

カビ臭物質産生藻類 *Phormidium tenue* に関する実験

東北学院大学工学部 学生員 石森政行
正員 石橋良信
中目賢治

1.はじめに

水に強く異臭味とくにカビ臭は琵琶湖、霞ヶ浦をはじめ全国各地の水道水源で問題になっている。仙台市の主要水源金房湖でも藍藻類 *Phormidium tenue* (*P. tenue*) が原因生物とするカビ臭が昭和55年以來発生している。全国的には現在、カビ臭原因物質やカビ臭生物の同定、また、カビ臭物質を量的にとらえようとする動向にあり、カビ臭物質生成の生化学的アプローチはほとんどなされていない。

本報告では *P. tenue* によるカビ臭物質 *Z-methylisoborneol* (*Z-MIB*) の生成過程をふまえた考察を試み、カビ臭発生機構解明の一助とするとともに、初冬に臭気が上昇する現象について若干考察を加える。

2 イソアレノイド化合物物とメバロン酸経路

現在同定されているカビ臭物質の主なるものは、*Anabaena*, *Oscillatoria* のある種が产生する *geosmin* と *P. tenue* が产生する *Z-MIB* の 2 つである。*geosmin* は双環性セスキテルペン、*Z-MIB* はショウノウに類似した双環性モノテルペンであり、ともにメバロン酸経路によって生成されるイソアレノイド化合物（テルペン）であり、図-1 に示すようにこれらテルペン類の生成前駆体はピルビン酸、アセチル CoA、ケラニルピロリン酸あるいは間接的に作用するケラニオール等である。

3. 増殖およびカビ臭物質生成促進物質

3-1 実験方法

実験は単藻培養の後大量培養した *P. tenue* 中に前項の生成過程を考慮し、入手可能な薬品をスパークーとして添加し、増殖の推移をみた。
表-1 に試料番号、添加薬品、量を示す。なお、培養は BG-11 を培地に照度白色蛍光灯下 500 lx、恒温 20°C で行なった。また液量は 300 ml、静置培養でときどき手で振とうした。指標は pH、臭気濃度(TO)、Chl-a、藻体数である。

3-2 実験結果および考察

実験1において薬品を添加していない No.5 と比べて、ピルビン酸を添加した図-2 に示す No.1 は Chl-a の値はやや低いものの、早く増殖はじまる傾向にある。一方、ケラニオールやメバロン酸経路に間接的に働く No.4 の薬品では Chl-a、pH はともに上からず、ほとんど増殖が認められない。したがって、メバロン酸経路の出発点であるピルビン酸、アセチル CoA を刺激することが、経路途中に薬品を添加することよりイソアレノイド合成の点には重要であることが示唆された。

この観点より、ピルビン酸、アセチル CoA の酸化を助長するものとして TCA 回路有機酸、とくに L-リシン酸、クエン酸等が考えられる。ピルビン酸にクエン酸を添加した際の実験結果（実験2、No. 2）を図-3 に示す。Chl-a は、培養日数 7 日目で 85.4 mg/l で、培地のみの No.6 と比較して 2 倍程度の値を示している。この傾向は No.2 においても同様である。また、間接的な酢酸 No.4 は位相をずらして増殖するようである。以上より、実際

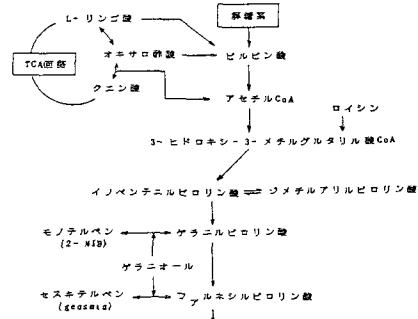


図-1 カビ臭物質の生合成（メバロン酸経路）

1) 等より作製

表-1 実験番号および添加薬品

実験	薬品	量
No. 1	メバロン酸	20
No. 2	ピルビン酸	10
No. 3	ピルビン酸	20
No. 4	ケラニオール	10
No. 5	ケラニオール	20
No. 6	メバロン酸	20
No. 7	アセチル CoA	20
No. 8	ピルビン酸	20
No. 9	ピルビン酸	20
No. 10	ピルビン酸	20
No. 11	ピルビン酸	20
No. 12	ピルビン酸	20
No. 13	ピルビン酸	20
No. 14	ピルビン酸	20
No. 15	ピルビン酸	20
No. 16	ピルビン酸	20
No. 17	ピルビン酸	20
No. 18	ピルビン酸	20
No. 19	ピルビン酸	20
No. 20	ピルビン酸	20
No. 21	ピルビン酸	20
No. 22	ピルビン酸	20
No. 23	ピルビン酸	20
No. 24	ピルビン酸	20
No. 25	ピルビン酸	20
No. 26	ピルビン酸	20
No. 27	ピルビン酸	20
No. 28	ピルビン酸	20
No. 29	ピルビン酸	20
No. 30	ピルビン酸	20
No. 31	ピルビン酸	20
No. 32	ピルビン酸	20
No. 33	ピルビン酸	20
No. 34	ピルビン酸	20
No. 35	ピルビン酸	20
No. 36	ピルビン酸	20
No. 37	ピルビン酸	20
No. 38	ピルビン酸	20
No. 39	ピルビン酸	20
No. 40	ピルビン酸	20
No. 41	ピルビン酸	20
No. 42	ピルビン酸	20
No. 43	ピルビン酸	20
No. 44	ピルビン酸	20
No. 45	ピルビン酸	20
No. 46	ピルビン酸	20
No. 47	ピルビン酸	20
No. 48	ピルビン酸	20
No. 49	ピルビン酸	20
No. 50	ピルビン酸	20
No. 51	ピルビン酸	20
No. 52	ピルビン酸	20
No. 53	ピルビン酸	20
No. 54	ピルビン酸	20
No. 55	ピルビン酸	20
No. 56	ピルビン酸	20
No. 57	ピルビン酸	20
No. 58	ピルビン酸	20
No. 59	ピルビン酸	20
No. 60	ピルビン酸	20
No. 61	ピルビン酸	20
No. 62	ピルビン酸	20
No. 63	ピルビン酸	20
No. 64	ピルビン酸	20
No. 65	ピルビン酸	20
No. 66	ピルビン酸	20
No. 67	ピルビン酸	20
No. 68	ピルビン酸	20
No. 69	ピルビン酸	20
No. 70	ピルビン酸	20
No. 71	ピルビン酸	20
No. 72	ピルビン酸	20
No. 73	ピルビン酸	20
No. 74	ピルビン酸	20
No. 75	ピルビン酸	20
No. 76	ピルビン酸	20
No. 77	ピルビン酸	20
No. 78	ピルビン酸	20
No. 79	ピルビン酸	20
No. 80	ピルビン酸	20
No. 81	ピルビン酸	20
No. 82	ピルビン酸	20
No. 83	ピルビン酸	20
No. 84	ピルビン酸	20
No. 85	ピルビン酸	20
No. 86	ピルビン酸	20
No. 87	ピルビン酸	20
No. 88	ピルビン酸	20
No. 89	ピルビン酸	20
No. 90	ピルビン酸	20
No. 91	ピルビン酸	20
No. 92	ピルビン酸	20
No. 93	ピルビン酸	20
No. 94	ピルビン酸	20
No. 95	ピルビン酸	20
No. 96	ピルビン酸	20
No. 97	ピルビン酸	20
No. 98	ピルビン酸	20
No. 99	ピルビン酸	20
No. 100	ピルビン酸	20
No. 101	ピルビン酸	20
No. 102	ピルビン酸	20
No. 103	ピルビン酸	20
No. 104	ピルビン酸	20
No. 105	ピルビン酸	20
No. 106	ピルビン酸	20
No. 107	ピルビン酸	20
No. 108	ピルビン酸	20
No. 109	ピルビン酸	20
No. 110	ピルビン酸	20
No. 111	ピルビン酸	20
No. 112	ピルビン酸	20
No. 113	ピルビン酸	20
No. 114	ピルビン酸	20
No. 115	ピルビン酸	20
No. 116	ピルビン酸	20
No. 117	ピルビン酸	20
No. 118	ピルビン酸	20
No. 119	ピルビン酸	20
No. 120	ピルビン酸	20
No. 121	ピルビン酸	20
No. 122	ピルビン酸	20
No. 123	ピルビン酸	20
No. 124	ピルビン酸	20
No. 125	ピルビン酸	20
No. 126	ピルビン酸	20
No. 127	ピルビン酸	20
No. 128	ピルビン酸	20
No. 129	ピルビン酸	20
No. 130	ピルビン酸	20
No. 131	ピルビン酸	20
No. 132	ピルビン酸	20
No. 133	ピルビン酸	20
No. 134	ピルビン酸	20
No. 135	ピルビン酸	20
No. 136	ピルビン酸	20
No. 137	ピルビン酸	20
No. 138	ピルビン酸	20
No. 139	ピルビン酸	20
No. 140	ピルビン酸	20
No. 141	ピルビン酸	20
No. 142	ピルビン酸	20
No. 143	ピルビン酸	20
No. 144	ピルビン酸	20
No. 145	ピルビン酸	20
No. 146	ピルビン酸	20
No. 147	ピルビン酸	20
No. 148	ピルビン酸	20
No. 149	ピルビン酸	20
No. 150	ピルビン酸	20
No. 151	ピルビン酸	20
No. 152	ピルビン酸	20
No. 153	ピルビン酸	20
No. 154	ピルビン酸	20
No. 155	ピルビン酸	20
No. 156	ピルビン酸	20
No. 157	ピルビン酸	20
No. 158	ピルビン酸	20
No. 159	ピルビン酸	20
No. 160	ピルビン酸	20
No. 161	ピルビン酸	20
No. 162	ピルビン酸	20
No. 163	ピルビン酸	20
No. 164	ピルビン酸	20
No. 165	ピルビン酸	20
No. 166	ピルビン酸	20
No. 167	ピルビン酸	20
No. 168	ピルビン酸	20
No. 169	ピルビン酸	20
No. 170	ピルビン酸	20
No. 171	ピルビン酸	20
No. 172	ピルビン酸	20
No. 173	ピルビン酸	20
No. 174	ピルビン酸	20
No. 175	ピルビン酸	20
No. 176	ピルビン酸	20
No. 177	ピルビン酸	20
No. 178	ピルビン酸	20
No. 179	ピルビン酸	20
No. 180	ピルビン酸	20
No. 181	ピルビン酸	20
No. 182	ピルビン酸	20
No. 183	ピルビン酸	20
No. 184	ピルビン酸	20
No. 185	ピルビン酸	20
No. 186	ピルビン酸	20
No. 187	ピルビン酸	20
No. 188	ピルビン酸	20
No. 189	ピルビン酸	20
No. 190	ピルビン酸	20
No. 191	ピルビン酸	20
No. 192	ピルビン酸	20
No. 193	ピルビン酸	20
No. 194	ピルビン酸	20
No. 195	ピルビン酸	20
No. 196	ピルビン酸	20
No. 197	ピルビン酸	20
No. 198	ピルビン酸	20
No. 199	ピルビン酸	20
No. 200	ピルビン酸	20
No. 201	ピルビン酸	20
No. 202	ピルビン酸	20
No. 203	ピルビン酸	20
No. 204	ピルビン酸	20
No. 205	ピルビン酸	20
No. 206	ピルビン酸	20
No. 207	ピルビン酸	20
No. 208	ピルビン酸	20
No. 209	ピルビン酸	20
No. 210	ピルビン酸	20
No. 211	ピルビン酸	20
No. 212	ピルビン酸	20
No. 213	ピルビン酸	20
No. 214	ピルビン酸	20
No. 215	ピルビン酸	20
No. 216	ピルビン酸	20
No. 217	ピルビン酸	20
No. 218	ピルビン酸	20
No. 219	ピルビン酸	20
No. 220	ピルビン酸	20
No. 221	ピルビン酸	20
No. 222	ピルビン酸	20
No. 223	ピルビン酸	20
No. 224	ピルビン酸	20
No. 225	ピルビン酸	20
No. 226	ピルビン酸	20
No. 227	ピルビン酸	20
No. 228	ピルビン酸	20
No. 229	ピルビン酸	20
No. 230	ピルビン酸	20
No. 231	ピルビン酸	20
No. 232	ピルビン酸	20
No. 233	ピルビン酸	20
No. 234	ピルビン酸	20
No. 235	ピルビン酸	20
No. 236	ピルビン酸	20
No. 237	ピルビン酸	20
No. 238	ピルビン酸	20
No. 239	ピルビン酸	20
No. 240	ピルビン酸	20
No. 241	ピルビン酸	20
No. 242	ピルビン酸	20
No. 243	ピルビン酸	20
No. 244	ピルビン酸	20
No. 245	ピルビン酸	20
No. 246	ピルビン酸	20
No. 247	ピルビン酸	20
No. 248	ピルビン酸	20
No. 249	ピルビン酸	20
No. 250	ピルビン酸	20
No. 251	ピルビン酸	20
No. 252	ピルビン酸	20
No. 253	ピルビン酸	20
No. 254	ピルビン酸	20
No. 255	ピルビン酸	20
No. 256	ピルビン酸	20
No. 257	ピルビン酸	20
No. 258	ピルビン酸	20
No. 259	ピルビン酸	20
No. 260	ピルビン酸	20
No. 261	ピルビン酸	20
No. 262	ピルビン酸	20
No. 263	ピルビン酸	20
No. 264	ピルビン酸	20
No. 265	ピルビン酸	20
No. 266	ピルビン酸	20
No. 267	ピルビン酸	20
No. 268	ピルビン酸	20
No. 269	ピルビン酸	20
No. 270	ピルビン酸	20
No. 271	ピルビン酸	20
No. 272	ピルビン酸	20
No. 273	ピルビン酸	20
No. 274	ピルビン酸	20
No. 275	ピルビン酸	20
No. 276	ピルビン酸	20
No. 277	ピルビン酸	20
No. 278	ピルビン酸	20
No. 279	ピルビン酸	20
No. 280	ピルビン酸	20
No. 281	ピルビン酸	20
No. 282	ピルビン酸	20
No. 283	ピルビン酸	20
No. 284	ピルビン酸	20
No. 285	ピルビン酸	20
No. 286	ピルビン酸	20
No. 287	ピルビン酸	20
No. 288	ピルビン酸	20
No. 289	ピルビン酸	20
No. 290	ピルビン酸	20
No. 291	ピルビン酸	20
No. 292	ピルビン酸	20
No. 293	ピルビン酸	20
No. 294	ピルビン酸	20
No. 295	ピルビン酸	20
No. 296	ピルビン酸	20
No. 297	ピルビン酸	20
No. 298	ピルビン酸	20
No. 299	ピルビン酸	20
No. 300	ピルビン酸	20
No. 301	ピルビン酸	20
No. 302	ピルビン酸	20
No. 303	ピルビン酸	20
No. 304	ピルビン酸	20
No. 305	ピルビン酸	20
No. 306	ピルビン酸	20
No. 307	ピルビン酸	20
No. 308	ピルビン酸	20
No. 309	ピルビン酸	20
No. 310	ピルビン酸	20
No. 311	ピルビン酸	20
No. 312	ピルビン酸	20
No. 313	ピルビン酸	20
No. 314	ピルビン酸	20
No. 315	ピルビン酸	20
No. 316	ピルビン酸	20
No. 317	ピルビン酸	20
No. 318	ピルビン酸	20
No. 319	ピルビン酸	20
No. 320	ピルビン酸	20
No. 321	ピルビン酸	20
No. 322	ピルビン酸	20
No. 323	ピルビン酸	20
No. 324	ピルビン酸	20
No. 325	ピルビン酸	20
No. 326	ピルビン酸	20
No. 327	ピルビン酸	20
No. 328	ピルビン酸	20
No. 329	ピルビン酸	20
No. 330	ピルビン酸	20
No. 331	ピルビン酸	20
No. 332	ピルビン酸	20
No. 333	ピルビン酸	20
No. 334	ピルビン酸	20
No. 335	ピルビン酸	20
No. 336	ピルビン酸	20
No. 337	ピルビン酸	20
No. 338	ピルビン酸	20
No. 339		

の湖でも、N,P等の栄養塩による増殖のみならず、TCA回路有機酸の影響も大なるものと推察される。なお、TOはChi-aより遅れて上昇する傾向が認められる。

4. 58年度金房湖カビ臭発生状況
今年度は梅雨期寒く、春から夏には藻臭が続いたが、8月中旬になってカビ臭に変化した。この時期の *P. tenuis* の藻体数は例年になく多く14000²⁾/mlであるが値はTO 40で高くなかった。なお、カビ臭の発臭日と予測する有効積算温度は4年連続一致していた。

一方、今年度も *P. tenuis* によるカビ臭の全国的な現象と同様に晩秋から初冬にかけてのTOの上昇がみられ、12月6日の時点では藻体数は883/mlと少ないにもかかわらずTOは今年度最高の50を示している。ところで、この晩秋から初冬にかけてのTO上昇に関して、冬に向って増える栄養塩類の影響等の他に光が弱くなることと光質が短波長域にずれることが原因の1つと仮定したり。すなわち、藻類の活性は弱光において顕著になる光律速形であること、青色光(短波長)域では糖の分解や物質の生産を促進させる方向に向り、またレーリング酸のとり込みや、オキサロ酢酸を供給するホスホエノールビルビン酸カルボキシラーゼの活性を増加させるといわれている³⁾。なお、この種の藻類では波長450~460 nmの青色域が有効とされおり、500 erg/cm²sの弱光反応で飽和されるといわれている。表-3は金房湖の透明度、吸光係数、

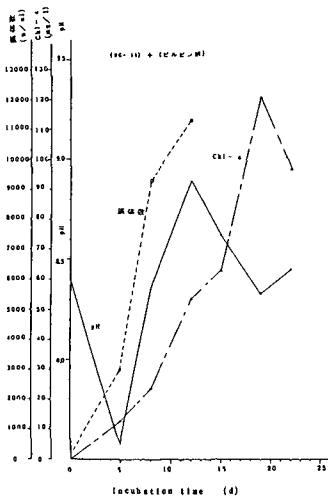


図-2 *P. tenuis* の増殖曲線 (実験1, No. 1)

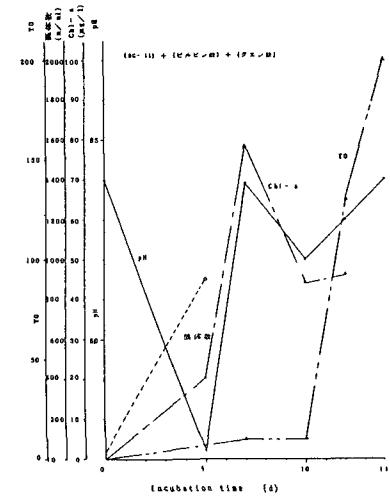


図-3 *P. tenuis* の増殖曲線 (実験2, No. 1)

表-3 金房湖の季節によるスペクトル変化

Lk	波長 (nm)	波長(460~ 180nm)					波長(480~ 515nm)					波長(515~ 585nm)					波長(585~ 660nm)					波長(660~ 800nm)					
		夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)	春 % (%)	夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)	春 % (%)	夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)	春 % (%)	夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)	春 % (%)	夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)	春 % (%)	夏 % (%)	秋 % (%)	冬 % (%)			
0	M	8.9	16.7	13.6	13.2	15.5	32.1																				
1	冬	20.3	22.6	25.9	21.3	9.9	94.0																				
2	冬	18.2	22.6	29.8	25.1	4.35	0.0																				
3	M	19.1	23.8	31.4	21.0	4.67	0.0																				
4	M	15.5	21.8	32.7	28.3	1.89	0.0																				
5	冬	17.5	24.0	36.4	20.0	2.18	0.0																				
6	M	14.0	20.2	35.0	11.1	0.27	0.0																				
7	冬	15.2	24.1	41.1	18.8	0.89	0.0																				
8	M	10.6	18.6	36.8	11.7	0.11	0.0																				
9	冬	12.7	23.3	46.6	17.0	0.42	0.0																				

表-2 金房湖の季節による照度変化

深度 (m)	照度 (klx)	夏至		冬至	
		水面	底面	水面	底面
0	110.0			50.0	
1	22.0			9.73	
2	4.49			2.01	
3	0.92			0.417	
4	0.19			0.086	
5	0.038			0.018	

1 mあたりの光の減衰率や季節的気象的光の入射角、屈折角、光学距離等を考慮して計算したときの深度別の照度の減衰を示している。ここで夏至と冬至の水面直上の照度をそれぞれ110 klx, 50 klxと仮定した。光照射は湖水に入るとともに極端に減少し、深度につれて著しく減衰する。*P. tenuis* が好むと思われる、実験室レベルの2000 lxは夏季には4 m前後、冬季には3 m以下になり、朝夕はさらに弱光になると想えられる。一方、表-2に金房湖での光スペクトルの深度別割合の変化を示す。スペクトルは湖水に光の屈折で大きく変わり、赤色はほとんど吸収されなくななる。その分に青色側の増加が認められることになるが、秋から冬には青色系の割合が若干ふえる傾向にある。なお、今後これら光との関係をさらに詳細に実証したい。

5. おわりに

カビ臭物質産生にはTCA回路有機酸が影響することが知れ、また、晩秋から初冬のTO上昇には弱光反応と青色へのスペクトル変化が原因の1つと推論された。最後に仙台市水道局、平松義史君の勞に感謝する。

参考文献 1)旭 正:代謝工,朝倉書店,pp.131~149 2)石橋,佐藤他:第20回衛生工学研究討論会,pp.83~94

3)宮地他:光合成と物質生産,理工学社,pp.297~333.