

鉄腐食細菌は黒サビを使って腐食を加速させていた

～特殊な酵素なしでも電子を引き抜く細菌能力を発見 新たな防食材料の開発に期待～

配布日時：2020年2月14日 14時

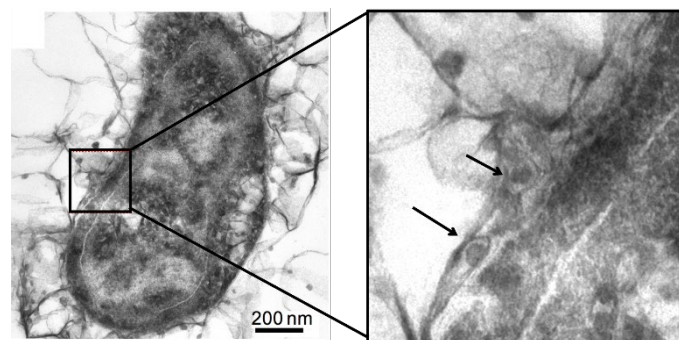
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. NIMS は、オーストラリア連邦研究所および理化学研究所と共同で、鉄腐食菌が原因で発生する黒サビの導電性が、細菌活性を高め腐食を促進する役割があることを発見しました。これまで細菌自身にとってゴミのようなものだと考えられてきた黒サビが、鉄腐食を促進することが分かったことで、今後細菌による腐食の新たな防止策として、黒サビの導電性を低下させる鉄合金材料の開発などが期待されます。

2. 石油パイプラインなどのインフラにおいて、硫酸還元菌と呼ばれる細菌による鉄の腐食が深刻な問題になっています。この細菌が代謝で生成する硫化水素が、鉄と反応して硫化鉄（黒サビ）に変わり腐食が進行しますが、鉄の表面が硫化鉄で覆われた後も腐食が進行する理由が不明で、効果的な防食法がありませんでした。そんな中、当研究グループは、細胞膜表面に特殊な酵素をもつ硫酸還元菌が、硫化鉄越しに鉄から電子を直接引き抜くことで腐食を加速させる可能性を明らかにしました。ただその酵素を持たない硫酸還元菌でも高い腐食能を持つ場合があり、膜酵素を用いずに電子を引き抜いて腐食を進行させる仕組みがあることが示唆されていました。

3. 本研究チームは、黒サビの主成分である硫化鉄の持つ導電性に着目しました。硫化鉄のナノ粒子は細胞内や表面にも蓄積します（図）が、今回、細菌の表面に形成された硫化鉄ナノ粒子を詳細に分析したところ、高い導電性をもつ結晶構造を持つことが分かりました。さらに、硫化鉄ナノ粒子の有無で細菌の活性を比較したところ、硫化鉄ナノ粒子を持つ細菌のみが細胞外の固体電子源から電子を細胞内に取り込み、代謝が活性化されていることがわかりました。この結果は、これまで単なる代謝副産物でゴミのようなものと考えられてきた黒サビが、重要な生化学機能を有することを示しており、硫酸還元菌であれば特殊な膜酵素がなくても電子の引き抜きによって鉄腐食を進行させることが可能であることを示唆しています。



図：硫化鉄ナノ粒子を細胞膜内外に蓄積する鉄腐食菌

4. 今後は、導電性の低い結晶構造を持つ黒サビを発生させる鉄合金材料を開発することで、細菌による腐食の進行を抑制するなど、環境に有害な殺菌剤を用いることなく細菌による鉄腐食を防ぐ技術の開発を目指していきます。

5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクスの岡本章玄独立研究者と、Xiao Deng ポスドク研究員（現オーストラリア連邦研究所所属）、理化学研究所 環境資源科学研究センターの堂前直ユニットリーダーらからなる研究チームによって行われました。本研究は、JSPS 科研費 若手研究 A (17H04969) 等の一環として行われました。本研究成果は、*Angewandte Chemie International Edition* 誌にて同誌 TOP 5% の Very Important Paper として 2020 年 1 月 29 日にオンライン掲載されました。

研究の背景

細菌による鉄腐食はパイプライン事故などに繋がる重大な問題であり、その損害は米国内だけでも年間300~500億ドルとも言われています。現状では定期的な殺菌剤添加による対策が行われていますが、膨大な薬剤コストや水環境の汚染が深刻な問題として残っており、新しい原理に基づく防食法が模索されています。しかし、微生物と鉄材料の相互作用は複雑で、既存の微生物腐食が進行するメカニズムでは、実際の現象を十分には説明できないのが現状です。例えば、細菌が排せする硫化水素が鉄と反応すると鉄が脆い黒い錆の硫化鉄に変わり鉄の腐食が進行しますが、硫化鉄が鉄表面を不動態として覆い尽くすと反応は抑制されるはずですが、腐食は進行し続けるため様々なメカニズムが提案され、物理化学の観点から議論が続いています。一方で、腐食の際に発生する黒錆の微生物にとっての重要性に関しては、実は詳しく研究されていませんでした。発生する硫化鉄ナノ粒子は細胞内外に蓄積していきませんが、細菌が生きていく上で排出するゴミのようなものであり、特に腐食の仕組みや生物学において重要でないと考えられてきたことが原因です。しかし、近年当研究グループが取り組んでいる「電気細菌による鉄腐食」という観点からは、硫化鉄のいくつかの結晶相が持つ高い導電性が実は重要な役割を持つのではないかと考えられます。電気細菌とは、細胞膜表面の外膜シトクロム酵素を介して細胞外にある電極から電子を受け取る細胞外電子移動 (Extracellular Electron Transport, EET) を行う能力を有している細菌を指し、鉄から直接電子を引き抜くことで鉄腐食を加速させる細菌として近年着目されています。最近、特殊な酵素を用いることなく細胞膜表面に局在する導電性のナノ粒子が細胞の内外で電子が移動する経路となることも報告されています。そこで本研究では、硫化鉄ナノ粒子が鉄を腐食させる細菌を電気細菌化する役割があるのではないかと考え、仮説検証を行いました。

研究内容と成果

硫化鉄は、細胞の表面や内部においてもナノ粒子として生合成されていることはこれまでもわかっていたましたが、測定の高難度からその結晶構造などの物性に関する情報は限られていました。当時 NIMS ポスドク研究員であった Xiao Deng 研究員は、すぐに空気酸化されてしまう黒い鉄錆が形成される際に、酸素を遮断した条件で試料作成を行い、細胞膜表面に局在している硫化鉄ナノ粒子の結晶構造を高解像度な電子顕微鏡で観測することに成功しました (図1)。すると、菌表面の硫化鉄が導電性をもつマキナワイト、ピロータイトであることが明らかになりました。そこで、この導電性硫化鉄ナノ粒子が細菌を電気細菌化するかを検証するために、電気化学に一細胞活性追跡法を組み合わせた解析を行いました。硫化鉄ナノ粒子を細胞表面に持つ細菌を使って電気化学測定を行うと、電極から電子を引き抜くことを示す電流が観測され、電極上の細菌が代謝を活性化させていることがわかりました (図2)。一方で、硫化鉄ナノ粒子を持たない細菌に関しては電流生成が観測されず、代謝の活性化も見られませんでした (図2)。これらの結果は、硫化鉄が主成分である黒錆の持つ導電性を使って細胞外部から体の中へと電子を取り込み、エネルギー源として活用していることを示しています。電気細菌が腐食を加速することが知られていますが、そのためには特定の膜酵素が必要であるとこれまで考えられてきました。本研究は、特殊な膜酵素を持たなくても鉄腐食細菌に一般的な性質である黒錆を作る能力があれば、電子を引き抜き、腐食を加速させることが可能であることを示しており、鉄腐食の進行をなかなか止めることができない長年の謎に対しても重要な示唆を与える成果である。本成果は、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌にて掲載され、同誌掲載論文中 TOP5%の高い重要性を Very Important Paper として高く評価されています。

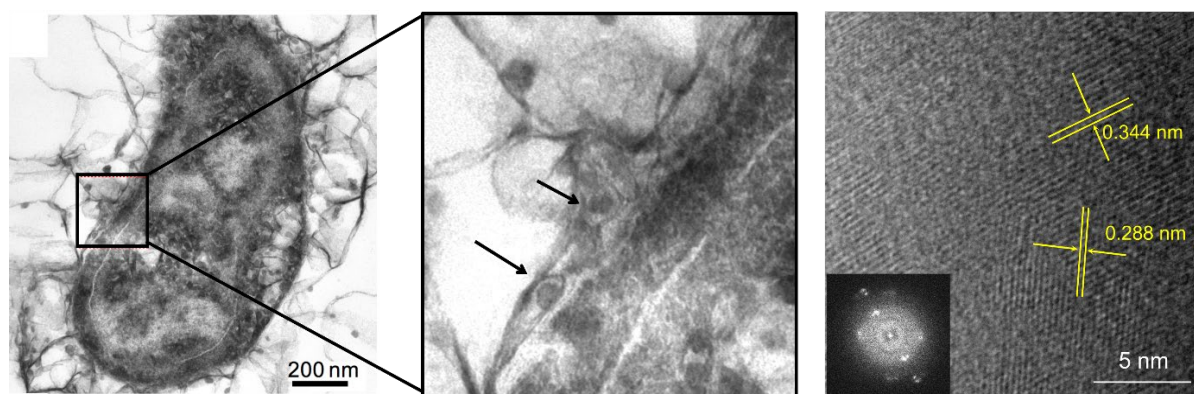


図1 硫化鉄ナノ粒子を細胞外、細胞表面や細胞内に蓄積する鉄腐食菌と電子顕微鏡による硫化鉄結晶構造解析 (図はピロータイト)。

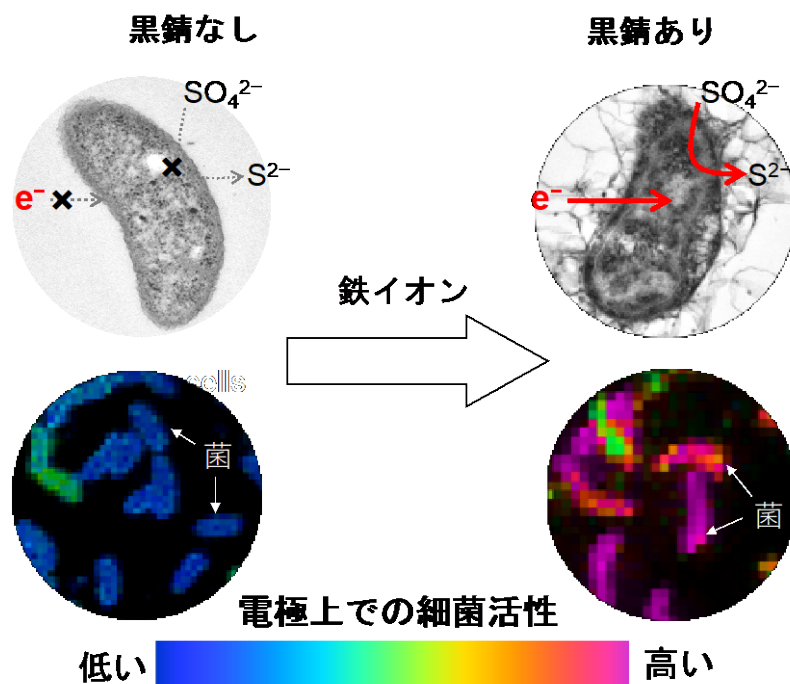


図2 二次元高分解能二次イオン質量分析を用いた硫化鉄の有無における電極上1細菌代謝活性追跡。

今後の展開

今後は細菌を活性化しない黒錆が発生する鉄合金材料の開発や鉄電極電位が細菌活性に与える影響等に関して研究を進めることで、環境に有害な殺菌剤を用いることなく細菌による鉄腐食を防ぐ技術の開発を目指していきます。また、鉄腐食を行う硫酸還元細菌は、上述した鉄腐食の重要性に加えて、地球上の硫黄、炭素、鉄の循環において重要な役割を果たしており、本研究の「全ての硫酸還元菌が電気細菌としての特性を持ちうる」ことを示した成果は、有機物などのエネルギー源が枯渇した極限環境においても菌体が鉱物を電子源として活動しうることを示唆しています。すなわち、硫化鉄はこれまで考えられていた以上に地球環境への高い寄与を持つことが考えられ、生物による地球上物質循環の進化の軌跡として分析されている硫化鉄の評価法にも重要な示唆を与える成果であるといえます

掲載論文

題目：Biogenic Iron Sulfide Nanoparticles to Enable Extracellular Electron Uptake in Sulfate-Reducing Bacteria
 著者：Xiao Deng, Naoshi Dohmae, Anna H. Kaksonen, and Akihiro Okamoto*
 雑誌：Angew. Chem. Int. Ed.
 掲載日時： Accepted manuscript online: December 25, 2019

用語解説

(1) 不動態

金属表面に腐食作用に抵抗する表面被膜が生じた状態を指す。不動態膜は、酸化物膜を指すことが多いが、酸素が存在しない条件では硫化物膜も含まれる。内部の金属を腐食から保護する作用があると考えられている。

(2) 電気細菌

細胞外に存在する固体電子ドナーから電子を取り出し、生命活動を行う際のエネルギー源として用いる細菌。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
独立研究者 岡本章玄 (オカモトアキヒロ)

E-mail: okamoto.akihiro@nims.go.jp

TEL: 029-860-4430

URL: https://www.nims.go.jp/nanointerface/iecmc_nims/index.html

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp