

## 樹 木 抽 出 成 分 (2)

### — 古く新しい天然資源 —

北海道大学名誉教授 笹谷 宜志

#### 樹液—自然から贈られた恵みの水<sup>29)</sup>

樹液の利用といいますとすぐメイプルシロップを思い出すほど有名です。メイプルシロップはサトウカエデ *Acer saccharum* Marsh. の樹液で、その主成分はショ糖（砂糖）でその濃縮物を利用しています。日本では樹液の利用は定着しておりませんが、中国、韓国、ロシア、フィンランドなどでは民間伝承薬として用いられています。通常、樹体に窄孔を空け、溢出してくる樹液を集めるのですが、ナタでV字に切り込みをつけて採取したこともあるようです。現在はドリルで孔をあけ、シリコンゴムにガラス管を通し、接続したゴムホースにより受器に採取します。日本でこれまで樹液を飲用する習慣はありませんが、アイヌの人々はイタヤカエデ（エゾイタヤ） *Acer mono* Maxim. シラカンバ *Betula platyphylla* var. *japonica* Hara, クルミ *Juglans* sp. サルナシ（コクワ、シラクチズル） *Actinidia arguta* Planch. et Miq. の樹液を飲用していたそうです。シラカンバの樹液はユーラシア大陸の北方諸国の森林近くに住む人々により、健康飲料とされています。民間伝承的に便秘、利尿、痛風、リウマチ、抗壊血病、関節炎、胃腸、水腫、浮腫、扁桃腺などに薬効があるとされていますが、科学的証明は未だ充分ではありません。シラカンバ樹種の固形分は0.7%で、その中、有機物が97.2%、無機物は2.7%です。有機物中、糖分は90.1%でグルコース48.0%、フラクトース41.0%、ガラクトース0.5%、ショ糖（砂糖）0.6%でメイプルシロップとは大いに異なり、甘味は極めてわずかです。その他、有機酸3.3%、アミノ酸0.37%、タンパク質0.08%を含むことが明らかとなりました。マウスでの経口投与試験の結果、樹液を投与されたマウスは水道水投与のマウスより遊泳時間が長く、また慢性毒性試験でも異常がないことが明らかとなっています。シラカンバ樹液の利用の拡大が期待されています。「さっぷ」(有)は無菌のボトル化に成

功し、100%樹液を「森の雫」として市販しています。工場は美深町にあり、今では美深町の一村一品商品として名を挙げています。昨年は利用開発10周年を記念し美深町で「国際樹液サミット」が開催され、内外の研究者、関係者が多数参加しました。さらに本年4月29日、同所において「白樺樹液祭り」が開催されたことを周知の方もおられると思います。

#### 樹木抽出成分利用の課題

##### 眠っている宝探し—有用資源の検討

木材工業で廃棄される背板、樹皮、オガ屑、または林地で廃棄される未利用資源がたとえ量的に確保されたとしても、それらの資源からどのような有用物質が得られるかが大きな問題です。幸い、現在は分析手段の発達で容易にしかも比較的簡便に成分の検定、定量、機能の評価ができるようになりました。といってもこれまで木材工業で対象とした樹種以外に森林内には全く利用の対象にならなかった樹種が多数あります。このため、非常に地道な基礎研究が今以上に必要であり、時間も要します。

現在、北海道の製材工場、チップ製造工場から排出される樹皮は約56万立方メートルで、燃料、家畜敷料、土壌改良剤などの農業用有機資源として需要が増加し、ほとんど利用されています<sup>30)</sup>。しかし、これらの利用よりさらに高付加価値を産み出す方法があれば、それをも考慮する必要があると考えられます。

樹皮成分の高度利用開発の一環とし、北海道産樹種（針葉樹21種、広葉樹51種）の樹皮抽出物の真菌類（植物病原菌7種、木材腐朽菌4種）に対する抗菌活性の調査を道立林産試験場で検討し<sup>31)</sup>、樹皮アセトン抽出物の各種菌に対する菌糸成長阻止率（Hyphal Growth Inhibition Ratio:HGIR）を求めて比較しています。マツ科樹木の樹皮抽出物は、植物病原菌に対し比較的高いHGIRを示しました。一方、広葉樹で

はホオノキやキタコブシ *Magnolia Kobus* var *borealis* Sarg. の樹皮抽出物は植物病原菌、木材腐朽菌のいずれにも高いHGIRを示しております。とくに抽出物酸性部に活性が集中しており、今後成分の同定が必要です。ここで得られた結果は樹皮抽出物の各種菌に対するデータマップとして貴重です。

道産樹種の樹葉の利用に関し、それらの生物活性が検討されました。トドマツ、カラマツ、エゾマツ、ハリエンジュ（ニセアカシア）*Robinia pseudoacacia* Linn., クロポプラ（ポプラ）*Populus nigra* Linn., オノエヤナギ（ナガバヤナギ）*Salix sachalinens* Fr. Schm. 樹葉アセトン抽出物を *n*-ヘキサン、ジエチルエーテル、酢酸エチルの各可溶部を分画し、薄層クロマトグラフィー（TLC）を用いたバイオオートグラフィによるクロカワカビ *Cladosporium herbarum* 胞子の発育阻害効果を検討した結果、強く阻害効果を示すのは、エゾマツ、クロポプラのジエチルエーテル分画中、Rf値0.7~0.8に観察されます。またトドマツ抽出物の各分画を用いたTLC寒天平板法によるチモシー、アオビエ、レタスの成長試験で *n*-ヘキサン、ジエチルエーテル分画は発芽阻害を示しますが、酢酸エチル分画中Rf値0.3~0.6領域でチモシー、アオビエの根の伸長促進を活性化するのが観察されます。エゾマツ、オノエヤナギ抽出物は発芽阻害を、クロポプラジエチルエーテル分画のRf値0.6~0.8領域はチモシー、アオビエの発芽阻害が観察されますが、レタスの根の伸長を促進しております<sup>32)</sup>。このように植物の生長阻害または促進を同時に検定することも可能です。最近、エゾマツ針葉アセトン—水抽出物の抗酸化試験でIC<sub>50</sub>が5-10ppmと極めて高い結果を与えたことが報告されました<sup>33)</sup>。今後、これらの成分の同定が必要です。以上のような基礎的研究は有用な資源の利用には欠かせない必須の手順と考えて差し支えありません。

## 利用の機会を待っている抽出成分 —抽出成分を供給する資源—

有用な抽出成分の存在が明らかになっても、これを供給し得る資源量が議論の対象になります。わが国の現状からしますと、やはり針葉樹が最も主要な対象となりますし、スギ、ヒノキ、ヒバ、トドマツ、カラマツ等は成分の研究も比較的進んでおります。一方、広葉樹は樹種によりかなり特殊な機能を有する成分があり、選択する必要があるかも知れません。

既に述べたようにカラマツの場合、代表する成分はフラボノイドです。フラボノイドのタキシホリンは辺材でわずか0.1%程度ですが、心材は約10倍の1%を含有し、特に辺・心材境界の心材側で1.8%含有します。一方、樹皮は同様にフラボノイドのカテキンを外樹皮に0.04%、内樹皮に約0.4%存在しますが、個体によっては各々0.29%、2.09%含有します。これらのフラボノイドはこれまで述べてきましたように今後望まれる利用への貴重な資源となります。その他26種のリグナンおよびネオリグナンを含有しますが、量的には極めて少量です（約0.01から0.1%）<sup>28)</sup>。また、カラマツは樹脂が多く、木材工業では除去にかなりの努力がなされておりますが、樹脂酸の供給源として有望です。

スギ樹葉抽出物のフラボノイド配糖体のケルシメトリリン（ケルセチンの7位にグルコースが結合）を加水分解してケルセチンに、ついで還元してタキシホリンに、これをさらに還元してフラバノンに、つぎに水素化によりジヒドロカルコンに、これをグルコシド化して得られるジヒドロカルコングルコシドはショ糖の110倍の甘味をもっております。この際、糖にネオヘスペリドースという二糖類を結合させますと1000倍の甘味をもつ物質に変わります<sup>34)</sup>。タキシホリンを還元して得られたフラバノンの7位にグルコースを結合させますと苦味の成分に変わり、柑橘類の苦味成分と考えられています。苦味を減ずるには加水分解でグルコースを遊離させれば良い訳です。甘味材料製造にカラマツのタキシホリンの利用はスギの場合より2段階の行程が省けて都合がよいと考えられます。

北海道において精油採取対象樹木としてトドマツ、エゾマツ、アカエゾマツ、カラマツ、スギ、ヒノキアスナロ（ヒバ）が考えられますが、特にトドマツ樹葉中の含有量が高く有望です（8.0ml/100g）。ついでエゾマツ（2.0）、スギ（3.1）、ヒノキアスナロ（ヒバ）（1.4）、アカエゾマツ（1.4）でカラマツは僅か0.3に過ぎません。トドマツ材中のリグナンおよびネオリグナンはカラマツ同様、量的には少ないのですが、トドラクトールAは辺材0.12%、心材で0.14%含有します。トドラクトールAは反応し易い構造を持っています。その他、これまでに19種のリグナン類を確認しております<sup>35)</sup>。

カツラ *Cercidiphyllum japonicum* Sieb. et Zucc. 材の代表的な成分はフラボノイドおよびガルス酸です。

フラボノイド配糖体は辺材に、アグリコン（糖が除かれた構造）は心材に集中しています。特に注目されるのはフラバノン類のアンペロプチンで心材特有の成分で、平均して1.4%、辺・心材境界心材側で1.6%含有します<sup>36)</sup>。アンペロプチンはタキシホリンより水酸基が1つ多い構造です。タキシホリンは構造中の1つのベンゼン核に隣り合わせの水酸基2つを、アンペロプチンは3つ置換しています。一般にフェノール類は金属と錯体（キレート）を形成しやすく、例えば第二鉄イオンとタキシホリンは緑色の、アンペロプチンは青紫（または青黒）色の錯体を形成し、しばしば呈色反応に利用されます。アンペロプチンの機能試験は充分行われていませんが、立体構造を含め、タキシホリンに極めて類似していますのでその効果は期待されます。

1981年頃より新しい木質バイオマス資源生産のため、短伐期仕立生産の研究が開始されました。新王子（旧王子）製紙(株)林木育種研究所（栗山町）は、生長の早い樹種の中からオノエヤナギ（ナガバヤナギ）、エゾノキヌヤナギ *Salix pet-sus* Kimura, 北海ポプラ（ドロヤナギ *Populus maximowiczii* Henryのクローン）がその目的に適した都合の良い樹種にあることを見いだしました<sup>37)</sup>。4～5年伐期として萌芽更新する方法です。樹皮を含む木部はパルプ、ケミカルス製造、粗飼料の原料とし、樹葉は放置されます。この樹葉を抽出物供給資源とすれば、全体として効率の良い利用法になると考えられます。オノエヤナギ、エゾノキヌヤナギ樹葉の主成分はフラボノイドであり<sup>38)</sup>、特にオノエヤナギ樹葉中のアンペロプチンは絶乾葉当たり、約2.4%と非常に高い含有量です<sup>39)</sup>。北海ポプラ樹葉はケルセチン等のフラボノイドを少量含有しますが（0.07%以下）、特徴的なのはサリシンのようなフェノール配糖体です。特に4-ヒドロキシサリシンは約0.5%含有します<sup>40)</sup>。これらの成分の利用が確立されますと有望な資源となります。オノエヤナギの木部の抽出成分はリグナン、ネオリグナン、 $C_6C_3$ 単量体、キノンからなり、フラボノイドは含有していません<sup>41)</sup>。オノエヤナギに限ってみますと部位により成分が異なり、利用目的に応じた取扱いが必要です。国内のオノエヤナギ145個体樹葉の抽出成分を高速液体クロマトグラフィ（HPLC）で検討した結果、ラボノイドを主成分とする個体、シンナミック酸誘導体およびその配糖体を主成分とする個体があることが明らかとなりました<sup>42)</sup>。このように見ますと、ますます事前の調査で

どの部位をターゲットにするかが必要となります。

先に述べました「トドマツ寝林枕・REM」の中にホウノキ樹皮が用いられております。ホウノキ樹皮は厚朴と称し、漢薬に用いられております。含有成分としてアルカロイドのマグノクラリン、マグノフロリンやネオリグナンのマグノロール、ホウノキオールが確かめられています。モクレン科の樹木の多くは漢方薬に利用されていますが、厚朴の他、タムシバ *Magnolia salicifolia* Maxim, コブシ *M.kobus* D.C, モクレン *M.liliflora* Desr.の花蕾は辛夷として用いられています。中国産の辛夷は *M.fargesii* Chen.の花蕾で、精油やリグナン類を含有しています。キタコブシ樹木の検索で、樹葉から12種、花蕾より3種、樹皮より5種、木部より3種のリグナンが単離されました<sup>43)</sup>。一般にモクレン科樹木抽出成分中に見られるリグナンは遊離のフェノール性水酸基に乏しく、メチル基とかメチレンジオキシ基によって置換されております。遊離のフェノール性水酸基を有する物質は抗酸化、抗菌性の機能を有しますが、水酸基が他の置換基でブロックされますと、これらの機能が極めて低いか、殆どありません。キタコブシから単離された13種のリグナン中遊離の水酸基をもつのはメジオレジノール、フィリゲニン、コブシノールA、シリングレジノールの4種で、1,1-ジフェニル-2-ピクニルヒドロヒドラジル・ラジカル捕捉性試験はシリングレジノールが最も高い値を示しました<sup>44)</sup>。辛夷のリグナンは高度に置換されたリグナンを含有しますが、古来、漢薬として用いられておりますので、何か *in vivo*（生体内）で薬理効果が発現し得る変換が必要と考えられます。メトキシル基で全てのフェノール性水酸基が置換されているマグノリンおよびヤンガンピンをラットに投与後、尿中のリグナンを検索しますと、脱メチルされ、遊離の水酸基を有するリグナンの存在が確認されました<sup>45)</sup>。こうなりますと抗酸化等の機能が発現されます。先にリグナンの所で述べましたようにアークチインの腸内細菌によるアークチゲニンへの変換とよく一致します。樹葉中のリグナンはエピマグノリン、マグノリン、フィニゲニン、ファルゲシンが主要成分で、花蕾はマグノリン、ヤンガンピンが中心成分となっています。キタコブシ花蕾の成分は中国産辛夷、国産辛夷と各々同様のリグナン構成となっており、辛夷として利用し得ると考えられます。しかし、キタコブシ抽出成分の利用は、樹葉を考えた方がよいと思われれます。樹葉中のリグナンの生

成量は季節により異なりますが、一般に6月から7月に最高になり8月に最低となった後、11月にかけて増加します<sup>46)</sup>。したがってどのリグナンをターゲットにするかにより、何時採取したらよいかを決める必要があります。カバノキ科カバノキ属、ハンノキ属、アサダ属、クマシデ属、ハシバミ属の樹木は特異的な成分を含有します。2つの芳香核の間に炭素7個の架橋があるジアリルヘプタノイドという化合物群です。これまでの検索で、ハンノキ属<sup>47)</sup>、カバノキ属<sup>48)</sup>は鎖状および環状の化合物を、一方、アサダ属<sup>49)</sup>、クマシデ属<sup>50)</sup>、ハシバミ属<sup>51)</sup>は環状の化合物群を含有し、分類学的に興味があります。ショウガ科のジンジャー *Zingiber officinale* やポンツクショウガ *Z. cassumunar* などに含有されるクルクミンは発ガンのイニシエーションやプロモーションを抑制する作用が認められています<sup>52)</sup>。このクルクミンはジアリルヘプタノイドですので、カバノキ科樹木のジアリルヘプタノイド利用の1つの方向と考えられます。

最近、ウワズミザクラ *Prunus grauana* Maximの樹葉のワックス（リーフワックス）中に $\gamma$ -トコフェノールと $p$ -クマル酸の縮合体・プルヌソールAおよびBが単離され、強い抗酸化性を示しました<sup>53)</sup>。道内では南西部に見られる樹種ですが、このようなリーフワックスは化粧品への応用が期待されます。シラカンバ樹皮のベツリンカフェノレートもまた抗酸化剤<sup>54)</sup>のよい資源と考えられます。

### 資源の原料化—抽出成分の分離

資源の原料化は樹木を抽出して粗抽出物を生産する工程が主体です。このため、資源樹種の分布量、収集方法、抽出法の要因を含み、山村または木材集積地の役割が重要となります<sup>55)</sup>。ここでは目的とする抽出物または抽出成分を分離することに重点を置きます。通常、水を含む溶剤による抽出、水蒸気蒸溜、圧搾、タッピングが考えられますが、対象とする抽出物や成分の性質、機能を損なうことなく、分離する必要があります。先に述べましたヒバ油を調製する際、金属の装置での処理は含有されるヒノキチオールは金属錯体を形成し易いため金属装置の損傷をもたらしますし、得られたヒバ油は濃い着色をしてしまいます。このため、合成樹脂製またはヒバ材でつくった装置で行う工夫がなされています<sup>3)</sup>。

近年、これらの方法に加えて超臨界流体抽出法

(Supercritical Fluids Extraction:SFE)が議論されています。いわゆる超臨界流体（ふつうCO<sub>2</sub>）を用いて行う方法です。物質は、温度や圧力によってその状態を気、液、固態などに変化させます。CO<sub>2</sub>は固態ではドライアイスとして知られていますが、常態では気態で存在します。固、液、気の状態が共存する点を三重点と呼び、このようなところから徐々に温度と圧力を上昇させますと気体とも液体とも全く区別のつかない点に達します。この点を臨界点と呼び、安定した物質は固有の臨界点（臨界温度、臨界圧力、臨界密度）をもっています。臨界点に達した物質はこれ以上、温度、圧力を上昇させますと通常の気体や液体ではなく「超臨界流体」と呼ばれます。この流体は気体に近い粘性や拡散係数を持ち、この流体中では物質は通常の液体中より移動が早くなります。また液体に近い密度をもつ超臨界流体はかなり物質を溶かす性質を持っています。

このSFEは食品、飲料、香料等の産業で応用されています。1978年、ドイツにおいてコーヒー生豆の脱カフェインで商業規模の工場が稼働（10,000トン/年）して以来、ホップエキス（ドイツ:6,000トン/年）にも利用されています<sup>56)</sup>。パルプ工場およびその周辺の汚泥中の有機物、特に樹脂、脂肪酸の除去にSFEを用いた場合、通常の有機溶剤抽出より約25倍除去することが認められ、環境問題との関連で興味があります<sup>57)</sup>。北海ポプラ枝葉を用いたメタノール抽出物は約26.3%ありますが、その中、石油エーテル可溶部は樹葉に対し6.1%です。石油エーテル可溶部には精油中の成分が溶出してきます。水蒸気蒸溜を行って精油を集めると0.23%と低い値です。これは試料が乾燥していたため、揮発性物質が失われていると考えられます。この試料をCO<sub>2</sub>を用いたSFEを行いますと、温度50℃、圧力140 (bar)、1時間の抽出で抽出物は1.14%、同温、230 (bar)、1時間で1.85%得ることができます<sup>58)</sup>。石油エーテル抽出物、水蒸気蒸溜物、SFE抽出物をTLCで比べますと、前2者は非常に多くの成分の存在が認められますが、SFEの場合はわずか数種の成分がしかも量的に濃縮された状態で観察されます。アルコール抽出は抽出物を量的に分離しますが、ターゲットする成分のみを分離するにはSFE法は有効です。また物質の溶解性を増すための物質（エントレナー）を加えると、抽出量を多くすることができます。しかしながら高圧を用いますので装置が大がかりとなり、

実験室用のものでもかなりの費用がかかります。

抽出方法は各々特質があります。設備規模・コスト等に関する考慮も必要です。

### おわりに

これまで述べてきたように、抽出物または抽出成分の化学反応性、機能性、物性等を考慮して資源を原料化することが必要です。溶媒抽出、蒸溜、圧搾、タッピングさらに超臨界抽出により抽出物（または成分）を生産する工程が原料化ですが、資源樹種の分布、蓄積量、収穫法、分離（抽出）法等の要因および成分を原料から経済的に、しかも安定した供給ができるかが重要と思われれます。また設備の規模、コスト等に関し、地域の活性化とあいまって、行政施策の方面からの考慮も必要ではないでしょうか。技術的にみた場合、抽出資源としての林業端材の収穫は労賃が大きな問題ですが、移動式簡易炭化装置と同様の抽出装置の開発、あるいは全木集材土場や、製材およびチップ工場の近傍で原料化するのも一つの方法と考えられます。

今後は企業側の意向にもよりますが、生物活性や抗酸化性などの機能性の高いもの、また香り、色、融点などの特異的な物性を有するものが対象となるでしょう。特に香料産業は基盤も大きく、樹木精油関連の商品開発の意欲が高いです。健康や快適性と精油との関係は、今後アロマセラピー（芳香療法）分野への利用が有望です。精油の生産は比較的容易な方法で行えますので、精油の利用を軸に付随して得られる成分の利用や特異な機能を有する成分の生産と組み合わせ、総合的に利用する地域性の高いしかも小規模工業の成立が期待されます<sup>55)</sup>。

黄杞茶抽出物をヘアレスマウスの背部皮膚に発ガンイニシエーターのDMBAを塗布し、その後、同部位に紫外線照射によるプロモーションを行ったマウスに対する経口投与しますと、発ガンに対し顕著な抑制効果を示し、紫外線誘発皮膚ガンに対し外用塗布でも抑制に有効であることが明らかです<sup>14)</sup>。またウワズミザクラのリーフワックスの抗酸化性などと共にこれらは食品の添加剤または外用塗布剤（化粧品としての）への応用が望まれます。

樹木の抽出成分は本来、機能性素材です。多くの抽出成分の機能を見だし、高度にそれらを発現させる動機が企業側にあれ、また研究者側にあれ、両者の連携プレーにより、高度な利用が達成せられるものと信

じます。

機能開発が現象的な立場からスタートしたとしても、理論的裏付けが必要であり、応用研究も基礎研究の結果に基づいてはじめて可能です。地味で目立たない研究の支えがあって、応用研究が日の目を見ることができま

平成6年7月、「樹木生理機能性物質技術研究組合」があらたに設立され、活動を開始しました。設立の目的の一部を紹介しますと、「……有用樹木成分の検索、増殖、分出や医療、農業、食品、住宅資材等幅広い分野への利用など、樹木生理機能性物質の新たな用途開発を多面的に進める事は、今後の人々の暮らしの向上にとって有意義なことと考える。……今後の活動が、快適でより質の高い生活環境などの実現に貢献するとともに、森林資源の有効利用を通じて、わが国森林・林業の活性化に資することを念願するものである。」。残念な事ですが、今回も前組合の場合と同様、北海道の企業の方の参加がありませんでした。このような機会に積極的に参加することを熱望したいものです。

古くから利用されてきた樹木抽出成分も化学技術の発達で合成品にとって代わられた今日ですが、樹木抽出成分は本来もつ機能をさらに発展、開発し得る天然の新しい資源といえるのではないのでしょうか。

### 文 献

- 30) 北海道林産振興課:製材・チップ專業工場における工場副産物の産出・利用に関する調査結果（平成4年度調査，平成3年度実績）（1992）。
- 31) 森満範他:日本木材学会北海道支部講演集，No.26，41-44（1994）。
- 32) 西村弘行:「バイオ技術による樹葉等の有効化利用研究・平成4年度研究成果報告書」，(財)北海道地域技術振興センター，15-18（1993）。
- 33) 斎藤直人:同誌，平成7年度研究成果報告書，11-18（1996）。
- 34) 橘燦郎他:木材学会誌，35,42-50（1989），同誌，35,51-57（1989）。
- 35) 笹谷宜志:北大演研報，48,259-270（1990）。
- 36) 笹谷宜志:同誌，44,381-394（1987）。
- 37) 千葉茂他:農林水産省大型特別研究，バイオ変換計画報告書，王子製紙(株)林木育種研究所，1-38（1991）。

- 38) 小澤修二他:日本木材学会北海道支部講演集, No.22,49-54 (1990).
- 39) 李学州他:同誌, No.23,73-77 (1991).
- 40) 李学州他:同誌, No.24,65-69 (1992);同誌, No.25, 53-56 (1993).
- 41) Lee, H., *et al.*:*Mokuzai Gakkaishi*, **39**,1409-1414 (1993).
- 42) Mizuno, M., *et al.*:*Phytochemistry*, **26**,2418-2420 (1987).
- 43) 金允根他:北大演研報, **53**, 1-28 (1996).
- 44) 金允根:北海道大学学位論文 (1996).
- 45) Miyazawa, M., *et al.*:*Phytochemistry*, **32**, 1421-1424 (1993).
- 46) 金允根:北大演研報, **53**,29-43 (1996).
- 47) Sasaya, T.:*Res. Bull. Hokkaido Univ. Forests*, **31**,23-50 (1974);*ibid.*, 42,191-206 (1985).
- 48) Terazawa M., *et al.*:*Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 45-46 (1973).
- 49) 安江保民:林試研報, No.209 (1968).
- 50) Sawa Y., *et al.*:*Mokuzai Gakkaishi*, **34**,169-175 (1988), *ibid*, 35,36-41 (1989).
- 51) Watanabe, N., *et al.*:*ibid*, **40**,199-203 (1994), *ibid*, 40,1219-1225 (1994).
- 52) 菊崎泰枝:フードケミカル, No.3,49-53 (1995).
- 53) Ozawa, T., *et al.*:*Agric. Biol. Chem.* **55**, 1727-1731 (1991).
- 54) 大原誠資:木材学会誌, **32**,266-273 (1986).
- 55) 林良興:木材工業, **44**,58-61 (1989).
- 56) Kriegel, E., *et al.*:“Beitrage zur Verfahrenens und Umvelttechnik aus Anlass cles 25 Jahrigen Bestehens der Ruhr-Universitat Bochum”, 174 (1991).
- 57) Lee, H. -B., *et al.*:*J. Chromatography*, **594**, 309-315 (1992).
- 58) 笹谷宜志:「バイオ技術による樹葉等の有効化利用研究・平成5年度研究成果報告書」,(財)北海道地域技術振興センター, 17-26 (1994).