

学位論文題名

硫酸塩還元菌による炭素鋼の腐食に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

国内外の冷却設備などに、温和な腐食環境にも関わらず激しい腐食が生じる場合がある。多くの場合、微生物によって腐食が促進されることが考えられるが、その原因を厳密に特定出来ていない。「微生物腐食」とは、金属表面近傍において微生物が繁殖し、代謝の結果として、金属の腐食を促進させる現象を言う。この種の腐食は、特定の微生物によって引き起こされ、種々の腐食機構や腐食形態が報告されている。しかし、微生物が金属の腐食にどのように関り、腐食を促進させるかについて不明な点が多い。

腐食しつつある金属表面近傍において、溶け出す金属イオンは微生物の代謝に影響を与えているはずである。この意味で、微生物の代謝と金属の腐食促進との関係を明らかにすることは、「微生物腐食」を防止する上で重要な取り組みとなる。すなわち、「腐食科学」と「微生物学」を接点とする研究が必要である。

本論文では、嫌気性雰囲気中で金属の腐食を促進させる微生物として特に影響の大きい硫酸塩還元菌を選び、炭素鋼の腐食に及ぼす菌体の役割を腐食生成物である Fe^{2+} による菌体の代謝と関連させ、「腐食科学」ならびに「微生物学」の両観点より総合的に調べた。本論文はそれらの結果をまとめたもので、全7章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、「微生物腐食」の実状と問題点について述べた。特に硫酸塩還元菌による腐食の問題点と研究の現状を指摘し、本論文の背景と目的とを明らかにした。

第2章では、腐食生成物である Fe^{2+} が菌体の代謝に及ぼす影響を調べるために、 Fe^{2+} の濃度を 3.6×10^{-4} Mから0.7 Mの範囲で段階的に変えた培地において、自然環境から採取した硫酸塩還元菌の菌体数や活性に及ぼす Fe^{2+} の効果を検討した。菌体数は Fe^{2+} の濃度 1.0×10^{-2} Mで極大となり、この濃度を越えると減少することが確認された。硫酸塩還元菌の代謝により生成した S^{2-} は、水と反応して硫化水素を生成するか Fe^{2+} と反応して硫化鉄を生成する。生成した硫化鉄量の増加傾向は、培養30時間までの菌体数の増殖の傾向と一致することを見いだした。また、共振周波数変化から微小質量変化を測定出来るQCMを用いて、QCMの金電極に付着した硫化鉄量と硫化鉄の全生成量との関係を調べ、QCMが菌体の活性をin-situで調べる手法として有効であることを明らかにした。

第3章では、 Fe^{2+} 濃度が異なる培地中において純粋な硫酸塩還元菌を培養し、一定時間ごとに菌体の形状、活動状態、硫酸呼吸に直接関連する硫化水素発生量および硫化鉄生成量、培地のpH変化を詳細に調べ、 Fe^{2+} の硫酸塩還元菌の代謝に及ぼす影響を検討した。 Fe^{2+} を 1.0×10^{-2} M含む高 Fe^{2+} 濃度培地の場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が主成分と考えられるコロイド状物質が存在し、菌体の増殖に有利な場を提供していることを見いだした。

また、培養時間の経過とともに培地中に4種類の形状の菌体が混在し、おもに硫化水素を発生しているのはコンマ状の菌体であり、このコンマ状の菌体が激しく躍動や乱舞をする時期に硫化水素の発生量が増加することを見いだした。

第4章では、所定の Fe^{2+} 濃度に調整した培地に自然環境から採取した硫酸塩還元菌を接種するとともに炭素鋼を6週間以上浸漬し、炭素鋼の腐食挙動を、重量変化の測定とEPMAによる表面解析などで調べた。高 Fe^{2+} 濃度培地の場合、腐食量は浸漬3週間目までは低く抑えられ、4週目を越えてから増大するのに対し、低 Fe^{2+} 濃度培地および最高 Fe^{2+} 濃度の場合には腐食量はそれ程大きくないことを見いだした。さらに、EPMA結果から、鉄表面に付着する硫化鉄スケール部分がカソードとなり、その他の部分がアノードとなることを推定した。また、培地への抗生物質の添加実験から、菌体の腐食への寄与は、培養初期において炭素鋼表面にカソードとなり得る硫化鉄を生成することであるとの結果が得られた。

第5章では、所定の濃度に調整した培地を $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ の速度で連続的に供給しながら同じ速度で引き抜いて、純粋な硫酸塩還元菌の培養を行なうとともに、培地中に炭素鋼を50日間浸漬して炭素鋼の腐食挙動を調べた。培養50日後の菌体数は 10^{10} 個 cm^{-3} 以上を維持し、菌体は培養終了まで安定して硫化水素および硫化鉄を生成していることを見いだした。一方、菌体の代謝に関わる物質収支から、菌体の比増殖速度 μ 、生産物生成速度 r_p を計算した。また、炭素鋼表面スケールの重量増加および下地の重量減少は、培養開始から顕著で、時間の経過とともに直線的に変化することを見いだすとともに、下地の重量減少量がバッチ培養槽における重量減少量の7倍近い値であることを明らかにした。連続培養においても、カソードとして有効に働く硫化鉄が炭素鋼表面に形成されることにより腐食が促進されることを支持する結果が得られた。

第6章では、微生物が関与する腐食の機構をさらに明確なものとするために、培地中に生成する硫化鉄および炭素鋼表面に生成する硫化鉄スケールをXRDで分析し、さらに、スケールの電気化学的な性質を調べた。培地中に生成した硫化鉄が非晶質の状態で存在し、これに培地中の栄養分が濃縮していることを見いだすとともに、第4章までの結果と組み合わせて、菌体がこのコロイド状物質を基点として増殖している可能性を指摘した。一方、培養培地中の Fe^{2+} 濃度が $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ と低い場合、炭素鋼上に生成するスケールは FeS を主成分としていること、また、カップリングセルの電流値の経時変化から、硫化鉄スケールが付着している炭素鋼がカソードになり、硫化鉄が付着していない炭素鋼がアノードとなることを確認した。これによって、硫酸塩還元菌の代謝により生成した硫化鉄の腐食への役割に関する第5章までの一連の仮説を、電気化学的に検証することが出来た。さらにこれらの結果をもとに「微生物腐食」を防止する上での対策を提案した。

第7章では、以上の結果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 石 川 達 雄
副 査 教 授 棟 方 正 信
副 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 高 橋 英 明

学位論文題名

硫酸塩還元菌による炭素鋼の腐食に関する基礎的研究

「微生物腐食」とは、金属材料表面近傍において微生物が繁殖し、代謝の結果として、金属の腐食が促進される現象を言う。この種の腐食は、特定の微生物によって引き起こされ、様々な腐食形態や腐食挙動が報告されている。しかし、微生物の金属腐食への関与および腐食促進機構について不明な点が多い。特に、腐食が進行している金属表面近傍において、溶出した金属イオンは微生物の代謝に何らかの影響を与えているはずである。このことは「腐食科学」と「微生物学」とを接点とする研究が必要であることを意味する。

本論文は、嫌気性雰囲気中で金属の腐食を促進させる微生物として特に影響の大きい硫酸塩還元菌を選び、炭素鋼の腐食に及ぼす菌体の役割を腐食生成物である Fe^{2+} による菌体の代謝と関連させ、「腐食科学」ならびに「微生物学」の両観点より総合的に調べたものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

①腐食生成物である Fe^{2+} が菌体の代謝に及ぼす影響を調べるために、 Fe^{2+} の濃度を $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ から 0.7 M の範囲で変えた培地において、自然環境から採取した硫酸塩還元菌の菌体数や活性に及ぼす Fe^{2+} の効果を検討した。菌体数は Fe^{2+} の濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ で極大となり、この濃度を越えると減少することを明らかにした。硫酸塩還元菌の代謝により生成した S^{2-} は、水と反応して硫化水素を生成するか、 Fe^{2+} と反応して硫化鉄を生成するが、生成した硫化鉄量の増加傾向は、培養30時間までの菌体数の増加の傾向と一致することをつきとめた。

② Fe^{2+} 濃度が異なる培地中において純粋な硫酸塩還元菌を培養し、一定時間ごとに菌体の形状、活動状態、代謝に直接関連する硫化水素発生量および硫化鉄生成量、培地のpH変化を調べ、 Fe^{2+} の硫酸塩還元菌の代謝に及ぼす影響を詳細に検討した。 Fe^{2+} を $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 含む培地の場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が主成分と考えられるコロイド状物質が存在し、菌体の増殖に有利な場を提供することを見いだした。一方、培養時間の経過とともに硫化水素の発生により培地のpHが7から9まで増加し、菌の代謝が弱められ菌体数が減少することを明らかにした。また、培地中に4種類の形状の菌体が混在し、硫化水素を発生しているのは主にコマ状の菌体であることをつきとめた。

③上述の硫酸塩還元菌の代謝に関する基礎的知見をもとに、所定の Fe^{2+} 濃度に調整した培地に自然環境から採取した硫酸塩還元菌を接種するとともに炭素鋼を6週間以上浸漬し、炭素鋼の腐食挙動を調べた。 Fe^{2+} を 1.0×10^{-2} M含む培地の場合、腐食量は、培地のpHが9へ上昇するにも関わらず4週間で越えてから急激に増加することを見いだした。EPMAによる表面分析結果から、培養時間の経過とともに炭素鋼表面に部分的に硫化鉄スケールが生成することをつきとめた。この結果をもとに、硫化鉄スケール部分がカソードとなり、その他の部分がアノードとなることにより腐食が促進する機構を提案した。

④培地のpH上昇を抑えるため、所定の濃度に調整した培地を $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ の速度で連続的に供給しながら同じ速度で引き抜いて、純粋な硫酸塩還元菌の培養を行なうとともに、培地中に炭素鋼を50日間浸漬して炭素鋼の腐食挙動を調べた。菌体は培養終了まで定常的に硫化水素および硫化鉄を生成することを見いだすとともに、炭素鋼の腐食は培養開始から顕著で、腐食量は時間の経過とともに直線的に増加し、バッチ培養槽における腐食量の約7倍にあたる結果を得た。

⑤硫酸塩還元菌による炭素鋼の腐食促進機構をさらに明確なものとするために、2枚の炭素鋼試料電極を浸漬した 1.0×10^{-2} Mの Fe^{2+} を含む2つの培養槽の一方にのみ菌体を接種し、ガルバニックカップルセルを作製し、ガルバニックカップル電流の測定を試みた。その結果、菌体を接種した培養槽の炭素鋼がカソードになり、菌体を接種しない培養槽の炭素鋼がアノードになることを確認した。

これを要するに、著者は炭素鋼の腐食に及ぼす硫酸塩還元菌の役割を、「腐食科学」と「微生物学」の両接点より総合的に調べ、腐食機構の解明および腐食防止対策に必要な新しい知見を得たものであり、腐食防食工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。