

金属材料の微生物誘起腐食・劣化

菊地 靖志*・K. R. スリクマリー*

Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration of Structural Metals

Yasushi KIKUCHI and K. R. SREEKUMARI

Synopsis : The literature on Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) for the past 20–25 years was reviewed by standpoint on the microbiological processes happening on the material surface resulting in corrosion. The literatures showed early studies largely used electrochemical techniques to determine the corrosion due to microbes. However, the works in the recent past realized the importance of biological processes, which include bacterial adhesion and interaction of their metabolic end products with the materials leading to material degradation. Regarding the materials that were studied for the incidence of MIC, metals attracted the major attention during the early period, which over a period of time spilled over to other materials such as concrete, composites, plastic, art materials *etc.* This review mentions the need for an interdisciplinary approach between the material scientists and microbiologists to realistically study MIC on industrially important materials.

Key words: MIC (microbiologically influenced corrosion); biofilms; corrosion; antibacterial metals.

1. はじめに

微生物が示す各種作用で、工業製品等の性能が劣化した、絵画、彫刻その他の文化財も大きな影響を受けることは経験的には知られている。しかし、金属材料・その接合部、コンクリート構造物および複合材料などの無機材料でも微生物によって大きな損傷を受ける場合があるという認識はまだ一般的とは言えない。しかし、生物劣化に関する国際的なシンポジウム等においても金属材料等の劣化を対象にしたセッションが設定される等、関心が高まっている。中でも注目しなければならないことの一つは“微生物劣化”防止のためにバイオサイド(殺菌剤)が大量に使用されていることで、これは自然環境に大きな影響を与えるであろう。微生物をコントロールして共生する技術を開発することが緊急の課題となっている。

ところで表題にある“金属の微生物腐食”はいつ頃から研究対象として考えられたのであろうか?このことを最初に意識した人は英国人のJ. H. Garrett (1891年)とされている。約100年前のことである。Garrettは窒素化合物を含む水によって鉛の腐食が促進されることを論じて窒素化合物の源は有機物の腐敗にあると考えた。その後R. H. Gaines (米, 1910年)は非常に多量の硫黄が存在することを示し、水道管内・外面の腐食に鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌が関与したことを明らかにした。D. EllisとE. C. Harder (米, 1919年)は鉄細菌による水道管の錆瘤の生成について報告した。そして、1934年オランダのvon Wolzogen

Kuhrとvan der Vlugtが硫酸塩還元菌(SRB)が電気化学的腐食反応の過程で腐食を促進しているという説(カソード復極説)を提案して、金属の微生物腐食の研究に一大刺激を与え、これが契機となって研究が活発化し、SRBに注目した研究が主流を占めるようになり研究報告も多い¹⁾。しかし、腐食環境にはSRBだけが生息しているわけではない。SRBは嫌気性菌で、土壌中のような酸素の少ない条件を好む。一方、事例は好気的环境下でも認められるので、好気性菌の関与も十分考えなければならない。どのような材料でも殺菌処理のされていない水溶液と接触すると、その表面ではバイオフィーム(biofilm)と呼ばれる膜が形成される。この膜とそこへ集まってきた微生物の集団が材料とバイオフィームの界面で直接あるいは間接的に化学的な反応を発生させ、材料が金属の場合は腐食発生となる。この現象は微生物腐食(biocorrosion)または微生物誘起腐食(microbially influenced corrosion, MICと略す)と呼ばれている。水溶液系での腐食である場合は基本的には電気化学として取扱われる。

しかし、今後求められることは、微生物が関与する内容の解明である。材料、腐食、化学の研究者と微生物系の研究者とリンクした作業であろう。過去15~20年間をみると研究が活発化しているのが判るが、D. H. Popeが21世紀への研究課題の一つとして示しているのは殺菌剤を用いない、微生物の制御プロセスの開発と多くの学問分野と関連するこのテーマでの協調である²⁾。

本稿では最近20年のMICの研究状況についてできるだ

け微生物の作用から概観を試みることにした。

2. MICの経済的損失

MICは多くの構造物材料で発生している。炭素鋼、ステンレス鋼、ニッケル基合金、銅合金およびアルミニウム合金である。また重要なのはそれらの溶接部で多くみられることである³⁾。Fig. 1に排水処理場での事例を示す。304ステンレス鋼製の継手部品である。すみ肉溶接部周辺で大きな腐食孔が発生している。(a, b, 矢印)淡水系の比較的マイルドと考えられる環境でのステンレス鋼とその溶接部での事例が多く報告されていることに注目すべきである。これらの事例は次のような工業分野で報告されている^{4,5)}。化学・エネルギー工業、パルプ・紙工業、金属加工業、石油・海洋構造物他である。水系では到る所で発生する可能性があると言える。D. Walsh⁶⁾の予測によると1年間にMICで失われる損害額は30~50億ドルになるという。

3. 腐食機構

前述したWolzogen Kuhrによって1934年に提案された嫌気的環境下でのSRBが関与した腐食機構“カソード復極説”が“Classic theory”としてしばしば引用されている。これはSRBが持つハイドロゲナーゼ酵素による陰極での水素消費により金属の腐食が促進されるとするものである⁷⁾。一方、SRB存在下で生成される硫化第一鉄が銅を腐食させることも判り⁸⁾、両者が関与していると考えられている。この他に鉄-硫化鉄電池、酸素濃淡電池、等の形成や生成した揮発性のリン化合物と鉄鋼が反応して腐食させるものとするものもある。好気性の微生物が金属表面でコロニー状の物質を作ること、電池作用となって腐食の原因になる。酸生成、EPS (Extracellular Polysaccharides) による金属イオンの捕捉、酸素濃度差などには通常各種の微生物が関与している⁹⁾。金属表面で鉱物がデポジットするバイオミネラリゼーション (Biominalisation) と呼ばれる現象は腐食電位に影響を与えまたは一ヘシフトさせる。これは鉱物の性質によると考えられている¹⁰⁾。マンガ酸化微生物の効果が新しい結果を示している¹¹⁻¹³⁾。微生物の作用で作られたマンガ酸化物がカソード極の作用をすると報告されている。このことはステンレス鋼の局部腐食電位へ影響を与える。微生物の作用によって硫化物が生成されることは金属や合金の腐食を促進させるし、生成物のもとで鉄酸化物が形成されることなども注意すべき挙動である¹⁰⁾。MICに及ぼすbiominalizationの役割についてはB. Littleの広い範囲の報告がある¹⁰⁾。V. Biezn¹⁴⁾によって興味ある結果が示されている。高強度低合金鋼表面に付着した微生物によって生産された水素が材料の応力腐食割れ(SCC)の原因となるとするものである。微生物がMICと

SCCとの両方に関与するとする見方で、自然環境下での材料の劣化を考える際に新しく考慮すべき因子が一つ増えたことを意味する。

SRBと鉄系材料の腐食・劣化は地下埋設パイプ等では実用的には大きな問題となっている。国内でも関心が高いくつもの報告が出てきている。梶山はガスや水道のパイプラインとして用いられている土壌埋設鉄管のSRBによる腐食についてSRBを含む液体培地を用いて実験している¹⁵⁾。電気化学的手法による検討結果、用いたSRBの活動により生成した H_2S や FeS がアノード、カソード両分極反応に複雑に影響すること、分極挙動と腐食速度とが対応していないことなどから、カソード複極現象にだけとらわれるべきでないことを示している。炭素鋼のSRBによる腐食の解析について馬場らは系統的に調べ、生成された FeS スケール部分がカソードとなり、他の部分がアノードとなる可能性を示し腐食の原因となることを論じている¹⁶⁻¹⁸⁾。ステンレス鋼は人工海水中と自然海水中とで比較すると後者において局部腐食の感受性が高いことが問題となっている。ステンレス鋼の自然海水環境下で発生するMICと考えられる事例ではその腐食電位 (E_{corr}) が貴化することが知られている。このような電位貴化がステンレス鋼が持つ隙間発生限界電位を超えると隙間腐食の発生となり局部腐食へと発展すると説明されている。したがって電位貴化挙動に関する研究は多い¹⁹⁻²¹⁾。明石ら^{22,23)}、Show²⁴⁾によればこのような貴化がカソード分極と関連しているとしている。元田ら^{25,26)}は生物付着との関連を検討し珪藻類について、Dexter²⁷⁾も微生物の影響を指摘している。マンガ酸化細菌によって生成される Fe^{3+} によるとする考え²⁸⁾もある。天谷ら²⁹⁾は表面に形成された生物皮膜中で H_2O_2 が生成され貴化に関与するとしている。Table 1³⁰⁾に世界の各海域で測定された結果をまとめた。鋼種によらず世界の広い海域で+0.3~0.4 V vs. SCE程度の貴化が認められる。一方、ダム湖水などの淡水環境下でも観測されている³¹⁾。Fig. 2に自然海水中および人工海水中における腐食電位測定結果の1例を示す³⁰⁾。人工海水中ではほぼ一定であるが自然海水中では貴化がみられ、材料によっても差がある。フィルターでカバーしたものは貴化がみられない。

貴化現象のメカニズムについては上述したように諸説があるが微生物の役割については必ずしも解明されていない。それは、金属材料の研究者にとって微生物を取扱うことは不慣れであることにも原因していると思われる。微生物学の研究者との共同作業が望まれる。微生物の種類(好・嫌気性)、付着と表面反応、微生物の代謝反応その他化学的なアプローチも重要なカギであり今後の展開が望まれる。

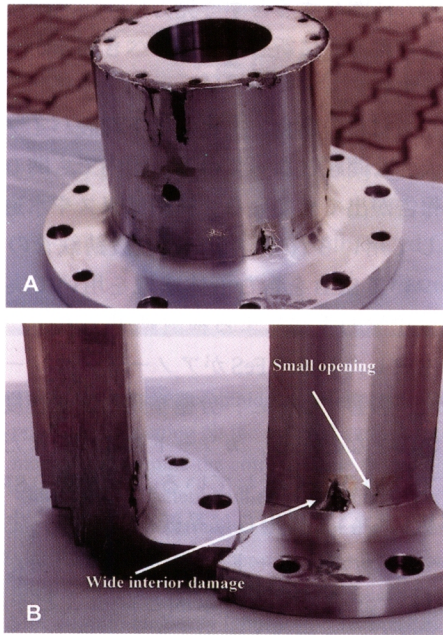


Fig. 1. (A) Corroded component showing pitting and crevice corrosion in an MIC failure case. (B) Enlarged view showing pits (unpublished data from JWRI, Osaka University).

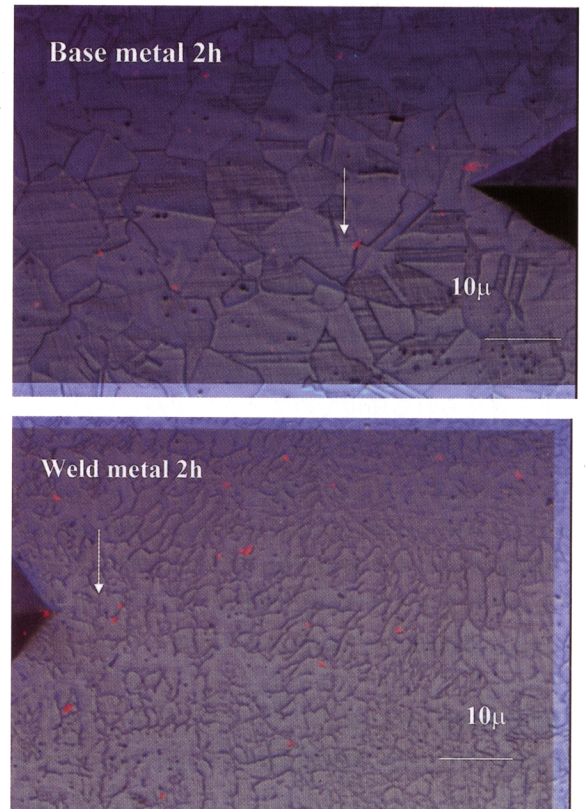
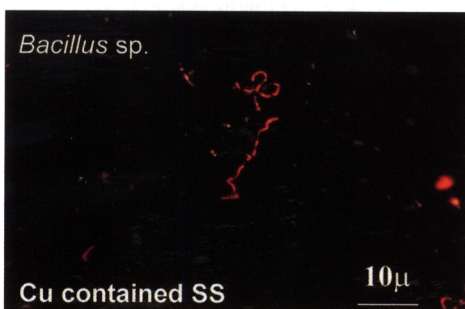
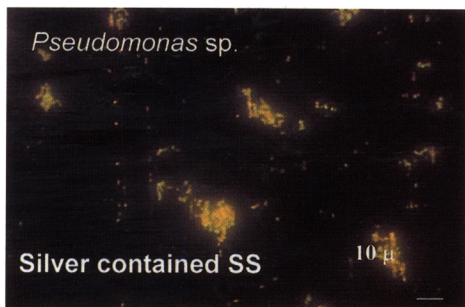
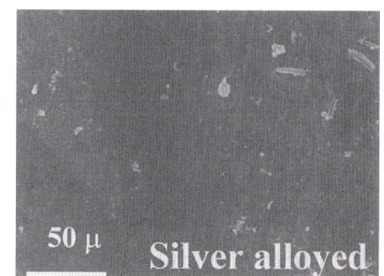
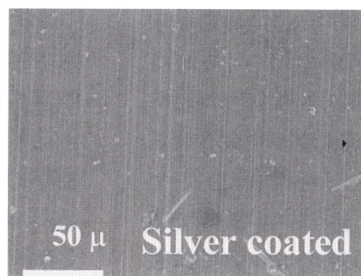
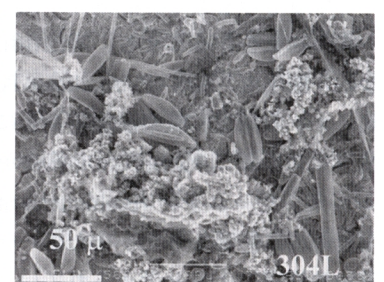
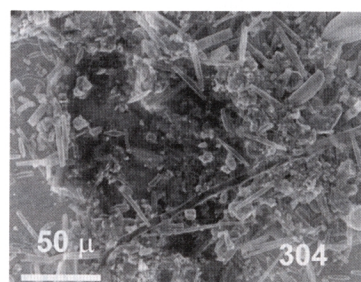


Fig. 6. Initial bacterial adhesion on or near grain boundaries: A possible reason for more bacterial attachment and MIC on welds.⁸²⁾



A



B

Fig. 7. Difference in area of bacterial adhesion on 304 SS, silver contained and copper contained stainless steels: A. Laboratory exposure study using *Pseudomonas* sp. and *Bacillus* sp.⁹⁴⁾ B. Exposure to a natural freshwater environment (unpublished data from JWRI, Osaka University).

4. MICに関連する微生物

MICに関する微生物は主としてバクテリアとカビである。そして硫化物や硝化物を還元するもの、酸を生成するもの、および金属を酸化させる能力のあるものなどが材料の腐食に関わっている。しかし、生物学的な活性がどう腐

Table 1. Corrosion potential ennoblement in natural seawater.

Stainless steel	Corrosion potential [V vs. SCE]	Site
Type 316L	+0.195	U.S.A.
254 SMO	+0.3	Norway
26Cr-23Ni-4Mo	+0.4	Japan
904L	+0.2	Canada
21Cr-3Mo	+0.35	Italy

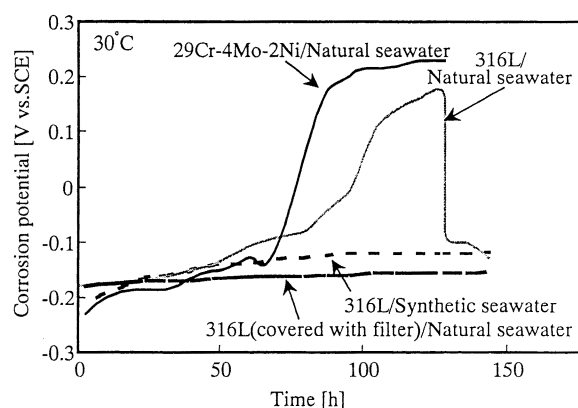


Fig. 2. Corrosion potential of stainless steels as a function of time in natural and synthetic seawater.³²⁾

食過程に作用しているのか、バクテリアによる腐食が他の腐食機構とどのようにして明確に区別できるのかなど十分理解できていないといわれている³²⁾。前述したようにMICで常に取りあげられ、悪名高いバクテリアは硫酸塩還元菌(SRB)で硫酸塩を硫化物へと還元する。硫化水素や鉄が供給されるときには黒色の硫化鉄を作る。この作用がカソード反応に影響する。硫黄あるいは硫化物を酸化する好気性バクテリアもいる。彼等は硫化物を元素硫黄あるいは硫酸塩に酸化する際のエネルギーで生息する。

鉄酸化バクテリアは溶液中で2価の鉄を3価に酸化させる。水酸化鉄を生成してそれらが表面に沈殿して、さびこぶを作る。さびこぶの真下の小さな場所は嫌気的な環境となる。さらにまた、さびこぶの下の嫌気的な場所はSRBが生息する都合のよい場所となりその結果MICの発生となる³³⁾。

好気性でねばねばした粘液物質を作るバクテリアの中には通常“スライム”と呼ばれる菌体外多糖類 (Extracellular Polysaccharides, EPS) を作る多くの種が含まれている。そしてこれらの好気性スライム形成バクテリアは金属表面の腐食の原因となる。スライム形成によって金属表面への酸素の拡散が妨害され酸素濃淡電池を作り、さらにその場所は嫌気性環境となりやすく、SRBに格好な生息地となる。また層状のEPSが溶解した金属をトラップして金属イオン濃度電池を作るという報告もある。この他にもメタン生成菌、有機酸生成菌、そして酸生成カビなどが金属を腐食させる微生物としてあげられる³⁴⁾。一方、事例解析をしてバクテリアを培養すると多くのバクテリアが単離されている^{35,36)}。それら、すべてのバクテリアが腐食に関与しているとは言えない。単独で培養された液中では腐食を発生さ

Table 2. Action of different groups of microorganisms implicated in MIC.

Group of microorganisms (Example)	Oxygen requirement	Mechanism of MIC
Iron bacteria (IB) (<i>Gallionella</i>)	Aerobic	Oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} Promote tuberculation
Iron oxidizing bacteria (IOB) (<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>)	Aerobic	Oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} in H_2SO_4 and HCl environments
Manganese oxidizing bacteria (MOB) (<i>Sphaerotilus</i> , <i>Leptothrix</i>)	Aerobic	Concentrate and oxidize manganese
Sulphur oxidizing bacteria (SOB) (<i>Thiobacillus thiooxidans</i>)	Aerobic	Oxidize S and sulfides to form H_2SO_4
Sulphate reducing bacteria (SRB) (<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>)	Anaerobic	Utilize H_2 in reducing SO_4^{2-} to S^{2-} , H_2S ; Promotes FeS film formation
Methane producing bacteria (MPB)	Anaerobic	Consume acetic acid and/or H_2 to form methane
Acid producing bacteria (APB)	Aerobic/ Anaerobic	Produce aggressive acid metabolites
Slime forming bacteria (<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Aerobacter</i> , <i>Bacillus</i>)	Aerobic	Creates oxygen concentration cells
Acid producing fungi (<i>Cladosporium</i>)	Aerobic	Produce organic acids; Creates anaerobic sites for SRB

せないが、複数のバクテリアが存在する条件下では腐食を発生させる可能性があり、フィールドではそのことが行われていると考えてよい。これらのバクテリアは事例解析研究が進むにつれて、その種類は増してゆく。Table 2にバクテリアの種類と腐食への寄与についてまとめた。

5. 事例解析

金属材料のMICの事例はそれらの接合部を含めて多くの工業分野から報告されている。前述の他に熱交換機、冷却水配管システム、地下埋設管、製紙工業等の各種排水処理施設の構造材、タンカー用鋼板、他である。米国での事例を集め、解説したものがNACE International^{4,5)}およびEPRI (Electric Power Research Institute)³⁷⁾の報告として出ている。写真も多く、金属材料の他コンクリート、複合材料での例も示されており、MICを初めて勉強するための書としてすぐれている。事例解析を研究室レベルで再現した報告も多い。1種類の菌によるもの³⁸⁾、複数の菌が生息した環境で再現した結果³⁹⁾等がある。

また自然水を用いた研究ではその中のバイオフィルムの形成に関連したものが多い。バイオフィルムの特徴、電気化学的挙動、それらが腐食へ及ぼす影響のメカニズム等も調べられている⁴⁰⁻⁴⁵⁾。テストされた材料はステンレス鋼⁴⁶⁾や金などもある⁴⁷⁾。

菌の種類も多く取扱われている。SRBはその中でも多い。炭素鋼、およびステンレス鋼との関連が示されている⁴⁸⁻⁵⁶⁾。他にはIOB (鉄酸化細菌)^{57,58)}、NRB (硝酸塩還元菌)⁵⁹⁾がある。カビによる材料の腐食を調べた報告もある^{60,61)}。

国内における事例報告も多くなってきている。鋳鉄管はガス配管材として大量に使用されている。土壤中に埋設されているが、その環境条件によって腐食の程度に大きな差があることが報告されている。笠原、梶山らは土壤中の複数微生物による鋳鉄管の腐食と対策についてまとめている^{62,63)}。Ni基合金製熱交換器での事例が検討され微生物の関与が友浦らによって述べられている⁶⁴⁾。工場排水処理施設の配管系の溶接部 (304鋼)³⁵⁾、316ステンレス鋼溶接部でのSRBによる腐食⁶⁵⁾など比較的マイルドな環境下でのステンレス鋼のトラブルは今後注目する必要がある。銅合金におけるMICも地下水環境³⁶⁾、海水中⁶⁶⁾の大型付着物の影響が報告されている。

上記の事例の中には溶接部でのトラブルも含まれており、MICが溶接部で発生しやすいことも指摘されている。パイプの溶接部では第1層は重要で、必ず裏波の形成が要求され、そこはわずかであるが凸部となる。このような形状の効果がMIC発生と関連あることも天谷らによって明らかにされている⁶⁷⁾。

6. 検出方法

筆者らのグループで経験した事例の多くは“腐食によって構造物や部品が短期間で損傷を受け、液体等がもれた。想定した環境は比較的マイルドで材料の選定の際も考慮したのだが…”というものであった。微生物腐食 (MIC) という現象が広く理解されていない現状では発注者からの仕様書にはMIC対策の記載はなく、製作者にもそのような認識を持たないまま製品は完成され、使用に供されてトラブルが発生したということであろう。どちらに責任があるかということになる。たまたま溶接部から漏れが発生していると、溶接時に導入された割れ、アンダーカット、気孔といった溶接欠陥だということにされ、補修溶接をして当面はしのぐこととなる。しかし、抜本的な対策ではなく、原因が他にあるわけだから、数ヶ月経過して、先の場所から少し離れた個所で再び漏れが発生したというケースも目にしている。

MICの理解が十分に行き渡っていないことも原因の一つかもしれないが、事例がMICであるかどうか判定する方法がまだ確立されていないことが重大な問題である。したがって検出方法、さらには予測する方法も十分でない。

しかし、前述した多くの研究論文、および事例解析から共通した事項をあげることができる。

(1) 予想されなかった腐食速度、(2) 腐食環境下での電位の貴化、(3) 複数の微生物の存在、(4) 材料表面へのバイオフィルムやさびこぶの付着、(5) 腐食孔の断面形状が入口は狭く内部に広がったいわゆるインクつぼ状、(6) オーステナイト系ステンレス鋼 (304, 316系) 溶接金属で発生した腐食の形では α 相が残留したスケルトン構造がしばしばみられる、などである。スケルトン形状の腐食例をFig. 3に示す。

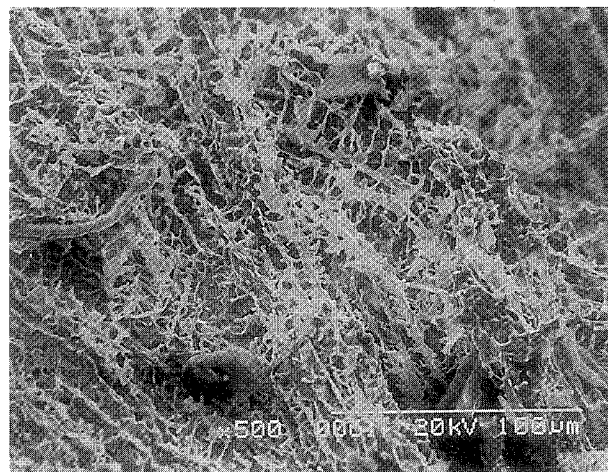


Fig. 3. Preferential MIC attack on austenitic stainless steel weld metal showing skeleton (by Prof. Itomura, Ryukyu University).

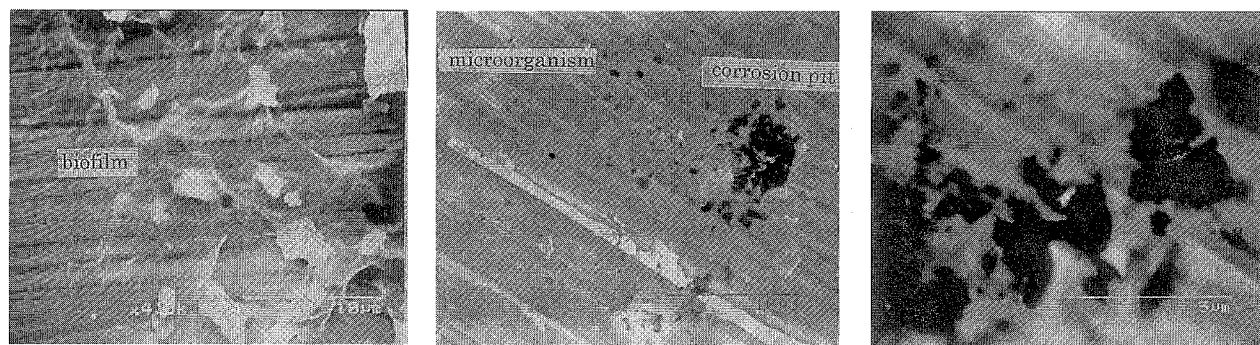


Fig. 4. Biofilm and microbiologically influenced corrosion pits on SUS 304: Laboratory simulation studies on an MIC failure case (unpublished data from JWRI, Osaka University).

これらは状況証拠ではあるがMICと判断する際の資料となる。

こうした現状の中で微生物腐食の調査方法が検討された⁶⁸⁾。解析するためにどんな方法があり、何から始めたらよいかを示す指針となる内容であり参考となる。(財)金属系材料研究開発センターからは国内のMICの状況を初めて調査した報告書⁶⁹⁾も出版されているので現況把握には有益である。

しばしば質問されることに“微生物が金属を食べるのですか?”というものがある。相手が生き物であるから、そのようなことを想像できないことではないが、“食べる”という表現は無理である。金属イオンを細胞内へ取り込むことは確認されている。走磁性細菌は Fe_3O_4 の微粒子を細胞内で生成することができる。前述したように電位貴化がみられることから腐食との関連性を調べた文献は多く、これらの結果を検出方法へ応用している^{23,70-73)}。酸化酵素を用いて研究室レベルでの材料の耐MIC性を評価する方法も天谷らによって提案されている⁷⁴⁾。さらに、金属表面への微生物の付着およびそこで形成されるバイオフィームの役割が重要となってきている。

7. 微生物の付着

金属表面が滅菌されていない自然水等と接触すると、表面には経時的にバイオフィームと呼ばれる生物由来の膜状の付着物が形成される。これらは多糖類 (EPS) から成りその中に微生物が生息する場合が多い⁷⁵⁾。

最近、MIC研究では材料表面でのバイオフィームの果たす役割が注目されている。このようなバイオフィーム形成の初期段階ですでに微生物の表面への付着がみられている。Fig. 4は再現実験で得られた結果であるがステンレス鋼溶接金属表面でのバイオフィームとその周辺での腐食孔を示す。Videla⁷⁶⁾は金属表面での微生物付着の作用とMICとの関連を調べることの重要性を指摘した。Geesey⁷⁷⁾は表面でコロニーを形成することで表面の化学組成の変化と局所的な損傷との関連について述べている。

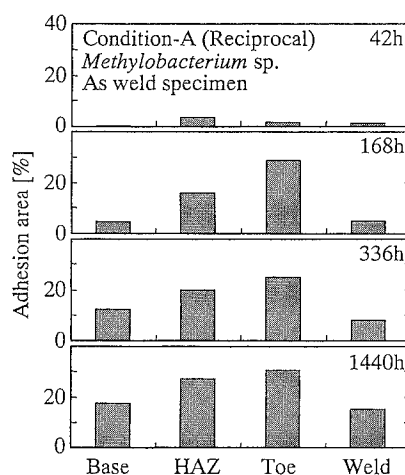


Fig. 5. Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (as weld) in condition-A as a function of time.³²⁾

一方、溶接部を想定した試片を用いて付着とそれに伴う腐食発生について天谷の報告がある⁶⁷⁾。熱影響部、溶接金属部などでの微生物付着の差を述べ付着の発生しやすい流れの下流側のトゥ (Toe) の部分が付着と腐食がおこりやすいことを示した。溶接部の各位置での付着状況の差を Fig. 5に示した。溶接ままの試験片である。経時的にも Toeに付着が多くなる。D. Walshも溶接部の材質の変化とそこで微生物の増殖について検討している。さらに彼は硫化物系介在物がバクテリア付着の siteになることを関連させている⁷⁸⁾。

さらに、微量元素の重要な効果を述べ、バクテリアの付着は溶接部より母材で少ないとしている。同様の結果は Sreekumariらによっても報告されている。これによると 304鋼溶接部では溶接金属表面で最も多くバクテリアの付着がみられ次いで HAZ、母材の順になった。時間経過でもそのような傾向がみられるとしている。また金属組織の影響が 304鋼の溶接金属と母材を用いて調べられている⁷⁹⁾。Fig. 6は母材と溶接金属の各組織での付着の差を示す。オレンジ色がバクテリアである。溶接金属に多く付着している。主として粒界である。その中で、バクテリアの

Table 3. Microorganisms and the metals affected.

Serial No.	Microorganism/ Group of Microorganisms	Metals affected
1.	Sulfate Reducing Bacteria (SRB) (<i>Desulfovibrio</i> sp.; <i>Desulfatamaculum</i> sp.; <i>Desulfomonas</i> sp. etc)	Stainless steel; Mild steel; Cast iron; Incoloy 800; Cu-Ni alloys
2.	Iron Oxidising Bacteria (IOB) (<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> ; <i>Sphaerotylus</i> sp.; <i>Gallionella</i> sp. etc.)	Carbon steel; Stainless steel; 3CR12 steel
3.	Slime Forming Bacteria (<i>Pseudomonas</i> sp. <i>Siderocapsa</i> etc.)	Stainless steel; Aluminum; Admiralty Brass; Other copper alloys
4.	Organic Acid Producers	Carbon steel; Incoloy 800
5.	Nitrate Reducing Bacteria	Copper and its alloys
6.	<i>Staphylococcus</i> sp.	Copper and its alloys
7.	<i>Cladosporium</i> (<i>Hormoconis</i>) <i>resinae</i>	Aluminum; 2024 Aluminum alloy
8.	<i>Candida</i> sp.	2024 Aluminum alloy

最初の付着は粒界におこることが明らかにされている。したがって、 α と γ の粒界全長の長い、溶接金属において多数のバクテリアの付着が発生し、それが溶接金属が優先的に腐食する原因の一つではないかとしている。なぜマトリックスより粒界に優先的に付着がおこるかについては不明としているが、粒界への不純物元素の偏析やマトリックスと粒界とのエネルギーの差などが考えられるとしている⁸⁰⁾。また、バクテリアの付着と脱着のエネルギーが付着した場所でのバクテリアの安定な成長に強く影響するという報告もみられる⁸¹⁾。自然海中での316L鋼表面に付着する生物をレーザー顕微鏡等を用いて観察した結果⁸²⁾や海生生物を亜鉛電極を用いて付着抑制する技術についての研究も出ている⁸³⁾。このように水と接している材料表面で時間と共に形成される生物由来のバイオフィームはある条件下では防食的な役目を果たし、また他の条件下では腐食の起点を作りさらに腐食進行を促進する場合もあるということにもっと注目すべきであろう。

Table 3に微生物の種類と損傷を受けた材料を事例をもとにまとめてみた。このようなデータベースの構築も必要となる。

8. 防止技術

MICの本質解明と同時にその防止技術の確立が強く求められている。前出の経済的損失の項で述べたように損失額が極めて大きいからである。そのためにいろいろな立場からMICを理解し、対策を考える努力がなされている。しかし水、土壌および大気中で材料に発生する微生物腐食・劣化に対して決め手となるような防止技術はまだ開発されていない。通常、第1に考えられることとしてその環境を変化させることである。鋼管、土壌埋設管に対してコーティング法⁴⁸⁾の適用、カソード防食の応用⁸⁴⁾そして水環境

ではバイオサイド（殺菌剤）の投入などが実施されている⁸⁵⁾。微生物の作用を利用してMICを防ぐという興味ある研究も報告されている。腐食性のないバクテリアを探し、再生できるバイオフィームを利用して腐食を制御する考え方である^{86,87)}。海洋から採った微生物から抽出されたもので防食しようというユニークな試みもあり、これはMIC防止の試みとして興味ある⁸⁸⁾。

微生物が付着することがMIC発生の重大因子であることは述べてきた。したがって微生物の金属表面への付着を防ぐことはMIC防止の手段となるものと考えられる。しかしこのような考えのもとで、MIC防止をとりあげた研究報告は少ない。セリウムグロブリンとそれらの化合物が耐食性のある金属表面への微生物付着抑制のために用いられた⁸⁹⁾。

D. H. Popeは、MICに抵抗性のある合金の開発と殺菌剤を用いない微生物制御方法が急務であると述べている²⁾。

必ずしもMIC対策用として開発された鋼材ではないが、オーステナイト系・フェライト系ステンレス鋼にCu^{90,91)}あるいはAg⁹²⁾を合金元素として添加したステンレス鋼が抗菌ステンレス鋼として開発された。これらの鋼種は日本独自の開発で、微生物が表面へ付着することを抑制する作用ならびに黄色ブドウ球菌、大腸菌その他に対して殺菌性を示す。MICが微生物付着と密接に関連している現象であることはすでに述べた通りであるが、この付着を制御できる表面機能化鋼の開発は今後共期待されるところが大きい。Fig. 7にAgおよびCu含有ステンレス鋼、通常材での微生物の付着状況の差を示す。通常材 (a-1) と比較してAg (a-2), Cu (a-3) 含有抗菌ステンレスは付着量が激減している。bは学内の池に浸漬して付着の差を調べたもので、抗菌ステンレスの効果が明らかに示されている。

この他レーザーを応用し付着する生物を除去あるいは殺菌する方法も検討されている^{93,94)}。以上述べた報告はまだ

研究室レベルでの実験であり、さらなる技術開発が必要である。

9. 終わりに

金属材料の微生物腐食劣化 (MIC) の研究について過去約20年間の文献について調べた。ある程度、研究の流れのようなものも読み取ることができた。気付いた点と今後の期待を記して結語とした。

(1) いうまでもないが、MICは金属の腐食であり、電気化学的な腐食研究の手法で開始されてきた。最近では微生物と材料表面で何がおこっているのか？という点が注目されてきている。微生物の生息する環境とその中で材料および構造物がどのように経時的に変化していくのかととらえられている。

(2) 文献から研究活動を地域的に概観すると、欧米からの発表が多い。日本でも最近活発になってきた。アジア地区でみると、研究グループは非常に少ない。微生物は地域を問わず生息しているわけだから、問題はあり、ただMICとして捉えられていないのであろう。アジアへの情報発信地として日本の役割は大きい。ちなみにNACE Internationalが毎年開催する腐食の国際会議がある。今年のNACE Corrosion 2002 (米国デンバー、4月7日~11日)ではMIC sessionで31件、他も含めると40件をこえる発表があった。日本からは4件の発表。

(3) MICの事例あるいは研究対象となっている材料が、金属材料 (溶接部) から、複合材料、コンクリート構

造物、等へも広がっている。ただ、MICに耐える金属材料の開発は遅れている。微生物付着を抑制するような抗菌的な金属材料開発が望まれる。さらに、この事例が“MICであろう”と簡便な手段で判定できる検査方法の開発も重要である。このような評価法がないことも知識としての普及のネックになっているものと思う。

(4) 最後にMICにこだわらず“金属と微生物”というキーワードで我々の周辺をみて、まとめたのがTable 4である。バクテリアリーチングは古くから金属製錬に関係していたし、バイオミネラリーゼーションも鉱物資源となる。微生物を加工技術として応用しようという研究もある。こうしてみると、材料技術者、研究者からアプローチできそうなテーマも多く考えられる。しかし現状ではまだまだ少ない。このような研究は従来の枠組みをこえた異分野との接点のニューフロンティアである。例えば微生物学、農学、環境衛生学そして材料学との共同研究となる。切り口のちがった発想が生れるであろう。基礎的な萌芽研究から実用研究へ発展する可能性がある。本文をまとめるにあたり多くの文献を参考とした。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) 誰でもわかる抗菌の基礎知識、西村民男監修、テクノシステム、東京、(1999)、289.
- 2) D.H.Pope: Corrosion/2000, NACE International, Houston, (2000), paper no. 00402.
- 3) Y.Kikuchi: *Weld. Technol.*, **47** (1999), 119.
- 4) A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, Vol. 1, ed. by G.Kobrin, NACE International, Houston, (1993), 233.
- 5) A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, Vol. 2, ed. by J.G.Stoecker II, NACE International, Houston, (2001), 11, 38.
- 6) D.Walsh: Corrosion/99, NACE International, Houston, (1999), paper no. 188.
- 7) C.A.V.Von Wolzogen Kuhr and L.S.Van der Vlugt: *Water (den Haag)*, **18** (1934), 147.
- 8) J.N.Wanklin and C.J.P.Spruit: *Nature*, **169** (1952), 928.
- 9) S.M.Gerchakov, B.Little and P.Wagner: *Corrosion*, **42** (1986), 689.
- 10) B.Little, P.A.Wagner and Z.Lewandowski: Corrosion/98, NACE International, Houston, (1998), paper no. 294.
- 11) B.H.Olesen, R.Avcı and Z.Lewandowski: *Corros. Sci.*, **42** (2000), 211.
- 12) J.Kielemoes, I.Bultinck, H.Storms, N.Boon and W.Verstraete: *FEMS Microbiology Ecology*, **1307** (2001), 1.
- 13) X.Shi, R.Avcı and Z.Lewandowski: Corrosion/2002, NACE International, Houston, (2002), paper no. 02456.
- 14) M.V.Biezma: *Int. J. Hydrogen Energy*, **26** (2001), 515.
- 15) F.Kajiyama: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 510.
- 16) F.Baba, T.Suzuki and M.Seo: *Zairyo-to-Kankyo*, **45** (1996), 588.
- 17) F.Baba, T.Suzuki and M.Seo: *Zairyo-to-Kankyo*, **45** (1996), 595.
- 18) F.Baba, T.Suzuki and M.Seo: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 498.
- 19) R.Johnsen and E.Barclay: Corrosion/86, NACE International, Houston, (1986), paper no. 227.
- 20) V.Scotto, R.di.Cintio and G.Marcenaro: *Corros. Sci.*, **25** (1985), 185.
- 21) R.Holthe, E.Bardal and P.O.Gartland: Corrosion/88, NACE International, Houston, (1988), paper no. 393.
- 22) M.Akashi, T.Imamura, T. Kawamoto and Y.Shinozaki: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **24** (1975), 31.
- 23) M.Akashi: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **32** (1983), 239.
- 24) B.A.Shaw, P.J.Moran and P.O.Gartland: *Corros. Sci.*, **32** (1991), 707.
- 25) S.Motoda, Y.Suzuki, T.Shinohara and S.Tsujikawa: *Corros. Sci.*, **31** (1990), 515.

Table 4. Interaction of microbes and metals.

BIOLEACHING	Extraction of metals from low-grade ores. Cu, U etc.
BIOMINERALISATION	Production of minerals by living organisms. Corals, Pearls, Marine resources like manganese nodules etc.
BIOSORPTION	Ability of microbes to adhere or retain metals on their surfaces. Recycling of metals, environmental cleaning etc.
BIOMACHINING	Application of metabolic reactions of microbes in "strainless" micromachining. Iron, Stainless steel, Copper etc.
BIOCORROSION (BIODETERIORATION)	Corrosion/ deterioration of materials due to the influence of living organisms. MIC (Microbiologically Influenced Corrosion)
ANTIBACTERIAL METALS	Application of ions of Silver, Copper, Zinc or Mercury etc. to prevent bacterial adhesion.
BIOMATERIALS	Materials used as body implants. Stainless steel (Ni free, Non- allergic), Co-Cr alloy, Ti alloy, Au-Ag alloy, Ag-Su alloy (Amalgam for dental implants) etc.

- 26) S.Motoda, Y.Suzuki, T.Shinohara and S.Tsujikawa: Proc. JSCE, Corrosion'89, JSCE, Tokyo, (1989), 247.
- 27) S.C.Dexter and G.Y.Gao: Corrosion/87, NACE International, Houston, (1987), paper no. 377.
- 28) W.H.Dickinson: *Appl. Environ. Microbiol.*, **63** (1997), 2502.
- 29) H.Amaya and H.Miyuki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 775.
- 30) 天谷 尚: 大阪大学博士論文, (2000), 12.
- 31) 明嵐政司, 守屋 進, 池田八郎, 阿部新治: 土木研究所資料 第3558号, (1998).
- 32) H.M.Herro: Corrosion/98, NACE International, Houston, (1998), paper no. 278.
- 33) A.K.Tiller and M.I.Corr.T: Biologically Induced Corrosion., ed. by S.C.Dexter, NACE International, Houston, (1986), 9.
- 34) R.E.Tatnall: A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, Vol. 1, ed. by G.Kobrin, NACE International, Houston, (1993), 1.
- 35) Y.Kikuchi, K.Tohmoto, M.Ozawa, T.Kanamaru and T.Sakane: Corrosion/99, NACE International, Houston, (1999), paper no. 170.
- 36) Y.Kikuchi, K.Tohmoto, C.Okayama, F.Matsuda, M.Nishimura, T.Sakane and Y.Kaneko: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 486.
- 37) G.J.Licina: Sourcebook for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants, EPRI (Electric Power Research Institute), CA, (1988), 8, 12.
- 38) B.Little, P.Wagner, S.M.Gerchakov, M.Walch and R.Mitchell: *Corrosion*, **42** (1986), 533.
- 39) G.G.Geese, R.J.Gilis, R.Avcı, D.Daly, M.Hamilton, P.Shope and G.Harkin: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 73.
- 40) S.C.Dexter and J.P.LaFontaine: *Corrosion*, **54** (1998), 851.
- 41) H.J.Zhang and S.C.Dexter: *Corrosion*, **51** (1995), 56.
- 42) H.J.Zhang, W.J.Dirk and G.G.Geese: *Corrosion*, **55** (1999), 924.
- 43) T.R.Jack, M.Wilmott, J.Stockdale, G.Van Boven, R.G.Worthingham and R.L.Sutherby: *Corrosion*, **54** (1998), 246.
- 44) Z.Keresztes, I.Felhosi and E.Kalman: *Electrochem. Acta*, **46** (2001), 3841.
- 45) G.Salvago and L.Magagnin: *Corrosion*, **57** (2001), 680.
- 46) D.H.Pope, D.J.Duquette, A.Johannes and P.Wayner: MTI Publication No.13, Microbiologically Influenced Corrosion: A State of the art review, 2nd ed. NACE International, Houston, (1989), A-8.
- 47) E.L.Hostis, C.Compere, D.Festy, B.Tribollet and C.Deslouis: *Corrosion*, **53** (1997), 4.
- 48) R.Marchal, B.Chassepied and M.Warzywoda: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **47** (2001), 125.
- 49) G.E.Englert and I.L.Muller: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **37** (1996), 173.
- 50) X.Campaignolle and J.L.Crolet: *Corrosion*, **53** (1997), 440.
- 51) S.Y.Li, Y.G.Kim, K.S.Jeon, Y.T.Kho and T.Kang: *Corrosion*, **57** (2001), 815.
- 52) P.Angell, J.S.Luo and D.C.White: *Corros. Sci.*, **37** (1995), 1085.
- 53) V.L.Rainha and I.T.E.Fonseca: *Corros. Sci.*, **39** (1997), 807.
- 54) S.E.Werner, C.A.Johnson, N.J.Laycock, P.T.Wilson and B.J.Webster: *Corros. Sci.*, **40** (1998), 465.
- 55) D.G.Enos and S.R.Taylor: *Corrosion*, **52** (1996), 831.
- 56) T.S.Rao, T.N.Sairam, B.Viswanathan and K.V.K.Nair: *Corros. Sci.*, **42** (2000), 1417.
- 57) D.Starosvetsky, R.Armon, J.Yahalom and J.Starovetsky: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **47** (2001), 79.
- 58) Y.Yao, K.Masamura, T.Kondo and Y.Ujii: Corrosion/99, NACE International, Houston, (1999), Paper no. 166.
- 59) T.S.Rao and K.V.K.Nair: *Corros. Sci.*, **40** (1998), 1821.
- 60) K.A.Trick and G.Keil: Corrosion/99, NACE International, Houston, (1999), paper no. 167.
- 61) B.Little, R.Staehle and R.Davis: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **47** (2001), 71.
- 62) K.Kasahara, F.Kajiyama and K.Okabayashi: *Zairyo-to-Kankyo*, **40** (1991), 806.
- 63) F.Kajiyama: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 491.
- 64) S.Tomoura, M.Yamaguchi and M.Nakahara: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 505.
- 65) F.Kajiyama: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 326.
- 66) A.Kawabe, K.Nagata, K.Sudo, Z.Tanabe, R.Kado and J.Kittaka: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **37** (1998), 131.
- 67) H.Amaya, Y.Kikuchi, M.Ozawa, H.Miyuki and Y.Takeishi: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **19** (2001), 345.
- 68) 金属の微生物腐食の検出・防止技術の調査研究報告書, (財) 金属系材料研究開発センター (JRCM), 東京, (1997).
- 69) 金属の微生物腐食及び微生物腐食の防止技術の調査研究報告書, (社) 日本機械工業連合会, (社) 金属系材料研究開発センター, 東京, (1995).
- 70) Y.Ishihara, S.Motoda, Y.Suzuki and S.Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **44** (1995), 355.
- 71) Y.Ishihara and S.Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **48** (1999), 520.
- 72) K.Ito, R.Matsushashi, T.Kato, O.Miki and H.Kihira: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 285.
- 73) N.Washizu, H.Masuda and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 330.
- 74) H.Amaya and H.Miyuki: *Zairyo-to-Kankyo*, **44** (1995), 94.
- 75) バイオフィルム, 森崎久雄, 大島広行, 磯部賢治編, サイエンスフォーラム, 東京, (1998), 49.
- 76) H.A.Videla: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **48** (2001), 176.
- 77) G.G.Geese, R.J.Gilis, R.Avcı, D.Daly, M.Hamilton, P.Shope and G.Harkin: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 73.
- 78) D.W.Walsh: Corrosion/99, NACE International, Houston, (1999), paper no. 188.
- 79) K.R.Sreekumari, M.Ozawa, K.Tohmoto and Y.Kikuchi: *ISIJ Int.*, **40** (2000), S54.
- 80) K.R.Sreekumari, K.Nandakumar and Y.Kikuchi: *Biofouling*, **17** (2001), 303.
- 81) R.Schmidt: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **40** (1997), 29.
- 82) N.Washizu and H.Masuda: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2001), 362.
- 83) T.Ohba, H.Wusui, T.Kajiyama, S.Iwata and M.Kuwa: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 279.
- 84) F.Kajiyama and K.Okamura: *Corrosion*, **55** (1999), 74.
- 85) H.A.Videla: *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **39** (1997), 116.
- 86) B.C.Syrett, P.J.Arps, J.C.Earthman, F.Mansfeld and T.K.Wood: Corrosion/2002, NACE International, Houston, (2002), 145.
- 87) D.Ornek, A.Jayaraman, T.K.Wood, Z.Sun, C.H.Hsu and F.Mansfeld: *Corros. Sci.*, **43** (2001), 2121.
- 88) C.Hellio, D.De La Broise, L.Dufosse, Y.Le Gal and N.Bourgougnon: *Marine Environ. Res.*, **52** (2001), 231.
- 89) H.A.Videla, P.S.Guiamet and S.G.Gomez de Saravia: Corrosion/98, NACE International, Houston, (1998), paper no. 290.
- 90) T.Nakamura, N.Ookubo, K.Miyakusu, M.Hasegawa and Y.Munesue: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **76** (1997), 48.
- 91) M.Kumada, R.Akada, S.Kobuchi, T.Matsuo, Y.Todoroki and K.Nao-tori: *J. JCBRA*, **40** (2001), 122.
- 92) K.R.Sreekumari, K.Nandakumar, T.Yokota and Y.Kikuchi: Corrosion/2002, NACE International, Houston, (2002), paper no. 02469.
- 93) M.Tsukamoto, Y.Kikuchi, K.Murai, S.Shikata, Y.Sato, K.R.Sreekumari and Y.Miyano: Proc. 1st Int. Symp. on Environmental Materials and Recycling, JWRI Osaka Univ., Ibaraki, (2001), 81.
- 94) K.Nandakumar, H.Obika, T.Shinozaki, T.Ooie, A.Utsumi and T.Yano: *Biofouling*, **18** (2002) No. 2, 123.