
 総 説

水 産 脂 質

鹿 山 光*

(2000 年 12 月 25 日受付, 2001 年 4 月 11 日受理)

広島大学名誉教授・福山大学名誉教授

Marine Biogenic Lipids

Mitsu Kayama*

*Emeritus Professor, Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University, Hiroshima 739-8528, and
Faculty of Engineering, Fukuyama University, Fukuyama, Hiroshima 729-0292, Japan*

At the beginning of the new century, it is very important to review studies on marine biogenic lipids conducted in the last century. Initially, studies on marine lipids concentrated on finding new lipids and their structures; there were few biochemical studies on fish and other aquatic organisms in the field of lipid metabolism until the later stage. Advanced methods such as gas-liquid chromatography for fatty acid analysis and radioisotope tracer technique have permitted such studies on aquatic organisms.

In order to investigate lipid metabolism in aquatic life, the authors studied the biogenesis of highly unsaturated fatty acids, especially eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids, and the conversion to eicosanoids in fish. The metabolism of other marine lipid classes, such as squalene, glyceryl ethers and wax esters in oceanic world was also studied.

キーワード：アラキドン酸，エイコサペンタエン酸，ドコサヘキサエン酸，プロスタグランジン，栓球，スクアレノ，グリセリルエーテル，ワックスエステル

1. はじめに

新しい 21 世紀の初頭に当たり，20 世紀に行われた水産脂質に関する研究について総説する機会を与えて頂き，平成元年度日本水産学会功績賞の受賞者として大変光栄に存じます。過去において本誌¹⁾に水産脂質の代謝に関するシンポジウム（日本水産学会昭和 39 年春季大会）および水産増殖²⁾に魚類の栄養に関するシンポジウム（日本水産学会昭和 47 年秋季大会）が掲載されているが，その後の発展をプロスタグランジン等エイコサノイドを含めた研究³⁻⁶⁾ また本邦研究者によって新規化合物として発見された魚肝油⁷⁾ 不けん化物オレオケミカル⁸⁾ 等について輝かしい足跡を顧みることにしましょう。

もともと魚油に関する研究は四面を海で囲まれた英国の Hilditch,⁹⁾ Lovern¹⁰⁾ ら，また同じ島国である本邦の

辻本満丸，¹¹⁾ 外山修之，¹²⁾ 土屋知太郎¹³⁾ らの先覚によって今世紀初頭に開拓され，多くの立派な研究が行われた。その結果，魚油から各種の新規化合物が検出され，それらの構造も解明されてきた。すなわち，魚油を構成する脂肪酸，とくに高度不飽和脂肪酸，不けん化物として炭化水素のスクアレノ，ザメン，プリスタン，グリセリルエーテルのキミルアルコール，バチルアルコール，セラキルアルコール等，さらに高級一価アルコールと脂肪酸からなる真正ろうであるワックスエステル等は，本邦研究者によって発見され，それらの業績は高く評価され今日に及んでいる。

このように従来水産脂質に関する研究は，成分組成の分析と化学構造の解明に重点が置かれて，水産生物における脂質代謝等に関する生化学的研究はまれであった。ところが戦後に開発された方法論，とりわけアイソトー

* Tel : +81-849-36-2111, Fax : +81-849-36-2459, E-mail : kayama@ma.fuma.fukuyama-u.ac.jp

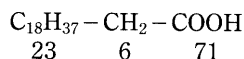
プ、なかんずく放射性同位元素である ^{14}C で標識された化合物の利用、さらに 1950 年代に入って少量の脂質試料でも脂肪酸組成の分析を可能にしたガスクロマトグラフ等々の技術的一大進歩と応用は、魚類等水産生物を対象とした脂質に関する生化学的研究を可能にした。

2. 魚類での飽和脂肪酸、モノ不飽和脂肪酸の生合成およびリノール酸からアラキドン酸への変換と必須性

ボラ等を用いた飼育試験¹⁴⁾は、魚類におけるリノール酸、 α -リノレン酸の高度不飽和脂肪酸への変換を示す間接的証拠とみなすことはできても、代謝物質をとり出しての直接的証拠とはなり得ない。そこで $[1-^{14}\text{C}]$ アセテートを魚に投与し、それより生合成された飽和脂肪酸およびモノ不飽和脂肪酸、さらにリノール酸とその誘導体アラキドン酸に関するトレーサー実験を行った。¹⁵⁾

Purina trout chow で飼育した 6 尾のティラピア *Tilapia mossambica* に計 0.5 mCi の $[1-^{14}\text{C}]$ アセテートを腹腔内投与し、6 h 後に凍結死させてから脂質を抽出し、目的脂肪酸を低温分別結晶法,^{16,17)} 逆相カラムクロマトグラフ法¹⁸⁻²⁰⁾ および分取用ガスクロマトグラフ法²¹⁾ を用いて、パルミトオレイン酸、リノール酸およびアラキドン酸それぞれをメチルエステルとして単離した。低温分別結晶によって、混合脂肪酸のアセトン溶液から -5°C で析出する区分は、主として飽和脂肪酸よりなり、以下の二区分と比較して最も高い比放射能を示し、アセテートから *de novo* の生合成を示唆している。 -50°C で析出する主としてモノ不飽和酸よりなる区分は、主に飽和酸の不飽和化によって生成すると思われ、比放射能は前区分に次いで高く、 -50°C においても可溶性の主として多不飽和脂肪酸からなる区分は、最低の比放射能を示し、既存の非標識多不飽和脂肪酸に標識アセテートが添加して鎖長を延長した結果を示すものと考えられる。この“多不飽和脂肪酸区分”から、リノール酸およびアラキドン酸の濃縮を行い、さらにメチル化後、分取用ガスクロマトにかけてリノール酸、アラキドン酸を得た。

アラキドン酸は、さらに希釈後 Pd-活性炭を触媒として水素添加してアラキジン酸にしてから、Dauden 減成反応^{22,23)} を用いてカルボキシル基からの段階的減成を行った。これらの減成産物の比放射能値からアラキジン酸の分子内放射能分布をパーセントで表すと次のようになる。



すなわち、大部分の放射能は C_1 に存在し、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の間では 1 つの 2-炭素単位あたり 3 % 以下 ($23 \div 9$) の少量の放射能が検出されるに過ぎなかった。このことは、リノール酸を四臭化物として再結晶を繰り返して行くとほとんど放射能が消失し、また、リノール酸の過マ

ンガン酸カリウム分解^{24,25)} 産物が示した微量の均一放射能分布と考え併せて、外因性のリノール酸に投与アセテート（カルボキシル標識）が一分子添加してアラキドン酸へ変換した証拠である。要するにこれより、アセテートから *de novo* に魚類で合成されるものは主として飽和脂肪酸とモノ不飽和脂肪酸であり、魚類もリノール酸を合成しない。しかも、その外因性のリノール酸はアラキドン酸へ変換される。

その後、Brenner ら²⁶⁾ は淡水魚 *Parapimelodus valenciennesi* を用いる飼育試験を行い、投与リノール酸のアラキドン酸への変換をみており、また Klenk and Kremer²⁷⁾ はマス肝臓を用いる *in vitro* 実験で、標識アセテートからリノール酸が合成されないことを明らかにし、さらに Nicolaides and Woodal²⁸⁾ は孵化直後のマスノスケを用いてリノール酸が必須脂肪酸として体重増と体色保持に関係していることを示した。

3. α -リノレン酸からエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸への変換

魚油は一般的に不飽和度が高く、その構成脂肪酸として高度不飽和脂肪酸をかなり多く含有しているが、白ネズミに対する必須脂肪酸の給源としては余り高くない^{29,30)} ことから、魚油の大部分の高度不飽和脂肪酸はリノール酸系列のものではなくて、 α -リノレン酸系列に属するものであろうと考えられていた。事実、その後の魚油高度不飽和脂肪酸の構造に関する研究³¹⁻⁴³⁾ は、 α -リノレン酸系列のものが多いことを報じている。したがって、これらの α -リノレン酸系列の高度不飽和脂肪酸がちょうど α -リノレン酸添加動物でペンタエン酸およびヘキサエン酸が増加した飼育試験に見られたように、 α -リノレン酸の変換によって誘導されてくるであろうということは想像に難くない。Steinberg ら⁴⁴⁾ は $[1-^{14}\text{C}]$ α -リノレン酸をネズミに投与し、多臭化物としてエイコサペンタエン酸相当のものを分離し、脱臭素、接触還元してアラキジン酸の放射能分布を測定し、 α -リノレン酸が部分的に分解されながらエイコサペンタエン酸へとり込まれること、また四臭化物として遊離したりリノール酸はほとんど放射能がみられないことを示していた。

ここにおいて、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を比較的多量に含有する魚種に着目して、スズキの一種 *Paralabrax clathratus* に $[1-^{14}\text{C}]$ α -リノレン酸メチルを腹腔内投与し、その変換に関する実験を行った。⁴⁵⁾ まず、 $[1-^{14}\text{C}]$ α -リノレン酸メチルを Nevenzel and Howton⁴⁶⁾ の方法にしたがって亜麻仁油から合成するとともに、その過程でみられる六臭化ステアリン酸銀の Hunsdiecker 脱炭酸および亜鉛脱臭素反応において生ずる副生物の検討と同定⁴⁷⁾ も行った。

捕獲して間もない平均体長 20.6 cm, 平均体重 167.3 g の Kelp bass 3 尾に, $[1-^{14}\text{C}]$ α -リノレン酸メチルを計 600 mg, 0.25 mCi 腹腔に投与し, 5.5 h 低水温に放置してから凍結死させた。全魚体から Folch 法⁴⁸⁾によって, クロロホルム-メタノール (2:1) で脂質を抽出し, 常法によって不けん化物を除いて混合脂肪酸を得た。

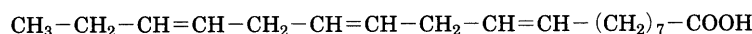
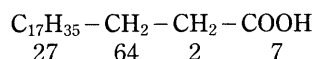
Kelp bass 原油の脂肪酸組成をみると,⁴⁵⁾ 目的とするエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸が比較的多く含有され, つづいて混合脂肪酸のアセトン溶液を -5°C と -60°C において低温分別結晶して, これら脂肪酸の濃縮を行った。

原油にそれぞれ 9.9% および 16.9% 含有されていたエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸は, -60°C 可溶性区分に 19.4% および 36.4% と濃縮された。さらにこの区分を逆相クロマトグラフ法によって溶出すると, A-50(1) 画分からエイコサペンタエン酸が 74.9%, また A-50(2) 画分からドコサヘキサエン酸が 71.9% と分離され, しかもそれぞれの画分で同鎖長のホモログが含まれていないことを確かめてから, それぞれの画分を水添して前者の画分からアラキジン酸を, また後者の画分からベヘン酸をそれぞれ逆相クロマトグラフ法によって単離した。ここに得られたアラキジン酸およびベヘン酸は, それぞれエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸に由来するものであるから, これら酸を別々にカルボキシル基からマーガリン酸まで段階的に Dauben 減成を行った。

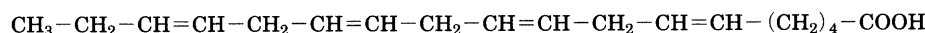
これらの放射能値からアラキジン酸およびベヘン酸分子における放射能の分布をパーセントで表すと, 次のようになる。

アラキジン酸

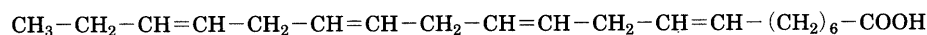
(エイコサペンタエン酸由来)



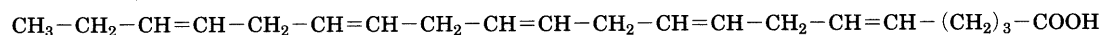
↓ α -リノレン酸



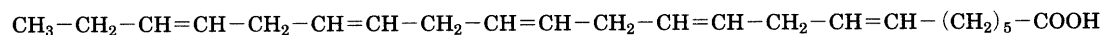
↓ 6,9,12,15-オクタデカテトラエン酸



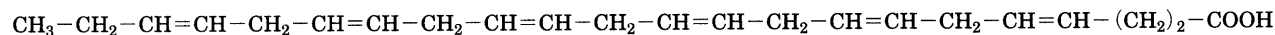
↓ 8,11,14,17-エイコサテトラエン酸



↓ 5,8,11,14,17-エイコサペンタエン酸



↓ 7,10,13,16,19-ドコサペンタエン酸

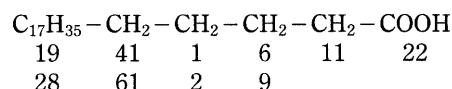


4,7,10,13,16,19-ドコサヘキサエン酸

図 1 魚類における α -リノレン酸からエイコサペンタエン酸を経てドコサヘキサエン酸への代謝経路。^{45,50)}

ベヘン酸

(ドコサヘキサエン酸由来)



最も高い放射能は, アラキジン酸でカルボキシル炭素から 3 番目, またはベヘン酸で 5 番目の炭素にみられ, これは投与 α -リノレン酸のカルボキシル炭素に相当しているから, エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸とも α -リノレン酸の変換によって生成したことが明らかである。しかも, ベヘン酸のアラキジン酸対応部分で互いに近似的値を示していることから, エイコサペンタエン酸はさらにドコサヘキサエン酸中にとり込まれていることがわかる。したがって α -リノレン酸の最も可能な代謝経路は, リノール酸からアラキドン酸への変換にみられたようなジビニルメタン型二重結合配置による不飽和化とカルボキシル基への 2-炭素延長を伴う図 1 に示されるような変換である。

この代謝過程の中で, 第 2, 第 3 および第 5 の段階は Klenk and Mohrhauer⁴⁹⁾ によってネズミで示され, この経路の中間体であるオクタデカテトラエン酸,^{31,41)} エイコサテトラエン酸⁴¹⁾ およびドコサペンタエン酸^{30,39)} なども魚油から分離同定されている。

4. 水界食物連鎖と魚油高度不飽和脂肪酸の起源⁵⁰⁾

水界食物連鎖

淡・海水を問わず水界は多種多様な動・植物が生息している。一般論として, 植物はその構成全脂肪酸を完全に生合成できるものであるが, 動物は特定の脂肪酸を除いて生合成するとともに, 餌料油脂を反映しながら貯蔵・利用し, さらにそれらを変換していくものである。すなわち, 動物の脂質を構成している脂肪酸は, 炭水化物その他の非脂質化合物とか脂肪の異化などに由来する酢

酸（アセチル CoA）からの *de novo* 合成によるもの、餌料の脂質から直接由来するもの、およびこれらの内因性・外因性の脂肪酸の変換によるものと考えることができる。水界においては植物プランクトンが一次生産者であり、それは動物プランクトンの餌料となり、動物プランクトンは小型の魚および他の動物の餌料となり、それらは順次大型の種によって捕食される。

特に脂肪酸の変換に関する水界食物連鎖のモデル実験として、著者らは初めて植物プランクトン (*Chaetoceros simplex*) → 動物プランクトン (*Artemia salina*) → 小魚 (*Lebistes reticulatus*) とした生物過程を計画し研究した。⁵¹⁾ *Chaetoceros* から抽出された脂質はそれ自身の合成脂肪酸を表していることは明らかであるが、*Artemia* およびグッピーから得られた脂質は、両者自身とそれぞれの低栄養段階のものを含めた総合を示すものである。 $17 \pm 1^\circ\text{C}$ と $24 \pm 1.5^\circ\text{C}$ で飼育されたグッピーの2群を比較して、低温グループは高温グループと比較してパルミトオレイン酸、オレイン酸およびドコサヘキサエン酸がより多くて、パルミチン酸とドコサペンタエン酸が少ないことをみた。これに基づきコイ⁵²⁾ および海藻 *Porphyra*⁵³⁾ 脂質に及ぼす温度の影響に関する研究が行われた。一般に環境温度が低下すると、生物の脂肪酸の不飽和度が上昇する。これは環境因子としての寒冷に対する一種の適応現象である。ナラワスサビノリ (*Porphyra yezoensis*) について述べると、人工海水中で糸状体より放出された殻胞子から培養し、8 cm に達した葉状体を2群として供試した。水温 10°C と 20°C で 10,000 lx, 12 h 照射下に培養し、4, 7, 14 日目に採集した。脂肪酸組成を比較検討し、より低温の方がより不飽和化し、パルミチン酸とエイコサペンタエン酸含量において、有意差がみられた。さらに $[1-^{14}\text{C}]$ アセテートおよび $[1-^{14}\text{C}]$ α -リノレネートを添加して、スサビノリにおける脂肪酸の *de novo* 合成と変換に関し報告した。^{54,55)}

魚油高度不飽和脂肪酸の起源 これまでに述べてきた魚類などにおける不飽和脂肪酸の変換に関してその共通点を指摘してみると、第1に不飽和化が既存の二重結合に対しジビニルメタン二重結合配置でカルボキシル基側（動物型）に挿入されること、第2に鎖長の2炭素延長はカルボキシル基にアセテートを添加した形で行われることである。そこで、表1¹⁾の魚油から分離同定された多不飽和脂肪酸とそれらの構造および不飽和脂肪酸の変換に関する代謝様式をもとにして、魚類における高度不飽和脂肪酸の起源⁵⁶⁾を図式化^{57,58)}してみると図2¹⁾に示されるようになる。ここではパルミトオレイン酸系列を省略しているが、魚類においては陸上は哺乳動物にみられるリノール酸およびアラキドン酸などのリノール酸系列よりも、 α -リノレン酸およびその系列の高度不飽

和脂肪酸であるエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸などが重要な意義をもっており、魚類栓球におけるプロスタグランジンへの代謝が研究されている。^{5,6,59)} ある種の原生動物、海藻,^{54,55)} 植物には植物型（メチル基側に向かって、二重結合が挿入される）とともに動物型^{54,55)}の経路が存在して多不飽和脂肪酸を生成するものもある。

5. 水産脂質の不けん化物および非グリセリド脂質に関する研究

水産生物の油脂は一般の陸上動物油脂と同じように主成分としてトリグリセリドを含有するが、ある種のものの、とりわけ中層・深層性の魚類には不けん化物および非グリセリド脂質⁶⁰⁾を主成分とするものがある。たとえば、アイザメ肝油の実に60数%は炭化水素のスクアレンからなり、⁶¹⁾ ギンザメ、アブラツノザメ肝油の30~40%がグリセリルエーテルのジアシル化合物よりなる。⁶²⁾ また、バラムツの体油ではワックスエステルが89%にも達する。⁶⁰⁾

従って、中層・深層性の生物の脂質成分をあらかじめ調査研究しておくことは海産新オレオケミカル⁸⁾の発見、水産食糧資源の開発ならびに食品衛生上重要なことである。さらに、中層・深層性生物の生理・生態を解明するうえで、非グリセリド脂質は有力な“かぎ”となるものと予想される。^{63,64)}

炭化水素 トリテルペンであるスクアレンは辻本¹¹⁾によってサメ肝油中に発見されたが、Andréらが示唆したようにコレステロールの前駆物質であることがBlochらによって明らかにされた。陸上動物においても、極微量が中間体として存在している。しかし、深海性のサメは異常ともみられる位に大量のスクアレンを肝臓に蓄積しているが、脂質を除いた肝臓組織重当たりのコレステロール含量は陸上動物のその2倍程度にすぎない。⁶¹⁾ スクアレンの閉環 (cyclization) には還元型 NADP とともに分子状酸素が補助因子として関係し、2,3-オキシドスクアレンを経て、閉環後ラノステロールからコレステロールへと代謝される。

ニジマス、コイなどの魚類肝臓ホモジネートと、 $[1-^{14}\text{C}]$ アセテート⁶⁵⁾および $[2-^{14}\text{C}]$ メバロン酸⁶⁶⁾を用いた生合成の実験で、嫌気的条件下ではスクアレンの合成が著しく、好気的条件下ではコレステロールへの変換がさかんになることが理解された。また、プリスタン、ザメン、フィタジエンなどは、Sørensenらによって推定されたように、構造上ジテルペンのフィトールに相似し、代謝上も関係が深い。Blumerら⁶⁷⁾は海産動物プランクトンのかい脚類 *Calanus* sp. にフィトールを投与し、プリスタンが生成することをみている。さらに、n-ヘネイコサヘキサエンのような炭化水素もプランクト

表1 魚油から分離同定された多不飽和脂肪酸^{1,57)}

Chain length	No. of double bond	Position of double bond		Occurrence from fish
		Counted from carboxyl carbon Δ	Counted from methyl carbon ω	
Hexadeca-	dienoic	9, 12	4, 7	herring, menhaden
		7, 10	6, 9	herring
		6, 9	7, 10	herring, menhaden
	trienoic	9, 12, 15	1, 4, 7	herring
		7, 10, 13	3, 6, 9	herring, menhaden
		6, 9, 12	4, 7, 10	herring, menhaden
		4, 7, 10	6, 9, 12	herring
	tetraenoic	6, 9, 12, 15	1, 4, 7, 10	herring, pilchard, menhaden
		4, 7, 10, 13	3, 6, 9, 12	herring, menhaden
Octadeca-	dienoic	9, 12	6, 9	herring, menhaden
		6, 9	9, 12	menhaden
	trienoic	9, 12, 15	3, 6, 9	herring, menhaden
		6, 9, 12	6, 9, 12	menhaden
	tetraenoic	6, 9, 12, 15	3, 6, 9, 12	herring, menhaden
Eicosa-	dienoic	11, 14	6, 9	menhaden
		8, 11	9, 12	menhaden
	trienoic	8, 11, 14	6, 9, 12	menhaden
		5, 8, 11	9, 12, 15	menhaden
	tetraenoic	8, 11, 14, 17	3, 6, 9, 12	menhaden
		5, 8, 11, 14	6, 9, 12, 15	menhaden, sardine
	pentaenoic	5, 8, 11, 14, 17	3, 6, 9, 12, 15	cod, pilchard, menhaden
Docosa-	pentaenoic	7, 10, 13, 16, 19	3, 6, 9, 12, 15	cod, herring, pilchard
		4, 7, 10, 13, 16	6, 9, 12, 15, 18	saury
	hexaenoic			
		4, 7, 10, 13, 16, 19	3, 6, 9, 12, 15, 18	cod, herring, pilchard menhaden, saury

ンの脂質中に見いだされ、相当する高度不飽和脂肪酸の脱炭酸によって生成することが示唆されている。炭化水素の比重 (d_4^{20}) はスクアレン 0.8584, プリスタン 0.7835 で、トリグリセリドを主体とする一般魚油の 0.91~0.93 よりも小さく、浮力獲得に好都合である。⁶¹⁾

グリセリルエーテル グリセリンの α 位にエーテル結合をもつグリセリルエーテルは、キミル、パチル、セラキルアルコールの慣用名にみられるように、外山⁶⁸⁾によってギンザメ、エイ、サメ類の肝油に発見された。中性のジアシル化合物のほかリン脂質様の化合物⁶⁹⁾も発見され、プラスマローゲンさらに PAF (血小板活性化因子) などとともに重要視され、生化学的研究が活発に行われるようになった。グリセリルエーテルの長鎖アルキル部は相当脂肪族アルコールに由来し、またグリセリン部はグリセリルアルデヒド-3-リン酸とか、ジヒドロキシアセトンリン酸などの解糖中間物がよくとり込まれることがわかってきた。⁷⁰⁾ 骨髓とか新生細胞中にお

いてさかんな生合成がみられることも興味あるが、ある種のサメ肝油中に多量に存在するジアシルグリセリルエーテルの生化学的意義に関しては今後解明を要する興味ある課題といえよう。^{60,62)} 水生生物の生態に何らかの意義をもつものと考えられる。^{8,63,71)}

また、生化学的にも投与脂肪酸の相当高級アルコールへの変換⁷²⁾ および糖代謝との関係においても興味ある化合物であり、オレオケミカルとして液晶素材とか洗剤また医薬品の開発が研究されている。⁸⁾ なお、ジアシルグリセリルエーテルを主成分とする脂質はもっぱら板さい (鰓) 類の肝臓に限られていると考えられていたが、最近筋肉にそのような脂質をもつ硬骨魚が3種発見され、分布はさらに広いものになりそうである。^{60,73)}

さらに前項のスクアレンと共に、グリセリルエーテル関連化合物のオレオケミカルとして化学工業への利用が開発されている。⁸⁾

海洋動物のワックスエステル 海洋動物の脂質中に高

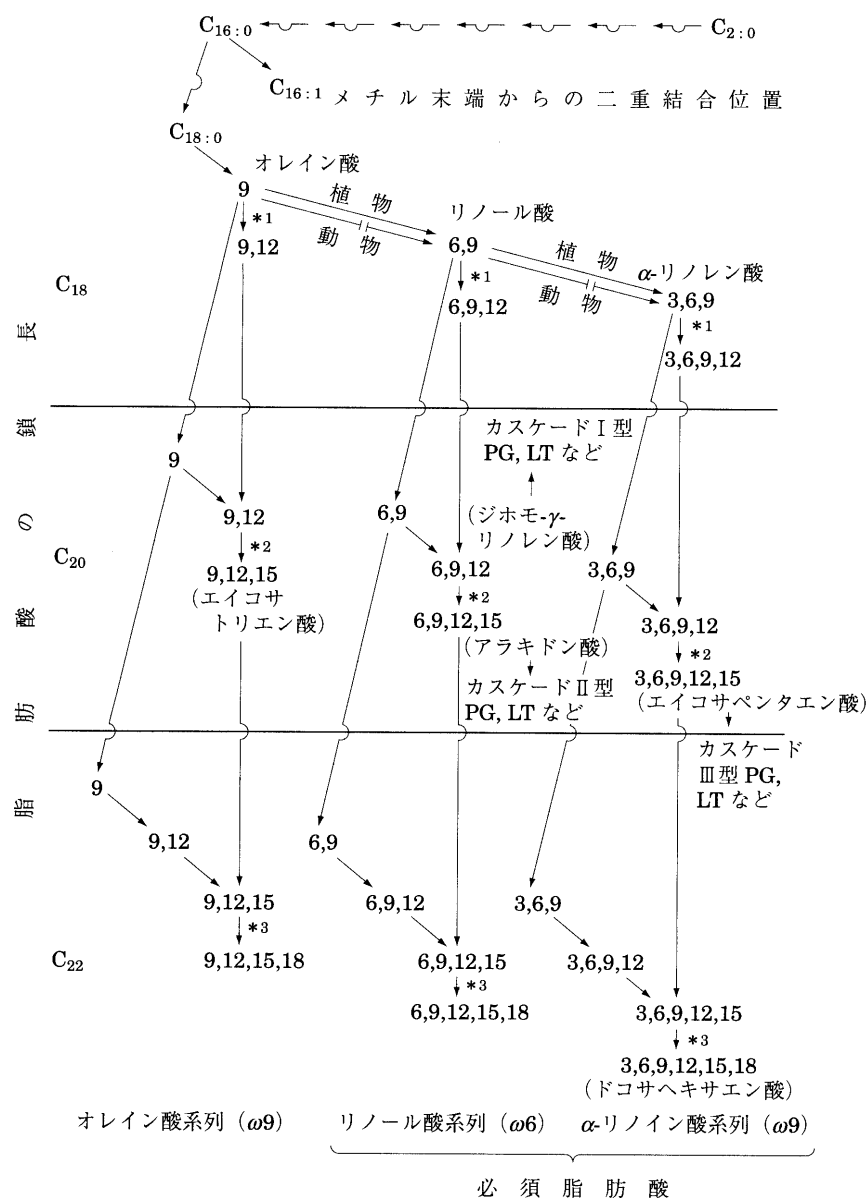


図2 主要脂肪酸の可能な代謝経路 (鹿山, 1962, 1989 を一部修正)。

級一価アルコールが存在することは、かなり古くから認められてきた。それらはマッコウ脳油に代表される歯鯨類についてであったが、魚類に関しては1925年外山により軟骨魚類のラブカ (*Chlamydoselachus anguineus*) 肝油中に、また1926年木村により硬骨魚類のバラムツ *Ruvettus pretiosus* (当時は沖縄地方の俗名でイングワンダラメ、英名 (castor oil fish)) の体油中に前後して発見された。その後イトヨ (*Gasterosteus aculeatus*) 油、スケトウダラ (*Theragra chalcogramma*)、イトヒキダラ (*Laemonema longipes*) 肝油および内臓油、アブラ

ソコムツ (*Lepidocybium flavobrunneum*) 体油、生きた化石魚といわれるシーラカンスの一種 *Latimeria chalumunae*、クロオマトウダイ *Allocyttus verrucosus*、中・深層のハダカイワシ科 (Myctophidae) の数種およびヨコエソ科 (Gonostomatidae) の数種の魚油へと拡大されてきた。これらの高級アルコールは脂質中に遊離型としても微量存在するが、主には脂肪酸とエステルを形成し、すなわち、真正ロウのワックスエステルとして存在する。^{60,74)}

以上はワックスエステルが主として魚体油、内臓油お

よび肝油中に存在する例を挙げたものであるが、魚種によっては卵巣中にワックスエステルを顕著に含有する。辻本はカラスミボラ *Mugil japonicus* の卵巣油よりヘキサデシルアルコールとオレイルアルコールを発見し、さらにボラ (*Mugil cephalus*) 卵巣油に関してその後多くの研究がみられる。⁷⁵⁾ その他、グーラミー *Trichogaster cosby*, メルルーサ *Merluccius capensis* の卵巣油において、ワックスエステルが主成分となっていることが明らかにされた。また、少量ながらスケトウダラ *Theragra chalcogramma*, サケ *Oncorhynchus keta*, サバ *Scomber japonicus*, コイ *Cyprinus carpio*, ナガズカ *Stichaeus grigorjewi* の卵油中にも含有されることが報じられている。最近になって海洋動物への興味が増大するとともに、それらとくに深海性動物の採集技術が著しく進歩して、動物プランクトンを含めた海洋動物における非グリセリド脂質としてワックスエステルの分布がさらに拡大されるところとなった。

これら海洋動物によるワックスエステルの生成は、パルミチン酸の *de novo* 合成に始まり、還元型の NAD あるいは NADP によって相当アルコールになり、両者が脂肪アシル CoA : 脂肪アルコールアシル転移酵素によって図 3 に示されるようにセチルパルミテートを生合成すると考えられる。

動物プランクトンのワックスエステル^{74,76)} 著者らは日本海および相模・駿河湾において採集した甲殻類動物プランクトン、端脚目 (Amphipoda) に属する 2 種、おきあみ目 (Euphausiacea) のもの 3 種、およびカラス目 (Calanoida) のもの 5 種、計 10 種についてそれ

らの脂質分析を行った。端脚目の脂質含量 (湿重量%) は 1.4~3.2%, おきあみ目では 1.1~7.7%, またカラス目では 4.8~15.7% であった。同一目内でも種によってもかなりの脂質含量の相違がみられたが、カラス目は 10% 台を超えるものがあるが概して高く、端脚目、おきあみ目とこれに続き、それらの多くは数%以下にとどまっていた。脂質中のワックスエステル含量を脂質クラス組成から比較検討してみると、カラス目のそれは著しく高く、*Calanus sinicus* の 63.8% から、*Pareuchaeta elongata* の 87.9% の範囲にあった。次いで端脚目は *Parathemisto japonica* の 37.2% から *Primno macropa* の 49.0% の範囲内で比較的高い含有割合を示したが、おきあみ目は 10% 以下で三者の中では最低のワックスエステル含量を示した。一般にワックスエステル含量の高い種はトリグリセリド、遊離脂肪酸および極性脂質等の含有割合が低く、ワックスエステル含量の低いものでは逆にそれらの割合が高くなっている傾向がみられる。

これら動物プランクトンのワックスエステルの炭素鎖長範囲は $C_{30} \sim C_{48}$ にあり、主成分は $C_{32} \sim C_{44}$ に分布する偶数エステルであったが、微量ながら奇数エステルも含有されていた。ワックスエステルを構成する脂肪酸は、 $C_{20:1}$, $C_{22:1}$ 等のモノ不飽和酸、 $C_{20:3}$, $C_{20:5}$, $C_{22:6}$ 等の多不飽和酸が概して高い割合を示した。一方、長鎖アルコールの組成では $C_{16:0}$ を除いて $C_{18:1}$, $C_{20:1}$, $C_{22:1}$ 等のモノ不飽和アルコールが圧倒的に多かったが、脂肪酸ともども種による違いがみられ、ワックスエステルの組成にも反映している。

紀伊水道沖で各水深別に採集した動物プランクトンか

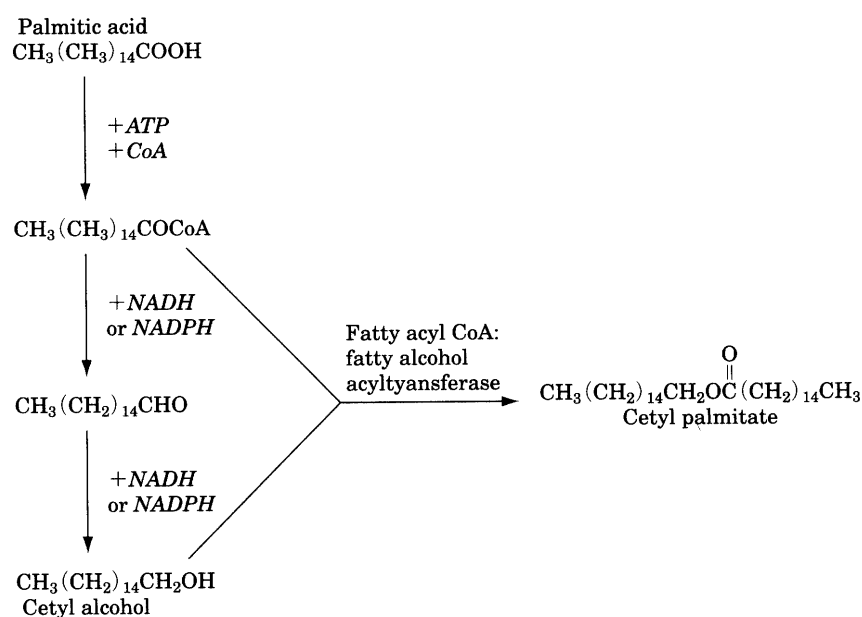


図 3 パルミチン酸からワックスエステル (セチルパルミテート) の生合成経路。⁸²⁾

ら脂質を抽出し、それらの脂質クラスをデンストメトリあるいはイアトロスキャンナーで求めた。ワックスエステルに注目してみると、5 m 層の動物プランクトン脂質で 10.1%, 100 m 層で 25.3%, 300 m 層で 39.8%, 500 m 層で 43.2%, さらに 1,000 m 層で 51.2% であった。水深の増加とともにワックスエステル含量は、次第に増加し、それとは逆にトリグリセリドの含量は、44.8% から 13.7% へと減少した。⁷⁷⁾ 瀬戸内海全域にわたって設けられた 15 測点において秋季と冬季動物プランクトンを採集し、ワックスエステルの瀬戸内海における地理的分布も検討した。瀬戸内海といえども水深によって、また外洋の影響度合いによって、そこに生育する動物プランクトンの脂質中に含まれるワックスエステル含量に相違のあることをみた。^{77,78)} 表層で光合成された物質がはしご状に高次栄養段階のものに捕食されながら深層系へ移送されていくことになる。⁷⁹⁾

エビ類⁸⁰⁾および魚類マイクロネクトン⁸¹⁾のワックスエステル 従来海洋動物は、それらの遊泳力にしがたってネクトン、プランクトンおよびベントスに三大別して扱われてきたが、近年の目覚ましい海洋生態学の進歩とともに前二者の中間に位置し、しかもあまり研究の対象となっていなかった動物群がかなり大きな生物量として存在することが明らかになってきた。これらは遊泳力がネクトンとプランクトンの中間に位置するだけでなく、生物体の大きさもそれらの中間的なものが多く、これら動物群を総称してマイクロネクトンと呼ぶようになった。筆者らは主として相模・駿河湾において東京大学海洋研究所の淡青丸に同乗し、夜間表層から中・深層約 2,000 m に至る水域より ORI プランクトンネットと Isaacs-Kidd 中層ひきトロールを用いてエビ類および魚類マイクロネクトンを採集した。

供試エビ類マイクロネクトン⁷⁷⁾は十脚目ひおどしえび科のもの 1 種、さくらえび科のもの 2 種、くるまえび科のもの 2 種、計 5 種であった。サクラエビ *Sergestes lucens* を除いて、他は昼間 500 m 以深に生息し、体色は美しい赤橙色ないしは赤紫色を呈している。サクラエビの脂質含量は 1.7% と供試エビ中で最も少なく、同属の *S. prehensilis* および *Acantheephyra quadrispinosa* は数% 台であったが、*Gennadas sp.* および *Bentheogenema borealis* は共に 10% を越える高い含量を示した。それらの脂質中のワックスエステル含量をみると、サクラエビでは 10% 台であったが、*S. prehensilis* および *A. quadrispinosa* で約 30%, 脂質含量の高い *G. sp.* および *B. borealis* ではそれぞれ 74.5%, 60.7% と極めて高い含量を示した。ワックスエステルの炭素鎖長はサクラエビを除いて C₃₀~C₄₆ にわたって分布し、主として偶数エステルから構成され、奇数エステルは痕跡程度であった。

供試魚類マイクロネクトン⁸¹⁾はヨコエソ科ヨコエソ

亜科に属するもの 5 種、同科キュウリエソ亜科 1 種、ムネエソ科 1 種、ホウライエソ科 1 種、ハダカイワシ科 7 種の計 15 種であった。魚種別に各魚類マイクロネクトンの体重、標準体長、含油量（湿重量%）、脂質クラス組成、ワックスエステル組成、その構成脂肪酸およびアルコール組成等を測定、分析した。さらに魚類マイクロネクトンの代表種としてオニハダカを選び、その組織別脂質組成をみた。内臓の脂質含量は 12.5%, 筋肉と生殖巣ではそれぞれ 4.4% と 3.6% を示したが、うきぶくろ（鰾）では 52.1% と非常に高い値を示した。いずれの脂質もワックスエステルが主要成分となっているが、うきぶくろ脂質の 78.3% は最高であった。以上の筆者らの研究結果をワックスエステルの分布に関してまとめてみると図 4^{74,82)} のようである。

筆者らは動物プランクトン、マイクロネクトンおよび海洋微生物による *in vivo* および *in vitro* でのワックスエステルの生合成に関する実験を行い、海洋系に普遍的に存在すると思われる前駆物質、アセテート、長鎖の脂肪酸およびアルコールあるいはトリグリセリドからワックスが生合成されることをみた。^{72,77,104)} さらに、コイ肝臓⁸³⁾ およびアカルチア酵素標品⁸⁴⁾ を用いての研究が行われた。また、コイ血しょう中においても脂肪酸または脂肪族アルコールからワックスエステルの合成がみられ、その合成機序について研究が続行された。^{82,85,86)}

海洋動物中のワックスの分布は、特殊な魚等に限られたものであったが、これまで述べてきたように深海系動物プランクトン特にかいあし類、マイクロネクトンエビ類および魚類の多くにおいては脂質成分としてトリグリセリドに替わってワックスエステルが主要クラスとなっている。ワックスエステルはトリグリセリドに比べて、比重が小さく、熱膨張係数が高い。このことはこれら動物の浮力獲得、さらに日周性の垂直移動を行うのに好都合である。^{76,77,87)} これら動物のはしご状の段階的垂直移動によって海洋の表層から順次深層へと物質循環が行われている⁷⁹⁾ ということであれば、表層の光合成によって生産された有機物はワックスエステルに変換されて運搬され、深海系動物のエネルギー代謝に重要に関与していることになる。⁸⁸⁻⁹⁰⁾

今後、海洋開発の一環として漁場を平面から垂直方向に立体的に拡大し、深海魚等を食糧資源として開発しようとする意図がある。そうなるとワックスエステルを含む魚類、エビ類が混獲されることになるので、あらかじめそれら脂質中のワックスエステル含量を検討しておくことは食品衛生上から、またそれらマイクロネクトン類の資源としての有効利用上からも重要であると考えられる。⁹¹⁾

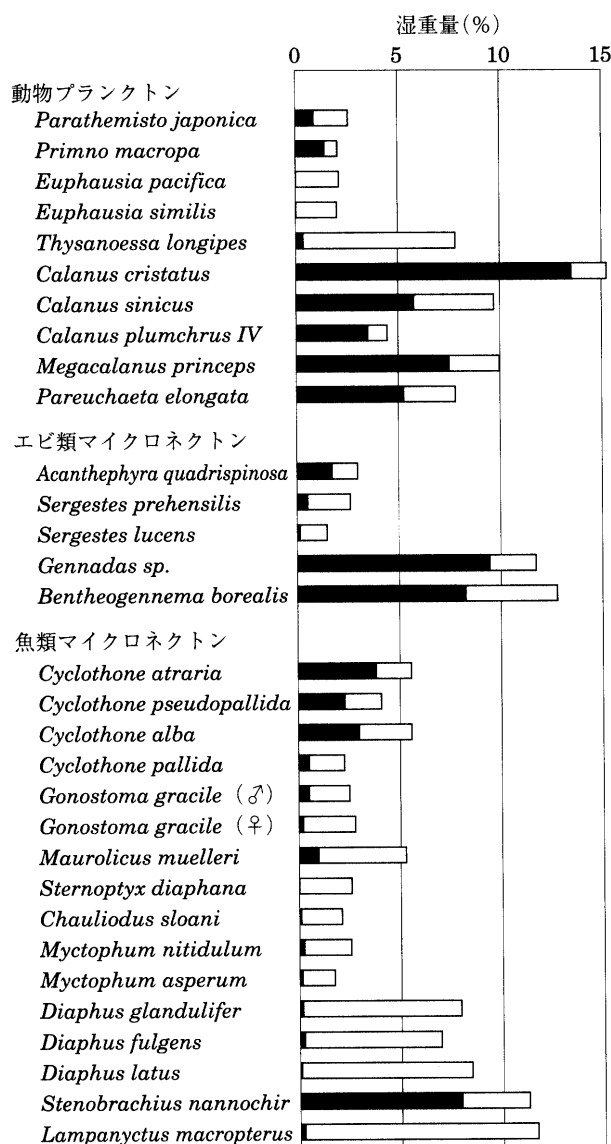


図4 日本海産動物プランクトンおよび相模・駿河湾産エビ類・魚類マイクロネクトンにおけるワックスエステルの分布。^{74,82)}
 湿重量でのワックスエステル (■) と他脂質 (□) の含量。

6. おわりに

日本水産学会主催の“水産脂質の代謝”¹⁾に関するシンポジウムが行われて30数年を経過した。当時は魚類に対する必須脂肪酸という極めて学問的なものと考えられていたが、その後の“魚類の栄養”²⁾に関するシンポジウムにおいては栄養上重要なものであることが飼育試験によって確かめられ、一般にも受け入れられるに及んで増養殖への利用が著しく発展するところとなった。そもそも近代栄養学を一大飛躍させた原動力は、栄養化学試験の結果から帰納された必須性あるいは不可欠概念の導入とその証明であったと考えられ、水産動物も例外

ではない。まだ充分とはいえないまでも、今日、魚介類においてビタミン,⁹²⁾ 必須アミノ酸⁹³⁾に続いて必須脂肪酸⁹⁴⁻⁹⁶⁾の研究が多数報告されるようになり、餌飼料⁹⁷⁾の応用面にも寄与し得るまでに進歩してきたことは大変有益なことである。

魚介類における脂質は、体温の損失に対する絶縁物質、機械的な損傷に対するクッション、浮力獲得物質、エネルギー貯蔵物質、膜構成成分—リン脂質—膜透過、脂質従属酵素の成分、不可欠代謝物質—必須脂肪酸、代謝調節—プロスタグランジン、ロイコトリエン等の役割が考えられ、物理的意義やエネルギー源としての役割のほかに生理活性物質⁹⁸⁾としても重要な機能をもっている。

魚油、ことにそれに含有されるEPAとかDHA⁹⁹⁾の重要性が理解されてきたが、肝心の日本における魚油¹⁰⁰⁾の生産をみると、かつては世界の座を占めていたが、最近のマイワシ¹⁰¹⁾不漁に伴って、統計¹⁰²⁾上からみて1990年40万トンもあったものが、1999年では7万トン位に低減しているという。何れはまたマイワシの資源が回復して魚油の生産が上昇すると考えられるが、そのさらなる有効利用¹⁰³⁾が叫ばれるところである。

謝 辞

終わりに臨み、脂質化学への興味を御教示頂いた東北大学故土屋靖彦名誉教授、またアメリカ留学中に御指導を仰いだテキサス農工大 R. Reiser 名誉教授、カリフォルニア大学ロサンゼルス校故 J. F. Mead 名誉教授の諸先生に心からお礼申し上げるとともに、共同研究者として御協力頂いた広島大学生物生産学部旧水族生化学研究室員の皆様に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 鹿山 光. 魚類の脂肪酸代謝. 日水誌 1964; **30**: 647-659.
- 2) 鹿山 光. 脂質. 水産増殖 1973; **20**: 247-262.
- 3) 鹿山 光, 佐道哲也. 魚類の高度不飽和脂肪酸とプロスタグランジン. 「水産動物の筋肉脂質」(鹿山光編) 恒星社厚生閣, 東京, 1985; 149-161.
- 4) Iijima N, Chosa S, Hada T, Kayama M. Identification of 12-lipoxygenase products in the gills of carp, *Cyprinus carpio*. *Fisheries Sci.* 2000; **66**: 358-364.
- 5) Kayama M, Sado T, Iijima N, Asada T, Igarashi M, Shiba T, Yamaguchi R, Hirai T. The prostaglandin synthesis in carp thrombocyte. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1985; **51**: 1911.
- 6) Kayama M, Sado T, Iijima N. The Prostaglandin synthesis in rainbow trout thrombocyte. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1986; **52**: 925.
- 7) 辻本満丸. 「肝油の研究」丸善, 東京, 1936; 60-573.
- 8) Kayama M, Mankura M. Natural oleochemicals in marine fishes. *INFORM* 1998; **9**: 797-799.
- 9) Hilditch TP. *The Chemical Constitution of Natural Fats*. Chapman and Hall, London, 1947; 450-505.
- 10) Lovorn JA. The chemistry and mechanism of fats in fish.

- In: Williams RT (ed) *The Biochemistry of fish. Biochemical Society Symposia No. 6*. Cambridge University Press, London, 1951; 49-62.
- 11) Tsujimoto M. Squalene: a highly unsaturated hydrocarbon in shark liver oil. *J. Ind. Eng. Chem.* 1920; **12**: 63-71.
 - 12) Toyama Y. Ueber die unverseifbaren Bestandteil (höheren alkohole) der Haifich- und Rochenleberöle. II. *Chem. Umschau* 1922; **29**: 237-244.
 - 13) 外山修之, 土屋知太郎. 二, 三の鯨肝油およびエビ肝油の高度不飽和酸に就て. *工化* 1927; **28**: 966-975.
 - 14) Reiser R, Steverson B, Kayama M, Choudhury PBR, Hood DW. The influence of dietary fatty acids and environmental temperature on the fatty acid composition of teleost fish. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1963; **40**: 507-513.
 - 15) Mead JF, Kayama M, Reiser R. Biogenesis of polyunsaturated acid in fish. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1960; **37**: 438-440.
 - 16) Brown JB. Low-temperature crystallization of the fatty acids and glycerides. *Chem. Rev.* 1941; **29**: 333-354.
 - 17) Hilditch TP, Riley JP. The use of low-temperature crystallization in the determination of component acids of lipid fats. Fats in which oleic and linoleic acids are major components. *J. Soc. Chem. Ind.* 1945; **64**: 204-207.
 - 18) Howard GA, Martin AJP. The separation of the C₁₂-C₁₈ fatty acids by reversed-phase partition chromatography. *Biochem. J.* 1950; **46**: 532-538.
 - 19) Silk MH, Hahn HH. The resolution of mixtures of C₁₆-C₂₄ normal chain fatty acids by reversed-phase partition chromatography. *Biochem. J.* 1954; **56**: 406-410.
 - 20) Mead JF. The metabolism of the essential fatty acids VI. Distribution of unsaturated fatty acids in rats on fat-free and supplemented diets. *J. Biol. Chem.* 1957; **227**: 1025-1034.
 - 21) 富田弘. 分取用ガスクロマトグラフィー. *油化学* 1964; **13**: 8-50.
 - 22) Dauben WG, Hoerger E, Petersen JW. Distribution of acetic acid carbon in high fatty acids synthesized from acetic acid by the intact mouse. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; **75**: 2347-2351.
 - 23) Mead JF, Howton DR. 「脂肪酸の代謝」(土屋靖彦, 志村憲助, 鹿山光訳) 共立出版, 東京, 1960; 186.
 - 24) Begemann PH, Kepeler JG, Bookenoogen HA. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1950; **69**: 43.
 - 25) Fulco AJ, Mead JF. Metabolism of essential fatty acids VIII. Origin of 5,8,11-eicosatrienoic acid in the fat-deficient rat. *J. Biol. Chem.* 1959; **234**: 1411-1416.
 - 26) Brenner RR, Vazza DV, DeTomás ME. Effect of fat-free diet and of different dietary fatty acids (palmitate, oleate, and linoleate) on the fatty acid composition of freshwater fish lipids. *J. Lipid Res.* 1953; **4**: 341-345.
 - 27) Klenk E, Kremer G. Ueber die biogenese der C₂₀- und C₂₂-leberpolyenfettsäuren bei wirbeltieren. *Z. physiol. Chem.* 1960; **320**: 111-125.
 - 28) Nicolaides N, Woodal AN. Impaired pigmentation in chinook salmon fed diets deficient in essential fatty acids. *J. Nutr.* 1953; **78**: 431-437.
 - 29) Thomasson HJ. Biological standardization of essential fatty acids (a new method). *Int. Z. Vitaminforsch.* 1953; **25**: 62-82.
 - 30) Priven OS, Aaes-Jørgensen E, Hobnan RT, Lundberg WO. Unsaturated fatty acids. V. Preparation of α - and γ -linolenic acids. *J. Nutr.* 1959; **67**: 933-935.
 - 31) Klenk E, Brockerhoff H. Ueber das Vorkommen der D5.8.11.14.17-n-eicosapentaensäure im heingsöl und deren isolierung. *Z. Physiol. Chem.* 1957; **301**: 42-48.
 - 32) Klenk E, Brockerhoff H. Ueber die C₁₈- und C₂₂-polyensäuren des heringsöls. *Z. Physiol. Chem.* 1958; **310**: 153-170.
 - 33) Klenk E, Steinbach H. Ueber die C₁₆-polyensäuren des heringsöls. *Z. Physiol. Chem.* 1959; **316**: 153-170.
 - 34) Klenk E. Proclemis of Lipids. 1st Internal. Conf. on Biochem, Brussels 1953; 33.
 - 35) Klenk E, Eberhagen D. Ueber das Vorkommen der D6.9.12.15-n-octadecatetraensäure im heingsöl und deren isolierung. *Z. Physiol. Chem.* 1957; **307**: 272-277.
 - 36) Klenk E, Knipprath W. Ueber das Vorkommen einer D4.7.10.13-hexadecatetraensäure in den Fettstoffen der algenart Scenedesmus obliquus und deren isolierung. *Z. Physiol. Chem.* 1959; **317**: 243-247.
 - 37) Silk MH, Hahn HH. South African pilchard oil 4. The isolation and structure of a hexadecatetraenoic acid from South african pilchard oil. *Biochem. J.* 1954; **57**: 582-587.
 - 38) Whitcutt JM, Sutton DA. South african pilchard oil 5. The isolation and structure of an eicosapentaenoic acid from South African pilchard oil. *Biochem. J.* 1956; **63**: 469-475.
 - 39) Whitcutt JM, Sutton DA. South African pilchard oil 6. The isolation and structure of a docosahexaenoic acid from South African pilchard oil. *Biochem. J.* 1957; **67**: 60-64.
 - 40) Stoffel W, Ahrens EH. Isolation and structure of the C₁₈ unsaturated fatty acids in menhaden body oil. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; **80**: 6604-6608.
 - 41) Stoffel W, Ahrens EH. The unsaturated fatty acids in menhaden body oil: the C₁₈, C₂₀, and C₂₂ series. *J. Lipid Res.* 1960; **1**: 139-146.
 - 42) Toyota Y, Iwata Y, Fujimura K. Ueber die eicosapentaensäure in sardinenöl und die docosapentaen- und docosahexaensäure in makrelenhechtöl. *Fette Seifen Anstrichm.* 1959; **61**: 846-849.
 - 43) 伊東祐俊, 福住一雄. サンマ油中のエイコセン酸, ドコセン酸, オクタデカデトラエン酸, エイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸の単離とその構造. *油化学* 1963; **12**: 272-277.
 - 44) Steinberg G, Slaton WH, Howton DR, Mead JF. Metabolism of essential fatty acids V. Metabolic pathway of linoleic acid. *J. Biol. Chem.* 1957; **224**: 841-849.
 - 45) Kayama M, Tsuchiya Y, Nevenzel JC, Fulco A, Mead JF. Incorporation of linolenic-1-C₁₄ acid into eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids in fish. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1963; **40**: 499-502.
 - 46) Nevenzel JC, Howton DR. The effect of concentrates of polyunsaturated acids from tuna oil upon essential fatty acid deficiency. *J. Org. Chem.* 1958; **23**: 423-432.
 - 47) Stein RA, Kayama M. By-products formed during the hunsdiecker decarboxylation and debromination of linolenic acid hexabromide. *J. Org. Chem.* 1961; **26**: 5231-5232.
 - 48) Folch-Pi J, Lees M, Sloane Stanley GH. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 1957; **226**: 497-509.
 - 49) Klenk E, Mohrhauer H. Untersuchungen über den stoffwechsel der polyenfettsäuren bei der ratte. *Z. Physiol. Chem.* 1960; **320**: 218-232.
 - 50) 鹿山 光. 魚油高度不飽和酸の起源に関する研究. 博士論文, 東北大学, 仙台, 1963; 223.

- 51) Kayama M, Tsuchiya Y, Mead JF. A model experiment of aquatic food chain with special significance in fatty acid conversion. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1963; **29**: 452-458.
- 52) Kayama M, Hirata M, Hisai T. Effect of water temperature on the desaturation of fatty acids in carp. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1986; **52**: 853-857.
- 53) Kayama M, Iijima N, Kuwahara M, Sado T, Araki S, Sakurai T. Effect of water temperature on the fatty acid composition of *Porphyra*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1985; **51**: 687.
- 54) Kayama M, Iijima N, Sado T, Mankura M, Araki S, Sakurai T. *De novo* synthesis and conversion of fatty acids in *Porphyra*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1986; **52**: 575.
- 55) Kayama M, Araki S, Sato S. Lipids of marine plants. In: Ackman RG (ed.) *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils* Vol. II. CRC Press Inc., Boca Raton, 1989; 3-48.
- 56) Mead JF, Kayama M, Lipid metabolism in fish (Chapter 21). In: Stansby ME (ed.) *Fish Oils. Their Chemistry, Technology, Stability, Nutritional Properties, and Uses*. The Avi Publishing Comp. Inc., Westport, 1967; 289-299.
- 57) Kayama M, Tsuchiya Y. Possible conversion pathway of polyunsaturated acid in fish. *Tohoku J. Agric. Res.* 1962; **13**: 229-235.
- 58) 鹿山 光. 魚類の脂質代謝. 「養魚と飼料脂質」(日本水産学会編) 恒星社厚生閣, 東京, 1978; 7-22.
- 59) 鹿山 光, 佐道哲也. 魚類の高度不飽和酸とプロスタグランジン. 「水産動物の筋肉脂質」(鹿山光編) 恒星社厚生閣, 東京, 1985; 149-161.
- 60) 佐藤美和. 「海洋動物の非グリセリド脂質」(日本水産学会編) 恒星社厚生閣, 東京, 1982; 148-158.
- 61) Kayama M, Tsuchiya Y, Nevenzel JC. The Hydrocarbons of shark liver oils. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1969; **35**: 653-664.
- 62) Kayama M, Tsuchiya Y, Nevenzel JC. The glyceryl ethers of some shark liver oils. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1971; **37**: 111-118.
- 63) 鹿山 光. 深海生物と非グリセリド脂質. 生物と化学 1971; **9**: 368-370.
- 64) 鹿山 光, 飯島憲章. 昭和57-59年度水産業振興費水産物加工利用技術研究開発総合報告書, 水産庁, 1985; 468-484.
- 65) Kayama M, Rizvi SZW, Asakawa S. Biosynthesis of squalene and cholesterol in the fish I. *in vitro* studies on acetate incorporation. *J. Fac. Fish. Anim. Husb., Hiroshima Univ.* 1971; **10**: 1-10.
- 66) Kayama M, Shimada H. Biosynthesis of squalene and cholesterol in the fish I. Mevalonate as a key precursor *in vitro*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1972; **38**: 741-751.
- 67) Blumer M, Mallin MM, Thomas DW. Pristane in the marine environment. *Helgolander Wissenschaftliche Meeresuntersuchung*, 1964; **10**: 187-201.
- 68) 外山修之. 鰵肝油及びエヒ肝油の不飽和物高級アルコールの成分に関する研究. 工化 1923; **26**: 37. 1924; **27**: 849, 944.
- 69) Ohshima T, Ushio H, Koizumi C, Jeong B-Y. Hydrocarbon chain distribution of ether phospholipids of the smooth adductors, ovaries and testis of scallop. JOCS/AOCS World Congress, Kyoto, 2000; 201.
- 70) Kayama M, Tsuchiya Y. Incorporation of acetate-1-¹⁴C into glyceryl ethers of leopard shark liver oil. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1968; **34**: 640-645.
- 71) 鹿山 光, 万倉三正, 池田康行. 正負荷重及びアロキサン投与のこいの脂質, 特にワックス・エステルに及ぼす影響. 油化学 1979; **28**: 26-30.
- 72) Kayama M, Nevenzel JC. Wax ester biosynthesis by midwater marine animals. *Mar. Biol.* 1974; **24**: 279-285.
- 73) Endo Y, Tagiri-Endo M, Seo H-S, Fujimoto K. Identification and quantification of diacyl glyceryl ethers by HPLC. JOCS/AOCS World Congress, Kyoto, 2000; 202.
- 74) 鹿山 光. 海洋生態系におけるワックスの分布とその役割. 海洋科学 1982; **14**: 26-38.
- 75) 鹿山 光, 堀井郁夫, 池田康夫. 魚卵脂質, とくにボラ卵巣のワックス・エステル. 油化学 1974; **23**: 290-295.
- 76) 鹿山 光, 池田康行, 小牧勇蔵. 海産動物プランクトンの脂質, とくに甲殻類におけるワックス・エステルの分布と *in vivo* 生合成について, 油化学 1976; **25**: 329-334.
- 77) 鹿山 光, 池田康行, 万倉三正. 動物プランクトン, マイクロネクトン及び海洋微生物によるワックス・エステルの生合成に関する研究. 油化学 1977; **26**: 398-404.
- 78) 鹿山 光, 岡馬裕人. 瀬戸内海で採集されたかい脚類プランクトンの脂質とくにワックスエステルの分布について(第1報) 秋・冬季のプランクトン. 油化学 1983; **32**: 227-231.
- 79) Vinogradov ME. Feeding of deep-sea zooplankton. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer.* 1961; **153**: 114-120.
- 80) 鹿山 光, 中川平介. 相模・駿河湾産エビ類マイクロナクトンの脂質, とくにそのワックス・エステルについて. 油化学 1975; **24**: 441-445.
- 81) 鹿山 光, 池田康行. 相模・駿河湾産魚類マイクロナクトンの脂質, とくにそのワックス・エステルについて. 油化学 1975; **24**: 435-440.
- 82) Kayama M, Mankura M. Marine waxes. *INFORM* 1998; **9**: 886-893.
- 83) Kayama M, Mankura M, Ikeda Y. Hydrolysis and synthesis of wax esters by different systems of carp hepatopancreas preparation. *J. Biochem.* 1979; **85**: 1-6.
- 84) Kayama M, Mankura M. Hydrolysis and synthesis of wax ester by calanoid copepod, *Acartia clausi*, preparation. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1980; **46**: 1501-1505.
- 85) Mankura M, Kayama M. Wax ester synthesis and Hydrolysis in carp plasma. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1984; **51**: 69-74.
- 86) Mankura M, Kayama M, Iijima N. The role of phospholipase A₂ on wax ester synthesis in carp hepatopancreas preparations. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1986; **52**: 2107-2114.
- 87) Benson AA, Lee RF. 食物連鎖とワックス(鹿山光訳). サイエンス 1975; **5**: 98-107.
- 88) Sargent JR, Gatten RR, Macintosh R. *Comp. Biochem. Physiol.*, 1974; **47B**: 217-227.
- 89) 鹿山 光. 海洋動物のワックスについて, ワックス 1985; **4**: 3-10.
- 90) 万倉三正, 鹿山 光. 海洋動物におけるワックスエステルの代謝. ワックス 1986; **5**: 11-27.
- 91) 鹿山 光. 動物プランクトン, マイクロネクトンの脂質と生態学的意義. 「海洋の生物過程」(丸茂隆三編) 恒星社厚生閣, 東京, 1984; 136-139.
- 92) Halver JE. Vitamin Requirements. In: Neuhaus OW, Halver JE (eds) *Fish in Research*, Academic Press, New York, 1969; 209-232.
- 93) Mertz ET. Amino acid and protein requirements of fish. In: Neuhaus OW, Halver JE (eds) *Fish in Research*, Aca-

- demic Press, New York, 1969; 233-244.
- 94) Sinnhuber RO. The role of fats. In: Neuhaus OW, Halver JE (eds) *Fish in Research*, Academic Press, New York, 1969; 245-261.
 - 95) 鹿山 光. 必須脂肪酸. 「総合脂質科学」(鹿山光編) 恒星社厚生閣, 東京, 1989; 267-293.
 - 96) 手島新一. 魚介類の脂質とその代謝. 「水産生物化学」(山口勝己編), 東京大学出版会, 東京, 1995; 50-55.
 - 97) Watanabe T, Oowa T, Kitajima C, Fujita T, Yone Y. Relationship between the dietary value of rotifer, *Brachionus plicatilis*, and their content of ω 3 highly unsaturated fatty acids. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1979; **45**: 883-889.
 - 98) Kayama M. Physiologically active fatty acids, their metabolism and function. *J. Korean Oil Chem. Soc.* 1996; **13**: 15-24.
 - 99) 鹿山光編. 「AA, EPA, DHA—高度不飽和脂肪酸」恒星社厚生閣, 東京, 1995; 237.
 - 100) Sone H. Fish oil industry in Japan. In: Stansby ME (ed.) *Fish Oils*, The Avi Pub. Co. Inc., Westport, 1967; 422-427.
 - 101) 松下七郎編著. 「魚油とマイワシ」恒星社厚生閣, 東京, 1991; 262.
 - 102) 日本水産油脂協会. 水産油脂統計年鑑, 日本水産油脂協会, 東京, 1999; 23.
 - 103) 鹿山 光. 魚油利用の展望. 「魚油とマイワシ」(松下七郎編著) 恒星社厚生閣, 東京, 1991; 136-139.
 - 104) Seo HS, Endo Y, Moku M, Kawaguchi K, Fujimoto K. Wax ester biosynthesis in the liver of myctophid fishes. *Lipids* 2001; **36**: 389-393.