琵琶湖の水より分離した珪藻 *Synedra rumpens* Kütz. の臭気成分: *n*-Hexanal の確認Odorous Components of the Diatom, *Synedra rumpens* Kütz. isolated from the Water in Lake Biwa: Identification of *n*-Hexanal

最近各地で発生している水道水の異臭の原因を明らかにするために、著者らは京都市上水道の水源地である琵琶湖南湖の放線菌¹⁾ および藻類の臭気成分について研究を行ってきた。淡水産藻類の臭気成分に関してはすでにいくつかの研究報告が見られ、たとえば Collins らは黄藻類の臭気成分として低級アルデヒドおよびケトン²⁾を報告している。また Jenkins らは藍藻類がバクテリアで腐敗するとき多種の有機イオウ化合物を生成することを報告した³⁾。水道水に臭気が発生する時期に、琵琶湖南湖においては珪藻類の *Synedra rumpens* Kütz. および藍藻類の *Phormidium tenue* (MENECH.) GOM. が異常増殖していることが認められるので、これらも琵琶湖水の

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Odorous Metabolite of *Synedra rumpens* Kütz.

condition: Hitachi Gas Chromatograph Model 063; column: 15% Reoplex 400 on chromosorb WNAW (3 m × 3 mm i.d. stainless steel); detector: FID; column temp.: 50°; carrier gas: He (30 ml/min)

Fig. 2. a) Mass Spectrum of the Odorous Metabolite of *Synedra rumpens* Kütz. b) Mass Spectrum of *n*-Hexanal

conditions: GC column, Goley HB-2000 (45 m × 0.5mm); column temp., 80°; carrier gas, He (0.6 kg/cm²); MS ionization voltage, 80 eV (Hitachi Mass Spectrometer RMU-6)

- 1) 菊池 徹, 三村鉄太郎, 森脇祥寿, 根来健一郎, 中沢昭三, 小野尚子, 薬誌, 91, 1255 (1971); *idem, ibid.*, 92, 652 (1972).
- 2) R.P. Collins, K. Kalnins, *Lloydia*, 28, 48 (1965).
- 3) D. Jenkins, L.L. Medsker, J.F. Thomas, *Environmental Science & Technology*, 1, 731 (1967).

臭気の発生源の一つであろうと考えられる。⁴⁾ 今回著者らはこの内 *Synedra rumpens* Kütz. について臭気成分の検討を行なったので報告する。

すなわち琵琶湖南湖より琵琶湖疏水を通じて取水した水道原水から上記 *Synedra rumpens* Kütz. を分離し、Detmer 培地 (200 ml) を用いてプラントルクス照射下 20°, 15 日間液体培養を行なった。このようにして得た藻体を次に 5 倍濃度の Detmer 培地 (5 liter) で、通気しながら先と同様に 9 日間培養した。この培養液を遠心分離により上澄液を除くと、腥臭を有する湿った藻体 4.5 g が得られた。これを塩化メチレンで抽出 (抽出物は現在検討中) 後、さらにメタノールで抽出した。

ここに得たメタノール抽出物に精製水 30 ml を加えて水蒸気蒸留を行ない、得られた留液をエーテルで抽出すると、青草臭を有するごく微量の油状物を得た。この臭気から判断して、本油状物中にはアルデヒドが含まれる可能性があると考えられたので、数種のアルデヒド標品と 4 種のカラム (15% Reoplex 400, 10% PEG 20M, 10% SE-30, および 3.5% QF-1) を用いて、ガスクロマトグラフィー (GC) で比較したところ、主ピークの保持時間が *n*-hexanal のそれと一致した。Fig. 1 に 15% Reoplex 400 を使用した時のガスクロマトグラムを示す。⁵⁾

このことをさらに確実に証明するために、次に上記油状物を Golay column HB-2000 を用いて GC を直結した質量スペクトル (GC-MS)⁶⁾ を測定し、*n*-hexanal に対応する部分 (保持時間 12.5 分) の質量スペクトルを見ると、*m/e* 100 に分子イオンピークを示し、分子式 $C_6H_{12}O$ に合致する。また *n*-hexanal 標品を同一条件下で GC-MS にかけて得られた質量スペクトルと比較すると Fig. 2 のごとく両者は全く同一パターンを示した。

これらの実験結果より *Synedra rumpens* Kütz. の臭気成分の一つは *n*-hexanal であることが証明された。

Faculty of Pharmaceutical
Sciences, Kyoto University
(京都大学薬学部)
Yoshida-shimoadachi-cho,
Sakyo-ku, Kyoto

Water Supply Bureau,
Kyoto City
(京都市水道局)
Awataguchi-kacho-cho,
Higashiyama-ku, Kyoto

Otsu, Hydrobiological
Station of Kyoto University
(京都大学大津臨湖実験所)
Shimosakamoto-cho, Otsu

TOHRU KIKUCHI (菊池 徹)
TETSUTARO MIMURA (三村鉄太郎)

YOSHIHISA MORIWAKI (森脇 祥寿)
MASAYOSHI ANDO (安藤 政義)

KEN-ICHIRO NEGORO (根来健一郎)

Received July 27, 1972

4) 根来健一郎, 水, 14, No. 1, 31 (1972); 根来健一郎, 水, 14, No. 5, 59 (1972).

5) 油状物中の *n*-hexanal 含量は概算すると, 約 100 μ g であった。

6) GC-MS は食品化学研究所 納谷洋子博士の御好意により測定して頂いた。ここに記して深く感謝致します。