

# 木材抽出成分에 관한 研究(Ⅲ) 플라보노이드 및 스테로이드化合物的 單離\*1

崔亨柱\*2, 黃炳浩\*2

## Studies on the Wood Extractives(Ⅲ)

### - Isolation of Flavonoid and Sterol compounds \*1

Hyoung-Joo Choe, Byung-Ho Hwang\*2

#### Summary

To elucidate chemical structure of the wood extractives, softwood *Larix leptolepis* (Gorden) meal was extracted with 95% ethanol at room temperature for 72 hours. The extract was fractionated with organic solvents such as n-hexane, chloroform, ether, and ethylacetate. From the n-hexane soluble fraction of the extractives, flavonoid and sterol compounds were isolated and identified as taxifolin(5,7,3',4'-tetrahydroxyflavanol)(I) and  $\beta$ -sitosterol(II) by UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and Mass spectrometry.

#### 1. 緒論

木材에는 cellulose, hemicellulose, lignin의 3가지 主要 高分子 化合物 外에 細胞腔, 中間膜, 導管, 幼細胞 等에 여러가지 2次代謝物質이 함유되어 있다. 그런데 이들의 대부분은 물, benzene, ether, alcohol, acetone, ethyl acetate 等の 中性溶媒에 의한 浸出處理나 水蒸氣蒸溜에 의해 쉽게 분리되기 때문에 이를 抽出成分이라 한다.

炭水化物, 脂肪酸, terpenoid, steroid, flavonoid, stilbene, coumarin, quinone, lignan, 高分子 polyphenol, 遊離糖, alkaloid, 아미노산 等 多様な 化合物로서 거의 天然 有機化合物의 전 영역에 걸쳐 있지만, alkaloid나 아미노산과 같은 含窒素化合物은 소수의 樹種에서만 分離된다.

flavonoid는 針葉樹에 널리 분포하고 있으며, 木材에는 flavone 보다 flavanone이 많이 存在한다. flavone類는 高等植物系에 널리 분포하고 있는 色素物質의 하나로서 化學的으로는 2-phenylbenzopyrone의 유도체이며, C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>骨格을 갖는 polyphenol性 物質로서 遊離 또는 配糖體의 形態로 대부분의 植物에서 발견되고 있다. 또한 flavanone은 flavone의 dihydro 유도체로서 그 oxy 化合物은 遊離 또는 配糖體의 狀態로 存在하며, 一般적으로 無色の 結晶이 많다.

Steroid는 動植物系에 널리 분포하는 無色物質로 대부분이 脂質의 不鹼化 部分에서 分離된다. 一般적으로 配糖體 이 외는 benzene, chloroform같은 극성이 약한 有機溶媒에 잘 녹고, 化學的으로는 cyclopentanoperhydrophenanthrene環을 基本骨格으로 하는 유도체인데 植物中에서는 sterol, steroid 계 saponin, 강심배당체, steroid계 alkaloid등의 形態로 存在하고 있다. 특히 sterol은 脂肪族 側鎖를 갖는 結晶性的 sterol alcohol로서 遊離狀態이나 때에 따라서는 ester 또는 配糖體로서 自然系에 널리 분포하고 있으며, C<sub>27</sub>-sterols, C<sub>28</sub>-sterols, C<sub>29</sub>-sterols 等 3가지로 區分할 수 있다. 특히 C<sub>29</sub>-sterol에 속하는  $\beta$ -sitosterol은 植物系에 널리 분포하고 遊離, 配糖體, ester等的 形態로 分離된다. 植物體에서의 分離精製가 곤란하여 흔히 관련 植物 sterol의 混合物로 分離되며 還元시키면 stigmastanol을 生成한다.

最近에 와서 이런 抽出成分에 대하여 樹木化學分類學의 견지에서 研究, 生合成, 心材形成 및 心材色素에 관련된 研究 그리고 biomass의 일원으로 示의 開發研究등이 活發히 進行되고 있는 추세이다. 이런 성분들은 耐朽性, 耐蟻性등 주변 生物과의 關係에서 볼 수 있는 生理活性成分으로서 뿐만 아니라 사람의 건강에 毒害 影響을 주고, 合板製造時의 接着阻害나 塗裝障害, 혹은 pulp, 製紙時의 樹脂障害를 일으키는 것등 産業活動에 枝障을 주기도

\*1. 接受 5月4日 Received June 4, 1986.

\*2. 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200, Korea.

한다. 반면에 일부 樹種의 抽出成分은 香料, 醫藥品, 鞣皮劑, 染料등으로 이용되기도 한다.

본 研究에서의 試料木으로 선정된 落葉松(*Larix leptolepis* Gordon)은 우리나라에서의 造林面積이 632,000ha에 달하며, 아직은 間伐材만이 生産되므로 年平均 生産量이 279,000m<sup>3</sup>에 불과하지만 主伐 生産이 이루어지는 1986년 以後의 年平均 生産量은 1,019,000m<sup>3</sup>에 달할 것으로 豫想되고 있다. 그러므로 이 樹種의 용도 開發에 관한 研究가 最近 活發히 進行되고 있다.

本 實驗에서는 落葉松 木粉을 ethanol로 抽出하고 각종 有機溶媒를 使用하는 column chromatography를 행하여 그 成分을 分離, 單離한 후, IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR 그리고 MS 스펙트라에 의해서 그 化學構造를 決定하여, 落葉松 抽出成分의 種類를 규명하고자 實施하였다.

한편 지금까지의 落葉松 抽出物에 관한 研究動向으로는 Miki와 Sasaya<sup>9),10)</sup>가 落葉松內皮의 ethanol 抽出物로 부터 4種의 glycerol유도체와 4種의 dihydrobenzofuran 유도체 그리고 3種의 phenylpropanol 配糖體를 單離했다. 또한 Takehara와 Sasaya<sup>15),16)</sup>는 落葉松 邊材의 ethanol抽出物로 부터 lariciresinol, seco-isolariciresinol, pinoresinol 등 3種의 lignan과 3種의 dihydrobenzofuran 유도체를 單離 同定하였다. 그리고 Miki<sup>8),11)</sup>는 落葉松 心材의 ethanol抽出物에서 3種의 새로운 lignan을 포함한 많은 lignan을 單離했다.

Barton과 Gardner<sup>2)</sup>는 비색법에 의해서 Douglas-fir와 Western larch에서 dihydroquercetin(taxifolin)을 檢出하였으며, Hergert와 Goldschmid<sup>5)</sup>는 methanol抽出物에서 dihydroquercetin과 quercetin-3'-glucoside의 存在를 確認했다.

Fujimoto와 Jacobson<sup>4)</sup>은 分離製法에 관한 β-sitosterol의 製造方法에 대하여 發表했으며, Rowe<sup>14)</sup>는 β-sitosterol을 포함한 pine樹皮 sterols의 生合成의인 상호관계에 대해서 研究 報告했다. 그리고 Ikan등<sup>6)</sup>은 β-sitosteryl acetate와 clionasterol의 合成에 대해 研究 發表하였으며, Abe와 Minami<sup>1)</sup>는 *Tilia maximowicziana* Sirasawa材의 n-hexane 抽出物로부터 一般의인 飽和 炭水素, methyl-8-keto-nonadecanoate, methyl-7-keto-octadecanoate, β-sitosterol, stigmast-5-en-7-one-3β-ol acetate, stigmastan-6-one-3β-ol acetate등을 分離해냈다.

Lenton등<sup>7)</sup>은 *Hordeum vulgare*材에서의 sitosterol生合成에 대해서 研究하였으며, Osman등<sup>13)</sup>은 *Hibiscus sabdariffa*의 脫脂油에서 얻은 ether 抽出物과 methanol抽出物로 부터 β-sitosteryl-β-D-galactoside를 分離해냈다. 最近, Ohara등<sup>12)</sup>은 *Betula platyphylla*材 外皮에서 β-sitosterol을 비롯하여 betulin, lupeol, oleanolic acid, betulin-3-caffeate등을 單離하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 供試材

供試 落葉松材는 江原大學校 演習材(江原道 春城郡 東山面 봉명 2리 2林班)의 單純林으로 造成된 人工造林地에서 伐採하였으며, 供試材의 概要는 Table 1과 같다.

Table 1. Sample tree

Species	Tree age(year)	D.B.H(cm)	Height(m)
<i>Larix leptolepis</i> Gordon	40	28	15

### 2.2 實驗方法

#### 2.2.1 木粉調製

落葉松의 剝皮原木을 製材하여 톱밥을 만들고, 通風이 良好한 實驗室內에서 10日間 風乾시킨 후, 磨碎機로 粉碎하여 40mesh이하의 木粉 7kg을 調製하였다. 이 木粉의 含水率은 8.25%였다.

#### 2.2.2 分析機器

本 實驗에 使用된 分析機器는 다음과 같다. 우선 融點測定은 Yanagimoto社의 micro melting point apparatus로 하였고, UN spectra는 Shimadzu社의 UV spectrophotometer 240으로 測定하였으며, IR spectrum은 Jasco社의 Infrared spectrophotometer(J-0037)을 使用했다. 그리고 核磁氣共鳴 分析機는 Stohler Isotope Chemicals社의 <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer를 使用했으며, MS spectrum은 Hewlett-packer社 (U.S.A)의 MS spectrometer (Hp 5985 BGC/MS)를 使用하여 分子量을 測定하였다.

#### 2.2.3 Ethanol抽出

木粉을 95% ethanol에 충분히 침적시켜 室溫에서 48時間동안 放置한 후 ethanol을 分離해냈다. 이러한 方法을 3回 反復하여 얻은 ethanol抽出液을 rotary vacuum evaporator로 濃縮시켜 抽出物과 ethanol을 分離하였다.

#### 2.2.4 有機溶媒 抽出

2ℓ-separating funnel에 濃縮 ethanol抽出物과 같은 양의 n-hexane을 넣어서 진탕시켜 잘 섞은 후 放置하면 有機溶媒層과 有機溶媒 不溶層으로 分離되는데 이 有機溶媒層을 分離하여 vacuum evaporator로 濃縮하였다. 이와같은 조작을 5回 反復하여 n-hexane可溶性 抽出物(fraction A)을 얻었다. 그리고 n-hexane에 溶解하지 않는 것은 다시 濃縮시켜 溶媒를 제거시키고 계속해서 上記와 같은 方法으로 chloroform(fraction B), ether(fraction C), ethyl acetate(fraction D) 可溶成分을 抽出하였으며, 抽出過程은 Fig. 1과 같다.

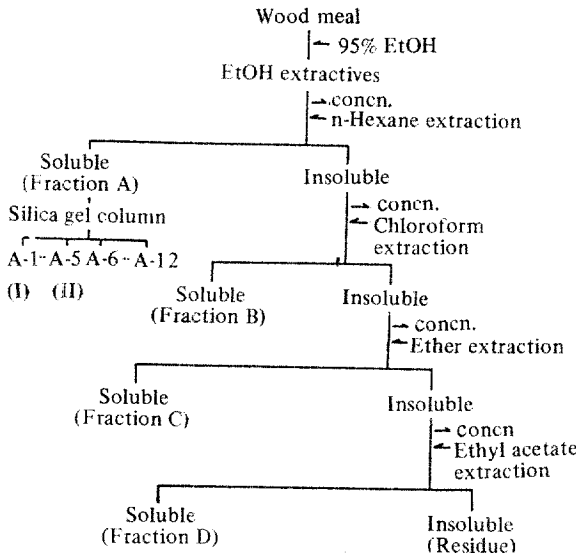


Fig. 1. Fractionation of Ethanol Extractives.

2.2.5 Thin layer chromatography(TLC)

蒸溜水와 TLC用 silica gel (Merck製 silica gel 60G)을 1 : 1의 比率로 混合하고, 이것을 applicator를 利用하여 유리판에 두께 0.25mm로 塗布한 후 105°C dry oven에서 3時間 활성화 시켜서 使用하였다. 試料를 소량의 acetone에 溶解시켜 capillary로 試料液을 3~5번 spot하고, 標準展開溶媒 (toluene : formic acid : ethylformate=5 : 1 : 4, V/V)에서 spot한 점으로부터 상방향으로 10cm까지 展開시킨 후 이를 風乾하였다. 發色溶液으로는 50% -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 使用하였고, 이 溶液을 분무한 후 dry oven에 5分間 넣어둔 후 꺼내어 呈色反應 및 Rf值를 조사하였다.

2.2.6 抽出成分의 單離

2.2.6.1 化合物I(taxifolin, 5,7,3,4-tetrahydroxyflavanonol)의 單離

Fig. 1에서 보는 바와 같이 ethanol抽出物을 n-hexane으로 抽出하여 可溶部(fraction A)와 不溶部로 分類한 후 n-hexane의 soluble部分을 취하여 放置하였다더니 沈殿이 생겼다. 이 沈殿을 濾過하고, 다시 benzene으로 再結晶하여 白色의 針狀結晶 (33.4g)을 얻었다. 이 化合物의 Rf值는 0.18이었고, 呈色反應은 brown色으로 나타났으며 melting point는 224~225°C였다.

2.2.6.2 化合物 II(β-sitosterol)의 單離

n-Hexane可溶性 抽出物(fraction A)을 택해서 silica gel column(5×74cm)을 使用하여 溶媒 n-hexane-ethyl acetate(7:1, V/V)混合液으로 展開시키고 100ml-flask로 일정량씩 받아 濃縮하여, TLC測定後 Rf值別로 A-1~A-12로 조분별 하였다. 이 중 A-5를 silica gel column(2.5×30cm)에서 溶媒 n-hexane-ethyl acetate(7:1, V/V)混合液으로

로 展開하여, fraction collector를 利用 分離하고, TLC測定 後 Rf值別로 A-5-1~A-5-4로 分離하였다. 이때 A-5-3에 結晶이 생겨 이 結晶을 濾過한 후 ethanol로 再結晶, 濾過, 乾燥하여 白色의 板狀結晶(220mg)을 얻었다. 이 化合物의 Rf值는 0.64였고, 呈色反應은 pink red色이었으며, melting point는 140.5~141.5°C였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Taxifolin(5,7,3,4-tetrahydroxyflavanonol, 化合物 I)

이 化合物의 UV spectra는 95% EtOH중에서 222nm(log ε = 4.51), 289nm(log ε = 4.31)에 最大值를 나타내며, 250nm(log ε = 3.70)에 最小值의 吸收가 보인다. 그리고 0.1N -NaOH를 添加한 溶液에서는 225nm(log ε = 4.43), 327nm(log ε = 4.46)에 最大值를 나타내며, 275nm(log ε = 3.90)에서 最小值의 吸收가 보이고 있다. 이러한 pattern은 전형적인 flavonoid 化合物의 吸收 pattern이라고 생각된다.

IR spectrum은 3400cm<sup>-1</sup>에서 水酸基의 伸縮振動의 吸收가 보이고, 1630cm<sup>-1</sup>에서 carbonyl(ketone)基의 伸縮振動의 吸收가 나타나며, 1595cm<sup>-1</sup>의 약한 吸收와 1520cm<sup>-1</sup>에 芳香核의 骨格振動에 관한 吸收가 보인다. 1470cm<sup>-1</sup>에 비대칭 C-H面內變角振動의 吸收가 보이고, 1120cm<sup>-1</sup>에 芳香核의 C-H變角振動의 吸收가 보이며, 815, 780cm<sup>-1</sup>에는 芳香核의 C-H面外變角振動의 吸收가 나타났다. 그 외 重要한 peak는 1270, 1170, 1090, 1020, 1000cm<sup>-1</sup>등이 보이고 있다.

Fig. 2는 本 化合物의 Mass spectrum으로서 分子 ion peak는 M<sup>+</sup>304(18.9%)이고, base ion은 m/z153(100%)으로 나타나며, 그 외 重要한 peak로는 m/z275(28.4%), 165(23%), 137(5.8%), 123(4.3%), 69(13.5%)등이 보인다.

Fig. 3은 本 化合物의 <sup>1</sup>H-NMR로서 acetylation한 sample을 CDCl<sub>3</sub>에 溶解하여 測定한 것이다. <sup>1</sup>H-NMR의 각 signal은 다음과 같이 귀속된다. δ 2.05ppm의 signal은 3位の alcohol性 acetoxy基의 3개 proton의 吸收이며, δ 2.35ppm(4 Hz)의 doublet는 5,7,3, 4位の 4個 acetoxy基의 吸收이다. δ 5.40ppm(12Hz)의 doublet는 3位の 1개 proton의 signal이고, δ 5.675ppm(12Hz)의 doublet는 2位の 1개 proton의 吸收가 보인다. δ 6.61ppm(3Hz)의 doublet는 6位の 1개 proton의 吸收가 보이며, δ 6.79ppm(2Hz)의 doublet는 8位の 1개 proton으로, multiplet는 B환의 2, 5, 6位の 3개 proton으로 각각 解析하였다.

Fig. 4는 Mass spectrum에 의한 fragmentation이다. M<sup>+</sup>304(18.9%)에서 脫 carbonyl(ketone)과 脫 水素되어 생긴 fragment ion m/z 275(28.4%)로 되

며, 이어서  $m/z$  275(28.4%)에서 catechol이 脫離하여  $m/z$  165 (23%)의 fragment ion이 되고, 계속해서 脫 carbonyl(ketone)에 의해  $m/z$  137 (5.8%)ion이 된다. 또한  $M^+$  304에서 a부분이 開裂되어  $m/z$  153(100%)과  $m/z$  152(25.0%)의 fragment ion의 生成은 매우 흥미롭다. 다시  $m/z$  152 (25.0%)에서 脫 ketone과 脫水素되어  $m/z$  123(40.3%)ion이 生成되는 fragmentation으로 설명할 수 있다.

이러한 모든 data의 結果로 부터 이 化合物은 taxifolin, 즉 5,7,3,4,-tetrahydroxyflavanonol로 그

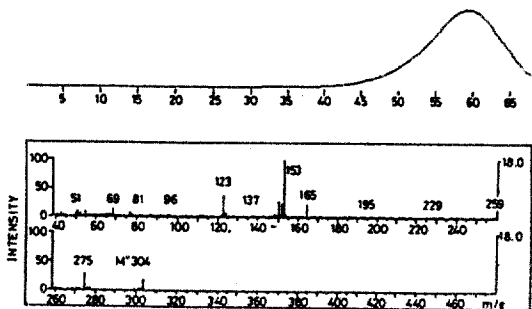


Fig. 2. Mass spectrum of Taxifolin (compound I).

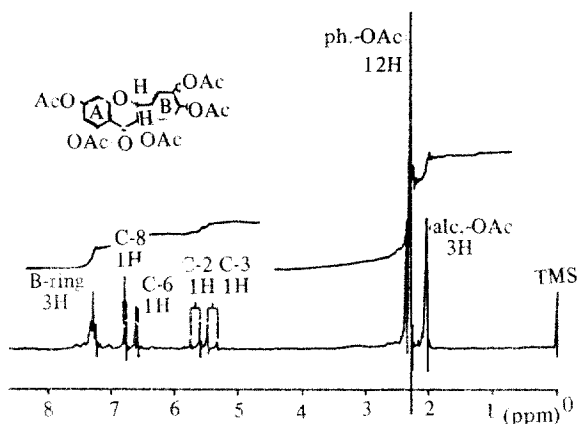


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Taxifolin (compound I).

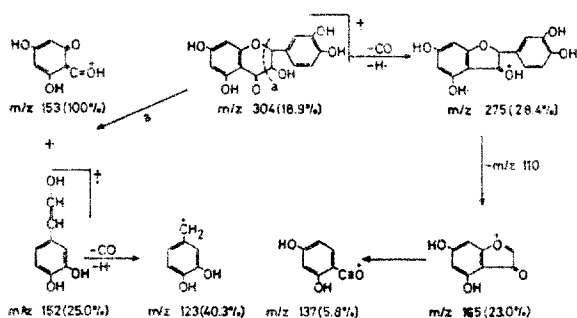


Fig. 4. A probable fragmentation of Taxifolin (compound I)

構造를 解析 決定하였다.

이 化合物은 米松材에 4%, 樹皮에 12% 含有되어 있으며, 또한 *Distylium racemosum* 屬에도 존재한다고 하는데, 本實驗에서는 0.52%의 收率로 單離되었다. 그리고 이 化合物은 亞黃酸法에 의한 pulp化에 妨害作用物質로 알려져 있는데 落葉松에는 상당량 존재하고 있으므로 落葉松의 pulp化에 있어서의 障害要因 物質中 가장 관계 깊은 것이라고 생각되어진다.

### 3.2 $\beta$ -Sitosterol(化合物 II)

本 化合物은 芳香核이 없으므로 UV spectra(보통 200~700nm)의 吸收 peak가 거의 나타나지 않았다.

IR spectrum의 경우에는  $3420\text{cm}^{-1}$ 에서 水酸基의 吸收가 보이며,  $2860$ 과  $2960\text{cm}^{-1}$ 에서 methylene 또는 methyl基의 강한 peak의 吸收가 나타난다. 또한  $1465\text{cm}^{-1}$ 에서는 C-H비대칭 變角振動의 吸收가 나타나고,  $1375\text{cm}^{-1}$ 에서는 C-H대칭 變角振動의 吸收가 보인다. 그리고  $1050\text{cm}^{-1}$ 에서는  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 의 吸收 peak가 보이고 있다. 이 spectrum은  $\beta$ -sitosterol의 官能基인 水酸基, methyl基, methylene基 등의 吸收를 잘 나타내고 있다.

Fig. 5의 Mass spectrum에서는 分子 ion peak가  $M^+$  414(6.3%)에 나타나고, base ion은  $m/z$  107 (100%)로 나타나며, 그 외 重要한 peak는  $m/z$  400 (3.8%), 381(3.0%), 329(5.3%), 303(5.3%), 255(5.3%), 231(10.1%), 213(27.0%), 173(22.2%), 159(45.8%), 145(72.6%), 133(60.1%), 119(66.0%) 등이 있다.

Fig. 6과 같이  $^1\text{H-NMR}$ 의 각 signal은 다음과 같이 歸屬된다.  $\delta$  0.69ppm의 singlet는 18位  $-\text{CH}_3$ 의 3개 proton의 吸收를 나타내며,  $\delta$  0.78ppm의 signal은 19位  $-\text{CH}_3$ 의 3개 proton의 吸收를 나타내고,  $\delta$  0.90ppm의 signal은 28, 29位的 6개 proton의 吸收를 보이고 있다.  $\delta$  1.02ppm의 signal은 21, 26位  $-\text{CH}_3$ 의 6개 proton의 吸收를 보이고 있으며,  $\delta$  2.05ppm의 singlet는 3位的 水酸基가 acetyl化되어 나타나는 3개 proton의 吸收이고,  $\delta$  2.31ppm의 doublet는 4位的 2개 proton의 吸收이다. 그리고  $\delta$  4.48~4.81ppm의 multiplet는 3位的 1개 proton의 吸收이고,  $\delta$  5.28~5.51ppm의 multiplet는 6位的 1개 proton의 吸收를 나타내며,  $\delta$  1.08~1.92의 넓은 범위의 multiplet는 나머지 27개 proton의 吸收를 나타낸다.

그리고 분현상에서의  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -sitosterol의 MP는 각각  $162\sim 164^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ ,  $147\sim 148^\circ\text{C}$ 로 나타나 있다. 이런 모든 data의 結果로 부터 化合物 II는  $\beta$ -sitosterol로 그 構造를 解析하였다.

本 化合物 II, 즉  $\beta$ -sitosterol은 針葉樹 Kraft 蒸解에서 일어나는 tail油의 不鹼化物의 主成分中的 하나이며, 또한 漂白工程 및 樹脂障害의 原因物

質中의 하나로 알려져 있다.

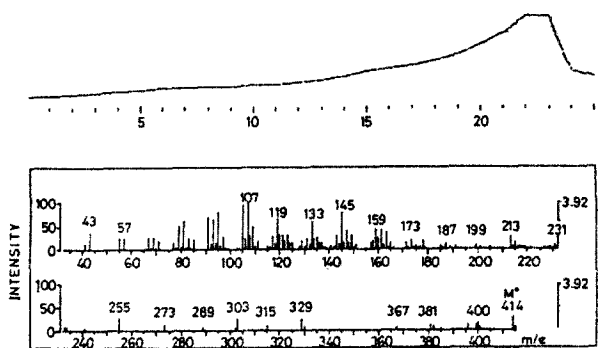
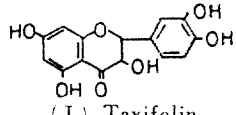
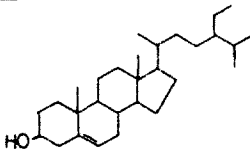


Fig. 5. Mass spectrum of  $\beta$ -sitosterol (compound II).

이상과 같은 結果로 부터 얻은 各 化合物의 特性을 要約하면 Table 2와 같다.

Table 2. The properties of compound I - II

Compound	Molecular weight	Crystal type	Melting point	TLC		Yield
				Rf-value	color	
 (I) Taxifolin	304	long needle	224 - 225°C	0.18	brown	33.4g (0.52%) *
 (II) $\beta$ -sitosterol	414	plate	140.5 - 141.5°C	0.64	pink red	220mg (0.0034%) *

\* Percentage based on oven-dry wood meal

### 4. 結論

다른 樹種에 比하여 抽出物의 含有量이 많은 落葉松 木粉으로 부터 ethanol 可溶性 抽出成分을 抽出하고, 그 抽出成分으로 부터 2種의 化合物을 單離하여, UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$ , MS spectrum에 의하여 그 構造를 決定하였으며, 그 結果 各 化合物은 1) flavanone類인 taxifolin (5, 7, 3, 4-tetrahydroxyflavanone)(I)과 2)  $\text{C}_{29}$ -sterol類인  $\beta$ -sitosterol(II)이었다. 이들 化合物 I, II는 落葉松 pulp化時의 樹脂障害, 漂白工程障害와 가장 관계가 깊은 物質이라고 생각되어진다.

### Literature Cited

1. Abe, Z. and K. Minami, 1974. Mokuzaï Gak-

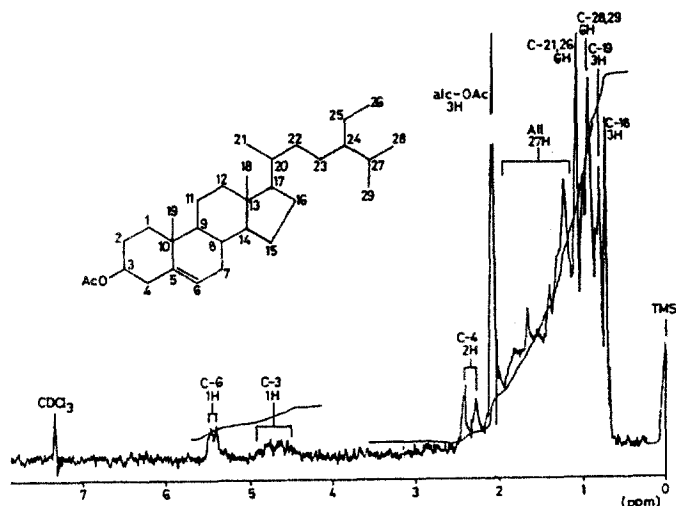


Fig. 6.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $\beta$ -sitosterol (compound II).

kaishi, 20(3):118.  
 2. Barton, G. M. and J. A. F. Gardner, 1958. Anal. Chem., 30: 279.  
 3. Browning, B. L., 1967. Methods of Wood Chemistry vol. I. New York, Interscience Publishers.  
 4. Fujimoto, G. I. and A. E. Jacobson, 1964. J. Org. Chem., 29: 3377.  
 5. Hergert, H. L. and O. Goldschmid, 1958. J. Org. Chem., 23: 700.  
 6. Ikan, R., A. Markus and E. D. Bergmann, 1971. J. Org. Chem., 36(25): 3944.  
 7. Lenton, J. R., L. J. Goad and T. W. Goodwin, 1975. Phytochemistry, 14: 1523.  
 8. Miki, K., K. Ito and T. Sasaya, 1979. Mokuzaï Gakkaishi, 25(10): 665.  
 9. Miki, K. and T. Sasaya, 1979. Mokuzaï Gakkaishi, 25(5): 361

10. Miki, K. and T. Sasaya, 1979. *Mokuzai Gakkaishi*, 25(6): 437.
11. Miki, K., T. Sasaya and A. Sakakibara, 1980. *Mokuzai Gakkaishi*, 26(9): 633.
12. Ohara, S., M. Yatagai and Y. Hayashi, 1986. *Mokuzai Gakkaishi*, 32(4): 226.
13. Osman, A. M., M. El-G. Younes and A. Mokhtar, 1975. *Aust. J. Chem.*, 28: 217.
14. Rowe, J. W., 1965. *Phytochemistry*, 4: 1.
15. Takehara, T. and T. Sasaya, 1979. *Mokuzai Gakkaishi*, 25(7): 516.
16. Takehara, T. and T. Sasaya, 1979. *Mokuzai Gakkaishi*, 25(10): 660
17. 今村博之外, 1983. 木材利用の化學, 東京, 共立出版株式會社.
18. 中野準三外, 1983. 木材化學, 東京, 三二出版株式會社.
19. 村上孝夫, 1982. 天然物の構造と化學, 東京, 廣川書店.
20. 村上孝夫外, 1981. 天然物化學, 東京, 廣川書店.