

メントール

2015年6月16日

長島 司

【身近なメントールと生産状況】

ペパーミントの主要成分であり爽快感と清涼感を持ったメントールは、胃腸薬やパップ剤などの医薬品として、チューインガムや各種食品香料として、歯磨きやマウスウォッシュなどの香粧品に、タバコなど嗜好品の香りなど、いつも私たちの身の回りにあり、日常生活に欠かせない存在となっています。

メントールには和種ハッカ (*Mentha arvensis*) から抽出精製して得られる「天然メントール」と、石油あるいはターペンタインを原料とする「合成メントール」があり、その市場占有率は、天然が 70%、合成が 30%程度となっていますが、合成メントールの新規参入もあり、その比率は変化しつつあります。

北海道の北見で盛んに行われていた和種ハッカの栽培は、中国大陸の大規模農地で栽培がおこなわれるようになってから採算が取れない状況になり衰退し、中国が天然メントールの主要生産国としての地位を高めていきましたが、作柄の不安定さやコスト増などから撤退が相次ぎ、現在ではヒマラヤからの豊富な伏流水の恵みを受けるインド東部のウッターラプラデッシュを中心として栽培が盛んになり、インドの独占状態になっています。

メントールは投機対象でもあったことから、天候や作付面積の変化によって価格が不安定というのが天然メントールのリスク要因でしたが、現在ではインドのプロカーが生産量と輸出量のバランスをコントロールしていて、価格はかつてほど乱高下することはなくなりましたが、天産品のリスクは常に抱えている製品です。逆に合成メントールは、生産量と価格が安定していることから価格変動リスクが少ないのですが、ターペンタインなどの天然原料を使う場合には仕入れ価格の変動により利益率が低下するという問題もあります。

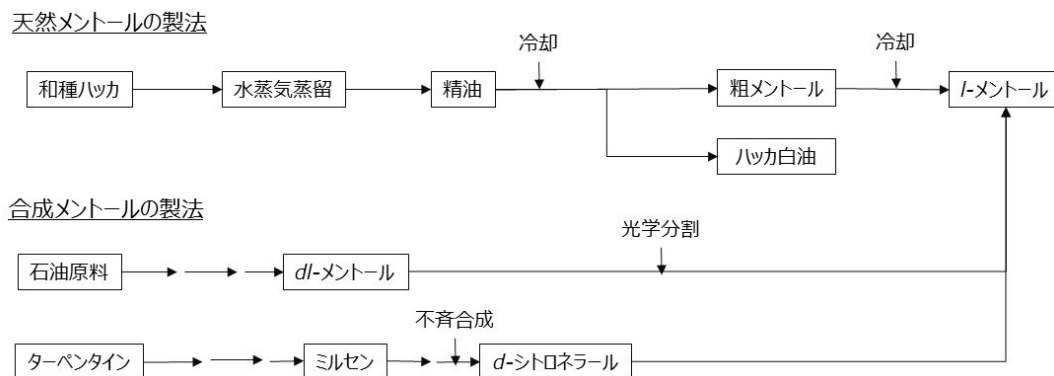


図-1 天然メントールと合成メントールの製造方法の違い

【メントールの化学】

メントールには 4 種類の立体異性体 (Menthol, Neomenthol, Isomenthol, Neoisomenthol) と 3 種類の光学異性体 (l-, d-, dl-) が存在します。

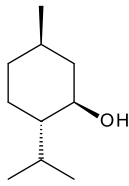


図-2 Menthol (1)の化学構造

光学異性体は「鏡像体」とも呼ばれ、分子を鏡に映したような左右対称になっている、光を当てると左回転（*l*-体）、あるいは右回転（*d*-体）する性質があります。

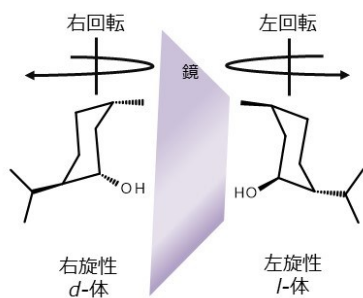


図-3 光学異性体のイメージ

d-体は両者が混在しているもので、*l*-体だけを選択的に作る不斉合成技術以外の合成技術では、*dl*-混合物として得られ、それを分割して *l*-体だけを取り出す方法が使われます。

メントールの清涼感、冷感効果、その他様々な薬理効果は *l*-体が中心となり、ペパーミントや和種ハッカなどの主成分となっていて、一般にメントールと言えば *l*-メントールのことを指します。一方で *d*-メントールは清涼感や冷感効果に乏しく、また薬理効果も劣ります。

l-体、*d*-体の化学的・感覚的違いは他の香り物質にも見られ、例えば *l*-シトロネロールはエレガントなローズの香りであるのに対して、*d*-シトロネロールはシトロネラ様の香りになります。

【メントールの冷感効果】

メントールの冷感効果は、皮膚や口腔内にある冷感リセプターとの相互作用で起こるものであり、水やアルコールを皮膚に塗布した時に発生する蒸発潜熱（蒸発するときに熱を奪うこと）によって感じる冷感、あるいは冷水などにつけたときに感じる冷感とはメカニズムが異なります。

皮膚には「温度感受性 TRP (Transient Receptor Potential = 一過性受容器電位) があり、温度領域によって異なるチャンネルが反応して、刺激を脳に伝達します。

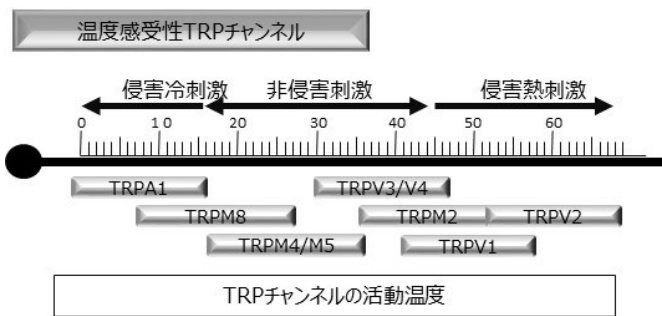


図-4 温度感受性 TRP チャンネル

氷が皮膚につくと、活動温度の低い TRPA1 が反応し、冷感刺激を脳に伝達します。この TRPA1 はワサビの刺激成分であるイソチオシアン酸メチルにも反応します。

メントールの感受性チャンネルは TRPM1 よりも活動温度の高い TRPM8 であり、水やアルコールなどの蒸発潜熱のチャンネルと同一ですが、前序のようにメントールは冷感リセプターに分子が入ることによって冷感効果が表れます。これは「鍵と鍵穴」の関係で、*l*-メントールはこの鍵穴にフィットする化学構造を持つのに対し、*d*-メントールは鍵穴に会いそうで合わないという性質を持っているために冷感効果は極めて弱くなります。

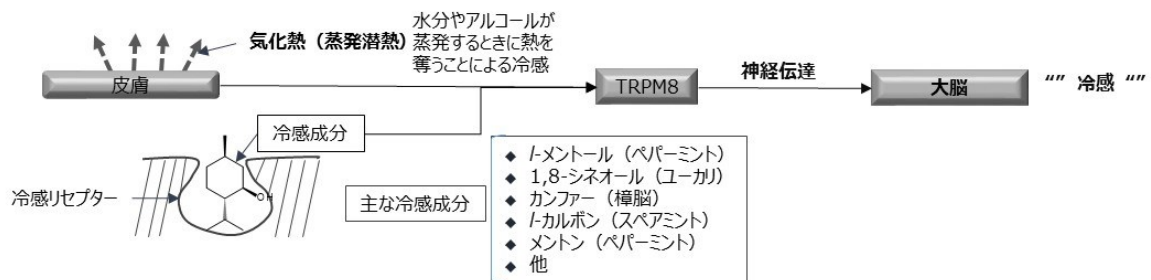


図-5 冷感メカニズム

この冷感リセプターにフィットする化合物としては、他にユーカリの主成分である 1,8-シネオール、スペアミントの主成分である *l*-カルボンなどがありますが、いずれも *l*-メントールほどの強い冷感はありません。

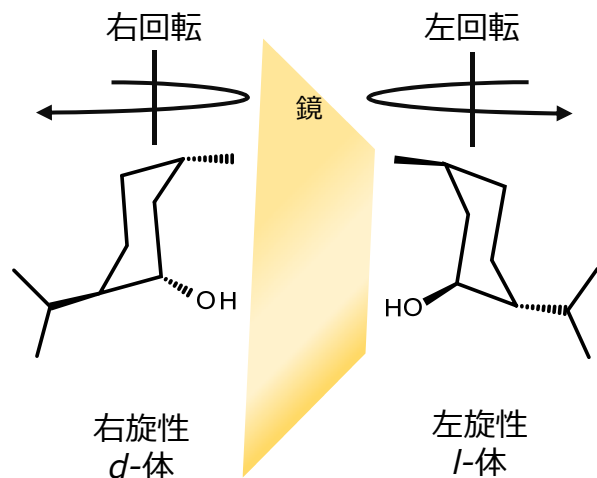
【まとめ】

メントール特有の清涼感と冷感作用は、その分子構造と細胞内の温度感受性 TRP との生理学的作用であり、*d*-メントールを含めて他の類似した分子構造を持つ化合物よりも的確に冷感リセプターにフィットして強い冷感をもたらします。

日本薬局方では、「*l*-メントールを 98%以上含む」と定義されており、天然や合成から作られるメントールの風味は 2%含まれる *l*-メントール以外の成分による影響によって異なり、それぞれのアプリケーションやメーカーの嗜好性によって、どのメントールを選択するのかが決まるという、化学では説明しきれない部分のある神秘的な化合物です。

光学活性体

精油、ハーブ、スパイス成分には、光学活性体と呼ばれる、同じ構造式をしていながら対称的な立体配置をしているものがあり、これを光学活性体（鏡に映した状態であることから“鏡像体、あるいは右手と飛左手を重ねた状態）と呼ばれる異性体が存在します。



それぞれの光学異性体は、ある光を当てることによって、右あるいは左に回転する性質を持っています。

左に回転：左旋性 (levo-体 ⇒ l-体)

右に回転：右旋性 (dextro-体 ⇒ d-体)

光学異性体は、化学構造は同じでも、化学的・物理的性質が異なります。

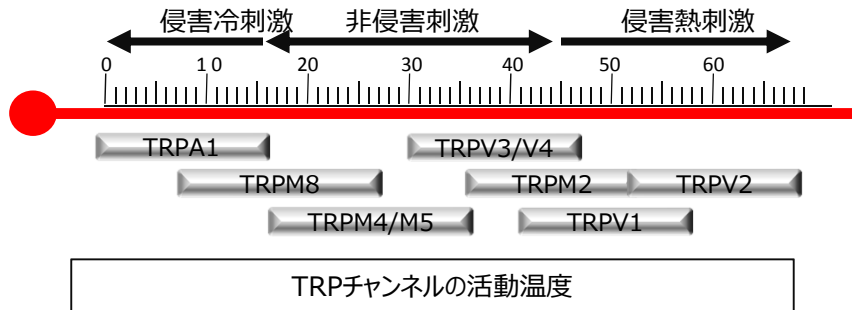
合成香料は一般的にd-体・l-体の混合物（ラセミ体）ができて、必要に応じてそれぞれを分離（光学分割）して目的の光学活性体を取り出します。

また、どちらか片方を選択的に合成する不斉合成技術が急速に発展してきています。

冷感作用

ハーブやスパイスが持つ冷感や温感作用は、水や氷で冷却する物理的な冷却、あるいはお湯などで温める物理的な温感作用と異なり、生体の受容体を刺激する作用によって発現します。

温度感受性TRPチャンネル



TRP=Transient Receptor Potential (一過性受容器電位)

外部から与えられる温度や刺激によって活性化され、シグナルを発生して脳に伝達

- TRPA1：冷温による刺激とわさびやシナモンで活性化
- TRPM8：冷却や、冷感物質によって活性化
- TRPM4/M5：知覚神経には関与しない
- TRPV2/V4：30℃以上で活性化
- TRPM2：36℃以上で活性化、温度知覚にはあまり関与していない
- TRPV1：高い温度と、辛味刺激物質によって活性化
- TRPV2：52℃以上で活性化。機械刺激に対応か？

水とメントールの冷感システムの比較

