JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	コロナ禍における感染予防ナノファイバーフィルターマスクの取組
Author(s)	山下, 義裕
Citation	年次学術大会講演要旨集, 39: 709-714
Issue Date	2024-10-26
Type	Conference Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/19565
Rights	本著作物は研究・イノベーション学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Japan Society for Research Policy and Innovation Management.
Description	一般講演要旨

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

２Ｃ０３

コロナ禍における感染予防ナノファイバーフィルターマスクの取組

○山下義裕（福井大学）
yama-yo@u-fukui.ac.jp

1. はじめに

コロナ禍ではマスクの着用が義務化されるとともに、その性能や形状、息苦しさなどが注目された。さらにマスクには明確な基準がなかったこともあり、感染防止にどの程度マスクが貢献したのかは不確かな部分がある。さらに抗ウイルス効果のある薬剤もいろいろと開発されたが、実際にはコロナウイルス Covid-19 で試験することは困難であり、インフルエンザウイルスで検証されていた。これらのことから福井大学では快適で Covid-19 の感染を防止することのできるマスクの研究開発を行った。新型コロナウイルス Covid-19 の感染拡大が続く時には、日本においても徹底したマスクの着用、手洗い、３蜜を避けるなどの行動制限が観光業、飲食業、アパレル業は収益の大幅な減少につながった。その一方で、マスクや衛生用品などは大幅な増産となった。コロナ禍が終わった現在でも成形加工品やマスクを含めた繊維材料などもますます抗ウイルス加工、抗菌加工など薬剤を練りこんだ製品の期待と需要拡大が見込まれている。

2. ウイルスの感染力を調べる方法

ほとんどの実験はインフルエンザウイルス H1N1（プエルトリコで 1934 年に単離されたヒト A 型 H1N1 ウイルス A/human/Puerto Rico/8/34(H1N1)）などを用いて行っています[1)]。この H1N1 ウイルスをイヌ腎上皮由来細胞（MDCK 細胞）を 5% 牛胎児(FBS)を含む EMEM 培地で 37°C，5%CO_2 存在下で培養した細胞に感染させて得たウイルスが含まれた培地をウイルス懸濁液とします．次に抗ウイルス性を評価したい材料の上にウイルス懸濁液を滴下し，ウイルスと材料を一定時間接触させた後に回収しそのウイルス液を 10 倍希釈し MDCK 細胞に回収したウイルス液を滴下し 37°C，2 日間，CO_2 インキュベータ内で培養後，細胞観察します。ウイルスに感染した細胞は死んでプレートからはがれてきます。その数が多いほど、材料表面でウイルスは生きていたことになります。逆に MDCK 細胞が死ななければウイルスはすでに材料表面で不活性になっているので、その材料は抗ウイルス効果を有することになります。Covid-19 の場合はアフリカミドリザルの腎臓細胞である Vero 細胞を用います。
コロナウイルスでもインフルエンザウイルスでも現在用いられている抗ウイルス効果が確認されているものは、ウイルスのエンベロープであるリン脂質膜を破壊するものです。それはエタノールやイソプロピルアルコールと塩素系分子です。塩素系は次亜塩素酸ナトリウム水溶液や二酸化塩素水溶液などがあります。これ以外には四級アンモニウム塩などの界面活性剤です。ほとんどの成形材料はこれらのタイプのもので表面を拭いてあげることで消毒をしています。

3. 成形品や繊維の抗ウイルス加工

成形品や繊維製品に抗ウイルス効果のある成分を練りこんだり、表面にコーティングしたりして感染防止の付加価値を付けた商品開発に多くの企業は取り組んでいます。Covid-19 の生存時間はすでに詳細な報告がなされており、その中で表 1 に示すようにプラスチック材料の表面では 48～72 時間は生存しています[2)]。この原因としてウイルスは気温が 25℃の室内であればウイルスの周りのスパイクに幾分かの水分があれば生存が可能ということです。ウイルス感染者のいた部屋を清掃していた人の感染や、感染者の着衣をクリーニングした人の感染も報告されています。そのため少しでも製品に抗ウイルス加工がされていれば感染リスクを減らすことは可能です。抗ウイルス加工として、第一は銀イオンや銅イオンを材料表面にコーティングする方法が挙げられます。銅の表面では SARS-CoV-2 の生存時間は 4 時間であり、プラスチック材料表面よりもはるかに短いことも報告されています[2)]。その理由は銅イオンが空気中の水分と反応して発生したヒドロキシラジカルがウイルスのエンベロープを破壊するためだと言われています。日本では銅イオンよりも銀イオンを用いるのが主流となっています。

表１　プラスチック表面での Covid-19 の生存時間 [2)]

Time		Plastic surface Virus titre (Log TCID50/ml)	
		Mean	±SD
0	min	5.81	0.03
30	min	5.83	0.04
3	hrs	5.33	0.22
6	hrs	4.68	0.1
1	day	3.89	0.33
2	days	2.76	0.1
4	days	2.27	0.09
7	days	U	－

第二は四級アンモニウム塩をもつ化合物です。液体では塩化ベンザルコニウムや塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウムが一般的ですが、材料の表面に固着させたり、材料の内部に練りこむ場合には、広島大学の二川教授らの開発してた四級アンモニウム塩のオクタデシルジメチル（３－トリエトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライドのシラン化合物 [3)]や、信越化学の KBM-9418-40 などがあります [4)]。

第三はウイルスのエンベロープではなく、スパイクを不活性にする抗ウイルス剤です。この例として柿渋があります。その成分は高分子タンニンであり、タンニンのタンパク質変性作用は古くから知られており、皮革のなめしへの応用はこのタンパク変性作用を利用したものです。このタンニンは褐色に着色しており、しかも日光暴露等によって経時的に着色が進行することや、鉄イオンによって黒色の錯体を形成して着色するという短所はです。柿渋タンニンはスパイクに絡みつくのかスパイクを変性するかは不明ですが、タンニンによるコロナウイルスの不活性化は広島大学の坂口教授らにより研究されています [5)]。柿渋タンニン以外にはアカシアタンニン、緑茶タンニン、クルミタンニンなどがあります。これらタンニンも溶液状態での研究であり、染色のタンニン分子が繊維に拘束された状態での Covid-19 への抗ウイルス効果の検証はまだ続いています。

4.　感染防止マスク

感染防止のためのサージカルマスクにはウイルスの鼻腔や気管支への侵入を防ぐためにフィルターが装着されいます。ほとんどの場合 MFR1500 以上の高流動 PP を用いてメルトブロー法で作られています。また最近ではアイリスオーヤマ㈱のマスクにはエレクトロスピニング法で作られたフィルターが採用され大きな話題となりました [6)]。図 1 は様々な方法で作られたマスク用フィルターの SEM 写真を示しています。ナノファイバーフィルターはほぼコロナウイルスと同じ繊維径であり、ウイルスの侵入を防ぐ効果が期待されています。図 2 のようにナノファイバーの高い比表面積を利用してコロナウイルスを物理吸着させるとともに、抗ウイルス剤によりスパイクを不活性化させたり、エンベロープを破壊するなどの作用を複合させることができる研究が進められています。

5.　ナノファイバーマスクによる感染防止

エレクトロスピニング法ナノファイバーをマスク用フィルターに用いるためにはまだまだ生産能力と価格でメルトブロー法フィルターとの間に開きがあります。2020 年のコロナ禍によるマスク不足前はメルロブローフィルターの価格は 1ton で 30 万円といわれていました。サージカルマスク 1 枚当たり目付が 25 g /m^2 として 0.2 円です。今ではその 10 倍ぐらいするかもしれませんが、それでも 1 枚当たり 2 円です。一方エレクトロスピニング法フィルターは目付１ g /m^2 で 1000 円としても 1 枚当たり 30 円です。またエレクトロスピニングの生産速度は 1m/min です。これではメルトブローフィルターにまだまだ太刀打ちができません。そこでフィルター部分をすべてエレクトロスピニング法ナノフィアバーで

作るのではなく、メルトブローやその他の方法で作られたフィルターの上にナノフィアバーを目付 0.1 g 程度でスピニングするとことでもウイルスの侵入を阻止できれば、生産速度も 10 倍になり 1 枚当たり 3 円となり、なんとかメルトブロー法フィルターに近づけることができます。

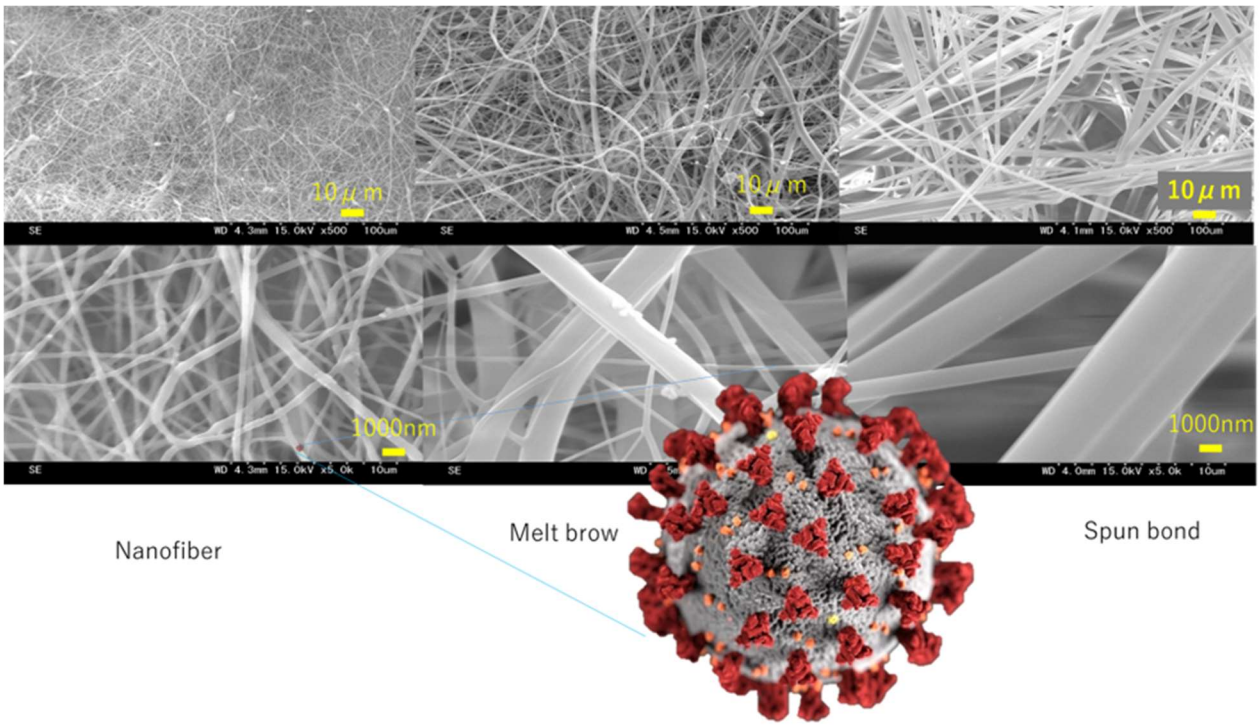

図 1 マスクに用いられている不織布やフィルターと Covid-19 ウイルスの大きさの比較

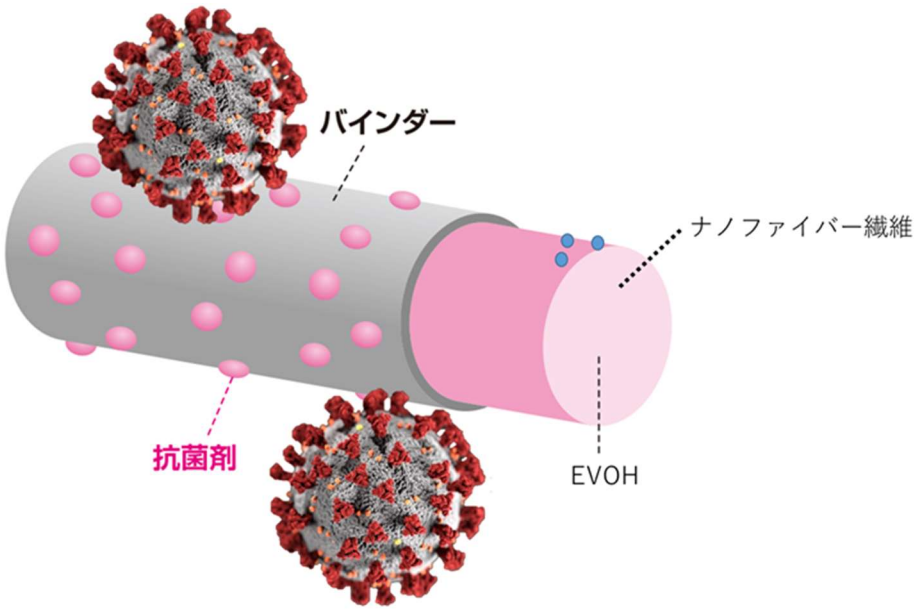

図 2 ナノファイバーへの抗ウイルス加工の模式図

エレクトロスピニング法ナノファイバーは大変簡単な装置で実験ができますが、工業的に製造する場合にはノズル方式とノズルを使わない方式があります。ノズルを使わない方式は Elmarco 社が有名です。我々はコイルを用いた方式で製造装置を開発しています。Elmarco 社の装置はワイヤーの上にナノファイバーをスピニングしていくタイプで、コイル型はステンレスのコイルを溶液に浸してそれを回転させてスピニングしています。ワイヤータイプはスピニングしたい基材に均一にコーティングできる利点があります。一方、ワイヤーに溶液を塗布する部分はいつもインクジェットプリンターのヘッドのように

動いていなければならなりません。コイルタイプはコイルの回転が遅いと基材にムラができてしまいます。一方装置がとても簡単です。
布マスクやスポンジマスクで本当に Covid-19 ウイルスの侵入を防ぐことができるかは大変重要なポイントです。布マスクやスポンジマスクの息のしやすさが最大の利点です。スポンジマスクの連続気泡はウイルスのサイズよりもかなり大きい 200μm程度です。布の場合も 30～200μmほどの糸の隙間があります。このおかげでどちらも息苦しさはかなり低減されています。この低圧力損失を維持しながら 100nm(0.1μm)のウイルスがマスクに侵入してマスク内を通過するのを阻止する必要があります。スポンジマスク表面にナノファイバーをスピニングした写真とそのナノファイバーの拡大写真が図 3 です。図 4 はスポンジマスクや開発したナノファイバーフィルターマスクの写真です。スポンジマスクでも布マスクでもナノファイバーが表面にでていると手や肌ですぐにナノファイバーが擦れてはがれる場合があるので、同一基材で挟み込んでサンドイッチ構造にして利用します。ウイルスは 0.1μmですが、マスクを最も通過しやすい粒子サイズは 0.3μmと言われています。スポンジマスク単体では阻止率 0%ですが、ナノファイバーをスポンジマスクの片面に塗布することで阻止率を 50%にすることができます。これを 2 枚貼り合せることで阻止率は 65%まで向上しました。ただ圧力損失も 50Pa になり息苦しいマスクになってしまいました。今後はスポンジマスクにしても布マスクにしてもウイルスの阻止率の向上と低圧力損失の維持をそなえたマスクの開発が急がれています。

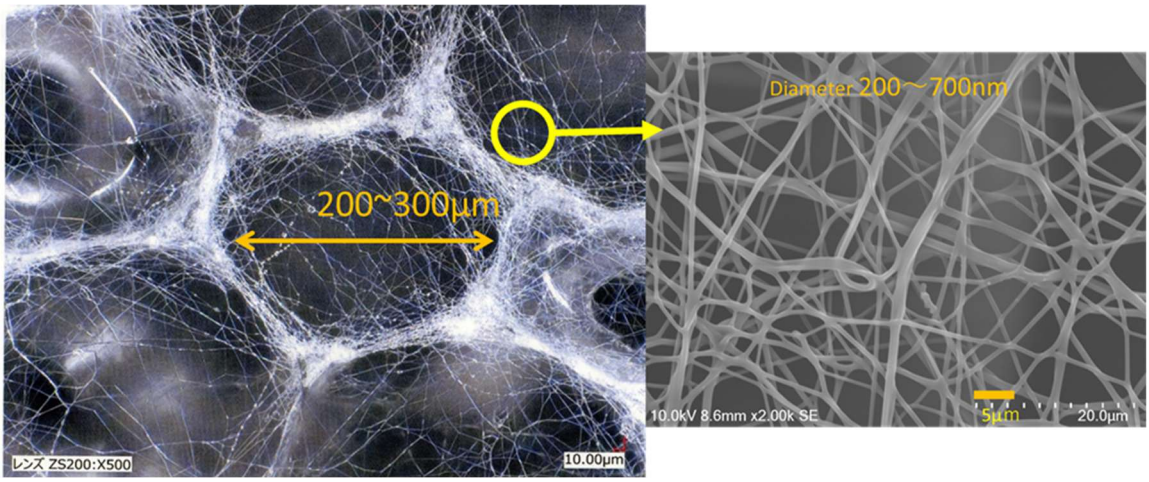

図 3 スポンジマスクとその上に作られたナノファイバーフィルター層

図 4 ナノファイバー層をサンドイッチしたスポンジマスク左上とその他のナノファイバーマスク

図５は図２に示したナノファイバーに抗ウイルス加工をした場合の Covid-19 に対する効果を示しています。この結果からナノファイバーを用いた場合は銀イオンを表面に加工するよりも四級アンモニウム塩で加工する方が Covid-19 に対してより高い抗ウイルス効果があることが分かりました。

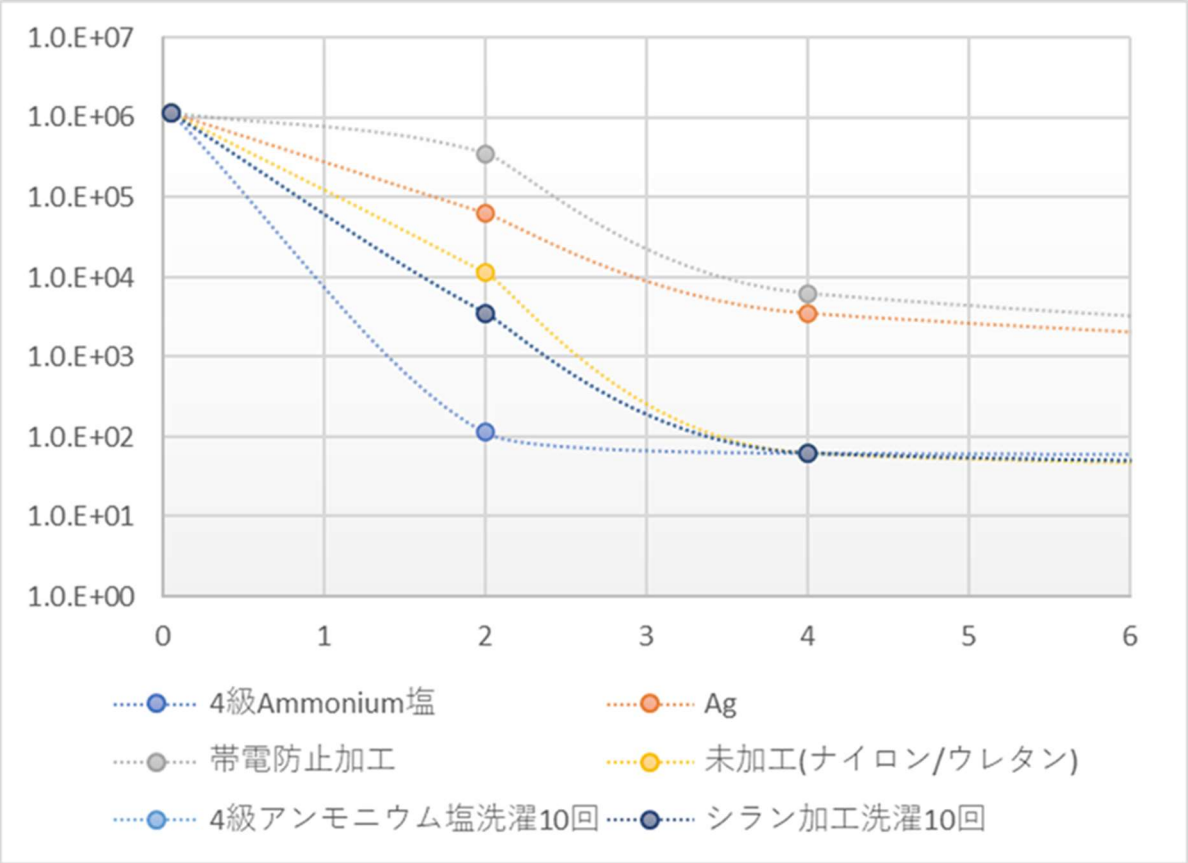

図５　ナノファイバーの抗ウイルス加工の Covid-19 の生存時間（縦軸がウイルス数、横軸が時間 hr）

6.　まとめ

コロナ禍が終わり、不織布マスク業界は在庫を抱えています。またメルトブローン不織布製造装置も次の用途を探しています。ただコロナウイルスがすべての人類が感染して同化することで弱毒化したように見えているだけで Covid-19 はこれまでのインフルエンザウイルスと同様に私たちの目の前を浮遊し続けているのですが、これがコバエぐらいの 1mm なら見えるのですが、その 1/10,000 です。この Covid-19 の脅威はこれからも続きます。そのために息苦しさがないマスク、ウイルスを殺す抗ウイルス加工の研究は続けていかなくてはなりません。マスクの着用は効果がありました。少なくとも人ごみの車内や学校や繁華街ではマスクをした方がよいです。マスクの素材は洗って 10 回以上使えるものが望ましいです。スポンジマスクが最適ですが布マスクもあります。ただ布マスクの場合は息苦しさを考えると薄くて伸縮性のある素材以外は使いにくいです。そして抗ウイルス加工ですが、Ag はウイルスには期待したよりも効果が低いようです。一方 4 級アンモニウム塩をベースにして抗ウイルス剤で耐洗濯性のあるものは非常に安価で実用的です。これ以外には無機のタングステンナノ粒子が Ag よりもウイルスには効果があることが分かってきました。100 年に一度のパンデミックの経験はきっと私たちの生活にプラスになったに違いありません。

引用文献

1) 伊藤守弘ら，“抗ウイルス活性を持つ布帛の開発”，総合工学 第 26 巻(2014) ,pp72－76
2) Alex Chin, Julie Chu, Mahen Perera, Kenrie Hui, Hui-Ling Yen, Michael Chan, Malik Peiris, Leo Poon, “Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions”, https://doi.org/10.1101/2020.03.15.20036673
3) 特許 2011-008174
4) https://www.silicone.jp/products/notice/162/index.shtml
5) Kyoko Ueda,Ryoko Kawabata,Takashi Irie,Yoshiaki Nakai,Yukinobu Tohya,Takemasa Sakaguchi, “Inactivation of Pathogenic Viruses by Plant-Derived Tannins: Strong Effects of Extracts from Persimmon (Diospyros kaki) on a Broad Range of Viruses”, PloS one, 2013-journals.plos.org, https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055343
6) https://www.irisohyama.co.jp/nano-air-mask-pollen-virus/

参考文献

[1] 永井武（神奈川県産業技総研),新型コロナウイルスを用いた性能評価の取り組み ,神奈川県立産業技術総合研究所研究報告, Vol.2022 Page.156-164 (2022.09.30)
[2] 山下義裕（福井大 繊維・マテリアル研究セ), 不織布 SARS‐CoV‐2 感染防止のための繊維・材料への抗ウイルス加工対策, 成形加工, Vol.33 No.2 Page.36-40 (2021.01.20)