論文

水溶性切削油剤の腐敗防止に関する研究*

— 銅錯体による硫酸還元細菌の生育阻害効果 —

平 島 剛¹ 笹 木 圭 子² 芳 賀 生 憲³
大 沼 英 明³ 恒 川 昌 美⁴ 西 尾 広 志⁵

Suppression of Bacterial Decomposition in Water-based Cutting Fluids

— Effect of copper complexes on the growth of sulfate-reducing bacteria —

by Tsuyoshi HIRAJIMA¹, Keiko SASAKI¹, Takanori HAGA¹, Hideaki ONUMA¹
Masami TSUNEKAWA¹ and Hiroshi NISHIO²

1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628

2. I ENTERPRISES CO., Yokohama 247

A major problem with water-based cutting fluids is bacterial propagation that can quickly ruin the fluid's effectiveness and cause rancid smell. Effects of copper triethanolamine (Cu-TEA) and copper ethylenediaminetetraacetic acid, disodium (Cu-EDTA) on the colony forming activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) have been investigated. The copper complexes were prepared by direct addition of TEA or EDTA to the copper sulfate solution, or by electrolysis with copper electrode in complexing agent solutions. In the copper complexes, the mole ratio of copper ions to TEA or EDTA was 1 : 1, respectively. The growth of SRB was affected by the addition of Cu-TEA or Cu-EDTA and inhibited strongly at 0.1 mmol dm⁻³ copper concentration. From the data available, no obvious difference was observed between the copper complexes regarding the colony formation of SRB.

KEY WORDS : Water-based Cutting Fluids, Suppression of Bacterial Decomposition, Copper Complexes, Sulfate-reducing Bacteria, Electrolysis

1. は じ め に

金属加工プラントで使用されている切削油剤は、希釈せずにそのまま使用する不水溶性切削油剤と、水で希釈して使用する水溶性切削油剤に大別される。不水溶性切削油剤は潤滑性および反溶着性に、一方、水溶性切削油剤は冷却性にそれぞれ主眼を置いて使用される。さらに、水溶性切削油剤はエマルジョン型油剤 (JIS W1 種)、ソリュブル型油剤 (JIS W2 種) に分けられている。水溶性切削油剤は、油と界面活性剤を主成分としており、その他極圧添加剤、防錆防蝕剤等も添加されている。有機物として鉱物油、脂肪油、脂肪酸などが含まれており、極圧添加剤、防錆防蝕剤中には硫黄、燐、塩素、窒素なども含まれているため、使用中に硫酸還元細菌等の嫌気性細菌が繁殖し始め、主に硫化水素に由来すると思われる腐敗臭が発生し作業環境が悪化する¹⁾。このため硫酸還元細菌を殺菌、またはその発生を抑制するためにいろいろな方法が試みられている。その中で最近、西尾は、電気

分解で発生させた銅イオンによって水溶性切削油剤を殺菌・消臭することで作業環境を改善するとともに、廃液の発生をゼロにでき、産業廃棄物処理費の大幅な縮減が達成されることを報告している²⁾。嫌気性細菌が活発に活動する pH 7~8 前後の中性領域において、銅イオンは常温で純水中に 10⁻⁶ mol dm⁻³ 程度以下の濃度でしか溶存せず、それ以上の濃度では水酸化銅の沈殿を生ずる。このため銅電極の電気分解により溶出した銅イオンは、水溶性切削油剤中の錯化剤と反応して錯体を形成し、それが殺菌効果を高めていると考えられるが、これらについては詳細に研究されておらず明らかではない。

本研究では、水溶性切削油剤に有機インヒビターおよびアルカリ剤として添加されているトリエタノールアミン (TEA) および金属イオン封鎖剤として添加される場合があるエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) を用い、これらと銅イオン (硫酸銅) との錯体形成条件およびその組成について検討した。この結果をもとに、これら錯化剤と銅電極を用いた電気分解により溶出する銅イオンとの錯体組成についても検討した。また、これらの錯体による硫酸還元細菌の殺菌・阻害効果について検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 試薬銅 - TEA, 試薬銅 - EDTA 錯体測定

本実験では、銅イオンの供給試薬として硫酸銅 (CuSO₄)、錯化剤として TEA および EDTA、pH 調整剤として NaOH を使用した。なお、試薬はすべて特級試薬を用いた。また、以後、硫酸

* 1998 年 9 月 21 日受付 1999 年 2 月 2 日受理

1. 正会員 工博 北海道大学助教授 大学院工学研究科環境資源工学専攻

2. 正会員 工博 北海道大学文部技官 大学院工学研究科環境資源工学専攻 (現 小樽商科大学助教授 環境科学研究室)

3. 学生会員 北海道大学大学院生 大学院工学研究科環境資源工学専攻

4. 正会員 工博 北海道大学教授 大学院工学研究科環境資源工学専攻

5. 正会員 アイエンタープライズ(株)プラント事業部長

[著者連絡先] FAX 011-706-6313 (北大・平島)

キーワード: 水溶性切削油剤, 腐敗防止, 銅錯体, 硫酸還元細菌, 電気分解

銅として溶液に供給される銅を試薬銅、電気分解により供給される銅を電気分解銅と表しそれぞれを区別できるようにした。

試薬銅 - TEA, 試薬銅 - EDTA 水溶液の調製とそれらの吸収スペクトル測定は以下の手順で行った。

30 ml の蓋付き試験管に所定濃度の CuSO_4 水溶液と所定濃度の錯化剤水溶液 (TEA または EDTA 水溶液) を加え振とう攪拌した後、所定濃度の NaOH 水溶液を加え所定 pH に調整した。その試験管を 30 °C の恒温槽に入れ所定時間静置した後、分光光度計 (島津製作所製, UV-2500PC) により CuSO_4 - TEA 水溶液および CuSO_4 - EDTA 水溶液の吸光度を測定した。

2・2 電気分解銅 - TEA, 電気分解銅 - EDTA 錯体測定

電気分解装置としてアイエンタープライズ社製 MB-1 型を使用した。電極部には直径 15 mm, 長さ 167 mm の銅電極が 9 本あり、極性切換器により約 9 分ごとに極性を切り換えた。電気分解銅 - TEA, 電気分解銅 - EDTA 水溶液は、 2 mmol dm^{-3} TEA または EDTA 水溶液 14 dm^3 と電極部を円筒型攪拌槽に入れ、水溶液をインペラで攪拌しながら電気分解により溶出させた銅イオンと TEA, EDTA とを反応させることで調製した。電気分解開始後、所定時間ごとに水溶液を採取し、銅濃度, pH および吸光度を測定した。なお、溶存銅濃度の測定は原子吸光法により行った。

2・3 銅錯体の硫酸還元細菌に対する殺菌・阻害効果の寒天培養による評価

使用菌株としては、硫酸還元細菌の中で最も一般的な *Desulfovibrio desulfuricans* American Type Culture Collection (ATCC)7757 を、培地は ATCC によってこの菌株に適合すると推奨されている ATCC1249 を用いた。培地 ATCC1249 は Table 1 のような 3 成分からなり、各成分は別々に pH 7.5 に調整してからオートクレーブ滅菌する。滅菌後冷却したのち、嫌気条件下で 3 成分を混合し、菌を接種する直前に 5 % $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液を 0.1~5.0 ml 加える。通常の *D. desulfuricans* の液体培養ではこのようにして調製した培地 ATCC1249 が用いられている。

ここでは、*D. desulfuricans* に対する銅錯体の効果を調べるために上記培地を以下のように一部変更し調製している。錯化剤と錯形成する可能性が十分にある $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ を排除し、その代わりに 2・1 および 2・2 において述べた方法により調製した各銅錯体水溶液 (試薬銅 - TEA, 試薬銅 - EDTA, 電気分解銅 - TEA, 電気分解銅 - EDTA) の pH を 7.5 に調整し、最終銅濃度が $0.001 \text{ mmol dm}^{-3}$, $0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, 0.1 mmol dm^{-3}

となるように添加した。また比較対照実験として、銅錯体溶液の代わりに $0.001 \text{ mmol dm}^{-3}$, $0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, 0.1 mmol dm^{-3} の TEA 水溶液および EDTA 水溶液、何も添加物を加えないもの (ATCC1249 培地から $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ だけを除いたもの) についても行った。寒天培養は、上記の各液体培地に寒天粉末を 2.0 wt % になるように添加し、 10^9 cells/ml の硫酸還元細菌懸濁液 0.1 ml を注射器で粒状にシャーレにのせ、嫌気性細菌の平板培養として一般的な二重皿法³⁾により平板培地を調製した。そして平板培地入りシャーレをアネロパック (三菱ガス化学製、嫌気性細菌の平板培養用のパックで脱酸素剤入りの透明な気密袋) に入れ、37 °C で 52 日間培養した。なお上記の実験は、結果の再現性を知るために同一条件のものを各 3 個ずつ行った。培養期間中、所定時間ごとに形成された硫酸還元細菌のコロニーを袋の外から観察し、デジタルカメラで記録した。実験終了時には、シャーレを袋から取り出し微細なコロニーも観察し、同様にデジタルカメラで記録した。

3. 実験結果および考察

3・1 試薬銅 - TEA, 試薬銅 - EDTA 錯体形成

Fig. 1 に、 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 水溶液、 1 mmol dm^{-3} TEA 水溶液および 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 と 1 mmol dm^{-3} TEA の混合水溶液 (1 mmol dm^{-3} CuSO_4 - TEA 水溶液) について測定した吸収スペクトルの結果を、Fig. 2 に 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 水溶液、 1 mmol dm^{-3} EDTA 水溶液および 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 と 1 mmol dm^{-3} EDTA の混合水溶液 (1 mmol dm^{-3} CuSO_4 - EDTA 水溶液) についての測定結果をそれぞれ示す。 CuSO_4 - TEA 水溶液のスペクトルには、 CuSO_4 および TEA 水溶液のスペクトルでは見られないピークが 265 nm 付近に存在した。 CuSO_4 - EDTA 水溶液についても、260 nm 付近にピークを持つスペクトルが認められた。このことは、混合水溶液中にこれらの波長で固有の吸収を持つ銅イオン錯体ができていることを示している。なお、 CuSO_4 水溶液および Cu - EDTA 錯体についてはそれぞれ 770, 734 nm に吸収スペクトルが現れる⁴⁾ことが知られているが、Figs. 1, 2 では明確なピークは現れていない。これは、これらの波長でのモル吸光係数が小さい⁴⁾ためと考えられる。 CuSO_4 - TEA, CuSO_4 - EDTA 水溶液の吸収スペクトルのピークでの吸光度は、それぞれ 60 分, 30 分後からほぼ一定になった。したがって、これ以後の吸光度測定は 30 °C の恒温槽で 60 分静置した後にを行った。

Table 1 Composition of the medium for sulfate reducing bacteria (after ATCC1249)

Component 1	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.0 g
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.0 g
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0 g
NH_4Cl	1.0 g
H_2O	400 mL
Component 2	
K_2HPO_4	0.5 g
H_2O	200 mL
Component 3	
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	3.5 g
Yeast Extract	1.0 g
H_2O	400 mL
adjust to pH7.5

Fig. 1 The absorption spectrum of TEA, copper sulfate and Cu-TEA solutions at pH 9.0.

Fig. 2 The absorption spectrum of EDTA, copper sulfate and Cu-EDTA solutions at pH 9.8.

Fig. 3 The effect of pH on the absorbance of Cu-TEA solution at 264.5 nm.

Fig. 4 The effect of pH on the absorbance of Cu-EDTA solution at 259.5 nm.

Fig. 3に 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 - TEA 水溶液の 264.5 nm での吸光度に及ぼす pH の影響を, Fig. 4 に 1 mmol dm^{-3} CuSO_4 - EDTA 水溶液の 259.5 nm での吸光度に及ぼす pH の影響をそれぞれ示す。 CuSO_4 - TEA 水溶液の吸光度は pH とともに上昇するが pH 9 以上ではほぼ一定となる。 CuSO_4 - EDTA 水溶液の吸光度は pH 6.5 以下で若干低下するが, それ以上ではほぼ一定となった。

各水溶液中の錯体組成を連続変化法⁵⁾およびモル比法⁵⁾を利用して調べた。連続変化法は, 金属イオンと配位子のモル濃度比を一定に保ちながらその割合を種々変えた試料を作成し, それぞれの錯体の濃度を測定する。錯体の濃度が最大となるとき金属イオンと配位子のモル濃度比が錯体の組成比を表すというものである。また, モル比法は, 金属イオンあるいは配位子のうち一方の濃度を一定に保ち, 他方の濃度をこれに対して 0 から数倍, 数十倍まで変化させた試料を作成し, それぞれの錯体の濃度を測定する。その結果から縦軸に錯体の濃度, 横軸に濃度比をとったグラフを作成すると, グラフにおける屈曲点でのモル濃度比が錯体の組成比を表すというものである。なお, どちらの方法も錯体の濃度の代わりに濃度に比例する量を測定すればよいので, ここでは吸光度を測定した。実験は, CuSO_4 - TEA, CuSO_4 - EDTA 水溶液の pH を 9~11 に調整し, 恒温槽で 60 分静置した後, それぞれの水溶液の吸光度を波長 264.5 nm, 259.5 nm で測定することにより行った。

Fig. 5 に $[\text{CuSO}_4]_T + [\text{TEA}]_T = 2 \text{ [mmol dm}^{-3}]$ の溶液に

Fig. 5 The variation of absorbance with molar ratio of $[\text{CuSO}_4]_T$ in solutions at $[\text{CuSO}_4]_T + [\text{TEA}]_T = 2 \text{ [mmol dm}^{-3}]$.

Fig. 6 The variation of absorbance with molar ratio of copper sulfate to TEA in solutions at $[\text{TEA}]_T = 1 \text{ [mmol dm}^{-3}]$.

対する連続変化法の結果を, Fig. 6 に $[\text{TEA}]_T = 1 \text{ [mmol dm}^{-3}]$ の溶液に対するモル比法の結果を示す。なお, $[\text{CuSO}_4]_T$, $[\text{TEA}]_T$ は, CuSO_4 , TEA それぞれの添加濃度を示している。Fig. 5 に示すように CuSO_4 のモル濃度比が 0.5, すなわち CuSO_4 と TEA のモル濃度比が 1 : 1 のとき吸光度が最大になった。また Fig. 6 では, $[\text{CuSO}_4]_T / [\text{TEA}]_T = 1$ のとき明確な屈曲点が現れた。両結果を合わせて考えるならば, CuSO_4 - TEA 水溶液中の銅 - TEA 錯体はモル比で銅 : 錯化剤 = 1 : 1 の組成比であると結論づけられる。 CuSO_4 - EDTA 水溶液についても同様の実験を行った結果, Fig. 5, Fig. 6 と同様に CuSO_4 と EDTA のモル濃度比が 1 : 1 のとき吸光度が最大になっており, $[\text{CuSO}_4]_T / [\text{EDTA}]_T = 1$ のとき明確な屈曲点が現れた。従来から銅 - EDTA 錯体はモル比で銅 : 錯化剤 = 1 : 1 の組成比と報告されており⁴⁾, 本研究で用いた CuSO_4 - EDTA 水溶液中の銅 - EDTA 錯体もモル比で銅 : 錯化剤 = 1 : 1 の組成比であることが確認された。

3・2 電気分解法による銅 - TEA, 銅 - EDTA 錯体形成

Fig. 7 に, 2 mmol dm^{-3} TEA 水溶液中で電気分解をして得た水溶液を希釈し, pH を 9.0 に調節した後に吸収スペクトル測定した結果を示す。このスペクトル形状およびピーク波長は, Fig. 1 の試薬銅 - TEA 水溶液で得られたものと同一であった。また, Fig. 8 に示すように, 2 mmol dm^{-3} EDTA 水溶液中で電気分解をした後に希釈, pH 調節した水溶液 (pH 9.8) の吸収スペクトル形状およびピーク波長も, 試薬銅 - EDTA 水溶液で

Fig. 7 The absorption spectrum of Cu-TEA solution formed by electrolysis at pH 9.0.

Fig. 8 The absorption spectrum of Cu-EDTA solution formed by electrolysis at pH 9.8.

得られたものと同一であった。

Fig. 9 に、pH 7.5, 9.5 および 11.0 で試薬銅 - TEA, 電気分解銅 - TEA 水溶液の銅濃度と吸光度との関係を調べた結果を示す。いずれの場合も銅濃度と吸光度との関係はほぼ 1 本の直線で示され、モル吸光係数は $2,970 \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$ であり、相関係数は 0.9875 であった。Fig. 10 に、試薬銅 - EDTA, 電気分解銅 - EDTA 水溶液に対する同様の関係を示す。TEA 水溶液での結果と同様にいずれの場合も銅濃度と吸光度との関係はほぼ 1 本の直線で示され、モル吸光係数は $2,980 \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$ であり、相関係数は 0.9968 であった。

これらのことから、電気分解法により形成される銅 - TEA, 銅 - EDTA 錯体の組成比は試薬銅 - TEA, 試薬銅 - EDTA と同じであり、モル比で銅 : 錯化剤 = 1 : 1 であると考えられる。

3・3 銅錯体の硫酸還元細菌に対する殺菌・阻害効果の寒天培地による評価

それぞれの培地において、硫酸還元細菌のコロニーの有無および状態について観察した結果を Table 2 に示す。コントロール (ATCC1249 培地から $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ だけを除いたもの), EDTA 培地 (コントロールに EDTA 水溶液を添加した培地) は、いずれも 13 日後からコロニーの形成が認められたが、 $0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, 0.1 mmol dm^{-3} TEA 培地 (コントロールに TEA 水溶液を添加した培地) では 21 日以降にコロニーの形成が確認された。このことから、TEA はコントロール、EDTA に比べると若干硫酸還元細菌の生育を阻害する効果があると考えられる。ATCC1249 培地から $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ だけを除き 0.001 mmol

Fig. 9 The relationship between Cu concentration and absorbance in Cu-TEA solutions.

Fig. 10 The relationship between Cu concentration and absorbance in Cu-EDTA solutions.

dm^{-3} , $0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, 0.1 mmol dm^{-3} の銅錯体を含む培地を用いた実験では、コントロール、EDTA 培地に比べいずれの場合も硫酸還元細菌の生育を阻害する効果が認められた。特に銅錯体濃度 0.1 mmol dm^{-3} では、試薬銅 - TEA (Cu(R)-TEA), 試薬銅 - EDTA (Cu(R)-EDTA), 電気分解銅 - EDTA (Cu(E)-EDTA) についていずれの場合も 52 日後までコロニーの形成は全く認められず、銅錯体濃度 0.1 mmol dm^{-3} 以上で硫酸還元細菌の生育は強く阻害されることが分かった。銅錯体濃度 0.1 mmol dm^{-3} の電気分解銅 - TEA (Cu(E)-TEA) では、42 日後の一つのシャーレにおいてコロニーの形成が袋 (アネロバック) の外からの観察で認められた。52 日後、すべての平板培地入りシャーレを袋からとりだし観察した結果、 0.1 mmol dm^{-3} の Cu(E)-TEA すべてのシャーレに薄い小さなコロニーが多数認められた。銅 - TEA 錯体は Fig. 3 より明らかなように pH 9 以下では不安定で銅濃度は強く pH に依存し変化する。Cu(E)-TEA ではおそらくこの影響が出たのではないかと考えられる。電気分解銅 - 錯化剤および試薬銅 - 錯化剤の硫酸還元細菌への生育阻害効果の詳細については、今後、液体培養などの方法により確認する必要があると考えられる。

水溶性切削油剤は、さび止め性を付与するためにアルカリ性でなければならない。硫酸還元細菌の生育に最適な pH は 7~8 前

Table 2 Effect of Cu-complexes on the colony forming activity of sulfate reducing bacteria in the agar plating culture

Time/days		0	13	21	28	35	42	52
Control	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	++	++	++	++	++	++
	3	-	++	++	++	++	++	++
TEA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	+	++	++	++	++	++
	2	-	+	++	++	++	++	++
	3	-	-	+	+	+	++	++
TEA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	+	+	+
	2	-	-	+	+	+	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	-
TEA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	+	+	++
	2	-	-	-	-	-	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	-
Cu(R)-TEA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	+	+	++	++	++	++
	3	-	+	++	++	++	++	++
Cu(R)-TEA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	++	++	++	++	++	++
	3	-	-	-	-	-	-	-
Cu(R)-TEA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-
Cu(E)-TEA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	+
	2	-	-	-	+	+	+	++
	3	-	-	-	-	-	-	++
Cu(E)-TEA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	+	++
	2	-	-	+	+	+	+	++
	3	-	-	+	+	+	+	++
Cu(E)-TEA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	++
	2	-	-	-	-	-	+	++
	3	-	-	-	-	-	-	++
EDTA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	++	++	++	++	++	++
	3	-	++	++	++	++	++	++
EDTA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	++	++	++	++	++	++
	3	-	++	++	++	++	++	++
EDTA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	++	++	++	++	++	++
	2	-	++	++	++	++	++	++
	3	-	++	++	++	++	++	++
Cu(R)-EDTA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	-	+	+	+	+	++
	2	-	-	-	-	-	-	++
	3	-	-	-	-	+	+	++
Cu(R)-EDTA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	++
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	++
Cu(R)-EDTA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-
Cu(E)-EDTA 0.001mmol dm ⁻³	1	-	-	+	+	+	+	++
	2	-	-	-	-	-	+	++
	3	-	-	-	+	+	+	++
Cu(E)-EDTA 0.01mmol dm ⁻³	1	-	-	+	+	+	+	++
	2	-	-	-	-	-	+	++
	3	-	-	+	+	++	++	++
Cu(E)-EDTA 0.1mmol dm ⁻³	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-

symbols: -, not formed; +, formed (a little); ++, formed (many)

Cu(R)-Complex: Cu(Copper sulfate reagent)-complex solution

Cu(E)-Complex: Cu(Copper obtained by electrolysis) -complex solution

後であり、pHを高めに維持することにより生育を阻害することは可能と考えられる。しかし、アルカリ性が強すぎると人間の皮膚を犯してしまうので、通常は弱アルカリ性 (pH 8~10) で使用されている。弱アルカリ性の環境下では硫酸還元細菌の生育は可能⁶⁾であることから、このような条件下では銅錯体添加による殺菌・生育阻害を行う方法は有効と考えられる。水溶性切削油剤には比較的多量の TEA が添加されていることから、水溶性切削油剤中で銅電極を用いて電気分解を行った場合、銅 - TEA 錯体が形成されている可能性が高いと考えられる。Fig. 3 の結果からも明らかなように銅 - TEA 錯体は pH 9 以下で不安定となり水溶液中の銅錯体濃度は低下することから、錯体の安定性を保ち硫

酸還元細菌の殺菌・生育阻害を行うために pH は 9 以下に低下しないように注意することが望ましい。

本研究結果では、試薬銅錯体および電気分解銅錯体両者の間で硫酸還元細菌の生育阻害に及ぼす影響について顕著な違いは認められなかった。硫酸還元細菌は、式(1)で示される異化的硫酸塩還元によって S²⁻ を生じる。

中性領域では生成した S²⁻ は大部分式(2)の反応により HS⁻ として存在し、さらに式(3)の反応により H₂S ガスを発生し、卵の腐った臭いがするようになる。試薬 CuSO₄ を用いた場合には、SO₄²⁻ という硫酸還元細菌のエネルギー源を加えていることになるため、硫酸塩以外の試薬銅を用いるか電気分解銅を用いる方が望ましいと考えられる。水溶性切削油剤を多量に使用している現場での実験では、銅イオン水添加直後から卵の腐ったような臭いが弱くなることがたびたび経験されている。このことから、銅イオン水は硫酸還元細菌の生育を阻害するとともに硫化銅沈殿を生成し、H₂S の発生を抑制していると考えられる。

4. お わ り に

本研究では、水溶性切削油剤に有機インヒビターおよびアルカリ剤として添加されている TEA および金属イオン封鎖剤として添加される場合がある EDTA を用い、これらと銅イオン (硫酸銅) との錯体 (試薬銅錯体) の形成条件およびその組成について検討した。これらの結果をもとに、これら錯化剤と銅電極を用いた電気分解により溶出する銅イオンとの錯体 (電気分解銅錯体) の組成についても検討した。

その結果、電気分解法により形成した銅 - TEA、銅 - EDTA 錯体の組成比は試薬銅 - TEA、試薬銅 - EDTA と同じであり、モル比で銅 : 錯化剤 = 1 : 1 であった。錯化剤として TEA を用いた場合、pH 9 以下では水溶液中の銅濃度が急激に低下した。水溶性切削油剤には比較的多量の TEA が添加されていることから、水溶性切削油剤中で銅電極を用いて電気分解を行った場合、銅 - TEA 錯体が形成されている可能性が高いと考えられる。この場合、錯体の安定性を保ち硫酸還元細菌の殺菌・生育阻害を行うために pH は 9 以下に低下しないように注意することが望ましい。

また、これらの錯体による硫酸還元細菌の殺菌・生育阻害効果について色々な銅錯体濃度になるように調整した寒天培地を用いて検討した結果、銅濃度 0.1 mmol dm⁻³ では電気分解銅錯体、試薬銅錯体いずれも硫酸還元細菌の生育を強く阻害することが分かった。

引 用 文 献

- 1) 近藤倫正：機械と工具，11 月，p. 23-27，(1996)
- 2) 西尾広志：潤滑経済，6 月，p. 45-49，(1995)
- 3) 土壌微生物研究会：土壌微生物実験法，p. 244-245，養賢堂，(1981)
- 4) 日本化学会：化学便覧 基礎編 改訂 3 版，II-594~II-596，丸善，(1984)
- 5) 日本分析化学会北海道支部：分析化学反応の基礎 - 演習と実験 -，p. 77-82，培風館，(1980)
- 6) 馬場文雄・鈴木紹夫・瀬尾眞浩：材料と環境，45，p. 588-594，(1996)