

과산화수소 증기를 이용한 유사화학작용제의 제독

김윤기 · 유현상 · 김민철 · 황현철[†] · 류삼곤* · 이해완*

삼양화학공업(주)
430-852 경기도 안양시 만안구 석수동 251-3
*국방과학연구소
305-152 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35호
(2013년 4월 16일 접수, 2014년 4월 4일 수정본 접수, 2014년 4월 6일 채택)

Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants using Vapor-phase Hydrogen Peroxide

Yun-Ki Kim, Hyun-Sang Yoo, Min-Cheol Kim, Hyun-Chul Hwang[†], Sam-Gon Ryu* and Hae-Wan Lee*

Samyangchemical Co., Ltd. 251-3 Seoksu-dong, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi 430-852, Korea
*Agency for Defense Development, P.O.Box 35, Yuseong-gu, Daejeon 305-152, Korea
(Received 16 April 2013; Received in revised form 4 April 2014; accepted 6 April 2014)

요 약

과산화수소 증기는 기존 염소계열의 멸균제에 비해 부식성이 낮아 제약 및 의료 분야의 실내멸균제로 사용되며, 암모니아 가스 추가 시 화학작용제의 제독성능이 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 과산화수소 증기를 이용하여 HD, GD, VX의 유사작용제인 CEPS, DFP, dimethoate 등에 대한 제독효율을 확인하였다. 이를 위해 자체 구성한 과산화수소 기화장치에서 발생시킨 증기를 제독챔버에 주입하여 반응시간을 유지하였다. 제독 후 잔류물을 GC/MS로 분석한 후 제독효율을 계산하였고, 각각의 유사작용제에 대한 반응 생성물을 통해서 화학작용제의 반응 메커니즘과 유사함을 확인하였다. 실험결과 CEPS는 30%의 상대습도에서 60분의 반응시간에 완전제독되었고, 암모니아 가스 주입의 동반 하에서 DFP는 30분, dimethoate는 150분의 반응시간에 완전제독되었다.

Abstract – Vapor-phase hydrogen peroxide(VPHP) has been used as a sterilant in the field of medical and pharmaceutical application due to low corrosive than chlorine contained sterilant. In addition, it is well known that VPHP is effective for decontamination of chemical warfare agents by adding ammonia gas. In this study, the decontamination efficiency was confirmed about CEPS, DFP and dimethoate as simulants of HD, GD and VX using VPHP respectively. For this purpose, VPHP generated from self configured device was injected into decontamination chamber and maintained for reaction time. After the decontamination, the residues are analyzed by GC/MS and decontamination efficiency was calculated. Through by-product for each simulants, the similarities in reaction mechanism of chemical warfare agents were confirmed. CEPS was completely decontaminated at 30% relative humidity within 60 min. By adding ammonia gas, DFP and dimethoate were completely decontaminated within 30 and 150 min respectively.

Key words: Vapor-phase Hydrogen Peroxide, Ammonia Gas, Decontamination, Chemical Warfare Agent, GC/MS, CEPS, Malathion, Dimethoate, DFP

1. 서 론

화학작용제는 생리학적 효과를 통하여 사람을 살상시키거나, 무력화시키기 위한 목적으로 전쟁에서 사용하는 화학물질로서 주로 독성 화학제를 말한다. 화학작용제는 일반 전쟁 무기와는 달리 무색, 무취의 특성을 가지고 있어서 신경 쇼크, 호흡 곤란 및 수포가 생성되었

을 시 비로소 인지할 수 있기 때문에 인류에게 보이지 않는 위협을 주는 살상무기 중의 하나이다. 1차 세계대전에서 처음으로 화학작용제가 무기로 사용되었으나, 이란/이라크 전쟁을 기점으로 사용이 금지되었다. 하지만 최근에 테러 및 게릴라전에 다시 사용됨으로써 인류는 보이지 않는 위협에 노출되고 있다[1].

화학작용제는 대표적으로 혈액, 질식, 수포, 신경 작용제로 분류되며, 이 중 제독대상인 GD(3,3-Dimethylbutan-2-yl methylphosphonofluoridate), VX(O-ethyl S-[2-(diisopropylamino)ethyl] methylphosphonothioate) 그리고 HD(Bis(2-chloroethyl) sulfide) 등은 잔류성이 큰 만큼 지속성이 강하다. 이러한 지속성 화학작용제의 오염은 신속하게 제독하지 않을 경우 자연적인 회복까지는 상당한 시간이 소요되므로 2차적

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchwang@samyangchemical.com

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인 피해 확산은 불가피하다. 따라서 화학작용제에 의한 2차 피해를 최소화하기 위해서는 잔류 작용제에 대한 효과적인 제독기술이 필요하다.

전통적으로 화학작용제에 대한 제독에는 화학약품이나 세제 등의 액상제독제로 세척하는 방식의 제독기술을 사용해왔다. 액상제독제는 산화 및 가수분해 반응에 의해 제독효과를 얻는데, 장비 및 지역 등 주로 외부의 오염을 제독하는데 사용된다. 그러나 제독과정에서의 수분 및 부식성으로 인해 건물내부 및 정밀장비(전자, 광학장비, 차량, 항공기 내부 등)에 대해서는 제독이 불가능하다[2]. 따라서 대상물에 작용제의 효과가 남아있는 상황에서는 사람의 접근이 제한되므로, 작용제 오염만으로 군사목적의 고가 정밀장비가 제 기능을 발휘하지 못하는 상황이 발생할 수 있다. 또한 건물내부가 작용제에 의해 오염될 경우 제독으로 회복될 때까지 인명피해가 지속될 수 있을 뿐만 아니라, 특수한 목적의 시설이 가지는 중요한 기능이 마비되는 문제까지 야기될 수 있다. 따라서 기존 제독기술의 한계 영역인 정밀장비 및 건물내부 등의 제독을 위한 새로운 기술이 요구되고 있다.

그러나 이와 관련된 제독기술은 작용제를 극비리에 다루는 연구 특성상 기술보유여부 및 제독조건 등이 일반적으로 잘 알려지지 않은 상황이다. 건물내부의 제독을 위해 증기 또는 가스를 이용한 제독기술은 생물작용제 제독분야에서 먼저 시도되었는데, 2001년 미국의 우편물을 이용한 탄저균 테러에 오염된 건물을 미생물 멸균분야에서 사용되어온 다양한 가스를 이용하여 제독효과를 확인하였다[3]. 또한 미국에서는 2000년대 초부터 실내제독 및 군사목적의 정밀장비 제독기술 개발을 위해 JSSED(Joint Service Sensitive Equipment Decontamination) 및 JPID(Joint Platform Interior Decontamination) 등의 프로그램을 통해 플라즈마, 거품, 겔, 가스 등을 사용하는 새로운 방식의 제독기술에 대한 연구를 진행하였다[4]. 이 중 과산화수소 증기가 생물작용제 제독뿐만 아니라, 소량의 암모니아 추가 시 화학작용제의 제독도 가능함을 확인하였다[5]. 한편 Svrcek, J.[6] 등은 과산화수소 증기를 이용한 유기물의 분해에 관한 연구를 수행하였는데, 반응에 필요한 hydroxyl 기(OH radical) 생성을 증가시키기 위해 과산화수소 증기 환경에 UV를 발생시켜 유기물의 분해 효과가 향상되었음을 확인하였다.

화학작용제는 치명적인 독성과 무기로서의 사용가능성 등으로 일반적인 취급이 제한되므로, 다양한 실험이 수반되는 제독경향 연구에서는 이러한 위험을 최소화하기 위해 유사작용제를 사용한다[7]. 본 연구에서는 제독대상인 HD, GD, VX의 유사작용제인 CEPS, DFP,

malathion 및 dimethoate를 대상으로 과산화수소 증기 반응 경향 및 특정 공간에 대한 완전제독 조건을 확인하였다.

2. 실험

2-1. 사용 시약

유사작용제는 화학작용제와 물리·화학적 특성이 유사한 물질로서, 유사 작용기(functional group)나 구조(structure)를 갖는 물질로 선택하였다[8](Table 1). 유사작용제인 CEPS(Chloro Ethyl Phenyl Sulfide), DFP(Diisopropyl Fluoro Phosphate), malathion, dimethoate 등은 99% 이상의 순도의 물질로 sigma aldrich에서 구입하였다. 추출용매인 ethyl acetate는 J.T. baker에서, 35%의 과산화수소수는 한솔케미칼에서, 그리고 99.999%의 무수 암모니아는 리가스로부터 구입하였다.

2-2. 시료 전처리

각각의 유사작용제는 24 mm 크기의 glass wool disk에 실린지를 이용하여 도포해서 사용하였다. CEPS, DFP는 drop 형태로 도포를 하였고, malathion, dimethoate는 film 형태로 도포하였다. 모든 유사작용제의 오염 밀도는 1 g/m²로 동일하게 설정하였다[5]. 같은 오염 밀도로 만들기 위해 glass wool disk에 도포되는 양은 CEPS는 0.38 µl, malathion은 0.37 µl, dimethoate는 0.45 mg, DFP는 0.43 µl이다.

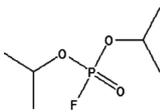
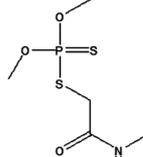
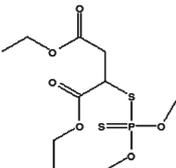
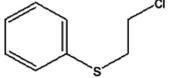
Drop 형태의 시료는 최대 부피 0.5µl인 실린지(Hamilton)를 이용하여 작용제를 glass wool disk에 떨어뜨려서 제작하였다. 이 때 작용제의 양이 적어 실린지의 팁에서 방울 형태로 떨어지지 않기 때문에, 실린지 팁을 닦은 후 glass wool disk에 접촉하여 흡수시켰다.

Film 형태의 시료는 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 2 ml head space vial에 pipette을 이용하여 500 µl의 용매를 넣었다. Malathion은 최대 부피 1.0 µl인 실린지를 이용하여 5배의 양인 1.85 µl를 vial에 넣었다. Dimethoate는 고체 시료이기 때문에 저울을 사용하여 2.25 mg을 넣었다. Vial cap을 닫고 잘 섞어 주고, 최대 부피 100 µl인 실린지를 이용하여 glass wool disk에 용액 100 µl를 도포하였다. 약 30초 동안 용매를 상온에서 자연기화시켰다. 작용제가 도포된 glass wool disk는 schale에 보관한 후 제독실험실로 옮겼다.

2-3. 실험장치 및 방법

과산화수소 증기는 실험목적으로 자체 제작한 기화장치를 사용하여 발생시켰다(Fig. 1). 과산화수소수 기화방법은 증기실험에서 일반적으로 이용되는 방법으로, 끓는점 이상으로 제어되고 있는 열판에

Table 1. Physical-Chemical properties of chemical agent simulants

Chemical agent simulant	DFP(GD)	Dimethoate(VX)	Malathion(VX)	CEPS(HD)
Molecular structure				
Formula	C ₆ H ₁₄ FO ₃ P	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	C ₈ H ₉ ClS
Molecular weight(g/mol)	184.15	229.26	330.36	172.68
Melting point (°C)	-82	44	2.9	17
Boiling point (°C)	183	117	156	257
Vapor pressure (mmHg) at 25 °C	0.58	3.38×10 ⁻⁴	3.38×10 ⁻⁴	1.86×10 ⁻²
Solubility (mg/L) at 25 °C	1.54×10 ⁴	2.5×10 ⁴	143	84

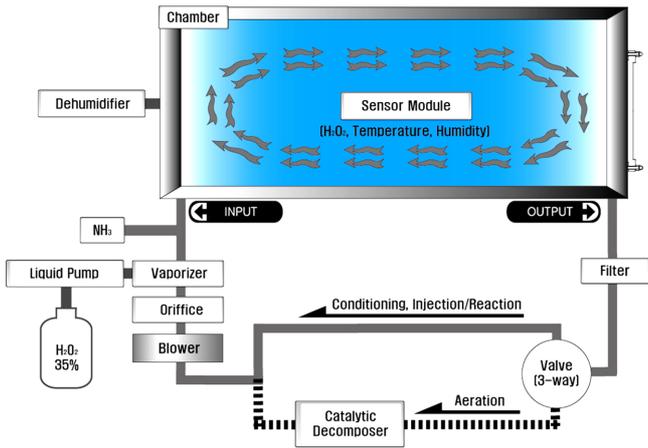


Fig. 1. Operating diagram of vapor-phase hydrogen peroxide system.

35%의 과산화수소수를 정량펌프(Hamilton Co., PSD/3)로 공급하여 기화시켰다[9]. 발생된 과산화수소 증기는 송풍기를 통해 0.08 m³ 크기의 제독챔버로 공급하였고, 암모니아 가스는 기화장치에 연결된 튜브를 통해 질량유량계(MKP Co., TSCS210-4VM-NH3-10)를 이용하여 공급량을 제어하였다. 과산화수소 센서(Analytical Technology Inc., B12-34-10-2000-1), 암모니아 센서(Analytical Technology Inc., B12-15-10-1000-1), 온습도(E+E Elektronik Co., EE08) 센서를 이용하여 제독챔버 내부 환경을 기록하였다.

제독 실험은 환경초기화 단계, 제독제 주입 및 반응단계, 후처리 단계로 진행하였다. 환경초기화 단계는 제독제인 과산화수소 증기와 암모니아 가스를 주입하기 전 제독공간의 온습도를 조절하는 단계이다. 이와 같이 온습도를 조절하는 이유는 제독제 주입단계에서 증기상의 과산화수소가 쉽게 응축 되는 것을 방지하고 과산화수소 증기를 고농도로 전달하기 위함이다. 제독제 주입 및 반응 단계는 제독 반응에 필요한 수준까지 제독제를 주입한 후 제독조건을 유지하는 단계이다. 과산화수소 증기 농도는 주입량 및 내부 온습도에 따라 다르게 형성되는데, 포화증기압에 도달할 때까지는 상승하고, 이후 포화에 의해 응축이 되는 시점부터는 서서히 감소하였다. 제독반응이 일어나기 위해서는 과산화수소 증기를 신속히 작용제에 전달시키는 것이 중요하고, 반응시점에서의 용해도가 영향을 주기 때문에 작용제에 따라서는 상대습도의 제어가 필요하다. 후처리 단계는 사용된 제독제를 제거하는 단계로서, 과산화수소 증기는 이산화황간을 이용한 촉매분해법을, 암모니아 가스는 황화구리를 이용한 화학적 흡착법을 이용하였다.

2-4. 분석방법

분석방법은 HPLC, IC, CE, GC/MS, IMS 등 다양한 방법이 이용되고 있으나, 감도와 선택성이 좋은 GC/MS가 가장 적절한 측정기술로 알려지고 있다[10~13].

제독 반응 후 glass wool disk에 잔류하는 유사작용제의 양을 solvent extraction 방법을 이용하여 분석하였다. 50 ml 크기의 glass vial에 20 ml의 ethyl acetate를 넣고, 시료를 넣은 후, 10분 동안 추출하였다. 추출된 용액을 GC/MS를 사용해서 분석하였다. 주입 방식은 주입된 1 µl 샘플의 전부가 컬럼으로 들어가게 하기 위해 splitless mode를 이용하였다. 따라서 solvent delay를 5분까지 시켜서, ethyl acetate의

Table 2. Analytical equipment and their operating conditions

GC/MS	Agilent 5973MSD with 7890GC
Injection mode	Splitless mode
Injection volume	1.0 µl
Injection temperature	250 °C
Oven temperature	40 °C (1 min), 10 °C/min, 280 °C (5 min)
Column	HP-5MS
Carrier gas	He(99.999%)
MS Quad temperature	150 °C
MS source temperature	230 °C

영향을 최소화하였다. 사용한 분석장비와 분석조건은 아래 Table 2와 같다. 분석 후에는 TIC(Total Ion Chromatogram)에 나타나는 각각의 유사작용제 피크를 적분해서 면적 값을 구하고, 검정곡선을 이용하여 남아있는 양의 농도를 측정하였다. 검정곡선은 100~1,000 ppb의 저농도 영역과 5~20 ppm의 고농도 영역을 구분하여 작성하였다. 각각의 유사작용제에 대한 검정곡선은 상관계수 0.999로써 직선성이 매우 양호하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CEPS의 제독

HD의 제독조건 도출을 위한 유사작용제로 CEPS를 사용하였다. HD는 생체반응 시 독성을 발휘하는 sulfonium을 산화시킴으로써 제독이 가능하다[14]. Sulfonium은 전자친화력을 지닌 sulfur와 전기음성도가 큰 chlorine이 분자 내 반응을 일으켜 형성된다. HD가 과산화수소 증기와 반응하면, 과산화수소의 수산화기에 의해 sulfonium의 sulfur가 sulfoxide와 sulfone으로 산화되고, 이 때 가수분해 반응에 의해서 hydrogen chloride가 이탈하여 vinylsulfone이 형성되기도 한다[15]. Fig. 2는 CEPS의 제독 전후의 TIC를 나타낸 것으로, HD의 제독 후 생성물과 마찬가지로 sulfone이 생성되었다. 완전제독이 되지 않고 잔류할 경우 머무름 시간 12.6분에 CEPS 피크가 검출되었지만, 완전제독이 될 경우에는 13.2분에 sulfone에 대한 피크가 검출되었다. 이를 이용하여 제독 후의 특정 피크의 면적 값으로 제독효율을 계산하였다.

Table 3은 CEPS의 완전제독 결과를 얻기 위한 실험 조건과 결과

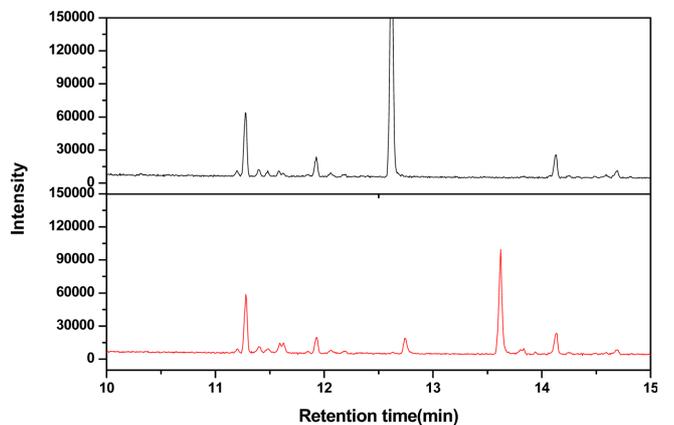


Fig. 2. Total Ion Chromatograms of CEPS; before (top) and after (bottom) decontamination.

Table 3. Effect of relative humidity on decontamination of CEPS

H ₂ O ₂ injection rate (g/min)	Time (min)	Relative humidity (%)	Removal ratio (%)
0.5	30	50	81.9
		40	73.7
		30	94.5
		20	82.7
		60	ND*

*Not detected.

이다. HD와 마찬가지로, CEPS는 물에 대한 용해도가 낮아서 습도가 높을 경우 제독이 잘 되지 않는 경향이 있다. 따라서, 과산화수소 주입량은 0.5 g/min, 주입시간은 30분으로 고정하고, 건조기를 이용해 상대습도를 제어하여 제독효율이 가장 높은 상대습도 조건을 도출하였다. 30분 반응 동안 상대습도 30% 제어했을 때 가장 좋은 94.5%의 가장 좋은 제독효율을 얻었고, 반응시간을 60분으로 연장하여 분석기기로 탐지되지 않는 완전제독 결과를 얻을 수 있었다. ECBC(Egwood Chemical & Biological Center)의 선행연구에서 HD는 완전제독이 되기 위해서 1~2시간 정도의 반응시간이 필요하다고 보고되고 있다[5]. 이와 비교해 볼 때 HD의 특성을 고려해서 상대습도를 제어함으로써 더 짧은 시간에 완전제독 되는 효과를 얻을 수 있었다.

3-2. DFP의 제독

GD는 O=P-O 결합의 분극화 현상으로 중심원자인 phosphorus에 부분 양전하가 발생하며, 이 때 친핵체의 공격을 받아 fluoride가 치환되어 독성을 상실하게 된다[16]. 친핵체의 형성을 높이기 위해서 과산화수소와 함께 암모니아 가스를 주입하게 된다. 따라서 GD를 비롯한 신경작용제의 제독에서는 반응속도를 빠르게 하기 위해서 암모니아 가스의 주입이 필수적이다[5]. DFP도 GD와 마찬가지로 hydrogen fluoride가 이탈하여 hydroxyl 기가 치환됨으로써 제독이 이루어진다.

Table 4는 DFP의 제독실험 조건과 결과이다. 과산화수소를 0.5 g/min, 암모니아를 3 ml/min의 속도로 주입하였을 때 농도는 각각 500, 50 ppm 정도를 유지하였다. 5분의 반응시간 동안 99%가 제독되고, 30분의 반응시간 동안 완전제독이 되었다. GD는 암모니아 주입량을 늘리면 제독시간이 단축되고, 100 ppm 정도가 형성될 경우 5분 만에 완전제독이 되는 것으로 알려지고 있다[5].

한편, GD와 DFP는 각각 0.4, 0.58 mmHg의 증기압으로 다른 저속성 작용제에 비해서 비교적 휘발성이 높은 편이다. 제독에 의해 소멸된 양과 기화에 의해 증발된 양을 구분하기 위해, 과산화수소를 주입하지 않고 2시간 동안 송풍에 노출시킨 결과 DFP는 90%가 휘발이 되었다. 휘발되지 않은 잔류물의 제독여부는 제독 후 생성물의 존재 여부를 통해 확인하였다. 그러나 DFP의 제독 후 생성물은 휘발성

Table 4. Effect of reaction time of hydrogen peroxide on decontamination of DFP

H ₂ O ₂ injection rate (g/min)	NH ₃ injection rate (ml/min)	Time (min)	Removal ratio (%)
0.5	3	5	99
		10	99.3
		15	99.5
		30	ND

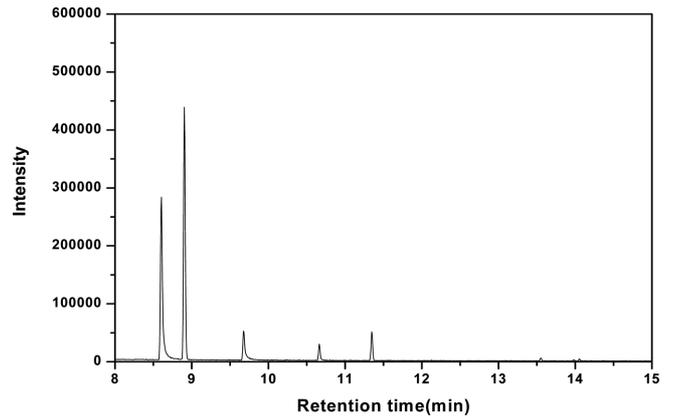


Fig. 3. Total Ion Chromatogram of DFP methylation product.

이 낮아서 GC/MS로 분석하는데 어려움이 있었다. 따라서 LC/MS를 이용하거나 methylation 반응 후 GC/MS를 이용해서 검출해야 하는데, 본 연구에서는 생성물을 TMAH에 의해 methylation 반응을 시킨 후 분석하였다. Methylation을 시키는 이유는 휘발성이 낮은 물질의 휘발성을 높여서 분석을 용이하게 하기 위함이다. Fig. 3에 보이는 것처럼 methylation 반응에 의해 머무름 시간 8.6분에 새로운 생성물이 검출되는 것이 관찰되었다. 이 생성물은 제독반응에 의해 치환된 hydroxyl 기로부터 methylation 반응에 의한 것으로 추정된다. 그러나, 이 생성물과 매치되는 물질이 MS library에 존재하지 않으므로, MS spectrum의 해석에 대한 연구가 필요하다.

3-3. Malathion, Dimethoate의 제독

Malathion은 V계열의 신경작용제인 VX의 유사작용제이다. VX는 분자 내의 P-S 결합이 끊어짐으로써 제독이 된다고 알려져 있다. 그 결과 비독성물질인 ethyl methylphosphonate가 형성된다. Malathion도 VX와 마찬가지로 P-S 결합이 끊어져서 생기는 생성물이 관찰됨으로써 제독 원리가 유사하다[17]. 하지만 분해조건이 온도와 pH에 의존성이 크고, 특히 VX보다 용해도가 작기 때문에 근본적으로 과산화수소에 의해 분해되기 어려운 성질이 있다[18]. VX의 제독경향은 과산화수소 증기만으로 짧은 시간에 50% 이상이 분해되고, 나머지 잔량의 분해 속도를 높이기 위해 암모니아 가스를 추가로 주입해야 한다[5]. 따라서 malathion의 제독조건을 찾기 위해서는 먼저 과산화수소 증기만으로 분해되는 조건의 확보가 필요하다. Table 5에서와 같이 과산화수소 증기만을 이용하여 제독실험을 하였으나, 주입량과 무관하게 약 11%의 제독효율을 얻었다. 이러한 malathion의 반응 경향은 VX와 상이하므로, 반응에 필요한 과산화수소의 전달이 제대로 되었는지 확인하기 위해 액상반응 실험을 진행하였다. Table 6에서와 같이 30분의 반응시간 동안에 약 30% 분해가 되었고, 반응시간을 늘려도 더 분해가 되지 않는 결과를 얻었다. 이러한 결과를 통해 증기상의 반응은 액상에서의 반응보다 작용제의 분해에 필요한

Table 5. Effect of H₂O₂ injection rate on decontamination of malathion

H ₂ O ₂ injection rate (g/min)	Time (min)	Removal ratio (%)
0.5	30	15
1.0		11.8
2.0		11.3
3.0		11.4

Table 6. Effect of reaction time of hydrogen peroxide on liquid phase reaction of malathion

H ₂ O ₂ amount (μl)	Time (min)	Removal ratio (%)
100	10	25.4
	20	28.2
	30	31.8
	60	30.5
	360	34.3

과산화수소의 물질 전달량이 적을 뿐만 아니라, 일정량 이상의 과산화수소는 분해에 기여하지 않음을 알 수 있었다. 이 두 가지 현상 모두 malathion의 용해도가 낮다는 특성으로 설명이 가능하므로 malathion은 VX의 유사작용제로 적합하지 않았다.

Malathion을 대체하는 물질인 dimethoate는 과산화수소 증기제독에 관한 선행연구에서 VX의 유사작용제로 사용된 물질이다[18]. 상온에서 2.5%의 용해도를 가지고 있어 VX와 유사한 수준이다. 과산화수소 증기와의 제독반응에 앞서 과산화수소에 대한 dimethoate의 분해량을 판단하기 위해 액상반응 실험을 진행하였다. Table 7에서와 같이 약 45% 내외의 분해효율을 얻을 수 있었고, 반응시간을 늘려도 분해량이 늘어나지 않는 경향을 볼 수 있었다. 분해효율은 malathion보다 더 높았는데, 앞서 언급된 용해도의 차이로 판단된다. 암모니아수를 추가 했을 경우에는 5 μl 만으로도 완전제독 되는 경향을 얻을 수 있었다. Table 8에서와 같이 다양한 조건에서 dimethoate의 제독 효율을 확인하였다. 일정한 과산화수소 주입량으로 120분까지는 제독효율의 변화가 나타나지 않았지만, 반응시간을 240분까지 늘림으로써 제독효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 4에서 머무름 시간 15분에 관찰되는 생성물 피크가 제독시간에 비례하여 커지는 것을 통해 알 수 있었다.

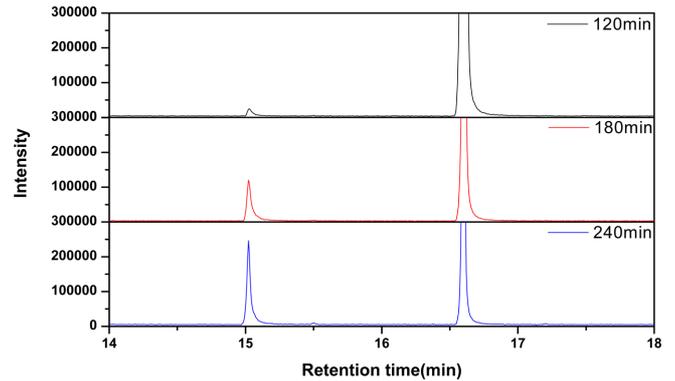
과산화수소에 의한 제독조건에서 암모니아 가스를 동시에 주입하

Table 7. Effect of reaction time of hydrogen peroxide and ammonia injection on liquid phase reaction of dimethoate

H ₂ O ₂ amount (μl)	NH ₄ OH amount (μl)	Time (min)	Removal ratio (%)
100	-	5	47.6
		30	44.7
		60	44.9
		120	48.8
	1	30	73.6
		5	ND
		10	ND

Table 8. Effect of reaction time of hydrogen peroxide and ammonia injection on decontamination of dimethoate

H ₂ O ₂ injection rate (g/min)	NH ₃ injection rate (ml/min)	Time (min)	Removal ratio (%)
0.5	-	30	1.5
		60	13.7
		120	14.3
		180	59
	3	240	69
		60	26.4
		120	83.8
		150	ND
		180	ND

**Fig. 4. Total Ion Chromatograms of dimethoate; reaction time of 120(top), 180(middle) and 240 min(bottom).**

여 150분 내에 완전제독이 되는 결과를 얻을 수 있었다. VX와 마찬가지로 dimethoate도 일정반응 시간 이상일 때 분해효율이 높아지는데, 이 결과는 ECBC에서 보고된 VX의 실험결과와 유사하다[5]. 특히, VX가 dimethoate보다 더 짧은 반응시간에 완전제독 되는 이유는 용해도가 더 높기 때문으로 판단된다. 반응시간과 제독 효율이 비례하는 것은 dimethoate의 분해에 일정시간이 필요하다는 점과 분해에 필요한 과산화수소 양이 공급되었음을 의미한다. 또한, 암모니아를 주입함으로써 분해 시간을 단축할 수 있다는 사실도 확인하였다.

4. 결 론

과산화수소 증기를 이용해서 특정 공간에서의 CEPS, DFP, dimethoate의 완전 제독 조건을 도출하였다. 각각의 유사작용제는 물리·화학적 특성에 따라 서로 다른 제독특성을 나타내었다. CEPS는 낮은 용해도로 인해서 30%의 습도제어에서 가장 좋은 효율을 나타내었고, 반응시간 60분 동안에 완전제독 되는 결과를 얻을 수 있었다. DFP는 소량의 암모니아를 주입함으로써 반응시간 30분 동안에 완전제독 되는 결과를 얻을 수 있었다. Malathion은 낮은 용해도로 인해서 과산화수소와의 반응이 잘 이루어지지 않으므로, VX의 유사작용제로 적합하지 않음을 확인하였고, VX와 용해도가 비슷한 dimethoate를 이용하여 암모니아 가스 주입의 동반 하에서 반응시간 150분에 완전제독 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 과산화수소와 반응한 유사작용제와 화학작용제의 생성물이 유사한 메카니즘에 의해서 형성되는 것을 알 수 있었다. 유사작용제와 화학작용제는 산화반응과 가수분해를 통해서 제독이 이루어진다. 따라서, 유사작용제에 대한 제독경향과 반응 메카니즘이 ECBC에서 보고된 화학작용제의 연구결과[5]와 유사함을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용된 CEPS, DFP, dimethoate 등의 유사작용제를 이용한 실험결과를 바탕으로 화학작용제의 제독에 관한 연구를 더 활발히 진행할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 방위산업청과 국방과학연구소 건식제독기술사업의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사 드립니다(UC1000046ID).

References

1. Introduction, The Chemical Weapons Convention(CWC), <http://www.opcw.org/>.
2. Kim, J.-K., Kim, I.-S. and Shin, K.-S., "A Study on the Applicability of Water-soluble Decontaminant to the Contaminated Aircraft Using SEM/EDS Analysis," *Journal of the Institute of Electronics Engineers of Korea*, **45**, 48-54(2008).
3. "Compilation of Available Date on Building Decontamination Alternatives," EPA/600/R-05/036(2005).
4. "Joint Service Sensitive Equipment Decontamination(JSSED), Block I Systems Technology Overview," Report PAO-01-432 (2000).
5. Wagner, G. W. et al., "Decontamination of VX, GD and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide," *Langmuir*, **23**, 1178-1186(2007).
6. Svrcek, J. et al., "The Study of Vapour Phase Hydrogen Peroxide Decontamination Process as Potential Method for Degradation of Organic Pollutants," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **85**, 1284-1290(2010).
7. Shannon, L., Detlef, R. U. and Morton, A., "A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **38**, 112-136(2008).
8. Lee, B.-M., Kim, S.-H., Kim, J.-D. and Lee, Y.-W., "Total Organic Carbon Disappearance Kinetics for Supercritical Water Oxidation of Dimethyl Methylphosphate Used as a Chemical Agent Simulant," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(4), 579-584(2005).
9. Weres, O. and Pocekay, J., "Decontamination System Utilizing Hydrogen Peroxide UV Light and Catalytic Surfaces," CRDEC-CR-111(1992).
10. D'Agostino, P. A., Hancock, J. R. and Provost, L. R., "Determination of Sarin, Soman and Their Hydrolysis Products in Soil by Packed Capillary Liquid Chromatography Electrospray Mass Spectrometry," *J. Chromatogr A*, **912**, 291-299(2001).
11. Read, R. W. and Black, R. M., "Rapid Screening Procedures for the Hydrolysis Products of Chemical Warfare Agents Using Positive and Negative Ion Liquid Chromatography-mass Spectrometry with Atmospheric Pressure Chemical Ionisation," *J. Chromatogr A*, **862**, 169-177(1999).
12. Kanu, A. B., Haigh, P. E. and Hill, H. H., "Surface Detection of Chemical Warfare Agent Simulants and Degradation Products," *Anal. Chim. Acta*, **553**, 148-159(2005).
13. Lebedev, A. T., "Mass Spectrometry in Identification of Ecotoxicants Including Chemical and Biological Warfare Agents," *Toxicol. and Applied Pharmacy*, **207**, S451-S458(2005).
14. Lee, Y.-H., Lee, J.-C., Choi, S. and Hong, D., "Hydrolysis of Sulfur Mustard (HD) in Water," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(3), 291-297(2007).
15. Harvey, S. P., Kolakowski, J. E., Sumpter, K. B., Szafraniec, L. L., Harley, M. V. and Rohrbaugh, D. K., "Hydrolysis of 15 wt% HD in Water," ECBC-TR-121, Chemical Biological Center, APG, U.S.A.(2000).
16. Wagner, G. W. and Yang, Y.-C., "Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(8), 1925-1928(2002).
17. Lee, N. W., Richard, G. Z., John, A. G., George, L. B. and David, M. C., "Kinetics of Chemical Degradation of Malathion in Water," *Environ. Sci. Technol.*, **11**(1), 89-93(1977).
18. Oleh, W. et al., "Decontamination System Utilizing Hydrogen Peroxide, UV Light and Catalytic Surfaces," CRDEC-CR-111(1992).