

北海道に自生する *Mentha arvensis* の精油成分

梅 本 和 泰*・藤 田 眞 一**

Essential Oil Components of *Mentha arvensis* Grown in Hokkaido

(Studies on Chemical Constituents of Wild Mints, Part XXXXVIII)

Kazuyasu Umemoto* and Shin-ichi Fujita**

*Laboratory of Chemistry, Nagoya Gakuin University, Kamishinano-cho, Seto, 480-1298;

**Mukogawa Women's University, Ikebiraki-cho, Nishinomiya, 663-8558

Résumé

Present report deals with the essential oil components from a mint grown in Kinashibetsu- Hokkaido. The plant form of a mint was very similar to that of *Mentha arvensis* and could run to the seed. So it seems that the mint correspond to a type of *M. arvensis*. The essential oils consisted mainly of linalool (83.9~88.7%), limonene (0.8~4.8%), 3-octanol (0.8~2.8), β -caryophyllene (1.0~3.4%) and germacrene D (1.3~2.8%) from each plant harvested before blooming time, in full bloom and after blooming time.

各種ハッカ属植物の精油成分の研究の一環⁽¹⁾として、各地産ヒメハッカ (*Mentha japonica* Makino, 染色体数 ($2n=48$) の自生する湿原を探索中、茨城県および山梨県において、いずれもニホンハッカ (*M. arvensis* L. var. *piperascens* Mal., $2n=96$) に外部形態が類似するハッカを見出した。これらは *M. arvensis* ではなく、両者の種間雑種であることを推定した⁽²⁾。今回、北海道に自生するアルペンシスタイプのハッカを見出し、前報⁽²⁾と同様、種の推定と精油成分を検討したので報告する。

北海道釧路市音別町直別のキナシベツ湿原周辺に自生するハッカ (北海道アルペンシスと仮称) を見出した。キナシベツ湿原にはヒメハッカは見出されなかったが、この北海道アルペンシスは、葉柄が長いことなどニホンハッカの外部形態と酷似し、開花が進んでも輪生花序は梢端まで至らないことから、当初は既報⁽²⁾の美野里アルペンシスや本栖湖アルペンシスと同様、*M. arvensis* と *M. japonica* の種間雑種であると考えていた。しかし、結実期に種子を形成することが観察され、また種子の発芽率も良好

本論文を「野生ハッカの化学成分に関する研究」(第48報)とする。前報は文献(2)。

*名古屋学院大学化学教室, Laboratory of Chemistry, Nagoya Gakuin University, Kamishinano-cho, Seto, 480-1298; **武庫川女子大学, Mukogawa Women's University, Ikebiraki-cho, Nishinomiya, 663-8558.

であった。したがって、北海道アルペンシスは種間雑種ではなく、*M. arvensis*であることが認められた。

2004年8月26日、湿原付近で開花最盛期のハッカを採取し、葉茎部25gを風乾後、水蒸気蒸留を行い、精油（Ⅰ）0.10g（収油率0.40%）を得た。また、別の地点に野生する開花衰退期のもの106gを採取し、同様に精油（Ⅱ）0.29g（収油率0.27%）を得た。主な精油成分は、Table 1に示したようにlinalool 83.9～84.6%，limonene 2.7～4.8%，3-octanol 0.5～2.8%， β -caryophyllene 1.0～3.4%およびgermacrene D 1.4～2.8%であった。試料Ⅱ由来の地下茎を移植して萌芽生育させ、同年12月5日に採取した。葉茎部99gから精油（Ⅲ）0.20g（収油率0.20%）を得た。Ⅲは $[\alpha]_D^{25} - 17.05^\circ$ ($c=1.4$, EtOH) であった。なお、linaloolの光学純度は欄外に示したとおりである。

翌2005年6月24日、試料Ⅲ由来の開花最盛期に採取した地上部503gから精油（Ⅳ）1.71g（収油率0.34%）を得た。試料Ⅳの地下茎から、萌芽生育した2番刈に相当する試料を同年8月26日採取した。未開花の葉茎部249gから精油（Ⅴ）0.44g（収油率0.18%）を得た。試料油Ⅲ～Ⅴはlinaloolが主成分で、その他の成分も試料油ⅠおよびⅡのそれらと類似した。

北海道農業試験場で保存されていたlinaloolハッカ⁽³⁾は、通称“エゾハッカ”と呼ばれるが、本来のエゾハッカではなく、種間雑種

M. gentilis L. var. *cardiaca* Gerade ($2n = 72$)である。2005年7月、開花初期に採取したこのハッカの精油は、linalool含量30.9%で、他にmenthone 47.2%，isomenthone 5.0%，neomenthol 1.9%， β -caryophyllene 3.5%，germacrene D 2.0%およびpiperitone 2.2%を主要成分とする。この花の着生状態は、開花初期までは北海道アルペンシスに類似するが、開花が進むにつれ輪生花序は梢端に達し穂状になる。また、種子を形成しないことから北海道アルペンシスとは明らかに相違する。

Lawrence⁽⁴⁾は北米産*M. arvensis* L. var. *canadensis* Briq.からlinaloolが主成分で、ocimene含量の比較的低いものと高い2つのchemotypeがあることを報じている。Table 2に示したように、前者のタイプはlinalool 85.4%，(Z)- β -ocimene 1.1%，(E)- β -ocimene + γ -terpinene 0.5%であり、後者のタイプはlinalool 66.1%，(Z)- β -ocimene 10.0%，(E)- β -ocimene + γ -terpinene 12.5%であった。また、Karasawaら⁽⁵⁾はモンゴルに自生する*M. arvensis*を見出し、この精油からlinalool 46.6%，(Z)- β -ocimene 10.6%，(E)- β -ocimene + γ -terpinene 17.6%，1,8-cineole 3.5%および3-octanone 6.5%を主要成分とすることを報告した。これは、Lawrenceの北米産のocimene richタイプに類似するが、少量成分の含量に差異が認められる。北海道アルペンシスは、北米産のocimene含量の少ないタイプに類似

北海道アルペンシス油のlinaloolの光学純度をキラルカラム (β -Dex110, 30m; GC: HP-5890, 60～200°C, 4 min hold, then 3°C/min) で測定した。合成リナロール $[\alpha]_D = \pm 0$: (–)R 49.83%, (+)S 50.17%; 芳樟油: GC 85.6%, $[\alpha]_D^{25} = -13.85^\circ$ ($c=2.0$, EtOH) (–)R 100%, (+)S 0%; ソ連ハッカ, *M. spicata* var. *longifolia* ($2n=36$) 油: GC 91.5%, $[\alpha]_D^{25} = +17.54^\circ$ ($c=1.1$, EtOH), (–)R 0%, (+)S 100%, 北海道アルペンシス油: GC 86.7%, $[\alpha]_D^{25} = -17.04^\circ$ ($c=1.4$, EtOH), (–)R 98.9%, (+)S 1.1%; また、ソ連ハッカ油: 北海道アルペンシス油=10:1に調製したもので、(–)R 8.4%, (+)S 91.6%であった。

Table 1. Composition (%) of Essential Oil Components of *M. arvensis* in Kinashibetsu-Hokkaido.

Peak No.	Component	I	II	III	IV	V
1	α -Pinene	0.03	0.01	0.02	+	+
2	1-Hexanal	+	+	+	+	+
3	β -Pinene	0.04	0.01	0.01	+	+
4	Sabinene	0.02	0.01	0.01	0.01	+
5	β -Myrcene	0.34	0.39	0.42	0.35	0.06
6	Limonene	4.84	2.67	2.21	2.30	1.69
7	1,8-Cineole	+	+	+	+	+
8	(<i>E</i>)-2-Hexenal	0.04	0.01	0.10	0.02	0.04
9	(<i>Z</i>)- β -Ocimene	0.25	0.34	0.28	0.53	0.45
10	γ -Terpinene	+	+	0.01	+	+
11	(<i>E</i>)- β -Ocimene	0.38	0.49	0.39	0.39	0.38
12	3-Octanone	0.01	0.03	+	0.01	0.02
13	<i>p</i> -Cymene	+	+	+	+	+
14	Terpinolene	+	0.01	0.01	+	+
15	3-Octyl acetate	0.01	0.01	+	+	0.01
16	1-Hexanol	0.09	0.05	0.23	0.07	0.02
17	(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol	0.26	0.12	0.34	0.29	0.62
18	3-Octanol	2.78	0.45	0.49	1.16	0.80
19	(<i>E</i>)-2-Hexen-1-ol	0.02	0.01	0.07	0.04	0.06
20	Acetic acid	+	+	0.01	0.02	0.01
21	(<i>E</i>)-Linalool oxide	0.16	0.28	0.17	0.24	0.27
22	(<i>Z</i>)-Linalool oxide	0.19	0.58	0.20	0.36	0.42
23	1-Octen-3-ol	0.04	0.02	0.01	+	0.01
24	α -Copaene	0.02	0.02	0.02	+	0.02
25	Benzaldehyde	+	0.01	+	+	+
26	(<i>Z</i>)-3-Hexenyl 3-methyl butanoate	0.11	0.02	0.10	0.10	0.05
27	Linalool	84.6	83.9	86.7	86.0	88.7
28	Linalyl acetate	—	—	—	—	—
29	β -Ylangene	0.02	0.05	0.04	+	0.01
30	β -Elemene	0.06	0.04	0.05	0.05	0.02
31	β -Caryophyllene	1.04	3.36	2.75	3.21	2.57
32	3-Decanol	0.03	0.01	0.01	+	+
33	Terpinen-4-ol	0.01	+	0.01	0.02	+
34	(<i>E</i>)-Hotrienol	0.01	0.08	0.02	0.03	0.05
35	Benzene acetaldehyde	0.02	0.02	0.01	+	+
36	α -Humulene	0.12	0.17	0.14	0.16	0.10
37	(<i>Z</i>)-3-Hexenyl hexanoate	0.03	0.07	0.02	0.01	0.02
38	Citronellyl acetate	0.33	0.17	0.07	0.03	0.04
39	Germacrene D	1.39	2.83	2.12	2.02	1.27
40	<i>n</i> -Paraffin(C ₁₇ H ₃₆)	+	+	0.01	+	+
41	α -Terpineol	0.04	0.04	0.03	0.11	0.13
42	Bicyclogermacrene	0.25	0.92	0.44	0.53	0.61
43	Piperitone	0.01	+	0.01	+	+
44	δ -Cadinene	0.25	0.17	0.14	0.16	0.15
45	(<i>E</i>)-Linalool oxide (piranoide)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
46	Citronellol	0.06	0.19	0.09	0.10	0.09
47	(<i>Z</i>)-Linalool oxide (pyranoide)	0.02	+	0.01	+	+
48	<i>n</i> -Paraffin(C ₁₈ H ₃₈)	0.05	0.04	0.06	0.05	0.03
49	Nerol	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
50	<i>trans</i> -Carveol	0.01	+	0.01	+	+
51	(<i>E</i>)-Geranyl acetone	0.02	+	0.02	0.04	0.05
52	Geraniol	0.02	0.08	0.08	0.08	0.05
53	Benzyl alcohol	+	+	+	+	+
54	Phenylethyl alcohol	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
55	(<i>Z</i>)-Jasmone	+	+	0.02	+	+
56	Isocaryophyllene oxide	0.04	0.09	0.06	0.02	0.03

Peak No.	Component	I	II	III	IV	V
57	Caryophyllene oxide	0.12	0.20	0.24	0.08	0.15
58	(<i>E</i>)-3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
59	Isoamylphenyl acetate	+	0.01	+	+	+
60	Anisaldehyde	0.04	0.05	0.07	0.02	0.02
61	Germacrene D-4-ol	0.20	0.06	0.04	0.02	0.02
62	(<i>E</i>)-Nerolidol	0.03	0.14	0.15	0.08	0.12
63	(<i>E</i>)-3,7-Dimethyl-1,7-octadien-3,6-diol	0.23	0.11	0.18	0.02	0.03
64	Octanoic acid	+	+	+	+	+
65	<i>n</i> -Paraffin (C ₂₁ H ₄₄)	+	+	+	+	+
66	Spathulenol	0.12	0.51	0.45	0.14	0.30
67	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	+	+	+	+	+
68	<i>p</i> -Methoxy acetophenone	+	0.01	+	+	+
69	(<i>E</i>)-2,6-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol	0.01	+	0.04	0.03	0.01
70	Eugenol	+	0.02	0.02	+	+
71	T-Murolol	0.02	0.23	0.01	+	+
72	α -Cadinol	0.01	0.10	+	0.01	0.05
73	(<i>Z</i>)-3-Hexenyl phenyl acetate	0.05	0.12	0.17	0.06	0.20
74	Dihydroactinidiolide	+	+	0.03	+	+
75	Methyl epi-jasmonate	0.04	0.02	+	+	+
76	(<i>Z,E</i>)-Farnesol	0.06	0.03	0.04	0.04	0.03
77	3,4-Dimethoxy benzaldehyde	0.02	0.01	+	+	+
78	Abietatriene	0.03	0.07	0.02	+	+
79	<i>n</i> -Paraffin (C ₂₅ H ₅₂)	0.01	0.02	0.02	+	+
80	Dodecanoic acid	+	0.01	+	+	+
81	Phytol	0.04	0.19	0.04	0.15	0.04
82	Tetradecanoic acid	+	0.03	0.03	+	+
83	Pentadecanoic acid	+	+	+	+	+
84	<i>n</i> -Paraffin (C ₂₇ H ₅₆)	+	+	0.01	+	+
85	Palmitic acid	0.02	0.07	0.03	0.02	0.03

I : native, harvested date Aug. 26, '04, in full bloom, materials 25g, yield oil (0.4%); II : native, Aug. 28, '04, after blooming time, 106g (0.3%); III : culture from II, Dec. 5, '04, before blooming time, 99g (0.2%); IV : culture from III, Jun 24, '05, in full bloom, 503g (0.3%); V : culture from IV, Aug. 26, '05, before blooming time, 249g (0.2%).

するが、少量成分limonene, 1,8-cineole, β -ocimeneおよび3-octanolの組成に若干相違があるように思われる。

次に、北海道アルベンシスは、栽培ニホンハッカに由来するかどうか若干考察を試みた。筆者ら⁽⁶⁾はpiperitenone oxideおよびpiperitone oxideを主成分とし、mentholをほとんど含有しない*M. arvensis*の自殖株からpulegone/menthone系が分離され、その自殖株から高menthol系が出現したことから、このハッカは栽培ニホンハッカに由来することを推定した。この他に、pulegone系、menthone系、piperitone系およびcarvone系などの*M. arvensis*の自殖株の試験からmenthol系は分離したが、linalool系は全く分離されなかった。

したがって、北海道アルベンシスが栽培ニホンハッカに由来することは考え難く、元来北海道に自生していた種であると推定される。

樺太植物誌⁽⁷⁾によれば、かつてエゾハッカ (*M. arvensis* L. var. *sachalinensis* Kudo) は、樺太、南千島、北海道の広い地域に分布していたが、1941年を最後に見出された記録がない。エゾハッカの精油成分についての報告はないが、1961年、Nikolaev⁽⁸⁾はシベリアに自生するハッカをサハリンハッカ (*M. sachalinensis*) と称し、menthol系の自殖株から、さらに高menthol系を選抜する過程で、pulegone系やmenthone系などを分離している。一方、Lawrence⁽⁵⁾はカナダで栽培の*M. sachalinensis* (2*n* = 96) の精油が、menthone

Table 2. Composition(%) of Essential Oil Components of *M. arvensis* of Linalool Type.

Component	I	Lawrence (1)	Lawrence (2)	Karasawa <i>et al</i>
β -Myrcene	0.34	1.7	0.5	1.76
Limonene	4.84	2.8	0.1	0.33
1,8-Cineole	+	0.9	0.5	3.54
(<i>Z</i>)- β -Ocimene	0.25	1.1	10.0	10.60
(<i>E</i>)- β -Ocimene	0.38	0.5*	12.5*	17.57*
3-Otanone	0.01			6.54
3-Octanol	2.78	0.1	0.7	0.26
1-Octen-3-ol	0.04	0.1	2.5	
Linalool	84.6	85.4	66.1	46.63
α -Terpineol	0.04	+	0.1	1.91
β -Caryophyllene	1.04	2.0	1.4	1.47
Germacrene D	1.39	0.9	1.0	0.93

I : Kinashibetsu in Hokkaido, Aug. 26,'04, in full bloom; Lawrence (1): group 1, linalool with low ocimene; Lawrence (2): group 2, linalool with high ocimene⁽⁴⁾; Karasawa *et al.*: Mongolian origin⁽⁵⁾; *: + γ -terpinene

13.9 %, neomenthol 58.1 % および pulegone 15.0%であることを報告した。これらのことを考え合わせると、エゾハッカにはいくつかの chemotype が存在し、北海道アルベンシスもまたエゾハッカに由来するように思われる。すなわち、menthol系などよりも環境に強い linalool 系が現在も生き残っていると推察される。この高含量の linalool 系北海道アルベンシスは、進化の遅れた *Menthastrum* 亜属の母体に近いものであると考えられる。

要 約

- (1) 北海道の湿原に自生するヒメハッカを探索中、*Mentha. arvensis* に酷似のハッカ（北海道アルベンシス）を見出した。
- (2) 北海道アルベンシスは、既報の美野里アルベンシスや本栖湖アルベンシスに類似するが、種子を形成し発芽率も良好であっ

た。

- (3) 北海道アルベンシスは交雑種ではなく、*M. arvensis* であることが認められた。
- (4) 北海道アルベンシスの精油は（-）-linalool を主成分とし、menthone, menthol および pulegone を全く含有しないことを確認した。
- (5) 北海道アルベンシスは、栽培ニホンハッカに由来するものではなく、エゾハッカ（*M. arvensis* L. var. *sachalinensis* Kudo に由来することを考察した。
- (6) 高 linalool 系北海道アルベンシスは、進化の遅れた *Menthastrum* 亜属の母体に近いものであることを推察した。

付 記

2004年8月下旬、著者の一人（藤田）が北海道ヘヒメハッカ探索を行った際、白糠郡音別町

直別（2005年10月より釧路市に合併）のキナシベツ湿原周辺に自生するハッカを見出した。2007年9月初旬、著者の一人（梅本）が再度キナシベツ湿原周辺へハッカの探索を試みた。湿原には葦が密集し、また樹木も林立してハッカは見出されなかったが、当時と同様、湿原の端の道路沿いに自生する北海道アルベンススを確認した。また道路の反対側のJR直別駅沿いにも群生していた。直別駅から尺別駅に向かって3.7kmほど離れた音別川下流の湿原の道路側にも同ハッカが点在して自生していた。この湿原もキナシベツ湿原と同様に葦が密集し、樹木も林立しており、湿原の中心部にはハッカは自生していなかった。同ハッカは、周辺の他の湿地帯の道路沿いにも自生していることを確認した。一方、これらの湿原および周辺地域にヒメハッカは全く見出すことができなかった。

本研究の一部は、2007年11月10日、第51回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会（長浜バイオ大学）で発表した。

October 31, 2007

参考文献

- (1) 梅本和泰著：“ハッカ属植物の自殖株の精油成分”，晃洋書房，2000，pp. 1-198；梅本和泰：名古屋学院大学論集（人文・自然），37（2），1-9（2001）；同38（2），11-20；梅本和泰，清水純夫，唐澤傳英，宮澤三雄，寺澤昌敏：38（2），21-30（2002）；梅本和泰：39（1），19-28（2003）；同：39（2），11-30（2003）；梅本和泰，宮澤三雄，藤田眞一：40（2），9-18（2004）；梅本和泰，藤田眞一：41（2），21-37（2005）；42（2），19-31（2006）。
- (2) 梅本和泰，藤田眞一：TEAC講演要旨集，50，16-18（2006）；名古屋学院大学論集（人文・自然），43（2），15-22（2007）。
- (3) 清水純夫：化学と生物，12，659-666（1974）。
- (4) B. M. Lawrence：“A study of monoterpene interrelationship in the genus *Mentha* with special reference to origin of pulegone and menthofuran”，50-55，145（Hamilton, Ontario, Canada（1978））。
- (5) D. Karasawa, S. Shatar, A. Erdenechimeg, Y. Okamoto, H. Tatebe, S. Shimizu: *J. Essent. Oil Res.*, 7, 255-260（1995）。
- (6) 梅本和泰，恒屋知之：農化，62，1073-1076（1988）；64，1467-1469，（1990）；65，1647-1650（1991）。
- (7) 菅原繁蔵：樺太植物誌，IV，1975，p. 1612。
- (8) A. G. Nikolaev, M. V. Chernomorets: *Chem. Abstr.*, 56, 552i（1962）；A. G. Nikolaev, B. T. Bang: *Chem. Abstr.*, 56, 1540c（1962）。

- (1) 梅本和泰著：“ハッカ属植物の自殖株の精油成