ノート

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol. 67, No. 2, pp. 145~147, 1993]

ヒメハッカ (*Mentha japonica*
Makino) の自殖株の精油

梅 本 和 泰

(名古屋学院大学化学教室)

平成 4 年 10 月 8 日 受理

Essential Oil of Self-Pollinated Plants of
Mentha japonica Makino Containing
Menthone and Pulegone
(Chemical Constituents of Wild
Mints, part¹ XVIII)

Kazuyasu UMEMOTO

Laboratory of Chemistry, Nagoya Gakuin
University, Kamishinano-cho,
Seto, 480-12

We studied the chemotypes of S_1 plants derived from the self-pollination of *Mentha japonica* Makino, which contains [menthone and pulegone as major components. Sixty-three plants were harvested when blooming and treated by steam distillation to yield essential oil. The components in the oil were detected by GC-MS and the amount of each component was expressed as a percentage of the total, in terms of the areas of the peak. Calculation was by a Chromatoprocessor combined with GC. These S_1 plants could be grouped into three chemotypes on the basis of the parent chemotype. Eighteen of the S_1 plants were similar to the parent; 38.2~61.1% of the oil was menthone, and 20.3~40.7% was pulegone. Another chemotype was shown by 26 of the S_1 plants; 60.1~68.4% of the oil was menthone, and 10.5~20.0% was pulegone. The third chemotype was that of the remaining 19 S_1 plants, with 70.3~78.2% of the oil being menthone and 2.5~9.2% being pulegone. Oil of the parent and all S_1 plants contained 1.6~2.8% borneol plus bornyl acetate. There were two kinds of plants, including the parent: those with 0.8~2.1% menthol plus menthyl acetate, and those with 0.1% or less. (Received October 8, 1992)

本文を「野生ハッカの化学成分に関する研究」(第 18 報)とする。前報は文献 (1)。

ヒメハッカ (*Mentha japonica* Makino) は、わが国固有の *Mentha* 属植物の 1 つである。かつてはヒメハッカが各地に自生していた記録があるが、近年見出されたという報告はない。ヒメハッカの精油成分は、limonene の含量が 1% 以下であることを除けば、ニホンハッカ (*Mentha arvensis* L. var. *piperascens* Mal.) の変種、pulegone-menthone 系⁽²⁾によく類似している。またヒメハッカの成分変種については、pulegone-menthone 系⁽³⁻⁵⁾と pulegone-menthone-menthol 系⁽⁶⁾の 2 タイプがすでに報告されている。

今回、育種している pulegone-menthone 系のヒメハッカ種子から、自花受粉により発芽した自殖株 S_1 の 63 個体の精油成分を検討した結果、若干の知見が得られたので報告する。

ニホンハッカには、多くの成分変種があり、著者らも piperitenone oxide-piperitone oxide 系ニホンハッカの S_1 から、limonene-piperitenone oxide-piperitone oxide 系と、pulegone-menthol 系を分離した。このように、成分変種が多い種は、その自殖株にも成分変種の出現する確率が高いことが認められた^(1,7)。一方、ヒメハッカは成分変種が少ないので、その自殖株にも変種の出現する確率が低いことが予想される。

1989 年 3 月、pulegone-menthone 系のヒメハッカの種子から発芽した幼苗を、直径 25 cm 素焼鉢へ移植し、育成したうちの 63 個体が、翌年 8~9 月にかけて開花した。各個体の植物形態は、親のそれと同一であった。開花期に各個体の地上部 45~95 g を採取し、水蒸気蒸留によって精油を 0.16~0.22% 収率で得た。親のヒメハッカ、自殖試料の一部 S_1 -5, S_1 -16 および S_1 -30 の精油の性状を Table I に示した。

次に、GC-MS 法 (Hitachi M-80 A, 20 eV) から精油中の成分を同定した。また、成分組成 (%) は、ガスクロマトグラムのピーク面積比 (Chromatoprocessor 833 A, Hitachi 163 GC, Thermon 600 T, 0.3 mm×40 m, 70~210°C (2°C/min)) から算出した。各精油の成分は、親のそれと比較検討した。Table II に親のヒメハッカ、 S_1 -5, S_1 -16 および S_1 -30 の各精油成分と組成を示した。Table III に自殖試料 S_1 -1~63 について、各精油中の主要成分の割合から 3 系統に分けた。すなわち、親と同じ pulegone-menthone 系 (Chemotype 1) が 18 個体、menthone を主成分とし、pulegone 含量が 10.5~20.0% のもの (Chemotype 2) が 26 個体、さらに、

Table I. Properties of Essential Oil of *M. japonica* and Its S₁ Plants

	Fresh material	Yield of oil	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D$
<i>M. japonica</i>	1250(g)	2.31 g (0.18%)	1.4602	0.8986	- 5.4°
S ₁ -5 plant	75(g)	145 mg(0.19%)	1.4558	—	-11.5°
S ₁ -16 plant	85(g)	168 mg(0.20%)	1.4530	—	-18.4°
S ₁ -30 plant	90(g)	185 mg(0.21%)	1.4620	—	- 3.5°

Table II. Composition of Oils of *Mentha japonica* and Its S₁ Plants

No.	Compounds	<i>M. japonica</i>	S ₁ -5	S ₁ -16	S ₁ -30
2	α -Pinene	1.6(%)	0.7(%)	1.3(%)	1.5(%)
5	Camphene	0.3	0.2	0.3	0.3
7	β -Pinene	1.5	0.6	1.0	1.5
8	Sabinene	0.4	0.1	0.2	0.5
9	β -Myrcene	0.2	tr.	0.1	0.1
12	Limonene	0.5	0.4	0.5	0.4
13	1,8-Cineole	0.1	tr.	tr.	0.1
16	3-Octanone	0.2	0.2	0.2	0.3
18	<i>p</i> -Cymene	0.2	tr.	0.1	0.2
22	? m/z 43 (100%), 101, 143	0.6	0.2	0.6	0.7
24	1-Octen-3-yl-acetate	0.1	tr.	tr.	0.1
25	3-Octanol	0.5	0.3	0.4	0.4
28	1-Octen-3-ol	tr.	tr.	tr.	tr.
31	Menthone	44.0	57.3	72.6	39.9
32	Linalool	tr.	tr.	tr.	tr.
34	Isomenthone	0.6	1.0	0.7	0.8
43	Menthyl acetate	0.6	tr.	0.7	0.7
47	Bornyl acetate	1.7	1.8	1.7	1.6
51	β -Caryophyllene	4.0	4.1	4.6	3.3
55	Menthol	0.8	tr.	0.5	0.7
56	Pulegone	28.6	18.1	2.5	32.6
62	α -Humulene	1.0	1.2	1.1	0.9
64	α -Terpineol	tr.	0.2	0.1	tr.
65	Borneol	0.4	0.8	0.6	0.3
72	Germacrene D	0.4	0.1	0.2	0.3
73	Piperitone	0.4	0.4	0.6	0.3
75	α -Farnesene	0.6	0.8	0.6	0.5
89	Geranyl acetone	0.2	0.3	0.3	0.2
93	? m/z 43, 97, 135, 153 (100%)	0.5	0.6	0.7	0.6
98	Piperitenone	0.1	0.1	0.1	0.1
108	Caryophyllene oxide	1.7	1.9	2.0	2.5
115	? m/z 43, 82, 109 (100%), 138	0.6	0.7	0.6	0.7
124	2-Heptadecanone	0.2	0.3	0.2	0.3
128	Thymol	0.1	tr.	tr.	0.1
141	? m/z 69 (100%), 123, 177, 202	0.3	0.3	0.4	0.3
148	? m/z 43, 69 (100%), 135, 204	0.3	0.5	0.6	0.4
164	? m/z 57 (100%), 95	0.4	0.4	0.5	0.5
168	Phytol	1.8	0.8	1.0	1.9
	Others	4.5	5.6	4.0	4.4

Mentha japonica and its S₁ plants were harvested at blooming time (September 3, 1990) and were distilled with steam to yield each oil. Compounds in the oil were detected by means of GC-MS method, which was measured at 20eV using Hitachi M-80 A. Peak area percentage of compounds was calculated by Chromatoprocessor 833-A combined with Hitachi 163-GC using Thermon 600T (SCOT), 0.3 mm $\times$ 40m glass capillary column at 70~210°C (2°C/min). tr.: less than 0.1%.

Table III. Three Chemotypes Grouped from Contents of 63 S₁

	S ₁₈	Menthone (%)	Pulegone (%)
Chemotype 1	18	38.2~61.1	20.3~40.7
Chemotype 2	26	60.1~68.4	10.5~20.0
Chemotype 3	19	70.3~78.2	2.5~9.2

menthone 含量の高い系統 (pulegone 含量が 9.2% 以下, Chemotype 3) が 19 個体それぞれあった。

1991 年, menthone 主成分 (Chemotype 3) の各 S₁ について, 開花前から開花初期に採取した油分は, pulegone の含量が 18~30% であった。また, Chemotype 1 の各 S₁ について, 開花衰退期の採油分は, いずれも pulegone 含量が数%に減少し, menthone 含量が 70% 以上になった。このように, 時期的に pulegone から menthone へ比較的容易に推移することがわかった。したがって, ヒメハッカの親および各 S₁ は, 開花前では pulegone と menthone を主成分とし, 開花期には, pulegone から menthone へ一部分推移するものから, 大部分推移するものとの個体差であると考えられる。しかし最終的には, pulegone-menthone 系ニホンハッカ (北海道クサハッカ)⁽²⁾ と同様に, いずれも menthone 主成分になるが, menthol までは推移しなかった。

精油中の少量成分として, borneol と bornyl acetate がヒメハッカおよびその S₁ に共通して数%含有することがわかった。しかし, 既報^[3-6]のヒメハッカの精油には, borneol 関連化合物が検出されていないので, これらの化合物を含む系統と, 含まない系統があることも考えられる。一方, menthol と menthyl acetate は数%含むものと, ほとんど含まないものとがあり, Chemotype

1, 2, 3 のいずれにも, このような傾向が認められた。藤田らが報告した, menthone から menthol まで推移する, pulegone-menthone-menthol 系⁽⁶⁾の出現を期待したが得られなかった。今回の自殖株の試験から, ヒメハッカは, 主要成分を基準にして成分系を考察した場合, 成分変種の形成しがたい種であるといえる。これはヒメハッカの安定な遺伝子によるものであろう。なお, 少量成分の menthol および borneol 両関連化合物の含量の比較から, 成分系を考察する余地があるように考えられる。

最後に本文をまとめるにあたり, ヒメハッカの分布および分類について飯田女子短期大学清水純夫博士にご教示いただいた。また, ヒメハッカの各 S₁ の精油成分の GC および GC-MS 分析は, 長岡香料(株)大阪研究所古川 靖博士ならびに仁井皓迪博士にご協力いただいた。これらの方々に厚くお礼申し上げます。

- (1) 梅本和泰, 恒屋知之: 農化, 65, 1647—1650 (1991).
- (2) 梅本和泰: 名古屋学院大学論集 (人文・自然), 23, 7—36 (1987).
- (3) S. Shimizu, N. Ikeda, and H. Ueda: *Perfum. Essent. Oil Rec.*, 51, 657—660 (1960); 清水純夫, 池田長守, 上田博夫, 星野和美: 香料, 67, 17—22 (1962).
- (4) 中山孟郎, 松山正行: 香料, 72, 25—28 (1963).
- (5) S. Fujita and Y. Fujita: *Agric. Biol. Chem.*, 34, 1511—1515 (1970).
- (6) 藤田真一, 中野敏子, 藤田安二: 農化, 51, 405—408 (1977).
- (7) 梅本和泰, 恒屋知之: TEAC 講演要旨, 34, 166—167 (1990); 梅本和泰, 恒屋知之: 農化, 64, 1467—1469 (1990).