〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
108 (10) 1008—1011 (1988)

枳実の調製と評価に関する研究 (第 1 報) 乾燥法の成分組成に及ぼす影響¹⁾

細田勝子, 野口 衛*

国立衛生試験所和歌山薬用植物栽培試験場

Studies on the Preparation and Evaluation of Kijitsu, the Immature
Citrus Fruits. I. Evaluation of the New Drying Method

KATSUKO HOSODA and MAMORU NOGUCHI*

Wakayama Experimental Station of Medicinal Plants, National Institute
of Hygienic Sciences, 1208, Habu, Kawabe, Hidaka,
Wakayama, 649-13, Japan

(Received May 2, 1988)

To establish the preparing method of the crude drug, kijitsu, 8 kinds of unripe citrus fruit including *Citrus unshiu* MARCOVITCH as well as *C. aurantium* L. subsp. *amara* ENGLER or *C. natsudaoidai* HAYATA were divided horizontally in two parts and dried under the sun-shine or with hot air below 50°C. Four flavonoids (narirutin, naringin, hesperidin and neohesperidin) were determined by high performance liquid chromatography.

Flavonoid content of kijitsu prepared with hot air was about 1.5-times that by solar drying. Most of flavonoid was contained in albedo-free peel.

Hot air drying gave fine fragrance and greenish color to kijitsu. Furthermore, it saved labor and time compared with the solar drying method.

Keywords—kijitsu; immature orange; flavonoid; hot air drying; HPLC; narirutin; naringin; hesperidin; neohesperidin

枳実は神農本草経の中品に記載され、現在まで主に漢方で瀉下薬とみなされる処方等に繁用されている。日本薬局方では原植物を、ダイダイ *Citrus aurantium* LINNÉ var. *daidai* MAKINO, ナツミカン *Citrus natsudaoidai* HAYATA, ウンシュウミカン *Citrus unshiu* MARKOVICH 又はその他近縁植物 (Rutaceae) と規定している。成分としてはフラボノイド類: hesperidin, naringin, poncirin その他, クマリン類, 精油, ビタミン, ペクチン, synephrine, N-methyltyramine 等²⁾ が知られており, フラボノイドの分析法³⁾ や種々の生物活性⁴⁾ も報告されている。

枳実は古来苦味, 芳香の強いものが良品とされ我が国では主に四国で生産されている。⁵⁾ 中国からの輸入品も多いが, 産地や製造法により品質が異なり問題が指摘されていた。そこで, 今回新たに温風を用いる調製法を試み従来法と成分含量を中心として比較検討した。

実 験 の 部

試薬及び実験材料 みかん科植物 田ノ浦・甘夏・伊予柑・八朔・夏橙・橙・温州・枳の未熟果実 (1987 年 7 月摘果分) を近隣農家から入手した。MeOH, KH₂PO₄ は試薬特級, CH₃CN は液体クロマトグラフ用を使用した。Hesperidin, naringin, neohesperidin は市販品を用い, narirutin は徳島県製薬指導所から分与された。

装置 高性能液体クロマトグラフ (HPLC) は島津 LC6A, 紫外部 (UV) 検出器は島津 SPD6A, レコーダーは島津 CR4A を用いた。乾燥には Phoenix C-IID X 型乾燥機 (太昭農工) を用いた。

枳実の調製法 日陰乾燥は室内ですのこに広げ扇風機を用いて送風し, 天日乾燥もすのこに広げて日中は野外に夜間は室内に放置した。温風乾燥は 50°C 以下の温風 (20 m³/min) を 24 時間通過させて大部分の水を蒸発させ, ついで空気の半量を循環させながら 12 時間, 空気の全量を循環させて 12 時間以上乾燥した。いずれも肉

眼で終了時点を決めた。

枳実の部位別試料の調製法 夏橙、八朔の温風乾燥試料を砂じょうと表皮部（外果皮、下皮）とそれ以外に 3 分した。

フラボノイド配糖体の HPLC 法による定量 天日、温風乾燥し細切した試料 500 mg を MeOH 50 ml で 60 分間還流抽出し、3 回繰り返す、抽出液を合わせて濃縮後 MeOH で 50 ml とし試料原液とした。これを希釈し分析用試料とした。標準溶液の濃度範囲は 0.01—0.5 mg/ml に調製した。分析条件; column: Inertsil ODS 4.6 mm (i. d.)×150 mm, mobile phase: CH₃CN-1/15 M KH₂PO₄=18.5/81.5, detector: UV 280 nm, sens: 0.08 aufs, flow rate: 1.0 ml/min.

香り及び味覚試験 温風と天日乾燥の色の差の大小、温風乾燥試料とその煎液の芳香の強さを順に並べスコアをつけ、合計点から 8 種の枳実を評価した。また、煎液の味についても試験した。

結 果 と 考 察

1. 試料の性状について

採取時の試料の直径は約 2.2—4.7 cm. 乾燥は平均気温 27°C で、温州、枳は 17 日、その他は 10 日で終了した。乾燥歩留は 16.2—30.7% であった (Table I). 表皮は、天日乾燥品は褐色を呈したが、温風乾燥品は緑色であった。また、温風乾燥品は強い香りを示した。なお、温州、枳の天日乾燥品は約 1 月で虫が発生したが、温風乾燥品は半年放置しても異常は認められなかった。

温風と天日乾燥の色の差の大きいもの、芳香の強いものは枳、温州、橙で、煎液の香りの強さは橙、枳、温州の順であった。煎液は渋味のあるもの（温州、枳、橙）と苦味のあるもの（夏橙、伊予柑、甘夏、田ノ浦、八朔）の 2 群に分かれた (Table II). なお、日陰乾燥品は調製中にカビが生えたので、精査しなかった。

2. フラボノイド配糖体の含有量について

各種枳実のフラボノイドの組成は Fig. 1 に示す通りで、田ノ浦・甘夏・伊予柑・八朔・夏橙は narirutin, nar-

TABLE I. Weight Loss of Immature Orange by Drying

Species	Common name	n	Diameter (cm)	Weight loss of drying (%)		
				Shady	Solar	Hot air
Cephalocitrus Aurantium	Hassaku	50	3.3—4.3	26.4	23.6	25.1
	Natsudaikai	50	3.4—4.7	26.1	26.0	26.2
	Tanoura	50	3.0—3.7	30.7	26.6	28.0
	Amanatsu	50	2.9—4.0	26.3	27.8	29.3
	Iyokan	50	2.7—3.7	27.8	28.1	29.2
	Daidai	30	3.1—4.0	26.7	27.7	25.4
Acumen	Unshiu	50	2.7—4.2	21.6	16.8	16.2
Poncirus	Karatachi	15	2.2—3.6	—	27.7	26.0

TABLE II. Sensory Test of Immature Oranges and Their Preparations^{a)}

Name	Tanoura	Amanatu	Iyokan	Hassaku	Natudaikai	Unshiu	Daidai	Karatachi
Difference in color (n=4)	2	3	1	5	4	7	6	8
Fragrance (n=6)	3	5	1	4	2	7	6	8
Fragrance of decoction (n=5)	1	4	5	3	2	6	8	7
Score	6	12	7	12	8	20	20	23
Taste of Dec. (n=3)	<————Bitter————>					<————Astringent————>		

a) The sample showing the largest color difference or the most intense fragrance was given score 8.

Fig. 1. Comparison of the Flavonoid Contents of Immature Oranges Prepared by Two Different Drying Methods

□, hot air-drying; ▨, solar-drying.

Fig. 2. Location of Flavonoid Glycosides in Immature Oranges

□, peel; ▨, others; ▤, vesicle.

Fig. 3. Flavonoid Contents of Commercial Kijitsu

□, naringin; ▨, hesperidin; ▤, neohesperidin; ▦, narirutin.

ing, hesperidin, neohesperidin のすべてを含み、
橙は narirutin を欠き、枳は hesperidin, neohesperidin を欠き総量も少なく、温州は naringin, neohesperidin を欠き hesperidin 含量は高く、いずれの試料とも天日乾燥に比較し温風乾燥の方が値は高くなった。

次に田ノ浦・甘夏・伊予柑・夏橙・温州・八朔の未熟果実を砂じょうとそれ以外に分け予試験的にフラボノイドを分析したところ、その大部分が果皮部に存在することが分かった。そこで、夏橙と八朔を緑色の表皮部 (albedo-free)、それ以外の果皮、砂じょうの 3 部に分けて分析した結果、フラボノイドは肉厚の果皮のうち白色部に多く存在していることが明らかとなった (Fig. 2)。

3. フラボノイド成分による基原植物の推定

水野⁶⁾はミカン科コミカン亜区⁷⁾に属する植物の果皮のフラボンに共通性があると述べている。

今回我々が取り扱った八朔はミカン科植物のうちザボン区に、また、橙、甘夏、伊予柑、夏橙、田ノ浦はダイダイ区、枳はカラタチ属、温州ミカンは真正ミカン亜区に属しており、それらの性状やフラボノイド配糖体の組

成にそれぞれ特徴が認められた。

そこで次に、原植物の確認の困難な中国産枳実、正真枳実の 2 種を分析したところ、それぞれ和歌山産夏橙、枳と類似のフラボノイド配糖体の分布を示した (Fig. 3)。

先に西本⁵⁾は中国産枳実の基原植物として *C. aurantium* LINNÉ 等をあげ、また正真枳実の基原植物はカラタチ *Poncirus trifoliata* RAFIN. であると記述している。今回我々が分析した枳実の形状も和歌山産枳実の夏橙、枳に極めて類似し、先の文献の記述を裏付けるところとなった。

最近、カンキツ類の分類に形態形質の多変量解析が導入されているが、⁶⁾ 含有成分も種決定の重要な因子になると思われる。

4. 枳実の新しい調製法の意義について

今回、我々が試みた調製法は操作効率が高く、製品の色、香り、保存性、フラボノイド含量とも従来法に比べて優れているにもかかわらず、色調が濃緑色で従来の規格に一致しない。

機器分析の発達した現在、フラボノイド配糖体や精油成分の多寡をも加味した新しい評価法を追及し、標準的な生薬の姿を明らかにすることが重要であろう。

引用文献及び注

- 1) 日本薬学会第 108 年々会にて発表、広島、1988 年 4 月。
- 2) 鹿野美広、斎藤謙一、現代東洋医学, **6**, 48 (1985); T. Namba, I. Araki, M. Mikage, M. Hattori, *Shoyakugaku Zasshi*, **39**, 52 (1985).
- 3) 土佐政二、石原朗子、吉田節也、中澤裕之、富松利明、第 16 回生薬分析討論会講演要旨集、神戸、1987, p. 45.
- 4) 久保道德、野上真里、伊藤正明、森端良尚、髭白久賀寿、山本博暎、矢船雄三、日本生薬学会第 34 回年会講演要旨集、吹田、1987, p. 95; E. Middleton, Jr., G. Drzewiecki, J. Tatum, *Planta Med.*, **53**, 325 (1987).
- 5) 西本和光、現代東洋医学, **6**, 55 (1985).
- 6) M. Mizuno, M. Iinuma, T. Tanaka, Y. Matoba, Y. Fujii, J. Murata, H. Murata, M. Iwamasa, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 3025 (1987).
- 7) T. Tanaka, *Bull. Univ. Osaka Pref., Ser. B.*, **21**, 139 (1969).
- 8) 半田 高、大垣智昭、園芸学会雑誌, **54**, 145 (1985).