硫酸塩還元菌による硫化水素発生と軟鋼の腐食挙動の関係*

佐々木英次, 中原東郎, 神田幸雄, 大里一夫, 桐野秀夫

**東京工業試験所

The Relationship between the Production of Hydrogen Sulfide by Sulfate-reducing Bacteria and the Corrosion Behavior of Mild Steel*

Hidetsugu Sasaki, Toro Nakahara, Yukio Kanda, Kazuo Osato and Hideo Togano

**National Chemical Laboratory for Industry

The corrosion behavior of mild steel was investigated in the artificial sea water containing hydrogen sulfide which was produced from organic nutrients by sulfate-reducing bacteria. The pH of testing solutions was controlled at 7.0 and the concentration of hydrogen sulfide was followed by chemical analysis. Instantaneous corrosion rate was measured by the linear polarization method. The variations of electrode potential and corrosion rate of the steel could be explained, corresponding to the variation of the concentration of hydrogen sulfide. That is, the corrosion rate increased and the electrode potential lowered when the hydrogen sulfide began to be produced. Then the concentration of hydrogen sulfide reached to a certain high amount, and the corrosion was suppressed by sulfide film formation and the electrode potential rose. This sulfide film was stable in the solution containing hydrogen sulfide, but it decayed and accelerated the corrosion to some extent by a galvanic cell process when the bacteria could not produce hydrogen sulfide because of shortage of an organic hydrogen donor. The repetition of a series of these reactions would be responsible for the acceleration of the corrosion by the bacteria in polluted sea water. In these experiments, especially in a pure culture, some organic degradation products inhibited the corrosion to a great extent. But this phenomenon would not occur in the field, because many co-existing bacteria would digest organic substances thoroughly.

1. 結 言

海水淡水化装置を大都市近辺に建設する場合, その装置材料の腐食に対し, 硫酸塩還元菌の影響を無視することはできない。なぜならば, 硫酸イオンを多量に含有する海水中に各種汚染物質が流入した場合, 硫酸塩還元菌はそれらの物質を栄養源として嫌気条件下で容易に硫酸呼吸を行って硫化水素を発生させるが, この硫化水素は金属の腐食に対して重要な影響を及ぼすからである。そこで本研究室で行ってきた多段フラッシュ蒸発装置の鉄系伝熱管材料の腐食に対する研究¹⁻³⁾の一環として軟鋼の腐食挙動と硫酸塩還元菌の関係について検討を加えた。

硫酸塩還元菌による軟鋼の腐食については古くから研究されており, 菌による水素復極作用^{4,5)}, 硫化水素によるアノード反応の促進⁶⁾, 硫化鉄とのガルバニック腐食⁷⁻¹⁰⁾などが原因として挙げられている。しかし, それらが相互にどのような関連を持つかは明らかであるとは言いがたい。また従来の研究の多くは, 腐食量, 分極曲線, 電位などの測定から腐食挙動を推論しているものの, 培地がブラックボックスとなり, その中で激しく変化していると考えられる硫化水素濃度や pH すら十分に追跡されていなかった観がある。そこで本実験においては, このような酸素のない海水中で軟鋼の腐食を支配する要因となる水素イオン濃度, 硫化水素濃度に特に注目して実験を行った。すなわち, 溶液の pH を 7.0 に制御するとともに, 硫酸塩還元菌により発生する硫化水素量を比色分析で追跡した。また腐食挙動を知るために軟鋼試片の自然電位を連続測定するとともに, 分極抵抗の測定により腐食速度を推定した。このように硫化水素発生

* 硫酸塩還元菌存在下の人工海水中における軟鋼の腐食に関する研究(第1報) (Corrosion Behavior of Mild Steel in Artificial Sea Water in the Presence of Sulfate-reducing Bacteria (Part 1)).

** 〒153 東京都目黒区三田 2-19-19 (2-19-19, Mita, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan)

Fig. 1. Corrosion cell for batch (Experiment I) or continuous (Experiment II) culture of sulfate-reducing bacteria.

挙動と軟鋼の腐食挙動との関連を詳細に検討することにより、硫酸塩還元菌による軟鋼の腐食機構を明確にすることを試みた。

2. 実 験

2.1 軟鋼試料と溶液

試験片は軟鋼丸棒 (JIS S16C) より機械加工した円柱状試片 ($10\phi \times 29.3$ mm 表面積 10 cm^2) であり、400番まで湿式研磨後、1 N 塩酸溶液で30秒酸洗し、秤量後テフロン製試験片ホルダー (Stern-Makrides 改良型¹¹⁾) に固定して試験に供した。実験終了後、試験片を0.2%のキノリンエチオダイドを含んだ5%硫酸溶液中で陰極還元 (200 mA/cm^2) した後重量減少を測定した。軟鋼試片の化学組成を次に示す。C: 0.16, Si: 0.25, Mn: 0.74, P: 0.021, S: 0.026。

試験溶液は脱イオン水を蒸留した蒸留水と特級試薬より調製した。人工海水は ASTM 規格 (D-1141-52) に準拠して調製した。

2.2 実験装置と操作

2.2.1 実験 I

実験 I, II において用いた装置の概略図を Fig. 1 に示した。培養槽中に 1 l の培地 (Table 1) を入れ、軟鋼試片を浸漬した。試片電位はエレクトロメータにより実験温度の飽和カロメル電極基準で測定した。試片の分極抵抗は一定時間ごとにガルバノスタットによりカソード方向へ約 10 mV, 1 分間分極する方法で測定し、その逆数を瞬時相対腐食速度とした。実験中は pH スタット (1 N 塩酸溶液を自動滴下) を用いて培地の pH を 7.0 に保持した。また培地を嫌気状態に保持するため、フィルター

Table 1. Composition of the medium

Ca-lactate	5.0 g
Peptone	5.0 g
Beef extract	1.0 g
Yeast extract	0.2 g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.2 g
Artificial sea water	1.0 l

で除菌した窒素ガスを 100 ml/min の速度で培養槽中に通気した。さらにその排気ガスを硫化水素吸収液に吸収させて発生硫化水素量の分析を行った。また実験中は常時マグネチックスターラーで培地を攪拌した。培養温度は 37°C とした。

実験は次の手順によった。すなわち、培地を容器ごと高圧滅菌 (120°C, 15 分) した後、アルコール滅菌した各種電極類を装着し、窒素ガスによる培地の脱酸素を開始した。一夜経過後試験片を浸漬した。さらに 5 時間後硫酸塩還元菌を接種し、培養を開始した。実験中は前述の方法で試片の電位、分極抵抗の測定を行うとともに発生硫化水素量を分析した。またアルコール滅菌した注射器により培地を採取して菌体数を測った。実験終了後、試験片の重量減を求めるとともに培地の硫酸イオンの分析を行い、菌により消費された硫酸イオンの総量を求めた。

接種した菌叢は海水淡水化臨海研究施設 (神奈川県茅ヶ崎市) のフィールドテストプラント¹²⁾より採取し、Table 1 の培地で数回植え継いだ硫酸塩還元菌を含むものである。

2.2.2 実験 II

Fig. 2. Dual corrosion cell system; right hand cell (first cell) for culture of the bacteria, left hand cell (second cell) for bacteria-free artificial sea water (Experiment III).

実験Ⅰの培養条件がバッチ式であったのに対し、実験Ⅱでは連続培養を試みた。すなわち、Fig. 1に示したマイクロチューブポンプにより滅菌した新しい培地を約22 ml/hrの速度で送り込み、同一の速度で培養槽中の培地を排出させた。従って培地の平均滞留時間は約45時間であり、供給される空間速度は2.2%/hrであるため、培地供給による基質や代謝生産物の濃度変化は無視できると考えた。その上、硫化水素発生は持続できるはずである。培地の供給は280時間で止め、その後の硫化水素の減衰を観察した。その他の実験方法は実験Ⅰと同様である。

2.2.3 実験Ⅲ

Fig. 2に実験Ⅲで用いた2槽式培養腐食試験装置を示した。本実験は菌の存在する第1槽と存在しない第2槽の比較から、軟鋼の腐食に対する硫酸塩還元菌と硫化水素の影響を分離することを目的とした。すなわち、第1槽で硫酸塩還元菌をバッチ式で培養し、そこで発生した硫化水素を含んだ揮発性代謝生産物を窒素ガスにより第2槽へ移送した。第1槽には1.5 lの培地を、第2槽には1.0 lの人工海水を入れた。両槽に軟鋼試片を浸漬し、電位、瞬時相対腐食速度を測定し、それらの両槽における経時変化の相違を比較した。実験方法は実験Ⅰ、Ⅱに準ずるが、分極抵抗の測定にはポテンショスタットを用い、カソード側に10 mV 1分間分極した値をとった。これは、軟鋼試片に硫化物被膜が無い場合には定

電流法でも定電位法でも得られた値に差異はないが、被膜のある場合には定電流法では変化が緩慢で定常値が得られないのに比して定電位法では分極初期に比較的大きな電流が流れるため比較的速く定常状態に近づくからである。定電位法においても被膜がある場合に1分間で定常値となるわけではないが、便宜上1分後の値をとった。また硫化水素の分析は排気ガスのみでなく、第2槽の溶液についても行った。さらにpHの制御については、第1槽は実験Ⅰ、Ⅱと同様に1N塩酸溶液を用いて行ったが、第2槽は0.1N塩酸溶液と0.1N水酸化ナトリウム溶液を用いて行った。一方、培地組成はほぼTable 1と同じであるが、ペプトンのみ2 g/lに減じた。これは後述するように本実験の場合特に代謝生産物により軟鋼の腐食が抑制されたので、その影響を減ずるためである。また、本実験で接種した菌は純粋菌で*Desulfovibrio desulfuricans* (NCIB 8303)であった。この菌は硫酸イオンを還元する際に、そのエネルギー源として水素を利用することのできるヒドロゲナーゼ酵素系を持つことで知られている⁹⁾。

2.3 各種の分析法

排気ガス中の硫化水素濃度の分析はJIS K-0108「排気ガス中の硫化水素分析法」に準拠して行った。すなわち、硫化水素を亜鉛アンミン錯塩溶液に吸収させ、*p*-アミノジメチルアニリン溶液と塩化第二鉄溶液を加えて生成する青色の吸光度を波長660 mμで測定し、定量した。

実験 III における第 2 槽溶液中の硫化水素濃度の分析は JIS K-0101「工業用水試験法」のイオウイオンの項に準拠して行った。すなわち、硫化水素を第 2 鉄イオンの共存下で *p*-フェニレンジアミン溶液と反応させて生成する赤紫色の吸光度を波長 590 m μ で測定し、定量した。

硫酸イオンの分析は、同上の JIS K-0101 の硫酸イオンの項に準拠して行った。すなわち、硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させる通常の重量分析を行った。

硫酸塩還元菌の菌体数は希釈培養法により最確数 MPN (Most Probable Number)/cm³ として求めた。すなわち、滅菌水で 10 倍ずつ希釈した液を Table 1 に示す試験管培地に 1 ml 接種し、37°C で静置培養した。菌の存在は培地が硫化鉄のために黒変することで確認した。試験管内を嫌気状態に保持するため¹⁸⁾、赤熱銅を通して脱酸素した炭酸ガスで飽和した。また滅菌水および培地には還元剤としてアスコルビン酸を入れた。さらに炭酸ナトリウムを入れることにより、CO₂/Na₂CO₃の緩衝作用を利用して pH を 7.0 付近に保持した。一方、試験管は酸素透過率が低いブチルゴム栓で密封した。さらに液中に少量のレサズリンを入れておき、溶液が赤色になった試験管は酸素が入ったものとして除外した。

3. 結 果

3.1. 実験 I の結果

本実験における軟鋼試片の電位と瞬時相対腐食速度、硫化水素の発生速度および菌体数の経時変化を Fig. 3 に示した。このような電位の変化はすでに報告^{8,14,15)}されているが、その解釈は必ずしも充分尽されているとは思われない。そこで、硫酸塩還元菌により発生する硫化水素の濃度変化を基に電位や腐食速度の経時変化を観察し、軟鋼の腐食挙動を解明した。説明の便宜上、これらの経時変化を 6 期に分割し、以下のように考えた。

第 I 期：排気ガスは悪臭がするが、まだ硫化水素は検出されなかった。しかし、有機性代謝生産物がインヒビターとして作用するためか、腐食速度は急速に下降した。電位も培地の還元状態が強まるに従って徐々に下った。

第 II 期：硫化水素の発生が始まった。pH が上昇するため pH 調整用 1 N 塩酸溶液がそれに応じて消費された。液中の硫化水素濃度の増加に伴って腐食速度は上昇し、電位は下った。

第 III 期：硫化水素が高濃度で発生しているにもかかわらず腐食速度は急速に減少し、一方で電位は上昇した。これは硫化水素により軟鋼表面が硫化物被膜で覆わ

Fig. 3. The variations of electrode potential and corrosion rate of mild steel, number of sulfate-reducing bacteria and evolution rate of hydrogen sulfide in Experiment I.

れたための変化であると考えられた。第 III, IV 期においては、分極抵抗の測定の際、電位の変化が非常に緩慢となり、定常値を得ることが不可能となった。これは試片表面が被膜で覆われていることの一つの証拠であろう。

第 IV 期：硫化水素の発生は停止した。しかし培地中に硫化水素が残存しているため、硫化物被膜は比較的安定して付着しており、腐食速度は低い値のままであった。電位は硫化水素濃度の減少に応じて幾分低下した。なお実験終了時、培地中の硫酸イオンの約半分が残存していたことから、硫化水素の発生停止は水素供与体である乳酸カルシウムが消費しつくされたことに起因している。

第 V 期：硫化水素はほぼ完全に培地中より追い出され、電位は再び下り、腐食速度は上昇した。これは硫化物被膜が破壊される過程であろう。

第 VI 期：電位、腐食速度とも、ほぼ一定値に落ち着いた。分極抵抗測定の際に電位は再び速やかに定常値に達するようになることから、第 III, IV 期のような密着した被膜は存在しないことがわかった。実際に、実験終了後取り出した試片は全面硫化物の黒色付着物で覆われていたが、これは紙で容易にぬぐい取ることができ、固着被膜の存在は認められなかった。第 VI 期における腐食機構について考えると、まず、硫酸イオンが残存してお

り、硫酸塩還元菌も多数生存しているにもかかわらず、いわゆる水素復極による腐食速度の上昇や硫化水素発生の確固たる証拠はなかった。むしろ地金と硫化物被膜とのガルバニック腐食によると考えるのが穏当であろう。なお、本実験 (96 時間) での腐食量は $2.3 \text{ mg}/10 \text{ cm}^2$ であった。

3.2 実験 II の結果

実験 I の培養がバッチ式であるのに比して本実験では連続的に新しい培地を入れ、古い培地を抜き取った。従って培地補給を続けるかぎり硫化水素の発生は続いた。本実験における軟鋼試片の電位と瞬時相対腐食速度、硫化水素の発生速度および菌体数の経時変化を Fig. 4 に示した。この実験結果はほぼ実験 I の結果と類似しており、実験 I の説明がそのまま適応できる部分が多いが、相違点を明確にしながら解説する。

まず、菌の生育状況と硫化水素の発生をみると、菌体数の変化は接種後誘導期もなく直ちに対数増殖期となり、早い時期に定常値に達するのに比して、硫化水素の発生は遅れた。これは脱酸素しない新しい培地の補給を続けたため、培地全体が硫化水素発生に必要な強い還元状態になるのに時間を要したのでであろう。硫化水素の発生後、その発生速度は定常的なものでなく、いくつかの山を持ったが、その最大値はほぼ実験 I の最大値と一致した。培地の供給を止めると硫化水素の発生も急激に減

Fig. 4. The variations of electrode potential and corrosion rate of mild steel, number of the bacteria and evolution rate of hydrogen sulfide in Experiment II.

衰し、やがて停止した。実験終了後の硫酸イオンの分析から、終了時には硫酸イオンがほとんど使いつくされていた。

電位と腐食速度から軟鋼の腐食挙動をみると、まず菌体数が増加すると生じた有機性代謝生産物がインヒビターとして働くためか腐食速度が急激に下った。その後の腐食速度は、硫化水素が発生するまでは低速度で一定であるが、硫化水素の発生により上昇し、被膜形成により下降した。これらの傾向は実験 I の場合と同じであるが、硫化水素による腐食の時間、被膜形成過程に要した時間はいずれも実験 II の方が長かった。また注目すべきことに、被膜形成後は硫化水素濃度に変化があるにもかかわらず瞬時相対腐食速度には変化がなかった。電位も小さな上下は観察されたが、大きな変化はなかった。培地の供給を止め、硫化水素が無くなると、実験 I と同様に電位が下り、腐食速度が上昇する現象がおこった。実験終了後の試片は、紙でぬぐうと局部的に地金の現われている部分がかった以外は固着被膜で覆われていた。全腐食量は約 340 時間で $3.0 \text{ mg}/10 \text{ cm}^2$ であり、カソード還元処理をした際の固着被膜量は $0.6 \text{ mg}/10 \text{ cm}^2$ であった。

3.3 実験 III の結果

本実験においては、硫酸塩還元菌の有無による腐食挙動の違いを明らかにすることを目的とした。また水素を利用することのできる純粋菌を接種し、水素復極現象の解明を試みた。Fig. 5 に両槽に浸漬した試片の電位と瞬時相対腐食速度、菌体数、硫化水素の発生速度、第 2 槽の硫化水素濃度等々の経時変化を示した。各々の経時変化は以下のように解釈できた。

菌体数は短かい誘導期の後に対数的に増加し、最高時 10^6 MPN/ml 程度となった。硫化水素発生終了後も高い菌体数は維持された。

硫化水素の発生は対数増殖期の終り付近から急速となり、菌体数の最大値付近でピークに達した後に減衰した。実験終了時に人工海水の硫酸イオンの約半分が残存していたことから、実験 I と同様に乳酸カルシウムの欠乏により硫化水素の発生が停止したものと思われる。一方、第 2 槽溶液中の硫化水素濃度は気相中の硫化水素濃度に対応した変化を示し、その最高濃度は約 $3 \text{ } \mu\text{g-atom S/ml}$ (約 100 ppm) に達した。

両槽における軟鋼の腐食挙動を電位と瞬時相対腐食速度の経時変化から推測してみると、まず第 2 槽における腐食速度はほとんど硫化水素濃度に依存したと考えられる。すなわち、初期には接種の際に混入した硫化水素、ついで菌により発生した硫化水素の濃度の増加によって腐食速度が上昇した後に、被膜形成により低下してある値に落着いた。被膜の生じたことは定電位的に分極抵抗

Fig. 5. The variations of electrode potential and corrosion rate of mild steel, number of the bacteria and concentration of hydrogen sulfide in Experiment III.

を測定した際、電流値の変化が緩慢になったことからわかるが、得られた腐食速度はかなり大きかった。硫化水素の発生が止った後にさらに多少低下したが、実験時間内で被膜破壊の過程は観察されなかった。

一方、第 1 槽の腐食速度は第 2 槽のそれに比して小さかった。これは、菌が純粋菌であったため培地の分解が完全に行われず、インヒビターとして作用する有機性代謝生産物が多量に生じたためであろう。従って腐食速度はこのインヒビターの働きをする物質と硫化水素の競合で決った。すなわち、まず有機性代謝生産物により腐食が抑制され、次いで硫化水素が多量に発生してくると、腐食速度が上昇し電位が下がる通常の見象が見られた。さらに硫化物被膜の生成によって腐食速度が下り、電位は上った。その後、硫化水素の発生が止まると被膜がはがれて幾分高い腐食速度に落着いた。しかし、この被膜のはがれる過程は、分極抵抗測定の際に定常値が得られ

るようになることで明瞭に観察されたにもかかわらず、電位には変化が現われなかった。また実験終了後の試験片には被膜は全く存在しなかった。従って第1槽では有機性インヒビターの影響が非常に大きく、インヒビターが表面の大部分を覆い、電位まで決定していた可能性がある。一方、第1槽における腐食機構が硫化水素とインヒビターの働きで説明でき、硫化水素の影響を受けた第2槽と同様の変化を受けたことは、菌による水素復極作用が存在したとしても支配的因子でないことを示していると判断された。

試験片の重量減は96時間で、10 cm² 当り、第1槽で1.6 mg、第2槽で2.8 mgであった。また、カソード還元処理によりとれた被膜量は、第1槽での0.1 mgに対し第2槽では0.8 mgであった。

4. 考 察

4.1 菌による硫化水素の発生について

硫酸塩還元菌は、分子または原子状水素、および乳酸、ピルビン酸、ギ酸など限られた低級脂肪酸の水素を硫酸イオンを用いて酸化することによりエネルギーを得ている。その結果硫酸イオン中のイオウは硫化水素に還元されて排出される。

本実験においては水素供与体として乳酸カルシウムを入れた。乳酸が酢酸にまで酸化されるとすれば¹⁰⁾,

となり、乳酸カルシウム1 Mに対して、硫酸イオン1 Mが消費されることになる。培地中の乳酸カルシウム濃度5 g/lは0.016 Mに相当する。これに対して硫酸イオンは0.030 M入っている。従って実験 I, III で培地中の硫酸イオンの約半分が消費されていたことは乳酸量に相当する硫化水素が発生したことを示している。しかし、実験 II においては同一組成の培地を用いたにもかかわらず当量以上の硫酸イオンが消費された。これは、他の微生物が共存する場合にはその共存微生物がペプトン、肉エキスなどから低級有機酸を生成することが知られており¹⁷⁾ そのために生じた現象であろう。また、同一の菌叢を接種したにもかかわらず、実験 I のように直ちに硫化水素の発生が見られた場合には乳酸量に相当する硫化水素しか発生せず、実験 II のように硫化水素の発生が遅れた場合には共存微生物による作用が強く現われたことは興味深いことである。

さらに、実験 I, II の場合には、この培地に数回にわたって培養した菌叢を接種したため、硫酸塩還元菌は接種後誘導期もなく対数増殖期に入り、10⁸~10¹⁰ MPN/mlにまで達し、硫化水素を盛んに出した。これに対してヘドロをそのまま接種した場合には、他の菌の繁殖が強く、

硫酸塩還元菌は増殖するものの菌体数も少なく、発生硫化水素量も少なかった。従って混合培養の場合、いつも実験 I, II のように高濃度の硫化水素が発生するわけではない。しかし、本実験においては、実験 II のように共存微生物の働きにより水素供与体も供給され、乳酸のような特殊な栄養源がなくとも硫化水素発酵がおこりえたわけであり、実験 I, II のように、活性の強いことで知られる *D. Desulfuricans* (NCIB 8303) を用いた実験 III と同程度の活性も示しえたわけである。

一方、硫酸塩還元菌は鉄の腐食の際に発生する水素も利用でき、これが水素復極説の根拠となっている。しかし、本実験における鉄の腐食量は小さく、発生水素がすべて硫化水素になったとしても上記の物質収支の議論に関与するほどの量に達しなかった。従って物質収支から水素復極が無いと判定することはできなかった。

4.2 軟鋼の腐食挙動について

4.2.1 腐食挙動に影響する因子

硫酸塩還元菌はエネルギー源として前述のごとき水素供与体をとる以外に、生体を構成するための炭素源、窒素源などをとる。そして代謝生産物としては硫化水素以外に、炭酸ガス、アンモニアなどを排出する。海水中で硫酸塩還元菌がこのような活動をすることが、軟鋼の腐食挙動にどのような影響を及ぼすのであろうか。

水素供与体として水素を利用することによる腐食促進効果、すなわち菌の水素復極作用は、実験 I~III を通し、硫化水素や有機性インヒビターの陰に隠れて少なくとも腐食の支配的因子ではなかったと言える。なおこの問題についての詳細の論議は統報¹⁹⁾に譲る。

これに対して代謝生産物の硫化水素は腐食に大きな影響を及ぼした。実験 I~III の結果からも腐食挙動の変化はほとんど硫化水素濃度の変化に対応していたと言える。この両者の関係については後節で詳述する。

代謝生産物としての硫化水素、炭酸ガス、アンモニア、エネルギー源としての有機酸などは pH に影響を与える因子である。本実験においては pH を 7.0 に強制的に保持したが、菌の活動が活発になるに従って発生した硫化水素や炭酸ガスが窒素気流中へ逃げるためか、pH 調整用の塩酸溶液をかなり消費した。実際の汚染海水では炭酸ガスなどの影響で pH が低くなること¹⁰⁾が知られており、菌の代謝が pH に与える影響も考慮する必要がある。

本実験を通して腐食挙動に大きな影響を及ぼしたものにインヒビターの作用をする有機性代謝生産物がある。これは実験 III の第1槽と第2槽の比較から明らかのように、培地中にとどまり、軟鋼の腐食を相当抑制した。また純粋菌を用いた実験 III は共存微生物のいる実験 I, II に比較してこの作用が強かった。すなわち、純粋菌では有機物の分解が不完全にしかできないため、このような

中間代謝生産物が多く生じたものと考えられる。この物質の同定は行っていないが、有機窒素化合物の不完全分解物質と考え、実験 III では培地中のペプトン量を減じてみたが、抑制作用は依然として残った。実際の場合には栄養源の組成が異なり、共存微生物も多数存在するため、実験 III で観察されたような大きな抑制作用は期待できないであろう。

以上の要因から判断すると本実験における培地中の軟鋼の腐食速度はこのインヒビターの物質と硫化水素との競合作用によって支配されたと考えられる。

4.2.2 硫化水素と腐食速度の関係

硫化水素を含む水溶液中での鉄の腐食の全反応は次式で表わされる²⁰⁾。

$$E = -0.33 + 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{\text{H}_2\text{S}}$$

アノード反応は鉄の溶解反応であり、カソード反応は水素イオンの水素への還元反応であると考えられている。硫化水素はアノード反応ばかりでなくカソード反応も促進する²¹⁾。またカソード反応として硫化水素自体が還元されて水素を出すとする説²²⁾もある。いずれにせよ硫化水素は腐食を促進する効果を有するわけであるが、いったん硫化物被膜が鉄表面を覆うと、このような反応は阻害され、腐食速度は小さくなる²³⁾。さらに硫化物被膜はち密なものでなく、被膜と地金とのガルバニック腐食も知られている^{7~10)}。

以上のような反応が軟鋼の腐食にどのように寄与したか実験 I~III を総括して述べる。

まず、被膜が存在しない場合には、腐食速度は硫化水素濃度が増加するに従って上昇した。電位は腐食速度ほど明瞭ではないが、硫化水素濃度が増加すると幾分低い方へ移行した。アノード、カソード両反応が促進されることは Horváth¹⁴⁾ の分極曲線の測定結果からも明らかであり、電位が下降したことから多少アノード支配となっているのであろう。カソード復極が菌による水素復極でないことは、実験 III の第 2 槽でも同様の変化がおこっていることから明らかであり、両反応とも硫化水素によって復極されたと解釈できる。

硫化物被膜の形成過程では腐食速度が急速に下り、電位が上った。この定性的な傾向は実験 I~III に共通であるが、細部にはかなりの相違点があった。まず、実験 II においては、被膜形成前に長時間にわたる硫化水素による高腐食速度期が観察され、また被膜形成の電位上昇も時間を要した。これは被膜形成時の硫化水素濃度が他の実験に比して小さかったことが最大の原因であると考えられる。すなわち、ある濃度以上の硫化水素濃度がないと被膜は形成できず、硫化水素濃度が被膜形成や電位に影響を及ぼすのであろう。次に実験 III において第 1 槽

と第 2 槽では大きな差異があった。第 1 槽においてインヒビターとして働く有機性代謝生産物は腐食を抑制するだけでなく、被膜形成にも多大な影響を及ぼした。すなわち、被膜形成後の電位は硫化水素の影響が現われる以前の電位に復帰したのみで、通常の場合のような高い電位には至らなかった。このことは、被膜崩壊時に電位変化がなかったことと相まって、試片表面の大部分がインヒビターで終始覆われていたことを示すのであろう。

一方、被膜形成に伴って電位が上昇する理由であるが、これは培地の酸化還元電位が硫化水素を盛んに発生している時でも -500 mV 付近であることから、硫化物で試片表面が覆われ、硫化水素による反応が少なくなると、試片が不活性電極のような挙動をとり、より酸化還元電位に近い値を示すことになったのであろう。

硫化物被膜で覆われた後の試片の瞬時相対腐食速度はそれぞれ一定の小さな値に落着いた。実験 I, II と III では測定法に違いがあり、実験 III の第 1 槽と第 2 槽では溶液に違いがあるので瞬時相対腐食速度の測定値が相対的な腐食速度すら表わしていない恐れもあるが、第 2 槽の人工海水中ではあまり低い値とはならなかった。別報²⁴⁾で明らかにするが、このように高濃度の硫化水素を含んだ人工海水中での軟鋼の腐食速度は、被膜が存在するにもかかわらず小さい値とはならなかった。一方、実験 II のように硫化水素発生が続いた場合には、硫化水素濃度に変化があってもその影響は受けなかった。従って硫化水素濃度は被膜形成時にはその被膜の性質に大きな影響を及ぼすが、形成後にはある程度以上であれば被膜の欠陥部の修復が可能であり、それ以上濃度が上昇してもでき上がった被膜の性質は影響を受けず、腐食速度が増すこともないと考えられる。

硫化水素の発生が止まり、液中の硫化水素濃度が低下すると硫化物被膜は崩れてくる。この現象は一般に培地のように有機物がある場合の方が早く、実験 III の第 2 槽のように人工海水のみの場合にはなかなか崩れなかった。これは硫酸塩還元菌自体が崩壊を助けているのではなく、有機物が被膜形成時に影響を及ぼし、形成された被膜の性質に差異があるためであらう。培地中で形成された被膜でも、実験 I~III で硫酸塩還元菌の菌体数に差がないのに被膜崩壊過程に差があったことはその一つの証拠であらう。

硫化鉄の被膜はこのように崩れやすく耐食性のないことで知られており、各種の報告がある。その中で特に、Booth⁷⁾, King⁹⁾ 等は多量の鉄イオンを入れて硫酸塩還元菌を培養して腐食実験を行い、さらに King^{9), 10)} 等は化学的に合成した硫化鉄を用いて実験を行い、硫化鉄が腐食速度を大きく上昇させることを見出している。しかし、鉄イオンの実験では、硫化水素が鉄イオンに捕集さ

れるためいつまでも被膜生成可能な濃度に達せず、硫化水素自体による腐食が含まれる恐れもあり、一方硫化鉄の実験では、硫化水素によって生ずる耐食性のある硫化鉄被膜の場合とはかなり異なるであろう。従って、実際に硫化鉄被膜が観察されるような場合における硫化鉄の腐食に対する寄与は、King 等が予想しているほど大きいものではないと考える。

そこで、硫酸塩還元菌による軟鋼の腐食機構は次のような一連の反応の反復であると考えたい。すなわち、

- ① 硫化水素による腐食、
- ② 硫化物被膜による抑制、
- ③ 硫化物と地金とのガルバニック腐食。

もちろん、硫化水素濃度が薄い場合には ② の反応はなく ①→③ と進行することもある。実際の場合には菌による硫化水素の発生は断続的であると思われるので、この機構によって腐食が進行し、中でも ① の寄与が大きいと考えられる。自然状態においてはこれらの反応以外に溶存酸素、pH などを考慮しなければならない場合も多く、腐食挙動も複雑なものとなろう。

なお、Dittmer 等²⁰⁾はポリエチレン膜(硫化水素、水は通過可能)で覆った試片と裸の試片を培地中に浸漬して腐食試験を行った結果、裸の試片が初期に大きな腐食速度を示したが、長時間経過後は両方の腐食量は同じであったと報告している。これは実験 III と類似の実験であり興味深い。さらに、膜で覆った試片が均一腐食であったのに比し、裸試片は局部的に腐食したとも報告している。筆者等の実験においても実験 II で多少局部的に腐食する傾向を見出したが、自然界における硫酸塩還元菌の腐食に局部腐食の傾向があるとすると、それが硫化水素の局部発生ということだけで説明がつかどうか、今後の研究課題であろうと思われる。

5. 結 論

有機栄養の入った人工海水中に硫酸塩還元菌を培養し、その中で軟鋼の腐食挙動を電位と分極抵抗から追跡した。その結果軟鋼の腐食速度はほとんど硫酸塩還元菌により発生する硫化水素の濃度に応じて変化した。すなわち、硫化水素の発生が開始されるとその硫化水素により腐食するが、ある濃度以上に硫化水素が増すと軟鋼表面は硫化物被膜で覆われて低い腐食速度を示すようになる。この被膜は硫化水素の濃度変化の影響を受けることなく防食的に働らくが、硫化水素の発生が止まり、濃度が極端に薄くなると、被膜は崩れ、硫化物と地金のガルバニック腐食がおこる。自然界においてはこのような一連の反応が反復されることによって硫酸塩還元菌による軟鋼の腐食が進行するものと考えられる。

なお、本実験においては、培地中の軟鋼の腐食に対し

て有機栄養物の不完全代謝生産物が大きな抑制作用を持ち、特にそれは純粋菌の場合に著しかった。これは純粋菌では与えられた有機栄養を完全に分解できなかったためにおこった現象である。自然界では有機栄養物の内容も異なり、共存微生物も生育するため、このような抑制作用は期待できないものと考えられる。

終りに、微生物の取扱い方法について教えを受けた微生物工業技術研究所の村上利雄技官、D. Desulfuricans (NCIB 8303) を供与され、討議していただいた農業技術研究所の都留信也博士に厚くお礼を申し上げます。

(Received September 18, 1976)

文 献

- 1) 佐々木英次, 神田幸雄, 大里一夫, 中内博二, 梶野秀夫: 防食技術, **24**, 351, 357 (1975).
- 2) 神田幸雄, 梶野秀夫, 中内博二, 大里一夫, 佐々木英次: 日本海学会誌, **28**, 162 (1974).
- 3) 高崎新一, 中内博二, 大里一夫, 梶野秀夫: 防食技術, **24**, 297 (1975).
- 4) C. A. H. von Wolzogen Kühr & L. S. van der Vlugt: *Water (The Hague)*, **16**, 147 (1934); *Corrosion*, **17**, 293t (1961).
- 5) G. H. Booth & A. K. Tiller: *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1689 (1960).
- 6) J. N. Wanklen & C. J. P. Spruit: *Nature*, **169**, 928 (1952).
- 7) G. H. Booth, K. Eleford & D. S. Wakerley: *Br. Corros. J.*, **3**, 242 (1968).
- 8) R. A. King & D. S. Wakerley: *Br. Corros. J.*, **8**, 41 (1973).
- 9) R. A. King, J. D. A. Miller & D. S. Wakerley: *Br. Corros. J.*, **8**, 89 (1973).
- 10) R. A. King, J. D. A. Miller & J. S. Smith: *Br. Corros. J.*, **8**, 137 (1973).
- 11) 日本学術振興会編: 「金属防食技術便覧」, p. 619, 日刊工業 (1972).
- 12) 佐々木利夫, 栄 幸雄, 梶野秀夫: 防食技術, **25**, 289 (1976).
- 13) 東 量三: 家畜衛生試験場年報, p. 245 (1966).
- 14) J. Horváth & M. Solti: *Werk. u. Korr.*, **10**, 624 (1959).
- 15) 白水 司, 海野武人, 武藤憲司: 防食技術, **23**, 393 (1974).
- 16) J. D. A. Miller & A. K. Tiller: "Microbial Aspects of Metallurgy," Ed. by J. D. A. Miller, p. 70, MTP (1970).
- 17) 畑 幸彦: 「海洋微生物」多賀信夫編, p. 187, 東大出版会 (1974).
- 18) 佐々木英次, 中原東郎, 神田幸雄, 大里一夫, 梶野秀夫: 防食技術, **26**, No. 3 掲載予定.
- 19) J. F. Bates & J. M. Popplewell: *Corrosion*, **31**, 269 (1975).
- 20) J. Horváth & M. Novák: *Corros. Sci.*, **4**, 159 (1964).

- 21) Z. A. Iofa: *Zashchita Metallov*, **6**, 491 (1969).
- 22) P. W. Bolmer: *Corrosion*, **21**, 69 (1965).
- 23) S. P. Ewing: *Corrosion*, **11**, 497t (1955).
- 24) 佐々木英次, 棚木敏幸, 中原東郎, 神田幸雄,
大里一夫, 梶野秀夫: 防食技術, 投稿中
- 25) C. K. Dittmer, R. A. King, J. D. A. Miller:
Br. Corros. J., **10**, 47 (1975).