

키토산 처리 면직물의 군사용 화학 작용제 모사체 분해 연구

Chemical Warfare Agent Simulant Decontamination of Chitosan Treated Cotton Fabric

*Corresponding author

Euigyung Jeong
(wolfpack@knu.ac.kr)

권 응, 한민우, 정의경*
경북대학교 섬유시스템공학과

Woong Kwon, Minwoo Han, and Euigyung Jeong*

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_March 03, 2020
Revised_March 18, 2020
Accepted_March 24, 2020

Abstract This study aims to pursue the multi-functional textile finishing method to detoxify chemical warfare agent by simply treating the well-known antimicrobial agent, chitosan, to cotton fabric. For this purpose, DFP(diisopropylfluorophosphate) was selected as a chemical warfare agent simulant and cotton fabric was treated with 0.5, 1.0, and 2wt% chitosan solution in 1wt% acetic acid. DFP decontamination properties of the chitosan treated cotton fabrics were evaluated and compared with the untreated cotton fabric. The chitosan treated cotton fabrics showed better DFP decontamination than the untreated cotton. Decontamination properties of the chitosan treated cotton fabrics improved with the increased chitosan solution used. Especially, the cotton fabrics treated with 2wt% chitosan solution showed 5 times more DFP decontamination than the untreated cotton fabrics. This suggested that the chitosan treated fabric has potential to be used as a material for protective clothing with chemical warfare agent detoxifying and antimicrobial properties.

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-1/2020-3/51-56

© 2020 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords chitosan, protective clothes, chemical warfare agent, organic phosphorus nerve agents, diisopropylfluorophosphate

1. 서 론

군사용 화학 작용제(Cheical Warfare Agents)는 독성을 가지는 유기화합물로 상온에서 액체 혹은 기체 상태로 존재하며 인체에 흡입 또는 접촉될 경우 매우 치명적인 독성을 가지는 것으로 알려져 있다¹⁻³. 이러한 군사용 화학 작용제로부터 인체를 보호하는 보호복은 외부로부터 군사용 화학 작용제의 투과를 차단하거나 흡착하는 소재로 이루어져 있다.

차단을 통하여 보호하는 보호복의 경우 높은 보호 성능을 가지지만 열이나 공기 또한 차단되어 착용 시 불편함을 초래하는 단점을 가지고 있다. 흡착을 통하여 보호하는 보호복은 일반적인 의류 소재인 면섬유 등과 함께 높은 비표면적을 가지는 활성탄소섬유나 활성탄소를 포함하는 여러 층으로 구성되어 열, 공기 등의 투과성이 우수하다는 장점을 가지고 있지만^{4,5}, 흡착

용량에 한계가 있으므로 보호성능의 지속 시간에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.

따라서 높은 보호 성능을 가지면서 착용 시의 열적 불편함을 해결할 수 있는 새로운 보호복 소재에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다⁶⁻⁹.

보호복 소재에 대한 연구는 주로 인계 신경 작용제(organic phosphorus nerve agents)에 대한 성능 개선에 관하여 연구되고 있다⁶⁻⁹. 인계 신경 작용제는 인체 내에서 아세틸콜린(acetylcholine)을 분해하는 효소인 아세틸콜린 에스테레이스(acetylcholinesterase)와 결합하여 아세틸콜린 분해를 억제하고 신경계의 신호전달체계를 마비시켜 문제를 야기시킨다¹⁰. 인계 신경 작용제는 인(phosphorus)을 중심으로 전기음성도 차이가 큰 플루오린(fluorine)이나 황(sulfur)과 결합되어 있는 극성 작용기가 아세틸콜린 에스테레이스와 결합하여 독성을 발현한다. 이러한 극성 작용기들은 물에 의하여 서서히 가수분해가 일어

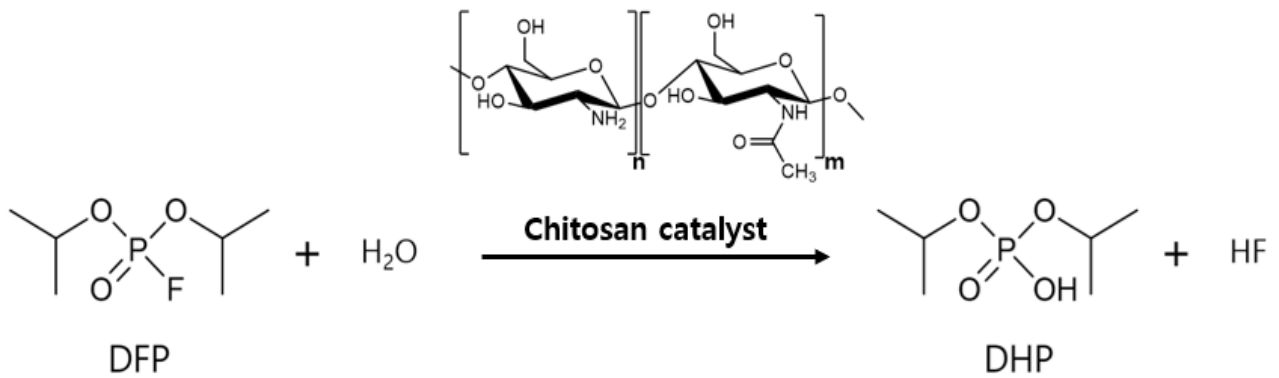


Figure 1. Chitosan catalyzed hydrolysis of DFP to DHP.

나는 특징을 가지고 있으므로^{11,12}), 염기성 촉매 작용기, 금속 촉매, MOF(Metal Organic Framework) 등을 첨가에 적용하여 인계 군사용 화학 작용제의 가수분해를 촉진시켜서 독성을 제거하는 연구들이 보고되고 있다⁶⁻⁹). 이러한 인계 신경 작용제는 독성이 강한 위험물질이므로 주로 그 모사체인 DFP(diisopropylfluorophosphate)가 사용되는데, DFP는 가수분해 되어 DHP(diisopropylhydrogenphosphate)로 전환되고 염기성 작용기나 금속 촉매에 의하여 가수분해가 촉진되는 것으로 알려져 있으며 DFP 분해능은 인계 신경 작용제 제독 성능의 척도로 여겨지고 있다⁶⁻⁹).

키토산은 새우, 게 등의 갑각류가 가지고 있는 키틴을 탈아세틸화(deacetylation)하여 제조되며 인체에 무해하고, 생체적 합성, 생분해성, 항균성 등이 우수하여 의료용 소재 등으로 사용되고 있다¹³⁻¹⁶). 또한 키토산은 분자 내 다수의 아민기로 인하여 일부 반응에 대한 염기성 촉매제나 촉매 보조물질로 사용될 수 있다^{17,18}). 그래서 키토산을 첨가에 처리하면 항균성 뿐만 아니라, 키토산의 아민기에 의하여 인계 신경 작용제의 가수분해도 촉진될 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 흡착 보호복에서 활성탄소 첨가와 함께 사용되는 면직물에 키토산을 처리하고 처리된 면직물의 군사용 화학 작용제 모사체 DFP에 대한 분해 반응(Figure 1)을 고찰하여 키토산 고유의 항균성 외에도 인계 신경 작용제의 분해도 가능한 다기능성 첨가를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 다양한 농도의 키토산 용액을 제조하여 면직물에 처리하였으며 이를 미처리 면직물의 DFP 분해 성능과 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 면직물(40수, 1/1, 63inch), 키토산(MW: 50,000~190,000Da, Sigma-Aldrich, USA), acetic acid(Daejung chem., Korea), sodium hydroxide(DUKSAN, Korea)를 면직물의 키토산 처리에 사용하였으며 군사용 화학 작용제 모

사체로 diisopropylfluorophosphate(DFP, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다.

2.2 면직물의 키토산 처리

1% acetic acid 수용액에 키토산을 0.5wt%, 1wt%, 2wt%를 첨가하여 키토산 용액을 제조하였고 제조된 용액에 6cm x 6cm 크기의 면직물을 12시간 동안 침지하였다. 침지된 면직물을 Wet Pick Up%가 약 100%가 되도록 패딩하고 90°C에서 30분간 건조 후 140°C에서 3분 동안 고착하여 키토산이 처리된 면직물을 제조하였다. 키토산 처리 면직물은 처리 과정 중 사용된 acetic acid 수용액으로 인하여 산성을 나타내어 DFP의 가수분해 촉매 작용을 할 수 없으므로 5% sodium hydroxide 수용액으로 3회 수세하여 중화시키고 90°C에서 2시간 건조하였다.

2.3 키토산 처리 면직물의 DFP 분해 실험

미처리 및 키토산 처리 면직물(1cm x 1cm)을 바이알에 넣은 뒤 샘플 위에 0.5μL의 DFP와 25μL의 증류수를 적하하고 35°C의 온도에서 2시간 동안 유지한 후에 800μL의 증류수를 바이알에 첨가하여 DFP 및 DFP가 가수분해되어 생성되는 DHP를 추출하였다.

2.4 키토산 처리 면직물의 화학적 분석

미처리 및 키토산 처리 면직물을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermo Scientific, K-alpha, USA)를 이용하여 표면 화학 조성을 분석하였으며 FT-IR(Thermo Scientific, iS-5, USA)로 면직물의 작용기 변화를 분석하였다.

2.5 군사용 화학 작용제 모사체의 분해율 분석

군사용 화학 작용제 모사체 DFP의 분해율을 분석하기 위하여 DFP와 물을 적하 후 2시간 유지시킨 샘플로부터 추출한 용액을 FID(Flame Ionization Detector)가 달린 Gas chromatography(GC, Shimadzu, GC-2300, Japan)로 Elite-1(dimethylpolysiloxane, 30m, 0.25mm I.D., 0.25μm, PerkinElmer, U

SA) 컬럼을 사용하여 분석하였다. 분석에 사용된 모든 샘플은 신뢰성 높은 정량 분석을 위하여 자동시료주입기(Autosampler, Shimadzu, AOC-20, Japan)를 통하여 주입하였다. 또한 DFP의 분해를 분석에 사용된 ³¹P-NMR(Bruker, AVANCE III 500, USA)에는 분해 반응 후 증류수 대신 D₂O(99.9%, Sigma-Aldrich, USA)로 DFP 및 DHP를 추출하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미처리 및 키토산 처리에 따른 면직물의 화학 작용기 분석

미처리 및 키토산 처리 면직물의 화학 작용기를 FT-IR을 사용하여 분석하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 키토산 처리 면직물의 FT-IR 스펙트럼에서는 미처리 면직물의 FT-IR 스펙트럼에서는 나타나지 않은 N-H 피크가 약 1530cm⁻¹, 1580 cm⁻¹에서 나타났다. 이 N-H 피크는 키토산의 아민기에서 기인한 것으로 키토산 처리 용액의 농도에 상관없이 sodium hydroxide 용액 수세 후에도 처리된 키토산이 면직물의 표면에 고착되어 있음을 알 수 있다. 또한 N-H 피크의 면적을 계산한 결과 처리된 키토산 용액의 농도가 0.5wt%에서 1wt%, 2wt%로 증가할수록 N-H 피크의 면적은 각각 2.4, 4.2, 10.2로 증가하는 것으로 나타나는데 이는 알칼리 수세 후에도 키토산이 거의 제거되지 않기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 키토산 처리에 따른 면직물 표면의 원소 조성 변화

미처리 및 2wt% 키토산 용액 처리 면직물의 표면 화학 조성을 확인하고자 XPS 분석을 수행하고 그 결과를 Figure 3와

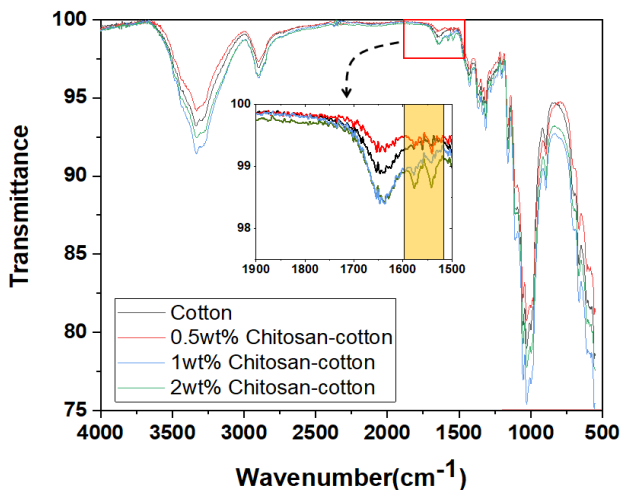


Figure 2. FT-IR spectra of untreated and chitosan treated cotton fabrics.

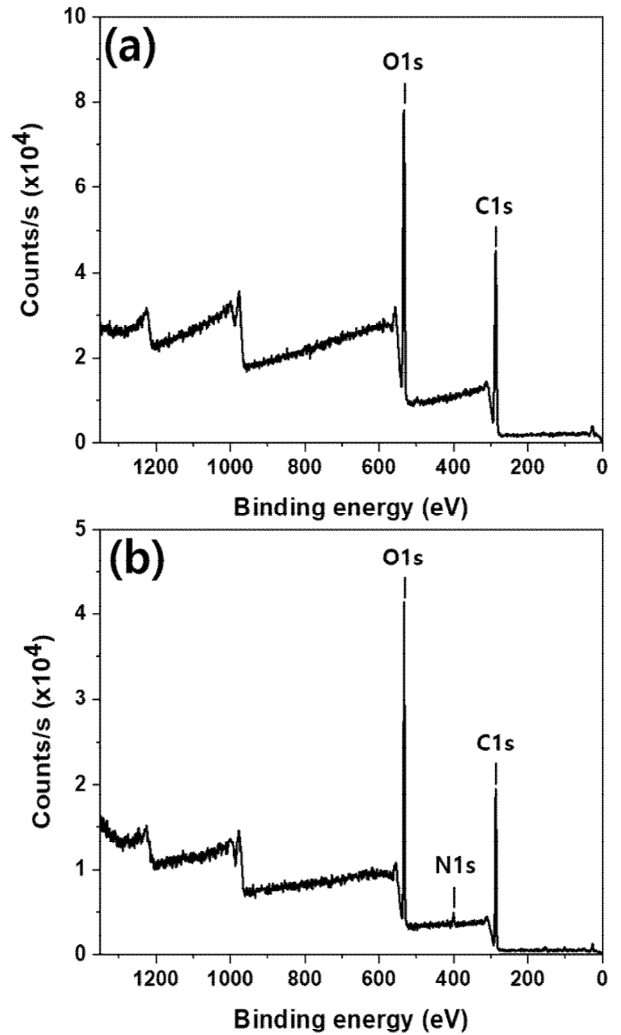


Figure 3. XPS spectra of the untreated and chitosan treated cotton fabric; (a) untreated cotton fabric, (b) chitosan treated cotton fabric(2wt% chitosan solution).

Table 1에 나타내었다.

Figure 3의 XPS 스펙트럼에서 두 샘플 모두 탄소 원소로부터 기인한 C1s 피크가 287eV에서 산소 원소로부터 기인한 O1s 피크가 533eV 부근에서 피크가 확인되었다. 2wt% 키토산 용액 처리 면직물의 XPS 스펙트럼에서는 미처리 면직물과는 달리 키토산의 아민기에 존재하는 질소 원소로부터 기인한 N1s 피크를 400eV 부근에서 확인하였다.

표면 원소 조성을 나타낸 Table 1의 결과에서 키토산 처리 시에 질소 함량이 2.59%로 확인되었는데, 이는 앞에서 서술한 FT-IR 스펙트럼에서와 같이 2wt% 키토산 용액 처리 시 약 100%의 Wet Pick Up%를 가지도록 하였으므로 sodium hydroxide 수세 후에도 면직물 표면에 키토산이 거의 제거되지 않고 안정적으로 고착되어 있음을 보여 준다.

Table 1. Surface elemental composition of the untreated and 2wt% chitosan solution treated fabrics

Sample	Atomic percent			Atomic ratios
	C	O	N	N/C
Cotton	62.8	37.2	-	-
Chitosan -Cotton	60.4	37.1	2.59	0.043

3.3 키토산 처리에 따른 면직물의 DFP 분해율

DFP의 가수분해 반응을 CWAs 모사체 분해에 관한 선행 연구의 실험 방법^{6,7)}을 참고하여 미처리 면직물과 0.5wt%, 1wt% 그리고 2wt% 키토산이 처리된 면직물에 35°C에서 2시간 동안 진행하고 GC 분석을 통하여 DFP 분해율을 확인하였다. DFP의 가수분해 반응 후 생성되는 DHP는 DFP에 비해 휘발성이 낮아 끓는점이 GC 분석에 사용된 컬럼의 정지상의 분해 온도보다 높으므로 본 연구에서 얻은 GC 크로마토그램에는 피크가 나타나지 않아 DFP의 피크 면적 변화로 분해율을 확인하였다⁹⁾.

DHP 피크 없이 DFP 피크 면적만으로 분해율을 계산하므로 정량분석에 대한 신뢰성 확인을 위하여 DFP를 0.78, 1.56, 3.13, 6.25, 12.5µL/mL의 농도별로 분석하였고, DFP 농도와 피크 면적 간의 표준 곡선을 도출하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에 나타난 바와 같이 표준 곡선 그래프는 직선성을 가지며 직선성 상관계수인 R²(Correlation coefficient) 값이 0.9997로 우수한 직선성을 나타내어 GC 크로마토그램에서 DFP 피크의 면적만으로 계산한 DFP 분해율이 신뢰할 수 있음

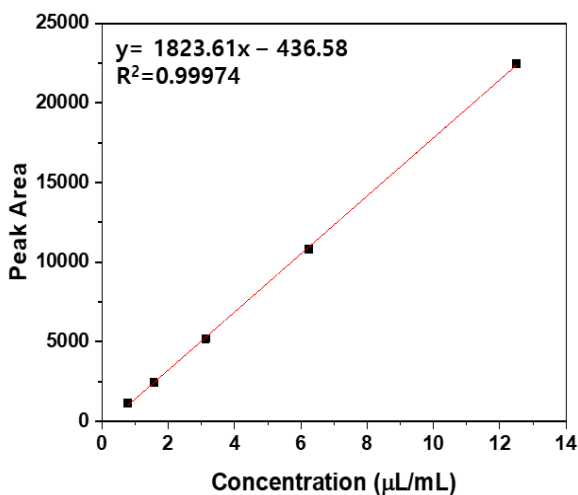


Figure 4. Standard curve of DFP solution with various concentrations ranged from 0.78 to 12.5µL/mL.

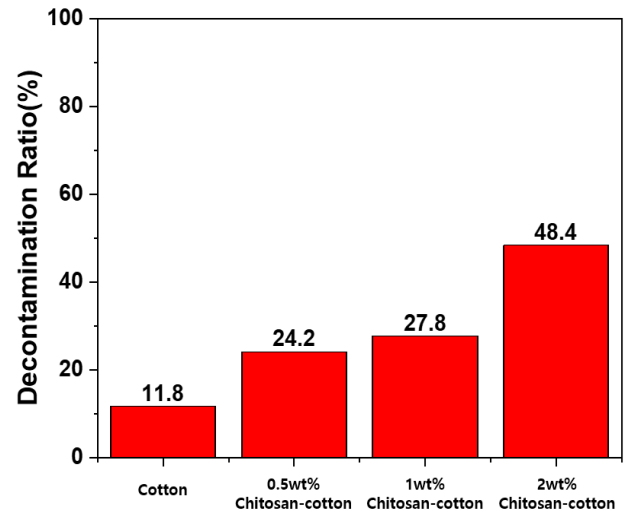


Figure 5. DFP decontamination properties of the untreated and chitosan treated cotton fabrics obtained by GC chromatograms.

을 확인하였다.

Figure 5에는 GC 분석을 통하여 각 직물 샘플의 2시간 후 DFP 분해율을 계산한 결과를 나타내었다. 미처리 면직물의 2시간 후 분해율은 약 11.8%로 확인되었고 이는 면직물에 영향을 받아 분해된 것이 아닌 일반적인 조건에서 가수분해에 의해 분해되어 나타나는 분해율로 판단된다. 키토산 처리 면직물에서는 처리 농도가 0.5wt%에서 2wt%로 증가할수록 DFP 분해

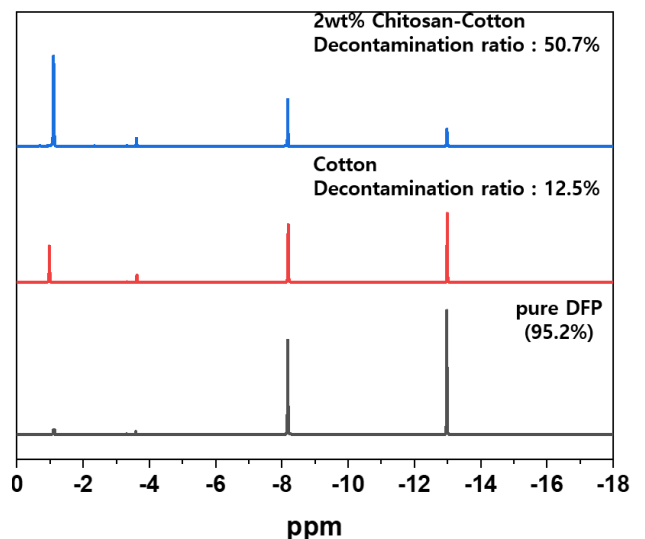


Figure 6. ³¹P-NMR spectra of pure DFP and the extracted DFP and DHP solutions from the untreated and 2wt% chitosan solution treated fabrics after the decontamination experiments.

율이 24.2%에서 48.4%까지 증가하였다. 아민기에 의한 DFP 가수분해 촉진 작용은 표면 아민기가 물의 OH⁻ 농도를 증가시키면서 DFP의 인(phosphorus)이 친전자체로 작용하게 되어 친핵체인 OH⁻에 의해 가수분해가 촉진되는 것으로 판단된다. 따라서 FT-IR 결과에서 확인한 바와 같이 처리된 키토산의 농도가 증가할수록 직물 표면의 아민기의 수가 상대적으로 증가하므로, 표면의 염기성이 증가하여 생성되는 OH⁻ 이온 농도가 증가하게 되고, DFP의 가수분해가 더 촉진되어 분해율이 증가하는 것으로 판단된다.

GC 분석을 통해 가장 높은 분해율을 가지는 샘플인 2wt% 키토산 처리 면직물과 미처리 면직물의 분해 반응 후 추출물의 ³¹P-NMR 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에 나타난 바와 같이 약 -8.0ppm과 -13.0ppm에 DFP의 P-F 결합을 나타내는 피크가 확인되었고, 미처리 면직물과 2wt% 키토산 처리 면직물의 DFP 분해 반응 후 추출된 용액의 ³¹P-NMR 스펙트럼에서는 약 -1.1ppm에서 DHP를 나타내는 P-OH 피크가 확인되었다²⁰⁾. ³¹P-NMR 스펙트럼의 DHP와 DFP 간의 면적 비를 통해 DFP 분해율을 계산한 결과 미처리 면직물과 키토산이 처리된 면직물의 분해율이 각각 12.5%, 50.7%로 DFP의 순도(95.2%)와의 차이로 볼 때 GC 분석을 이용하여 계산한 DFP 분해율과 유사한 것을 확인하였다. 그래서 면직물 표면의 염기성 키토산에 의하여 인계 화학 작용제의 가수분해 반응이 촉진될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 면직물에 키토산을 처리하고 처리된 면직물의 군사용 화학 작용제 모사체 DFP에 대한 분해 반응을 고찰하여 키토산 고유의 항균성 외에도 인계 신경 작용제의 분해도 가능한 다기능성 섬유를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 다양한 농도의 키토산 용액을 제조하여 면직물에 처리하였으며 이를 미처리 면직물의 DFP 분해 성능과 비교하였다.

키토산 처리 면직물의 DFP 분해율은 처리된 키토산 용액의 농도와 상관없이 모두 미처리 면직물의 분해율인 11.8%보다 높게 나타나 키토산의 처리가 DFP의 가수분해를 촉진시키는 촉매 작용을 할 수 있음을 확인하였다. 처리된 키토산 용액의 농도가 0.5wt%에서 1wt%, 2wt%로 증가할수록 DFP 분해율도 24.2%, 27.8% 그리고 48.4%까지 증가하는 것이 확인되어 처리된 키토산 용액의 농도가 증가할수록 DFP 분해 성능이 향상되는 것을 확인하였다.

따라서 면직물에 키토산을 처리하면 기존에 잘 알려진 항균 기능 외에 군사용 화학 작용제 중 인계 신경 작용제의 분해를 촉진하는 기능이 부여되는 것을 알 수 있다. 추후 키토산의 구아니딘화 또는 표면 고착량 증가 등의 분해율을 향상시키는 심화 연구가 이루어진다면 우수한 생체적합성, 항균성과 함께 군사용 화학 작용제를 분해할 수 있는 다기능성 보호복 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2018R1D1A1B07044885).

References

1. K. Ganesan, S. K. Raza, and R. Vijayaraghavan, Chemical Warfare Agents, *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, **2**(3), 166(2010).
2. S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, and M. A. Barlaz, A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **38**(2), 112(2008).
3. N. Munro, Toxicity of the Organophosphate Chemical Warfare Agents GA, GB, and VX: Implications for Public Protection, *Environmental Health Perspectives*, **102**(1), 18(1994).
4. M. Boopathi, B. Singh, and R. Vijayaraghavan, A Review on NBC Body Protective Clothing, *The Open Textile Journal*, **1**(1), 1(2008).
5. M. A. R. Bhuiyan, L. Wang, A. Shaid, R. A. Shanks, and J. Ding, Advances and Applications of Chemical Protective Clothing System, *Journal of Industrial Textiles*, **49**(1), 97(2019).
6. W. B. Ying, S. Kim, M. W. Lee, N. Y. Go, H. Jung, S. G. Ryu, B. Lee, and K. J. Lee, Toward a Detoxification Fabric Against Nerve Gas Agents: Guanidine-functionalized Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]/Nylon-6,6 Nanofibers, *RSC Advances*, **25**(7), 15246(2017).
7. S. Kim, W. B. Ying, H. Jung, S. G. Ryu, B. Lee, and K. J. Lee, Zirconium Hydroxide-coated Nanofiber Mats for Nerve Agent Decontamination, *Chemistry an Asian Journal*, **12**(6), 698(2017).
8. J. Zhao, D. T. Lee, R. W. Yaga, M. G. Hall, H. F. Barton, I. R. Woodward, C. J. Oldham, H. J. Walls, G. W. Peterson, and G. N. Parsons, Ultra-fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF-Nanofiber Kebabs, *Angewandte Chemie*, **55**(42), 1(2016).
9. D. B. Dwyer, D. T. Lee, S. Boyer, W. E. Bernier, G. N. Parsons, and W. E. J. Jr, Toxic Organophosphate Hydrolysis Using Nanofiber-Templated UiO-66-NH₂ Metal-Organic Framework Polycrystalline Cylinders, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **10**(30), 25794(2018).
10. R. T. Delfino, T. S. Ribeiro, and J. D. Figueroa-Villar, Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **20**(3), 407(2009).

11. K. Kim, O. G. Tsay, D. A. Atwood, and D. G. Churchill, Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents, *Chemical Reviews*, **111**(9), 3245(2011).
12. S. S. Talmage, A. P. Watson, V. Hauschild, N. B. Munro, and J. King, Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination, *Current Organic Chemistry*, **11**(3), 285(2007).
13. M. Rinaudo, Chitin and Chitosan: Properties and Applications, *Progress in Polymer Science*, **31**(7), 603(2006).
14. F. Croisier and C. Jerome, Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering, *European Polymer Journal*, **49**(4), 780(2013).
15. N. R. Sudarshan, D. G. Hoover, and D. Knorr, Antibacterial Action of Chitosan, *Food Biotechnology*, **6**(3), 257(1992).
16. E. Khor and L. Y. Lim, Implantable Applications of Chitin and Chitosan, *Biomaterials*, **24**(13), 2339(2003).
17. B. Sakthivel and A. Dhakshinamoorthy, Chitosan as a Reusable Solid Base Catalyst for Knoevenagel Condensation Reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, **485**(1), 75(2017).
18. S. N. Rao, D. C. Mohan, and S. Adimurthy, Chitosan: An Efficient Recyclable Catalyst for Transamidation of Carboxamides with Amines under Neat Conditions, *Green Chemistry*, **16**(9), 4122(2014).
19. Y. K. Kim, H. S. Yoo, M. C. Kim, H. C. Hwang, and S. G. Ryu, Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants using Vapor-phase Hydrogen Peroxide, *Korean Chemical Engineering Research*, **52**(3), 360(2014).
20. D. R. Heiss, D. W. Zehnder, D. A. Jett, G. E. P. Jr, D. T. Yeung, and B. N. Brewer, Synthesis and Storage Stability of Diisopropylfluorophosphate, *Journal of Chemistry*, **2016**(1), 5(2016).

Authors

권 응 경북대학교 섬유시스템공학과 박사과정 학생
한민우 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수