

微生物学を利用した金属組織制御分解

若井 暁*

1. はじめに

金属材料は水、土壌、生体など様々な環境にさらされており、それぞれの環境中で微生物とも接触している。特に、水環境中では、金属材料表面にバイオフィームと呼ばれる微生物の集合体が形成され、金属と液体の固液界面と金属と微生物細胞の固液界面が混在し、様々な反応が起こり得る。金属材料の腐食反応については、液体中での腐食反応、すなわち、固液界面での腐食反応の情報が蓄積されているが、微生物存在下での腐食反応については、不明な点も多い。本稿では、微生物による金属腐食反応について最新の知見を解説すると共に、微生物反応および電気化学反応を用いて金属材料の一つであるステンレス鋼を組織選択的に溶解させる反応の可能性について展望を述べる。

2. 微生物による金属腐食(微生物腐食)

金属材料の多くは、使用環境の物理化学的な条件に基づいて腐食・劣化するが、微生物が関与することでこの腐食反応が異常に加速される現象は微生物腐食(Microbiologically Influenced Corrosion: MIC)と呼ばれている。微生物腐食の研究の歴史は古く、20世紀初頭には現象が確認されており⁽¹⁾、1934年には水素利用性の硫酸塩還元細菌(SRB)の代謝が腐食反応と結び付けられたモデルが提案されている⁽²⁾。一方で、水素利用性のSRBが存在する環境でも著しい腐食が発生しない場合やSRBが存在しない環境で激しい腐食が発生する場合が確認されており、このモデル以外にも重要な微生物腐食反応が存在すると考えられてきた。

最初の微生物腐食反応モデルの提唱から70年後の2004年

に、重要な微生物腐食反応が発見されている⁽³⁾。以前からの多くの研究では、SRBを培養する際に有機栄養塩を添加した上で金属鉄の腐食反応を観察していたが、有機栄養塩を排除し、微生物代謝に供給できる唯一の電子供与体に金属鉄を用いることで金属鉄の腐食反応に連動したエネルギー代謝を行うSRBの獲得に成功している。この論文ではその代謝様式から金属鉄から電子を受け取って硫酸塩還元反応に利用するモデルが提唱されているが、後にこの反応はEMIC(Electrical MIC)と呼び、以前の反応モデルをCMIC(Chemical MIC)と呼ぶことが提唱されており⁽⁴⁾、広く受け入れられている。

微生物腐食に関連する微生物や腐食に関連する反応の詳細を解説する前に、なぜ微生物腐食が問題なのかを述べる。微生物腐食という現象は、前述のように金属材料が物理化学的な条件から推測される腐食速度から逸脱して急速に進行する。また、使用環境において初期には問題がない場合でもある日突然発生することがあるためその制御が非常に難しい。微生物腐食を制御するためには、腐食が発生しないようにコントロールする防食と腐食を早期に捉えるための診断が必要である。しかしながら、特に診断技術が未熟であり、発生した腐食が微生物腐食であるかどうかを的確に判断することも難しい。これまでの多くの腐食現場において、使用環境の物理化学的な条件から考えられない腐食反応が生じた際に、その腐食は微生物腐食であったと結論付けられることが多かった。このような状況は、ヒトが罹患する微生物感染症に置き換えて考えると、発熱等の何かしらの症状が出て診断する際に、よく分からないけど多分微生物感染症と判断するようなものであり、そのような状況で微生物感染症がコントロールできないことは容易に想像がつくだろう。著者はこのような微生物腐食の現状を踏まえて、微生物腐食という現象は金属

* 国立研究開発法人海洋研究開発機構；主任研究員(〒237-0061 横須賀市夏島町 2-15)
Microbiology-based Metallographic Degradation; Satoshi Wakai (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka)
Keywords: *microbiologically influenced corrosion, extracellular electron transfer, microorganisms, electrochemically active microorganisms*
2024年4月24日受理[doi:10.2320/materia.63.633]

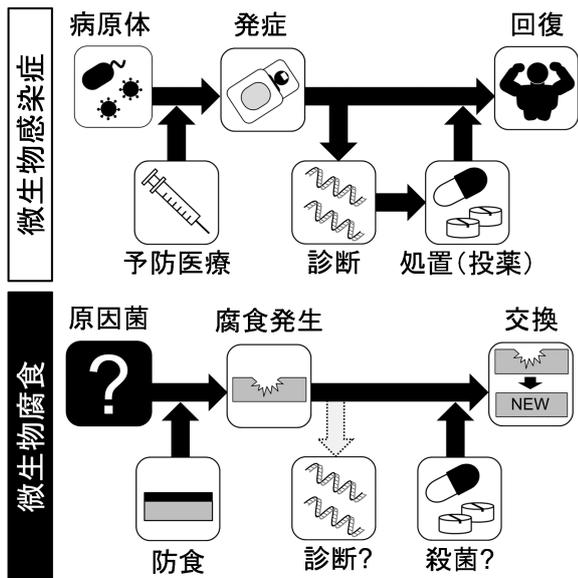


図1 微生物感染症と微生物腐食の比較による問題の抽出。

材料が罹患する微生物感染症であり、早急に診断技術の開発を進めなければならないと以前から言及している(図1)⁽⁶⁾。

3. 腐食性微生物

微生物腐食の原因微生物が網羅的に特定できていない状態が現状であるが、近年、様々な腐食性微生物の報告があり、少しずつ全体像が見えてきている。特に、先述のCMICとEMICの概念は非常に重要であり、筆者はこの考え方を大事にしている。微生物腐食診断には必ずしも全ての原因微生物を特定する必要はなく、腐食反応メカニズムに基づいた生体機能での分類が必要であるだろう。ここでは、CMICとEMICの反応についてそれぞれ紹介する。

(1) CMICを引き起こす微生物代謝

CMICは、微生物の代謝反応により生じた物質により腐食が進行することから間接的な腐食と考えると比較的容易に理解し易い。

最も有名で腐食環境から度々検出される微生物としてSRBが存在する。SRBは、硫酸塩還元反応を駆動する電子供与体が存在すれば、その代謝反応において金属腐食性の硫化水素を生じる。SRBは系統分類的な名称ではなく、硫酸塩還元反応をエネルギー代謝に利用する微生物の総称であるため、様々な種のSRBが存在し、それらの微生物が利用する電子供与体も有機物(有機酸など)から無機物(水素)まで様々である。SRBは多くの嫌気的な環境にはほぼ普遍的に存在するだけでなく、好気的な環境においても潜在的に存在しており、好気環境の中に部分的に嫌気環境が形成された場合にその挙動が活発化することも多い。

同じく嫌気的な環境において存在し得る微生物として硝酸塩還元細菌(NRB)が存在する。硝酸還元能を持つ微生物は

数多く存在するが、NRBの中でも不完全硝酸還元、すなわち、亜硝酸を蓄積するNRBの腐食性が高いようである。日本国内の石油タンクの底に溜まっている水から分離された*Prolixibacter denitrificans*というNRBは、金属鉄(Fe^0)を酸化する能力はないが、二価鉄イオン(Fe^{2+})を酸化して硝酸イオンを亜硝酸に還元可能である⁽⁶⁾。この微生物の特徴として、金属鉄が存在しない場合、硝酸還元反応は亜硝酸を生じる反応までで止まるが、金属鉄が存在する場合は、亜硝酸がさらに還元されたアンモニアが蓄積する⁽⁷⁾。すなわち、金属鉄の酸化を担うのは亜硝酸であり、微生物の代謝が腐食反応に影響しているが、エネルギー代謝に共役していない。

これらの他にも、周辺環境のpH低下を引き起こす硫酸酸化細菌や腐食性の分子状ヨウ素を生産するヨウ素酸化細菌⁽⁸⁾など様々な微生物代謝が金属腐食に影響することが報告されている。いずれの微生物が関与にしているにしても、CMIC様式で腐食反応が生じる場合は、腐食性物質を生産するための代謝反応を駆動する電子供与体の供給量が重要である。例えば、水溶性ガス田のかん水のようなヨウ化物イオン濃度が高濃度の環境(海水の約2000倍)ではヨウ素酸化細菌による腐食が駆動するかもしれないが、通常環境で本菌が腐食反応に寄与することはほとんどないと考えられる。すなわち、腐食性物質を生み出す微生物の能力と環境のポテンシャルが揃わなければ深刻な腐食反応は進行しないと考えられる。

(2) EMICを引き起こす微生物代謝

EMICは、金属腐食のアノード反応とカソード反応において、カソード反応を微生物が直接的に担うことから直接的な腐食と考えると比較的容易に理解し易い。

混乱を招くかもしれないが、あるタイプのSRBはCMICだけでなくEMICを引き起こす。CMICは代謝産物が腐食に影響するが、EMICでは微生物のエネルギー代謝の出発とカップリングしている。EMIC反応を起こすためには、細胞外電子伝達(Extracellular electron transfer: EET)反応を担うことのできる生体分子を持っている必要がある。一般的な微生物のエネルギー代謝は基本的に細胞内で生じており、細胞の外側にある物質がエネルギー源になるためには細胞内に取り込まれる必要がある。しかしながら、金属鉄は固体であるため微生物細胞内に取り込むことができない。そのため、微生物細胞表面で金属鉄を反応し、アノード溶解と共役して消費されなければならない電子が生体分子に渡されて、生体分子間の電子伝達によって細胞の内側での反応で消費される。したがって、EMICを引き起こすSRBには、一部のSRBだけが持っている細胞外電子伝達に必要な生体分子⁽⁹⁾と全てのSRBが持っている硫酸塩還元反応を担う生体分子の両方が必要となる。1934年に発表されたSRBの反応モデルでは、硫酸塩還元反応がカソード反応とカップリングしているように見えるが、水素発生の反応を挟んでおり、この点がCMICとEMICの大きな分岐点となっている(図2)。水素発生を挟むことで、アノード反応とカップリングするカソード反応はあくまでも水素発生反応であり、この場合、

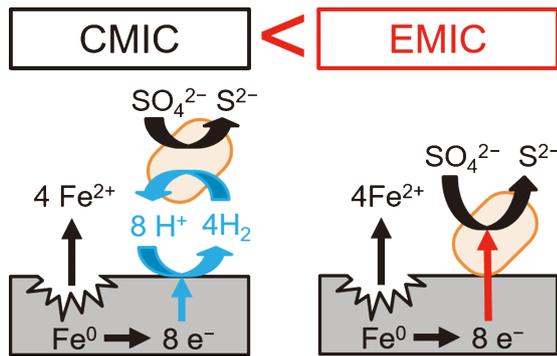
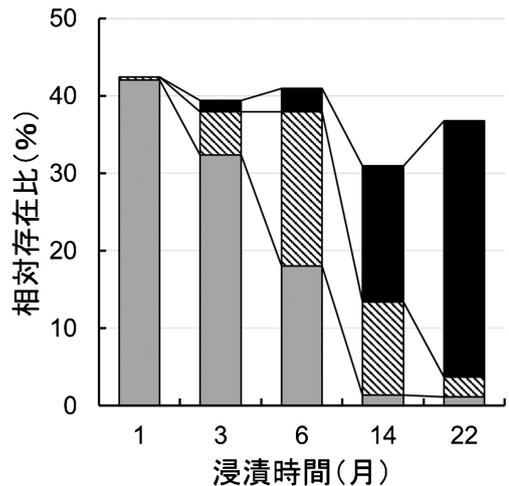


図2 SRBによる腐食で見えるCMICとEMICの違い。(オンラインカラー)



■ 鉄酸化細菌 □ 鉄還元細菌 ■ 硫酸塩還元細菌
図3 腐食進行に伴う腐食生成物中の主要微生物の遷移。

SRBは発生した水素を消費しているだけとなり、水素発生速度以上の腐食速度には至らない。これは、2004年のDinhらの発表に加えて、Moriらも確認している⁽¹⁰⁾。

また、DinhらとMoriらの両グループにおいて、無生物的水素発生速度よりかなり速い速度で金属鉄の電子を消費して腐食を誘導するメタン菌が分離されており、鉄腐食性メタン生成菌に関する詳しい研究が、その後UchiyamaらとTsurumaruらによって報告されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。筆者は、これまでに様々な環境試料を用いて微生物腐食試験を実施しているが、腐食速度は大きく二つのパターンに分かれる。一つは、無生物的な腐食の2~5倍程度で、もう一方は、10~数十倍になる。鉄腐食性メタン生成菌の腐食速度は後者に相当し⁽¹³⁾、おそらくこのタイプの腐食速度を示すものが、EMICの反応ではないかと考えている。

4. 実環境での腐食は複合微生物系で生じる

前項で分離培養微生物の腐食能について言及したが、実環境では単独の微生物が存在することはほとんどなく、基本的には複雑微生物系として存在する。複雑微生物系の中では、競合関係や促進関係などが生じて、その現象の理解はかなり複雑である。筆者らは、微生物腐食の発生が疑われている環境に様々な金属試験片を長期間浸漬し、その腐食挙動と微生物群集構造を明らかにすることで、腐食進展中の腐食生成物中の微生物群集構造の変化を捉えること⁽¹⁴⁾や耐食性を持つはずのステンレス鋼が腐食した際の特異的な微生物群集構造⁽¹⁵⁾を明らかにしている。

(1) 炭素鋼等の非耐食性材料の腐食⁽¹⁴⁾

河川水由来の工業用水を使用しているプラントにおいて、炭素鋼、鋳鉄、ステンレス鋼などの各種金属材料において異常な形態を示す腐食が発生しており、微生物腐食の可能性が危惧されていた。この環境に炭素鋼や鋳鉄を浸漬し、1~22カ月間で腐食生成物を回収して微生物群集構造を解析した結果、工業用水中の微生物とは明らかに異なる微生物群集構造が形成されており、時間と共にその微生物群集構造は変化し

ていた。酸素の存在する環境であるため初期の腐食は酸素を酸化剤としたケミカルな腐食反応と考えられるが、浸漬一カ月目の時点で腐食生成物中の検出遺伝子の4割が硝酸還元性鉄酸化細菌で占められており、その割合は時間と共に減少した。一方で、硝酸還元性鉄酸化細菌の減少と並行して鉄還元細菌の割合が一時的に増え、6カ月目以降は鉄還元細菌の割合も減少して、最終的にはSRBが約4割を占める微生物群集構造に変化した(図3)。実環境で腐食した試料の微生物群集構造の解析に関する論文は多数存在するが、その多くは腐食が顕在化した後の一点の調査に留まることが多く、SRBが多く検出されるケースや鉄酸化細菌が多く検出されるケースなど、ケースバイケースの微生物群集構造が報告されており、なぜそのような結果になっているのか解釈が難しかったが、筆者らの研究結果に当てはめると解析した腐食ステージの違いを見ていた可能性が考えられる。実環境では、様々な微生物が共存しており、腐食に伴い金属材料の再表面である腐食生成物内の環境が変化するため、その場を好む主要な微生物種が変化していると考えられる。この知見は、腐食生成物内の微生物群集構造を解析することで現状の腐食ステージを評価することにも使えるかもしれない。

(2) 健全ステンレス鋼表面層と腐食ステンレス鋼の比較⁽¹⁵⁾

ステンレス鋼には様々な種類が存在し、汎用ステンレスでオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304やSUS316は、同環境での浸漬試験において腐食を生じなかったが、マルテンサイト系ステンレス鋼のSUS403では局部腐食が発生した。最も腐食孔の進展速度が速かったものは浸漬3カ月目で引き揚げた試験片であり、その腐食孔深さは2mmを超えており、孔食腐食速度として8mm/yを超える非常に深刻な腐食度に達していた。耐食性のあるステンレス鋼は、炭素鋼などに比べると薄い肉厚で設計されることが多く、この異常に速い腐食速度は、実機において数カ月単位でその機能

を損失するものであり、淡水環境の物理化学的要因では説明できず、微生物の影響が強く示唆される。

腐食したステンレス鋼の微生物群集構造を解析した結果、硫黄酸化細菌の高い相対存在比が確認され、特に異常な腐食速度が見られた3カ月目の試料では、電気化学活性細菌の顕著な濃縮が観察された(図4(a))。硫黄酸化細菌は、還元型硫黄化合物の酸化能力を有する微生物の総称であるが、中でも不完全硫黄酸化により元素状硫黄(S⁰)を形成する微生物の近縁種が特異的に検出された。元素状硫黄はそれ自身が強い腐食性を示すこと⁽¹⁶⁾が分かっており、本菌の形成した元素状硫黄顆粒がステンレス鋼の不働体被膜破壊に影響した可能性が考えられる。これに加えて、筆者が最も注目しているのが、3カ月目に特に検出された電気化学活性細菌である。腐食反応は、必ず金属元素がイオン化するアノード反応と電子が消費されるカソード反応のカップリングが必要である。ここで検出された電気化学活性細菌は、電気培養槽においてカソードに集積することが知られている微生物種であり⁽¹⁷⁾、本菌がマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食反応におけるカソード反応を担っていた可能性が高い(図4(b))。

健全なステンレス鋼においても別途実施した電位測定において電位の上昇(電位貴化)が確認されており、金属表面に形

成された微生物の活動が電位貴化に影響したと考えられる。健全ステンレス鋼表面に形成されたバイオフィルムを回収して微生物群集構造を解析した結果、工業用水とは明らかに異なる微生物群集構造になっており、浸漬槽の底に溜まっている堆積物中の微生物と似た微生物群集構造になっていた。しかしながら、ステンレス鋼表面上のバイオフィルムでは、堆積物中では見られない傾向として、亜硝酸酸化細菌が浸漬時間と共に増加し、最終的に全体の1/4程度を占めるほど増加していた。ダム湖水を用いた以前の研究において、電位貴化を示す鋼材表面において同様の亜硝酸酸化細菌が検出されており、電位貴化反応と亜硝酸酸化細菌の関係に興味を持たれている⁽¹⁸⁾。

5. 微生物腐食現象の応用展開

前項で述べたように微生物腐食現象は、耐食性のあるステンレス鋼においても生じる。ステンレス鋼の微生物腐食において以前から特徴的な腐食形態として組織選択的溶解によるスケルトン様の残留構造が確認されている。この知見と微生物電気化学反応を組み合わせると、微生物を用いてステンレス廃材から有用金属元素の選択的溶解反応を導ける可能性がある。日本は地下資源に乏しく、その多くを海外に依存しており、国内に存在する廃材等を有効に活用する金属資源循環システムを構築することは、金属資源獲得戦略として重要である。現在、ステンレス鋼は非常に高効率でリサイクルが進められているが、廃材をステンレス鋼の原料として使うことはできても、ステンレス鋼廃材から有用金属元素を抽出してアップサイクルする技術は存在しない(図5(a))。その様な新しい金属資源循環技術の種として、微生物の持つ金属溶解(腐食)能力に期待したい。

また、EMICを引き起こす微生物については、近年注目されている二酸化炭素からのモノづくりに利用できる可能性が示されている。EMICを引き起こす微生物のほとんどが、炭素源として二酸化炭素を利用する能力(炭酸ガス固定能力)を有しており、太陽電池等の再生可能エネルギーに由

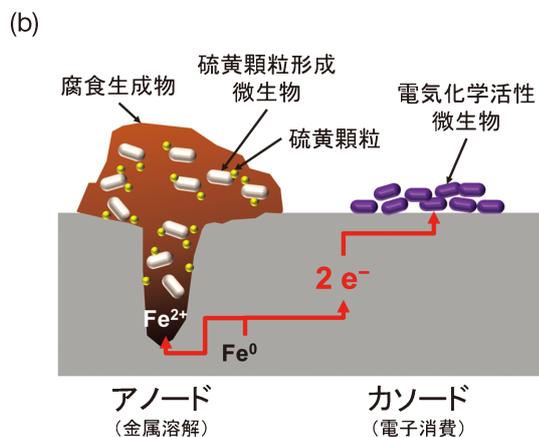
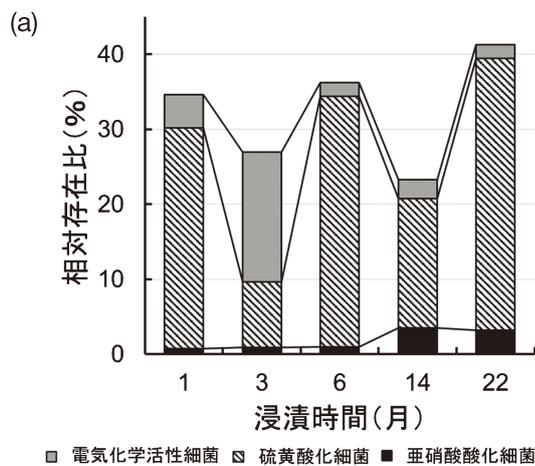


図4 ステンレス鋼腐食に見られる特異的な微生物群集(a)と推定腐食メカニズム(b)。(オンラインカラー)

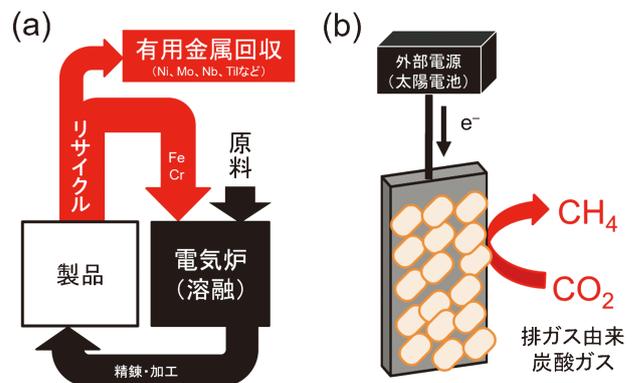


図5 有用金属回収を目的とした金属資源循環サイクル(a)と鉄腐食性微生物による微生物電気化学炭酸ガス固定(b)。(オンラインカラー)

