

資料

はっか油について

多田一郎

第1回輸入公表(通商産業告示第170号),昭和41,4,30)の第1,自由化されていない品目によれば,「33・01・1-(3)はっか油(ミツチヤム種のものを除く)およびはっか取おろし油」があげられている。そこではっか油のうちミツチヤム種のものを鑑別する必要があり,集めた資料を記述してみたい。

世界市場のはっか油,すなわち Peppermint oil を基源植物から2つのグループに大別することができる。まず第1のグループは *Mentha piperita* Hudson からえられるもので,アメリカ,ブルガリア,フランス,ハンガリア,イタリア,イギリス,ルーマニア,ポーランド,およびソ連などのはっか油がこれに属する。最近の報告によれば *M.piperita* は種間雑種(*M.aquaticum* L. x *M.virides* L.)である。

世界の *M.piperita* はすべて Mitcham¹⁾附近に栽培されていたものから拡がったものである。そこで *M.piperita* から得られる精油がミツチヤム油とよばれるようになった。Camus¹⁾によれば, *M.piperita* には2つの品種があつて, *forma. rubescens* Camus と *forma. pallescens* Camus に分けられている。前者を black mint, 後者を white mint と称し, 英国では古くから前者を栽培していたところから, 英国産の peppermint oil を特に

black mitcham oil と称している。第2のグループは *Mentha arversis* L. から得られるものであつて, これには2つの变種がある。var. *piperascens* MAL. は日本, 台湾, ブラジルで栽培され, var. *glabrata* Holmes は中国で栽培されている。

Poucher²⁾ は2つのグループを一括して peppermint oil として記載している。Guenther³⁾ は第1のグループのみを単に peppermint oil とし, 日本産を特に Japanese peppermint oil とし別項で取扱っている。Arctander⁴⁾ は第1のグループを True peppermint oil とし, 第2のグループを *Mentha arvensis* oil として違った項に記載し, U.S.A. ではこれを mint oil または Cornmint oil といっているが, 他の国国では単に peppermint oil と呼んでいる。しかし, この名称は definitely Wrong であり, misleading であると記している。

表1はミツチヤム種はっか油およびその他のはっか油の輸入数量である。1年間に 150 トンのミツチヤム種はっか油と 245 トンのその他のはっか油が日本に輸入されている。台湾, ブラジルのものは明らかに *Mentha arvensis* に基因するものである。タイのものも

1) A. and E.G. Camus; Bulletin of Roure - Bertrand Fils, 3(1911).

* 1. England の一地方の名前

2) W.A. Poucher; "Perfumes Cosmetics and Soap" Vol.1, 6th ed, p.329, (1959).

3) E. Guenther; "The Essential Oil" Vol.3, p.586, (1949).

4) S. Arctander; "Perfume and Flavor Materials of Natural Origin" column 412, (1960)

表1 はつか油の輸入量

A Peppermint(*Mentha arvensis*)oil

| | 1965 | | | 1966 | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 数量 kg | 金額千円 | 平均単価 | 数量 kg | 金額千円 | 平均単価 |
| 台 湾 | 51,798 | 137,103 | 2,646.9 | 21,940 | 63,163 | 2,878.2 |
| ホ ン コ ン | 92,380 | 205,323 | 2,222.6 | 131,439 | 441,808 | 3,361.3 |
| タ イ | — | — | — | 1,060 | 3,040 | 2,867.2 |
| 英 国 | 280 | 1,728 | 6,171.4 | 30 | 258 | 8,600.0 |
| フ ラ ン ス | — | — | — | 1,095 | 5,484 | 5,008.2 |
| 米 国 | 1,436 | 8,716 | 6,069.6 | — | — | — |
| ブ ラ ジ ル | 64,145 | 151,023 | 2,354.4 | 89,328 | 315,411 | 3,530.9 |
| 計 | 210,039 | 503,893 | | 245,142 | 830,536 | |

B Peppermint(*Mentha piperita*)oil, Mitcham Type

| | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 英 国 | 1,690 | 5,470 | 3,236.7 | 5,372 | 15,499 | 2,885.1 |
| オ ラ ン ダ | 3,100 | 6,676 | 2,153.5 | 1,150 | 3,259 | 2,833.9 |
| フ ラ ン ス | 36,976 | 177,409 | 4,797.9 | 36,201 | 186,051 | 5,139.4 |
| ブ ル ガ リ ア | — | — | — | 2,100 | 10,584 | 5,040.0 |
| 米 国 | 91,569 | 408,965 | 4,466.2 | 105,888 | 504,324 | 4,762.8 |
| 計 | 133,335 | 598,520 | | 150,711 | 719,717 | |

(大蔵省編品別国別輸入統計表より)

Mentha arvensis のいずれかの変種によるものであろう。香港市場には中国、台湾、ブラジルまたは日本産のものもあると思われる。しかし、イギリス、フランスやアメリカ合衆国から輸入されるミツチヤム種以外のはつか油とはどんなものであろうか。またどこか違った国の産出物なのだろうか。これらの国国ではメントール採取用のはつかは栽培されていないようである。また、これらの国から輸入されるはつか油は高価であって、これからメントールを採取しては採算があわないはずである。自由化のミツチヤム種はつか油を非自由化品目のはつか油として割当をうけてまで輸入する必要があるだろうか。また、特殊な用途でもあるのであろうか。*Mentha arvensis* と *Mentha piperita* の 2 つのグループのはつか油の物理恒数や組成については Gildemeister と Hoffmann⁵⁾ また

Guenther³⁾の著書に詳しく記述されている。最近、多くの人によって機器分析が行われているが、Farnow⁶⁾らはガスクロマトグラフィーと赤外線吸収スペクトルから 2 つのグループの違いを論じ、さらに各地のはつか油の組成成分の定量をおこなっている。表 2 に各地産出のはつか油の組成を示す。

1947 年にすでに Schmidt⁷⁾はミツチヤム種はつか油と比較して、日本はつか油がメントフランとジヤスモンを含まないことを報告している。Smith ら⁸⁾は SAIB (Sucrose acetate isobutyrate) を充填剤として、メントンとメントフランをガスクロマトグラフィーで分離している。これによれば、ミツチヤム種はつか油にはシネオール、メントフラン、メンチルエステルの含量が高く、日本はつか油ではリモネン、ピペリトン、オクタノール - 3 の含量が高く、かつメント

5) Gildemeister,Hoffmann ; " Die Aetherischen ole " 3rd.ed , Vol.3,p791 .

6) H.Farnow,F.Poroch ; Dragoco Report,7.163(1962).

7) H.Schmidt ; Ber,80 . 538(1947).

8) M.Smith,L.Levi ; J.Agr.Food. Chem.,9,230(1961).

表2 産地別のはっか油組成長(%)

| | Mentha piperita | | | | Mentha arvensis | | |
|----------------------------|-----------------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|
| | Amer. | Bulg. | French | Hung. | Japan | china | Brazil |
| β -pinene | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 1 | Tr. | Tr. |
| α -pinene | 1.5 | 2 | 1.5 | 1 | 3 | Tr. | 1.5 |
| limonene | little | little | little | little | 8 | 1.5 | 5 |
| cineol | 6.5 | 6 | 7.5 | 4.5 | little | little | little |
| ethyl-amyl-camphor | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 5 | 0.5 | 0.5 |
| sabinene hydrate | 1 | 0.5 | 2 | 1 | — | — | — |
| menthone + menthofuran | 26 | 28 | 25 | 24 | 27 | 25 | 35 |
| (menthofuran) | (6) | (4) | (7) | (2) | — | — | — |
| isomenthone | little | 5 | little | 7 | little | 6 | 10 |
| isopulegol | — | — | — | — | 1 | 1 | 2 |
| neomenthol + neoisopulegol | 3 | 4 | 4 | 3.5 | 5 | 2 | 3 |
| menthol + neoisomenthol | 48 | 41 | 48 | 49 | 39 | 53 | 38 |
| menthyl acetate | 9 | 7 | 9 | 7.5 | 2 | 7 | 4 |
| + isomenthol | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 | 2 | 1.5 |
| Piperiton | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 5 | 4 | 1.5 |

Quantities of some typical constituents of peppermint oil

ascertained by Gas chromatography⁶⁾

フランは含まれていない。そこで米国薬局方では日本はっか油を鑑別するために, Fluckiger⁹⁾の反応を採用している。メントフランは 1929 年に Carles¹⁰⁾によってイタリヤ産ミツチヤム種はっか油から発見され, 1934 年に Wienhaus と Dewein¹¹⁾によって構造が決定されたものである。その後, 各国のミツチヤム種はっか油についても確認されたが, 日本はっか油から検出されなかつたので, メントフランを含有していないことが *Mentha arvensis* から得られる油の特徴であるとさえいわれた。メントフランはミツチヤムはっかの花芽に多く含まれていることは Bedoukian¹²⁾によって報告されているが, 日本で栽培されたミツチヤム種はっかについても, 松川, 中山¹³⁾によって同様な

結果がえられている。もともと, ミツチヤム種はっかは開花期に収穫されるものであり, 日本種は開花期よりはるかに遅れて収穫される。波多野, 金子¹⁴⁾は開花期であれば, *Mentha arvensis* でも 0.03% のメントフランを含むことを報告している。波多野, 金子¹⁴⁾は 4% トリクロロ酢酸 - クロロホルム溶液でメントフランを呈色させて, 504m μ の吸光度を測定して定量している。最近, 手塚, 神谷, 清水¹⁵⁾は 0.5% バニリン - 濃硝酸で呈色させて, 505m μ の吸光度を測定する定量法を報告している。Fluckiger⁹⁾の反応もメントフランの酸化生成物の呈色である。筆者の実験によれば, 市販の日本産(北海道と岡山産)はっか白油は Fluckiger の反応は全く認められなかった。ブラ

9) F.A.Fluckiger ; Pharm.J.,3, No.1,682 (1871).

10) H.Carles ; Perfumerie Moderne,22 ; 615 (1929).

11) H.Wienhaus,H.Dewein ; Angew Chem.,47,415 (1934) .

12) Badoukian ; J.Am.chem.Soc.,70,621(1948) .

13) 松川正行, 中山孟郎 ; 香料, 84,41 (1966) .

14) 波多野秀穎, 金子雄三 ; 香料, 39,32 (1956) .

15) 手塚七五郎, 神山潔, 清水純夫 ; 香料, 81,17 (1966) .

ジル産はっか油の白油^{*2}は黄色を呈するが陰性と認められる。台湾産はっか油の白油ではミツチャム種と比較すれば時間を要するが、明らかに呈色する。再び Arctander⁴⁾を引用すれば、peppermint oil^{*3}の最も一般的な偽和物は第2のグループのはっか白油であって、この場合の確認は非常に困難である。また Fluckiger の反応を陽性にするため、第2のグループのはっか白油に peppermint oil^{*3}が加えられることが記されている。これらの事実からミツチャム種はっか油の鑑別に Fluckiger の反応のみでは十分でない。

Mentha arvensis の取りおろし油はメントール含量の高い(71%以上)ことが特徴である。従って、その赤外吸収スペクトルは図1に示すようにメントールの

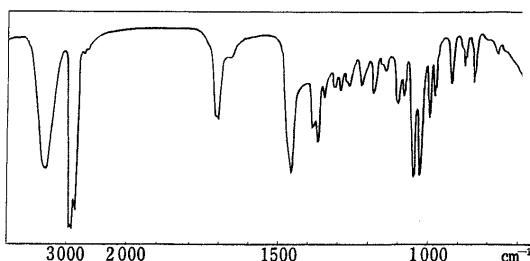


図1 ブラジル産取りおろし油の赤外吸収スペクトル

吸収にメントンの吸収が重なったものとして示される。この取りおろし油からメントールを50%量を脱脳すると、あとに、メントール分42%前後の脱脳油がえられる。一方、ミツチャム種はっか油ではメントール33~48%含んでいるから、メントール含量についての差異は認められなくなる。ミツチャム種はっか油と鑑別について問題となるのはこの脱脳油である。脱脳油には赤油と白油があつて、日本薬局方に収載されているのは白油である。ミツチャム種はっか油(アメリカ産)の赤外吸

収スペクトルを三輪¹⁶⁾も記録しているが、フランス産ミツチャム種はっか油、ブラジル産はっか白油、台湾はっか白油および北海道産はっか白油の赤外吸収スペクトルを図2に示す。1245 cm⁻¹の吸収は1740 cm⁻¹

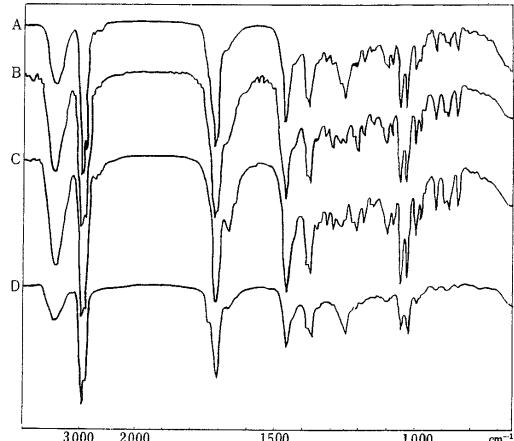


図2 はっか油の赤外吸収スペクトル

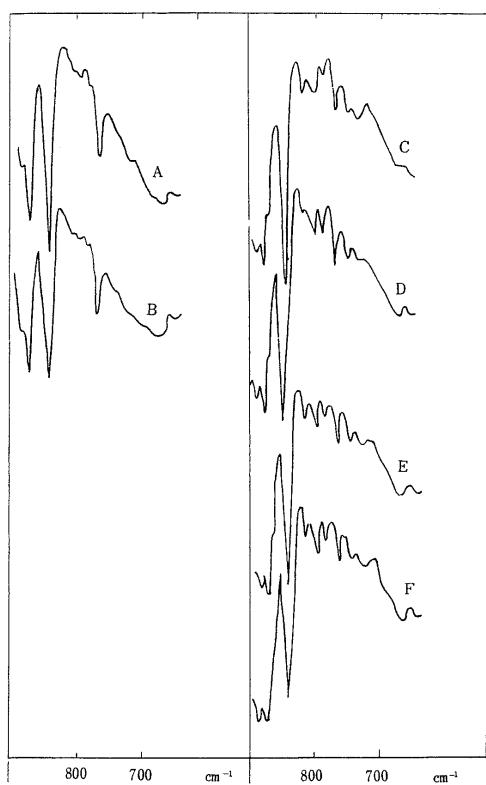
- A = フランス産ミツチャム油
- B = ブラジル産はっか白油
- C = 台湾産はっか白油
- D = 北海道産はっか白油

の小さい吸収と対応してエステルの吸収であり、これによって2つのグループの区別点とすることは出来ない。Farnowら⁶⁾によれば、ミツチャム種はっか油にはメントフランに起因する762および730 cm⁻¹の吸収があり、また *Mentha arvensis* よりえられるものは 1660 cm⁻¹に吸収があると述べられている。台湾産はっか白油では 1660 cm⁻¹の吸収は顕著であるが、他のものでは不明瞭である。図3に 900 cm⁻¹から 650 cm⁻¹の領域のスペクトルを示す。取りおろし油ではいずれもメントールによる 770 cm⁻¹の吸収が1本見られるのみであつて、脱脳油と全く異り、特徴的である。762 および 730 cm⁻¹の吸収ではミツチャム種はっか油とその他のはっか白油とを区別することは出来ない。

*2 ブラジル産はっか油を本邦で脱脳してえられた白油。

*3 第1グループのミツチャム種はっか油

16) 三輪三郎；税關分析月報, 13, 42(1965), 關稅中央分析所報, 1, 51 (1965).

図3 はっか油の900~650cm⁻¹領域における吸収スペクトル

A = ブラジル産取りおろし油 D = 台湾産はっか白油
 B = 台湾産取りおろし油 E = ブラジル産はっか白油
 C = フランス産ミツチヤム油 F = 北海道
岡山産はっか白油

ブラジル産、台湾産および岡山産取りおろし油のガスクロマトグラフを図4に示す。多量のメントールと少量のメントンが顕著であり、その他8種ほどの微量成分が認められる。図4の右側にブラジル産と台湾産はっか白油のガスクロマトグラフを示すが、これは図5の左側の北海道産および岡山産はっか白油と大差なく、リモネンとオクタノール-3のピークが顕著であり、図5の右側に示されるアメリカ産およびフランス産ミツチヤム種はっか油はリモネンおよびオクタノール-3はほとんど認められず、シネオールが顕著である。

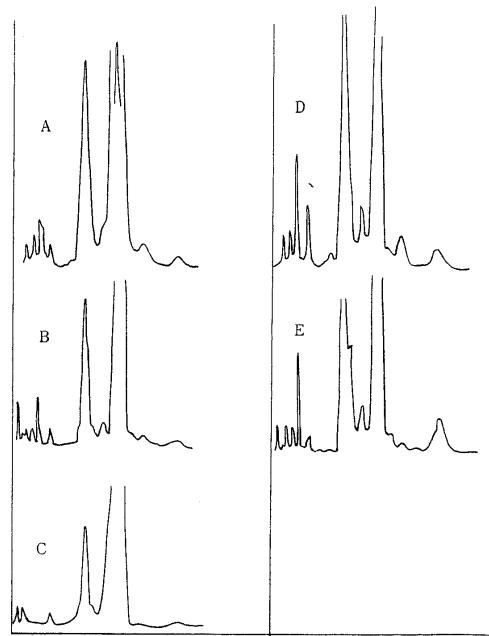


図4 はっか油のガスクロマトグラフ

A = ブラジル産取りおろし油 D = ブラジル産はっか白油
 B = 台湾産取りおろし油 E = 台湾産はっか白油
 C = 岡山産取りおろし油

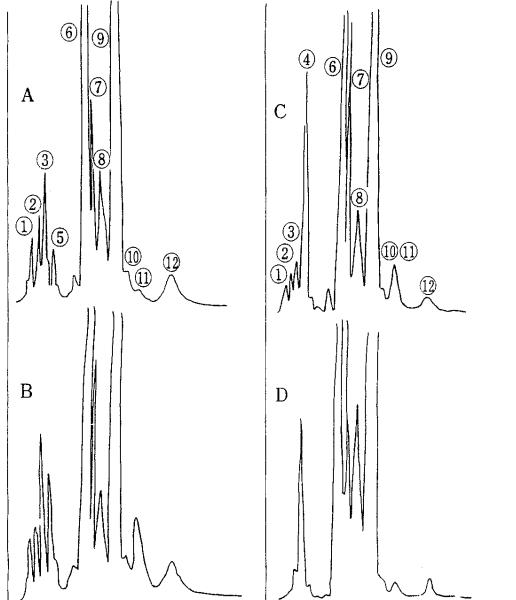


図5 はっか油のガスクロマトグラフ

A = 北海道はっか白油 C = アメリカ産ミツチヤム油
 B = 岡山産はっか白油 D = フランス産ミツチヤム油
 - ピネン イソメントン
 - ピネン ネオメントール
 リモネン メントール
 シネオール 醋酸メンチル
 オクタノール-3 プレゴン
 メントン ピペリト

Mentha arvensis の取りおろし油は赤外吸収スペクトルまたはガスクロマトグラフィーいずれでも容易に鑑別することが出来るが、*Mentha arvensis* のはつか白油と *Mentha piperita* のミツチヤム種はつか油の鑑別には Fluckiger の反応のみで能くことは出来ない。この場合にはガスクロマトグラフィーによって、オクタノール-3、リモネンおよびシネオール含量などから相対的に決めなければならない。

最後に 塩野香料株式会社の梶賢弘氏、志賀実氏、筋田俊三氏、小城商店の足立俊文氏の方々に試料の募集、文献の御教示などいろいろ御援助をいただきましたことをここに感謝します。

Materials

On Peppermint oil

ICHIRO TADA

OSAKA Customs Laboratory

4-55, Sanjo-dori, Minato-ku, OSAKA

(1967年7月28日受理)