260mg) when the column is ventilated with nitrogen gas at a rate of $100\text{ml}/\text{min}$.

たとき各成分が溶出されたとしているが、本試験における条件下では吸着材の量が13倍で添加量がほぼ1000分の1であるために、選択的吸着は起らなかったと考えられる。大気中の揮発性物質の量は多くても数 ppb 以下であり、全吸着量は $1\mu\text{g}$ 以下であるので、本法による TENAX-GC を用いた捕集法は、物質の保持力の面では問題がないと考えられる。

そこで、以下の濃縮、検出には、TENAX-GC (260mg) をガラス製の捕集カラム (内径 5 mm, 長さ 100mm) に充填し、これに試料大気を $100\text{ml}/\text{min}$ の流速で通気して揮発性物質を濃縮する方法を用いた。

3. GC および GC-MS への導入方法及び検出法

TENAX-GC 試料管は、加熱導入装置 (Shimadzu FLS-3) によって吸着された成分を脱着し GC へ導入した。熱による分解や副反応を防ぐ為、加熱速度および加熱時間について種々検討した。Fig. 3 に加熱時間を

変化させた時の代表的成分の変化を調べたものの 1 例を示す。いずれの化合物も、 200°C に昇温後 60 秒間この温度に保持しながらキャリアーガスを流して GC に導入した時最高の回収率が得られた。このような試験の結果、 $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 200°C まで昇温させた後、窒素ガスあるいはヘリウムガスを毎分 30ml の流速で 60 秒間パージして導入する方法が最も各成分の変化が少なく、

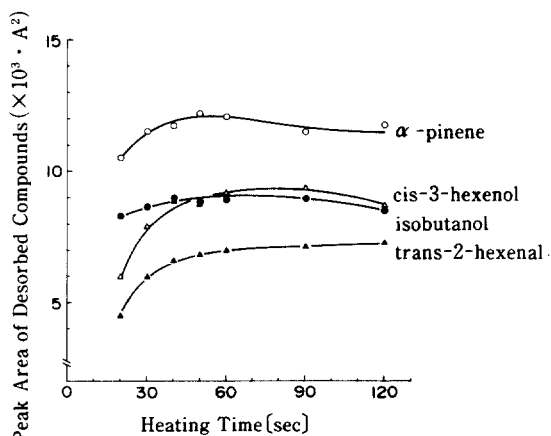


Fig. 3 Effect of heating on the desorption of representative compounds.

回収率も高いことが判明した。この方法によるモデル化合物の回収率は、ペンタノールで 91.5%、プロパノールで 92.2%、シス-3-ヘキセノールで 91.6%、ヘキサノールで 94.3%、 α -ピネンで 90.9%、アミルエチルケトンでは 81.9% であった。

揮発性物質の検出には、ガスクロマトグラフィー; Shimadzu GC-9 A (島津製作所, 京都) と四重極ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS と略す); Shimadzu GCMS-QP 1000 (島津製作所) を用いて分析した。内径 3.2mm, 長さ 2.1m のガラスカラムに、充填剤 Thermon-1500 を詰めたものを共通に用い、 50°C から 210°C まで毎分 4°C で昇温し、GC では FID (水素炎イオン化検出器), GC-MS では 4 重極-EI (電子イオン化法) にて検出・同定した。定量は、既知物質についてはその検量線を用い、未知物質については、類似物質の検量線から推定した。4 重極 GC-MS を用いたため、分析した M/Z は 35 から 500 までの範囲とした。揮発性有機化合物の大部分はこの範囲に入ると考えられる。

以上の分析手順を Fig. 4 に示す。

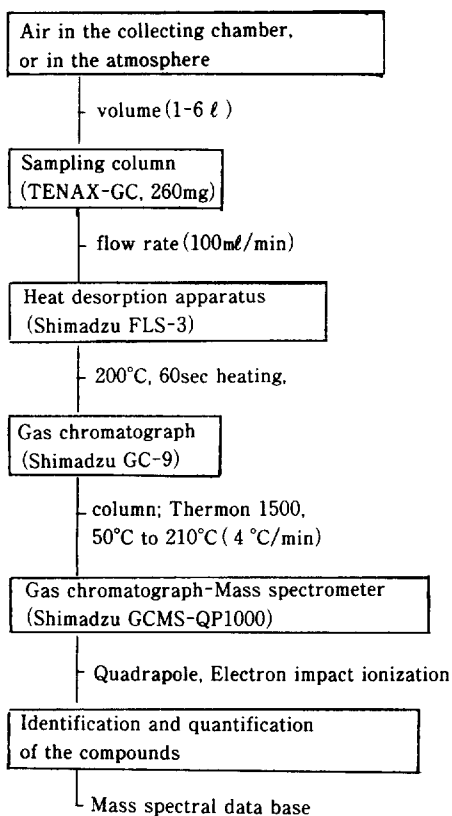


Fig. 4 Procedure of analysis

II 個別植物から発散される揮発性物質の捕集・同定

環境大気中に存在する植物由来の揮発性物質を特定するためには、様々な植物がどのような物質を放出しているのかを明らかにしておく必要がある。そこで、開発された捕集法を用いて、トマト、キュウリ、ダイズ、チモシー、メヒシバ、レモングラス、タイム、ヒヤシンス、ウメ等の個別植物から放出される揮発性物質を調べた。以下にその例を示す。

1. トマト (ナス科) の揮発性物質

Fig. 5 は、モデル植物としてトマト (*Lycopersicon esculentum* MILL, 米寿) を用いたときの、揮発性物質のガスクロマトグラムである。5 葉期の植物体をなるべく傷つけないように注意しながらガラスデシケータ中にいれ、1 時間放置後、内部の空気を捕集ポンプで吸引することによって、揮発性物質を TENAX-GC に吸着させた。その結果、主成分は β -フェランドレン (ピーク 9) であり、次いで α -テルピノレン (ピーク 7) が多く存在していた。これまでに、トマト果実の香気成分については多くの報告があるが、トマト植物体の放出する揮発性物質を調べた例はほとんどない。本試験において確認された化合物はいずれもこれまでトマト果実中にその存

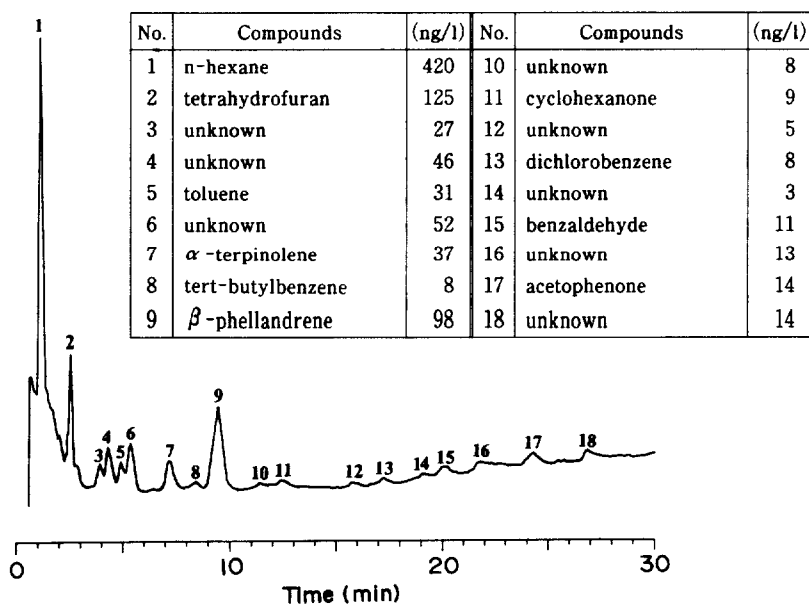


Fig. 5 Gas chromatogram of compounds emitted from tomato plant (*Lycopersicon esculentum*).

在が知られているが、量的にはあまり多くはなかった (PYNE & WICK, 1960, KAZENIAC & HALL, 1970)。なおトマトのビニールハウス内にて捕集した空気を分析したときも、ほぼ同様のクロマトグラムが得られた。一方、トマトの葉に傷をつけると、新たにヘキサナールやシス-3-ヘキセノール等の植物の青臭みの主成分といわれているカルボニル化合物が検出された。

2. キュウリ (ウリ科) の揮発性物質

同様の手法で、3葉期のキュウリ (*Cucumis sativus* LINN., 光3号-P) (無傷) から放出される揮発性物質を調べたところ、主成分として4-メチル-2-ペンタノン、微量成分として2-ブタノン、アセトン、3-メチル-2-ブタノン等のケトン類が検出された。

3. チモシーおよびメヒシバ (イネ科) の揮発性物質

イネ科の牧草、チモシー (*Phleum pratense* LINN.) の葉からは、シス-3-ヘキセニルアセテートが主成分として検出され、他にシス-3-ヘキセノール、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキサナール等が存在していた。また、メヒシバ (*Digitaria adscendens* HENR.) からは、葉を傷つけたときに、シス-3-ヘキセニルアセテートが検出された。

4. ダイズ (マメ科) の揮発性物質

ダイズ (*Glycine max* (LINN.) MERR.) は無傷の立毛中の植物体からはほとんど揮発性物質が検出されなかった。しかし、葉に傷をつけると、シス-3-ヘキセナール、シス-3-ヘキセノール、シス-3-ヘキセニルアセテート、および1-オクテン-3-オールが主要成分として検出された。リポオキシゲナーゼのアイソザイム (酵素多型) の欠損した品種 (早生夏, 東北74号, PI 86023など) においては総体的な揮発性物質の量が少なく、とくにシス-3-ヘキセノールの量が少なかった。

5. レモングラス (コウスイガヤ) (イネ科) の揮発性物質

レモングラス (*Cymbopogon citratus* STAPP.) は、植物体中に大量のシトロネラールを含みレモンの香のする植物として知られている。しかし、シトロネラールは、葉に傷のない植物体からはほとんど検出されず、葉が傷を受けたときに大量に放出されることが明らかとなった。

6. タイム (シン科) の揮発性物質

香料植物 (ハーブ) として知られているタイム (*Thymus vulgaris* LINN.) の揮発性物質について調べたところ (Fig. 6), その主成分は*p*-シメン (ピーク5) であり、そのアルコールであるチモールも存在していた

(ピーク8)。いずれの成分もすでにタイムの精油中の香気性成分として知られているものである。植物体を、捕集箱に入れてから、15分、90分、240分放置後、捕集箱内の空気をサンプリングしたところ、チモールは、15分後に最大となり以後急速にその量が減少したのに対し、*p*-シメンは、最初の90分まではほとんどその量が変化しなかった。240分後には、どの成分も減少していた。このことから、捕集箱を用いる方法では、サンプリング時間とともに、捕集箱内の光・温度・湿度・気象条件、気孔の開度等に注意しなければならない。なおこのほかに、微量成分として、 γ -テルピノレン、カンフェン、ミルセン、ベンズアルデヒド、ボルネオールなども存在していた。このように、モノテルペン類が多く存在していることは、むしろ樹木の揮発性成分と類似している (神山, 1980)

7. ヒアシンス (ユリ科) の花の揮発性物質

鉢植のヒアシンス (*Hyacinthus orientalis* LINN.) の花から放出される揮発性成分について、同様の手法で調べてみた。その結果は Fig. 7 のとおりで、匂の主成分は、ベンジルアセテート、 α -フェンケン、およびフェネチルアルコールであった。またほかに微量成分として、 β -ピネン、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ベンジルアルコールなども含まれていた。その多くは、すでにヒアシンスの花のアブソリュート (揮発性溶剤によって抽出した香料) の成分として知られているものであるが、 α -フェンケンはこれまでに知られていない成分である。

8. ウメ (バラ科) の花の揮発性物質

ウメ (*Prunus mume* SIEB. et ZUCC.) の花から放出される揮発性物質を、梅 (紅梅) の盆栽に咲いた花を捕集装置に入れることにより調べた。その結果、梅の花の匂の主成分は、ベンズアルデヒド、ベンジルアセテート、エストラゴール、およびベンジルアルコールであった。これらの化合物のなかで、エストラゴールは、梅の花のアブソリュート中には存在が報告されていない化合物である。

9. 樹木の花の揮発性物質

クリ (*Castanea crenata* SIEB. et ZUCC.), ニセアカシア (*Robinia pseudo-acacia* LINN.), ジンチョウゲ (*Daphne odora* THUNB.), キンモクセイ (*Osmanthus aurantiacus* NAKAI var. *aurantiacus*) の花の揮発性成分を、捕集装置を用いる方法で調べたところ、クリではアセトフェノンが主成分であり、他の花とは異なっていたが、他の花からは、Table 1 に示したように、リ

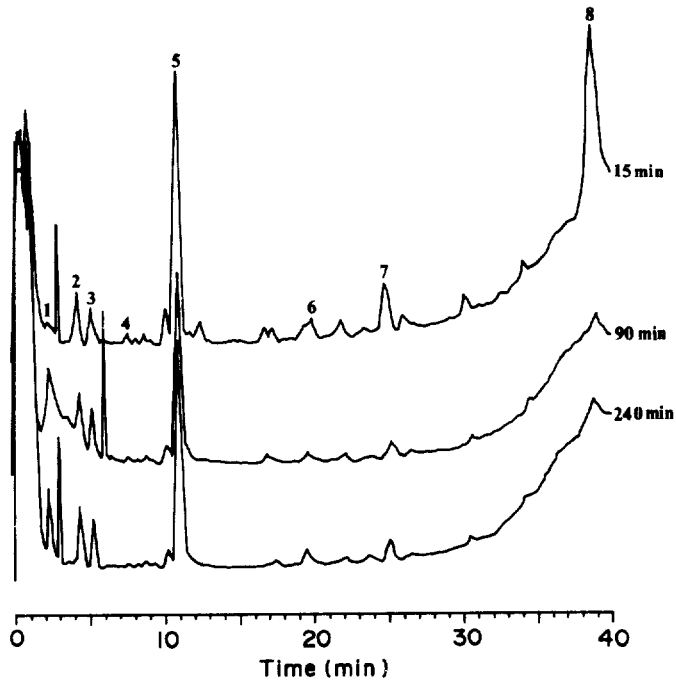


Fig. 6 Changes of gas chromatogram of compounds emitted from thyme (*Thymus vulgaris*).
 (1) methyl silicone, (2) γ -terpinolene, (3) camphene, (4) myrcene, (5) *p*-cymene,
 (6) benzaldehyde, (7) borneol, (8) thymol

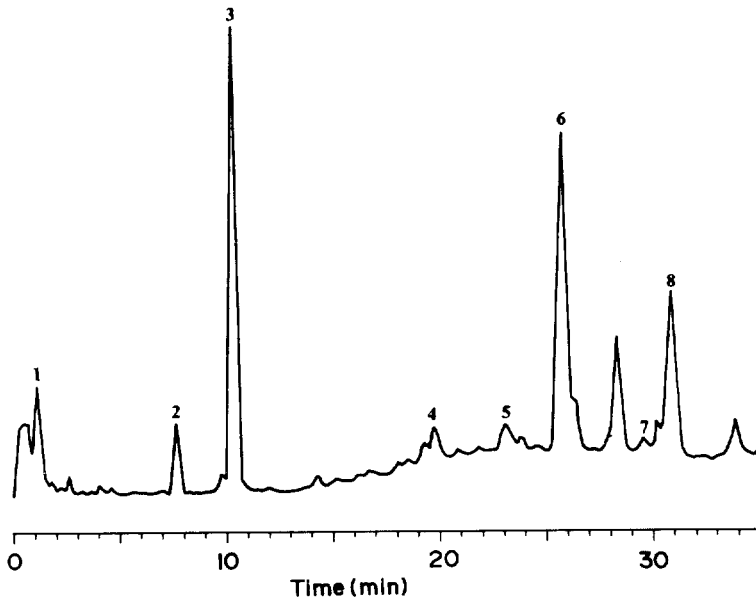


Fig. 7 Gas chromatogram of compounds emitted from the flowers of hyacinth (*Hyacinthus orientalis*).
 (1) *n*-hexane, (2) β -pinene, (3) α -fenchene, (4) benzaldehyde, (5) phenylacetaldehyde,
 (6) benzylacetate, (7) benzylalcohol, (8) phenethylalcohol

Table 1. Volatile compounds identified

compounds		Species		Parts													
		W	D	W	D	W	D	G	W	F	F	F	F	F	F	L	H
aliphatic carbonyl compounds	hexanal		○	**	◎	○											
	cis-3-hexenal		◎		◎												
	cis-3-hexenol		◎		◎	○											
	1-octene-3-ol				○												
	cis-3-hexenyl acetate				◎	◎	◎	◎					○	○			
	2-ethyl-1-hexanol					○											
	4-methyl-2-pentanone			◎													
	3-methyl-2-butanone			○													
	2-butanone			○													
	4-methyl-1-pentene					○											
aromatic compounds	p-cymene								◎								○
	thymol								◎								
	α-fenchene									◎				◎	◎	◎	
	benzaldehyde								○				○	◎			
	phenylacetaldehyde									○							
	acetophenone												◎				
	estragol																
	benzylacetate									◎							
	benzylalcohol									○	○	○					
	phenethylalcohol									◎				○			
terpens	α-pinene								○					○		◎	○
	β-pinene								○		○			○		◎	○
	limonene													○		◎	
	myrcene								○	○						○	
	camphene								○	○						○	
	α-terpinolene	○															
	γ-terpinolene									○							○
	β-phellandrene	◎	○														
	β-caryophyllene																○
	borneol									○							
	linalool													○	◎	◎	
	linalool oxide															◎	
	1,8-cineole									◎							
	camphor									◎							
	artemisia ketone									◎							

* abbreviations of parts are ; W = whole plants, D = damaged leaf, G = growing in groups, F = flowers, L = normal leaf, H = forest

** ◎ = found in relatively large amount, ○ = found in relatively small amount.

ナロール, リモネン, α -フェンケン等のテルペン化合物と芳香族化合物が検出された。

10. 考 察

以上の結果を Table 1 にまとめた。この結果, および神山 (1980) や横内 (1985) の報告などを総合すると, おおむね次のようにまとめられる。

- 1) 農作物や雑草から放出される揮発性物質の主成分は, カルボニル化合物である。これらは, 特に葉が傷ついたときに多く放出される。
- 2) タイムやレモングラス等の香料作物からは, テルペン類や芳香族化合物を主成分とする特異成分が検出される。
- 3) 花の匂は, 草本ではベンゼンの誘導体からなる芳香族化合物が主成分である, 樹木の花ではテルペン化合物が主成分である。
- 4) 森林およびこれを構成する樹木から放出される揮発性物質は, α -ピネン, イソプレネなどのテルペン化合物である。

農作物や雑草から放出される揮発性物質の主成分である炭素数6のカルボニル化合物およびその関連物質は, 特に組織が傷害を受けたときに多く放出された。このようなカルボニル化合物は, 青葉のにおいの本体であるとされ, その生成機構については, 脂質酸素添加酵素リポオキシゲナーゼに始まる一連の酵素系によることが知られている (GALLIARD & CHAN, 1980, 畑中, 1981)。この酵素は植物界に広く存在することが明らかにされており, 生成した青葉臭物質は植物の放出する揮発性物質のなかで重要な位置を占めている。しかし, これらの物質の植物や動物に対する生理作用についてはほとんど明らかにされていない。

テルペン化合物および芳香族化合物も, 植物の放出する主要な揮発性物質であるが, 前者はメバロン酸経路, 後者はシキミ酸経路によって生成される二次代謝産物であると考えられている。二次代謝は, それぞれの生物の多様性に対応してそれぞれの生物の形質発現に寄与する代謝であり, 高等植物においては特に発達している。その中には薬用, 香辛料, あるいは精油として利用されてきたものもあるが, このような物質の生合成経路や植物にとっての生理的役割についてはほとんどわかっていない。

このような, 植物の出す揮発性成分の他の生物にたいする作用については, これまでも香料, フィトンチッド, あるいは昆虫カイロモンなどとして研究されているが, これらが, 環境大気中において, 他の生物ひいて

は人間の生活にどのように係わっているのかについては, 今後さらに明らかにしなければならない。

III 圃場等野外における大気中の揮発性物質の捕集

1. 圃場の大気的直接分析

圃場・公園・樹園地等において環境大気の捕集を試みたが, その濃度はかなり薄く, 数 ppb 以下であった。そのために 1 l の真空捕集瓶によって捕集した程度のサンプルでは, GC あるいは GC-MS による検出は困難であることが判明したので, もっぱら携帯用の捕集ポンプを用い, 6-12 l の空気を 1-2 時間かけて毎分 100 ml で吸引して吸着材に直接吸着させる方法をとった。しかしながら, このようにして捕集し, 検出された化合物から, 純粋に植物のみから由来したものを特定することは困難であった。たとえば, 現地における捕集では, トルエン, ベンゼン, スチレン, キシレン等のベンゼン誘導体がよく検出されたが, これらの化合物はおそらく自動車の排気ガスに由来するものであると思われる。そこで自動車の排気ガスを同様の手法で採取して調べたものが Fig. 8 である。その主成分は, ペンタン, ヘキサン, オクタン, ベンゼン, トルエン (メチルベンゼン), オルトおよびパラキシレン, メタキシレン, イソプロピルベンゼン, トリメチルベンゼン, ターシャリブチルベンゼン, ベンズアルデヒド, アズレン, 2,6-ジターシャリブチル-4-メチルフェノール, などのベンゼンの誘導体であった。

水田の空気を採取してその成分を調べたところ, ベンズアルデヒド, アセトフェノン, フェノールが検出された。また, ダイズの畑の空気を分析したときには, 低沸点成分として, ペンタナールが検出されたほか, ベンズアルデヒド, アセトフェノンがごく少量存在していた。

さらに, 草刈り直後のシバ地の空気を分析したところ, 芝刈機の排気ガスに由来すると考えられるトルエン, キシレンの他に, シバ由来の成分であると思われる δ -カレンとヘキセナールが検出された。

また, 北海道の泥炭地 (美唄) のコムギ畑の空気を分析したときには, *n*-ヘキサン, シクロヘキサン, アセトン, デカン, トルエン, ウンデカン, エチルベンゼン, *p*-キシレン, ドデカン, トリメチルベンゼン, スチレン, トリデカン, α -メチルスチレン, テトラデカン, ジクロロベンゼン, ベンズアルデヒド, ヘキサデカン, アセトフェノン, α , α -ジメチルベンジルアルコール等のきわめて多くの化合物が見出されたが, これらの成分の

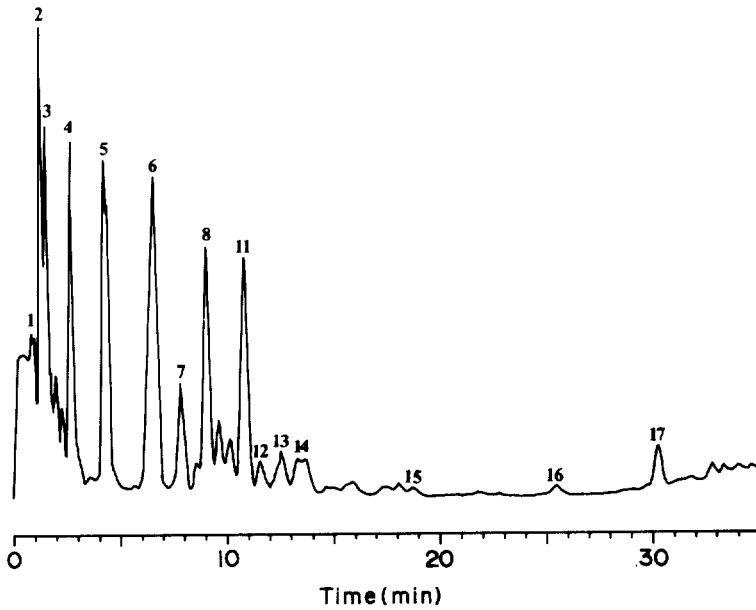


Fig. 8 Gas chromatogram of compounds in exhaust gas of a gasoline engine car.

(1) *n*-pentane, (2) *n*-hexane, (3) *n*-octane, (4) benzene, (5) toluene, (6) *o*-xylene + *p*-xylene, (7) *m*-xylene, (8) isopropylbenzene, (9,11,12,13) geometric isomers of trimethylbenzene, (10) 1-methyl-4-ethylbenzene, (14) *tert*-butylbenzene, (15) benzaldehyde, (16) azulene, (17) 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol

多くは泥炭に由来するものであった。

ストック (*Matthiola incana* (LINN.) R. BR.) の花の咲いたガラスハウス内の空気を分析したところ、ベンズアルデヒド、アセトフェノン、フェノール、フェニールプロピオン酸などが検出された。

筑波研究学園都市の中心部にある洞峰公園の空気を分析したときもやはり同様の物質が検出された。すなわち、ベンズアルデヒド、アセトフェノン、トルエン、スチレン等が検出された。トルエンやスチレンは排気ガスに由来している可能性が強い。

耕地内における大気中の揮発性物質の濃度は、森林の大気に比較して低く、人為的要因にもとづく物質の混入が避けられず、測定は困難であった。しかし、アカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) の群生する林の中央部においては、約30pptのテルペン（主にピネン類）が検出された。

2. テフロン製捕集袋による捕集

このように、野外の開放された耕地から、目的の揮発性物質を捕集するのが困難であったので、植物体から放出される揮発性物質のみを捕集する方法としてテフロン製捕集袋による捕集法を検討した。すなわち、目的とする植物の群落あるいは植物体に、テフロン製のバッグをかぶせ、この中に濃縮される揮発性物質を捕集した。Fig. 9は、ヨモギ (*Artemisia princeps* PAMP.) の群落にテフロンバッグをかぶせ内部の空気を捕集したものである。主成分は1,8-シネオール（ピーク4）であり、他に α -ピネン(1)、カンフェン(2)、 β -ピネン(3)、シス-3-ヘキセニルアセテート(5)、アルテミシアケトン(6)、カンファー(7)などが検出され、野外での植物体からの揮発性物質の捕集が可能となった。

3. 考 察

野外における大気分析では、ほとんどの場合アセトフェノンとベンズアルデヒドが検出された。個別植物か

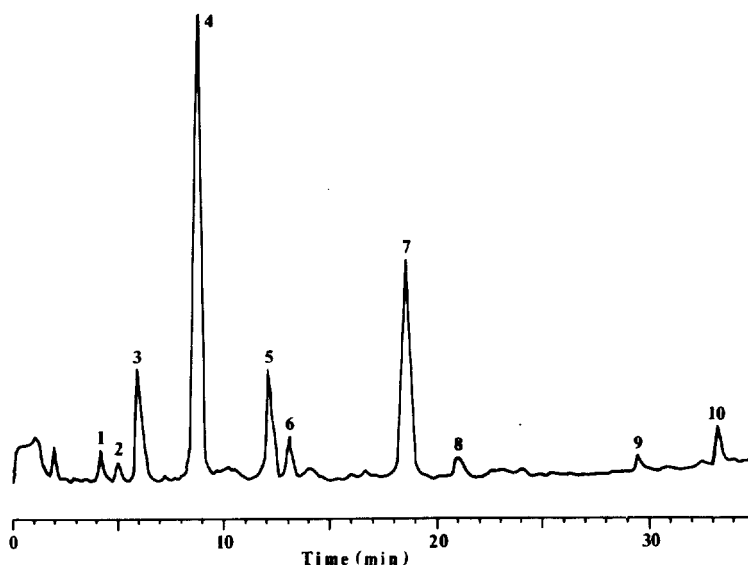


Fig. 9 Gas chromatogram of compounds emitted from the groups of mugwort (*Artemisia princeps*).
 (1) α -pinene, (2) camphene, (3) β -pinene, (4) 1,8-cineol, (5) cis-3-hexenyl acetate, (6) artemisia ketone, (7) camphor

ら放出される揮発性物質の分析において明らかになったように、アセトフェノンは栗の花から、ベンズアルデヒドは梅の花などから放出される成分ではあるが、大気中のこれらの物質が植物だけに由来するものか否かについては、さらに検討しなければならない。大気直接分析法は簡便であるが、土壌起源の物質、自動車の排気ガス、農業、工場や家庭のゴミ焼却等に由来する揮発性物質の混入を避けることが困難である。したがって、テフロン製の捕集袋をかぶせて捕集する方法がよりすぐれていると考えられるが、採取に長時間を要する場合は、内部の温度の上昇や気孔の閉鎖、光合成の阻害等を考慮する必要があり、この方法もさらに改良する必要がある。また、植物から放出される揮発性物質の量の算出については、テフロン製捕集袋を用いた方法、あるいは鉛直方向および水平方向の数地点において同時に揮発性物質を捕集し、風量、風向などを計算にいたしたシミュレーション手法の開発等によって、さらに正確な値を把握することが必要である。

空気中における様々な物質のいき値（臭覚を引き起こすのに必要な香物質の最小濃度）は物質によって大きく異なる。例えば、悪臭物質は一般にいき値が低く、メチルメルカプタンでは0.1ppb、トリメチルアミンでは

0.1ppb、硫化水素では0.5ppbであるが（安原，1981）、アセトンやジメチルホルムアミドでは100ppmといわれている（LEONARDOSら，1969）。このようないき値は、人間の鼻による官能試験によって求められているが、個人差も大きい。空気中に含まれる物質の濃度は、測定場所や時間によっても大きく異なっている。本試験において検出された物質のいき値はおおむね数ppbの範囲にあると考えられるから、大規模な森林や花畑、あるいは草地などにおいては、植物起源の揮発性物質のほのかな香を感じることができるのであろうと思われる。また、人の鼻には感じなくても、これらの環境大気中には植物が出している多様な揮発性物質が存在していることが判明した。

なお、ヨモギから放出される成分の内、シネオール、ピネン類およびカンフェンは他感物質であることが証明されている（MULLER, 1966）。

結 論

1. 植物体から発散する揮発性物質の、捕集・検出・同定技術

まず個々の植物から放出される物質の種類や量を明らかにするために、試料採取装置を作成した。試料は四重

極ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて分析した。環境大気への分析には、ヘッドスペース法ではその濃度が希薄 (< 1 ppb) なため困難であり、低温捕集法よりも常温吸着法が優れていたのをこれを用いた。各種吸着材を検討したところ、ポーラスポリマービーズ系吸着材 TENAX-GC が、耐熱性 (375°C)、広範囲の化合物の吸着特性、エイジングの容易さ等の点で最も優れていた。この方法によるモデル化合物の回収率は82-94%であった。また本試験の条件下では選択的吸着性は起らなかった。耕地・草地のような野外において、目的とする植物から放出される揮発性物質を捕集するためには、テフロン製捕集袋を用いる方法が優れていた。

以上の方法により、植物が発散する揮発性有機化合物の主要な部分を構成する沸点40-200°C、分子量500以下の物質を ppt の感度で検出・同定することが可能となった。

2. 個々の植物から発散される揮発性物質

(1) 農作物、雑草：トマトの揮発性物質の主成分は、植物体が無傷の時には β -フェランドレン、 α -テルピノレンであった。トマトのビニールハウス内の空気を分析したときも同様の成分が検出された。トマト植物体に傷をつけたときにはヘキサナール、シス-3-ヘキセノール等のカルボニル化合物が検出された。キュウリの揮発性成分としては、無傷の時には4-メチル-2-ペンタノン、2-ブタンオン、アセトン、3-メチル-2-ブタンオン等のケトン類が検出されたが、傷害時にはカルボニル化合物が検出された。また、ダイズ植物体においても無傷のときにはほとんど認められなかった青葉アルコール関連物質が傷害時に増加した。イネ科のチモシーやメヒシバからはシス-3-ヘキセニルアセテートを主成分とするカルボニル化合物が検出された。

(2) 香料植物：タイムの揮発性物質の主成分は

-シメンであり、そのアルコールであるチモールも存在していた。他に γ -テルピノレン、カンフェン、ミルセン、ベンズアルデヒド、ボルネオールなどが検出された。また、レモングラスの香気成分の主成分はシトロネラルであった。

(3) 花：ヒヤシンスの花の揮発性物質の主成分はベンジルアセテート、 α -フェネケン、およびフェネチルアルコールであった。微量成分として β -ピネン、ベンズアルデヒド、フェネチルアセトアルデヒド、ベンジルアルコールなども含まれていた。また、梅の花の匂の主成分は、ベンズアルデヒド、ベンジルアセテート、エストラゴールおよびベンジルアルコールであった。他にキンモ

クセイ、ストック、クリ、アブラナ等の花の匂を分析した。

以上の結果、各個別植物から放出される主要な揮発性成分を分析することが可能となった。

3. 圃場等野外における捕集

圃場・公園・樹園地等における揮発性物質の濃度は1 ppb以下であった。検出された化合物中には排気ガスに由来すると思われるベンゼン誘導体が含まれていることが多かった。水田、小麦畑、大豆畑、草地、菜の花畑、公園等においてベンズアルデヒドとアセトフェノンがよく検出された。これらは植物からも放出される成分であるが人為的な物質である可能性もあり、真に植物由来なのか否かについてはさらに検討しなければならない。樹木の密生する場所ではテルペン類が約30ppt検出された。またヨモギの群落の内部では1,8-シオネール、カンファー、アルテミシアケトン等の特徴的物質が検出された。

謝 辞

本研究は農林水産省の総合的開発研究の一環として行われたものであって、チームリーダーであった鬼鞍豊博士からは励ましと御指導を賜わった。また研究遂行にあたっては、農業環境技術研究所の杉江元博士、林業試験場の谷田貝光克博士、共立女子大学の神山恵三教授から誠に有益な御助言を戴いた。また試料採取にあたっては、北海道農試泥炭地研究室、火山灰土壌研究室、福島県農試農芸化学部、千葉県暖地園芸試験場の皆様に御協力を戴いた。

これらの方々に厚く感謝いたします。

引用文献

- 1) BERTSCH, W., A.ZLATKIS., H.M.LIEBICH and H.J.SCHNEIDER (1974) : Concentration and analysis of organic volatiles in Skylab 4. *J. Chromatography* 99, 673-687
- 2) BUTLER, L.D. and M.F.BURKE (1976) : Chromatographic characterization of porous polymers for use as adsorbents in sampling columns. *J. Chromatographic Science* 14, 117-122
- 3) GALLIARD, T. and H.W. -S. CHAN (1980) : Enzymatic conversion of lipoxigenase products. The Biochemistry of Plants Vol. 4 (Stumpf P.K. and E.E. Conn ed.) pp. 150-155
- 4) 畑中顕和 (1981) : 植物起源の香気発現の機構. 有

- 機合成化学協会誌 39, 142-153
- 5) JENNINGS, W. and M.FILSOOF (1977) : Comparison of sample preparation techniques for gas chromatographic analysis. *J. Agri. Food Chem.* 25, 440-445
 - 6) 神山恵三 (1980) : 森の中の空気をたずねて. 高津科学機器ニュース 21, 3-8
 - 7) トーキン B. P., 神山恵三 (1980) : 植物の不思議な力=フィトンチッド. 講談社
 - 8) KAZENIAC, S.J. and R.M.HALL (1970) : Flavor chemistry of tomato volatiles. *J. Food Sci.* 35, 519-530
 - 9) LEONARDOS, S.G., D.KENDALL and N. BARNARD (1969) : Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *J. Air Pollution Control Assoc.* 19, 91-95
 - 10) MOLISCH, H. (1937) : "Der Einfluss einer Pflanze auf die andere-Allelopathie." Fischer, Jena.
 - 11) MULLER, C.H. (1966) : The role of chemical inhibition (allelopathy) in vegetational composition. *Bull. Torrey Bot. Club* 93, 332-351
 - 12) PYNE, A.W. and E.L. WICK (1960) : Volatile components of Tomatoes. *J. Food Sci.* 30, 192-200
 - 13) 杉沢博, 陳兆宏, 鍋田憲助 (1983) : 吸着特性を利用するスダチの炭化水素系モノテルペンの分離同定. 日本農芸化学会講演要旨集 58, 236
 - 14) 安原昭夫 (1981) : 芳香と悪臭, ぶんせき 1981, 792-799
 - 15) YOKOUCHI, Y., Y.AMBE and K.FUWA (1981) : The relationship of the monoterpene composition in the atmosphere, the foliar emission gas and the leaf oil of *pinus densiflora*. *Chemosphere* 10, 209-213
 - 16) YOKOUCHI, Y., M.OKANIWA and K. FUWA (1983) : Seasonal variation of the monoterpenes in the atmosphere of a pine forest. *Atmospheric Environment* 17, 743-750
 - 17) 横内陽子 (1985) : 大気中の植物起源有機物質について. 地球問題大気環境シンポジウム講演要旨集 1, 29-33

付 表

化合物名の英語名と日本語名の対照表

	英 名	和 名
脂肪族化合物	hexanal cis-3-hexenal cis-3-hexenol 1-octene-3-ol cis-3-hexenyl acetate 2-ethyl-1-hexanol propanol pentanol 4-methyl-2-pentanone 3-methyl-2-butanone 2-butanone 4-methyl-1-pentene	ヘキサナール シス-3-ヘキセナール シス-3-ヘキセノール 1-オクテン-3-オール シス-3-ヘキセニル アセテート 2-エチル-1-ヘキサノール プロパノール ペンタノール 4-メチル-2-ペンタノン 3-メチル-2-ブタノン 2-ブタノン 4-メチル-1-ペンテン
芳香族化合物	p-cymene thymol α -fenchene benzaldehyde phenylacetaldehyde acetophenone estragol benzylacetate benzylalcohol phenethylalcohol benzene toluene xylene isopropylbenzene trimethylbenzene tert-butylbenzene azulene phenol phenylpropionic acid	p-シメン チモール α -フェンケン ベンズアルデヒド フェニルアセトアルデヒド アセトフェノン エストラゴール ベンジルアセテート ベンジルアルコール フェネチルアルコール ベンゼン トルエン キシレン イソプロピルベンゼン トリメチルベンゼン ターシャリブチルベンゼン アズレン フェノール フェニールプロピオン酸
テルペン化合物	α -pinene β -pinene limonene myrcene camphene α -terpinolene γ -terpinolene β -phellandrene β -caryophyllene citronellol borneol linalool linalool oxide 1,8-cineole camphor artemisia ketone	α -ピネン β -ピネン リモネン ミルセン カンフェン α -テルピノレン γ -テルピノレン β -フェランドレン β -カリオフィレン シトロネロール ボルネオール リナロール リナロール オキシド 1, 8-シネオール カンファー アルテミシアケトン

Volatile Substances Emitted from Plants —Identification Method and Species Specificity—

Yoshiharu FUJII*, Tomoko SHIBUYA* and Tamaki YASUDA*

Summary

Besides producing food and wood, agriculture offers many other benefits to human life. One of the actions of the "green" component of agroecosystem is the release of volatile compounds. In this study, an attempt was made to establish a technique to collect, detect, and identify the volatile compounds released from plants.

In order to identify the compounds emitted from each plant, a special apparatus for catching the volatile components in the atmosphere was prepared. These components, thus collected, were concentrated on a collecting column packed with the porous polymer "TENAX-GC", then desorbed instantaneously with heat for introduction into a gas-chromatograph, and detection with a mass-spectrometer.

These methods facilitated the detection and identification of volatile organic compounds with boiling points ranging from 40° to 250°C, and molecular weights ranging from 40 to 500, to the range of ppt.

By means of these techniques, volatile compounds emitted from many crops, weeds and flowers were studied. Total and individual volatile organic compounds in the atmosphere of farms, grasslands, or parks were also collected.

In conclusion, volatiles released from crop plants and weeds which are generally herbaceous plants consist mainly of carbonyl compounds, those from flowers consisting of aromatic compounds, and those from woody plants consisting of terpenes.

*National Institute of Agro-Environmental Sciences. Yatabe, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan