processed foods, the procedure is not suitable and rather inaccurate according to the following reasons: (1) SnCl_2 causes a considerable decrease of diketol-L-gulonic acid (DKG) during H_2S treatment of the extract and it is complicated to add another anti-oxidant, thiourea, after removal of the SnS produced. (2) Spontaneous conversion of dehydro-L-ascorbic acid (DHA) to DKG occurs so easily in the extract containing 5% HPO_2 , so that it is difficult to deal with many samples at the same time. (3) Bromine oxidation of ASA is poisonous and tedious. As the result, we have newly settled an improved procedure to determine the three forms of vitamin C in plant tissues and processed foods without SnCl_2 . Samples were extracted with 2% HPO_3 and the extracts were treated in a final concentration of 1% thiourea in 5% HPO_3 with H_2S and with 2,4-dinitrophenylhydrazine reagent (DNP). The reduction of DHA to ASA with H_2S was sufficiently completed in 25 min. with no considerable decrease of DKG. The quantitative oxidation of ASA was carried out according to the method introduced by D.W. BOLIN et al., adding a drop of 2,6-dichlorophenolindophenol to the original extract. The results of the recovery test were entirely satisfactory. We consider this improved method more convenient and reliable. Some sweet-potatoes and processed foods were analyzed by this method.

脂肪属アルコールの栄養価に就て (第1報)

$\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 飽和アルコールの栄養価

宮崎基嘉 (農林省食糧研究所)

昭和 29 年 12 月 28 日 受理

Studies on the Nutritive Value of Aliphatic Alcohols. Part 1.

The Nutritive Value of $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ Saturated Alcohols.

By Motoyoshi MIYAZAKI (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)

脂肪酸の栄養価に関しては尾崎⁽¹⁾の研究により既に明らかであるが、これと炭素鎖を全く同じくする脂肪属アルコールに関しては未だ系統的研究をみない。僅かにメチル、エチル等の低級アルコール及びセチル、オレイルアルコール⁽²⁾に就ての報告があるにすぎない。著者は脂肪属アルコールの栄養価を系統的に明らかにし、脂質の栄養価を解明する一つの手掛りを得る目的で本研究を行つた。この報告では $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ アルコールに関する動物試験の結果を報告する。

実 験 の 部

I. 動物試験方法

体重 40~50 g の白ネズミに対し次に示す組成の基本飼料を毎日 7.0 g 宛給与し、制限食餌による飼育を行えば約 10 日でネズミの体重増加が止りほぼ恒量に達する。このネズミを体重、性、腹別に均等になるように各試験区に配分し、4 匹を以て 1 区とする。

基本飼料組成 (%) : 精製白米粉 73, カゼイン 15, マッカラム塩 No. 185 5, 乾燥酵母 6.

カゼイン及び酵母はエーテルで脱脂せるものを用う。このほかにビタミン油 1 滴 (ビタミン A 20 I.U.) を毎日給与する。

試験期に於てはこの基本飼料に一定量の試料アルコールを添加して与え、体重増加量を測定して栄養価を判定する。

II. 供試アルコール

試験に用いたアルコールはいずれも市販特級品を精製して使用した。即ち、アルコールを亜鉛末及び苛性ソーダで処理した後、WIDMER 精溜管を用いて 2 回精溜した。各試料にはアルデヒド、ケトンの存在しないことを確認した。各アルコール試料の性状は Table 1 に示す通りである。

III. 10% 添加動物試験

メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソアミルの 5 種のアルコールを基本飼料 7.0 g に対して 0.7 g 添加し、30 日間白ネズミを飼育し、低級アルコール 10% 添加に於ける栄養価を判定した。対照として大豆油及びグルコースを同量添加して飼育した。結果は Table 2 及び Fig. 1 に示す通りである。

Table 1. Properties of Alcohols

Alcohols	b. p. °C	(literature)	m. p. of 3,5-Dinitrobenzoate	(literature)
Methyl	64.7	(64.7)	104.5	(107.5)
Ethyl	78.4	(78.4)	92.5	(90~ 94)
<i>n</i> -Propyl	96.6~ 97.1	(97.0)	70.0	(73)
Isopropyl	81.7~ 82.6	(82.2)	120.5	(121~122)
<i>n</i> -Butyl	116.7~117.3	(117.7)	63.0	(61~ 64)
Isobutyl	107.0	(108.1)	82.5	(83)
<i>tert</i> -Butyl	82.0	(83.0)		
Isoamyl	130.8	(131.2)	60.5	(61~ 62)

Table 2. Experiments of 10% Alcohol added to the Basal Diet (7 g/day).

Group	Body Weight		
	Initial	At the 30 th day (g)	Gain
Methyl	66.0	76.0	† 10.0±6.4*
Ethyl	66.7	92.0	† 25.3±1.5
Propyl	67.7	95.2	† 27.5±2.6
Butyl	67.0	97.3	† 30.3±1.5
Isoamyl	66.5	93.8	† 27.3±4.1
Soybean oil	69.5	117.0	†† 47.5±2.1
Glucose	65.0	98.0	†† 33.0±4.2
None	66.7	81.7	† 15.0±4.0

From April 22 to May 21, 1952.

† Average of four rats. †† Average of two rats.

* Standard deviation of mean value.

各アルコールは特有の臭を有するが、ネズミは嫌悪することなく短時間のうちに完全に食下した。無添加区に於ては平均体重 15 g の増加を示したが、これに試料を10%添加するとメタノール区以外はいずれのアルコールも 25 g 以上の増加を示した。又一般に低級アルコールは大豆油、グルコースには及ばないが、ブタノール区は最も生長良好でエタノール区に比較し危険率5%で有意差あり、優る。且グルコース区に近い体重増加を示している。メタノール区の平均体重増加は無添加区に劣るが有意差(危険率5%)はない。

Fig. 1. Growth Curve of the Rats, after Adding 10% Level of Alcohol ($C_1 \sim C_5$) to the Basal Diet.

又毒性を呈するような事はなく、動物は外観上異常ない。

IV. 20% 添加動物試験

10%添加試験の結果、 $C_2 \sim C_5$ アルコールは毒性を呈することなく動物に利用されることが明らかになったの

Table 3. Experiments of 20% Alcohol added to the Basal Diet.

Group	Body weight (g)		
	Initial	At the 30 th day	Gain +
Methyl	75.3	90.3	15.0±6.4*
Ethyl	92.0	118.0	26.0±1.4
Propyl	95.2	120.5	25.3±3.9
Butyl	97.3	126.0	28.8±1.3
Isoamyl	93.8	116.8	23.0±3.6
None	81.7	100.5	18.8±1.4

From May 22 to June 20, 1952.

† Average of four rats.

* Standard deviation of mean value.

で、引続き同じネズミを用いて添加量を 20% に増加して試験した。結果は Table 3 及び Fig. 2 に示す通りである。

無添加区はなお体重増加を示しているが、これは室温上昇がその一因と思われる。メタノール区に於ては20%に増量してから7日目に1匹死亡し、他の3匹も無添加区に劣る。エチル、プロピル、ブチルアルコール区は10%の場合とほとんど変わらないが、イソアミルアルコール区はやや低下し、最も生長の良いブタノール区に比べると有意差(危険率5%)がある。

Fig. 2. Growth Curve of the Rats, after adding 20% Level of Alcohol ($C_1 \sim C_5$) to the Basal Diet.

x.....Animal died

この試験は 10% 添加で 30 日飼育したネズミに対して 20% 添加を行つたもので、最初から 20% 添加した場合とは結果が異なるかもしれない。

V. 低級アルコール異性体の動物試験

低級アルコールの中で側鎖を有するものに就て 10% 添加動物試験を行つた。この試験は、はじめ動物数不足のため 2 匹を 1 区とし、2 回行つたが結果が判然とせず、再試験を行つた。結果は Table 4, 5 及び Fig. 3 に

Table 4. Experiments of 10% Alcohol Isomer added to the Basal Diet (6 g/day).

(Part 1)

Group	Body Weight (g)		
	Initial	At the 30th day	Gain †
Ethyl	62.0	85.0	23.0
Isopropyl	61.0	77.0	16.0
n-Butyl	62.0	82.0	20.0
Isobutyl	65.0	88.5	23.5
tert-Butyl	62.5	70.5	8.0
None	63.5	75.5	12.0

From October 31 to November 29, 1952.

(Part 2)

Group	Body Weight (g)		
	Initial	At the 30th day	Gain †
Ethyl	62.5	73.5	11.0
Isopropyl	59.0	57.0	-2.0
n-Butyl	64.5	75.0	10.5
Isobutyl	61.0	72.0	11.0
tert-Butyl	61.5	56.5	-5.0
None	55.5	64.5	9.0

From November 14 to December 13, 1952.

† Average of two rats.

Table 5. Experiments of 10% Alcohol Isomer added to the Basal Diet (7 g/day).

Group	Body Weight (g)		
	Initial	At the 30th day	Gain †
n-Propyl	66.3	99.5	33.2 ± 3.6*
Isopropyl	65.2	89.0	23.8 ± 4.8
n-Butyl	66.5	99.2	32.7 ± 4.0
Isobutyl	66.2	100.0	33.8 ± 2.7
tert-Butyl	71.2	85.2	14.0 ± 4.3
None	69.0	93.5	24.5 ± 0.5

From May 9 to June 8, 1953.

† Average of four rats.

* Standard deviation of mean value.

示す通りである。即ち、 C_3 のプロパノールに於ては直鎖構造を有するものは明らかに側鎖を有する異性体より優り、その差は有意 (危険率 5%) である。 C_4 のブタノールに於ては直鎖、側鎖による差異は認められない。又第三ブチルアルコールは無添加区よりかなり

劣り、動物体に利用されず、生長を阻害するものと思われる。

VI. アルコール摂取動物の肝臓脂質含量

長期間アルコールを摂取せる動物の肝臓に於ける脂質蓄積の有無を検するため、栄養試験終了せるネズミの肝臓脂質含量を定量した。

肝臓脂質定量法：ネズミを屠殺後直ちに肝臓を切除し、真空乾燥して粉碎する。肝臓粉末を Butt 型抽出器を用いて最初 95% 酒精で 3 時間熱抽出し、次でエーテルで 1 時間抽出する。抽出物を減圧で溶剤を除去し、残渣を再び少量のエーテルに溶かし不溶物を濾別したる後エーテルを溜去しその重量を測定する。

III, IV の試験に於てアルコール 10% 添加 30 日, 20% 添加 30 日, 計 60 日間アルコールを摂取したネズミの肝臓脂質含量は Table 6 の通りである。又 Table 5 の試験に於て 30 日間アルコールを摂取せるネズミの肝

Fig. 3. Growth Curve of the Rats, after adding 10% Level of Low Alcohol Isomer to the Basal Diet.

臓脂質含量は Table 7 の通りである。メタノール、エタノール及びイソアミルアルコール区のネズミに於て肝臓脂質含量の高いことが認められる。

Table 6. Lipid Content in the Liver of Alcohol Habitual Rats. (I)

Group	Liver (g)		Liver lipid	
	Wet	Dry	(g)	(%)
Methyl	6.0	1.47	0.23	15.7±1.5*
Ethyl	5.7	1.32	0.18	13.5±1.5
Propyl	5.9	1.48	0.17	11.6±1.2
Butyl	6.1	1.53	0.18	11.7±1.1
Isoamyl	5.9	1.57	0.21	13.0±1.1
Soybean oil	9.6	2.50	0.30	12.0±0.3
Glucose	5.4	1.35	0.16	11.8±1.1
None	4.3	1.11	0.12	10.7±2.4

* Standard deviation of mean value.

Table 7. Lipid Content in the Liver of Alcohol Habitual Rats. (II)

Group	Liver (g)		Liver lipid	
	Wet	Dry	(g)	(%)
n-Propyl	5.1	1.36	0.14	10.1±1.2*
Isopropyl	4.1	1.24	0.14	11.1±1.3
n-Butyl	4.8	1.43	0.12	9.9±1.6
Isobutyl	4.9	1.24	0.12	9.3±1.1
tert-Butyl	4.0	1.18	0.13	10.4±0.3
None	5.0	1.30	0.12	9.2±1.0

* Standard deviation of mean value.

考

察

エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミルの各アルコールは生体に利用される。メタノールに就ては従来議論のある所であるが、尾崎⁽¹⁾は白ネズミによる動物試験で、純粋なものについては5%、10%では多少栄養価を有するが、20%では毒性を呈することを認め、又梶塚⁽³⁾も10%添加ではなんら著しい影響を認めずと報告している。著者の得た結果から判断すると、10%添加では毒性を呈する事はないが、生長を阻害する傾向がある。20%添加では個体によつて毒性を呈する場合がある、この点に関しては第2報で論ずる。エタノールに就ては有山⁽⁴⁾は栄養価甚だ優れ、澱粉、ブドウ糖より優り、白ネズミはよくこれを同化利用するといっている。著者の結果では白ネズミによく利用はされるが、ブドウ糖には劣る。この相違は有山は基本飼料に無炭水化物高脂肪食を採用しているのに対して著者は高炭水化物無脂肪食を採用している点に原因があると思われる。プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミルアルコールは臭も強く、フーゼル油の主成分でもあり毒性を有するかに推定されていたが、著者の実験では毒性を呈せず、むしろ平均体重増加はエタノールよりややよい成績を示した。側鎖を有するものに就てみれば、直鎖のものに比しイソプロピルアルコールは動物の生長が劣るが、イソブタノール、イソアミルアルコールはよく利用される。第三級アルコールである *tert*-butyl alc. は毒性を呈する迄には至らないが、かなり強く生長を阻害する。

対照の大豆油、ブドウ糖と比較すると低級アルコールは大豆油の60%、ブドウ糖の80~90%程度のカロリー効果を有する。

一般にアルコール摂取動物の肝臓脂質含量は高いと考えられているが、著者の試験では無脂肪食で行つた関係から著しい変化は認められないが、一般に無添加区より1~2%高く、特くメチル、エチル、イソアミルアルコ

ール区は高い。

要 約

$C_1 \sim C_5$ アルコールに就き白ネズミによる動物試験によつてその栄養価値を判定した。メタノールは生長阻害乃至弱い毒性を示すが、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミル各アルコールはいずれも生体によく利用される。併し大豆油、ブドウ糖には及ばない。イソプロピルアルコールは殆ど利用されない。又第三級アルコールたる *tert*-butyl alc. は毒性を呈するには至らないが、かなり強く生長を阻害する。

終りに終始御指導を賜つた尾崎準一博士、桜井芳人博士並びに実験の一部に御協力を得たお茶の水女子大学学生根本拓子氏に厚く感謝する。

(本研究は昭和 29 年 4 月日本農芸化学会大会で講演した。)

(1) 尾崎 農化, 8, 1286 (1932).	(3) 梶塚: 工化, 38, 1623 (1935).
(2) 佐橋: <i>Bull. Agr. Chem. Soc. Jap.</i> , 9, 60 (1933).	(4) 有山 農化, 5, 674 (1929); 6, 326 (1930); 9, 1035 (1933).

Summary

Studies on the nutritive value of $C_1 \sim C_5$ aliphatic alcohols were performed by the feeding experiments on albino rats.

(1) Methyl alcohol had an inhibiting action or weak toxicity for the growth of rats. (2) Ethyl, propyl, butyl, isobutyl, and isoamyl alcohols was utilized by rats. But, their nutritive value were lower than that of soybean oil or glucose. (3) Isopropyl alcohol was hardly utilized and *tert*-butyl alcohol had a marked growth inhibiting action on rats.

脂肪属アルコールの栄養価に就て (第 2 報)

$C_6 \sim C_{18}$ 飽和アルコールの栄養価並に毒性

宮 崎 基 嘉 (農林省食糧研究所)

昭和 29 年 12 月 28 日 受理

Studies on the Nutritive Value of Aliphatic Alcohols. Part 2. The Nutritive Value and Toxicity of $C_6 \sim C_{18}$ Saturated Alcohols.

By Motoyoshi MIYAZAKI (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)

前報に引続き C_6 以上の偶数炭素数飽和アルコールに就て、その栄養価並に毒性を明らかにする目的で動物試験を行つた結果を報告する。

実 験 の 部

I. 供試アルコールの分離、合成

ヘキシルアルコールの合成: カプロン酸エチル 220 g に対して酸化銅触媒 (含銅率 48%) 22 g を加え、初圧 120 Atm (8°), 最高圧 228 Atm (247°) の条件で 2 時間加熱高圧還元を行う。還元生成物を精溜し b. p. $150 \sim 155^\circ$ の溜分 (ヒドロキシル価 525.1) 125 g を得る。夾雑する炭化水素を除くため、これを硼酸エステルとし、精溜して b. p. 155° 以上の溜分をとる。得たる硼酸エステルを鹼化し、遊離のアルコールとなし、更に精溜を繰返して b. p. $156 \sim 158^\circ$ の溜分 65 g を得た。

オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシルアルコールの合成: $C_8 \sim C_{14}$ 脂肪酸を含む椰子油を原料とし、これに Cu-Zn-O 系触媒 (金属 40%, 珪藻土 60%) 7% を加え、最高圧 300 Atm, 300° , 30 分で高圧還元を行つた。ここに得られた還元物は炭素数を異にする数種の高級アルコール及び炭化水素その他の夾雑物を含む混合物である。これより前記アルコールを純粋に分溜するため Widner 精溜管を用いて 5~6 回減圧精溜を繰返し多数の溜分を得た。これらの溜分は未だ炭化水素を含む。沸点により大体上記アルコールに相当する溜分を取り、これより夾雑物を除くため、無水硼酸と加熱、エステル化する。硼酸エステルは沸点が上昇するから、これを分溜して炭化水素を除去する。得たるエステルを鹼化して再びアルコールとなし、これを 2 回減圧精溜し、沸点、融点、屈折率、ヒドロキシル価より最も純粋と思われる溜分をもつて各アルコールの試料とした。これらの 3,5-dini-