

지하 매설 구조물의 부식과 방식 II. 미생물에 의한 부식

이 선엽 · 전 경수 · 고영태
경기도 안산시 일동 277-1, 한국가스공사/연구개발원

Corrosion and Protection of Underground Structures II. Microbiologically Influenced Corrosion (MIC)

SeonYeob Li, KyungSoo Jeon, YoungTai Kho
Korea Gas Corporation/R&D Center

277-1 Il-Dong Ansan Kyunggi-do, 425-150, Korea

1. 서론

미생물부식(MIC ; Microbiologically Influenced Corrosion, 이하 MIC)이란 부식환경에 노출된 금속재료가 환경중에 서식하는 미생물에 의한 신진대사 활동(metabolic activity of microorganism)의 직접·간접적인 영향으로 부식이 가속화되는 현상이다.^{1,2)} 각종 문헌에서 MIC는 microbial corrosion, biodeterioration, biocorrosion과 같은 의미를 가진다. 미생물은 거의 모든 자연환경중에서 서식하기 때문에 금속재료는 노출되는 모든 환경에서 미생물의 영향을 받을 가능성이 있다. 실제로 MIC가 발생된 것으로 보고된 환경은 발전소,³⁾ 정유/화학산업체,^{4,5)} 상수도관,⁶⁾ 해양구조물,⁷⁾ 지중매설 구조물⁸⁾ 등 매우 다양하다.

MIC로 인한 가장 큰 문제점은 이 부식현상이 균일부식(uniform corrosion)이 아니라 거의 대부분 국부부식(localized corrosion)을 유발시키기 때문에 일단 발생하기 시작하면 매우 빠른 속도로 진행되어 구조물의 성능을 저하시킨다는

것이다. 미국 석유산업계의 1959년 통계에 따르면 유정(油井, oil well)에서 발생하는 부식현상의 약 77%정도는 세균(bacteria)이 원인이라고 보고되고 있다.⁹⁾ 또한, 매설구조물의 부식에 대한 1964년 영국의 통계에 따르면 적어도 50% 정도는 세균활동으로 인한 것으로 보고되었다.⁹⁾

현재 전세계적으로 MIC에 대한 사례는 계속적으로 보고되고 있고, 이에 대한 연구도 매우 활발히 진행중이다. 또한, 각종 산업현장에서 여러가지 감시진단기법 및 MIC방지대책이 활용, 개선되고 있다. 국내의 경우는 미생물에 의한 부식이라는 개념 자체가 아직 인식되지 못한 실정이고, 이에 대한 연구도 태동단계라고 할 수 있다. MIC은 '가속화된 국부부식' 현상이므로 매우 심각한 위험성을 내포하고 있다. 따라서, 이 현상에 대한 철저한 이해와 연구가 필요한 시점이다. 이 글에서는 이러한 매설구조물의 미생물부식과 관련하여 지금까지 발간된 각종 기술자료들을 조사, 정리하였다.

2. MIC의 개요

미생물부식은 전술한 것처럼 환경중에 존재하는 미생물의 활동성과 밀접한 관련이 있다. 기공도(porosity)가 낮고, 수분함량이 큰 점토(clay)와 같은 혐기성 환경에서 서식하는 황산염환원세균(SRB; Sulfate Reducing Bacteria)에 의한 부식은 잘 알려져 있다.¹⁰⁾ 또한, 산소가 풍부한 호기성환경에서도 MIC는 발생가능하다. 호기성환경에서 미생물부식은 미생물의 활동으로 인해서 생성된 부식성이 강한 신진대사생성물(metabolite, 예를 들어 산생성)에 의해서 유발되거나, 철산화세균(IOB; Iron Oxidizing Bacteria)과 같이 철을 철산화물/철수산화물로 산화시키는 작용, 또는, 이러한 석출물이나 biofilm의 형성에 의한 통기차전지(differential aeration cell) 형성의 결과 등에 의해서 발생한다.

따라서, 미생물은 전기화학반응의 양극반응 및 음극반응에 영향을 미치고, 부식성 환경을 제공하는 역할을 한다.

2.1 MIC와 관계된 미생물

Table 1에 MIC와 연관된 미생물의 일반적인 특성을 나타내었다.¹⁰⁾ MIC와 연관된 미생물은 여러 종류가 있으나, 그 중에서도 세균의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 세균은 서식에 필요한 산소조건에 따라 호기성세균(aerobe)과 혐기성세균(anaerobe)으로 나눌 수 있다. 그러나, 부식과 연관된 측면에서는 미생물의 신진대사 특성을 고려하여 다음과 같이 구분하는 것이 일반적이다.¹⁰⁾

- 황산염환원세균 (SRB; Sulfate Reducing Bacteria)
- 철산화세균(IOB; Iron Oxidizing Bacteria)
- 황산화세균(SOB; Sulfur Oxidizing Bacteria)

Table 2에 신진대사특성에 따라 분류한 각 세

Table 1. General characteristics of microorganisms associated with MIC¹⁰⁾

- 크기가 수 μm 단위로 매우 작다.
- 대부분의 환경에 존재한다.
- 환경조건에 따라서 금속표면에 흡착할 수 있다.
- 넓은 범위의 온도, pH, 산소농도하에서 서식가능하다.
- mixed colony의 형태로 서식한다. 따라서 혼자서는 성장할 수 없는 많은 미생물의 성장에 적합한 환경을 제공하는 microbial consortium을 형성한다.
- 증식속도가 매우 빠르다.
- 많은 화학약품에 대한 내성을 가진다.
- 여러 종류의 유기산 및 무기산을 생성할 수 있다.
- 세포외부에 접성이 강한 extracellular polymer (EPS, 또는, exopolymer)라고 부르는 막을 형성하여 영양분을 포집하며, 틈부식, 통기차전지 부식을 유발시킨다.
- 금속 또는 금속이온을 산화/환원시킬 수 있다.

Table 2. Action of bacteria implicated in soil corrosion¹¹⁾

Species	황산염환원세균 (SRB; Sulfate Reducing Bacteria)	황산화세균 (SOB; Sulfur Oxidizing Bacteria)	철산화세균 (IOB; Iron Oxidizing Bacteria)
	Anaerobic	Aerobic	
Oxygen requirement			
Nutrients	SO ₄ ²⁻ , Lactate, Acetate, etc.	S, FeS	Fe ²⁺ , Mn ²⁺
Action	Reduce SO ₄ ²⁻ to S ²⁻	Oxidize S or S ²⁻ to form H ₂ SO ₄	Oxidize Fe ²⁺ to Fe ³⁺ Promote Tuberculation
Products	FeS, H ₂ S	H ₂ SO ₄	Fe ₃ O ₄ FeOOH

균의 특성을 정리하여 나타내었다.¹¹⁾

2.2 미생물의 신진대사

미생물이 부식에 영향을 미치는 가장 큰 원인은 성장을 위해서 신진대사를 하기 때문이다. 즉, 미생물은 성장을 위해서 외부로부터 에너지와 세포물질로 변환할 수 있는 유기물(탄소원; carbon source)을 흡수해야 한다. 다시 말하면

에너지원(energy source)과 탄소원을 흡수, 세포물질로 변환하는 과정에서 금속에 부식성환경을 제공하게 된다. Fig. 1에 SRB의 경우 탄소원을 흡수하는 과정을 모식적으로 나타내었다.¹²⁾

SRB는 외부탄소원인 유기물(lactate, acetate 등)로부터 세포물질을 생성하는 종속영양세균(heterotrophic bacteria)이다. 이 과정은 환원상태의 유기물을 산화시킴으로써 이루어진다. 이때 필요한 에너지는 환경중에 존재하는 에너지를 환원시키는 과정(호흡, respiration)에서 얻는다. 호기성세균의 경우에는 산소를 에너지원으로 사용하고, 일부 세균은 세포내의 세포물질의 산화환원반응으로부터 에너지를 얻지만(발효, fermentation), 혐기성세균인 SRB는 Fig. 1에서처럼 무기물인 SO_4^{2-} 를 에너지원으로서 사용, S^{2-} 로 환원시키는 과정에서 유기물의 산화반응에 필요한 에너지를 얻는다(혐기성 호흡, anaerobic respiration). 이 에너지는 세포내에 존재하는 전자전달체(electron transport carrier)가 산화된 형태(ATP)로 저장되며, 이 전자전달체가 다시 환원되는 과정에서 방출되는 에너지가 유기물의 산화에 사용된다. 이 때 SRB가 가지고 있는 hydrogenase라는 효소(enzyme)가 촉매작용을 해서 수소를 산화시킴으로써 전자전달체의 환원을 촉진시킨다. 이 과정에서 부식성이 강한 sulfide, 또는 H_2S 가 생성되어 금속, 특히 철강재료의 부식을 가속화한다.

2.3 Biofilm의 형성 및 부식

2.3.1 Biofilm의 형성

부식에 미치는 미생물의 가장 큰 역할중의 또 하나는 금속표면에 흡착하여 신진대사활동을 통해 금속/전해질 계면의 특성을 변화시킴으로써 전기화학적 과정(electrochemical process)을 변화시키는 작용이다. 이와 같은 현상은 미생물이 단순히 금속표면에 흡착하기만 해도 나타날 수

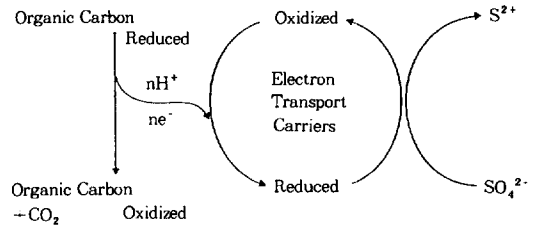


Fig. 1. Organic carbon as an electron donor for the microbiological reduction of sulfate.¹²⁾

있는 현상이다.¹²⁾

일반적으로 자연환경에서 대부분의 미생물은 부유상태(planktonic state)보다는 고정상태(sessile state, 즉, 흡착된 상태)로 존재한다. 이러한 현상은 영양분이 적은 환경에서 보편적인 현상이다. 즉, 표면전하를 띤 유기물들이 금속표면에 흡착하는 경향이 크기 때문에 미생물들도 흡착된 상태를 선호한다.¹³⁾ 또한, 금속의 부식생성물도 유기물을 흡착시키는 경향이 금속보다 크다고 알려져 있다.⁹⁾ 이 흡착미생물들은 주성분이 polysaccharide이고 점성이 큰 extracellular polymer(EPS, 또는 exopolymer)를 생성함으로써 이른바 biofilm을 형성하게 된다. Exopolymer는 세포와 세포를 결합시키는 역할과 동시에 외부의 자극적인 환경으로부터 세포들을 보호하는 역할을 한다. 이 biofilm은 내부의 수분을 유지시키고, 영양분을 축적하면서 polymer matrix를 형성한다. 실제로 biofilm의 성분분석을 해보면 미생물이 차지하는 비율은 약 10%정도이고, 나머지는 exopolymer이다.¹⁴⁾ 이렇게 exopolymer에 의해 보호되는 미생물들은 매우 안전한 상태로 존재한다. 화학공장의 순환냉각수시스템에 형성된 biofilm내에서 서식하는 미생물은 살균제에 대해서도 매우 강한 내성을 가지는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 일단 biofilm이 형성되면 다른 종의 세균들도 환경조건에 따라서 흡착하게 된다. 이로 인해서 microbial community(또는, microbial consortium)가 형성된다.

특히, 토양환경의 경우 매설구조물 부근의 전해질의 유속이 water table주변이 아니라면 화학

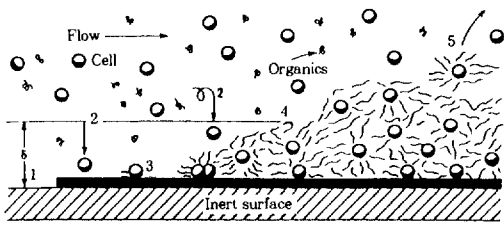


Fig. 2. Steps in biofilm formation. Formation is initiated when small organic molecules become attached to an inert surface (1) and microbiological cells are adsorbed onto the resulting layer (2). The cells secrete hairlike exopolymers to feed on organic matter (3), adding to the coating (4). Flowing water detaches some of the formation (5), producing an equilibrium layer δ .¹⁰⁾

공장의 산업설비의 경우와 비교하여 상대적으로 느리기 때문에 일단 형성된 biofilm이 쉽게 안정화되고 확대되리라 생각된다. Fig. 2에 biofilm형성과정의 모식도를 나타내었다.¹⁰⁾

2.3.2 Biofilm의 역할

이와 같은 과정을 통해서 형성된 biofilm이 금속부식에 미치는 일반적인 역할은 Table 3와 같이 정리할 수 있다. 이러한 영향 중에서도 가장 중요한 인자는 통기차전지(differential aeration cell)의 형성으로 인한 국부부식유발이라고 할 수 있다.

2.3.3 Biofilm과 국부부식

금속표면에 biofilm이 존재할 때 우선적으로 생각할 수 있는 현상은 biofilm내부의 전해질 조성, 산소농도 등이 일반 전해질(즉, 토양)과 다른 환경을 제공한다는 점이다. Biofilm내에서 부식이 진행되기 위해서는 음극반응물질이 존재해야 한다. 일반적인 토양의 중성·약알칼리성 조건에서 음극반응물질은 용존산소이다. 이러한 용존산소의 환원반응은 잘 알려진 것처럼 율속 단계가 산소의 확산과정이다. 만일 biofilm내에 서식하는 호기성 세균의 산소 소모속도가 산소

Table 3. The effects of biofilm on the corrosion of metals¹⁰⁾

물리적 효과	<ul style="list-style-type: none"> ● 확산장벽(diffusion barrier) ● 표면의 난류, 유동 감소 ● 열전달효율 감소
화학적 효과	<ul style="list-style-type: none"> ● 양극반응(anodic reaction) <ul style="list-style-type: none"> · 용출금속이온과의 chelation/결합을 통한 양극분극 억제 ● 음극반응(cathodic reaction) <ul style="list-style-type: none"> · 음극반응물질 변화 · 음극반응물질 제공 ● 보호피막의 용출 ● 선택적인 이온투과 ● pH 변화

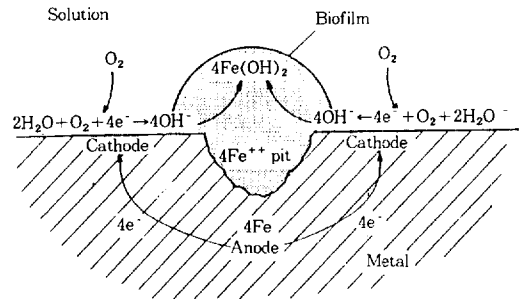


Fig. 3. Oxygen concentration cell under tubercle.¹⁰⁾

가 금속/biofilm계면으로 확산하는 속도보다 빠르다면 biofilm내부의 산소는 고갈된다. 따라서, biofilm외부와 통기차전지를 형성하게 되고, 이로 인해서 부식은 biofilm내부에 집중되는 국부부식현상이 발생한다(Fig. 3).

두번째로는 혐기성 세균에 의한 부식기구를 들 수 있다. 일단 biofilm내부의 산소가 고갈된다면 혐기성 세균의 활동에 적합한 상황이 된다. Fig. 4는 Charaklis등이 microelectrode를 사용하여 biofilm두께방향의 산소농도 변화양상을 측정한 결과이다.¹⁵⁾ Biofilm존재로 인한 산소농도 구배가 명확하게 나타나고 있다. Biofilm/금속계면의 산소농도가 거의 0에 가까우므로 혐기성세균의 서식에 적합한 환경이다.

만일 토양중에 널리 분포하는 SRB가 biofilm을 형성하는 호기성세균과 microbial community

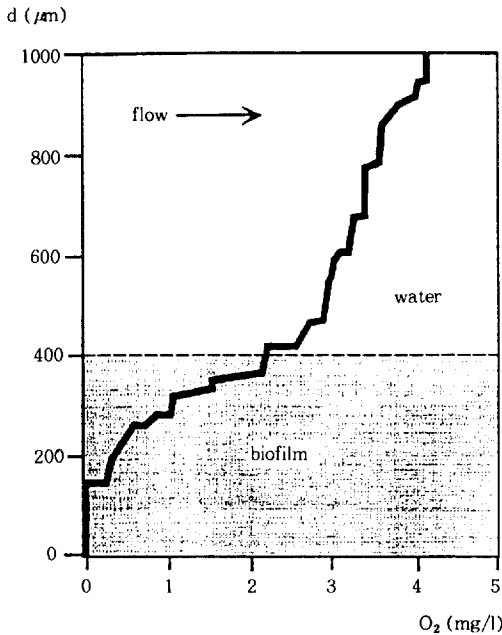


Fig. 4. Oxygen concentration profile in a biofilm as measured with a microelectrode.¹⁵⁾

를 형성하고 있다면 biofilm내부는 SRB에 의한 혐기성 부식(anaerobic corrosion)이 일어나기에 적합한 환경이 된다. 또한, 일단 SRB에 의해서 FeS가 형성되면, 다음 절에서 언급할 cathodic depolarization에 의해서 galvanic corrosion현상도 발생한다. 따라서, 호기성세균이 산소를 소모하면, 내부에 존재하는 혐기성 SRB의 활동성이 증가하여 통기차전지 부식외에도 미생물에 의한 혐기성 부식이 중첩되어 국부부식은 가속화된다.

지금까지 보고된 대부분의 MIC가 국부부식의 양상을 띠는 것은 이와 같이 biofilm의 존재가 큰 원인을 차지한다.¹²⁾ 따라서, MIC란 금속표면에 형성된 biofilm으로 인해서 biofilm과 접촉하고 있는 금속표면/전해질 계면의 성질이 주변 계면과 다른 성질을 가지게 되어 국부적으로 부식이 집중되는 현상이라고 할 수 있다.

3. MIC의 mechanism

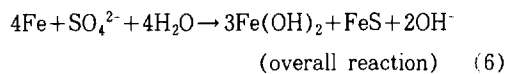
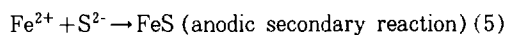
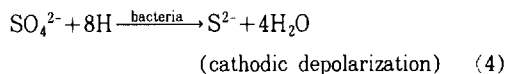
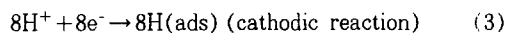
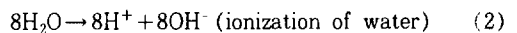
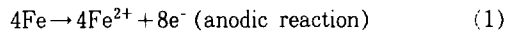
전술한 것처럼 미생물의 생태학적 특성(biofilm 형성) 및 신진대사가 원인이 되어 MIC가 발생하게 된다. 이로 인해 부식의 원인이 되는 2차적인 현상들은 아래와 같이 구분할 수가 있다.

3.1 농도차전지 형성

표면에 형성된 biofilm내외의 산소농도차이로 인한 통기차전지가 형성되어 국부부식은 가속화된다. 이 현상은 매설배관에서 흔히 관찰되는 지하수대(water table) 및 인입부에서의 통기차전지 형성에 의한 부식과 같은 기구이다.

3.2 Cathodic depolarization

세균이 영양분을 흡수할 때에는 반드시 신진대사과정에서 생성되는 전자를 소모하기 위한 환원반응이 수반되어야 한다.¹²⁾ 호기성 미생물의 경우 이 최종전자수여체(terminal electron acceptor)는 산소이다. 환원반응에 의해서 산소는 물로 환원된다. 혐기성환경에서 대표적인 혐기성 세균인 SRB는 산소대신에 SO₄²⁻를 최종전자수여체로 사용하여 S²⁻를 생성한다. Von Wolzogen Kuhr등이 제안한 SRB에 의한 전기화학반응 기구는 다음과 같다.⁸⁾



이 기구에 따르면 SRB가 가지고 있는 효소인 hydrogenase의 촉매작용으로 음극반응에 의해 생성되어 음극표면에 흡착, 축적되므로써

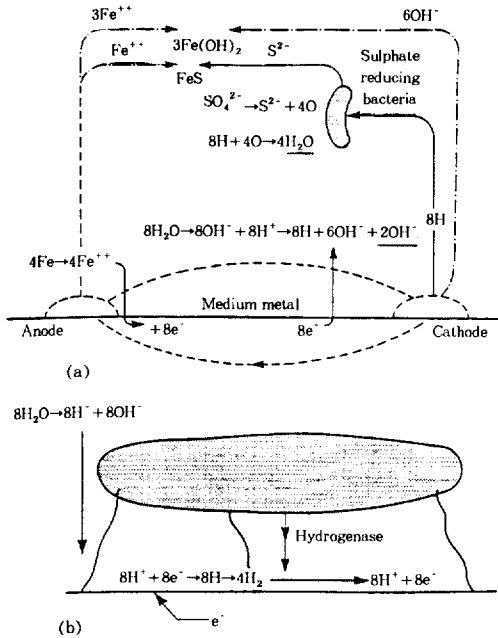
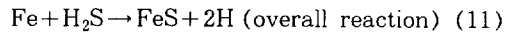
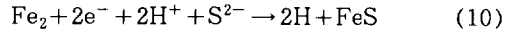
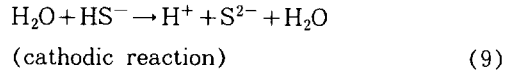
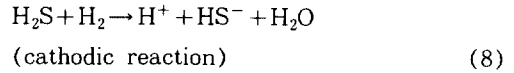
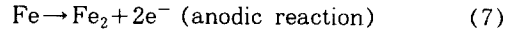


Fig. 5. Influence of SRB on corrosion of iron, (a) Influence of SRB on corrosion of iron, (b) Cathodic depolarization of surface due to utilization of hydrogen by hydrogenase producing microorganisms.

수소발생 과전압을 높이는 원인이 되는 수소원자가 제거되는 (4)반응이 촉진되고, 이로 인해서 전체적인 음극과전압이 감소하여 결과적으로 철이 용출하는 (1)반응, 즉 부식반응을 가속화시킨다(음극탈분극 이론, CDT; Cathodic Depolarization Theory). Fig. 5에 CDT의 모식도를 나타내었다.¹⁰⁾

그러나, 중성의 혐기성분위기에서 수소이온 농도는 매우 적기 때문에 (3)과 같은 반응이 계속적으로 일어나는 것이 어려울 뿐만 아니라, hydrogenase를 가지고 있지 않은 hydrogenase-negative SRB에 의해서도 부식은 가속화된다는 보고가 있으면서 이 이론이 SRB부식을 완벽하게 설명하지는 못하고 있다.¹⁶⁾ 따라서, H₂S 및 HS⁻가 음극반응물질로 작용하는 다음과 같은 또 다른 환원반응도 제안되었다.¹⁷⁾

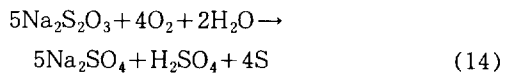


또한, 이 반응에 의해서 형성된 FeS표면에서 수소발생 과전압이 낮기 때문에 FeS자체가 음극소극제(cathodic depolarizer)로서 작용하여 부식속도가 증가한다는 결과도 보고되고 있다.¹⁴⁾

결론적으로 SRB의 활동에 의한 수소환원반응의 과전압감소, 부식성이 강한 H₂S의 생성 및 부식생성물인 FeS에 의한 수소과전압 감소 효과로 인해서 부식속도는 증가하게 된다. Fig. 6에 고전적인 CDT이론과 대체기구의 모식도를 비교하여 나타내었다.¹⁰⁾

3.3 산(acid) 생성

대부분의 세균은 유기물의 발효과정에서 유기산을 생성한다. 생성되는 유기산의 종류 및 양은 미생물의 종류 및 이용가능한 영양분의 종류에 따라 결정된다.¹⁸⁾ 이와 같은 산성 신진대사 생성물이 biofilm내에 축적되는 경우 국부부식은 더욱 심각해진다. 가장 대표적인 예로는 SOB의 한 종류인 *Thiobacillus thiooxidans*에 의해 황산이 생성되는 경우를 들 수 있다.¹⁰⁾



토양에서 발생하는 MIC의 원인으로서는 SOB가 자주 보고되고 있다.¹⁹⁾ 이 세균은 (12)~(14)식과 같이 황산을 형성한다. 심한 경우

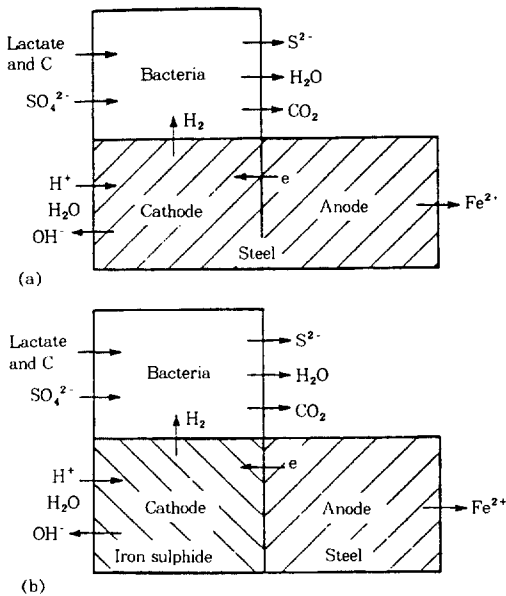


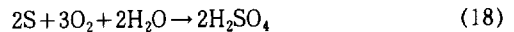
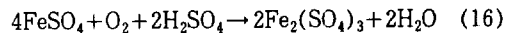
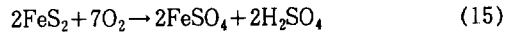
Fig. 6. Schematic representation of the classical mechanism (top) and alternative mechanism (bottom) of microbial corrosion by SRB.¹⁰⁾

국부적인 pH가 0.5이하로 감소되는 것으로 알려져 있다. 이렇게 생성된 황산은 심한 산부식(acid corrosion) 및 경우에 따라서는 피복재의 파손을 유발시킨다.¹⁰⁾

이와 같이 유기산이나 무기산을 생성하여 금속부식을 가속화시키는 세균들을 산생성세균(APB; Acid Producing Bacteria)이라 하여 따로 분류하기도 한다.

3.4 금속의 석출

이 종류에 속하는 대표적인 세균은 철산화세균(IOB)인 *Gallionella*, *Crenothrix*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix* 등이 있다. 이들은 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시키거나 Mn²⁺를 Mn³⁺로 산화시킴으로써 생존에 필요한 에너지를 얻는다. 또한, 황산화세균의 한 종류로서 주로 광산부근에서 많이 발견되는 *Thiobacillus ferrooxidans*는 식 (15)~(18)처럼 황/황화합물을 산화시켜 황산을 형성할 뿐만 아니라 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킨다.⁹⁾



이 결과로 부식이 발생한 금속표면에 세균과 부식생성물이 혼합된 치밀한 피막을 형성하여 통기차진지를 형성시킨다. 해수, 또는 매립지와 같이 Cl⁻농도가 높은 환경에서는 Cl가 내부로 침입하여 부식성이 강한 FeCl₃를 석출시킨다. 또한, 전술한 것처럼 석출물 내부에서 SRB와 같은 혐기성세균에 의한 부식도 증첩되어 심한 공식이 발생하게 된다.

3.5 수소생성⁹⁾

미생물에 의한 수소취화(hydrogen embrittlement)발생도 제안되고 있다. 수소취화에 기여하는 미생물의 역할은 다음과 같다.

- 발효과정중에 수소분자를 발생시킨다. 이 수소분자는 수소원자로 분해되어 금속내부로 침입할 수 있다.
- 미생물의 신진대사에 의해 발생한 산(acid)이 음극반응물질로 작용하여 환원된 수소이온이 침입가능하다.
- H₂S를 형성시키고, 이 H₂S는 금속표면에 흡착된 수소원자의 재결합을 억제시키는 역할을 한다.
- 금속산화피막의 안정성을 떨어뜨린다.

3.6 부식억제제 성능 저하

부식억제제로 많이 사용되는 amine이나 nitrite계통은 미생물에 의해서 열화될 수 있다. 이로 인해서 부식억제제의 성능은 저하되고 미생물의 활동 및 증식은 활발해진다. 또한, 표면에 형성된 biofilm은 환경중의 부식억제제와 금속표면 사이에서 확산장벽(diffusion barrier)의 역할을 할 수 있다.⁹⁾

일반적으로 부식억제제는 수처리용으로 많이 사용된다. 수처리시에는 부식억제제(corrosion inhibitor), 스케일억제제(scale inhibitor) 및 살균제(biocide) 등을 종합적으로 고려해서 시행해야 한다. 우리나라의 경우 부식 및 스케일억제제에 대한 관심은 많으나, 미생물에 대한 관심은 상대적으로 적어서 냉각계통이나 보일러 부식의 많은 비율이 MIC에 의한 것으로 추정되고 있다. 부식환경에 존재하는 미생물은 위와 같은 원인으로 부식억제제의 성능을 열화시킬 수도 있으므로 주의해야 한다.

또한, 살균제로 많이 사용되는 Cl_2 , $NaOCl$, $NaBr$ 등도 부식억제제나 스케일 억제제와 반응하여 이들의 성능을 저하시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 예를 들어서 $NaOCl$ 이 스케일 억제제인 AMP와 같이 첨가된 경우에는 인산칼륨염을 형성하게 되고, $NaBr$ 등은 HEDP의 성능을 저하시킨다.

4. 지하에 매설된 철강재료의 MIC

4.1 매설된 철강재료의 부식 및 방식

토양중에 매설된 각종 철강재료 배관, 철구조물 등은 자발적으로 부식이 발생하게 된다. 일반적으로 토양부식정도는 토양의 종류 및 물리화학적 특성, 즉, 통기성, 비저항, 조밀도, pH 등의 많은 인자에 따라 크게 다르지만 특별히 부식성이 심한 토양이 아니라면 부식정도는 낮은 수준이다. 이는 부식으로 인해 발생한 부식 생성물인 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 Ca , Mg 등의 탄산염이 금속표면에 석출하여 토양환경에 대한 장벽으로서 작용하기 때문이다.

그러나, 이러한 피막들이 치밀하고 균일한 구조를 가진 것은 아니기 때문에 공식(pitting corrosion)이 발생하기 쉽고, 심한 경우에는 구조물을 관통하여 hole을 형성하기도 한다. 따라서, 매설 철강 구조물 및 배관은 대개 음극방식(cathodic protection)이나 보호피복, 또

는 두 방법을 병행한 상태로 방식을 한다. 이와 같은 방식법, 특히 두가지를 병행한 방법에 의해서 구조물의 수명은 20년 이상, 방식법이 우수한 경우에는 반영구적일 정도로 증가할 수 있다. 그러나, 외부로부터 유입되는 전류에 의한 전식(stray current corrosion)현상이 문제가 되기도 한다.

4.2 토양MIC⁹⁾

그럼에도 불구하고 매설배관에서 MIC현상, 특히 혐기성 환경하에서 SRB에 의한 MIC발생사례가 많이 보고되고 있다. 이러한 경우의 부식형태는 대체적으로 표면에 국부적으로 부식생성물 및 탄산염계 석출물층이 두껍게 덮여 있고, 그 하부에서 심한 공식(pitting)이 발생한 것이다. 대개 기계적인 손상, 시공불량 등으로 피복층이 벗겨지거나 박리가 일어난 피복층과 기지 금속 사이의 틈(crevice)에서 MIC가 주로 발견된다. Fig. 7의 (a)~(c)는 토양MIC가 발생한 배관의 사진으로 매설강관을 굴착후 표면석출물층을 제거한 후 표면형상을 관찰한 것이다.²¹⁾ 국부적인 공식이 발생하였고, 심한 경우 배관두께 방향으로 hole이 형성되었다.

(a), (b)의 경우는 역청질 피복관(a: 강관, b: 주철관)을 매설한 후 되메우기 작업시 흙은 다지는 과정에서 자갈성분에 의한 피복층 손상이 일어난 결과이다. 이와 같은 경우의 해결책은 주변에 균일한 모래를 backfill재로 사용해야 하고, 되메우기를 할 때 과도한 압력으로 흙을 다지지 않아야 한다. (c)는 강관표면에 테이프 피복을 한 후 매설했으나, 시공불량으로 인한 피복층 박리가 원인이 되어 수분의 침입이 가능했고, 각종 석출물 및 부식생성물의 존재로 인해 혐기성분위기가 형성되어 부식이 발생한 경우이다. 분석 결과 부식생성물 성분중에 sulfide가 검출되었으며 미생물분석 결과 SRB의 존재도 확인되었다.

이 외에도 유기물이 많은 토양에서 에너지원

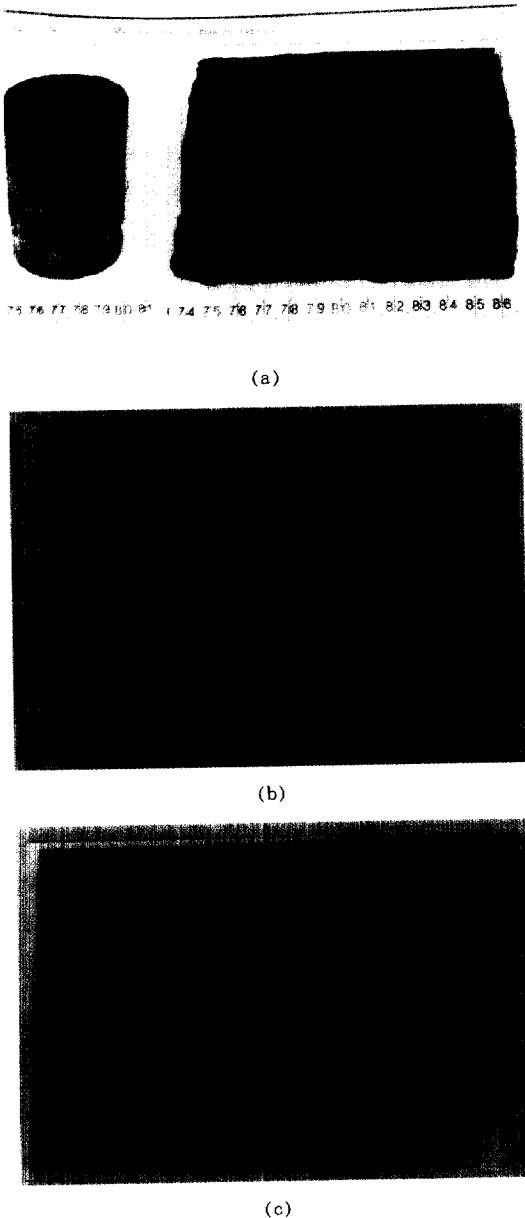


Fig. 7. Case histories of MIC in soil environments, (a) bitumen-coated steel (fireextinguishing pipeline), (b) bitumen-coated nodular cast iron (gas distribution pipeline), (c) tape-wrapped carbon steel (gas supply pipeline).²¹⁾

으로 산소를 사용하는 호기성세균들이 유기물 분해과정에서 산소를 다 소비하게 되므로 혐기

성 환경이 형성될 수도 있다. 또한, SRB에 의해 생성된 H₂S가 호기성 토양층에 서식하는 SOB의 한 종류인 *Thiobacilli thiooxidans*에 의해 황산으로 산화되어 22년간 매설된 역청 질피복 가스관, 주철수도관, 강제 볼트가 심하게 부식된 사례가 보고되었다.⁹⁾

또한, 토양층에 서식하는 버섯, 효모와 같은 균류(fungi)는 유기피복층에 손상을 입힐 수 있다고 알려져 있다. Neoprene, 아스팔트계, 석면계, 역청질계는 MIC에 취약한 것으로 보고되고 있다. 피복층 자체가 모두 탄소원의 역할을 하는 것이 아니라 피복재에 포함된 도료 성분, 가소제, 점착층 등이 탄소원으로 작용한다. PE 및 PVC계는 내식성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, 일반적으로 SRB는 PE나 PVC와 같은 물질을 탄소원으로는 사용하지 않지만, 대신에 SRB의 신진대사에 의해 생성된 H₂S가 피복층내로 침투하여 코팅층의 점진적인 열화를 유발시킬 수 있다는 보고도 있다.

5. MIC여부 판별 및 평가

MIC는 ‘가속화된 국부부식’이다. 따라서, 일반적인 국부부식과 부식형태가 비슷해서 구분하기가 힘들다. 따라서, 정확한 분석을 통해서 무기부식(inorganic corrosion)인지 MIC인지 여부를 판단하는 것이 적절한 대책 마련을 통한 각종 설비의 안전성 확보를 위해서 반드시 필요한 과정이다. 평가방법은 다음과 같은 여러가지 방법이 있다. 되도록이면 가능한 모든 정보를 조사하고 평가하는 것이 바람직하다.

5.1 토양환경조사

매설환경의 전반적인 부식성을 판단하기 위한 자료로서 토양시료를 분석한다.

● 화학분석

- pH
- sulfide존재여부(SRB에 의한 부식)

- 양이온 및 음이온 분석
- 산화환원전위(redox potential)
- 유기탄소함량 분석 등
- 미생물분석
 - 미생물종류
 - 미생물 개체수 분석
 - 생화학분석(가능한 경우)
- 토양비저항
- 수분함량
- 토양의 종류(점토, 모래 등)

이 경우 미생물분석 결과 미생물의 개체수가 주위보다 많다고 반드시 MIC정도가 심한 것은 아니지만 곧 MIC가 일어날 수 있는 가능성이 매우 크다고 말할 수 있다.¹²⁾

5.2 부식생성물 분석

부식부위에 존재하는 부식생성물은 중요한 정보를 제공할 수 있다. 예를 들어 부식생성물의 원소분석을 통해서 여러 미생물에 의한 MIC 여부를 판별할 수 있다. 가장 대표적인 예로 부식생성물내에서 sulfide성분이 검출되었다면 이는 SRB에 의한 MIC의 간접적인 증거라고 할 수 있다. 또한, 전술한 것처럼 많은 미생물들이 유기산(organic acid), 특히 지방산(fatty acid)을 형성한다. 따라서, 부식생성물을 분석하여 지방산이 검출된다면 MIC의 증거로 활용할 수 있다.²²⁾ 그러나, 이와 같은 sulfide 및 유기산은 반응성이 강하므로 공기중에 노출되면 심한 경우 1시간 이내에 변질되어 분석이 불가능하다. 따라서, 현장에서 직접 분석하거나 아니면 불활성기체를 채운 시료병에 담아서 실험실로 옮긴 후 분석해야 한다.²²⁾

또한, 부식생성물내에 존재하는 미생물분석을 통해서 주위 토양보다 많은 미생물이 검출된다면 MIC가능성은 크다고 할 수 있다. 미생물분석 방법으로는 일반적인 배양법(culturing method)에 의한 분석, 현미경관찰을 통해서 직접 미생

물 개체수 및 종류를 판별하는 방법, 또한, 전자현미경을 통해서 표면에 존재하는 biofilm의 존재 여부 및 분포형태를 관찰하는 방법 등이 있다. 또한 최근에는 각종 생화학적인 방법에 의해서 오랜 기간 미생물을 배양한 후 개체수를 측정할 필요없이 비교적 짧은 시간내에 미생물 개체수 분석이 가능한 방법들이 많이 제시되고 있다. 이러한 방법들에는 ATP분석, DNA Probe, 지방산분석, 효소분석(예를 들어 SRB의 hydrogenase, reductase) 등이 있다.¹⁾

그러나, 일반 배양법은 분석에 오랜 시간이 필요하고(SRB의 경우 전통적인 배지인 Postgate medium, API medium 등을 사용하는 경우 약 28일 정도가 소요됨), 현미경분석이나 생화학적인 방법은 숙련된 분석경험을 필요로 한다는 단점이 있다.

이 외에도 부식생성물 및 기지금속의 화학적, 금속학적 분석결과도 MIC판정을 위한 중요한 자료로 활용될 수 있다. 그 한 예로서 Fig. 8은 EDX분석결과 SRB의 존재유무에 따라 부식생성물의 원소분석 양상이 달라지는 것을 보여 준다.²³⁾ 또한, EDX의 경우 SEM과 병행하여 분석하면 부식생성물중의 원소분포 및 부식생성물, 또는 biofilm의 공간적인 분포양상, 부위형상 등을 관찰할 수 있는 유용한 방법으로 인식되고 있다.⁹⁾

5.3 Biofilm의 존재여부

MIC를 유발시키는 중요한 원인인 biofilm을 검출한다면 MIC 발생 가능성이 크다고 말할 수 있다. biofilm의 분석법으로는 현장에서 채취한 시편을 고정시킨 후 실험실로 가져와서 현미경으로 관찰하는 방법이 보편적이다. 그러나, 현장에서 간단하게 검출할 수 있는 방법으로는 석출물의 일부를 제거한 후 라이터 등으로 태우는 방법이 있다. 이때 만일 머리카락이 타는 듯한 냄새가 난다면 biofilm이 존재한다는 증거라고 할 수 있다.²⁴⁾

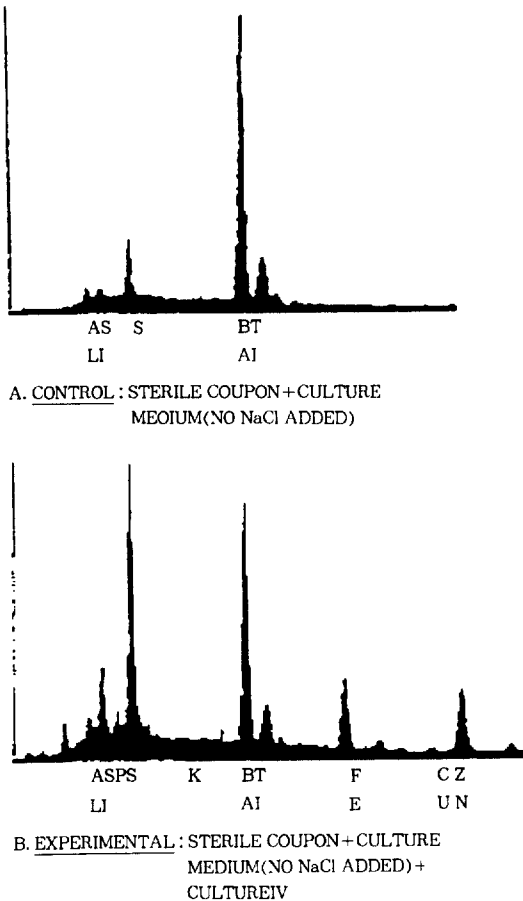


Fig. 8. EDX spectra of zinc+epoxy-coated steel exposed to sterile culture medium(control) and to marine, mixed culture of SRB in growth medium (experimental).²³⁾

6. MIC대책

미생물은 모든 살균되지 않은 환경(non-sterile system)에서 존재한다. 전술한 것처럼 MIC는 biofilm과 연관된 문제이다. 계면현상으로서의 부식은 금속표면 근처 미소환경(microenvironment)의 pH, 산화환원전위, 산소 및 염농도 등에 의존한다. biofilm은 이와 같은 인자들을 국부적으로 변화시킬 수 있다.

일반적으로 미생물만에 의한 경우 부식정도가 크지 않지만, 통상적인 무기부식(inorganic cor-

rosion), 특히 국부부식과 결합된 형태로 나타나므로 검출하기가 쉽지 않다. 그러나, 생각보다 미생물이 부식에 광범위하게 참여한다는 점을 인식해야만 한다.²⁴⁾

만일 MIC가 예상되거나 발생했다는 증거를 찾았다면 적절한 대책을 수립해야만 한다. 많은 부식문제의 경우 MIC를 고려하지 않은 부적절한 대책마련으로 부식문제가 더욱 심각해진 경우가 많다.²⁴⁾ 미생물을 고려하지 않은 대책은 더욱 큰 손실을 유발할 수 있고, 추후 진정한 부식원인이 무엇인지를 평가하는데 장애물로 작용할 수 있다.

수용액환경, 특히, 각종 산업설비에서 발생하는 MIC에 대한 대책으로는 주로 주기적인 물리적 cleaning(예를 들면 pigging)을 통해 금속설비표면에 부착된 biofilm을 제거하는 방법과 살균제를 주기적/간헐적으로 주입하여 멸균(sterilization)시키는 방법이 주로 사용된다. 또한, 주기적인 용액의 화학분석 및 미생물분석, coupon을 이용한 전기화학적 분석 및 시편 표면분석 등을 통해서 부식을 억제, 완화시키고 있다.¹⁰⁾

그러나, 토양환경에서는 이와 같은 biofilm 제거는 불가능하고, 또한 살균제를 사용하는 방법은 환경보호 측면에서 고려할 수 없고, 주기적인 분석도 어려우므로 MIC의 해결책은 한정된 편이다.

6.1 음극방식(cathodic protection)^{9,10)}

가장 유효한 방법으로는 지하매설물에 피복재를 입힌 후 전기방식을 실시하는 방법이다. 전기방식에 의해서 배관주변 토양의 pH는 증가하고, 이로 인해서 열역학적으로 알칼리부식의 가능성이 증가하지만, Ca 및 Mg화합물의 용해도를 감소시켜서 스케일의 석출을 조장한다. 이러한 스케일이 존재하면 농도과전압이 커지므로 부식속도는 감소한다. 또한, 4~9.5정도의 pH에서 서식하는 것으로 알려진 SRB의 활동성도 저하되어 MIC가능성도 낮아지는 것으로 보고된다.⁹⁾ 하

지만, 과방식을 실시하면 음극에서 발생하는 수소가 금속주변환경에 서식하는 hydrogenase를 가지고 있는 SRB의 성장을 촉진시키는 역할을 할 수도 있다. 많은 연구결과에 따르면 MIC가 일어나지 않는 환경에 적용되는 전기방식기준(포화황산동전극기준 -850mV)은 MIC를 막는데 불충분하며 적어도 -950mV 이하로 유지시켜야 미생물부식을 억제할 수 있다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나, 피방식구조물 주변의 각종 환경, 영양분의 분포 등에 따라서 서식하는 미생물의 종류 및 성장특성도 다양하므로 일관적으로 일정한 기준을 적용시키는 것은 부적합한 것으로 판단되며 많은 실험실/현장 실험 등을 통해서 각각의 환경에 맞는 적절한 방식기준을 수립해야 할 것이다.

6.2 Backfill재 개선²²⁾

토양중에 배관을 매설할 경우에는 잘 알려진 것처럼 배관주위에 입자가 곱고, 균일한 입자크기분포를 가진 모래를 채워서 기계적인 안정성 및 부식학적인 관점에서 균일한 환경분포로 인한 부식감소 등을 도모한다. MIC에 대한 대책의 하나로 이 backfill재에 CaCO_3 와 같은 알칼리성의 무기질을 첨가하여 배관주변의 pH를 증가시킴으로써 미생물의 서식에 부적절한 환경을 제공하는 것도 한 가지 방법이다. 미국의 경우 GRI(Gas Research Institute)의 후원으로 많은 연구기관에서 가스수송 매설 배관의 외면부식 방지를 위한 방법으로 backfill재를 개선하는 방법에 대한 연구가 진행중이다.

6.3 피복재 개선

피복재를 개선하는 방법으로는 우선 미생물에 의한 열화가 일어나지 않는 피복재를 사용해야 하며, 부가적인 방법으로 세균에 대한 억제능력을 가진 중금속이온인 Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 등을 함유한 합성폴리머를 사용하는 방법 등이 제안되고 있다.⁹⁾ 그러나, 이런 피복재 선택시 장

기적으로 토양의 중금속오염이 문제가 될 수 있다는 점을 고려해야 한다.

참 고 문 헌

1. B. J. Little, P. A. Wagner, and F. Mansfeld, "Corrosion Testing Made Easy-Microbiologically Influenced Corrosion", B. C. Syrett, ed., NACE International, 1997.
2. D. Ronay, I. Fesus and Z. Wolkober, "New Aspects in Research of Biocorrosion of Underground Structures", UK CORROSION 87, Brighton, 26~28 Oct., 263, 1987.
3. R. J. Soracco, D. H. Pope, J. M. Eggars and T. N. Effiger, Proc. CORROSION/88, St. Louis, MO, USA, NACE International, Paper No. 83, 1988.
4. D. H. Pope, D. Duquette, P. Wagner, A. Johannes and A. Freeman, "Microbiologically Influenced Corrosion ; A State-of-the-Art Review", MTI No.13, NACE International, 1989.
5. H. A. Videla, P. S. Guimet, S. Dovalle and E. H. Reinoso, Proc. CORROSION/88, St. Louis, MO, USA, NACE International, 1988.
6. W. R. Fischer and H. H. Paradies, "Correlation of Field and Laboratory Microbiologically Influenced Corrosion(MIC) Data for a Copper Portable Water Installation", in "Microbiologically Influenced Corrosion Testing", J. R. Kearns and B. J. Little eds., ASTM STP 1232, 253, 1994.
7. S. C. Dexter and H. J. Zhang, "Effect of Biofilms on Corrosion Potential of Stainless Alloys in Estuarine Waters", in Proc. 11th Int. Corr. Congr., Vol. 4, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italy, 4333, 1990.
8. C. A. H. von Wolzogen Kuhr, "Unity of Anaerobic and Aerobic Iron Corrosion Process in the Soil", Corrosion, 17, 119, 1961(Reprinted).
9. L. J. Seed, "The Significance of Organism in Corrosion", Corrosion Reviews, 9(1/2), 2, 1990.
10. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, S. W. Borenstein, ed., Industrial Press Inc., NY, USA (1994).

11. "Microbiologically Influenced Corrosion of Buried Pipes", Tokyo Gas Company Internet Homepage, http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/stp/97h1_e.html.
12. "Microbiological Aspects", in Manual of Biocorrosion, H. A. Videla, CRC Press Inc., 35, 1996.
13. "Microbial Adhesion to Surfaces", R. C. Berkeley, J. M. Lynch, J. Melling, P. R. Rutter and, B. Vincent, eds., Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1980.
14. W. A. Hamilton, "Sulfate Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion", Ann. Rev. Microbiol., 39, 195, 1985.
15. W. G. Charaklis, M. H. Turakhia and N. Zilver, "Transport and Interfacial Transfer Phenomena", in Biofilms, W. G. Characklis and K. C. Marshall eds., John Wiley, NY, USA, 1990, pp. 265~340.
16. G. J. Licina, Sourcebook for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants, EPRI NP-5580, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA, 1988.
17. D. A. King and D. Geary, "Controlling the Internal Corrosion of Subsea Pipelines", in Advances in Offshore Oil and Gas Pipeline Technology, Gulf Publishing, 1985.
18. 서정원, 성낙규, 유대식, 장무웅, 이인구, 송방호, 김상달, 하지홍, "최신 미생물학", 개정판, 형설출판사 (1993).
19. K. Kasahara, F. Kajiyama and K. Okamura, Zairyo-to-Kankyo, 40(12), 806, 1991.
20. B. Little, P. Wagner and F. "Mansfeld, Microbiologically Influenced Corrosion of Metals and Alloys", Int. Mat. Rev., 36(6), 253, 1991.
21. Corrosion Atlas, compiled by E. D. D. Doring, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (1997).
22. State-of-the-Art Report on Monitoring, Prevention and Mitigation of Microbiologically Influenced Corrosion in the Natural Gas Industry, D. H. Pope, GRI-92/0382, Gas Research Institute, 1992.
23. J. J. Meehan, M. Walch, B. J. Little, R. I. Ray and F. B. Mansfeld, "Effect of Mixed Sulfate-Reducing Bacterial Communities on Coatings", in Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, G. G. Geesey, Z. Lewandowski and H. C. Flemming eds., Lewis Publishers, USA, 107, 1994.
24. H. C. Flemming, E. Heitz and W. Sand, "Checklist", in Microbially Influenced Corrosion of Materials, E. Heitz, H. C. Flemming and W. Sand, eds., Springer-Verlag, Berlin, Germany, 461, 1996.