経年黄檗染織品に含まれるプロトベル ベリン誘導体の質量分析による同定

佐々木 良子¹⁾•藤井 健三²⁾•深江 亮平³⁾•佐々木 健⁴⁾

●キーワード:黄檗(Amur cork tree*, Phellodendron* species)・経年劣化(time-related deterioration)・ 質量分析(mass spectrometry)・構造決定(determination of chemical structure)・ プロトベルベリン(protoberberine)

1. はじめに

黄檗はベルベリンに代表されるプロトベルベリンアル カロイドを染色成分とするカチオン性天然染料である。 それらは特徴的な蛍光特性により容易に検出可能である (佐々木・佐々木:2012b, 2013a, 松田:1997)。著者 らはプロトベルベリン類を含有する染料植物が, Fig.1 に示した4成分の定量分析により相互鑑別が可能である ことを示した(佐々木・佐々木:2012a)。さらに, 黄 檗に関して主成分のベルベリンに対する副成分であるヤ トロリジンとパルマチンの相対量から日本-中国間の産 地同定が可能であることを見いだし, この方法が文化財 資料についても適用できることを示してきた(佐々木ら: 2012, Sasaki・Sasaki:2013)。本法による産地特定に は高速液体クロマトグラフ(HPLC)による組成比の決 定が必要である。この分析において採取試料量の低減の ためには分光学的検出器である通常のフォトダイオード アレイ検出器(PDA)よりも高感度分析が可能である エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)の応 用が有効である(佐々木・佐々木:2009,2011,2013b)。 しかしながら,前報において筆者らは黄檗に含まれる各 アルカロイド成分はHPLC-PDA ならびに ESI-MS によ り容易に同定できるものの,文化財資料を用いた場合, ヤトロリジン,パルマチン双方の組成比における PDA 分析による結果と ESI-MS による結果にずれを生ずる 事を報告してきた(佐々木・佐々木:2012a)。

本研究では、まず、ESI 質量分析における定量性の向 上を目的として重水素化メタノールを溶媒として用いる 方法を検討した。これによりプロトベルベリン類の組成 比が、より正確に求められ、産地の同定に使用可能とな



図1 代表的なプロトベルベリンアルカロイドの構造

Fig. 1 Structure of typical protoberberine alkaloids

- 1) 京都工芸繊維大学 美術工芸資料館 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町
- 2) 京都工芸繊維大学 美術工芸資料館染織関連資料調査委員会 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町
- 3) 兵庫県立大学 環境人間学部 〒670-0092 兵庫県姫路市新在家本町1丁目1-12
- 4) 京都工芸繊維大学 生体分子工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町

りうるものと期待される。ついで、文化財資料からのみ 検出される複数のプロトルベリン類縁物について、 HPLC-MS 並びに MS/MS により構造についての情報 を得た。さらに、それらの経年成分の定量的な解析によ り、染織品の経年および劣化との関係を考察した。

2. 実 験

黄檗現代標品 (Phellodendron amurense および Phellodendron chinense) は高砂薬業 (大阪市) より入 手し, 染色資料を作製した (佐々木・佐々木: 2012a)。

文化財資料:京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵品 (KIT Collection)から,中国様式を有する資料(AN. 324, AN. 374, AN. 460, AN. 466)及び日本様式を有 する資料(AN. 406, AN. 416, AN. 513, AN. 529-5, AN. 529-12)からの脱落糸ならびに知泉聖通尼所用九条 袈裟(曇華院蔵14世紀)(ベーテ:2010)からの脱落糸 のメタノール抽出液を測定に供した。

高速液体クロマトグラフ(HPLC): Hitachi L-7000 低圧グラジエントシステムを用い,1mL/min で測定 した。PDA 検出器には JASCO MCD 2010 を用いた。 カラムは Cosmosil 5Ph-MS(Nacalai, 4.6 mm x 250 mm)を使用した。移動相として,0.01%トリフルオロ 酢酸を含む CH₃OH/H₂O(1:1)を用いた。

質量分析:エレクトロスプレーイオン化-イオントラッ プ質量分析 (ESI-IT-MS) は Bruker Amazon SL (イ オン化電圧 4 keV, イオン源温度 220°C)を使用し,陽 イオンモードで測定した。HPLC-MS では移動相に 0.5 %ギ酸/H₂O-CH₃OH (55:45),カラムに Cosmosil 5Ph-MS (Nacalai, 2 mm x 150 mm)を使用した。

3.結果と考察

3.1 日本及び中国産現代黄檗染色資料並びに文化財資料におけるプロトベルベリン成分の HPLC 分析

Fig. 2 に,現代黄檗(日本産,中国産)染色資料と文 化財資料 AN.406(日本様式,江戸時代),AN.466(中 国様式,清時代)および曇華院資料の HPLC による分 析結果を示した。ベルベリン(B),パルマチン(P),ヤ トロリジン(J)のピークが何れの資料においても観測さ れ,その成分比は日本産並びに中国産の黄檗の特徴を示 した。さらに、3種の文化財資料において、現代資料で は観測されない二つのピーク X1 と X2 が認められた。 この両者の吸収スペクトルは 350 nm 付近と 420 nm 付 近に極大吸収を示し、プロトベルベリン環の A 環上の 2、3 位と D 環上の 9、10 位に置換基を持つ成分に特有 のものである(Pavelka・Smékel: 1976)。従って、こ れらはいずれもプロトベルベリン誘導体であることを示 し、ほとんどパルマチンを含まない中国様式資料 AN. 466 においても観測されることから、ベルベリン由来の 経年生成物と考えられる。また、最も古い曇華院袈裟で は X1 の前に X0 で示した小ピークも検出された。

3.2 黄檗現代標品における ESI-MS 分析

質量分析におけるベルベリン,パルマチンおよびヤト ロリジンの成分比率はそれぞれの分子イオンの強度比と して反映される。しかしながら,主成分のベルベリンは 構成元素の安定同位体の存在により,理論上の分子イオ ン (M⁺, *m/z* 336) に加えて *m/z* 337 (M+1) および *m/z* 338 (M+2) に,336 に対しそれぞれ強度比で 22.5 %,3.02%のピークを示す。そのため,黄檗成分三種混 合物の質量分析では,ヤトロリジン由来の分子イオン (*m/z* 338) はベルベリンの M+2 と重なり,ヤトロリ ジンの正確な量を反映しない。

これを克服する方法として,重水素化メタノール (CH₃OD)を溶媒に用いて,分子中の交換性水素を重水 素化して質量数を1Daシフトさせる方法がある。ヤト ロリジンの持つ OH 基の水素は代表的な交換性水素で ある。この化合物の ESI-MS の測定の際に CH₃OD を溶 媒として用いると,この OH 基は重水素置換されて OD 基となる。この状態で ESI 質量分析を行うとヤトロリ ジンの分子イオンの質量数を 338 から 339 へと1Da 増 加させることができる。

現代日本産黄檗標品を, CH₃OD を溶媒として測定し た場合, Fig. 3 に示したように CH₃OH 中で観測される *m/z* 338 のピークは, CH₃OD 中では重水素の影響を受 けないベルベリンの M+2 に相当するイオン (338 にそ のまま現れる)と, 重水素置換されたヤトロリジン由来 の 339 のピークに分割することができた。ベルベリンと 同様に, 交換可能な水素 (OH 基) を持たないパルマチ



図 2 文化財染織品と現代黄檗染色資料からの染料抽出液の HPLC クロマトグラムとそれぞれのピークの紫外可視吸収スペクトル Fig. 2 HPLC chromatogram of the dye extracts from traditional textiles and standard samples dyed by Amur cork tree (*Phellodendron* species) with Japanese and Chinese origins., and UV-visible absorption spectra of each peak

ンの分子イオン(352)とその M+1 のイオン 353 のピー ク比率もこの操作で変化していないことから, この日本 産黄檗における *m/z* 339 のピークはヤトロリジン由来 のものであることを示している。また, CH₃OD 中で測 定した三成分由来の *m/z* 336, 339, および 352 の質量 強度から求めたベルベリンに対する相対比率はヤトロリ



図3 日本産および中国産黄檗染色資料の CH₃OH ならびに CH₃OD 抽出液の ESI-MS スペクトル

Fig. 3 ESI-mass spectra of extracts using CH₃OH and CH₃OD from standard samples dyed by Amur cork tree (*Phellodendron* species) with Japanese and Chinese origins ジン5%,パルマチン25%となり,HPLC-PDAから求 めた結果(それぞれ4%と22%)とほぼ一致した。こ の結果より,少なくとも現代品の分析に重水素化溶媒を 用いることで微量試料での成分組成分析が質量分析によ り可能であり,このプロトベルベリンの組成比からの産 地特定が HPLC から求める方法と同等に可能であるも のと考えられる。

3.3 文化財資料における ESI-MS 分析の適用

文化財資料に対して現代標品と同様に CH₃OH および CH₃OD で抽出した試料を対象に, 質量分析による成分 比率の決定と産地特定への応用について検討した。室町 期の曇華院袈裟の萌葱色資料, 江戸初期資料 AN.406 お よび清時代資料 AN.466 の緑色糸からの黄色成分の抽出 液の分析結果を Fig.4 に示した。 AN.406 の場合, HPLC による分析ではベルベリンに対する相対量がヤ トロリジンでは 1.7%, パルマチンは 6.1%であったのに 対し, ヤトロリジンの分子イオンに相当する *m/z* 338 のピークとパルマチンの分子イオンに相当する *m/z* 352 のピークの相対強度は、CH₃OH を用いた場合、それぞ れ 5.4%、13.4%と大きな値を示し、HPLC と ESI-MS でヤトロリジンだけでなくパルマチンにおいても定量値 に大きなずれが観測された。

現代試料と同様に CH₃OD を用いて測定を行ったとこ ろ,ベルベリンの M+2 に相当するイオンと D 化され たヤトロリジンの分子イオンピークがそれぞれ m/z 338 と 339 に分離して観測された。この強度比は 350 nm に おいて観測した HPLC 分析による結果とほぼ同様(1.9 %)であり,ヤトロリジンの定量に利用可能であった。 また,現代試料では認められなかったパルマチン由来と





Fig. 4 ESI-mass spectra of dye extracts using CH_3OH and CH_3OD from traditional textiles

される m/z 352 のピークに対しても CH₃OD による影響 が観測された。すなわちパルマチンに相当する m/z 352 の強度が大幅に減少し,それに伴って m/z 353 に新規 のピークが観測された。ここで得られた 352 の対ベルベ リン相対強度は HPLC で得られた結果と同様であり, HPLC 分析に比較して CH₃OH 中での質量分析での強度 の過大評価は D 化溶媒を用いることでヤトロリジン, パルマチンとも克服可能であった。

前述のようにパルマチンは OH 基のような交換性水 素を持たない為、本来はD化溶媒による強度の変化と +1 Da の質量数変化を生じないはずである。従って CH₃OH 中で観測された m/z 352 のピークには、パルマ チンだけでなくそれと同じ質量数を有し、かつ一つの交 換性水素を持つ別の物質が含まれていることを示唆して いる。このような結果は現代黄檗染色資料(Fig. 2)に おいては認められないことから、この成分は経年文化財 資料に特有の物質である。さらに, m/z 324 に経年資料 においてのみ認められるピークが観測された。このピー クは CH₃OD による重水素交換で消失し,新たに m/z 326 にピークがシフトした。この結果は交換可能な水素 を二つ持つ質量数 324 を有する成分が存在することを示 す。これも経年によって生成する成分であるものと考え られる。同様の成分の存在は中国様式をもつ AN.466, 曇華院九条袈裟萌黄資料においても認められた。曇華院 資料においては交換性の水素を一つ持つ m/z 368 の成 分も存在した。このような m/z 324 あるいは 368 を示 す各成分は何れも現代品の黄檗資料においては見られず, 日本様式あるいは中国様式を問わず伝世した文化財資料 にのみ観測されるものである。

3.4 HPLC ESI-MS による検討

黄檗試料の分析の前にヤトロリジン,パルマチンおよ びベルベリン標品混合物の HPLC-MS 分析を行った。 分析は 0.1%ギ酸 H₂O-CH₃OH を移動相として選び,0.2 mL/min の流速で測定した。結果は Fig. 5 に示した。 前述の HPLC 分析と同様,ヤトロリジン,パルマチン, ベルベリンの順に溶出し,それぞれの分子イオンに相当 する *m/z* 338,352,336 のマスクロマトグラムで容易 に特定できた。同様の結果は現代日本産黄檗においても 認められ,また,いずれにおいても前述の文化財資料で 検出されたパルマチンとは異なる *m/z* 352,324 ならび に 368 等のイオンは観測されなかった。

文化財資料の実例として曇華院袈裟資料の分析結果を Fig. 6 に示した。ヤトロリジン,パルマチン,ベルベリ ンに相当する保持時間にそれぞれに相当する分子イオン が検出され,典型的な黄檗の特徴を示した。さらに,現 代標品において認められないピークとして X1 に相当す る保持時間に m/z 324 のイオンが,また,パルマチン と同じ質量数 (m/z 352)を示す第二のピークが X2 に 相当する保持時間に観測された。前述の未知成分二つが X1 と X2 であることを示した。この二成分に加えて, X1 の直前に m/z 368 を示す X0 に相当する成分が観測 された。

このように HPLC 分析で観測された文化財資料に特 有の未知成分 X0, X1, X2 が, HPLC-MS によりそれ ぞれ 368, 324 および 352 の質量数を有する物質である ことが明らかとなった。同様の結果は日本様式を有する AN.406 ならびに中国様式を有する AN.466 に対しても 認められ, Fig.7 に示したようにヤトロリジン, パルマ チン, ベルベリンのピークに加えて, X1 と X2 に相当 する分子イオンが m/z 324 と m/z 352 のマスクロマト グラムにより検出された。以上の結果は日本、中国の様 式によらず観測されることから、X1、X2とも中国、日 本の両者に共通する主成分のベルベリンからの誘導体で あるものと考えられる。

曇華院資料の X1, X2 に相当する分子イオン m/z 324 と 352 をターゲットとする MS/MS 分析を行った。比 較のために4種のプロトベルベリン類の MS/MS の結 果も Fig. 8 に合わせて示した。*m/z* 324 をターゲット とする X1, m/z 352 をターゲットとする X2 の結果は 何れも「M-15⁺と「M-44⁺のプロダクトイオンを与 えた。同様の質量数変化はヤトロリジン、パルマチンお よびベルベリンの分子イオンをターゲットとする MS/MS においても認められた。[M-15]⁺ ならびに 「M-44]⁺ はプロトベルベリン骨格 D 環上の二つの CH₃O 基からの CH₃ 基の脱離(M-15) とさらにそれ から CH₃O 基の脱離 (M-44)したイオンの質量数に相 当する (Fig. 9)。これは同じ D 環構造を持つベルベリ ン、パルマチン、ヤトロリジンにおいて特徴的にみられ た。一方,D環にメチレンジオキシ基(O-CH₂O)を有 するコプチジンでは [M-28]⁺のみが観測され,異なる 分解パターンを示した。一般にプロトベルベリン類の MS/MSによる分解はA環の構造に依存せず、主にD



図5 標準試料(ベルベリン, パルマチン, ヤトロリジン)混合物の HPLC ESI-MS 分析結果 左:トータルイオンクロマトグラム, 右:*m/z* 336(ベルベリン), 352(パルマチン), 及び 338(ヤトロリジン)のシングルイオンクロマトグラム Fig. 5 HPLC ESI-MS analysis of standard mixture of berberine, palmatine, and jatrorrhizine, left: total ion chromatogram, right: single ion chromatograms of *m/z* 336 (berberine), 352 (palmatine), and 338 (jatrorrhizine)



図 6 曇華院袈裟の緑色糸からの染料抽出液の HPLC ESI-MS 分析結果 左図:トータルイオンクロマトグラム,右図:*m/z* 324, 336, 338, 352, および 368 のマスクロマトグラム 下図:各ピークのマススペクトル

Fig. 6 HPLC ESI-MS analysis of dye extracts from green threads of Kasaya in Donke-in. temple upper left: total ion chromatogram, right: mass chromatogram of m/z 324, 336, 338, 352, and 368, bottom: MS spectrum of each peak





環上のエーテル結合の開裂によって進行する(Wang et al.: 2004)。したがって M-15 と M-44 のプロダクト イオンを与える X1, X2 はいずれも D 環に二つの CH₃O 基をもつベルベリン等と共通の骨格を有するもの と考えられる。X1 では分子イオンの質量数から判断し てベルベリンより CH₂基が脱離した構造(*m/z* 324, M-CH₂+2H)と考えられる。すなわちベルベリンの A 環 のメチレンジオキシ基から CH₂ 基が脱離して二つの水



図 8 X1, X2 と代表的なプロトベルベリンアルカロイドの MS/MS 分析結果 ターゲットイオンは*で示し、それらの質量数は括弧内に与えた

Fig. 8 MS/MS analyses of X1, X2, and four typical protoberberine alkaloids. Target ions were indicated by * and the mass numbers were shown in parentheses

酸基が遊離した構造が妥当である。

前述のように X1 の分子イオン (m/z 324) は CH₃OD 溶媒中での分析により 2 Da 増加した。これは二つの水 酸基を持つ構造を支持する。一方, X2 は酸素原子に相 当する質量数(16 Da)の増加が観測された。また,前述 の CH₃OD 中での分析により一つの交換性水素を有する ことが示されている。すなわち,ベルベリンのいずれか の位置が水酸化されたものと考えるのが妥当である。一 般にプロトベルベリン類は C 環上の C8 イミニウム炭素 において求核的な反応を受け,塩基性条件下においてベ ルベリン塩基と呼ばれる水酸化された中性化合物を与え る。しかしながら,この化合物は塩基性条件下において のみ安定に存在し,中性あるいは酸性条件下では速やか に OH を 放出して 元の カチオン 性 化 合物 に 戻る (Marek et al.: 2003)。また、この化合物は ESI-MS に おいても分子イオンが弱く、通常では OH 基を放出し た元の化合物として検出される(Dostál et al.: 2004)。 HPLC の酸性条件、ESI-MS ならびに吸収スペクトルの 結果から考えて、X2 はこの C8 水酸化物とは考えにく い。X2 の構造として、ラジカル的な酸化を最も受けや すいプロトベルベリン骨格上の B 環上のベンジル位 (C5) が水酸化された構造が想定される。この構造は CH₃OD 中において m/z 352 から 353 への 1 Da 増加を 支持する。

以上の結果を合わせてベルベリンと同じD環構造を もつ化合物として X1, X2 に対して想定される構造を Fig.10 に示した。X1, X2 とも酸素による自動酸化を 受けやすい位置の水酸化(X1 はさらなる加水分解)を



ベルベリン(B)とコプチジン(C)の解裂パターン 図 9 Fig. 9 Fragmentation patterns of berberine (B) and coptisine (C)

経て生成しうる化合物であり、経年による酸化の結果と 考えられる。X0は主にもっとも古い曇華院袈裟資料に 認められ,質量数 368 を示した。これはベルベリンに二 原子の酸素原子が付加した質量数あるいはパルマチンに 一原子の酸素が付加した質量数のいずれかに相当する。 また、CH₃OD 中での分析では1Da 質量数の増加を示 すのみであった。成分が微量であるため詳細な解析が困 難であったが、交換性水素の数から判断してベルベリン が二つの水酸基を持つ構造よりも X2 と同様にパルマチ ンが一か所水酸化された構造を考えるのが妥当であろう。

3.5 劣化生成物量と経年との関係

日本様式ならびに中国様式を有する織糸の各種経年資 料に対して経年による生成物 X1, X2 の対ベルベリン 量を測定した。試料の選定は蛍光分光により非破壊的に 行い,発光スペクトルで 530 nm 付近に強い極大発光を 有し, 励起スペクトルにおいて 350 nm と 420 nm 付近 にピークを示す織糸を対象とした。黄色は黄檗のみで染 色された資料、緑色は藍との重ね染に黄檗が用いられた 資料、赤色は紅の下染に黄檗が用いられた資料である。 結果を Table 1 にまとめた。 X1 と X2 の総量 (X1+X2) は様式, 色にかかわらず年代をさかのぼる に従って増加する傾向が認められた。色別では緑色の黄 色成分として用いられた場合に比べて、紅とともに用い られた場合に、経年による生成物総量(X1+X2)が多く なる傾向が認められた。このような結果は共存する染料 の違いに起因する要素と、経年変化ならびに保存状況に おける劣化に起因する要素とが複合的に作用して生じた ものと考えられるため、特定の要因に帰属することは困 難である。しかしながら、劣化生成物量が年代と一定程 度の相関が認められることから、経年ならびに保存状況 を反映した劣化に関する定量的指標として利用可能であ ることを示す。

X1とX2の生成はいずれの経年資料においても検出 され、日本様式と中国様式による差異は認められなかっ た。また、常に X2>X1 であり、X2/X1 の比はおおむ ね2~5の範囲であったが、この値には経年との相関は 認められなかった。X1, X2とも一定の保存環境におい て時間とともに常に一定の割合で生成しているものと考 えられ、保存環境を反映したものと想定される。

この X1 と X2 の生成比率の相違はベルベリン A 環の O-CH₂-O 基と B 環上での酸化反応との反応性の違いを



X1

図 10 質量分析結果から得られた X1 と X2 の推定構造 Fig. 10 Proposed structures of X1 and X2 based on mass spectrometric analyses 反映したものであるものと考えられるが,これらの経年 生成物の生成機構を明らかにすることで文化財資料の経 年劣化プロセスを明らかにすることの一助となろう。今 後,劣化に関する定量的指標の観点とともに資料件数を 増やして詳細に検討する予定である。

4. 結 論

HPLC 分析により経年劣化した黄檗染織試料に特徴 的に含まれるが,現代の黄檗染織品に含まれない成分を 見出し,その構造を質量分析により検討した結果,以下 を明らかにした。

HPLC-PDA 分析において、プロトベルベリンの特徴を持つピークが少なくとも2つ(X1とX2)存在した。

2) 質量分析において CH₃OD での D 交換で,交換性の水素を二つ持つ m/z 324 の成分と,交換性の水素を一つ持つ m/z 352 の成分の存在を見出した。

3) *m/z* 352 を示す成分が ESI-MS によるパルマチンの 定量性のずれの原因であることが分かった。

4) HPLC ESI-MS により、X1 が m/z 324 の成分であ
り、X2 が m/z 352 の成分であることが分かった。
MS/MS によりその構造がベルベリンより CH₂ 基が脱
離したもの(X1)と一部が水酸化されたもの(X2)で
あることがわかった。

5)劣化生成物総量(X1+X2)は資料の経年とともに 増加し,経年ならびに保存環境による劣化に対する指標 となりうることを示した。また,その両者の比率は産地 や時代によらずおおむね 2~5の範囲であった。

表1 文化財染織品中のプロトベルベリン類の対ベルベリン量 Table 1 Relative amount of protoberberines for berberine in traditional textiles

Sample	Color	Another dye	Era (century)	Relative amount of protopberberines ^{a)} (%)						
				X1	X2	X1 + X2	X2/X1	J	Р	В
AN. 529-12	Yellow	None	Momoyama (16C)	2.3	8.4	10.7	3.7	3.0	9.6	100
AN. 529-12	Pale yellow	None	Momoyama (16C)	1.7	6.7	8.4	3.9	2.1	5.2	100
AN. 406	Pale green	None	Edo early (17C)	1.9	4.9	6.8	2.6	2.6	6.9	100
AN. 324	Yellow	None	Qing middle (18C)	2.1	4.4	6.5	2.1	0.5	1.8	100
Don-ge-in	Green	Indigo	Muromachi (14C)	3.4	6.3	9.7	1.9	2.8	7.3	100
AN. 406	Green	Indigo	Edo early (17C)	1.4	6.3	7.8	4.5	1.7	6.1	100
AN. 529-5	Green	Indigo	Edo middle (18C)	1.7	5.3	7.0	3.1	1.3	5.8	100
AN. 466	Green	Indigo	Qing late (19C)	1.8	4.4	6.2	2.4	0.8	2.2	100
AN. 374	Red	Safflower	Ming late (16C)	2.9	12.7	15.6	4.4	0.4	0.9	100
AN. 513	Red	Safflower	Edo middle (18C)	1.8	6.9	8.7	3.8	1.7	4.1	100
AN. 460	Red	Safflower	Qing middle(18C)	2.1	10.1	12.2	4.8	0.4	1.3	100
AN. 466 (ground)	Red	Safflower	Qing late (19C)	2.0	7.2	9.2	3.6	0.8	1.6	100
AN. 466 (flower)	Red	Safflower	Qing late (19C)	2.4	7.6	10.0	3.2	0.9	1.6	100

a) Relative amounts were determined by HPLC analyses monitored at 350 nm.

引用文献

ベーテ モニカ 2010 「東アジアの顕文紗」『高僧と袈裟展カタログ』 京都国立博物館 pp.26-27

佐々木良子・佐々木健 2009 「染織文化財に用いられた染料の微量分析手法の開発(1) ESI イオン化 質量分析によるアントラキノン系赤色染料の同定」考古学と自然科学 (文化財科学会誌) 59 pp.83-93

- 佐々木良子・佐々木健 2011 「染織文化財に用いられた染料の微量分析手法の開発(3) ESI 質量分析 による初期酸性アゾ系染料の分析」考古学と自然科学(文化財科学会誌)62 pp.1-17
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2012 「黄檗の成分分析による染織文化財の産地同定に関する研究」 考古学と自然科学(文化財科学会誌)63 pp.71-88
- 佐々木良子・佐々木健 2012a 「プロトベルベリン類含有染料植物の成分組成分析による同定」考古学 と自然科学(文化財科学会誌)63 pp.53-69
- 佐々木良子・佐々木健 2012b 「化学で紐解く近世から近代の染色技術」繊維学会誌 68 pp.151-157
- 佐々木良子・佐々木健 2013a 「天然染料の分析技術1 文化財染織品に用いられた天然染料の非破壊 分析を例にして」 繊維製品消費学会誌 54 pp.298-303
- 佐々木良子・佐々木健 2013b 「天然染料の分析技術2 文化財染織品に用いられた天然染料の破壊分 析を例にして」繊維製品消費学会誌 54 pp.409-416
- 松田泰典 1997 「黄色系天然染料の三次元蛍光スペクトル測定による非破壊染料分析」文化財保存修復学 会誌 41 pp.54-63
- Dostál, J. Man, S., Sečkářová, P., Hulová, D., Načas, M., Potáčček, M., Toušek, J., Dommisse, R., Van Dongen, W. and Marek, R. 2004 "Berberine and copticine free bases" J. Mol. Struct. **687** pp.135-142
- Marek, R., Sečkářová, P. Hulová, D. Marek, J. Dostál J. and Sklenář, V. 2003 "Palmatine and berberine isolation artifacts" J. Nat. Prod. **66** pp.481-486
- Pavelka, S. and Smékel, E. 1976 "The fluorescence properties of protoberberine and tetrahydroprotoberberine alkaloids" Collect. Czch. Chem. Commun. **41** pp.3157-3169
- Sasaki, Y. and Sasaki, K. 2013 "Analysis of protoberberines in historical textiles: Determining the provenance of east Asian textiles by analysis of *Phellodendron*" e-Preservation Science **10** pp.83-89
- Wang, D., Liuy, Z., Guo, M. and Liu, S. 2004 "Structural elucidation and identification of alkaloids in *Rhizoma Coptidis* by electrospray ionization tandem mass spectrometry" J. Mass Spectrum 39 pp.1356-1365

(2014年1月30日受付, 2014年11月9日受理)

Mass Spectrometric Study of Protoberberine Alkaloids in Aged Textiles Dyed with *Kihada* (*Phellodendron* spp.)

Yoshiko SASAKI¹⁾, Kenzo FUJII¹⁾, Ryohei FUKAE²⁾ and Ken SASAKI³⁾

¹⁾ Museum and Archives, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan
 ²⁾ Department of Human Science and Environment, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 670-0092, Japan
 ³⁾ Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan

Kihada, (Amur cork tree *Phellondendron amurense* and related species) has been a source of natural cationic yellow dyes used widely in East Asia since ancient times. Its major ingredients are protoberberine alkaloids, which are easily and non-destructively detectable by their characteristic fluorescence. We have previously reported a method to determine the provenance between Japan and China of traditional textiles based on high-pressure liquid chromatography (HPLC) analysis of relative amount of jatrorrhizine and palmatine to berberine in the dye. In this report, application of electrospray ionization (ESI) mass spectrometry (MS) to micro-level analysis of traditional textiles and determination of the characteristic aging products of protoberberines in traditional samples are described. At least two chemical ingredients with spectroscopic characteristics of protoberberines (X1 and X2) were detected by HPLC analysis for traditional textiles. ESI-MS showed that X1 had m/z 324 and two H-D exchangeable hydrogen atoms and that X2 had m/z 352 and one exchangeable hydrogen atom. HPLC ESI-MS and MS/MS revealed that X1 was derived from elimination of a CH_2 group from a methylene dioxy group on the berberine A ring and that X2 was from hydroxylation of the benzyl position on the berberine B ring. Total amounts of X1 and X2 increased with increasing damage and age, and could be used as an index for time-related deterioration of traditional textiles.