

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

— 日本産と中国産の識別 —

佐々木 良子¹⁾・藤井 健三²⁾・佐々木 健³⁾

●キーワード：産地同定 (Provenance analysis), 黄檗 (Amur cork tree), 高速液体クロマトグラフ (HPLC), プロトベルベリン (Protoberberine), ベルベリン (Berberine), パルマチン (Palmatine), ヤトロリジン (Jatrorrhizine)

1. はじめに

文化財における材料の産地や製作地の特定は極めて重要であり、特に科学的根拠に基づく産地同定法の確立は文化財科学における主要な研究課題である。産地同定法としては無機・金属成分の同位体比を用いる方法などが知られ、重要な方法論として確立している (山崎・室住：1976, 三辻：1980, 馬淵ら：1982, Linke *et al.*：2004, Granze・Janssens：2004)。しかしながら、有機質文化財では漆や琥珀での試みがなされているのみであり (藤永ら：1976, 中井ら：2007)、染織品の産地や製作地の同定のための科学的的方法論に関する研究はこれまで全くなされていない。そのため、文化財染織品の科学的根拠に基づく産地同定手法の開発が大きな課題である。

黄檗は古くから用いられている黄色天然染料であり、その主成分はカチオン性アルカロイドのベルベリン (Berberine (B)) である。ベルベリンと共通の骨格を有するアルカロイド類はプロトベルベリンと呼ばれる黄色成分で、世界各地の多様な植物において認められ、特に、薬理作用の観点から注目されてきた (Grycová *et al.*：2007)。黄檗には主成分のベルベリンのほかにプロトベルベリン類のなかでも、Fig. 1 に示したパルマチ

ン (Palmatine (P)) ならびにヤトロリジン (Jatrorrhizine (J)) などが主要な副成分として存在する (土佐ら：1989)。黄檗中のベルベリンとパルマチンの含有量は薬理的観点から注目され、日本産黄檗における個体差 (梶ら：1989) あるいは木部位による含有量の違い (土佐ら：1989) に加えて、中国産と日本産による相違が指摘されてきた (相良ら：1986)。

黄檗はアジアの温帯地域に約十種存在し、極東アジアには *Phellodendron amurense* と *Phellodendron chinense* の二種が知られている。*P. amurense* は中国東北部アムール川流域を原産とし、朝鮮半島、樺太、日本、台湾に分布、種内で地域変異がある。一方、*P. chinense* は中国南部を原産とし、おもに中国大陸に分布している。中国では東北部産黄檗は関黄柏、四川省を中心とする南部産黄檗は川黄柏と呼ばれ、一般に川黄柏が高品質であるとされている (姜・山本：2010)。

黄檗は日本ならびに中国本土において黄色の染料として用いられるとともに、藍あるいは紅などとの重ね染めによる緑色あるいは赤色の黄色成分として汎用される (佐々木ら：2008)。黄檗に含まれる黄色成分であるプロトベルベリン類は特徴的な可視吸収スペクトルと蛍光特性を有するため、非破壊的な分光分析により検出が容易

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御所海道町

²⁾ 京都工芸繊維大学美術工芸資料館染織品調査研究会 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

³⁾ 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御所海道町

である（松田：1997，下山・野田：1992，佐々木ら：2008，佐々木・佐々木：投稿中）。本報告ではこの分光分析による検出の容易さに HPLC による成分組成分析を加え，現代黄檗標準品のベルベリンに対するパルマチンとヤトロリジンの含有比率を指標として導入し，日本産と中国産の区別の可能性を検討した。

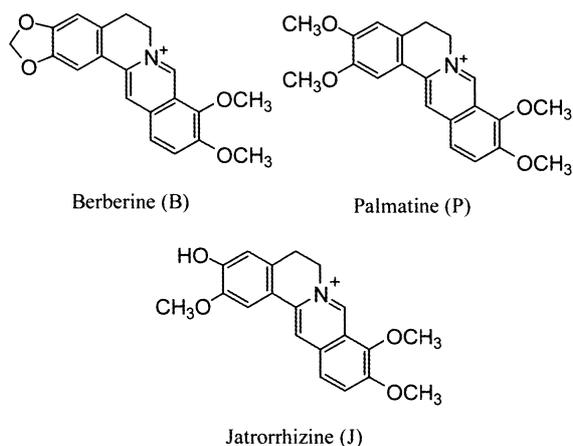


図1 黄檗に含まれるプロトベルベリン類の構造式。

Fig. 1 Structure of typical protoberberine alkaloids included in Amur cork tree (*Kihada*).

さらに，実資料として京都工芸繊維大学所蔵品の染織資料（佐々木：2007）に応用して，染織資料での有効性を検証するとともに，京都曇華院所蔵九条袷（14thC）（山川：2010，ベーテ：2010）へ適用し，その黄檗成分の産地，すなわちその袷の製造地についての情報を得た。

これまでの染織品の製造地推定の方法は熟練技術者による文様などの意匠様式や制作技法の目視調査に限られており，これに代わる方法がなかったが，今回報告する成分組成分析手法は，客観的な化学的根拠に基づく産地の同定を行いうる方法としてきわめて有効であろう。

2. 実験

2.1. 機器

紫外可視吸収スペクトルならびに反射スペクトル：紫外可視吸収スペクトルは Shimadzu UV-3101PC を使用して測定した。反射スペクトルは USB-4000 ファイバー誘導分光器並びに UV-3101PC に積分球アタッチメントを装着して測定した。

蛍光スペクトル：Hitachi F-4500 を使用した。

高速液体クロマトグラフ：送液システムには Hitachi L-7000 低圧グラジエントシステムを用い，流速 1ml/min で送液した。PDA 検出器として JASCO MCD 2010 を用いた。波長範囲は 200nm-650nm，波長分解能 4nm で測定した。カラムには Cosmosil 5Ph-MS (Nacalai) を使用した。一般にプロトベルベリン類の分析では ODS に SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) のような陰イオン溶液を移動相に用いるイオンペア型クロマトグラフィーが適用されるが (Misaki *et al.* : 1982)，本研究では揮発性酸を含む溶媒系を移動相とする方法として，0.01% トリフルオロ酢酸 (TFA) を含む MeOH/H₂O (1:1) 系移動相を用いた。本系を用いることでベルベリンとパルマチンが容易に分離し，ヤトロリジン，コプチシン（黄檗には含まれていない）を含む四者が短時間で分析可能であった。

2.2. 試薬

塩化ベルベリン：市販品（東京化成）を MeOH より再結晶して用いた。

塩化パルマチン（山岸・森：1976）：コロソバ根茎（吉見製薬）より MeOH で抽出し，得られた黄色成分をカラムクロマトグラフィー (BuOH:AcOH:H₂O = 7:1:2) を用いて分離した。パルマチン分画を濃縮し，少量の塩酸共存下で EtOH より再結晶した。HRMS (*m/z*, FAB, *m*-NBA): [M-Cl]⁺ Calcd. for C₂₁H₂₂NO₄, 352.1549; Found 352.1549 (0.0 mmu); ¹HNMR (600MHz, CD₃OD): δ 9.79 (s, 1H, H-8), 8.84 (s, 1H, H-13), 8.14 (d, *J* = 9Hz, 1H, H-11), 8.04 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-12), 7.70 (s, 1H, H-1), 7.08 (s, 1H, H-4), 4.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H-6), 4.24 (s, 3H, 9- or 10-OCH₃), 4.14 (s, 3H, 9- or 10-OCH₃), 4.02 (s, 3H, 2-OCH₃), 3.97 (s, 3H, 3-OCH₃), 3.31 (t, *J* = 6.6Hz, 2H, H-5)

ヨウ化ヤトロリジン（谷・高尾：1957）：黄連（中国産，高砂薬業）を熱 EtOH で抽出し，濃縮後，水に溶かし，その水溶液に NaI を加えて生成した固体を NaOH 水溶液で抽出，HI で中和し，生じた固体を EtOH から再結晶した。HRMS (*m/z*, FAB, *m*-NBA): [M-I]⁺ Calcd. for C₂₀H₂₀NO₄, 338.1392; Found, 338.1398 (+0.5 mmu), ¹HNMR (600MHz, CD₃OD): δ 9.75 (s, 1H, H-8), 8.79 (s, 1H, H-13), 8.13 (d, *J* = 9Hz, 1H, H-11), 8.02

(d, $J = 9$ Hz, 1H, H-12), 7.68 (s, 1H, H-1), 7.05 (s, 1H, H-4), 4.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H-6), 4.23 (s, 3H, 9- or 10-OC H₃), 4.13 (s, 3H, 9- or 10-OCH₃), 4.04 (s, 3H, 2-OCH₃), 3.31 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H-5)

2.3. 資料

2.3.1. 現代黄檗標品

日本産

M-J1: 高砂黄檗 M 日本産 (高砂薬業, 栽培地不明)

M-J2: オオバク M 永大 (永大薬業, 福島県産)

M-J3: 黄檗 (田中直, 栽培地不明)

M-J4: ヒロハノキハダ (アースネットワーク, 北海道当別産)

M-J5: ヒロハノキハダ (アースネットワーク, 北海道古平産 (単一木))

M-J6: ヒロハノキハダ (アースネットワーク, 北海道古平産 (複数木混合))

M-J7 キハダ (アースネットワーク, 青森県下北半島産)

M-J8 キハダ (アースネットワーク, 石川県白山産)

M-J9 キハダ (アースネットワーク, 熊本県八代産)

M-J10 キハダ (アースネットワーク, 新潟県魚沼産)

中国産

M-C1: 高砂黄檗 M 中国産 (高砂薬業, 栽培地不明)

M-C2: オオバク M 永大 (永大薬業, 遼寧省産)

M-C3: 黄柏 (台北市 一聖堂中医診所, 四川省産)

M-C4: 黄柏 (台北市 勝生堂参薬行, 四川省産)

M-C5: 黄柏 (台南市で入手, 中国東北部産)

M-C6: 黄柏 (四川省青川衣山里旺, 四川省産)

M-C7: 黄柏 (安徽省 亳州药膳坊, 栽培地不明)

M-C8: 黄柏 (上海市 康元药行, 栽培地不明)

M-C9: 黄柏 (台北市 逢生中西薬行, 台湾北部産)

M-C10: 黄柏 (台北市 逢生中西薬行, 台湾南部産)

M-C11: 黄柏 (台北市 正鑫参薬行, 台湾南部産)

2.3.2. 京都工芸繊維大学美術工芸資料館 (KIT Museum) 所蔵染織資料

日本様式と中国様式を持つ染織資料の脱落糸を用いた。

日本様式染織資料

T-J1: AN.406『唐織人形着物』(242mm x 364mm), 江戸初期 17thC, 黄色縫取緯

T-J2: AN.406『唐織人形着物』(242mm x 364mm), 江戸初期 17thC, 緑色縫取緯

T-J3: AN.416『縫いの打敷撫子模様』(1115mm x 1140 mm), 江戸初期 17thC, 赤色地糸

T-J4: AN. 513『赤地格子菱文唐織』(2336mm x 679 mm), 江戸中期 18thC, 赤色地糸

T-J5: AN.529-5『赤地隅入角魚文唐織』(406mm x 409 mm), 江戸中期 18thC, 緑色縫取緯

T-J6: AN.529-12『赤地菊桐亀甲文唐織』(455mm x 791 mm), 桃山 16thC, 黄色縫取緯-1

T-J7: AN.529-12『赤地菊桐亀甲文唐織』(455mm x 791 mm), 桃山 16thC, 淡黄色縫取緯-2

中国様式染織資料

T-C1: AN.324『茶地明天鷲絨小裂』(330mm x 540mm), 清中期 18thC, 黄色経糸

T-C2: AN.374『綴龍文様袈裟』(1266mm x 1802mm), 明後期 16thC, 赤色地糸

T-C3: AN.460『蜀江錦 (部分)』(370mm x 4318mm), 清中期 18thC, 赤色縫取緯

T-C4: AN.466『赤地牡丹唐草模様緞子』(736mm x 2879mm), 清後期 19thC, 緑色縫取緯

T-C5: AN.466『赤地牡丹唐草模様緞子』(736mm x 2879mm), 清後期 19thC, 赤色地糸

T-C6: AN.466『赤地牡丹唐草模様緞子』(736mm x 2879mm), 清後期 19thC, 赤色縫取緯

2.3.3. 曇華院九条袈裟資料

T-U1: 九条袈裟 (曇華院蔵)『田相萌黄地牡丹唐草文頭文紗/条葉紫地牡丹唐草文頭文紗』(1246mm x 3625 mm), 室町前期 14thC, 田相萌黄色地糸

2.4. 分析試料の作成

現代黄檗標品染色絹布

黄檗片 0.2g を 30ml の蒸留水に分散させ, 60°C で 1 時間加熱して染料成分を抽出後, 0.1g 絹布を浸漬して染色した。流水で洗浄, 風乾した。

反射および蛍光スペクトルの測定試料

現代黄檗標品は染色絹布をそのまま用いた。京都工芸繊維大学染織資料 (以下, 染織資料と略) および『九条袈裟』資料の測定は脱落糸 (およそ 1cm) を用い, そのままの形状で測定した。

HPLC 測定試料

現代黄檗標品抽出液：2-3mg 染色絹布断片（5mm 角）を 3%ギ酸(FA)/MeOH 300 μ l を用いて室温で黄色成分を抽出した。

染織資料抽出液：資料断片 0.3mg を 3%FA/MeOH 100 μ l 用いて室温で黄色成分を抽出した。

九条袈裟（曇華院蔵）資料抽出液：1mg 萌黄色地糸断片より 3%FA/MeOH 100 μ l で黄色成分のみを抽出した。

3. 結果と考察

3.1. 現代黄檗標品の成分分析

日本および中国産の黄檗を日本国内並びに台湾、中国

本土にて入手し、それを用いて絹布を染色した。各染色絹布について反射スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。代表的な日本産黄檗（M-J1）と中国産黄檗（M-C1）のスペクトルを Fig. 2 に示した。反射吸収スペクトルでは 365nm 付近と 436nm 付近に二つの吸収極大を示した。蛍光発光・励起相関三次元（EEM）スペクトルでは $\lambda_{EX}/\lambda_{EM} = 520\text{nm}/350\text{nm}$, 460nm に二つのクロスピークを与えた。いずれもベルベリンに代表される蛍光性プロトベルベリン類に特徴的なスペクトルであった。他の日本産ならびに中国産黄檗による染色絹布を測定した結果を Table 1 に示した。反射スペクトルではいずれの資料においても 360-375nm と 435-440nm に二つの吸収を示し、蛍光スペクトルでは 520nm 付近

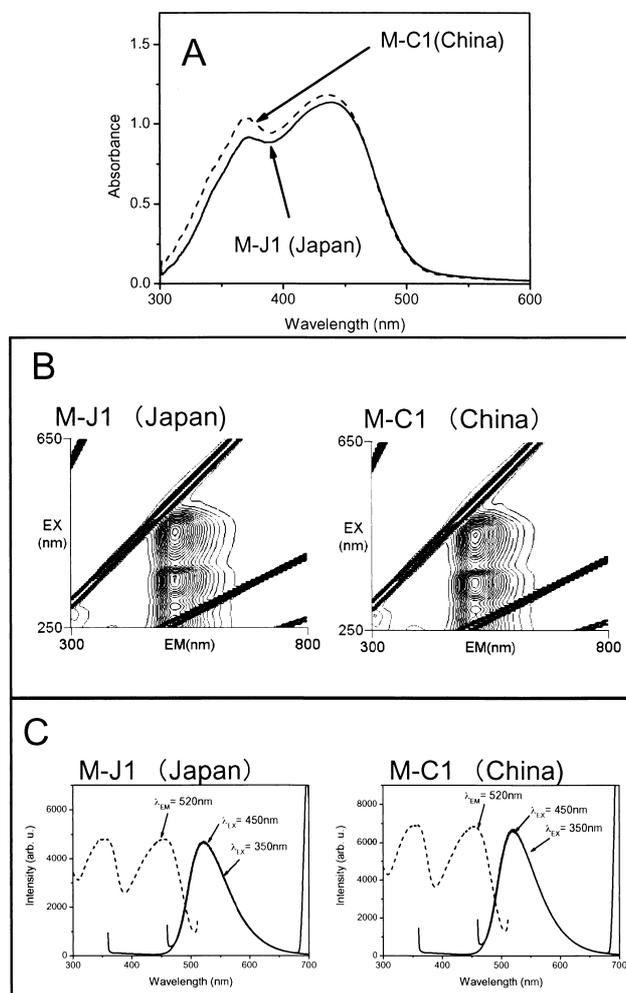


図2 現代日本産（M-J1）および現代中国産（M-C1）黄檗染色絹布の可視反射ならびに蛍光スペクトル。

A: 可視反射スペクトル（実線：日本産 M-J1, 破線：中国産 M-C1), B: EEM 三次元スペクトル, C: 蛍光励起スペクトル（破線, $\lambda_{EM} = 520\text{nm}$ ）・発光スペクトル（実線, $\lambda_{EX} = 350, 450\text{nm}$ ）。

Fig. 2 Visible reflection and fluorescence spectra of silk clothes dyed by modern Japanese (M-J1) or Chinese (M-C1) Amur cork tree (Kihada). A: visible reflection spectra (solid line: Japanese, M-J1, dashed line: Chinese, M-C1), B: EEM three dimensional fluorescence spectra, C: fluorescence excitation (dashed line, $\lambda_{EM} = 520\text{nm}$) and emission spectra (solid line, $\lambda_{EX} = 350, 450\text{nm}$).

表1 現代黄檗染色絹布の黄檗の反射並びに蛍光スペクトル。
Table 1 Spectroscopic data for silk clothes dyed by various modern Amur cork tree (*Kihada*).

sample 試料	growing area 栽培地	reflection spectra 反射スペクトル	fluorescence emission spectra 蛍光発光スペクトル (λ_{\max} , nm)		fluorescence excitation spectra 蛍光励起スペクトル (λ_{\max} , nm)	
		maximum absorption 吸収極大波長 (λ_{\max} , nm)	excitation wavelength 励起波長 / 350nm	excitation wavelength 励起波長 / 450nm	observed emission wavelength 観測波長 / 520nm	
Japan 日本						
M-J1	unknown (不明)	366, 436	521	522	353	455
M-J2	Fukushima (福島)	366, 438	522	522	346	457
M-J3	unknown (不明)	367, 437	522	520	355	452
M-J4	Hokkaido (北海道)	370, 435	523	522	355	458
M-J5	Hokkaido (北海道)	364, 436	521	521	355	455
M-J6	Hokkaido, mixture (北海道, 複数木混合)	364, 437	522	520	350	455
M-J7	Aomori (青森)	363, 436	519	520	349	454
M-J8	Ishikawa (石川)	360, 434	520	521	350	456
M-J9	Kumamoto (熊本)	364, 436	520	520	350	455
M-J10	Niigata (新潟)	362, 436	522	522	350	458
China 中国						
M-C1	unknown (不明)	370, 437	520	520	356	455
M-C2	Liaoning (遼寧)	369, 438	521	520	345	455
M-C3	Sichuan (四川)	375, 440	525	524	348	460
M-C4	Sichuan (四川)	369, 439	523	523	349	460
M-C5	North-east (北東部)	372, 438	524	523	350	460
M-C6	Sichuan (四川)	370, 439	525	526	354	463
M-C7	unknown (不明)	360, 437	518	521	356	454
M-C8	unknown (不明)	362, 435	520	520	358	455
M-C9	Taiwan/north (台湾北部)	370, 436	523	523	347	459
M-C10	Taiwan /south (台湾南部)	373, 438	520	523	348	456
M-C11	Taiwan/south (台湾南部)	369, 439	522	522	350	460

の発光と 350nm 付近と 460nm 付近の励起スペクトルでの極大が観測され、産地による系統的な差異は認められなかった。

HPLC による成分分析を行うために染色絹布 2-3 mg より黄色染料成分を抽出した。抽出溶媒には 3%FA/MeOH/(300 μ l) を用い、強酸による二次的な分解を防ぐ方法を採用した (Zhang・Laursen : 2005)。HPLC 分析においては PDA 検出器を併用して、特徴的な吸収スペクトルを観測することによりプロトベルベリン類を特定した。

代表的な分析例として Fig. 3 に日本産黄檗 (M-J1) と中国産黄檗 (M-C1) で染色した絹布からの抽出液の 350nm でモニターした HPLC クロマトグラムを示した。各ピークはいずれもプロトベルベリン類に特有の 430, 350, 280nm 付近に極大吸収を持つ吸収スペクトルを示し、別途入手した標準試料と各ピークの吸収スペクトルと保持時間を比較することで、ベルベリン、パルマチン、ヤトロリジン を特定した (佐々木・佐々木 : 2012)。

日本産黄檗 (M-J1) と中国産黄檗 (M-C1) のいずれにおいても主な成分としてヤトロリジン (J), パルマチン (P), ベルベリン (B) の 3 種類が観測され、両者に

おいて検出成分による差異は認められなかった。しかしながら、成分組成に注目すると、ベルベリンに対するパルマチン比率 (P/B) は日本産 22% に対し中国産 1.2% と大きく異なり、また、ベルベリンに対するヤトロリジンの比率 (J/B) も日本産 3.7% に対し、中国産 0.7% と異なる成分比率を示した。

各種の産地あるいは入手経路の異なる現代の日本産並びに中国産黄檗で染めた絹布からの抽出液を分析し、それらの P/B および J/B 比率を求めた。結果は Table 2 に示した。P/B 比率は日本産では 1% から 25% の領域に分布したのに対し、中国産は 2% 以下と 35% を超える二つの領域に分かれて分布した。日本産と中国産における P/B 比率の違いは過去に報告されている定量分析 (相良ら : 1986, 姉帯ら : 1987) から著者が見積もった計算値とおおむね一致した。日本と中国における黄檗の種の違いを反映した結果生ずる特徴であるものと考えられる。

このように P/B 比率は産地を特定するうえで一定の有効性を示すが、P/B 比率の低い場合には日本産と中国産との境界が明瞭ではない。そこで明確な区別を行うために第二の指標として J/B 比率を導入した。日本産

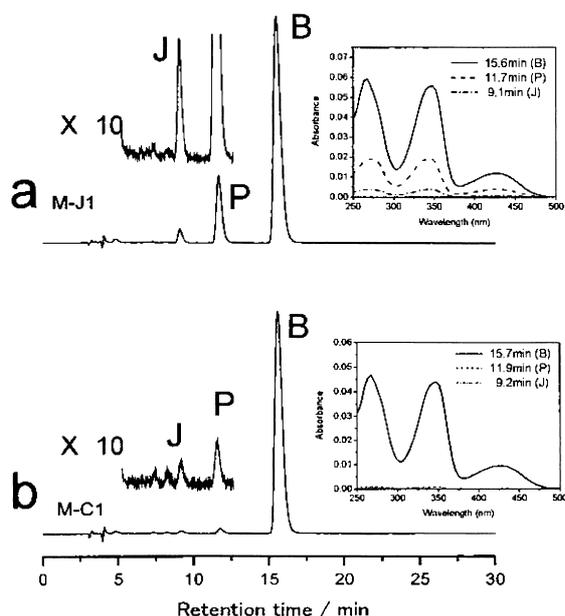


図3 現代日本産および現代中国産黄檗染色絹布抽出液の HPLC クロマトグラム
a: 現代日本産 (M-J1), b: 現代中国産 (M-C1).

Fig. 3 HPLC chromatogram of extracts from silk clothes dyed by modern Japanese (M-J1) and Chinese (M-C1) Amur cork tree (*Kihada*).

trace a: Japanese (M-J1), trace b: Chinese (M-C1). B: berberine, P: palmatine, J: jatrorrhizine.

表2 現代黄檗染色絹布抽出液の HPLC による分析.

Table 2 HPLC analyses of extracts for silk clothes dyed by various modern Amur cork tree (*Kihada*).

sample 試料	growing area 栽培地	relative composition of Protoberberins プロトベルベリン類の相対比率 (%)		
		jatrorrhizine	palmatine	berberine
Japan 日本				
M-J1	unknown (不明)	3.7	22.3	100
M-J2	Fukushima (福島)	2.0	2.2	100
M-J3	unknown (不明)	1.0	6.4	100
M-J4	Hokkaido (北海道)	1.8	3.1	100
M-J5	Hokkaido (北海道)	2.6	12.3	100
M-J6	Hokkaido, mixture (北海道, 複数木混合)	5.2	16.2	100
M-J7	Aomori (青森)	2.8	2.3	100
M-J8	Ishikawa (石川)	1.8	1.3	100
M-J9	Kumamoto (熊本)	2.3	4.8	100
M-J10	Niigata (新潟)	2.8	8.8	100
China 中国				
M-C1	unknown (不明)	0.7	1.2	100
M-C2	Liaoning (遼寧)	0.9	1.1	100
M-C3	Sichuan (四川)	0.6	0.3	100
M-C4	Sichuan (四川)	0.5	0.3	100
M-C5	North-east (北東部)	0.5	0.2	100
M-C6	Sichuan (四川)	1.3	0.9	100
M-C7	unknown (不明)	4.6	57.8	100
M-C8	unknown (不明)	3.9	37.3	100
M-C9	Taiwan/north (台湾北部)	0.9	2.1	100
M-C10	Taiwan /south (台湾南部)	0.7	0.6	100
M-C11	Taiwan/south (台湾南部)	1.0	0.6	100

では J/B 比率は 1% から 5% に分布したのに対し、中国産では J/B 比率は P/B 比率の小さい領域ではおおむね 1% 以下の極少量、P/B 比率の高い領域では 3% 以上であった。境界領域での日本産と中国産での重複が認められたが、二軸として P/B 比率と J/B 比率を用いて相関図を作成したところ、Fig. 4 に示したように日本産 (□) と中国産 (●) は明確に異なった領域に分布した。

このプロットを用いることで産地の異なる黄檗が区別可能であり、黄檗の由来を明確にすることができるものと考えられる。

中国産黄檗で J/B 比が 4% 以上、P/B 比が 37% 以上の成分を有するものは、プロトベルベリンを含むコルク層が日本産と同様に厚いが、総ベルベリン量が低く、日本産の半分以下であった。一方、J/B 比が 1% 以下、

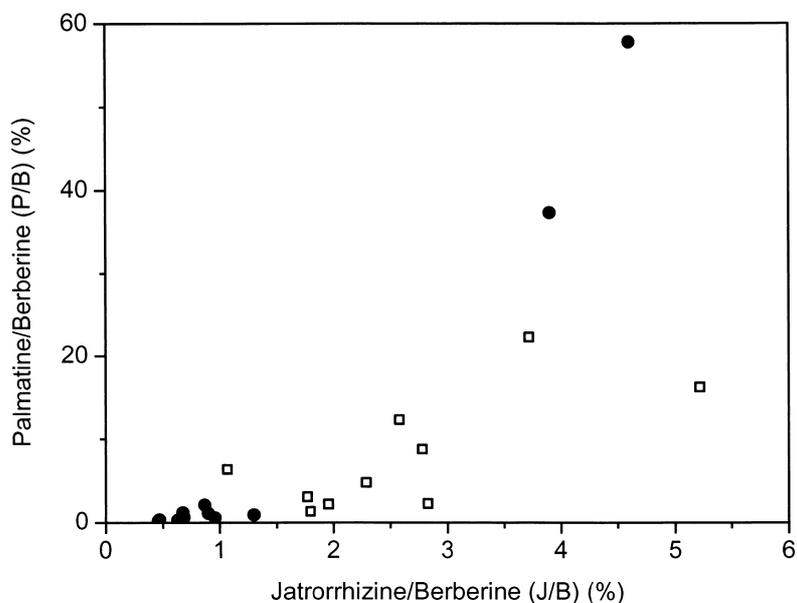


図4 現代日本産および中国産黄檗染色絹布抽出液の HPLC 分析より求めたベルベリンに対するパルマチン (P/B) 並びにヤトロリジン (J/B) 相対量のプロット

□: 現代日本産黄檗, ●: 現代中国産黄檗

Fig.4 Plot of relative amount of palmatine to berberine (P/B) vs. jatrorrhizine to berberine (J/B) based on HPLC analyses of extracts from silk clothes dyed by modern Japanese and Chinese Amur cork tree.

□: Japanese modern Amur cork tree, ●: Chinese modern Amur cork tree

P/B 比が 2.5 %以下の成分を有する中国産黄檗は日本産と異なりコルク層が薄く、日本産と同様の高い総ベルベリン量を有した。中国産黄檗はパルマチン量が多い東北部と少ない南部に二分されることが知られており(姉帯: 1987), 今回の中国産で観測された2つの領域は東北部を原産とする樹皮の厚い *P. amurense* と南部を原産とする樹皮の薄い *P. chinense* との種の違いに帰すものと考えられる(姜・山本: 2010)(註1)。また、日本産が広い領域に分布したのは *P. amurense* の地域変種や木部位の違い(土佐ら:1989)によるものであろう。

以上の結果は、これまで報告されてきたパルマチン成分の含有量と矛盾しないものであるが、これにヤトロリジン比率を加えた今回の二つの指標は黄檗の品種によるパルマチンとヤトロリジンとの成分比率の違いをより反映したものと考えられ、黄檗の種の違いによる成分比率の差異を指標として利用することにより、中国産と日本産の資料の産地同定が可能であることを示すものである。

3.2. 染織資料の分析

京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵品 (KIT Collection) (佐々木: 2008) の日本様式および中国様

式の染織資料の中から黄色、緑色、赤色の脱落糸を選んだ。現代品に用いたものと同じ MeOH/0.01%TFA-H₂O-Ph カラム系による HPLC 分析を行い、黄檗中のパルマチン、ヤトロリジンの対ベルベリン比率 (P/B および J/B) による黄檗産地同定法を実際の文化財染織資料に適用した。まず、試料の選定にあたり、黄色成分としてプロトベルベリン含有植物が用いられた染織資料を選定する必要がある。そこで、非破壊的な手法である蛍光スペクトルを測定し、 $\lambda_{EM}/\lambda_{EX} = 520\text{nm}/350\text{nm}$ ならびに $520\text{nm}/460\text{nm}$ にプロトベルベリンに特有のカウンターピーク、あるいは 520nm での発光をモニターした時の励起スペクトルにおいて 350nm と 460nm にピークを示す糸断片を選んだ(佐々木・佐々木: 2012)。選定した日本様式資料の写真を Photo 1 に、中国様式資料を Photo 2 に示した。

日本様式ならびに中国様式それぞれの代表的な黄、赤、緑色の三色資料片の蛍光スペクトルの測定結果を Fig. 5 に示した。黄色あるいは藍との重ね染による緑色の資料では容易にカウンターピークあるいは励起スペクトルが観測可能であった。赤色資料、特に紅が用いられている場合、紅による強い蛍光が副成分である黄檗の蛍光の検

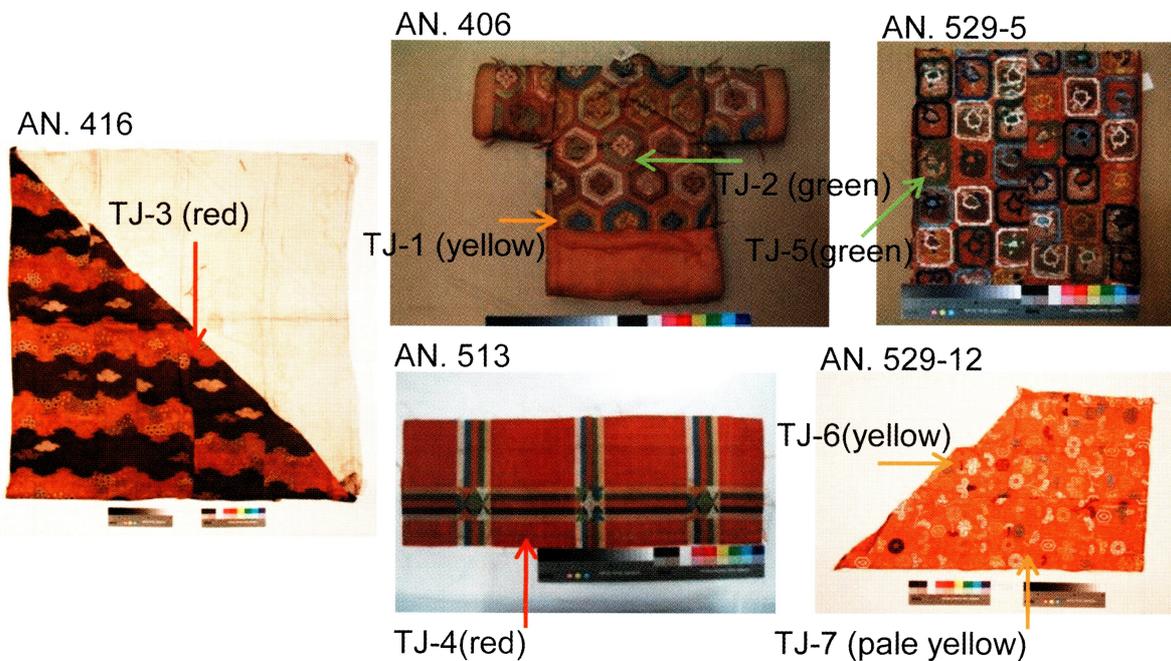


写真1 分析に供した日本様式染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）
 Photo 1 Japanese style traditional textiles provided for analyses, stored in KIT museum

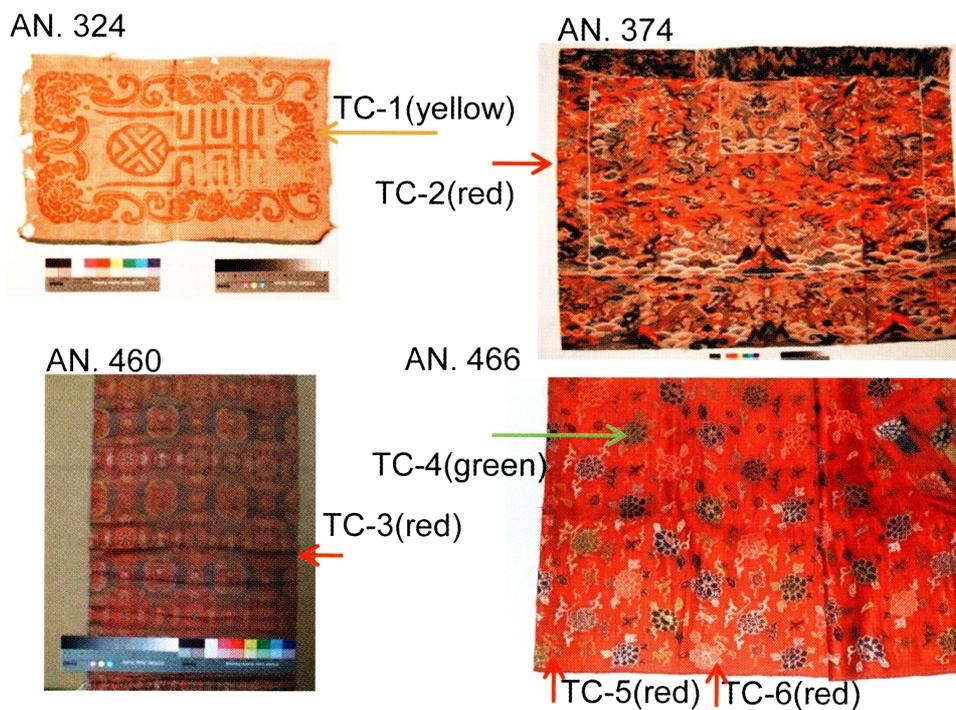


写真2 分析に供した中国様式染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）
 Photo 2 Chinese style traditional textiles provided for analyses, stored in KIT museum

出の阻害要因となるが、520nmでの蛍光励起スペクトルを観測することで容易に黄檗成分に特有のスペクトルを分離して観測できた。10種類の染織資料についての蛍光スペクトルデータをTable 3に示した。

HPLC分析は資料断片0.1mgを3%FA/MeOH溶液

(100 μ l)に浸漬し、2日間室温で放置することで染料成分を抽出した。代表的なクロマトグラムとして黄色、緑色および赤色の日本様式ならびに中国様式を有する資料からの抽出液の分析結果をFig. 6に示した。黄色あるいは緑色資料においてはベルベリンを主成分とするプロ

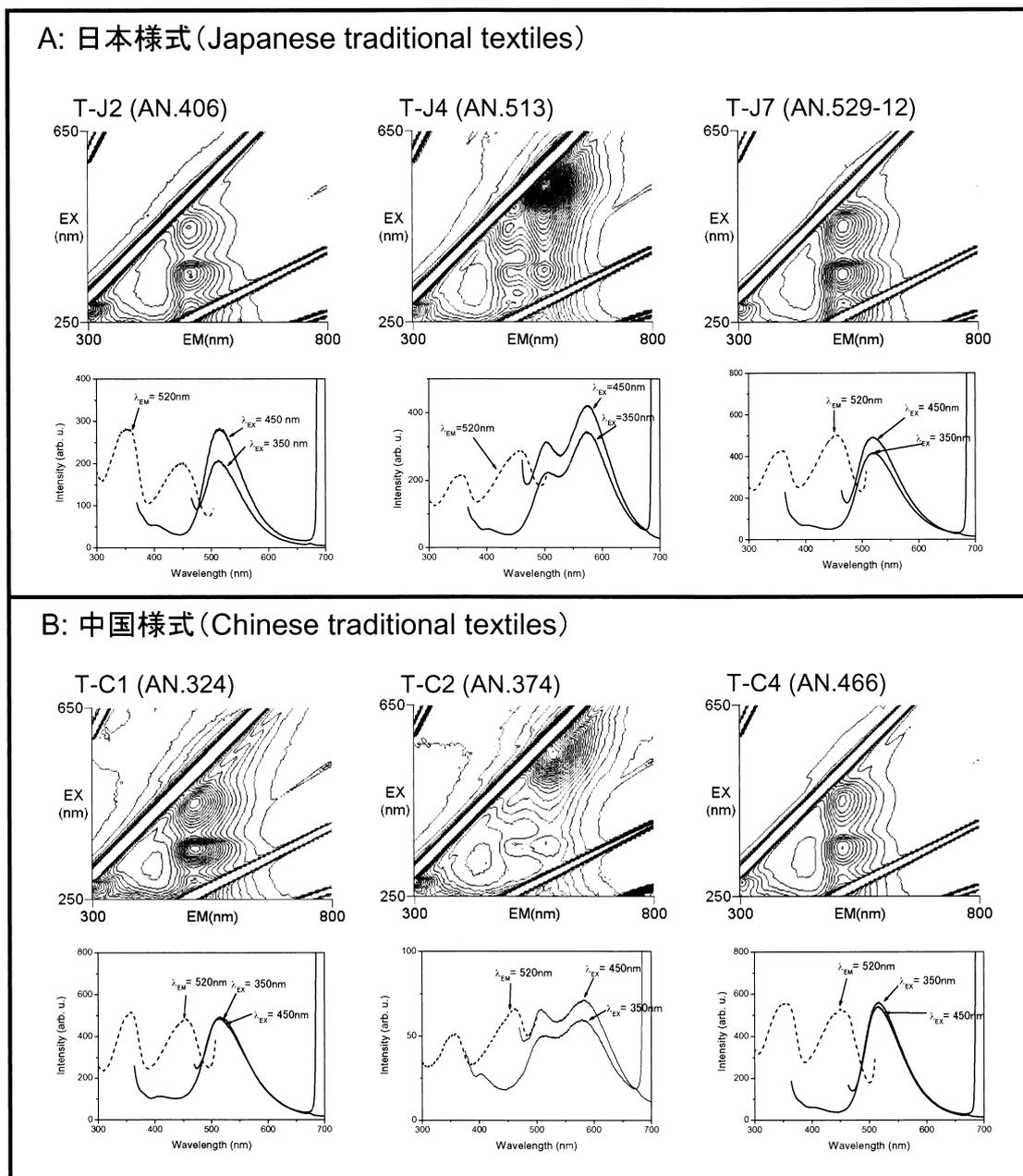


図5 代表的な染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）の蛍光スペクトル

A: 日本様式染織資料, T-J2 (AN.406, 緑), T-J4 (AN. 513, 赤), T-J7 (AN.529-12, 黄)

B: 中国様式染織資料, T-C1 (AN.324, 黄), T-C2 (AN. 374, 赤), T-C4 (AN. 466, 緑)

Fig. 5 Fluorescence spectra of typical traditional textiles stored in KIT museum

A: Japanese style, traditional, T-J2 (AN.406, green), T-J4 (AN. 513, red), T-J7 (AN.529-12, yellow)

B: Chinese style, traditional, T-C1 (AN.324, yellow), T-C2 (AN. 374, red), T-C4 (AN. 466, green)

トベルペリン類が検出された。また、赤色資料では紅由来成分の混在がみられるが、PDA 検出器でプロトベルペリン特有の吸収を観測し、350nm でクロマトグラムをモニターすることで容易にプロトベルペリン成分を特定できた。10 種の染織資料脱落糸からの抽出液の HPLC による成分分析結果を Table 4 に示した。何れの資料においても現代標品の黄蘗と同様に主成分として

ベルペリン、副成分としてパルマチンとヤトロリジンが認められた。このように 100~400 年前の染織資料においても現代黄蘗と構成成分には大きな違いがないことを示した。

日本様式を有する染織資料に用いられた黄蘗の成分は、ベルペリンを 100 としたときの P/B 比がおおむね 2% から 10% の範囲に分布し、また、J/B 比は 1.3 から 3

表3 染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）の非破壊的分光分析
Table 3 Non-destructive spectroscopic analysis for traditional textiles stored in KIT Museum

sample 資料	color 色	position 部位	age 時代	λ_{\max} in fluorescence emission spectra 蛍光発光スペクトルにお ける極大波長 (nm)		λ_{\max} in fluorescence excitation spectra (monitored at 520 nm) 蛍光励起スペクトルにお ける極大波長 (観測波長520 nm) (nm)		
				excitation wavelength 励起波長 / 350 nm	excitation wavelength 励起波長 /450 nm			
Japanese style 日本様式								
T-J1	AN. 406	yellow 黄	brocading weft 縫取緯	early Edo, 17 th C 江戸初期	516	512	352	455
T-J2	AN. 406	green 緑	brocading weft 縫取緯	early Edo, 17 th C 江戸初期	514	516	351	450
T-J3	AN. 416	red 赤	ground 地糸	early Edo, 17 th C 江戸初期	507	505	356	465
T-J4	AN. 513	red 赤	ground 地糸	middle Edo, 18 th C 江戸中期	514	516	351	450
T-J5	AN. 529-5	green 緑	brocading weft 縫取緯	middle Edo, 18 th C 江戸中期	512	510	360	450
T-J6	AN. 529-12	yellow 黄	brocading weft -1 縫取緯-1	Momoyama, 16 th C, 桃山	524	524	358	457
T-J7	AN. 529-12	pale- yellow 淡黄	brocading weft -2 縫取緯-2	Momoyama 16 th C, 桃山	519	519	355	455
Chinese style 中国様式								
T-C1	AN. 324	yellow 黄	warp 経糸	middle Qing, 18 th C, 清中期	516	514	358	454
T-C2	AN. 374	red 赤	ground 地糸	late Ming, 16 th C 明後期	509	507	357	462
T-C3	AN. 460	red 赤	brocading weft 縫取緯	middle Qing, 18 th C, 清中期	504	504	354	462
T-C4	AN. 466	green 緑	brocading weft 縫取緯	late Qing 19 th C, 清後期	517	516	355	455
T-C5	AN. 466	red 赤	ground 地糸	late Qing, 19 th C 清後期	507	507	357	456
T-C6	AN. 466	red 赤	brocading weft 縫取緯	late Qing, 19 th C 清後期	-	505	360	460
unknown 産地不詳								
T-U1	<i>Kasaya</i> (<i>Donkein</i>) 九 条袈裟 (曇華院蔵)	green 萌黄	ground 地糸	early Muromachi 14 th C 室町前期	523	522	360	460

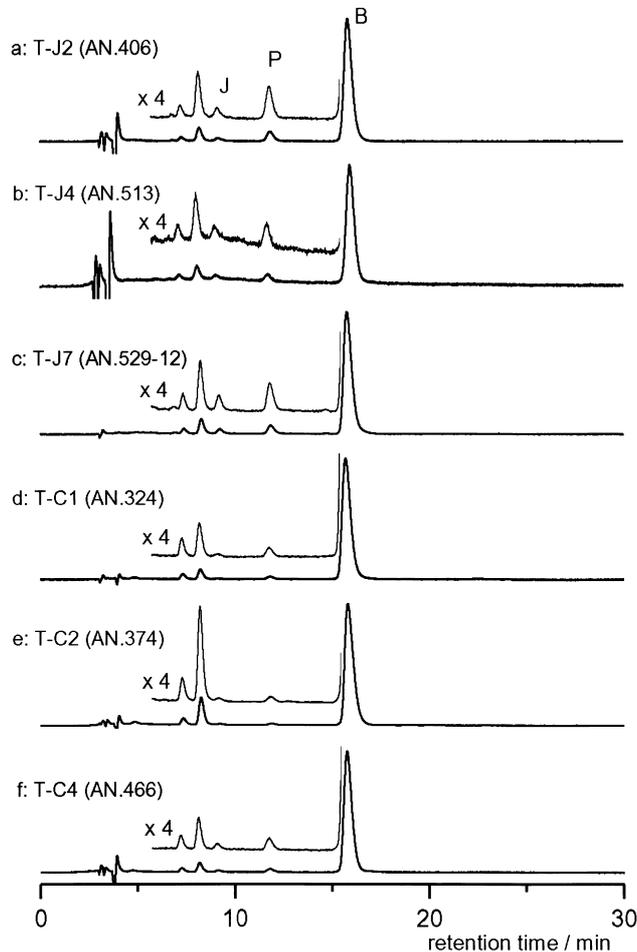


図6 染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）抽出液の HPLC クロマトグラム(350nm で観測)
 日本様式染織資料: a, T-J2 (AN.406), b, T-J4 (AN.513), c, T-J7 (AN.529-12)
 中国様式染織資料: d, T-C1 (AN.324), e, T-C2 (AN.374), f, T-C4 (AN.466)
 B: ベルベリン, P: パルマチン, J: ヤトロリジン

Fig. 6 HPLC chromatogram of extracts from traditional textiles stored in KIT museum monitored at 350nm
 Japanese style, traditional: a, T-J2 (AN.406), b, T-J4 (AN.513), c, T-J7 (AN.529-12)
 Chinese style, traditional: d, T-C1 (AN.324), e, T-C2 (AN.374), f, T-C4 (AN.466)
 B: berberine, P: palmatine, J: jatrorrhizine

％の範囲に分布していた。また、中国様式を有する染織資料に用いられた黄檗の成分では P/B は 2.2％以下、J/B 比も同じく 0.9％以下の領域にのみ認められた。日本様式染織資料（▼）並びに中国様式染織資料（▲）で得られた結果を前記の日本産並びに中国産黄檗現代標品からの抽出液での結果を合わせて P/B 比率と J/B 比率を二軸とする相関図に追記し、Fig. 7 に示した。中国様式染織資料は中国産黄檗のうち、J/B、P/B ともに低い領域、すなわち南部原産の *P. chinense* と考えられる領域に集中して分布し、一方、日本様式染織資料は現代日本産黄檗と同様の領域での分布が認められた。このように日本様式染織資料並びに中国様式染織資料の成分比 P/B と J/B 比率は特徴的な数値を示し、P/B 比 2.5％、

J/B 比 1％付近を境界とするそれぞれに特異的な分布を示した。

以上のように江戸・清時代あるいはそれ以前の桃山期あるいは明時代の染織資料においても現代標品で観測された中国産と日本産黄檗の成分組成と同様の分布を示し、おおむね J/B 比が 1％、P/B 比が 2.5％を境界とする相違を文化財資料においても維持されていることが明らかとなった。このように上記二つの成分組成比率を指標とすることで現代品だけでなく文化財染織品においても産地の同定が可能であることを示した。

文化財染織資料の HPLC 分析ではヤトロリジン、パルマチン、ベルベリンの主要 3 種のプロトベルベリン成分に加えてヤトロリジンのピーク以前に 2 つの成分が認

表4 染織資料（京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵）抽出液の HPLC による成分分析
Table 4 HPLC analysis of extracts from traditional textiles stored in KIT Museum

sample 資料	color 色	position 部位	age 時代	relative composition of Protoberberines プロトベルベリン類の相対比率 (%)			
				jatrorrhizine	palmitine	berberine	
Japanese style 日本様式							
T-J1	AN. 406	yellow 黄	brocading weft 縫取緯	early Edo, 17 th C 江戸初期	2.6	6.9	100
T-J2	AN. 406	green 緑	brocading weft 縫取緯	early Edo, 17 th C 江戸初期	1.7	6.1	100
T-J3	AN. 416	red 赤	ground 地糸	early Edo, 17 th C 江戸初期	1.9	2.9	100
T-J4	AN. 513	red 赤	ground 地糸	middle Edo, 18 th C 江戸中期	1.7	4.1	100
T-J5	AN. 529-5	green 緑	brocading weft 縫取緯	middle Edo, 18 th C 江戸中期	1.3	5.8	100
T-J6	AN. 529-12	yellow 黄	brocading weft -1 縫取緯-1	Momoyama, 16 th C, 桃山	3.0	9.6	100
T-J7	AN. 529-12	pale-yellow 淡黄	brocading weft 2 縫取緯-2	Momoyama 16 th C, 桃山	2.1	5.2	100
Chinese style 中国様式							
T-C1	AN. 324	yellow 黄	warp 経糸	middle Qing, 18 th C 清中期	0.5	1.8	100
T-C2	AN. 374	red 赤	ground 地糸	late Ming, 16 th C 明後期	0.4	0.9	100
T-C3	AN. 460	red 赤	brocading weft 縫取緯	middle Qing, 18 th C 清中期	0.4	1.3	100
T-C4	AN. 466	green 緑	brocading weft 縫取緯	late Qing, 19 th C 清後期	0.8	2.2	100
T-C5	AN. 466	red 赤	ground 地糸	late Qing, 19 th C 清後期	0.8	1.6	100
T-C6	AN. 466	red 赤	brocading weft 縫取緯	late Qing, 19 th C 清後期	0.9	1.6	100
unknown 産地不詳							
T-U1	<i>Kasaya</i> (<i>Donkein</i>) 九条袈裟 (曇華院蔵)	green 萌黄	ground 地糸	early Muromachi, 14 th C 室町前期	2.8	7.8	100

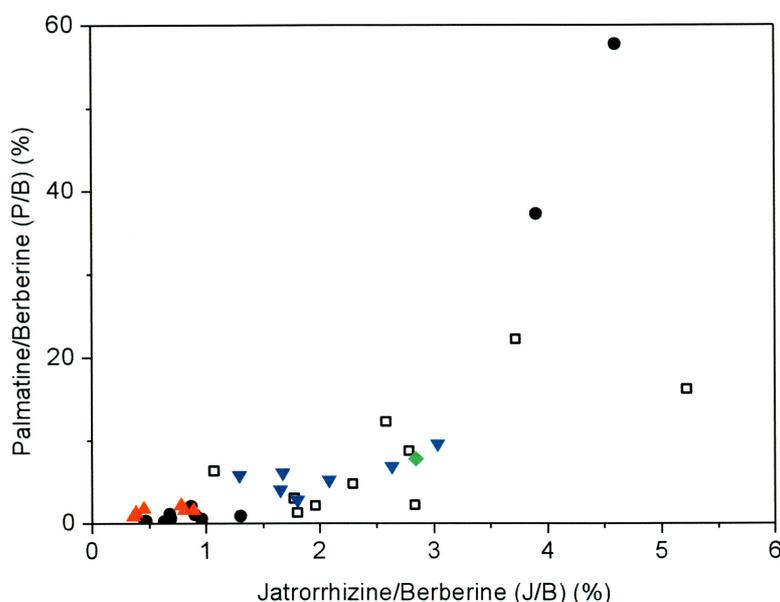


図7 京都工芸繊維大学並びに曇華院所蔵文化財染織品抽出液のHPLC分析より求めたベルベリンに対するパルマチン (P/B) 並びにヤトロリジン (J/B) 相対量のプロット

京都工芸繊維大学所蔵品, ▼: 日本様式染織資料, ▲: 中国様式染織資料,
◆: 曇華院袈裟萌黄糸, □: 現代日本産黄檗標品, ●: 現代中国産黄檗標品

Fig. 7 Plot of relative amount of palmatine to berberine (P/B) vs. jatrorrhizine to berberine (J/B) based on HPLC analysis in extracts from traditional textiles stored in KIT museum and Donkein

▼: Japanese style traditional, ▲: Chinese style traditional, stored in KIT
◆: green thread for Kasaya stored in Donkein temple,
□: Japanese modern Amur cork tree, ●: Chinese modern Amur cork tree



写真3 九条袈裟 (曇華院蔵)

Photo 3 Nine panel Kasaya, stored in Donkein temple

められる。この2つの成分はいずれもプロトベルベリンに特有の吸収スペクトルを示すものであるが、現代標品においては日本産、中国産ともごく微量含まれるのみである。この2成分は経年によって生成するものであると考えられ、これらの存在は経年時代裂特有のものである。この成分の詳細については今後検討する予定である。

3.3. 曇華院資料の分析

本資料は中国元時代の様式を有する九条袈裟である (Photo 3)。¹⁴C年代測定により1300-1420年ごろに制作されたものと確定し、また、曇華院に伝わる袈裟譲状に於いて、しゅんおくみょうは 春屋妙葩からちせんしんつう 知泉聖通へ永徳二年 (1382年)

に贈られた一領であるとされている (山川: 2010)。この顕紋紗の織り技法は現在まで中国や朝鮮半島での作例報告が無く、15世紀の日本 (文安六年 (1449年) 高野山天野社舞楽装束) の作例が文献資料を基に確認出来ている (ベーテ: 2010)。

測定に用いた資料は修復時に脱落した萌黄色の糸である。この糸の蛍光スペクトルを測定すると、520nm付近に蛍光発光を示し、励起スペクトルでは350nmと460nmにピークを有し、プロトベルベリンに特徴的であった (Fig. 8)。この脱落糸1mgを5%-FA/MeOH溶液300μlで抽出し、その抽出液10μlをHPLCにより分析した。その結果、Fig. 9に示したように本資料は黄

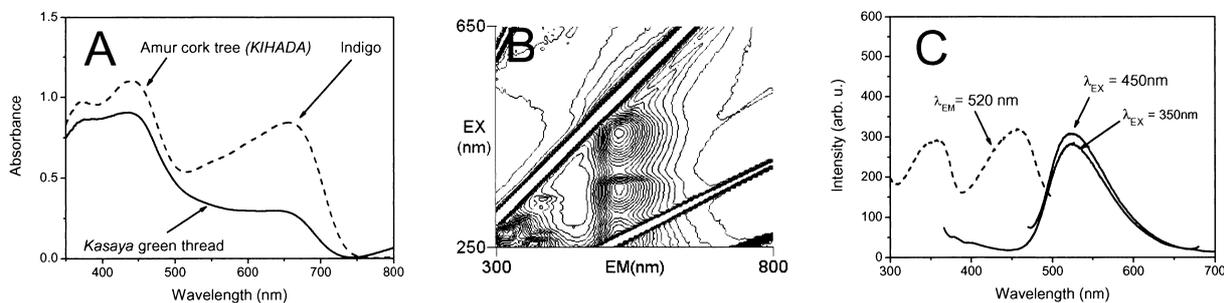


図8 曇華院袈裟萌黄糸の可視反射および蛍光スペクトル A:可視反射スペクトル, B:蛍光励起-発光三次元相関スペクトル, C: 蛍光励起・発光スペクトル

Fig. 8 Visible reflection and fluorescence spectra of extract from green thread in *Kasaya* stored in *Donkein* temple A: visible reflection spectra, B: EEM three dimensional spectra, C: fluorescence excitation and emission spectra

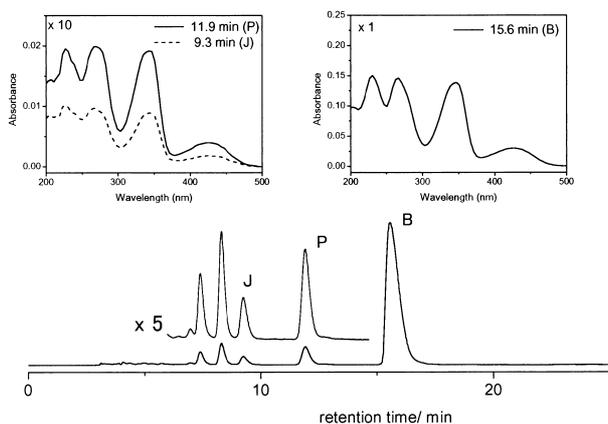


図9 曇華院袈裟萌黄糸抽出液のHPLCクロマトグラムおよびヤトロリジン (J), パルマチン (P), ベルベリン (B) 各ピークの吸収スペクトル

Fig. 9 HPLC chromatogram and absorption spectra of the peaks, jatrorrhizine (J), palmatine (P), and berberine (B) of extract from green thread in *Kasaya* stored in *Donkein* temple

櫛染色絹布からの抽出液並びに染織資料と同様のクロマトグラムを与え、本資料が黄櫛と650nmに吸収を示す青色染料の藍 (Indigo) との重ね染めであることを示した。

P/B比並びにJ/B比を求めるとそれぞれ7.8%および2.8%の値が得られた。この値はFig. 7に◆で示したように典型的な日本産黄櫛の分布領域内にあり、中国産黄櫛の領域とは明確に異なる位置に存在した。したがって、本資料に用いられている黄櫛が日本産黄櫛である可能性がきわめて高いことを示す。歴史的に日本産黄櫛の中国へ流通例が知られていないことから、ここで得られた結果は本袈裟資料が日本で制作されたものであることを示すものであろう。

4. まとめ

黄櫛に含まれるプロトベルベリンの成分比率に着目し、

主要成分であるベルベリンに対するパルマチン比率 (P/B) ならびにヤトロリジン比率 (J/B) が中国産黄櫛と日本産黄櫛とで大きく異なることを見出し、産地を特定することができることを示した。各種現代黄櫛で染めた絹布からの抽出液を分析し、そのP/BおよびJ/B比率を求めそれらを二軸とする相関図を作成した。その結果、日本産ではJ/B比が1%から5%、P/B比が2.5%から20%にわたる広い領域に分布し、一方、中国産黄櫛はJ/B比が1%以下、P/B比が2.5%以下の領域ときわめて大きなJ/BならびにP/B比率を有する領域に分布した。

京都工芸繊維大学所蔵品に用いられた黄櫛の成分組成分析結果より、中国様式を有する染織資料ではJ/B比が1%以下、P/B比が2.5%以下の両者がともに低い中国産黄櫛と同様の領域に集中して分布し、また、日本様式を有する染織資料は日本産黄櫛と同様にJ/B比が1

%から 5.2 %, P/B 比が 2.5 %から 16.2 %の領域に認められた。このように日本様式と中国様式の染織品は P/B 比 2.5 %, J/B 比 1 %を境界とするそれぞれに特異的な分布を示し、この J/B, P/B 比を二軸とする相関図を用いることにより視覚的かつ容易に染料の産地の推定が可能であった。これを元時代の様式を示す 1400 年ごろの袈裟の黄檗成分の分析に適用したところ、J/B 比および P/B 比が日本産ならびに日本様式を示すものの黄檗の分布領域に存在し、この萌黄色が日本産黄檗で染められ、従って、この袈裟が日本で制作された可能性が高いことを示した。

染織品の製作地を推定するには、これまで熟練した染織技術史研究者の目視調査に頼るのみであったが、ここで述べたプロトベルベリン成分組成を利用する黄檗の産地同定方法は初めての科学的根拠に基づく方法論であり、蛍光分光による分析対象の絞り込みの容易さと合わせて

きわめて実用的かつ有効な手法であるものと考えられる。今後、分析資料の微量化を図ることにより文化財染織品における製作技法と製作地についての関する新しい知見へ大きく寄与するものと期待される。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会からの科学研究費補助金基盤研究 20550123 および 23550153 により行った。また、日本産黄檗資料の一部は NPO 法人アースネットワークの角寿子氏よりご提供いただきました。

註 1 中国産黄檗の多くは中国各地において人工的に栽培されたものであるため、中国国内での栽培地と本文中で記載した原産地は必ずしも一致しない（姜・山本：2010）。

参考文献

- 姉帯正樹・林 隆章・山岸 喬 1987「黄柏中のベルベリン型アルカロイドの定量」北海道衛生研究所報 37 pp.18-21
- 梶 勝次・佐藤孝夫・山岸 喬・中野道晴 1989「キハダ内皮のベルベリン含量の個体および産地間差異」北海道林業試験場研究報告 27 pp.84-91
- 姜 東孝・山本 豊 2010「黄柏 PHELLODENDRI CORTEX」栃本天海堂 60 周年記念誌 株式会社栃本天海堂 pp.148-159
- 相楽和彦・伊藤裕二・尾島光春・大島俊幸・吉田継親・糸川秀治 1986「イオン対クロマトグラフィーによるオウレン、オウバク及び漢方方剤中のベルベリン型アルカロイドの定量」分析化学 35 pp.326-329
- 佐々木良子編 2008「裂地を辿る展 カタログ」京都工芸繊維大学
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2008「「白紵地雪輪波頭に菊文様小袖裂」の非破壊分析」文化財保存修復学会誌 53 pp.35-53
- 佐々木良子・佐々木健 2012「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」文化財科学会誌（考古学と自然科学）63 pp.53-69
- 下山 進・野田裕子 1997「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる古代中国の染織物”錦”の色系に使用された染料の同定」分析化学 46 pp.571-578.
- 谷 千秋・高尾植雄 1957「黄連のフェノール性塩基について」薬学雑誌 77 pp.805-806
- 土佐政二・石原朗子・野瀬康代・牛川 務・吉田節也・中澤裕之・富松利明 1989「生薬の品質管理に関する研究（第 1 報）キハダ中のアルカロイドの分析とその分布」生薬学雑誌 43 pp.28-34
- 中井俊一・吉田邦夫・宮崎ゆみ子・宮腰哲雄・神谷嘉美 2007「Sr 同位体トレーサーによる漆の産地決定

- の可能性」日本地球化学会年会講演要旨集 54 p.217
- 藤永太郎・竹中 亨・室賀照子 1976「外国産及び本報産コハクの産地分析」分析化学 25 pp.795-799
- 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
- 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
- 馬淵久夫・平尾良光・佐藤晴治・緑川典子・井垣謙三 1982「古代東アジア銅貨の鉛同位体比」考古学と自然科学 15 pp.23-39
- 三辻利一 1980「元素分析による古代土器の産地推定の実例 (1)」奈良教育大学紀要 29 pp.17-22
- 山川 暁 2010「高僧と袈裟展カタログ」京都国立博物館 pp.266-267
- 山岸 喬・森三佐雄 1976「道産生薬の規格設定に関する研究 (第 10 法) 黄柏中のベルベリン型アルカロイドの定量」北海道衛生研究所報 26 pp.26-31
- 山崎一雄・室住正世 1976「鉛同位体比による産地分析の試み」考古学と自然科学 9 pp.53-58
- Linke, R., Schreiner, M., Demortier, G., Alram, M., Winter, H. 2004 "The provenance of medieval silver coins: analysis with EDXRF, SEM/EDS and PIXE", in "Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials" ed. by Janssens, K. and Grieken, R. V., S., Comprehensive Analytical Chemistry Vol. 17 Wilson and Wilson's, Amsterdam, pp605-634
- Gratuze, B., Janssens, K. 2004 "Provenance analysis of glass artifacts", in "Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials" ed. by Janssens, K. and Grieken, R. V., Comprehensive Analytical Chemistry Vol. 17 Wilson and Wilson's, Amsterdam pp.663-712
- Grycova, L., Dostal, J., Marek, R. 2007 "Quaternary Protoberberine alkaloids" Phytochemistry 68 pp.150-175
- Misaki, T., Sagara, K., Ojima, M., Kakizawa, S., Oshima, T., and Yoshizawa, H. 1982 "Simultaneous determination of Berberine, Palmatine, and Coptisine in crude drugs and oriental pharmaceutical preparations by ion-pair high-performance liquid chromatography" Chem. Pharm. Bull. 30 pp.354-357
- Zhang, X., Laursen, R. A. 2005 "Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector-MS" Analytical Chemistry 77 pp.2022-2025

(2011年9月2日受付, 2012年5月25日受理)

Provenance Study of Historical Textiles Based on Quantitative Analysis of Protoberberines in Amur Cork Tree: Discrimination between Textiles of Japanese and Chinese Products

Yoshiko SASAKI¹⁾, Kenzo FUJII²⁾ and Ken SASAKI³⁾

- ¹⁾ Museum and Archives, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan
- ²⁾ Textiles Research Project, Museum and Archives, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan
- ³⁾ Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Amur cork tree is a traditional and natural yellow dye used widely in East Asia. Non-destructive detection of this dye is easily achieved by spectroscopic methods on the basis of the characteristic properties of its major ingredients: protoberberine alkaloids. In this research, we focused on determining the origin of Amur cork tree based on differences in the relative composition of protoberberines in the plants and on the development of new chemical methodologies for provenance analysis of historical textiles to discriminate between those of Japan and China, which has so far been dependent on observing designs and techniques. High performance liquid chromatography (HPLC) of the dye extracts showed that the ratios of palmatine (P) and jatrorrhizine (J) to berberine (B) (J/B and P/B ratios) in Amur cork tree strongly reflected differences between species of Japan and China, presumably *Phellodendron amurense* and *Phellodendron chinense*, respectively. The provenance could be easily determined using the scattergram of J/B and P/B ratios. Analyses were conducted for traditional textiles of Japanese and Chinese styles (from 14thC to 19thC) stored at the Kyoto Institute of Technology, and the results indicated similar distributions to the diagram of the ratios of ingredients in Amur cork tree. Thus, it was found that the difference in chemical components observed in historical textiles is the same as that found in modern Amur cork tree. This methodology was applied to the provenance analysis of 14thC *Kasaya* stored at *Donkenin* temple in Kyoto. The J/B and P/B ratios determined by HPLC analysis of yellow extract from pale green thread clearly appeared in the Japanese region of the diagrams, leading to the conclusion that the *Kasaya* were manufactured in Japan, even though the textile design exhibited Chinese style. Thus, quantitative analysis would provide a new methodology for provenance analysis of cultural textiles in East Asia on the basis of the chemical composition of Amur cork tree.