

自動車燃料タンク用鋼材の微生物誘起腐食および酢酸菌の性状に関する研究

水口, 俊則

<https://hdl.handle.net/2324/7329540>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (農学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名 : 水 口 俊 則

論文題名 : 自動車燃料タンク用鋼材の微生物誘起腐食および酢酸菌の性状に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

20 世紀は石油の時代であったとも言える。エネルギー源として重要な役割を果たしたが、21 世紀に入り、CO₂ 排出による地球温暖化問題がクローズアップされている。第 1 章では再生可能燃料であるバイオエタノールやバイオディーゼル燃料 (BDF) を含めた各種燃料、および自動車燃料タンク用材料の変遷と特徴を取りまとめるとともに、航空機燃料タンクで発生した微生物誘起腐食の事例も紹介した。軽油においては大気汚染対策として超低硫黄軽油 (ULSD、S ≤ 500 → 15ppm) が米国で採用され、その直後の 2007 年から燃料貯蔵タンクの腐食が散発するようになった。調査の結果、E10 ガソリン中に含まれるエタノールが ULSD に交差汚染し、燃料貯蔵タンクの底部の水相に抽出され、更に水相中に存在する酢酸菌 (AAB) の作用により生成された酢酸が腐食の要因であると結論付けられた。一方、従来の調査では燃料貯蔵タンクから採取されたサンプルの分析に留まっており、AAB の単離と性状、AAB の代謝物による金属の腐食の再現は行われておらず、幾つかの疑問点が残っている。

第 2 章において、申請者は北米で故障したディーゼル車両の燃料タンクよりサンプルを入手し、実験を行った。タンクの気相部には赤錆が見られ、多量の酢酸が検出された。底部のスラッジに、微生物の存在を認めたことから 16S rRNA 遺伝子を抽出、断片を増幅したところ、604 bp の塩基配列を得た。BLAST 検索の結果、配列は AAB の一種である *Gluconacetobacter liquefaciens* NBRC 12388^T と 100% の相同性を示したため、*Gluconacetobacter* sp. US-001 株と命名した。さらに、軽油関連有機物の US-001 株の増殖に及ぼす影響を 1% (w/v) 濃度で添加し、30°C、12 日間で培養し、調査した。その結果、軽油や BDF では US-001 株による増殖は見られず、E10 ガソリンとエタノールのみに pH 変化と光学密度 (OD) の上昇、更には菌数 (CFU) の増加を認めた。次にエタノール濃度の影響を調べたところ、1% 以下では最初に pH が低下した後、酢酸過酸化により pH は元に戻る 2 段階生育が観察された。2% 以上では、酢酸が蓄積し低 pH が維持され、5% では US-001 株は死滅した。エタノールとドデカンの共存系で試験を行ったところ、エタノール単独に比較して OD は高く、CFU は低くなった。この現象はバイオサーファクタント生成由来の可能性が示唆された。エー

テルでドデカンを抽出したところ、培養後期で分解されていることが確認された。AAB では *Acetobacter* 属のみがエタノール存在下で炭化水素を分解することが知られていたが、本研究において *Gluconacetobacter* 属でその機能が初めて確認された。US-001 株の増殖に及ぼす硫黄化合物の影響を調べたところ、難脱硫性のジベンゾチオフェンが US-001 株の増殖を抑制した。ULSD の採用とエタノールの混入が燃料貯蔵タンク内で AAB に適した環境を生み出し、2007 年より腐食が始まったことが推察された。最後に鋼製の密閉カップを使い、酢酸蓄積の条件を選択することで気相部の腐食が再現できた。

第 3 章では、次世代液体燃料利用時に懸念される直鎖炭化水素類、長鎖アルコール類、および脂肪酸の US-001 株の増殖に及ぼす影響を調査した。US-001 株はエタノールの存在下で、オクタン (C_8) より長鎖側の炭化水素類を分解した。 $C_3 \sim C_8$ の 1-アルコール類では US-001 株は死滅したが、ノナノール (C_9) より長鎖側で OD が大きく上昇し、特にテトラデカノール (C_{14}) では大幅な増殖が見られた。脂肪酸においてはオクタン酸 (C_8) で OD 変化はなく US-001 株は死滅したが、ノナン酸 (C_9) より長鎖側で OD の大幅に上昇し、特にドデカン酸 (C_{12}) より長鎖側で生菌数が大幅に上昇した。エタノール/ドデカンおよびドデカノールを炭素源とした培地より乳化物を脂質抽出し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、いずれからもペプチドに相当する吸収を得た。これは難水溶性の炭素源を乳化、毒性を低減させ、一部を資化しながら、貯蔵タンク内と言う炭化水素の中でも菌が生存できる環境を作りだしている可能性が示唆された。さらに、バイオサイドとしての亜硫酸塩の影響を調査したところ、硫黄換算で 25 mg/L 以上で US-001 株は死滅したことから、貯蔵タンクの AAB の腐食防止に有用であることが示唆された。

第 4 章では事例調査として国内の軽油およびガソリン地下タンクのスラッジを調べた。問題なく使用されているタンクであり、多量の腐食性物質の検出は無く、AAB は検出されなかった。

第 5 章では、本論文の総括として、各章での研究結果から自動車燃料貯蔵タンクにおける微生物劣化に関する考察、および今後の展望を示した。バイオマスや CO_2 を直接利用した液体燃料が期待されている。このような燃料は微生物により劣化を受け易い可能性がある。新燃料へ切り替え時、予期せぬ腐食に遭遇した場合は微生物誘起腐食の観点からも調査を行うことが望ましい。本研究が燃料環境中の微生物腐食を専門とする研究者や技術者の一助を担うことが期待される。