

微生物에 의한 金屬腐蝕

이 재 익* · 서 명 포**

한국비료공업(주)기술연구소 책임연구원* · 영남대학교 화학공학과**

J. I. Lee,* M. P. Seo**

Korea Fertilizer Co. LTD,* Young Nam Univ. Chem. Eng.

1. 머리말

W. P. Iverson이 金屬의 微生物腐蝕(Microbial Corrosion)은 人類가 金屬을 使用하였을 때부터 發生되었다고 主張하였으며, 1891년 英國의 J. H. Garrett는 微生物에 의한 金屬腐蝕의 論理는 窒素化合物을 含有한 물(水)에 의하여 납(Pb)의 부식이 促進되는 것을 意味하며, 이같은 窒素化合物의 根源은 各種 有機物の 腐敗로 起因된것이라 主張하는 등 最初로 微生物에 의한 金屬腐蝕 現象을 確認하였다.

한편 1910年 美國의 R. H. Gains는 鐵 腐蝕에 黃酸鹽還元菌과 硫黃酸化菌 및 鐵 細菌等에 關係되었음을 立證하였으며, 1991년에는 美國의 D. Ellis와 E. C. Harder가 鐵 細菌으로 因하여 水道管에 鐵銹(Rust)이 生成된다고 報告하였고 1934年 獨逸의 W. Kühn와 Van der Vlugt는 黃酸鹽還元菌인 *Desulfovibrio*가 電氣化學的 腐蝕過程으로, Cathod復極으로 因하여 金屬腐蝕이 促進된다고 主張하므로서 微生物에 의한 金屬腐蝕研究의 효시가 되었다고 하여도 지나친 말은 아니다.

그 以後부터 微生物에 의한 金屬부식에 關한 研究는 中性 狀態와 嫌氣性 環境下에서의 鐵鋼에 對

한 腐蝕機構 問題가 集中的으로 研究가 活發히 進行되었으며, 1963년에는 美國의 A. V. Charchill과 C. B. Ward에 의하여 Aluminium(Al)合金으로 製作된 항공기 특히 Jet機의 燃料 저장 Tank內에서 好氣性과 嫌氣性 環境下에서 격렬한 腐蝕이 發生되고 있음이 研究結果 確認되었다.

一般的으로 金屬腐蝕에 영향을 미치는 各種 微生物(Micro-Organisms)은 μ 單位 크기의 生物로서, 細菌(Bacteria), 酵母(Yeast), 糸狀菌(Mold), 原虫(Protozoa) 및 Virus 등으로 區分되고 있으며, 細菌(Bacteria), 酵母(Yeast), 糸狀菌(Mold)는 植物類로 原虫(Protozoa)만은 動物類로 分類되고 있으며 Virus는 無生物的 性質이 강한 生物로 細分되고 있다.

한편 植物學的으로는 表-1에서 보는 바와 같이 Bacteria는 偽菌類로 酵母와 糸狀菌은 眞菌類로 分類되고 있는 등 各種 生物은 조개(貝)類, 해파리類, 藻類(Algae)와 같이 巨視的 生物에서 부터 Jet機의 燃料中에 含有되어 있는 Bacteria와 같이 微視的 生物에 이르기까지 金屬腐蝕에 關與하는 生物의 種類와 形態가 多樣하다.

이와같은 微生物은 表-2에서 보는 바와 같이 여러가지 物質을 營養원으로 하고 있으므로 地球上의

표-1 下等植物 分類⁽¹⁾ (柳澤, 新井)

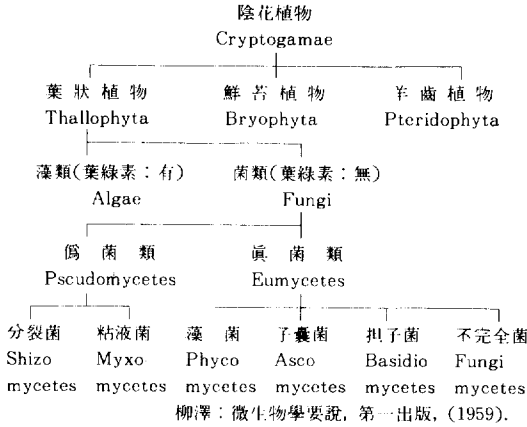


表-2. 微生物의 營養源

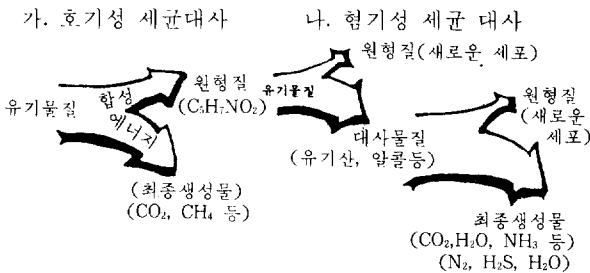
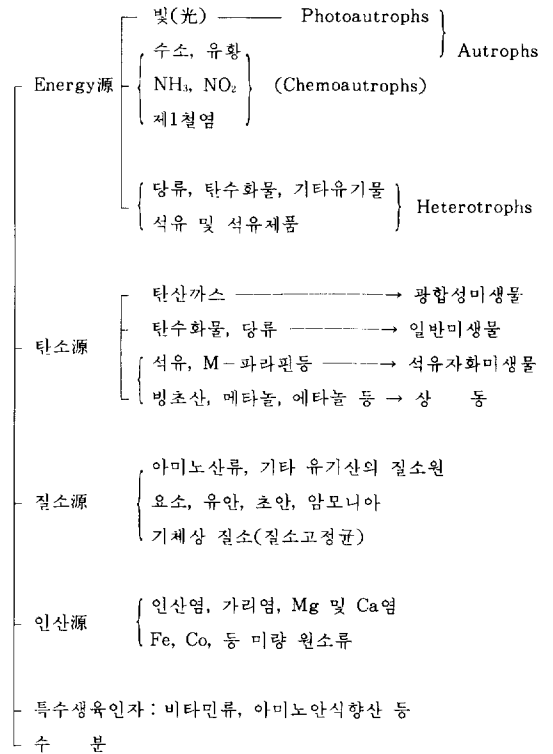


그림. 1 미생물의 대사과정

어떠한 場所에서든지 存在하고 있으며, 여러가지 形態의 雜多한 物質轉化를 行하는 等 地球化學的 規模의 物質平衡에 重要한 役割을 하고 있다.

따라서 우리들이 鑛石에서 金屬을 採取하여 使用하는 것은 同一한 地球上에서 이루어지고 있으므로 이러한 過程에서 各種 微生物의 影響을 전혀 받지 않는다고 장담할 수 없는 實情이다.

一般的으로 모든 細菌(Bacteria)의 먹이로서 金屬을 섭취하는 것이 아니라 各種 微生物이 行하고 있는 여러가지 代謝作用이 金屬 腐蝕反應과 같이 水溶液中에서의 酸化還元反應이라고 生覺한다면 여러가지 側面에서 金屬腐蝕機構와 關聯하여 微生物 代謝反應(作用)을 깊이 음미하지 않으면 안된다.

다시말해서 金屬이 還元體로서 酸化되기 爲해서

는 반드시 酸化되기 爲한 Energy가 必要한 것은 當然한 事實이나, 微生物의 경우에는 直接 金屬을 利用하는 觸媒인 酵素가 없으므로 金屬을 直接 營養源으로 섭취할 수 있는 微生物은 存在할 수 없다고 하겠다.

따라서 微生物에 의한 金屬腐蝕이란 微生物이 直接 金屬體를 浸蝕시키는 것이 아니고 微生物의 根本的인 作用인 여러가지 代謝作用으로 起因되는 電氣化學的 腐蝕過程을 또는 機械的인 因子로서 金屬腐蝕作用을 促進시키기도 하고, 腐蝕速度를 增大시키는 등 일련의 金屬 腐蝕因子라 할 수 있다.

2. 生物 進化 過程

原始時代에 있어서 地球上의 大氣는 水素, 메탄, 水蒸氣, 암모니아, 유화수소, 질소, 일산화탄소 및 탄산가스 등으로 構成되어 있었으며, 水素와 水素化合物을 中心으로 還元的인 분위기로 이루어졌다고 生覺된다.

따라서 當然히 酸素를 必要로 하지 않는 無酸素狀態에서 嫌氣性 生物만이 存在하였을 것이며, 金屬腐蝕과 밀접한 關係가 있는 酸素는 最初에 存在하지 않았을 것으로 推定되었으나, 점차적으로 紫外線으로 因하여 수증기 一部分가 光分解되므로서 극미량의 酸素가 生成되었으며, 微生物이 光合成機能을 갖추기 始作한 후에야 急速히 酸素가 增加되었을 것으로 推定된다.

다시말해서 植物이 태양 Energy를 使用하여 물을 分解시켜 酸素를 放出하기 始作하였을 때 부터라 할 수 있다.

이와 같은 化學 進化過程으로 酸素가 存在하지 않는 無酸素狀態에서 生育되는 嫌氣性 微生物이 酸素 存在下에서 生育할 수 있는 好氣性 微生物로 進化되었으며, 더 나아가서는 植物이 탄산가스와 물로부터 光合成 反應에 依하여 炭水化合物이 合成되었으며, 合成된 炭水化合物은 動物類가 消費시키고 배설되는 各種 無機 및 有機物質等이 生分解 및 合成過程이 되풀이 되는 등 이러한 循環過程이 成立되었다 할 수 있다.

微生物의 一種인 Bacteria의 境遇 植物과 같이 無機物質만으로 生育되는 獨立營養細菌에서부터 動物等과 같이 有機物質이 없으면 生育되지 않는 從屬營養細菌까지, 또한 表-3에서 보는 바와 같이 好氣性 細菌에서 부터 嫌氣性 細菌 및 酸素 存在 如否에 關係없이 生育되고 있는 任意性 細菌, 低溫 및 高溫에서 生育되는 細菌과 液性에 따른 各種 細菌이 存在하고 있으며, 이러한 細菌의 代謝作用은 그림 1에서 보는 바와 같이 두가지로 區分되고 있으며 微生物 代謝過程은 約 35億年の 진화과정으로 進行되었다고 할 수 있으며 各種 微生物이 行하고

表-3. 박테리아의 分類

區分	분 류	비 고
산소 존재여부에 따라	호기성 (Aerobic)	산소 반드시 존재, 생육
	혐기성 (Anaerobic)	산소 불필요 (환원성 환경)
	임성생 (양성) (Facultative)	산소 유무와 관계 없이 생육
온도에 따라	친냉성 (중온성) (Psychrophilic)	10°C~20°C
	친온성 (중온성) (Mesophilic)	20°C~40°C (최적: 33~37°C)
	친열성 (고온성) (Thermophilic)	40°C~65°C (최적: 53~57°C)

* 기타 극단적인 악조건에서 생육하는 미생물로서는

- i) 55~100°C에서도 생육하는 초고온성
- ii) pH 10~12에서도 생육하는 고알칼리성
- iii) pH 1에서도 생육하는 고산성(高酸性)등과 같은 박테리아도 있다.

있는 酵素系에 依한 일련의 化學反應 進行樣式은 限定되어 있으므로 Bacteria의 代謝過程 역시 이러한 범위를 벗어나지 않는다고 할 수 있다.

卽 모든 生物은 同一한 元素로 構成되었고 거의 同一한 세포구조를 구비하고 있으므로 增殖, 情報 傳達, 物質代謝, Energy 代謝等 諸般 作用을 비슷하게 具備하고 있으나 大部分의 微生物은 但지 有機物로서만 구성되었을 뿐 뚜렷한 세포구조를 갖고 있지 않으므로 增殖作用을 하는것이 아니라, 代謝機構側面에서 볼때 動植物이 갖추고 있지 않는 特異한 代謝作用을 行하고 있을 뿐이다.

따라서 地球化學의 規模에서 고찰하면 生體構成에 必要한 元素는 主로 炭素(C), 水素(H₂), 窒素(N), 酸素(O₂) 및 硫黃(S) 등과 같은 元素들로서, 이러한 元素들이 生物的 循環過程을 形成하고 있으므로 各種 微生物이 生育하고 있는 地球上에서 金屬材料를 使用하고 있는 限, 必須元素들의 循環過程을 生覺하지 않으면 안된다.

表-4. 金屬腐蝕에 關係있는 重要한 박테리아의 性質

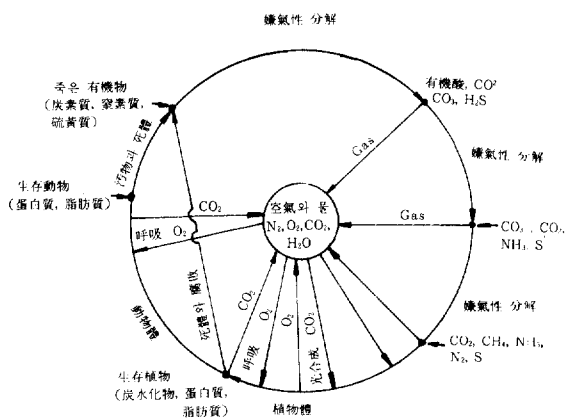
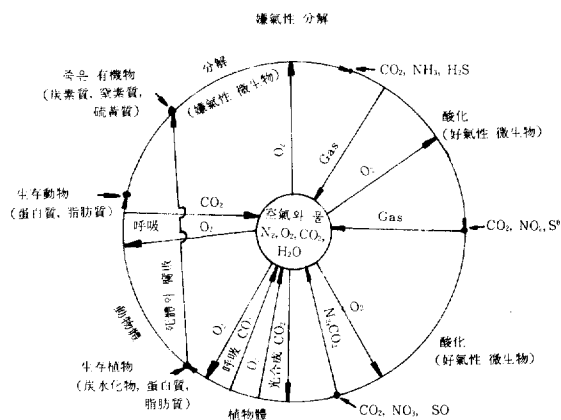
박테리아	산소에 대한 성질	異化作用에 必要 한 物質	異化作用에 의한 主要한 生物	pH	온도 (°C)
황산염 환원 박테리아 (Desulfovibrio desulfuricans Sporofibric desulfuricans)	혐 기 성	○ 황산염 ○ 치오황산염 ○ 아황산염 ○ 유황 ○ Hydrooor 황산염	유 화 수 소	한계 5.0~9.0 최적(6.0~7.5)	최고 55~65 최적 (25~30)
유황산화박테리아 (Thiobacillus thioxydans)	호 기 성	○ 유황 ○ 유화물 ○ 치오황산염	황 산	한계 0.5~6.0 최적(2.0~4.0)	최적 28~30 18 C 이하 } 부적당 37 C 이상
치오황산염산화 박테리아 (Thiobacillus thioparus)	호 기 성	○ 치오황산염 ○ 유황	황 산 염 유 황	한계 7.0~9.0 최적(중성)	최적 30
철박테리아 (Cronothrix와 Leptothrix, Gallionella)	호 기 성	○ 제1철탄산염 ○ 제1철중탄산염 ○ 중탄산망간	수산화제2철	최적(약산성)	한계 5, 40 최적 24
질산염 환원 박테리아 (Thiobacillus denitroficans)	혐 기 성	○ 질산염 ○ 유화수소 ○ 유황 ○ 치오황산염	암 모 니 아 질 소 유 황	한계 5.0~10.0 최적(7.0~9.0)	최적30
메탄발효 박테리아	혐 기 성	셀룰로즈	메 탄	한계 5.2~8.7 최적(6.0~8.0)	

3. 元素의 循環過程

自然系에 있어서 大規模의 物質變化로서 一般의 常溫 附近에서 이루어지고 있으며, 大部分은 微生物 번식過程을 通하여 이루어지고 있다고

하여도 過言은 아니다.

따라서 본 節에서는 微生物에 依한 腐蝕과 가장 密接한 關係가 있는 炭素, 窒素 및 硫黃 元素에 對한 自然系에 있어서의 循環過程을 簡單하게 서술코 지 한다.



〈嫌氣性 環境에서의 炭素, 窒素 및 硫黃의 循環〉

가. 炭素代謝와 循環

모든 有機物은 炭素化合物로 構成되어 있으며 炭素는 生體構成의 中心 元素인 同時에 Energy 代謝作用의 中心 元素로서, 炭素化合物의 生體內에서의 還元反應은 光合成에 依한 탄산가스는 炭水化合物의 還元反應으로 起因된 것이라 하겠다.

一般的으로 光合成 反應은

- $2X + 2H_2O \rightarrow 2XH_2O + O_2$
 - $2XH_2 + CO_2 \rightarrow (CH_2O) + H_2O + 2X$
- (X : 水素수용체)

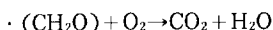
와 같이 두 단계 反應으로 이루어지고 있다.

즉 제1단계 反應은 물의 電氣分解와 같은 同一形態의 反應이며, 第2段階 反應은 水素에 依한 還元反應으로서 電氣化學反應과 別다른 差異點은 없으나 단지 觸媒로서 酵素가 關여하고 있다는 點이 다르다고 할 수 있다.

이와같은 反應을 金屬腐蝕反應과 關連하여 생각한다면, 代謝產物인 炭水化合物에는 腐蝕성이 없음을 알 수 있다.

대체로 水中에 植物性 Plankton, 光合成 細菌等이 번식할 경우에는 水中에 空氣가 二倍 程度 飽和되어 充分한 溶存酸素가 含有되어야만 光合成 反應이 일어날 수 있다. 이와같은 炭水化合物 등의 還元體인 炭素化合物은 生物에 依하여 酸化되어 最終적으로 炭酸가스를 發生하는 同時에 이때 Energy가 發生되므로서 生物이 Energy를 利用하여 增殖等 代謝作用을 行하고 있으며, 炭水化合物의 酸化過程은 好氣的 酸化過程과 嫌氣的 酸化過程의 두가지 過程이 있다.

即 好氣性 細菌에 依한 炭水化合物의 酸化過程인 경우에는



와 같은 反應으로 酸素를 利用하고 있는 反面

嫌氣性 細菌에 依한 炭水化合物의 酸化過程은

- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot CHOHC(=O)OH$

와 같이 酸素를 利用하지 않고 酵素에 依하여 醱酵되어 炭水化合物이 여러가지 종류의 Alcohol類라든가 또는 低級脂肪酸으로 分解된다.

이와같이 모든 生物體의 構成元素인 炭素의 自然系에 있어서 循環過程을 K. Rankama와 Th. G. Sahama氏는 그림-2에서와 같이 炭素循環系統圖를 使用하였다.

金屬腐蝕에 關여하는 炭酸物質은 水中에서는 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{--} 및 H_2CO_3 등과 같이 존재하며, 海水中에는 平均 含有量이 2.35 mmol/l , 大氣中の CO_2 는 300ppm程度로 極히 少量 存在하나 大部分의 陸上 生物은 炭素源으로 構成되어 있으며, 地球化學的으로는 生物의 呼吸과 腐敗로 因하여 生成되는 CO_2 量과 植物群의 光合成作用에 依하여 固定된 CO_2 量은 거의 平衡을 이루고 있다.

특히 K. Park에 依하면 海水中에 溶解되어 있는 重炭酸鹽이 $CaCO_3$ 로서 沈澱되는 過程에서도 微生物學的 過程이 重要하며, 海水의 pH수직 變化 現象은 $CaCO_3$ (Calcite)에 對한 포화 pH와 對應한다고 主張하였으며, S. Oana와 E. S. Deevey에 依하면 그림-3에서 보는 바와 같이 海岸이라든가 호수 및 河川 最低部에 沈澱된 各種 沈澱物이 미生物에 依하여 醱酵되므로서 CO_2 가 成長한다고 報告하였고 G. S. Gallender氏는 各種 工業의 發展으로 大氣中の CO_2 量이 점차적으로 增加되므로 環境의인 側面에서 大氣中の CO_2 活用に 對한 問題點을 提出하였다.

나. 窒素代謝와 循環過程

窒素는 生物을 構成하고 있는 蛋白質의 必須成分으로서 蛋白質分解細菌 및 脫아민細菌等으로 蛋白質이 다음과 같이 分解된다.

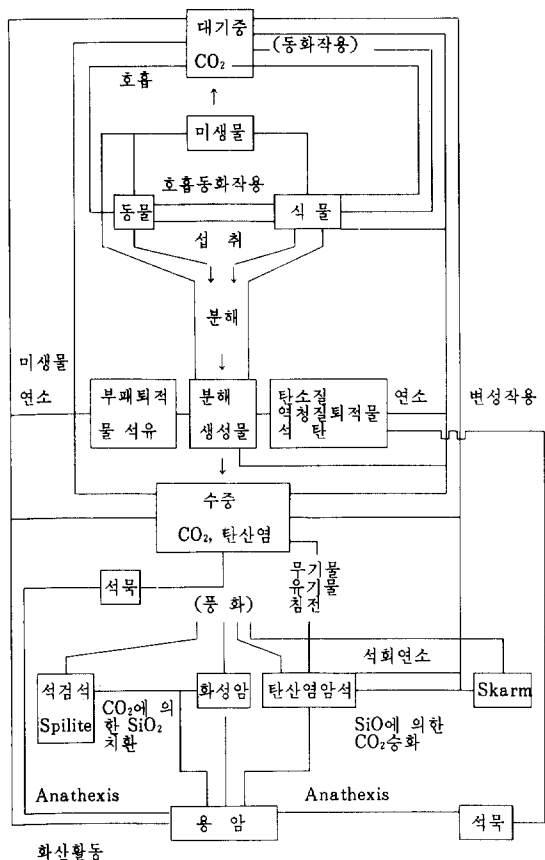


그림-2. 자연계에 있어서의 탄소순환 (K. Rankama, Th. G. Sahama)

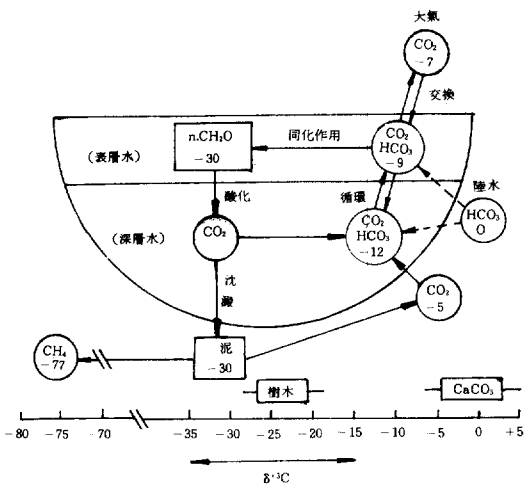
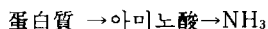
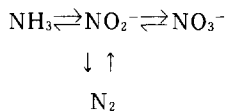


그림. 3 湖水에 있어서 炭素의 循環(2) (S. Oana, E. S. Deevey)



한편 無機窒素化合物은 各種 細菌類에 依하여 다음과 같이 代謝作用을 받는다.



이와같은 蛋白質分解過程과 代謝過程을 有意하면 蛋白質의 中間 分解物質로 되어 있는 Peptide라든가 各種 Amino酸, 암모니아 등이 金屬과 Chelate化合物이 라든지 Complex Ion을 形成하게 된다.

即 細菌의 代謝 生産物에 依하여 腐蝕이 促進된다고 生覺된다.

예를들면 海水 熱交換器에 있어서 銅系 傳熱管에 對해서 汚染된 海水中の Ammonia가 腐蝕을 促進한다.

한편 질산염 환원세균중에서도 Hydrogenase를 갖고 있는 것이 많다. 이러한 酵素와 細菌으로 因하여 水素復極作用에 의한 腐蝕이 促進된다고 生覺한다.

一般的으로 金屬腐蝕에 關여하는 窒素化合物로서는 NH₃, NO₂⁻, NO₃⁻ 등과 같은 窒素化合物로서 K. Rankama氏와 Th. G. Sahama氏는 그림-4와 같이 自然系에 있어서 窒素循環系統圖를 作成 報告하였으며, E. A. Botan과 J. J. Miller氏는 그림-5에서 보는 바와 같이 生物圈內에 있어서의 窒素代謝過程을 作成 報告하였다.

다. 硫黃의 代謝와 循環

硫黃은 蛋白質等에 存在하고 -SH基를 갖고 있는 化合物로서 (예를들면 Cystine) 生體內에서 重要な 역할을 하고 있는 元素이다.

一般的으로 細菌中에는 無機硫黃化合物을 代謝系로 特異한 Energy代謝를 行하는 元素로서, 이러한 細菌이 金屬腐蝕에 큰 영향을 미치고 있으며 代表的인 細菌으로서는 嫌氣性細菌의 一種인 黃酸鹽還

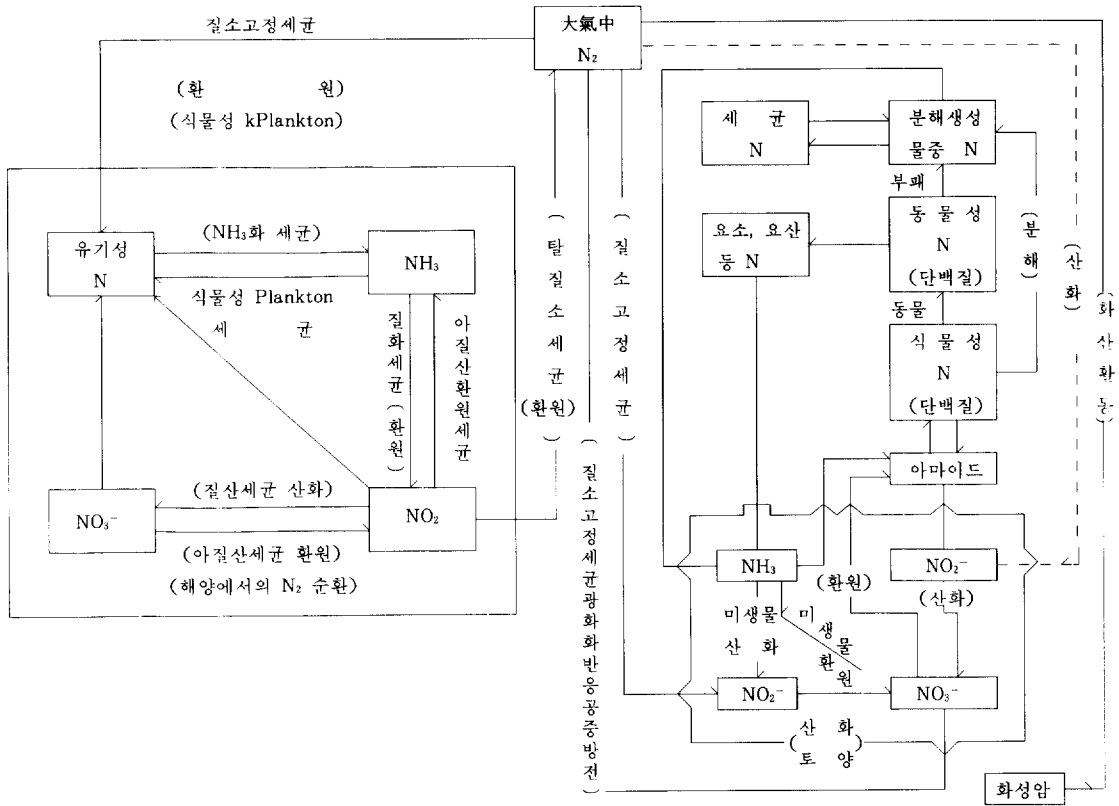


그림-4. 自然界에 있어서의 N₂(질소) 순환*
(K. Rankama, Th. G. Sahama)

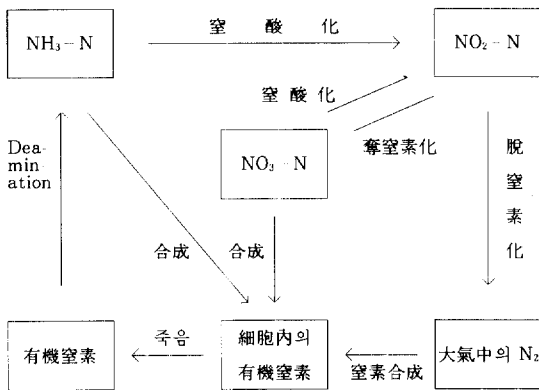


그림4-2. 自然界에서의 窒素의 變化

元細菌과 好氣性細菌의 一種인 硫黃細菌을 들수 있으며 이러한 細菌에 依한 金屬腐蝕에 對하여는 後述하기로 하겠다.

一般적으로 自然系에 있어서 硫黃化合物은 그림-6, 7, 8 및 그림-9에서 보는 바와 같이 生物圈과 大氣圈으로 硫黃이 循環되고 있으며, 硫黃化合物의 形態가 變化時에 關여하는 微生物이 變식으로 金屬腐蝕이 促進되며, 金屬腐蝕에 關여하는 物質은 주로 H₂SO₄, H₂S 및 S들로 토양 및 수중에 存在하고 있다.

다시말해서 퇴적물이라든가 토양내에서의 硫黃代謝는 微生物에 依하여 酸化性環境이 還元性環境으로 變하므로서 進行된다.

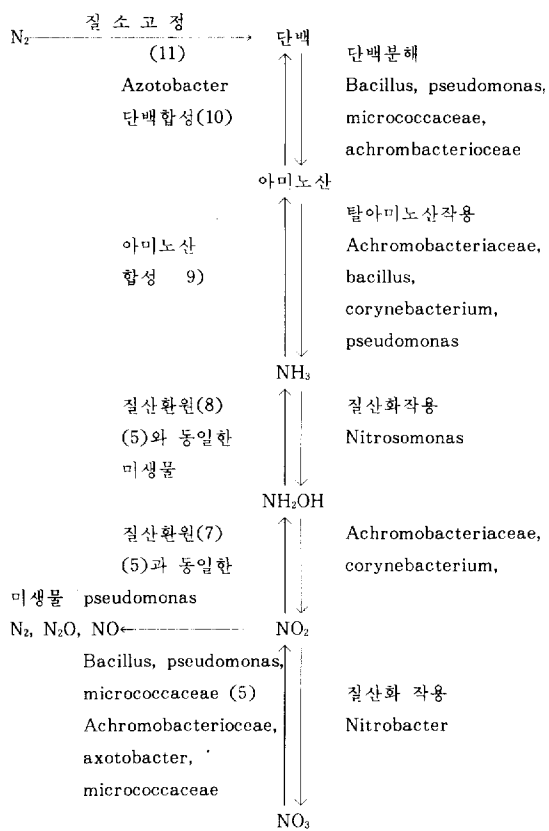


그림-5. 生物圈內에서의 窒素代謝 (E. A. Botan, J. J. Miller)

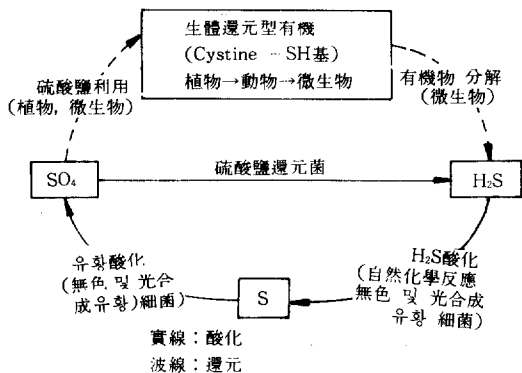


그림. 7 유황 循環⁽³⁾

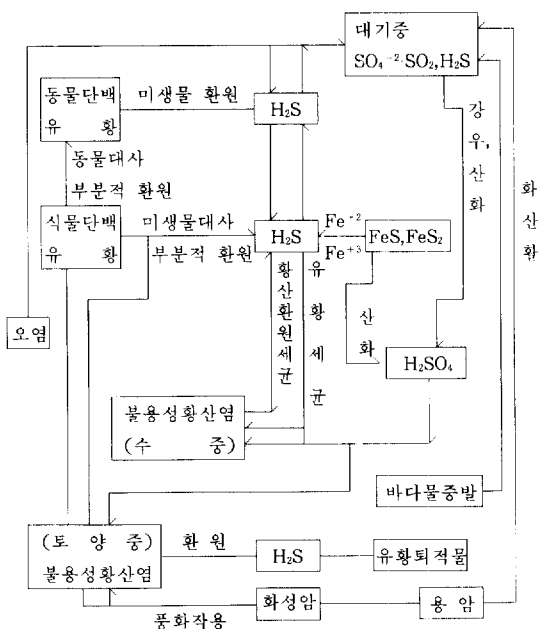


그림-6. 自然界에 있어서 硫黃의 순환* (小山忠四郎)

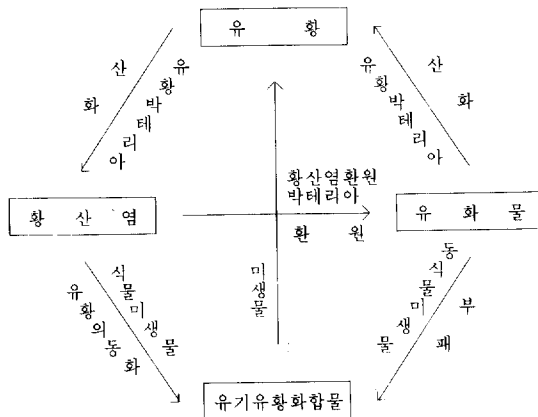


그림-8. 自然界에 있어서 硫黃의 循環過程

- 1) 酸素가 消費되어, 環境의 酸化還元存在가 卑하게 된다.
- 2) NO₃⁻, NO₂⁻가 N₂로 還元된다.
- 3) Mn⁺⁴가 Mn⁺²까지 還元된다.
- 4) Fe⁺³ → Fe⁺²

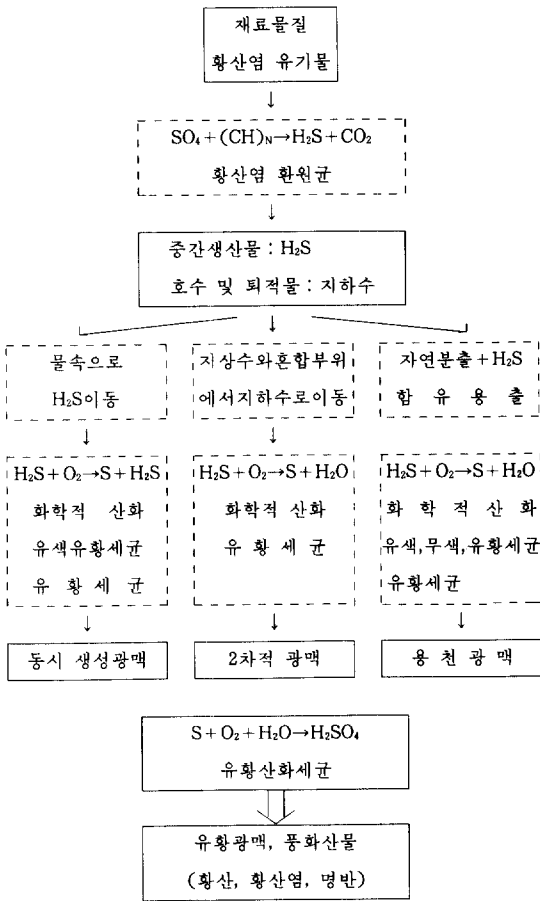


그림-9. 황 광택형의 형성과 붕괴에 따른 각종 미생물군의 역할

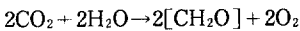
5) $SO_4^{-2} \rightarrow S^{-}$

6) H_2 및 CH_4 이 생성된다.

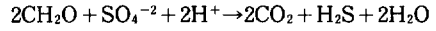
即 $SO_4^{-2} \rightarrow S^{-2}$ 의 微生物學的還元은 $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$, $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ 의 환원이完了될 때까지의 일어난지 않는다.

一般的으로 生物圈에 있어서 "C", "O" 및 "S"諸元素는 다음과 같은過程에 따라 (a)→(b)→(a), (b)→(c)→(b)와 같이循環된다.

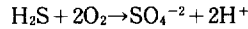
(a) 植物에 의한 光合成



(b) 植物死體의 微生物에 의한 無機化



(c) 微生物에 의한 酸化



4. 微生物의 特質

微生物은 저마다 環境에 적응하면서 生育되고 있으므로 地球上에서 微生物이 存在하지 않는곳이 없기 때문에 어떠한 場所에서든지 나타나기 때문에 困難하다.

앞에서도 잠깐 언급한바와 같이 一般生物에는 生存할 수 없는 最惡의 條件下에서도 生育하고 있기 때문이다.

即 $55^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 에서 生育하는 高温性菌이라든가, pH 10~12에서도 生育하는 高알카리성菌에서 부터

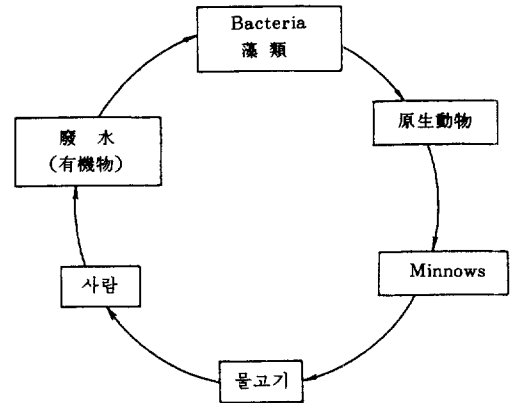


그림. 10 河川의 循環生態

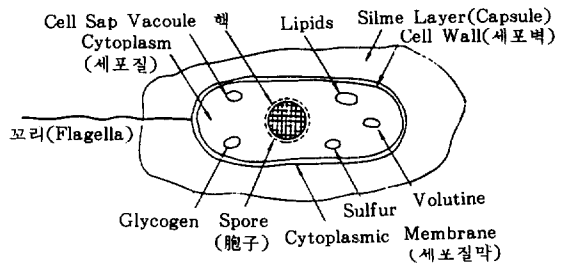


그림. 11 Bacteria의 構造

pH 1에서도 生育하는 高酸性菌, 또한 酸素가 存在하지 않으면 生育할 수 없는 絶對好氣性菌 및 酸素가 存在하면 生育될 수 없는 絶對嫌氣性菌에 이르기까지 여러가지 種類의 細菌이 저마다 生育에 必要한 物理的, 化學的, 生物的 條件이 이루어지면, 急激히 增殖하며, 生育過程에서 여러가지 種類의 生化學的 反應을 나타내고 있는 實情이다.

一般的으로 微生物의 特徵을 크게 分類하여 要約하면 다음과 같다.

- (가) 各種 基質에 生育한다.
- (나) 增殖速度가 빠르다.
- (다) 生物活性이 높다.
- (라) 種 卽 生物의 多樣性이 豊富하다.

이러한 微生物은 金屬腐蝕에 直接관여하기도 하고 金屬을 덮고 있는 塗料合成수지, Cement 등 광범위한 公業재료의 品質을 劣化시키는 등 金屬腐蝕을 促進시키는 因子로 된다.

一般的로 微生物이 腐蝕을 促進시키는 作用을 하기 爲해서는 環境이 微生物의 번식조건에 적합하지 않으면 않된다. 卽 微生物 成長에 결핍되어서는 않되는 것은 濕氣, 적당한 溫度, pH值 여러가지의 無機質(인, K, N₂, S, Fe, Mn 등) 炭素(有機物, 炭酸가스) 및 Energy源(햇빛 有機物 혹은 酸化 可能한 無機物)等이라 할 수 있다.

다시말해서 腐蝕에 관여하는 微生物의 種類는 形態의으로나 生物的으로 多種多様하며 이러한 微生物들이 增殖條件에 적합할 경우에는 (例 온도: 25~35°C程度) 急激히 번식한다.

또한 이러한 微生物은 단순히 번식하여 Gelatine 狀을 形成하는것이 아니라 各種 無機物 卽 모래, Fe₂O₃, Fe(OH)₃, Mn₂O₄, Al₂O₃, CaSO₄, SiO₂, CaCO₃ 등과 같은 固體를 축적시키면 水垢를 形成한다. 一般的으로 이와같이 形成된 水垢를 軟泥(Slime)이라고도 하며 보통 無機物을 主成分으로한 Scale(岳石)과 혼동하고 있으나 엄밀한 意味에서는 區分되고 있다.

원래 有機物을 主成分으로 하고 있는 Slime과 Scale을 區別하는 표준식별법은 없으나 주로 沈積時間과

性質에 따라 판단하고 있는 實情이다.

또한 形成速度는 微生物의 전과과정이라든가 온도, 微生物의 種類와 性質 狀態(濃度分子의 狀態) 등에 따라 變하나 대체로 Slime의 경우 短時間에 生成되나 Scale은 長時間 所要되는 것이 通例라 할 수 있다.

또한 Slime이 無機物을 主로한것인가 微生物이 主로된것인가는 水泥 1ml를 100ml의 酸素병에 넣고 20~25°C에서 5時間 放置한後 溶存酸素를 測定하므로서 測定하고 있다.

酸素병중의 酸素가 40~80% 消費되면 微生物이 主體가 된것이며, 10~20% 以下일 경우에는 無機物이 主體가 된것으로 判斷한다.

有機物을 主體로 하는 Slime의 구성은 發生하는 個所에서의 水質(環境)에 따라 다르나 藻類라든지 鐵細菌이외에 硫黃細菌, 水樓菌(Fungi) 및 水樓雜菌등이 퇴적된다고 生覺한다.

5. 腐蝕에 관여하는 細菌

一般的으로 金屬腐蝕作用은 主로 電氣化學的인 要素에 기인되는 것이나 微生物은 金屬腐蝕을 增減시키는 作用을 하고 있다. 微生物이 腐蝕작용에 影響을 미치는것은 主로 電極電位라든지 濃淡電池를 變化시키므로서 間接的으로 腐蝕에 관여하고 있으며, 微生物이 腐蝕에 관여하는 것은 여러가지 形態이나 대체적으로

가. 微生物 번식으로 因한 Slime形成

金屬表面에서의 기계적 성질을 변화시키므로서 보호피막을 파괴시키는 同時에 局部電池(Local Cell)를 발달, 腐蝕을 促進시킨다.

나. 微生物 代謝作用으로 起因되는 境遇

- 酸素를 消費시키므로서 通氣差電池를 形成, 腐蝕을 促進시킨다.

나타내는 것이 보통이다.

황산염還元細菌 역시 이같은 Slime중에서의發育이 왕성하며, 그理由로서는 황산염還元細菌單獨으로는 Pepton, Lactate Pyruvate, Glycerol, DL-Alanine 및 Formate만을 Energy源으로서利用하는데 지나지 않으나 다른細菌과 共存하고 있을 경우에는 單糖, 二糖, 多糖 糖Alcohol有機酸 및 아미노酸等 광범위한 有機物을 Energy源으로 利用할 수 있기 때문이다.

一般的으로 황산염還元細菌의 가장 큰 특징은 SO_4^{2-} 또는 $SO_3^{2-} \rightarrow H_2S$ 와 같이 황산염을還元시켜 硫化水素를 發生시키는 것이며 이때 發生되는 硫化水素量과 細菌數와의 關係는 相關성이 높으므로 硫化水素濃度를 測定하므로서 細菌의 生殖機能을 판단할 수 있다.

나. 황산염還元細菌의 種類

황산염還元細菌에 對하여는 大部分이 報告된 바 있으나 Teruzo Sugano氏는 황산염還元細菌을 單離 培養하여 確認한 後 다음과 같이 3種類로 分類하였다.

- (1) 海洋性種: 鹽水 存在하에서만 生殖機能을 나타내는 細菌類
- (2) 淡水性種: 鹽水 存在下에서는 거의 生殖機能을 나타내지 않는 細菌類
- (3) 廣鹽性種: 鹽水下에서 生殖機能을 나타내는 細菌類

海洋性種은 NaCl濃度가 3%일때 還元反應이 가장 活發하고, 1%以下에서는 生殖機能을 나타내지 않으며, 廣鹽性種은 0~1%의 비교적 낮은 濃度の 鹽分下에서 生殖하는 菌으로 河川의 底泥土中에서 生식하고 있다.

다. 황산염還元細菌의 發育溫度

微生物의 번식기능에 溫度가 밀접한 關係가 있다

는 것은 當然한 事實이다.

황산염還元細菌의 경우 Teruzo Sugano氏의 調査結果에 따르면 30°C~40°C에서 번식기능이 活潑하며 35°C일때 가장 번식기능이 活潑한 同時에 20°C~25°C 및 45°C에서는 거의 硫化水素 發生은 確認할 수 없다고 發表한바 있다.

自然界에 存在하는 各種細菌은 自然狀態에서는 다른細菌과 서로 도우며 生活하고 있기 때문에 即助棲作用에 依存하므로서 單獨培養하였을 경우보다도 넓은 온도조건에서 生殖機能을 나타내고 있음을 意味한다.

라. pH의 影響

Rittenberg와 木俣氏에 依하면 海洋性的 黃酸鹽還元細菌에 對한 pH 最適조건을 研究調査한 結果 pH 6.5~7.5狀態에서 硫化水素 發生이 旺盛하고 pH 5.8경우에는 發生이 극히 微微하며, 기타 pH에서는 硫化水素가 生成되지 않는다고 報告한 바 있으며, Teruzo Sugano氏에 依하면 淡水性種은 pH4~pH9.5 범위에서 還元作用을 나타내고 있다고 하였다.

그러나 自然界에 있어서 海底泥土의 pH는 6~7附近으로 그 以外の pH는 물이 流入되어 완충작용을 하므로서 언제나 中性 附近의 pH를 維持하지 되는 바, 황산염還元細菌 發育을 제한할 수 없는 要因으로 되고 있다.

마. 金屬 Ion 影響

一般的으로 各種 金屬 Ion에는 微生物의 發育이라든가 新進代謝作用에 必須的인 金屬 Ion, 促進作用을 하는 金屬Ion이 있는 反面 微生物 發育 또는 代謝作用을 阻害하는 金屬 Ion이 存在하고 있다.

木俣氏의 研究結果에 依하면 黃酸鹽還元細菌의 生殖機能에 있어서 없어서는 안되는 金屬 Ion으로서 Mg^{+2} , Fe^{+2} 이며 Mn^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} 와 같은 金屬 Ion은 阻害의으로 作用한다고 報告하였으며

- 各種 化合物을 消費시키므로서 濃淡電池를 形成
- 陰極水素를 消費시키므로서 局部電池에 依한 復極作用을 일으킨다.

다. 微生物 代謝產物의 作用으로 起因된 境遇

- pH 또는 酸素에 영향을 미친다.
- 酸化還元電池에 影響을 미친다.
- 環境의 化學的 狀態를 변화시킨다.
- 酸素成長 또는 消費에 依한 酸素壓力에 影響을 미친다.

以上 여러가지 因子가 複合的으로 作用하므로서 卽,

- 黃酸, 窒酸, 炭酸 및 有機酸 등을 生成
- 硫化水素, 有機黃酸化化合物, 암모니아등을 生成시키므로서 電氣化學腐蝕의 Anode 혹은 Cathode 復極反應을 일으킨다.
- 細菌번식중 代謝過程에서 金屬의 分子를 消費시키므로서 Cathode復極作用
- 틈등에 침전물이 퇴적하므로서 酸素 濃度差 電池를 形成 腐蝕을 促進시킨다.
- 各種 Inhibitor, 有機塗料 物質등을 分解하여 파괴시키므로서 腐蝕을 促進시킨다.
- 腐蝕性 物質을 $H_2S \rightarrow SO_4^{-2} \rightarrow H_2S$ 와 같이 循環的으로 生成하므로서 腐蝕을 促進시킨다.

이와같이 微生物은 여러가지 形態의 代謝作用으로 金屬腐蝕을 促進시키며, 金屬腐蝕에 關여하는 重要한 微生物 卽 細菌을 分類하면 다음과 같다.

- (i) 亞窒酸細菌 : $NH_3 + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + H^+ + H_2O$
- (ii) 窒酸細菌 : $NO_2^- + 1/2O_2 \rightarrow NO_3^-$
- (iii) 水素細菌 : $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
- (iv) 鐵細菌 : $Fe^{+2} + H^+ + 1/2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + 1/2H_2O$
- (v) 無色硫黃細菌 : $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O$
 $S + 3/2O_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 2H^+$

이 中에서도 鐵細菌은 給水管內面에 녹(Rust)를 生成시키는 등 一般的으로 細菌種類는 다음과 같다.

- Leptothrix ○ Crenothrix ○ Cradothrix
- Gallionella ○ Ferrugineum ○ Dichotoma
- Clonothrix ○ Spirophyllum ○ Siderocapsa

한편 嫌氣性菌의 代表的인 것은

- vi) 黃酸鹽 還元細菌 : SO_4^{-2} 및 SO_3^{-} \rightarrow H_2S
- vii) 窒酸鹽 還元細菌 : NO_3^{-} \rightarrow N_2 또는 NO_2^{-}
- viii) 메탄生成細菌 : $CO_2 \rightarrow CH_4$

以上과 같이 金屬腐蝕에 關여하는 代表的인 微生物로서 生殖機構는 약간의 差異는 있으나 근본적으로 腐蝕作用에 미치는 影響은 別다른 差異가 없다고 할 수 있다.

6. 嫌氣性 黃酸鹽還元菌의 特性

嫌氣性 細菌에 依한 腐蝕作用은 이미 널리 알려져 있으므로 本文에서는 嫌氣性黃酸鹽細菌의 特性과 腐蝕機構에 對하여 서술코져 한다.

가. 分布 및 發育機構

一般的으로 嫌氣性 黃酸鹽 還元細菌의 分布는 광활한 自然界의 토양중에 分布되어 있으며, 바다, 하천, 호수등의 最低部에도 극히 미량이나마 광범위하게 存在하고 있다.

水中에는 아주 많은 微生物이 共存하고 있으며 특히 微生物의 먹이인 珪藻(Diatoms)가 多量 存在하고 있으므로 Energy 供給資源으로 되고 있으며, Diatoms에는 附着珪藻가 있어 모든 物質에 附着되어 왕성한 分裂로 一種의 膜을 形成하고 있다. 이와 같은 膜을 粘液膜(Slin Film)이라 하며 各種 微生物번식의 溫床이 되므로서 數 많은 微生物이 含有되어 있고 경우에 따라서는 底泥土에도 함유되어 있으므로 底泥土를 건조시키면 綠色 또는 暗灰綠色을

Teruzo Sugano氏는 培地中에 각종 金屬試片을 넣고 腐蝕量과 H₂S 發生傾向을 調査한 結果 Cu와 合金類, Al, Zn, Pb등의 경우에는 100~150時間 경과하여도 硫化水素 發生을 確認할 수 없었으나 鐵의 경우에는 처음부터 硫化水素가 發生되며 發生量이 거의 一定하고 변화하지 않았음을 알았다.

即 Cu, Al, Zn, Pb와 같은 金屬 Ion은 黃酸鹽還元細菌 發育 및 代謝作用을 阻害시키고 있음을 알 수 있다.

이와같은 黃酸鹽還元細菌으로서는 D. desulfuricans를 爲始하여 還元酵素인 Hydrogenase를 含有하고 있는 細菌으로서 Proteus Vulgaris, Aerobacter aerogenes, Micrococcus Phosphoreus, Clostridium aceticum, Clostridium vigrificans, Hydrogenomonas등 數種이 報告되었으나 이中에서 黃酸鹽을 還元시키는 것은 D. desulfuricans이외에 Clostridium nigrificans로서 Clostridium에 屬하는 細菌은 Proteine, Amino酸을 還元하여 硫化水素를 生成한다.

一般적으로 黃酸鹽還元細菌인 D. desulfuricans는 一般적인 菌이며 活動성이 強하다.

D. desulfuricans의 번식조건을 간단히 要約하면 다음과 같다.

(1) 環境

혐기성 세균으로 環境의 酸化還元 電位가 -200 mV(Eh)以下가 되지 않으면 번식하지 않고, 有機物을 多量 腐蝕시키며, 還元성이 強하다. 一般적으로 黃酸鹽이 多量 含有되어 있는 場所에서 번식이 왕성하며 세균이 번식하므로써 金屬 電位가 卑하게 되며, 번식은 有機物 含量과 밀접한 關係가 있다.

(2) 還元되는 物質

SO₄⁻², SO₃⁻², S₂O₃⁻², Colloid-S, O₂, NO₂⁻ NH₂ OH, Fumarate 및 Malate등

(3) 最終生成物

H₂S, 有機窒素化合物에서 NH₃, CH₃COOH生成

(4) pH : 最適 6~7.2 (限界 5, 8.6)

(5) 溫度 : 最適 25~30°C(限界 40°C)

(6) 金屬 Ion

i) 必須不可欠 Ion : Fe⁺², Mg⁺²

ii) 發育阻害 Ion : Mn⁺², Zn⁺², Co⁺², Cu⁺²

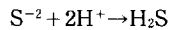
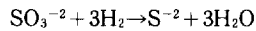
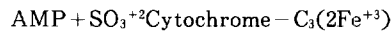
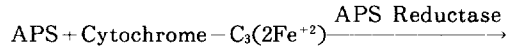
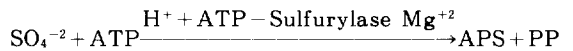
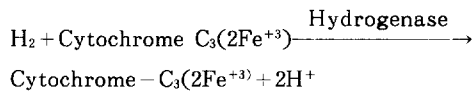
(7) NaCl 濃도 最適 : 3%

(8) 營養 : 黃酸鹽, 乳酸, 分子狀水素, 개미산등

(9) 還元反應

黃酸鹽還元細菌은 電子 Carrier 역할을 하는 Cytochrom-C₃를 含有하고 있으므로 分子狀水素를 Energy源으로 하여 發育되기도 하고 單獨으로서는 有機化合物의 電子를 利用하는 能力을 갖고 있다.

一般적으로 이같은 細菌에 依한 還元反應은 細菌이 所有하고 있는 酵素에 依한 接觸反應으로 起因된다.



* ATP : Adenosine Triphosphate

* APS : Adenosines - Phosphosulfate

* PP : Pyrophosphate

* AMP : Adenosine mono Phosphate

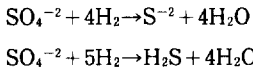
7. 黃酸鹽還元細菌에 依한 腐蝕

黃酸鹽還元細菌은 嫌氣性이기 때문에 어떠한 토양중이나 生息하여 黃酸鹽 및 有機物이 풍부한 還元性 環境에서 溫度가 生育條件에 적당하면 急速히 번식하며 金屬材料의 腐蝕을 推進시킨다.

특히 黃酸鹽還元細菌은 鐵細菌이라든지 硫黃細菌 및 炭化水素 分解菌과 共存할 경우에는 金屬 腐蝕을 加速시킨다.

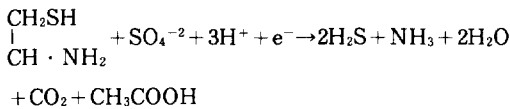
이러한 黃酸鹽還元細菌은 순수하게 分離하여 確
認할 수 없으므로 黃酸鹽還元細菌에 의한 金屬腐蝕
進行與否와 細菌번식 可能性을 判別하는 方法으로
서는 Starkay氏가 主張한 토양의 산화환원 전위를
측정하는 方法과 地下埋設管에 生成된 鏽(Rust) 組
成을 分析 判別하는 方法이 널리 利用되고 있는 實
情이다.

黃酸鹽還元細菌에 의한 黃酸鹽 還元反應은 結局



와 같은 反應으로 金屬腐蝕이 進行된다.

한편 Cysteine과 같은 Amino酸을 還元하여 硫化
水素以外에 암모니아, 초산등을 生成하므로써 金屬
腐蝕을 促進시킨다.



다시말해서 一般의으로 細菌에 의한 腐蝕은 各種
細菌이 直接 金屬體를 浸蝕하는것이 아니라 腐蝕이
細菌에 의하여 促進되는 것으로 이러한 點이 細菌
에 의한 腐蝕(細菌腐蝕)이 金屬腐蝕과 다른 特徵이
라 하겠다.

卽,

(1) 細菌의 生殖機能 또는 배설물이 金屬表面에
形成되므로써 腐蝕電池의 陽極 또는 陰極反應 速度
에 直接影響을 미친다.

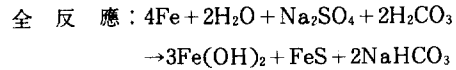
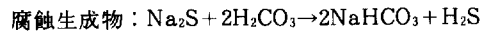
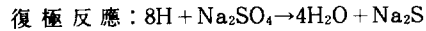
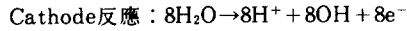
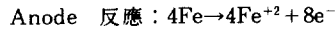
(2) 新陳代謝 또는 代謝生成物에 의하여 金屬表
面 皮膚의 組成이 變한다.

(3) 腐蝕性 環境이 形成되기 쉽다.

(4) 細菌의 生殖機能에 의한 Ion 濃淡電池가 形
成되기 쉽다.

等과 같이 要約할 수 있다.

黃酸鹽還元細菌에 의하여 金屬腐蝕이 促進되는
機構는



위에서 보는 反應과 같이 黃酸鹽還元細菌에 의한
腐蝕의 境遇 반드시 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 또는 酸化物과 FeS 가
生成되며, 生成되는 mol比 $\text{Fe}(\text{OH})_2 : \text{FeS} = 3 : 1$ 로
되는 것이 가장 重要한 特徵이므로 腐蝕生成物の
組成을 分析하므로써 黃酸鹽還元細菌의 影響을 받
고 있는가의 與否를 判斷할 수 있다.

이러한 過程에서 Cathode側에 生成되는 分子狀
水素는 그대로 細菌의 Energy源으로 吸收되기 때
문에 復極作用이 進行되고 酸素가 存在하지 않는
環境에서도 異常하게 신속히 腐蝕은 進行한다.

이같은 腐蝕形狀은 大部分의 경우 孔蝕(Pitting)
으로 되는 것이 特徵이나, 金屬이 埋設되어 있는 埋
設管에서의 腐蝕形狀은 全面的으로 梨地狀이 大部
分이다.

그러나 金屬의 경우 金屬體가 水中에 있을 때는
거의 大部分이 金屬表面에 Slime이 附着하여 Slime
附着面에서 腐蝕이 進行되어 斑點狀의 腐蝕을 일으
키는 것이 特徵이다.

一般의으로 黃酸鹽還元細菌에 의한 腐蝕現象으로
서는

- (1) 土中 埋設鋼管의 微生物 腐蝕
- (2) 火力發電所 復水器管의 微生物 腐蝕
- (3) Concrete의 微生物 腐蝕

을 代表的으로 微生物腐蝕으로서 本節에서는 (3)項
의 Concrete의 微生物腐蝕에 關하여 간단히 서술코
져 한다.

汚水와 接觸하고 있는 Concrete는 氣溫이 높은
지방에서는 微生物腐蝕으로 因하여 붕괴되는 경
우가 있다.

一般의으로 Concrete의 微生物腐蝕은 다음과 같

은 과정을 거친다.

(1) *D. desulfuricans*에 의한 황산염還元 또는 *Cl. nigrificans*에 의한 Protein還元으로起因된 H₂S 生成

(2) 汚水에서 大氣中으로의 H₂S 擴散

(3) 硫黃酸菌 또는 其他 要因으로 硫化水素에서 遊離硫黃 生成 硫黃酸化細菌에 의한 黃酸(H₂SO₄) 生成

(4) 生成된 黃酸(H₂SO₄)에 의한 Concrete中性化 또는 分解

硫黃細菌인 *Thiobacillus*는, 遊離硫黃 및 多硫黃化合物等を 酸化하나 硫化水素을 直接 酸化시키지 못하기 때문에 硫化水素은 自然 化學反應이나 그렇지 않으면 여러가지 細菌의 活動으로 遊離硫黃으로 酸化시킨다.

大體的으로 硫黃細菌은 10~12% H₂SO₄을 生成하고 活性이 強하다.

一般的으로 微生物에 의한 Concrete腐蝕은 기온이 높은 地方에서 일어난다고 報告되었으며, 夏季 地下溫度가 20C以下 지방에서는 微生物에 의한

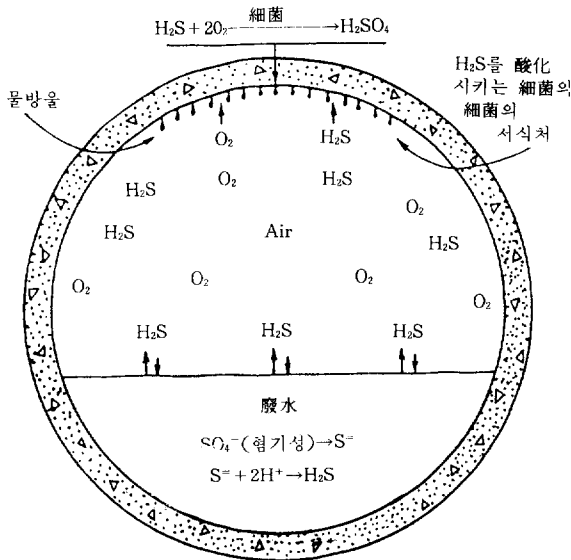


그림. 13 管頂 腐蝕

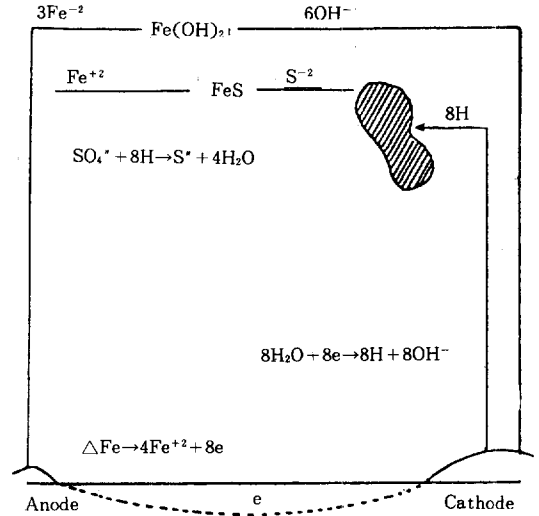


그림. 15 황산염 환원 박테리아에 의한 철강의 부식기구

Concrete腐蝕은 거의 일어나지 않는다. 그러나 汚染 大氣中에는 SO₃가 含有되어 있으므로 金屬表面에서는 黃酸鹽이 生成되어 Concrete에서 微生物腐蝕이 일어날 수 있다.(그림-11 참조)

8. 微生物腐蝕 防止對策

一般的인 微生物腐蝕 防止對策으로서는

- (1) 化學藥品 添加로 인한 微生物殺菌
- (2) 生物化學反應 進行 抑制
- (3) 金屬材料와 微生物 接觸 차단
- (4) 환경을 억제

等과 같은 防止法이 있으나 微生物의 種類가 許多한 同時에 發生場所가 相異하므로 微生物에 의한 腐蝕을 防止하기 爲하여는 모든 設備 및 環境에 적합한 方法을 選擇하는 同時에 두가지 以上の 防止法을 채택하므로써 微生物에 의한 腐蝕을 最少限으로 輕減토록 하여야 한다.

黃酸鹽還元細菌에 의한 微生物腐蝕 防止法으로서

- 는
- (1) 菌의 細胞膜 活性을 阻害하는 作用을 하는 界面活性劑의 添加
 - (2) 酵素作用을 防害하는 界面活性劑 添加
 - (3) 電子 Carrier인 Cytochrome C₃을 不活性化한다.
 - (4) 菌 發育에 必須의 元素인 "P"化合物 除去
 - (5) APS 生成防止
- 등과 같은 方法이 있으나 大體的으로 가장 큰 效果가 있는 것은 APS의 生成을 防止하는 것이라 하겠다.

9. 끝 맺 음

微生物腐蝕이란 題下에 主로 黃酸鹽還元細菌을 對象으로 腐蝕에 對하여 서술하였으므로, 腐蝕現象과 基本的인 內容을 조금이나마 理解하리라 믿는 바이다.

Microbial Corrosion은 金屬腐蝕學과 微生物學·'이 겹친것으로 境界領域을 區分한 다는것은 極히 어려운 것이므로 各者 能力과 努力으로서 金屬과 生物의, 相互作用을 精確히 把握하여 적절한 防止 對策을 強究하여야 할 것으로 生覺한다.

끝으로 필자 나름대로 여러가지 문헌과 참고자료를 中心으로 서술한것인바 現場 實務者들에게 조금이나마 도움이 되기를 바란다.

10. 인용문헌

1. 佐佐木外：防食技術, **26**, 77(1977), **26**, 125(1977)
26, 229(1977), **27**, 37(1978)
2. 下平三郎：防食技術 **25**, 627(1976), **22**, 2(1973)
3. 下平三郎：日本金屬學會會報 **9**, 135(1970)
4. J. D. A. Miller：Microbial Aspects of Metallurgy (1971)
5. 尾崎敏節：鐵と鋼 No. 8, 1032(1985)
6. 小玉後明：防食技術 **26**, 641 (1977)
7. 藤井哲雄：防食技術 **31**, 637(1982)
8. 井上眞由美：輕金屬 **22**, 529(1972)
9. 石川雄一：防食技術 **29**, 502(1980)
10. 藤井哲雄：防鏽管理 **27**, 502(1980)
11. W. Strumm：J. AWW. A **48**, 300(1956)
12. R. V. Skold：Corrosion **13**, 139(1957)
13. R. A. King：Corrosion **8**, 137(1973)
14. 管野照造：防鏽管理 **10**, 9(1988)
15. 木幸正夫：日本水產學會誌 **21**, 41 (1955)
16. 土壤微生物學會：土と微生物(1966)
17. H. H. Uhling：Corrosion Handlook p472(1953)
18. 腹部：用水と廢水 **3**, 741(1961)
19. 管野：用水と廢水 **3**, 734(1961)
20. L. L. Shreir：Corrosion **19**, (I) p2：52(1963)
21. K. Doig et. al：Corrosion **7**, 212(1951)
22. W. C. Koger.：Corrosion. **12**, 507t(1956)
23. J. H. Rigdon et. al：Corrosion **14**, 206t(1958)
24. 木村澄子 外：防鏽管理, **10**, 2(1981)
25. 佐佐木英次：防食技術 **34**, 427(1985)
26. 木村澄子：防鏽管理 **4**, 17 (1984)
27. 木村澄子外：防鏽管理 Vol. 25 No. 2(1981)
28. 豊田環吉：防鏽管理 **22**, 9(1978)
29. 八正正一：用水と廢水 **3**, (11) 896 (1961)
30. 島田春夫：防食技術 **4**, 10 (1969)
31. 上 同：化學工業 **10**, 93(1970)
32. 岡田秀引：鐵と鋼 **5**, 76 (1974)
33. 上 同：鐵と鋼 **4**, S162(1974)