北海道の湿原に自生する Mentha japonica と M. arvensis の精油成分

梅 本 和 泰*•藤 田 眞 一**

Essential Oil Components of Mentha japonica and M. arvensis Grown Wild in Hokkaido

(Studies on Chemical Constituents of Wild Mints, Part XXXXX I)

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 *Mentha japonica* grown wild in Koitoikaigan, and *M. arvensis* type in Banseinuma, Harutoriko and Kussharoko, Hokkaido. The essential oil of *M. entha japonica* consisted mainly of limonene $(0.7\sim1.2\%)$, 3-octanone $(0.4\sim0.5\%)$, 3-octanol $(0.4\sim0.5\%)$, menthone $(10.9\sim12.4\%)$, isomenthone (0.5%), linalool (0.4%), menthyl acetate $(0.5\sim0.7\%)$, iso-isopulegone $(0.4\sim0.5\%)$, β -caryophyllene $(1.2\sim2.6\%)$, neomenthol $(0.2\sim0.3\%)$, thymol methyl ether $(0.4\sim0.5\%)$, menthol $(5.6\sim7.4\%)$, pulegone $(60.2\sim66.7\%)$. α -humulene $(0.4\sim1.0)$, germacrene D $(0.4\sim0.8\%)$ and bicyclogermacrene $(0.7\sim1.1\%)$.

The oil of M. arvensis type in Banseinuma was composed of limonene $(4.3 \sim 11.1\%)$, (Z)- β -ocimene $(0.5 \sim 1.2\%)$, (E)- β -ocimene $(0.6 \sim 1.4\%)$, 3-octyl acetate $(0.6 \sim 0.8\%)$, 3-octanol $(0.6 \sim 0.8\%)$, menthone (0.5%), (Z)-3-hexenyl 3-methyl butanoate $(0.8 \sim 0.9\%)$, linalool $(49.3 \sim 62.3\%)$, bornyl acetate (0.8%), β -caryophyllene $(3.1 \sim 4.0\%)$, menthol (0.0%), pulegone $(0.5 \sim 0.8\%)$, germacrene D $(8.1 \sim 11.1\%)$, bicyclogermacrene $(0.8 \sim 1.0\%)$, δ -cadinene $(0.8 \sim 0.9\%)$ and germacrene D-4-ol $(1.1 \sim 1.2\%)$. One of M. arvensis type in Harutoriko containing linalool (77.5%) as a main component in the oil, and menthone, menthol and pulegone were all of little content. Another one was constituted mainly of menthone $(27.2 \sim 44.8\%)$ and pulegone $(19.7 \sim 29.9\%)$, only linalool $(1.8 \sim 7.4\%)$. In addition, the oils of a M. arvensis in Kussharoko and its S_1 plant were comprised of menthone (46.6, 10.0%), pulegone (38.4, 77.0%) and linalool (0.1, 0.1%). These M. arvensis type could run to seed whole of them.

本論文を「野生ハッカの化学成分に関する研究」(第51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.

各種ハッカ属植物の精油成分の研究の一環⁽¹⁾ として、北海道の湿原に自生するハッカを探索してきた。これまでにヒメハッカ(Mentha japonica Makino)、M. arvensis(エゾハッカ、M. arvensis L. var. sachalinensis Kudo と推定されるもの⁽³⁾)およびヒメハッカとM. arvensisの種間雑種と推定される小型のアルベンシスタイプのハッカを見出した。今回、北海道東部の恋問海岸に自生するヒメハッカおよび晩成生花苗沼のヒメハッカ自生地付近で見出した前報⁽²⁾とは別種のアルベンシスタイプのハッカ、春採湖および屈斜路湖周辺に自生するアルベンシスタイプのハッカについて、前報⁽²⁾と同様、種の推定と精油成分について検討したので以下に論述する。

恋問海岸ヒメハッカ

2008年9月3日, 白糠郡白糠町恋問海岸のヒ メハッカ(恋問海岸ヒメハッカと仮称)の自生 地は、北限の厳しい環境下にあり、葉は厚く草 丈2~3cmで、地面へ視線を近づけないと見逃 すほどの極小状態で開花を迎えていた。道路際 へはみ出た一株を持ち帰り、瀬戸市と神戸市へ 移植栽培したところ、悲恋沼や晩成沼などのヒ メハッカと同様、真上には生育せず横に這うよ うにして15~20cmの草丈に生育した。開花初 期(瀬戸6月28日)と開花最盛期(神戸6月20 日) に地上部86g (KoitoiMj I) および162g (KoitoiMi II) を採取し、SD法により 0.21% お よび0.23%の収率で各精油を得た。同ヒメハッ カの主な成分組成は、Table 1に示したように limonene (1.2, 0.7%), menthone (10.9, 12.4 %), isomenthone (0.5, 0.5 %), linalool (0.4, 0.4%), menthyl acetate (0.5, 0.7%), neomenthol(0.3, 0.2%), β -caryophyllene(1.2,

2.6%), menthol (7.4, 5.6%), pulegone (60.2, 66.7%) および germacrene D (0.8, 0.4%) で あり互いに類似した。次いで、一部開花を含む 結実期(9月30日) および2番刈(11月30日) にそれぞれ地上部50g(KoitoiMjⅢ)および 20g (KoitoiMj IV) を採取し、0.24および0.13% の収率で得られた各精油の主な成分組成は, Table 1に示したようにlimonene (0.4, 0.3%), menthone (15.4, 14.1%), isomenthone (0.6, 0.7%), linalool (0.4, 0.5%), menthyl acetate (0.2, 16.8%), neomenthol (0.2, 3.3%), β -caryophyllene (1.0, 0.7%), menthol (4.3, 46.7%), pulegone (66.5, 0.8%) およびgermacrene D (0.3, 0.2%) であった。これよ り、pulegone含量が顕著に減少した反面、 menthoneを経由して、menthol、menthy acetate およびneomentholの各含量が際立って増加し た。恋問海岸ヒメハッカは、menthol系の成分 含量が多く,前報(2)の晩成沼ヒメハッカとよ く類似した。なお、百人浜および悲恋沼のヒメ ハッカのmenthol含量は0.3%以下と少ない $^{(1)}$ 。 北海道各地に自生するヒメハッカを移植栽培し て外部形態を観察した限りいずれも酷似する が、精油成分には2つの系統のあることが分っ た。

晩成沼アルベンシス

2007年9月2日,広尾郡大樹町晩成生花苗沼(晩成沼)のヒメハッカの群生地に小型で細葉のアルベンシスタイプのハッカ(晩成沼細葉アルベンシス)を見出したが,別の地点にもアルベンシスタイプのハッカ(晩成沼アルベンシスと仮称)が自生していることを確認した。晩成沼アルベンシスは前報^②の種間雑種の晩成沼細葉アルベンシスの外部形態と

 Table 1. Composition(%) of Oil Components of M. japonica in Koitoi and M. arvensis in Bansei, Hokkaido.

Peak No.	Component	KoitoiMj I	KoitoiMj II	KoitoiMj Ⅲ	KoitoiMj IV	BanMa I	BanMa II
1	2-Pentanone	+	-	_	_	_	_
2	3-Methyl-2-butanone	_	-	-	_	_	+
3	α-Pinene	0.32	0.15	0.17	0.24	0.46	0.20
4	?	+	+	_	0.25	_	_
5	3-Hexanone	0.01	0.01	0.01	0.09	0.01	0.01
6	Camphene	0.11	0.01	0.02	0.30	0.26	0.11
7	2-Hexanone	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02
8	2-Methyl-2-pentanol	_	_	_	_	-	_
9	β-Pinene	0.37	0.18	0.20	0.22	0.26	0.12
10	Sabinene	0.18	0.07	0.09	0.08	0.36	0.17
11	β-Myrcene	0.02	0.02	+	+	0.68	0.21
12	α-Terpinene	0.01	+	+	0.06	0.02	0.01
13	Limonene	1.18	0.73	0.35	0.29	11.1	4.34
14	1,8-Cineole	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.09
15	β-Phellandrene	+	0.04	+	+	+	+
16	(E)-2-Hexenal	_	_	_	_	0.02	0.05
17	(Z)-β-Ocimene	_	+	_	+	1.19	0.46
18	γ-Terpinene	+	0.02	+	0.07	0.06	0.03
19	(E)-\(\beta\)-Ocimene				- 0.10	1.39	0.55
20	3-Octanone	0.39	0.45	0.45	0.10	- 0.01	- 0.01
21	p-Cymene	0.08	0.04	0.02	0.25	0.01	0.01
22	Terpinolene	0.01	0.02	0.02	0.01	0.10	0.04
23	?	0.01	0.02	_	-		
24	3-Octyl acetate	+	0.09	_	0.32	0.79	0.59
25	1-Hexanol	+	+	+	+	_	_
26	1-Octen=3-yl acetate	+	0.02	_	-	-	_
27	(Z)-3-Hexen-1-ol	0.01	0.18	+	0.02	+	+
28	3-Octanol	0.38	0.54	0.43	1.10	0.60	0.81
29	Hexyl isopentanoate	-	-	_	-	0.01	+
30	(E)-2-Hexen-1-ol	0.01	0.01	_	0.02	_	_
31	?	0.01	+	_	_	_	
32	1-Octen=3-ol	0.10	0.01	0.03	0.06	0.02	0.03
33	Menthone	10.9	12.4	15.4	14.1	0.49	0.51
34	(Z)-Sabinene hydrate	0.04	0.05	0.05	+		- 0.01
35	(Z)-3-Hexenyl butanoate	_	_	_	_	0.34	0.31
36	(Z)-3-Hexenyl-2-methyl butanoate				_	0.06	0.09
37	Citronellal				+	0.01	0.02
38	Menthofuran	0.08	0.06	0.14		0.01	0.01
39 40	Isomenthone (Z)-2-Hexenyl-3-methyl butanoate	0.51	0.50	0.62	0.67	0.14 0.87	0.10
				_	_	+	0.81 +
41	(E)-2-Hexenyl-3-methyl butanoate \$\alpha\$-Bourbonene	+	+	+	0.06	0.02	0.03
43	β-Bourbonene	0.03	0.03	0.05	0.00	0.02	0.03
43	Neomenthyl acetate	+	0.03	0.03	0.07	- 0.22	- 0.22
45	Isopinocamphone	_	- 0.02	- 0.02	- 0.15	0.04	0.03
46	(E)-Sabinene hydrate	+	0.02	0.04	0.28	- 0.04	- 0.03
47	Linalool	0.38	0.02	0.04	0.45	49.3	62.3
48	Menthyl acetate	0.51	0.41	0.20	16.8	0.10	0.04
49	Isopulegone	0.26	0.03	0.58	1.53	-	
50	Bornyl acetate	+	0.10	-	_	0.81	0.75
51	Iso-isopulegone	0.42	0.46	0.67	0.20	0.10	0.08
52	β-Caryophyllene	2.64	1.20	0.97	0.72	3.97	3.13
53	Terpinen-4-ol	_	_	-	0.03	+	+
54	Neomenthol	0.30	0.16	0.18	3.32	_	
55	Thymol methyl ether	0.54	0.39	0.26	0.10	_	_
56	α-Gurjunene	-	-	-	-	0.04	0.05
57	Menthol	7.44	5.62	4.25	46.7	+	+
58	Pulegone	60.2	66.7	66.5	0.80	0.49	0.81
59	α-Humulene	1.04	0.41	0.39	0.19	0.34	0.27
60	Isomenthol	+	+	+	0.13	-	-
61	Terpinen-7-al	0.22	0.16	0.16	-	_	_
62	?	0.06	0.04	0.06	_	0.06	0.06
63	Lavandulol	_	_		-	_	_

名古屋学院大学論集

Peak No.	Component	KoitoiMj I	KoitoiMj II	KoitoiMj Ⅲ	KoitoiMj IV	BanMa I	BanMa II
64	Germacrene D	0.78	0.43	0.34	0.24	11.1	8.06
65	α-Terpineol	0.20	0.32	0.37	0.30	0.54	0.30
66	Borneo1	+	0.03	+	+	_	_
67	?	_	_	_	_	0.07	0.06
68	Piperitone	0.05	0.10	0.04	0.62	0.08	0.05
69	α-Amorphene	0.06	0.08	0.20	0.18	_	_
70	Bicyclogermacrene	1.10	0.65	0.98	0.31	0.96	0.79
71	δ-Cadinene	0.18	0.02	0.02	0.08	0.80	0.91
72	?	_	_	_	_	0.44	0.35
73	Citronellol	+	+	+	+	0.20	0.15
74	?	0.06	0.03	+	_	0.07	0.05
75	α-Muurolene	0.12	0.16	0.10	+	_	_
76	Nerol	+	0.06	+	+	_	_
77	?	0.10	0.02	0.06	+	_	_
78	Damacenone	0.05	0.08	0.04	0.02	+	_
79	Geraniol	+	+	+	+	+	+
80	(E)-Geranyl acetone	0.08	0.04	0.05	+	0.07	0.09
81	?	0.03	0.02	_	_	0.02	0.03
82	10-epi-Cubenol	_	_	_	_	0.10	0.10
83	8-Hydroxy-4-p-menthen-3-one	0.33	0.15	+		_	
84	?	_	_	_	_	_	_
85	Piperitenone	0.16	0.17	+	+	_	+
86	(Z)-Jasmone	+	+	_	_	0.02	0.04
87	?	_	_	-	_	0.17	0.26
88	Isocaryophyllene oxide	0.14	+	+	+	+	+
89	Caryophyllene oxide	0.44	0.06	0.37	0.05	0.03	0.05
90	?	_	_	_	_	0.02	0.02
91	?	_	_	_	_	0.07	0.08
92	Phenol	+	+	-	-	_	_
93	Humulene epoxide II	+	0.05	0.05	_	_	_
94	Germacrene D-4-ol	0.37	0.05	0.13	0.20	1.24	1.09
95	(E)-Nerolidol	0.43	0.16	0.09	0.07	0.08	0.14
96	?	_	0.03	_	_	0.02	+
97	Spathulenol	0.91	0.16	0.19	0.12	0.04	0.06
98	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	0.08	0.07	_	0.02	+	+
99	?	_	_	_	_	+	+
100	?	_	_	_	_	+	+
101	Hexyl phenyl acetate	_	_	_	_	+	+
102	τ-Cadinol	0.05	0.06	_	+	0.05	0.11
103	?	_	_	_	_	0.05	0.05
104	τ-Muurolol	0.04	0.02	-	+	0.06	0.07
105	δ-Cadinol		_	-	_	0.03	0.04
106	Thymol	0.02	0.03	_	+	_	_
107	Carvacrol	0.04	0.06	0.04	0.06	_	_
108	?	_	-	-	_	+	0.06
109	α-Cadinol	0.40	0.30	0.08	0.13	0.34	0.52
110	?	_	_	_		+	+
111	Caryophylla-4(14),8(15)dien-5-ol	0.06	0.04	0.02	+	0.02	0.03
112	Methyl jasmonate	0.06	0.07	0.03	+	_	
113	?	0.09	0.08	0.03	+	_	_
114	?	0.10	0.05	0.03	+	0.07	0.15
115	(E, Z)-Farnesol	-	-	-	_	+	+
116	(E, E)-Farnesol	0.09	0.03	0.11	0.12	0.10	0.17
117	?	0.03	0.07	0.03	0.13	0.33	0.39
118	Phyto1	0.17	0.62	0.48	0.21	1.44	0.43
119	Nonacosane(C ₂₉ H ₆₀)	0.05	0.03	0.05	_	_	_
120	Palmitic acid	0.18	0.39	0.66	1.13	1.76	1.33
	others	4.10	2.94	2.62	6.14	4.78	6.50

KoitoiMj I: culture Seto from Koitoikaigan, harvested date Jun. 28, '09, early bloom, materials 86g, yield oil 0.18g (0.21%); KoitoiMj II: culture Kobe from Koitoikaigan, Jun. 20, '09, full bloom, 162g, 0.37g(0.23%); KoitoiMj III: culture Seto from Banseinuma, Jun. 26, '08, early bloom, 70g, yield oil 0.13g(0.19%); BanMa II: culture Seto from BanMa II: culture Seto

は異なり、北海道アルベンシスのそれに類似し た。現地から一茎を持ち帰り、挿し芽して萌芽 生育させ、翌年開花前(2008年6月26日)、開 花期(7月13日)および2番刈の開花期(9月 6日) に地上部をそれぞれ70g (BanMa I), 150g (BanMaⅡ) および510g (BanMaⅢ) を 採取し、0.26、0.28および0.25%収率で各精油 を得た。晩成沼アルベンシス油の主な成分組成 はTable 1および2に示したように、limonene (11.1, 4.3, 13.6%), (Z)- β -ocimene (1.2, 0.5, 0.9%), (E)- β -ocimene (1.4, 0.6, 1.0%), 3-octyl acetate (0.8, 0.6, 1.1%), 3-octanol (0.6, 0.8, 0.9%), menthone (0.5, 0.5, 1.3%), (Z)-3-hexenyl 3-methyl butanoate (0.9, 0.8, 1.1%), linalool (49.3, 62.3, 62.7%), bornyl acetate (0.8, 0.8, 0.9%), β -caryophyllene (4.0, 3.1, 2.2%), menthol (+, +, 0.03%), pulegone (0.5, 0.8, 0.6 %), germacrene D(11.1, 3.1, 3.7%), bicyclogermacrene (1.0, 0.8, 0.4%), δ-cadinene (0.8, 0.9, 0.7%) および germacrene D-4-ol (1.2, 1.1, 0.3%) であった。 なお, 花の着生は少ないが, 種子を形成し発芽 率も良好であった。前報(2)の北海道アルベン シスの外部形態および精油成分と類似するが, linalool含量は低く, その高linalool系由来の自 殖株に相当すると考えられた。

春採湖アルベンシス

釧路市春採湖周辺にアルベンシスタイプのハッカ(春採湖アルベンシスと仮称)が自生することを確認した。2008年9月1日,湖の北側の自生地で開花期の地上部55g(HaruMa I)から0.27%収率で,また湖の南側の自生地で同様地上部110g(HaruMa II)から0.21%収率で各精油を得た。春採湖アルベンシス油の主な

成分組成はTable 2に示したように、limonene (0.4, 5.4%),menthone (29.2, 44.8%),isomenthone (0.7, 0.9%),linalool (7.4, 1.8%), β -caryophyllene (8.8, 6.4%),menthol (+, 0.03%),pulegone (29.9, 19.7%) および germacrene D (7.7, 3.8%) であった。

一方、湖の北側の別の自生地および南側の自 生地から各一茎を持ち帰り挿し芽して移植栽培 した。翌2009年6月28日、北側からの移植栽 培品(HaruMaⅢ)を開花期に地上部112gか ら0.21%収率で、また南側からの移植栽培品 105gから0.24%収率で各精油を得た。HaruMa Ⅲの精油成分組成はTable 2に示した。これら の主な成分組成は、limonene (3.0, 0.9%), menthone (0.03, 26.2%), isomenthone (+, 0.6%), linalool (77.5, 2.5%), β -caryophyllene (7.8, 0.1%), menthol (-, 0.1%), pulegone (0.3, 23.4%) および germacrene D(1.2, 0.1%) であっ た。いずれも種子を形成し外部形態も北海道ア ルベンシスに類似するが、現地採取品と移植栽 培品では精油成分に大きな差異が認められた。 すなわち、湖の南側と北側に自生するケモタイ プばかりでなく, 南側でも採取場所によってケ モタイプの存在が分った。したがって、湖の北 側に自生するlinalool系ハッカ(HaruMaⅢ) 由来の自殖株によるいくつかのケモタイプが湖 周辺に自生していると考えられた。

屈斜路湖アルベンシス

2008年9月2日,川上郡弟子屈町屈斜路湖周辺の砂地一帯にハッカ(屈斜路湖アルベンシスと仮称)が群生していた。開花期における同ハッカの外部形態は,晩成沼アルベンシスや春採湖アルベンシスよりも栽培ニホンハッカ (*M. arvensis* var. *piperascens*) に近似であっ

名古屋学院大学論集

Table 2. Composition(%) of Oil Components of M. arvensis in Bansei, Harutor and Kussharoko, Hokkaido

	Component	BanMa III	HaruMa I	HaruMa II	HaruMa Ⅲ	KussMa I	KussMa II
1	2-Pentanone				- 0.01		-
2	3-Methyl-2-butanone	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
3 4	α-Pinene	0.49	0.05	0.27	0.01	0.51	0.21
5	3-Hexanone	0.01	0.01	+	0.01	+	0.01
6	Camphene	0.25	-	0.01	+	0.01	+
7	2-Hexanone	0.03	0.03	0.01	0.01	+	+
8	2-Methyl-2-pentanol	-	+	_	_	_	_
9	β-Pinene	0.30	0.05	0.30	0.02	0.53	0.21
10	Sabinene	0.40	0.05	0.28	0.02	0.37	0.13
11	β-Myrcene	0.59	0.11	0.67	0.26	0.60	0.25
12	α-Terpinene	0.03	_	_	_	_	0.01
13	Limonene	13.5	0.43	5.43	2.95	2.18	2.85
14	1,8-Cineole	0.1	0.19	0.49	0.03	0.21	0.23
15	β -Phellandrene	0.01	0.02	_	+	_	_
16	(E)-2-Hexenal	0.15	+	-	0.05	0.02	0.03
17	(Z)-β-Ocimene	0.90	0.38	1.62	0.48	0.27	0.07
18	γ-Terpinene	0.12	_	+	0.01	_	+
19	(E)-β-Ocimene	1.01	0.65	2.54	0.83	0.37	0.14
20	3-Octanone	_	0.03	0.05	_	0.02	0.03
21	p-Cymene	0.02	_	0.02	_	0.03	0.01
22	Terpinolene	0.10	+	0.03	0.01	0.02	0.02
23	?	_	-		_	-	-
24	3-Octyl acetate		0.22	0.28	0.04	0.02	0.02
25	1-Hexanol	_	_	_	_	_	_
26	1-Octen=3-yl acetate		_	_	_	_	_
27	(Z)-3-Hexen-1-ol	0.16	0.02	0.02	0.01	+	0.12
28	3-Octanol	0.92	1.26	1.33	0.52	0.19	0.32
29	Hexyl isopentanoate	0.02	+	0.01	0.02	_	_
30	(E)-2-Hexen-1-ol	-		_	_	_	_
31	?		- 0.00		- 0.05		-
32	1-Octen=3-ol	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	+
33	Menthone	1.25	27.2	44.8	0.03	46.6	9.86
34	(Z)-Sabinene hydrate (Z)-3-Hexenyl butanoate	0.24	_	_	-	_	_
35 36	(Z)=3-Hexenyl=2-methyl butanoate	0.24	0.05	_	0.03	_	_
37	Citronellal	0.04	0.05	0.02	0.06	_	0.03
38	Menthofuran	0.04	0.03	0.02	0.00	0.12	0.03
39	Isomenthone	0.03	0.73	0.86	+	0.74	0.04
40	(Z)=3-Hexenyl=3-methyl butanoate	1.05	0.39	0.61	_	0.32	0.18
41	(E)-2-Hexenyl-3-methyl butanoate	+	0.02	0.02	0.68	+	-
42	α-Bourbonene	+	0.02	0.02	-	+	+
43	β-Bourbonene	0.14	0.37	0.21	+	0.14	0.03
44	?	_	_	_	_	_	_
45	Isopinocamphone	0.03	0.13	0.06	0.03	_	0.03
46	(E)-Sabinene hydrate	-	_	_	_	_	_
47	Linalool	62.7	7.42	1.77	77.5	0.09	0.10
48	Menthyl acetate	0.14	0.10	0.10	_	0.01	+
49	Isopulegone	+	0.10	_	_	0.23	0.61
50	Bornyl acetate	0.86	0.11		+		
51	Iso-isopulegone	0.09	0.27	0.18	_	0.27	0.37
52	β-Caryophyllene	2.18	8.76	6.44	7.75	0.57	0.22
53	Terpinen-4-ol	0.41	+	0.01	0.02	0.03	0.08
54	Neomenthol	-	_	_	_	_	_
55	Thymol methyl ether	_	_	_	-	-	_
56	α-Gurjunene	0.05	+	+	_	+	+
57	Menthol	0.03	+	0.03	_	+	+
58	Pulegone	0.64	29.9	19.7	0.32	38.4	77.0
59	α-Humulene	0.17	0.62	0.60	0.31	0.26	0.18
60	1-Nonen-3-ol	_	_	_	_	_	_
61	Terpinen-7-al	_	_	_	_	_	_
62	?	0.07	0.18	0.05	_	0.07	0.15
63	Lavandulol			_	_	0.03	0.19

北海道の湿原に自生する Mentha japonica と M. arvensis の精油成分

Peak No.	Component	BanseiMa III	HarutoMa I	HarutoMa II	HarutoMa Ⅲ	KusshaMa I	KusshaMa l
64	Germacrene D	3.72	7.67	3.78	1.22	1.52	0.76
65	α -Terpineol	0.68	0.10	0.15	0.05	0.20	0.33
66	Borneol	_	_	_	_	_	_
67	?	0.04	0.05	0.03	_	_	0.02
68	Piperitone	0.08	0.10	0.82	+	0.05	0.06
69	α-Amorphene	_	_	_	_	_	_
70	Bicyclogermacrene	0.38	2.89	1.02	0.96	0.29	0.11
71	δ-Cadinene	0.65	0.43	0.55	0.85	0.25	0.1
72	?	0.17	0.35	0.14	0.05	0.10	0.07
73	Citronellol	0.15	0.25	0.10	0.06	0.11	0.07
74	?	_	_	_	0.92	_	_
75	α-Muurolene	_	_	_	_	_	_
76	Nerol	_	_	_	_	_	-
77	?	_	_	_	_	_	_
78	Damacenone	+	0.01	0.01	_	+	+
79	Geraniol	_	+	-	0.06	_	+
80	(E)-Geranyl acetone	0.07	0.08	0.02	-	0.01	0.01
81	?	- 0.07	0.00	0.02	_	- 0.01	0.01
82	10-epi-Cubebol	0.06	0.01	0.03	0.06	_	_
	8-Hydroxy-4-p-menthen-3-one	- 0.06	- 0.07	- 0.03	- 0.06	_	_
84	o-rryuroxy 4-p-menunen=5-one		_	_	_		
	Piperitenone	+	_	_	_	0.13	0.01 +
		+	_	_	_		1
86	(Z)-Jasmone		_		_	0.20	0.01
87	?	0.09		_		0.02	0.01
88	Isocaryophyllene oxide	+	_	_	_	0.01	+
89	Caryophyllene oxide	0.03	-	_	-	0.09	0.02
90	?	0.12	_	_	_	_	_
91	?	0.09	-	_	-	-	_
92	Phenol	_	_	_	_	_	_
93	Humulene epoxide II	_	-	_	_	_	_
94	Germacrene D-4-ol	0.25	1.61	0.64	0.53	0.17	0.09
95	(E)-Nerolidol	0.06	0.28	0.11	_	0.02	0.02
96	?	+	0.18	0.05	_	0.13	+
97	Spathulenol	0.04	0.27	0.13	0.04	_	+
98	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	+	+	+	_	_	_
99	?	0.04	0.1	0.03	+	_	_
100	?	_	_	_	_	_	_
101	Hexyl phenyl acetate	_	_	_	+	_	_
102	τ-Cadinol	0.04	0.05	0.02	0.01	0.04	0.02
103	?	0.05	0.03	0.04	0.01	_	+
104	τ-Muurolol	0.06	0.05	0.03	0.02	0.02	0.05
105	δ-Cadinol	+	0.06	+	0.02	+	+
106	Thymol	_	_	_	_	_	_
107	Carvacrol	_	_	_	_	_	-
108	?	_	_	0.02	_	0.02	_
109	α-Cadinol	0.28	0.24	0.13	0.18	0.11	0.16
110	?	+	+	-	-	0.02	+
111	Caryophylla-4(14),8(15)dien-5-ol	+	0.08	0.02	+	+	+
	Methyl jasmonate	 	-	- 0.02		_	
113	?	_	_	_	_	_	_
113	?		_	_	_	_	_
					+	_	
115	(E, Z)-Farnesol	0.03	0.16	0.03		_	0.03
116	(E, E)-Farnesol	0.03	0.05	0.01	+		0.01
117	?	- 0.01	+	+	- 0.05	- 0.05	
118	Phytol	0.21	0.29	0.11	0.05	0.05	0.03
119	Nonacosane(C ₂₉ H ₆₀)	-	-	-	-	_	
120	Palmitic acid	0.05	0.36	0.04	0.03	_	0.05
	others	3.05	4.15	2.97	2.77	3.17	3.92

BanMa III: culture Seto from BanMa II, Sep. 6, '08, second bloom, materials 510g, yield oil 1.30g(0.25%); HarMa II: native Harutoriko, Sep. 1, '08, full bloom, 55g, 0.15g(0.27%); HarMa II: native Harutoriko, Sep. 1, '08, full bloom, 110g, 0.23g(0.21%); HarMa III: culture Seto from Harutoriko, Jun. 28, '09, full bloom, 112g, 0.23g(0.21%); KusMa II: native Kussharoko, Sep. 2, '08, full bloom, 200g, 0.4g(0.20%); KusMa II: S1 plant Kobe from Kussharoko, Jun. 20, '09, full bloom, 151g, 0.68g(0.45%). GC: BD-Wax, 30m, 70 \sim 200° (2°C /min), HP5890: HP5970. +: less than 0.01%, -: undetected.

た。その地上部200g(KussMa I)を採取し、0.20%収率で精油を得た。また、当地の一株を移植栽培したものは枯死したが、その自殖株を開花期の2009年7月11日、地上部100g(KussMa II)から0.23%収率で得た精油は、Table 2に示したように、limonene(2.2、3.1%)、menthone(46.6、9.9%)、linalool(0.1、0.1%)、 β -caryophyllene(0.6、0.2%)、menthol(+, -)、pulegone(38.4、77.0%)およびgermacrene D(1.5、0.8%)であった。1929年、篠崎ら⁽⁴⁾が北海道草ハッカとして報告したものとよく類似した。1985年、北海道農業試験場より同ハッカを譲り受け、その精油の分析結果ともよく一致した⁽⁵⁾。

要 約

- (1) 北海道恋問海岸にヒメハッカ (*Mentha japonica*) の自生地を確認した。その精油 は pulegone, menthone および mentholを 主要成分とすることが認められた。
- (2) 晩成沼にヒメハッカとその種間雑種(M. japonica×M. arvensis)の自生地周辺に、 一方の親に相当するlinalool系のアルベンシスが生息していることを見出した。
- (3) 春採湖周辺にlinalool系のアルベンシスと、その自殖株と考えられるpulegone/menthone系などのケモタイプが自生していることが認められた。
- (4) 屈斜路湖周辺にアルベンシスの群生地を確認した。このアルベンシスは、当地域固有のものではなく、栽培ニホンハッカに由来すると考えられるpulegone/menthone系のハッカであった。
- (5) 北海道の湿原には本土のヒメハッカより小型で小葉のヒメハッカとlinalool系アルベ

ンシス (*M. arvensis* var. *sachalinensis*) とその自殖株、ヒメハッカとアルベンシスとの種間雑種および栽培ニホンハッカ (*M. arvensis* var. *piperascens*) に由来する低メントール系が分布していることが分かった。

付 記

前報(2)で、太古においては悲恋沼や晩成沼などの地域 にも、ヒメハッカと共に北海道アルベンシスのような高 linalool系*M. arvensis* が自生していたが、*M. arvensis* よ りヒメハッカとの交雑種のほうが環境に強いので生き 残り、原種は衰退していったと推察した。晩成沼ではヒ メハツカおよびヒメハツカとアルベンシスとの種間雑 種と、今回原種由来の自殖株が自生していることが分っ た。前報²⁾のクナシベツ湿原ではヒメハッカの自生は確 認されず、北海道アルベンシスのみから成り、linalool 系ハッカとして種を維持していた。ところが、同アルベ ンシス系のみの春採湖ではlinalool系ハッカとその自殖 株の形で存在していることを確認した。また、屈斜路湖 ではアルベンシスの大群落地となっていたが、当地固有 の北海道アルベンシス系ではなく、栽培ニホンハッカに 由来するpulegone/menthone 系北海道クサハッカであ ることを推定した。なお、屈斜路湖アルベンシスも春採 湖アルベンシスのようにケモタイプの存在が示唆される が、湖周辺の数ヶ所から採取したものと、別の自殖株(1 個体)の精油を検索した限りではケモタイプは確認でき なかった。

最後に、春採湖周辺に自生するハッカの調査にご協力いただいた釧路湿原自然ガイド齋藤潔氏に深謝いたします。本研究の一部は、2009年11月7日、日本化学会共催、第53回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会(奈良先端科学技術大学院大学)で発表した。

October 30, 2009.

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);43(2), 15-22 (2007);44(2), 1-6 (2008); 45(2), 1-8 (2009);名古屋学院大学研究年報, 21, 1-8 (2008).
- (2) 梅本和泰,藤田眞一: TEAC 講演要旨集, **51**, 64-66 (2007); **52**, 78-80 (2008).
- (3) 菅原繁蔵:樺太植物誌, N, 1975, p. 1612.
- (4) 篠崎英之介, 長沢徹:大工試報, **10**, 1-102 (1929); 工化, **32**, 577-582 (1929).
- (5) 梅本和泰:名古屋学院大学論集(人文・自然), 23, 7-36 (1987).