

関西蔵前工業会午餐会

「バイオフィルムと微生物腐食」

大阪市立大学 大学院 工学研究科

佐藤 嘉洋

2013年 7月 2日(火)

本日のメニュー

- 自己紹介
- 微生物腐食について
- 微生物腐食の事例
- 微生物腐食の機構
- 微生物の付着(バイオフィルム形成)と腐食
- 微生物腐食防止技術
- 微生物腐食の判定
- おわりに

微生物腐食について

微生物誘起腐食

↓ (Microbiologically Induced Corrosion :MIC)

微生物腐食

↓ (Microbiologically Influenced Corrosion :MIC)

微生物腐食

(Bio-corrosion, Microbial corrosion)

この他に

生物劣化(Biodegradation, Biodeterioration)

生物汚損(Biofouling)

材料が微生物により機能低下、品質低下をきたす場合

微生物腐食とは、

「自然環境中で生態系を構成する微生物の活動により、直接的、或いは間接的に誘起される材料の腐食劣化現象である。」
と定義されている。

「微生物の存在が腐食を支配的にコントロールしている腐食形態」

微生物腐食の特徴は、中性・常温・常圧などの材料が腐食を受け難いと予想される(マイルドな)環境でも、微生物の生育条件が満たされると、非常に速い速度で材料に大規模な腐食が発生することにある。

微生物腐食の発生が報告された材料

炭素鋼、銅合金、アルミニウムおよびステンレス鋼等の多くの材料で報告されている。

耐食性の高いステンレス鋼も例外ではなく、特に溶接部が影響を受け易いとされ、ある試算によれば、腐食速度は18～30mm/yearに及ぶとの報告もある。

微生物腐食として報告されている事例

化学、エネルギー、パルプ、金属加工、石油などの工業プラント、或いは海洋構造物などに報告例が多い。

エネルギープラントにおける被害報告(Electric Power Research Institute : EPRI (米国))によると、事故発生箇所は、施設の新旧に拘わらず、また、腐食発生環境も、河川水、井戸水および湖水など、必ずしも腐食性が強い環境に限定されていない。

微生物腐食による損害は、

世界累計で年間30～50億ドル

にのぼるとの推計もある。

経済的損失は重大である。

微生物腐食研究の経緯

1891年 J. H. Garrett (英国)

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示した。生物の作用(有機物の腐敗)により金属が腐食されることを示した初めての報告。

1910年 R. H. Gaines (米国)

水道管の内・外面の腐食箇所にも多量の硫黄(生物由来)が存在することを、見出した。鉄酸化細菌(*IOB: Iron Oxidizing Bacteria*)と硫酸酸化細菌(*SOB: Sulfate Oxidizing Bacteria*)の金属腐食への関与を最初に報告した例

1919年 D. Ellis、E. C. Harder ら(米国)

水道管錆瘤生成への鉄細菌(*IB: Iron Bacteria*)の関与を明らかにした。

1934年 von Wolzogen Kuhr (オランダ)

嫌気性菌の硫酸塩還元菌(*SRB: Sulfate Reducing Bacteria*)が腐食反応で生成する水素を利用することで腐食を促進することを示した。

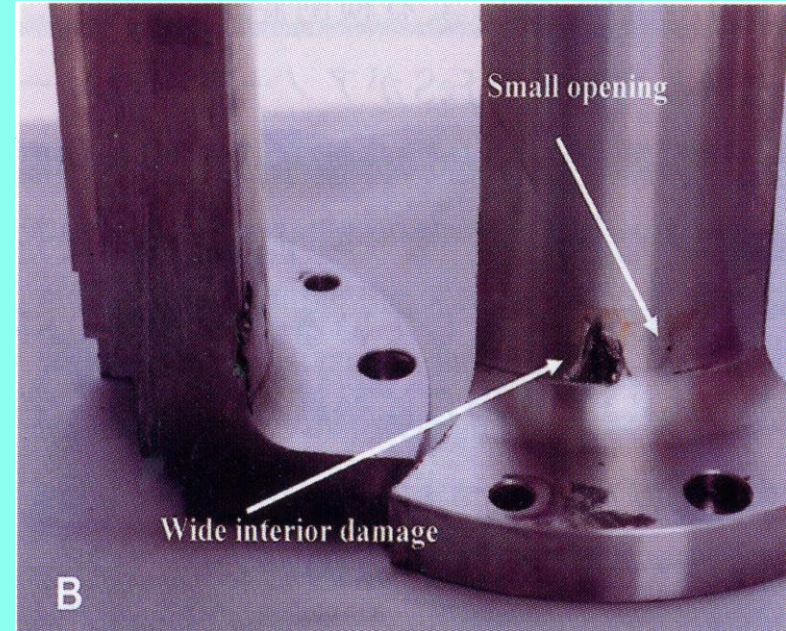
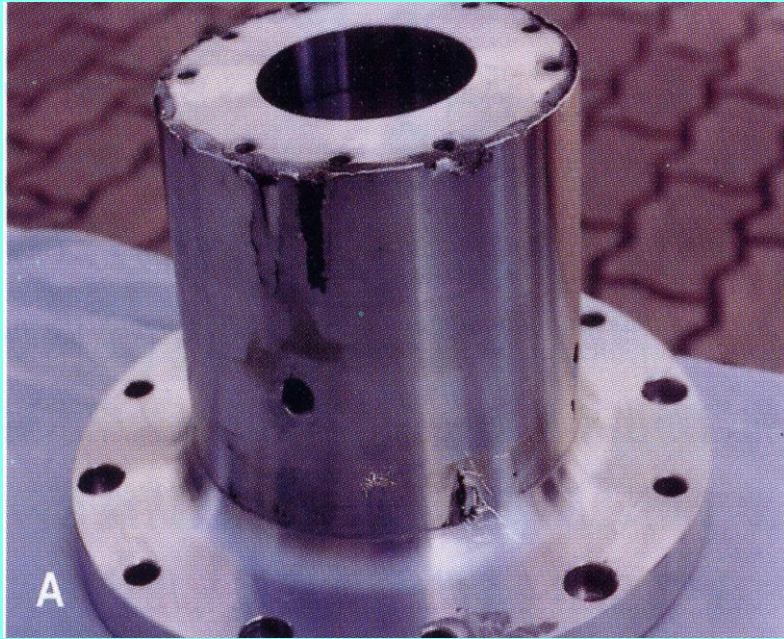
(*SRB*のカソード復極説の提唱)

これを機に*SRB*に関する研究が世界中で活発に行われた。

～現在

微生物が材料表面でコロニーを形成する場合の代謝物質の濃化、酸素濃度差による局所的腐食環境の創出、酸素消費による酸素濃度勾配の形成と嫌気的条件の創出、細胞外多糖類による金属イオンの補足などを考慮した研究

微生物腐食事例

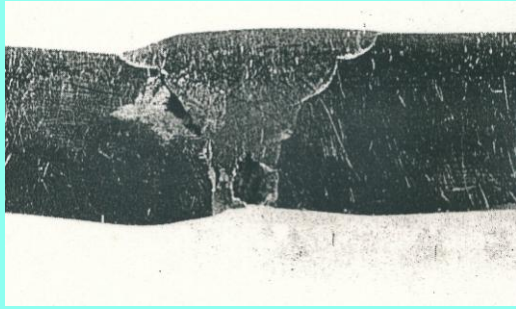


事例場所：廃水処理場

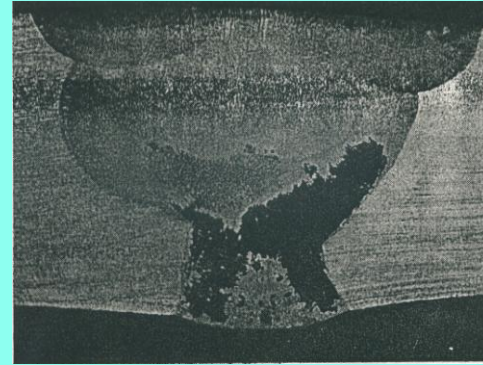
材料：SUS 304 鋼、溶接部

備考：実用に供されてわずか三ヶ月程度で隅肉溶接部周辺で大きな腐食孔が発生。

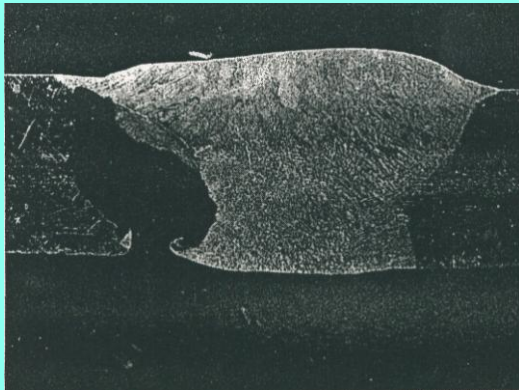
溶接部の微生物腐食 (MIC) 例



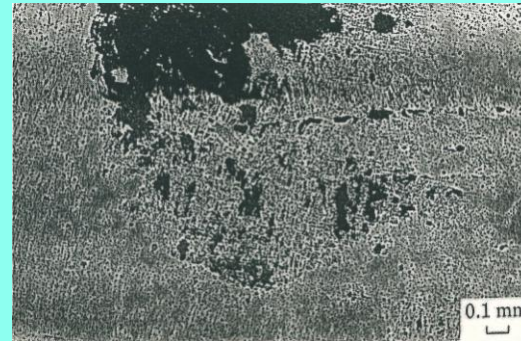
316ステンレス鋼溶接金属および熱影響部(HAZ)が大きくアタックされている。



316ステンレス鋼製パイプの溶接部におけるMIC. 主として溶接金属がアタックされている(河川水)

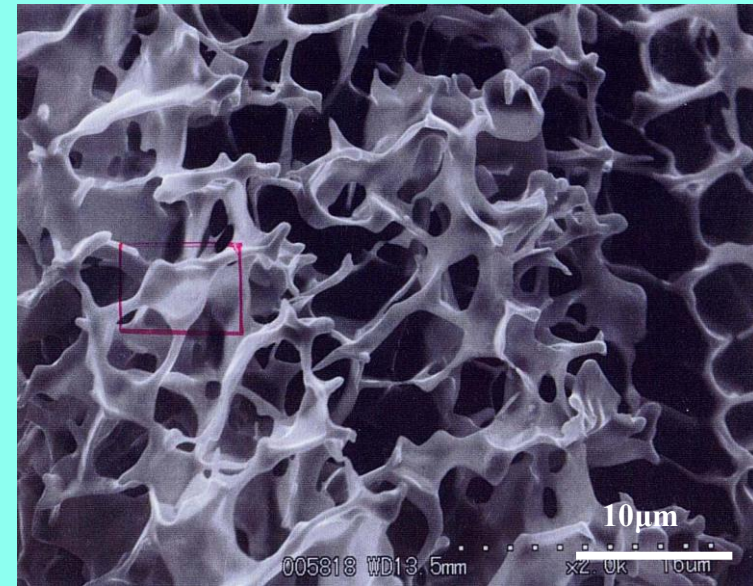
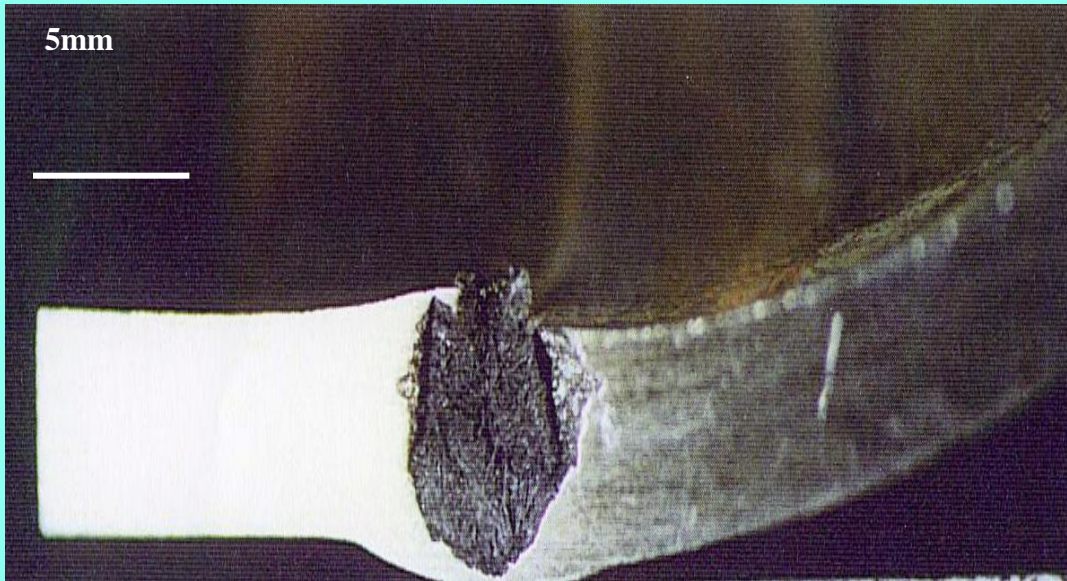


304ステンレス鋼溶接部. 溶接金属とHAZが抉られるようにアタックされている(中性水)



304ステンレス鋼TIG溶接金属におけるMIC. 虫食いのあとのように腐食が進行している(中性水).

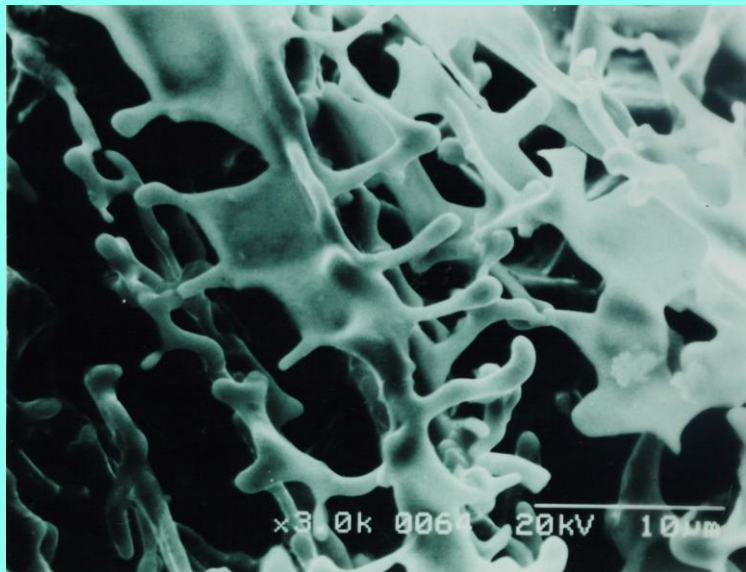
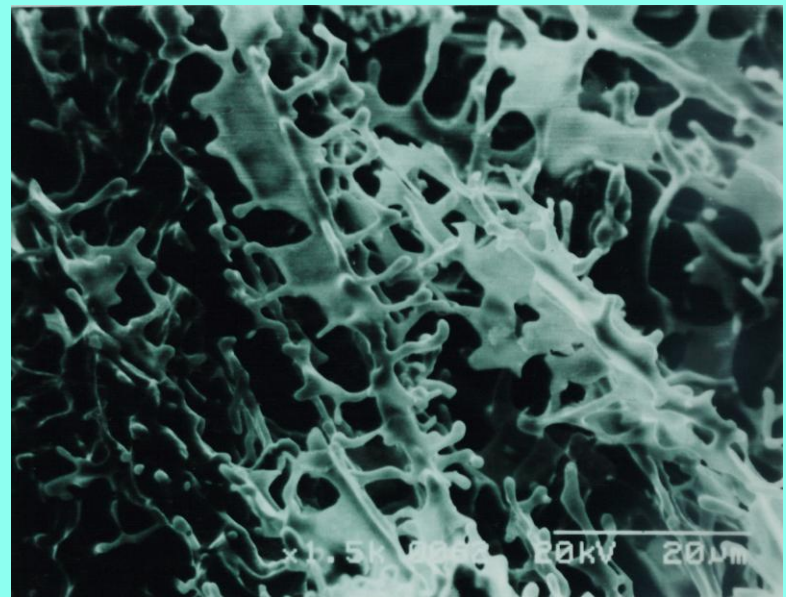
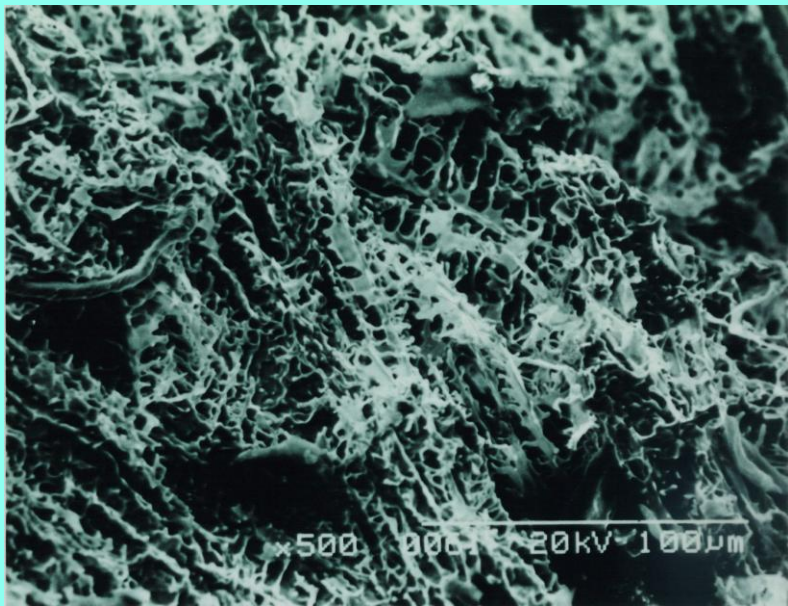
上段の写真は米国テネシー大学工学部C. Lundin, J. Danko教授の好意によるもの



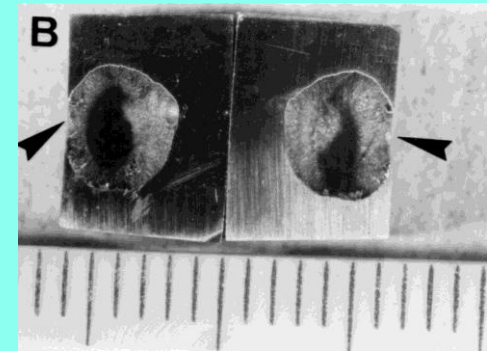
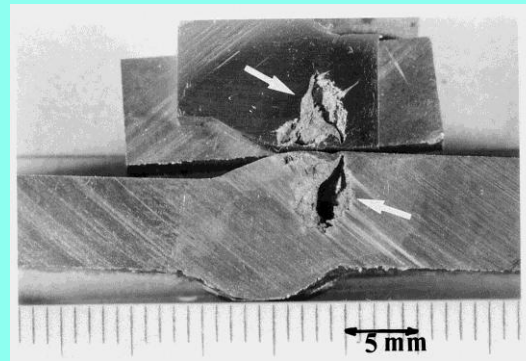
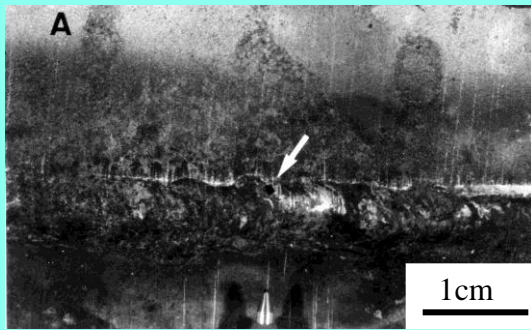
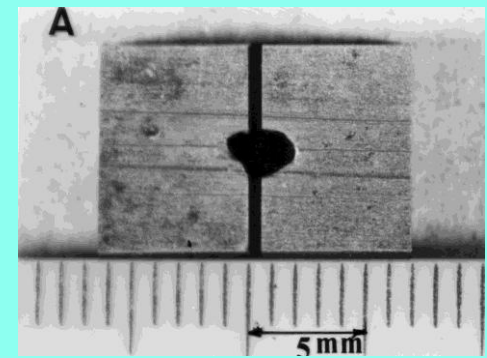
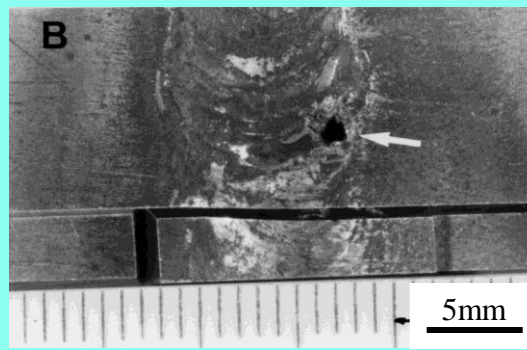
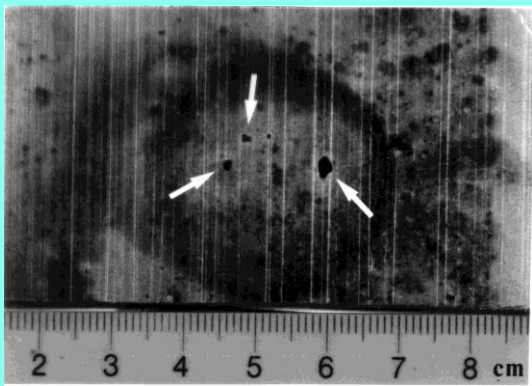
事例場所：発電所内冷却用配管

材料：SUS 316L 鋼、溶接部

備考：液体と接触していた内面の溶接金属と熱影響部が大きく腐食されている。腐食発生部のSEM観察では、微生物腐食の特徴とされる γ 相の選択腐食（スケルトン状）が確認された。冷却水は中性で常温であったが、施工後間もなく溶接部で水漏れが発見された。当初は溶接欠陥の可能性が疑われたが、再現実験の結果等から微生物腐食と判断された。



微生物腐食によるスケルトン組織
(オーステナイト系溶接金属)



母材部

溶接部

インク壺型腐食孔

事例場所：送油用配管

材料：SUS 316L 鋼、母材部、溶接部

備考：母材、溶接金属の双方で腐食が確認された。施工後の耐圧テストでは異常は確認されなかったが、送油開始後間もなく腐食が発生した。腐食部位は広範で、一部HAZにも到達している。腐食孔には、開口部が狭く、内部が広いといった**インク壺状**の形態を示すものも見られる。

微生物腐食の機構について

材料が未殺菌の水溶液、原油、土壌などに接触すると、表面には微生物が付着し、材料との界面で直接あるいは間接的に化学的な反応(生化学反応)が生じ、時には微生物腐食を発生させる場合がある。

金属の腐食におよぼす影響が、このような生化学反応に由来するものであるとしても、原理的には、電気化学的反応として理解することができる。

微生物腐食の機構、すなわち微生物のどのような作用が腐食の因子となるかについて考えたい。

von Wolzogen Kuhr “カソード復極説”は、“Classic theory”として引用されている。

SRB (硫酸塩還元菌)が有するヒドロゲナーゼにより、嫌気的環境下でカソードの水素が消費されて、金属の腐食が促進される。

*SRB*の存在下で生成される硫化第一鉄が金属を腐食させることも確認されている。

近年では、両者の相互作用を重視する考え方も有力になっている。

電気化学的手法による検討の結果、*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を指摘。(梶山)

炭素鋼の*SRB*による腐食の系統的解析から、生成された FeS スケール部分がカソードとなる可能性を指摘。(馬場ら)

局所的な酸素濃淡領域の生成(酸素濃淡電池)

微生物の代謝生成物質

有機酸の生成によるpHの低下

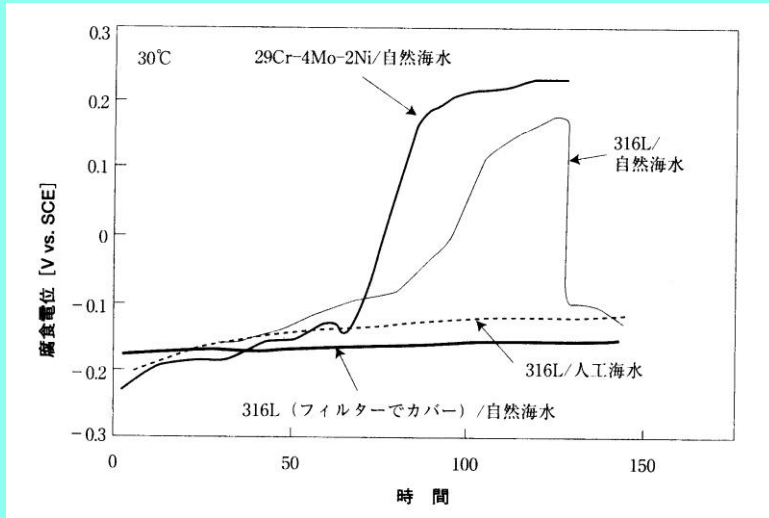
アンモニアの生成

微生物由来の水素が、自然環境下で材料を劣化させる。

高強度低合金鋼表面に付着した微生物が、材料の応力腐食割れ (SCC) を誘起する。

微生物が腐食電位の貴化に関与する

自然環境水中での腐食電位の貴化現象



ステンレス鋼	腐食電位 [V vs. SCE]	場所
Type316L	+ 0.195	アメリカ合衆国
254 SMO	+ 0.3	ノルウェー
26Cr-23Ni-4Mo	+ 0.4	日本
904L	+ 0.2	カナダ
21Cr-3Mo	+ 0.35	イタリア

自然海水中と人工海水中で材料の腐食電位を測定すると、電位は人工海水中ではほぼ一定であるのに対し、自然海水中では貴化がみられる。

ダム湖などの淡水環境下でも電位の貴化は確認されている。

- ・カソード分極との関連。
- ・生物付着(特に珪藻類)との関連。
- ・マンガン酸化細菌(*Leptothrix sp.*)により生成される MnO_2 が水酸化物に還元される際に電位を貴化する。
- ・鉄酸化細菌が生成する Fe^{3+} の酸化性の影響。
- ・バイオフィルム中の好気性菌の代謝反応による H_2O_2 の酸化性の影響。

腐食電位の貴化現象のメカニズムについては諸説あるが微生物の役割については必ずしも解明されている訳ではない。

微生物の付着（バイオフィーム形成）と腐食

微生物腐食が起こるには、微生物が存在し、材料表面で何らかの相互作用が生じる必要がある。材料表面にやってきた微生物の一部は、付着し増殖を始める。微生物の棲息領域が**生物皮膜**或いは**バイオフィーム**と呼ばれている。バイオフィームは条件に応じて構造・機能が時間・空間的に動的に変化するために厳密な定義は難しいが、水周りの「ぬめり」等は代表例である。

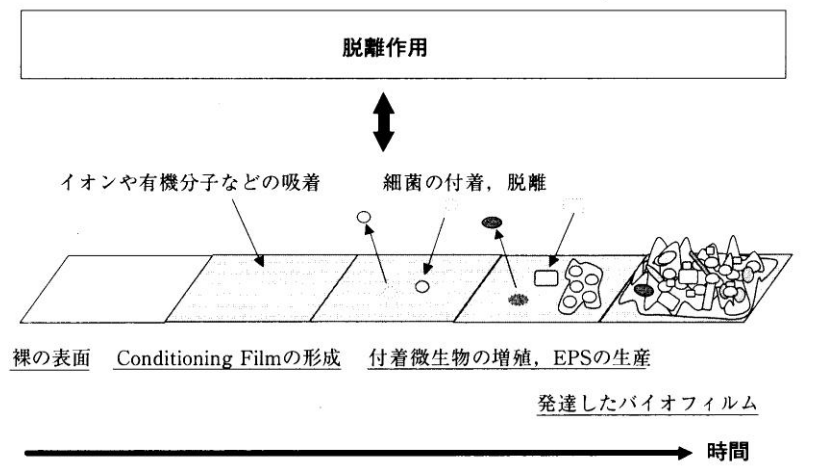
バイオフィームの形成過程

第1段階 材料表面へのイオンや有機物の吸着によるConditioning filmの形成。

第2段階 Conditioning filmへの微生物の付着。

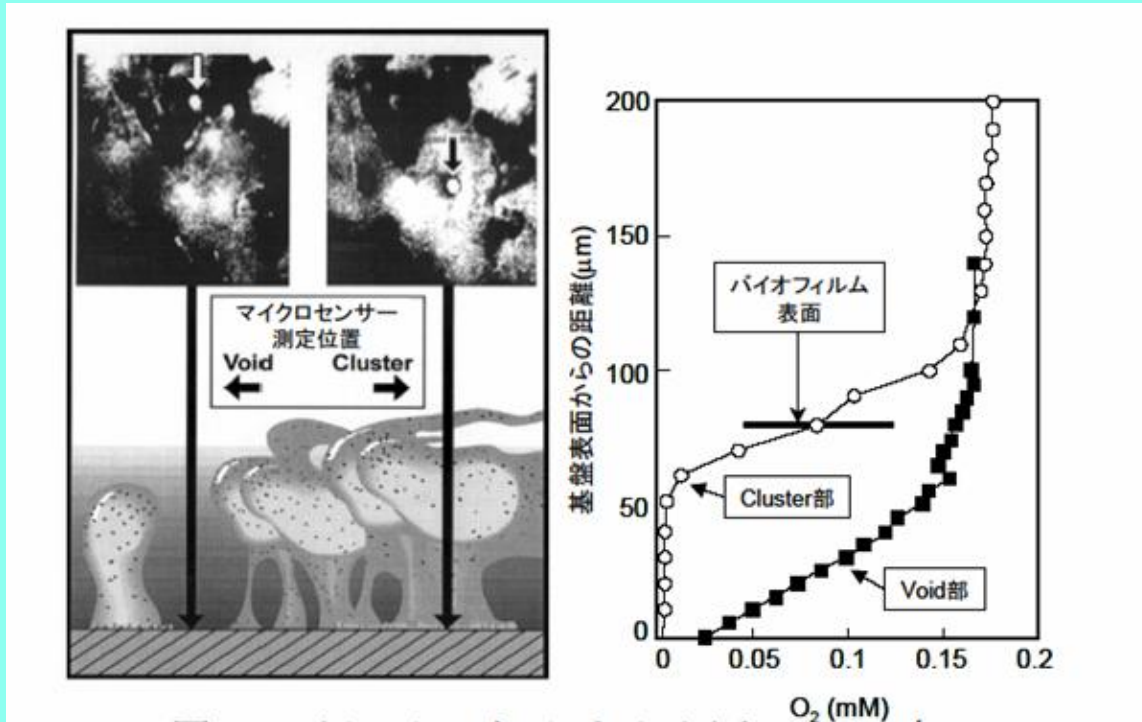
第3段階 付着微生物の増殖と細胞外多糖類(Extra Cellular Polysaccharides: EPS)の生成。

第4段階 他の細菌、微生物も含めた共同体としてのバイオフィームの成長。



バイオフィルムは「フィルム」と表現されるが、薄い膜ではなく3次元的で不均質な構造をしている。

微生物菌体および細胞外多糖類の集まり(Cluster部)が散在している。
その間に水路(Void部)がある様な構造をしている。



密度の低いVoid部では材料表面に近づくに従って溶存酸素量は徐々に低下するが、密度の高いCluster部では溶存酸素量が急激に低下する。

Cluster部に棲息する好気性菌の影響が考えられている。

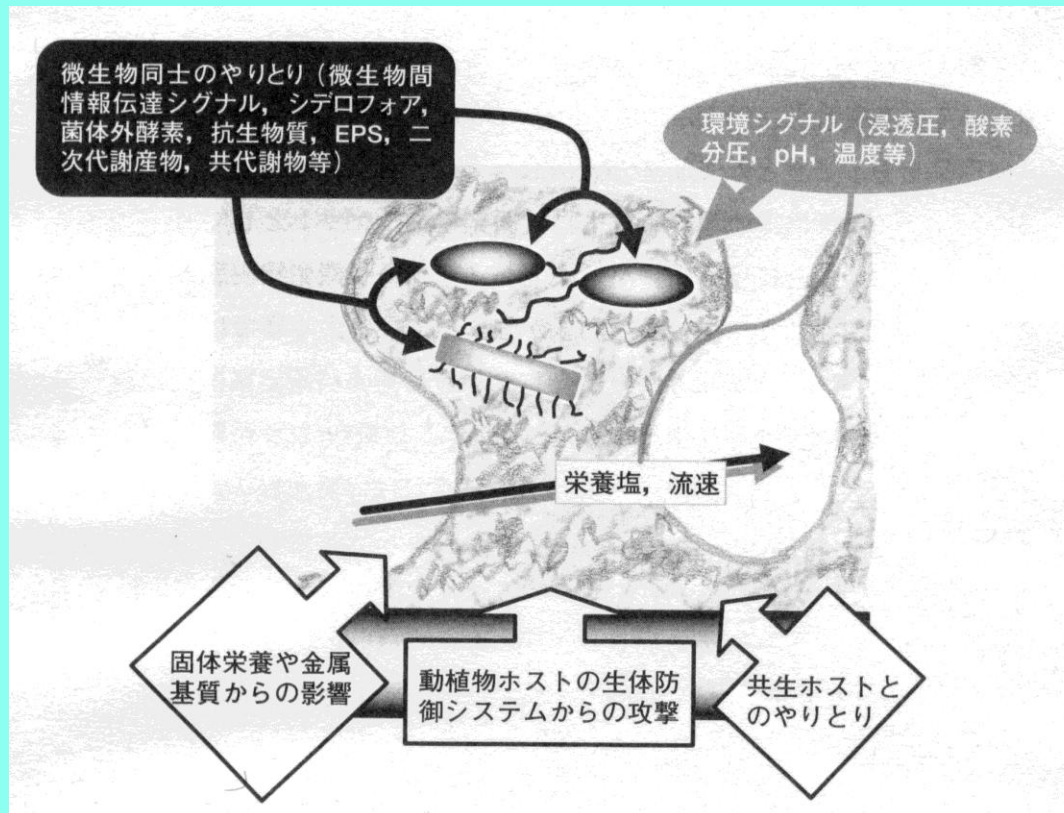
Cluster部およびVoid部の溶存酸素量の変化

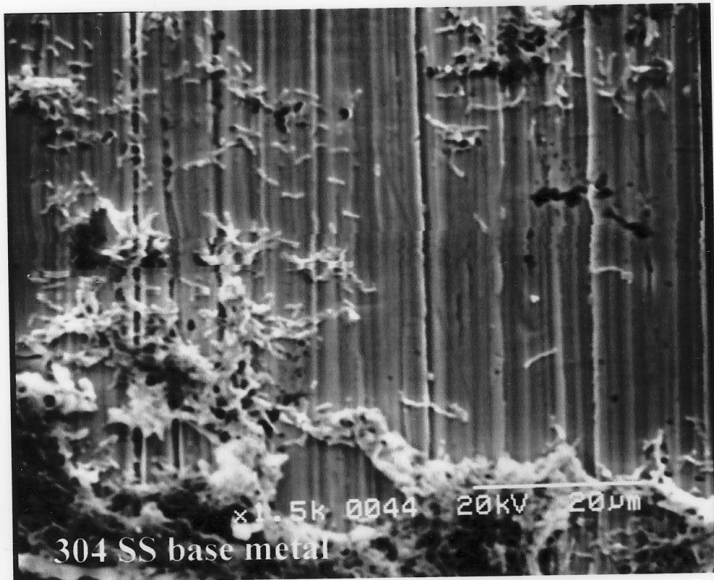
バイオフィーム内では微生物同士がコミュニケーションしている。

クオラムセンシング(Quorum sensing)

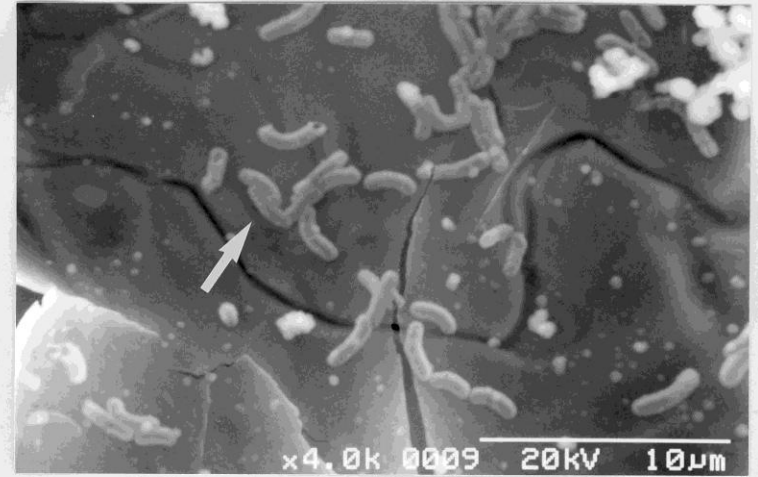
「ある一定以上の数の細菌が存在・集合したことを細菌自身が感知し、その結果として生物発光や抗生物質の生産、病原性の発現などの特定の遺伝子の転写活動の制御を行う機能」

単純な構造の単細胞生物である細菌でも高度な情報伝達手段を持っており、自身と周囲の仲間の存在を感知して、それに応じた行動をしている。

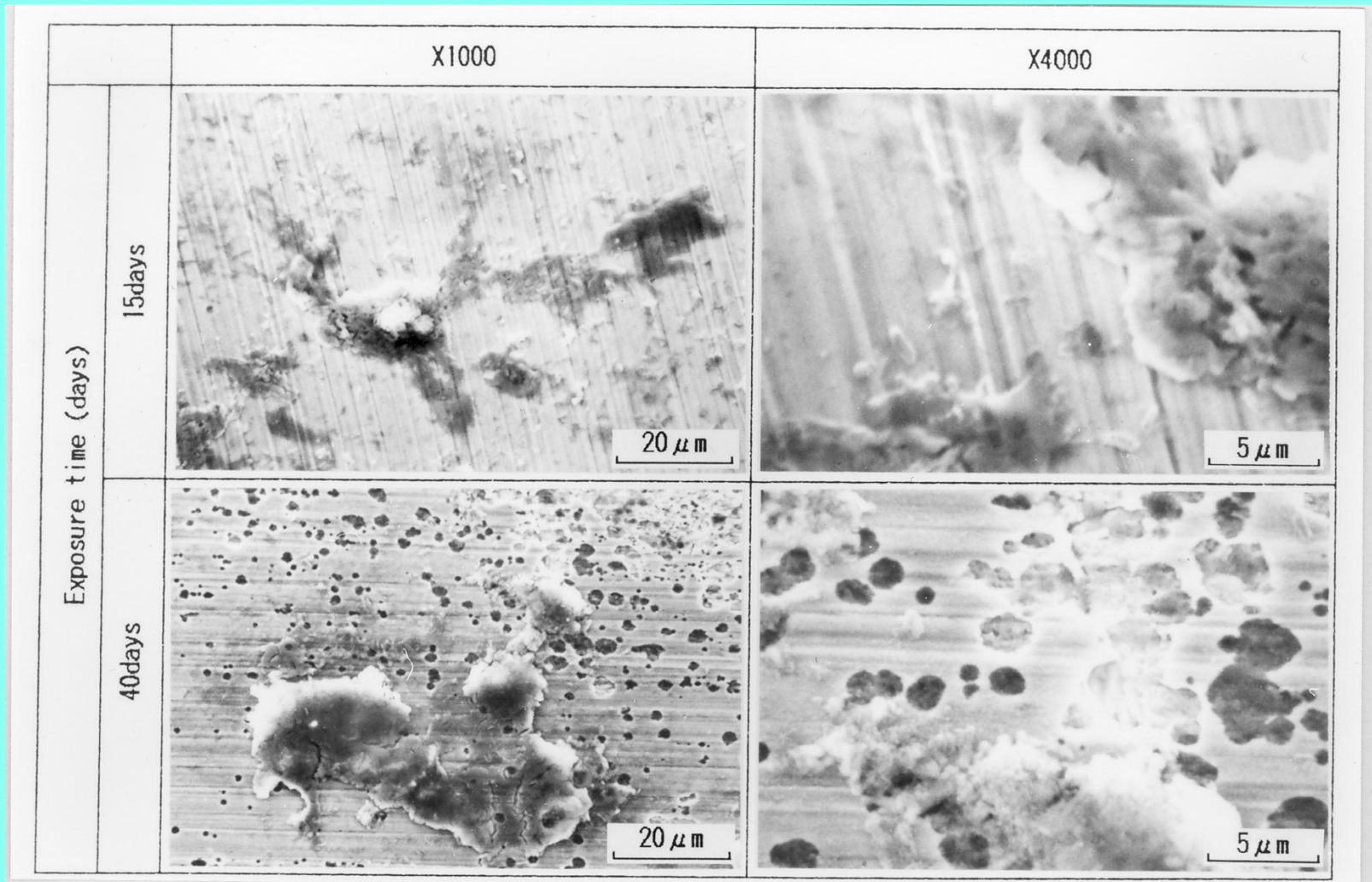




SUS 304鋼上のシュードモナス菌
(*Pseudomonas*)のバイオフィルム



SUS316鋼上の硫酸還元菌(SRB)を含む
事例水中でのバイオフィルムおよび付着物

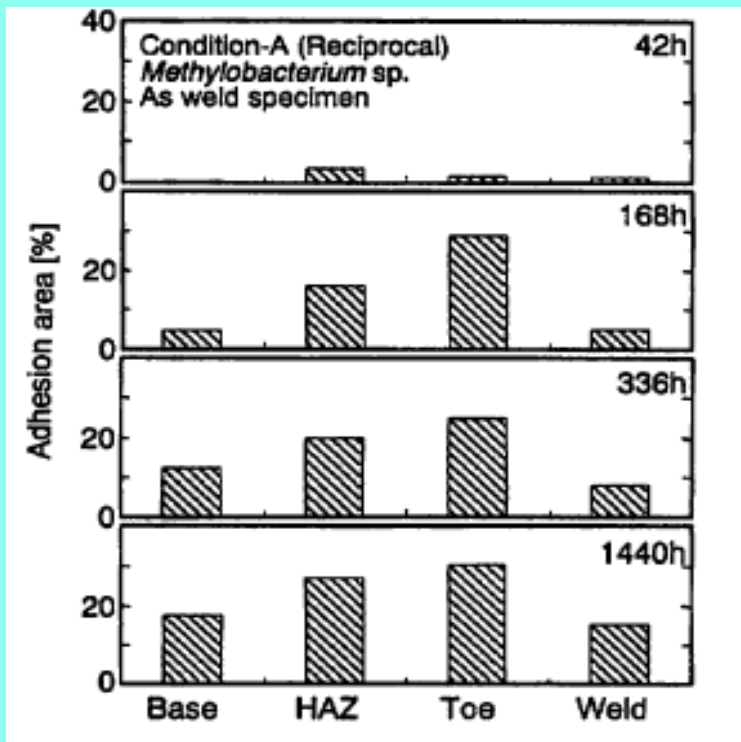


SUS316鋼上の硫酸還元菌(SRB)を含む事例水中でのバイオフィルム、
付着物および腐食孔

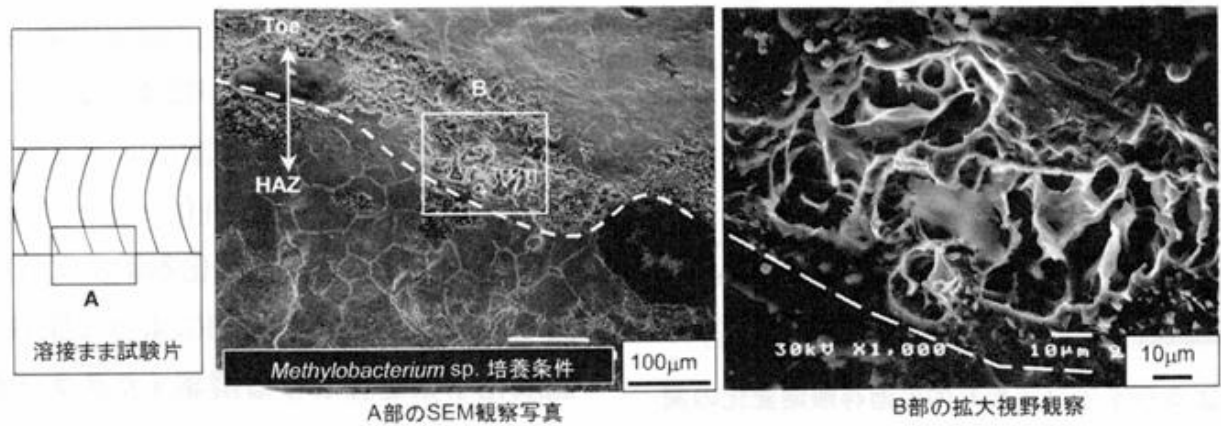
微生物腐食は溶接部に多くの報告

母材、溶接熱影響部(HAZ部)、溶接金属溶接熱影響部境界凹凸部(トウ部)及び溶接金属への微生物付着状況を比較すると、溶接金属溶接熱影響部境界凹凸部(トウ部)への付着量が多い。

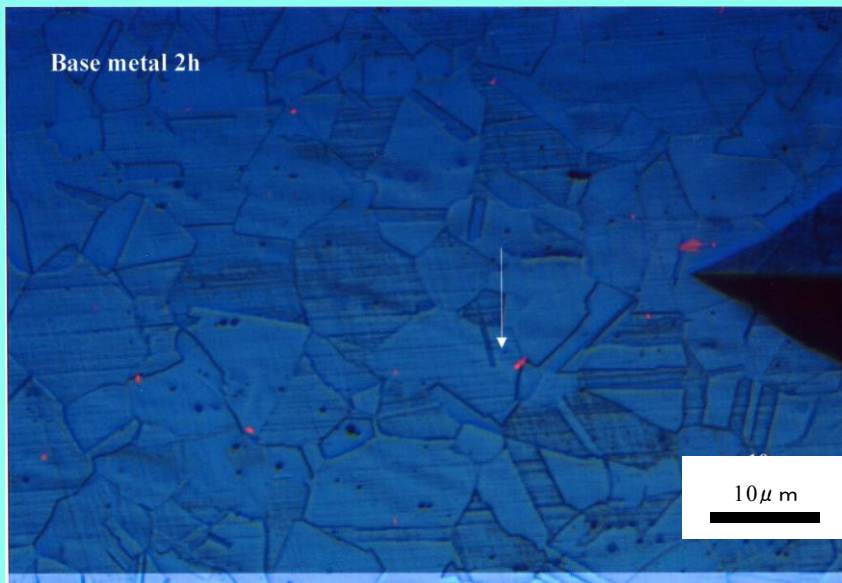
- 溶接部の形状因子、流れに対して下流トウ部の滞留部が生じる。
- 溶接部での表面酸化物層の状態の不均一性
- 溶接部での材料組織の変化



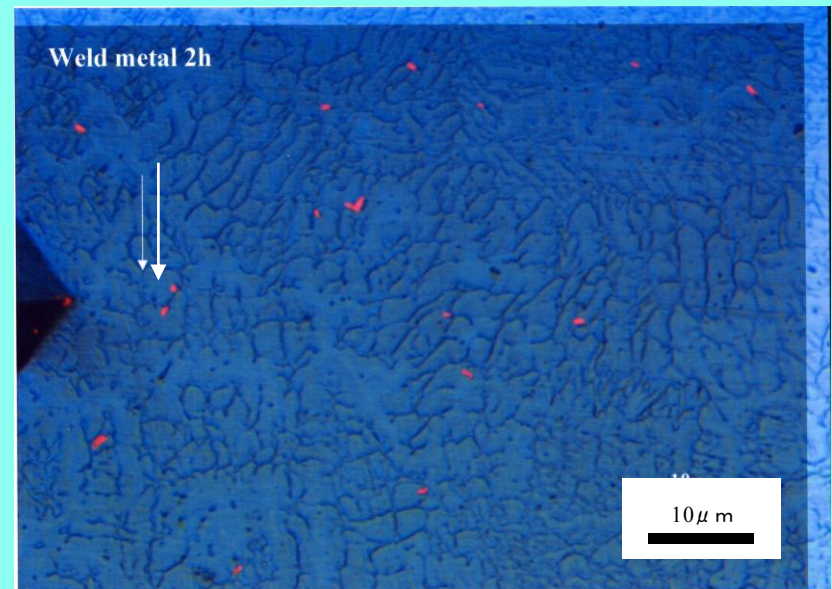
溶接部への微生物付着位置の比較



バイオフィルム除去後の腐食状況
SUS 304鋼



母材 (SUS304鋼)



溶接金属 (SUS304鋼)

溶接部の微生物付着挙動を調べた結果、
母材よりも溶接金属に付着が多い。
また、微生物の付着が主として結晶粒界に起きている。

この理由として

溶接金属では結晶粒が小さいため粒界全長が単位面積当たり長い
粒界への不純物元素の偏析
粒内と粒界とのエネルギーの差などが考えられている。

バイオフィルムが材料に及ぼす影響

カソードの水素が消費されて、金属の腐食が促進される。

局所的な酸素濃淡領域の生成(酸素濃淡電池)。

微生物の代謝生成物質による影響。

有機酸の生成によるpHの低下

アンモニアの生成

微生物由来の水素が、自然環境下で材料を劣化させる。

微生物が腐食電位の貴化に関与する。

微生物腐食防止技術

微生物腐食の機構の解明と同時に、その防止技術の確立が強く求められている。いろいろな立場から微生物腐食を理解し、対策を考える努力がなされているが、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未だ開発されていない。

微生物の作用を軽減する方法、微生物の活性を抑える方法、微生物の材料への接触を断つ方法などが考案されている。

鋼管、土壌埋設管に対するコーティング法の適用

ポリエチレンスリーブ被覆の利用

カソード防食の適用

水環境ではバイオサイド(Biocide:殺菌剤)の投入などが実施されている。

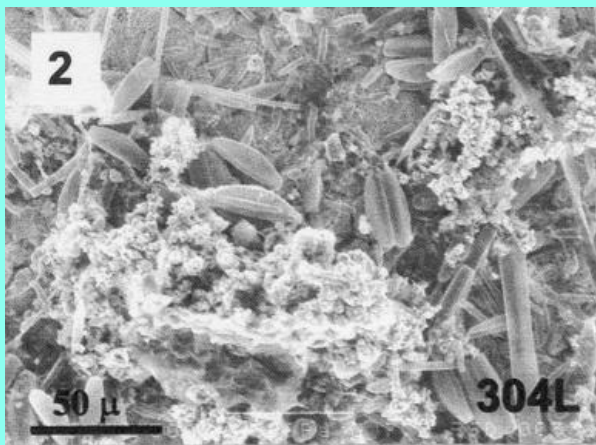
微生物の付着が微生物腐食に不可欠な初期過程である。したがって微生物の金属表面への付着を防ぐことは微生物腐食防止の手段となるものと考えられる。

現状では、バイオサイドの適正な利用と、定期的な洗浄といった対応策に尽きるというのが現状である。環境、生態系への影響が懸念されるバイオサイドの利用をどう管理するかという問題がある。バイオフィルムセンサーを利用し、バイオサイドの投入量を管理しようという試みが欧米で見られるが、操業者の経験則に頼るところも大きい。微生物腐食に抵抗性のある合金の開発により、殺菌剤を用いない微生物制御法が急務であるとの見解もある。

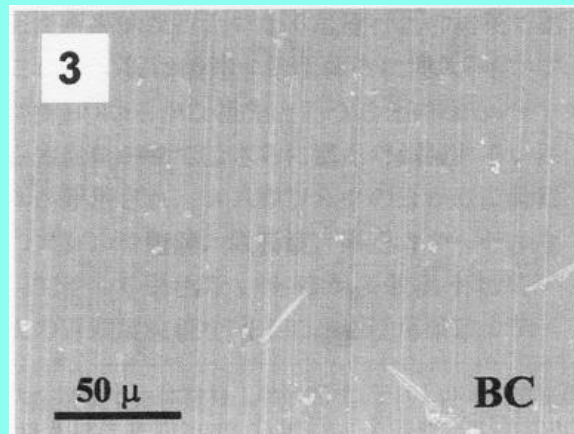
抗菌性金属材料の活用

必ずしも微生物腐食対策用として開発された鋼材ではないが、オーステナイト系あるいはフェライト系ステンレス鋼にCuあるいはAgを合金元素として添加したステンレス鋼が抗菌性ステンレス鋼として商用されている。これらの鋼種は、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、大腸菌その他の微生物に対して殺菌性を示す。

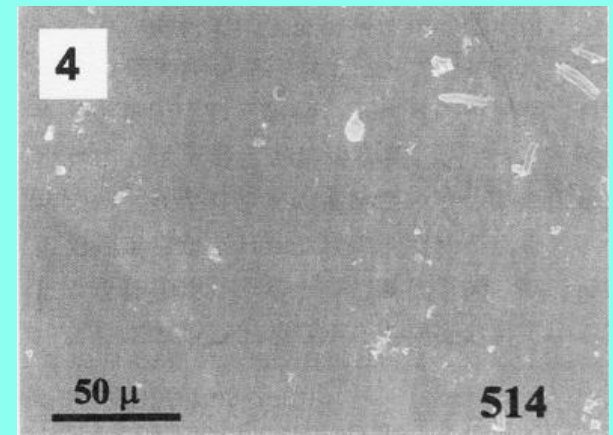
自然環境の池（淡水池）に浸漬して付着の差を調べた結果、抗菌ステンレス鋼の付着量は非常に少ないことが分かる。抗菌機能による付着抑制機能の持続性など、今後検証の必要な項目も少なくない。



SUS304鋼

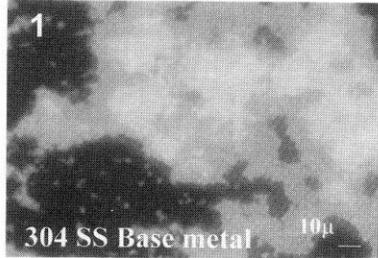


銀コーティングステンレス鋼
(SUS304鋼)

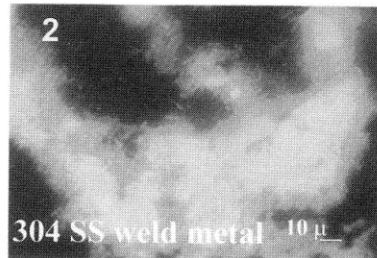


銀含有ステンレス鋼
(SUS304鋼)

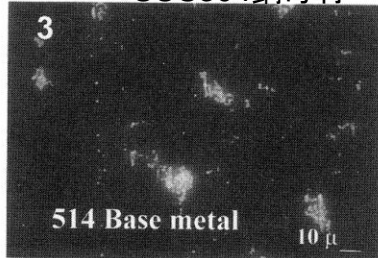
(a) *Pseudomonas* sp.



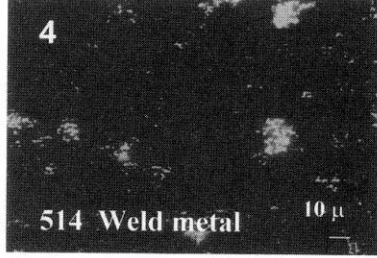
SUS304鋼母材



SUS304鋼溶接金属

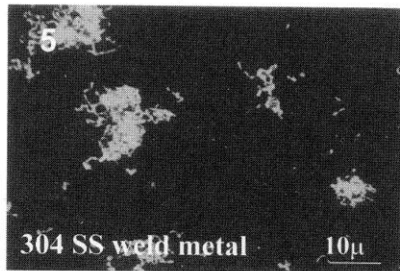


銀含有ステンレス鋼母材

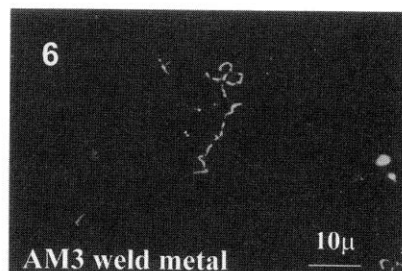


銀含有ステンレス鋼溶接金属

(b) *Bacillus* sp.



SUS304鋼溶接金属



銅含有ステンレス鋼溶接金属

1, 2, 5……通常材, 3, 4, 6…抗菌機能化材

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を評価した結果(実験室環境)。

各種の微生物に対してSUS304鋼と比較して、Ag、あるいはCuを含有した抗菌性ステンレス鋼では、付着量が明らかに少ない。

金属の抗菌性評価のための研究が行われ、定量的な評価がなされてきている。

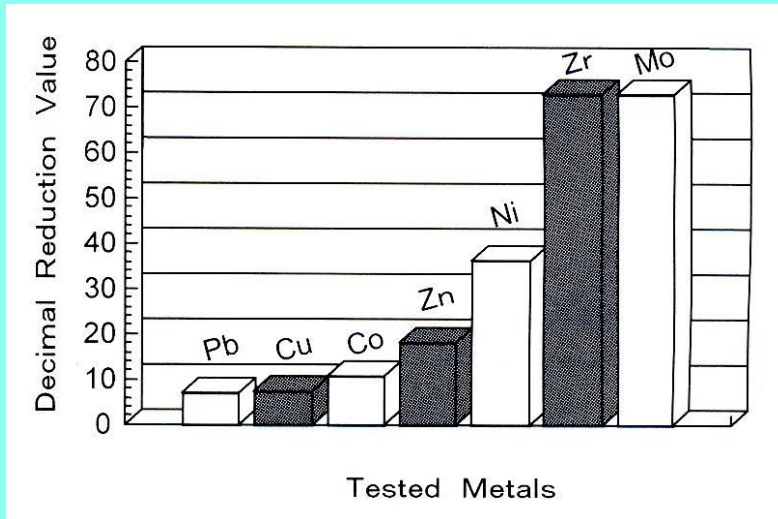


Fig. Decimal reduction value of each tested metals estimated through film contact method.

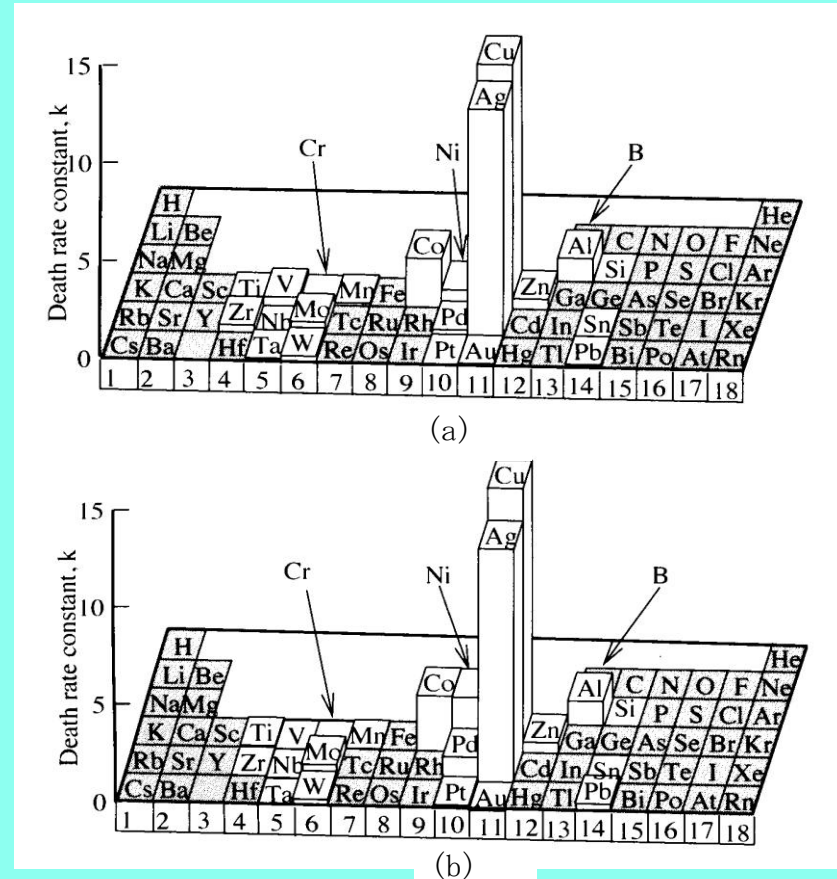
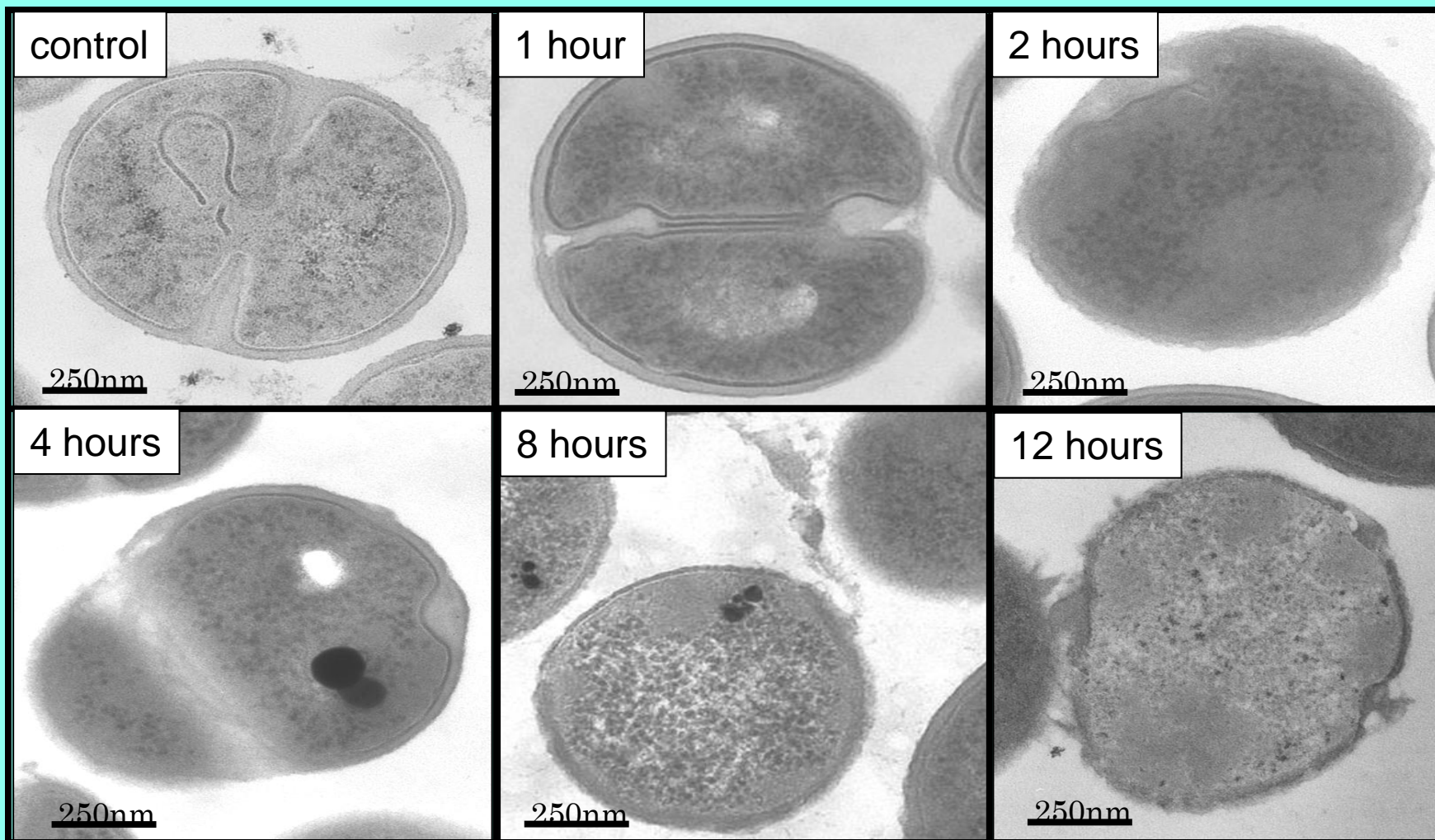


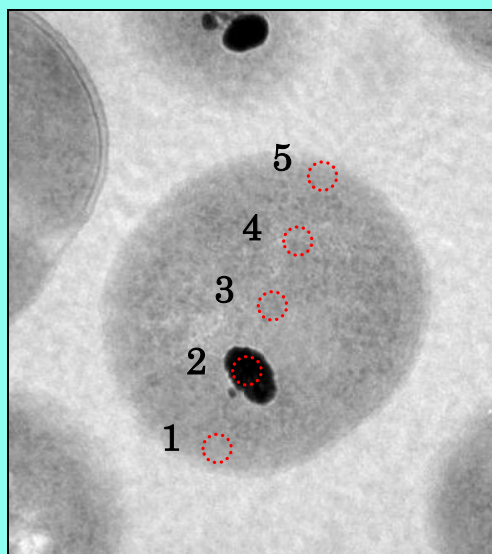
Fig. Death rate constant .
 (a) *Staphylococcus aureus* (b) *Esherichia coli*
 Elements not tested are hashed.

銀イオンと接触した黄色ブドウ球菌の死滅過程 (TEM)

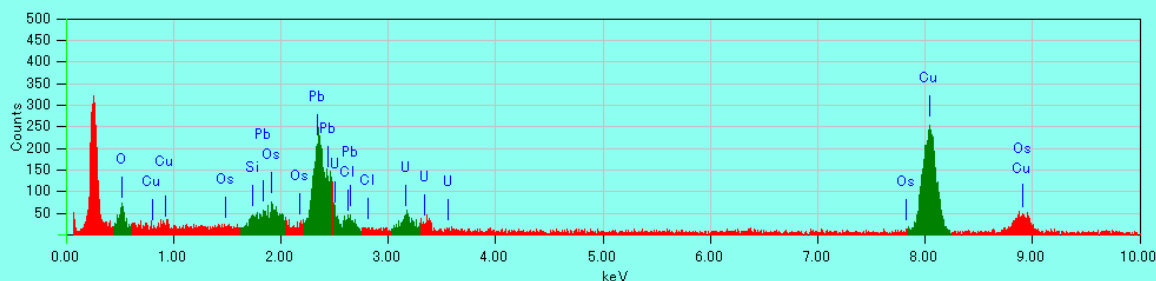


元素分析

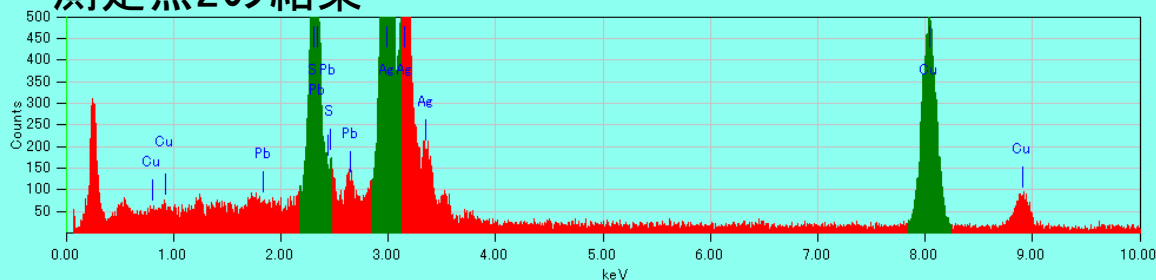
測定点1の結果



4時間



測定点2の結果



測定点1ではPb, Os, Cu, Uが主に検出された。

Os・・・四酸化オスミウム Cu・・・超薄切片をのせたグリッド

Pb・・・クエン酸鉛

U・・・酢酸ウラニル

測定点2ではAgとSが多量に検出された。

微生物腐食の判定

ある腐食部位から微生物腐食を判別することは単純でない。

腐食事例場所に微生物が存在していても、直ちに微生物腐食とは云えない。

微生物の存在が腐食を支配的にコントロールしている状態を見極めるためには状況証拠を積み重ねる必要がある。

- ・微生物相の調査
- ・腐食電位のモニタリング(貴化現象)
- ・温度などの環境を変化させる
- ・殺菌剤の投与による状況変化
- ・事例水を用いた再現実験

おわりに

微生物腐食は、淡水環境などの一般的には腐食が問題にはならないと考えられている環境条件下で「予期しない」腐食として顕在化する 경우가ほとんどである。

微生物も温度、pH、塩化物イオン濃度などと同じように環境因子の一つとして考え、腐食現象をコントロールする一因子として考慮する必要があると考えます。

ご清聴ありがとうございます。