

化生毒物防護-金屬有機骨架(MOF)材料運用探討

作者簡介



作者楊宗翰少校，陸軍官校 97 年班、化訓正規班 101 年班，歷任花防部化學兵連排長、副連長、連長、花防部化學兵官、司令部化學兵處化參官，現職為國防大學理工學院化工所研究生。

提要

- 一、日常生活中，我們的健康面臨著許多無形的風險，可能是人為的或自然的，這些生物病原體，如 SARS-CoV-2 的疫情的引爆威脅著全世界的生命，由於難以即時偵測與變異快的特性，加上成本低廉，恐怖主義者亦將其製成生物戰劑作為攻擊的工具。
- 二、化學戰劑(CWA)是毒性極強的人造化合物之一，也是第一次世界大戰(WWI)期間首次被用作破壞性武器的化學物質，並持續被發展了我們所知道的神經戰劑、血液戰劑、糜爛戰劑等；儘管國際間訂定了禁令，一直到近期的俄烏戰爭卻仍有使用化學武器的傳聞。
- 三、面臨化生毒物快速的威脅，第一套防護裝備以橡膠製成的防護服及木炭過濾器製成的防護面具，雖然能夠有效阻隔與吸附毒素，然而因為橡膠防護服完全不透氣與濾毒罐吸附飽和的問題，只能有效持續幾個小時，一直到現在，碳基系統仍然是當今各國使用的標準，然而面對未知且毒性高的化生威脅，我們需要更先進的防護裝備，不僅可以吸附毒素，還可以降解毒素讓其對人體無害。
- 四、金屬有機骨架(Metal Organic Framework, 簡稱 MOF)，是一種新穎的奈米孔洞材料，可說是奈米級大小的房屋或海綿，單一克數最高可達足球場大小的表面積，有著與活性碳一樣的吸附特性外，透過結構本身的金屬離子或複合其他物質後，可對生物病菌、化學毒劑有良好的消除效果，是一種「主動型防護」的多功能材料，相較於現今國軍使用的活性碳或選擇性滲透膜的防護裝備，勢必能有效提升防護效能。

關鍵詞：金屬有機骨架(MOF)、化生毒物、防護服、消除劑

前言

2002 年的 SARS、2020 年 SARS-CoV-2 的疫情引起臺灣甚至全球健康危機，顯示生物毒害威脅不斷進化，而我們無法保證下一次新興傳染病會何時爆發；另外，儘管在 1997 年大多數國家簽訂了禁止化學武器公約，而犯規的例子卻不斷發生(例如 2013 年敘利亞內戰、2017 年新加坡 VX 毒劑暗殺案等)。除了經由良善管理營造讓傳染病和危險化學品不會輕易傳播或濫用的環境外，那些容易暴露在未知化生危害環境的醫護人員或軍人，必須得到充分的保護。

國軍目前用於化生防護主流材料為活性碳吸附或選擇性滲透膜阻隔作為防護機制，然而這些對於附著於防護裝備上的病菌或化學毒劑並未死亡或消失，對於環境或人員仍潛藏危害，本篇主要探討近期殺滅細菌(病毒)和降解化學毒劑材料與應用技術，以為後續國軍化生防護裝備或消除藥劑效能提升之參據。

生物危害與消除機制

依美國疾病管制局(CDC)分類，生物戰劑(和一般生物物質)分為三大類，A 類因為具有高毒性、致命性及傳播力，所造成的損害最大、B 類在傳播、發病率及死亡率次之，至於 C 類因為在實驗室容易生產、取得，經改質後具有高感染和死亡率的潛在風險(如表 1)，由於其難以偵測與有潛伏期特性，加上成本低廉，恐怖主義者將生物戰劑作為有效的攻擊的工具。

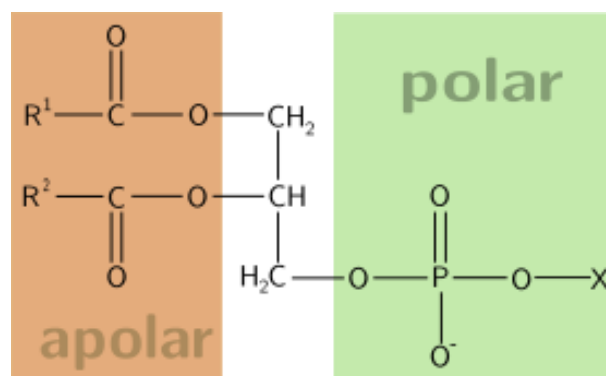
表 1 生物毒劑分類

分級	分類依據	病原體
A	●可輕易地傳播或可經人傳人感染 ●高度致命性、毒性與高死亡率 ●公衛系統需要採取特定整備行動	天花病毒、炭疽桿菌、鼠疫桿菌、肉毒桿菌、土倫病菌、伊波拉病毒、馬堡病毒、拉薩病毒、阿根廷出血熱病毒
B	●中等傳播能力 ●發病率中等、死亡率低	布魯氏桿菌群、鼻疽菌、蓖麻毒素、氣性壞疽梭狀芽孢桿菌毒素、B 型金黃色葡萄球菌內毒素、可藉由食物或水傳播之病原菌、蒲氏立克次體
C	●實驗室容易生產 ●容易取得、容易製造及散播 ●改性後具高發生率、高死亡率潛能	立百病毒、漢他病毒等新興傳染病

資料來源：作者自繪。

一般來說生物的危害大部分為病毒或細菌，雖然他們尺寸大小、結構與傳播機制不盡相同，仍具有一些相似的化學結構和特性，例如，圍繞在病毒遺傳物質(RNA 或 DNA)外圍的保護性蛋白質外殼，稱為衣殼，又大部分病毒都擁有磷脂雙分子層¹的病毒包膜²，因為結構上同時具有極性(P=O)與非極性(有機碳鏈)，容易受到表面活性劑的攻擊，因此，用肥皂水洗手足以殺死一些最具傳染性的病毒，例如 SARS-CoV-2，而研發破壞這種磷脂雙分子層的材料或塗層，會延緩或阻止傳染性病毒在環境和共享物體中的傳播。

圖 1 磷脂化學結構圖



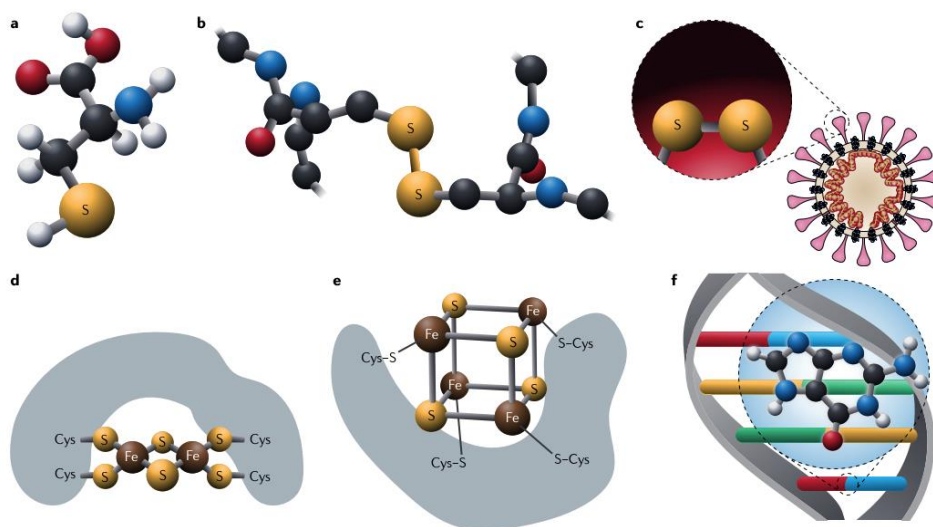
資料來源：維基百科³

另外，許多呼吸酶中氨基酸半胱氨酸具有硫醇基團(-SH)結構(圖 2a)，透過中和這個化學鍵來抑制細菌的呼吸作用導致死亡，而兩個半胱氨酸中的硫醇基團會形成二硫化物(如圖 2b)，當中的二硫鍵(R-S-S-R)可以使蛋白質折疊並穩定其結構，其斷裂可以使蛋白質變性，導致細胞死亡；另外二硫鍵也存在於和人類細胞作用的病毒包膜糖蛋白中(如圖 2c)，理論上與這樣的化學鍵結合同樣可以抑制病毒活性；另外許多蛋白質中也有鐵硫(Fe-S)分子團(圖 2d.e)，經由使 Fe-S 斷裂使蛋白質損傷，從而導致細胞死亡。⁴其實，生物系統中含磷鍵很多，也存在於 DNA 中(如圖 2f)，學理上磷屬於「軟鹼」，可以成為「軟酸」，例如銀離子與其結合抑制基因複製。⁵總結中和作用主要透過抑制酶、破壞衣殼蛋白或

1. 磷脂雙分子層(lipid bilayer)：由兩層磷脂分子組成的薄膜。幾乎所有細胞生物的細胞膜和許多病毒的包膜都主要由磷脂雙分子層構成。
2. 病毒 包膜(viral envelope)：大部分病毒(如流感病毒等許多動物病毒)都擁有病毒包膜，在病毒的最外層，覆蓋在衣殼的外面。
3. 維基百科，<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E7%A3%B7%E8%84%82>，檢索日期 2022 年 12 月 15 日。
4. Macomber, L. & Imlay, J. A. The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 106, 8344–8349 (2009).
5. 軟硬酸鹼理論(HSAB)：酸、鹼被分別歸為「硬」、「軟」兩種。「硬」指較小半徑的粒子、「軟」指較大半徑的粒子。軟酸與軟鹼反應較快速，形成較強鍵結；而硬酸與硬鹼反應較快速，形成較強鍵結。

降解遺傳物質來達到抗病原體的效果。

圖 2 抗病原體的目標化學鍵類型示意圖



資料來源：Nature Reviews Chemistry volume 5, pages370–387 (2021)⁶

一、金屬離子殺滅生物病菌

金屬離子透過同前所述與病毒衣殼或蛋白質作用或抑制細菌呼吸酶作用等反應機制，經由降解生物毒素以消除危害，銀離子是最常見的抗病原體材料，尤其是奈米大小的銀粒子，已被證明可以中和細菌和病毒；⁷另外銅、鋅也都有不錯的抗菌效果。⁸⁹另外，MOF 主要由金屬原子作為中心，四周以有機配體橋接成不同維度的結構，主要用於氣體吸附、氣體儲存、氣體分離或催化劑，且因為具有高表面積、粒徑大小可調功能和可多種金屬離子結合的特性，持續的被廣泛研究用於抗病原體材料，代表性的 MOF 如銀¹⁰、銅¹¹、鋅¹²及鈷¹³，如圖 3a.b 所示，MOF 主要藉由結構中的金屬離子釋出以殺滅細菌(病毒)。

6.Christia R. Jabbour, Luke A. Parker, Eline M. Hutter & Bert M. Weckhuysen, Chemical targets to deactivate biological and chemical toxins using surfaces and fabrics, Nature Reviews Chemistry volume 5, pages370–387 (2021).

7.Salleh, A. et al. The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: a mechanism of action. Nanomaterials 10, 1566 (2020).

8.Chaturvedi, K. S. & Henderson, J. P. Pathogenic adaptations to host-derived antibacterial copper. Front. Cell. Infect. Microbiol. 4, 3 (2014).

9.Stanić, V. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. Appl. Surf. Sci. 256, 6083–6089 (2010).

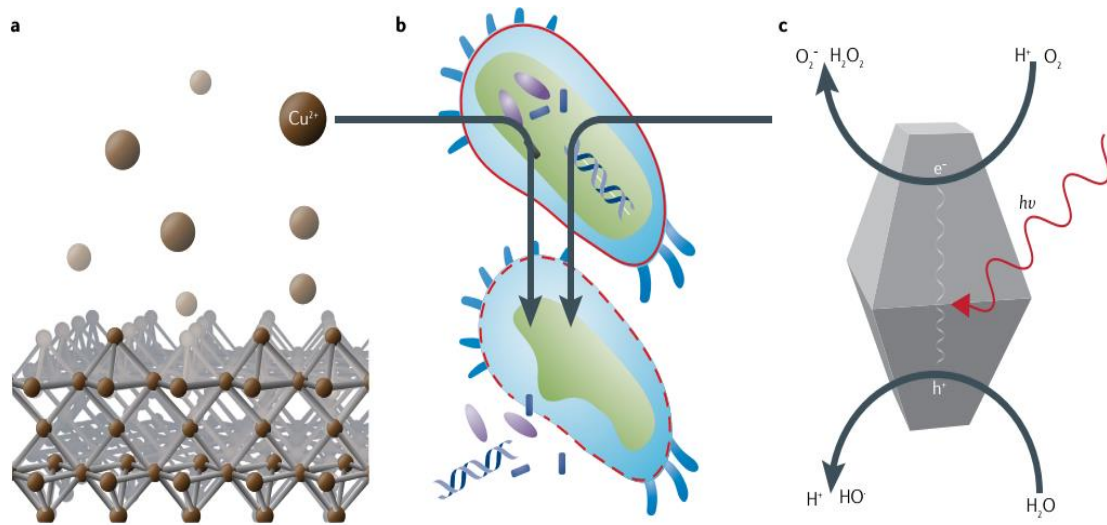
10.Berchel, M. et al. A silver-based metal–organic framework material as a ‘reservoir’ of bactericidal metal ions. New J. Chem. 35, 1000–1003 (2011).

11.Wang, C., Qian, X. & An, X. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite. Cellulose 22, 3789–3797 (2015).

12.Restrepo, J. et al. An antibacterial Zn-MOF with hydrazinebenzoate linkers. Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 574–580 (2017).

13.Aguado, S. et al. Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal organic frameworks. Chemosphere 113, 188–192 (2014).

圖 3 抑制生物病原體活性反應機制



資料來源：Nature Reviews Chemistry volume 5, pages370–387 (2021)6

二、活性氧殺滅生物病菌

常見可中和細菌與病毒的材料，例如 TiO_2 ¹⁴，經由光的照射下，透過氧與電子或水和空穴的反應產生過氧化物(H_2O_2)、超氧化物(O_2^-)和羥基自由基($\text{OH}^\bullet$)，這些氧化物和細胞或病毒中的有機物作用，進而誘導細菌細胞死亡或病毒失去活性(如圖 3c)，其中 TiO_2 使細胞死亡的機制普遍認為始於細胞膜被羥基氧化，導致細胞膜破裂，讓細胞質和遺傳物質溢出，隨後這些細胞成分再進一步氧化導致死亡。¹⁵另外活性氧也可以讓前述的 Fe-S 鍵結斷裂達到殺滅細菌(病毒)效果外，釋放出鐵離子又可透過芬頓反應¹⁶產生自由基再次破壞細胞膜¹⁷，提升反應效率。近年研究以 MOF 為基礎與鈦元素結合成的光催化劑也證實對抗 SARS-CoV-2 病毒¹⁸有良好的功效，另外 HKUST-1¹⁹同樣證實除了透過 Cu^{2+} 殺滅細菌(病毒)外，也可以降解有機磷酸鹽類的毒化物，如神經性化學戰劑。

14.Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. A review of solar and visible light active TiO_2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. Mater. Sci. Semicond. Proc. 42, 2–14 (2016).

15.Huang, Z. et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 130, 163–170 (2000).

16.芬頓反應： Fe^{2+} 被 H_2O_2 過氧化 Fe^{3+} ，在此過程中產生 OH^- 和 $\text{OH}^\bullet$ ，而後 Fe^{3+} 被另一個 H_2O_2 還原為 Fe^{2+} ，產生 H_2O_2 自由基和 H^+ 。

17.Fang, F. C. Antimicrobial reactive oxygen and nitrogen species: Concepts and controversies. Nat. Rev. Microb. 2, 820–832 (2004).

18.Ornstein, J. et al. SARS-CoV-2 inactivation potential of metal organic framework induced photocatalysis. Preprint at medRxiv <https://doi.org/10.1101/2020.10.01.20204214> (2020).

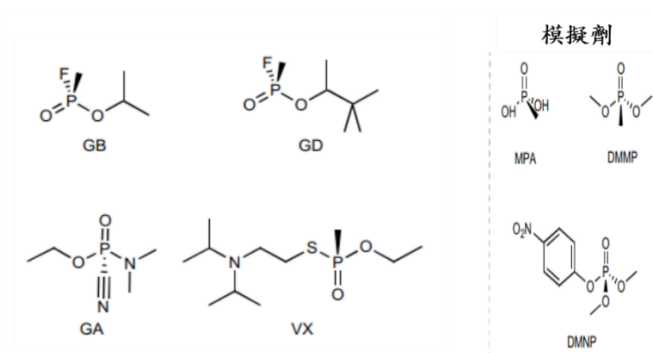
19.HKUST-1 是一種金屬有機框架构架材料，其名稱來自於香港科技大學。它是 1,3,5-苯三甲酸和銅的配合物，對有機硫化合物有吸附作用，可以用作脫硫劑；對不同氣體如 CO_2 、 CH_4 吸附量不同，也可以用於氣體的分離。

化學毒劑與消除機制

一、神經性毒劑

(一)神經性毒劑是有機磷的衍生物，當被吸入或與皮膚接觸時，會毒害神經系統，被認為是化學戰劑中最致命的，能夠在數分鐘內造成死亡。²⁰神經性毒劑透過抑制人體內的乙酰膽鹼酯酶作用，進而使得肌肉收縮受阻引起窒息，²¹代表性化學戰劑如 GA(泰奔)、GB(沙林)、梭曼(GD)和 VX 戰劑，用作模擬實際毒劑的藥劑如甲基磷酸二甲酯(DMMP)等(圖 4)。

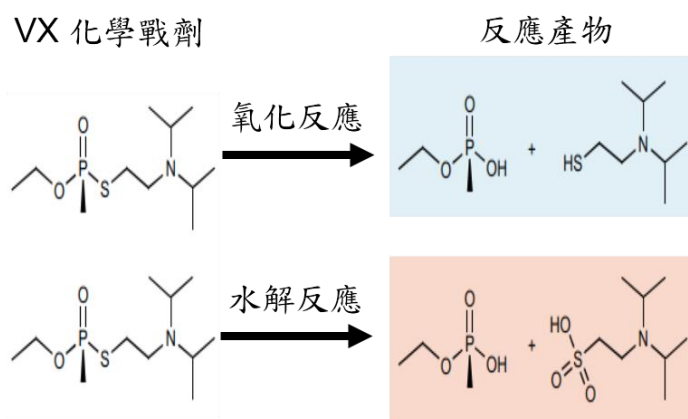
圖 4 神經性化學戰劑與模擬劑



資料來源：作者整理繪製

(二)神經性毒劑可透過水解或氧化兩種反應機制實施消除(圖 5)，但有些戰劑(如 GD)在水解反應時會形成有毒副產物氫氟酸(HF)(圖 6)，所以經由氧化反應來消除神經性戰劑的毒性是較好的作用機制。

圖 5 神經性毒劑降解機制

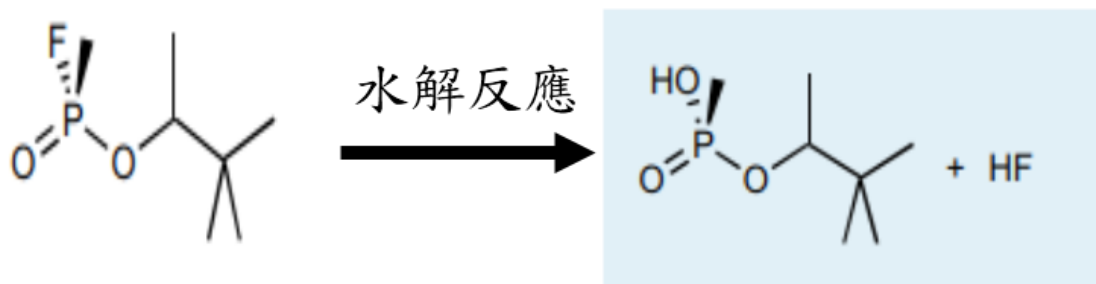


資料來源：作者整理繪製

20 Newmark, J. Nerve agents. Neurologist 13, 20–32 (2007).

21 Mercey, G. et al. Reactivators of acetylcholinesterase inhibited by organophosphorus nerve agents. Acc. Chem. Res. 45, 756–766 (2012).

圖 6 梭曼(GD)化學戰劑水解途徑

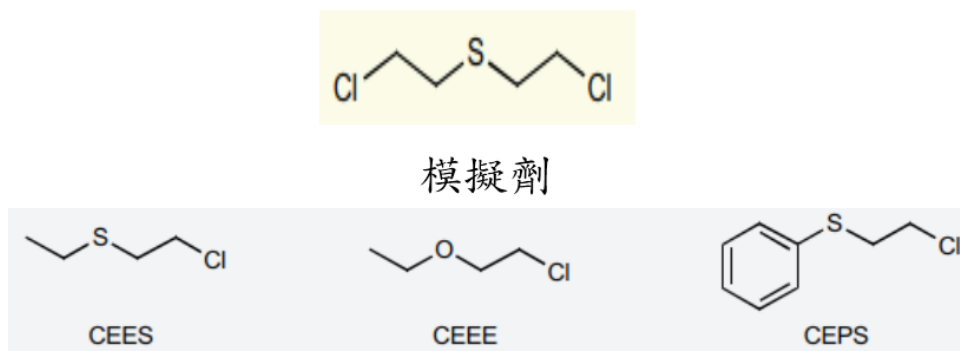


資料來源：作者整理繪製

二、糜爛性毒劑

(一)又稱作發泡劑，是軍事衝突期間最常用的化學戰武器之一，可以通過大蒜或芥末味辨認出來，代表性為芥氣(HD)，實驗測試上常用 2-氯乙基乙基硫醚(CEES)等當作模擬劑(如圖 7)，由於可以經皮膚入侵人體，只使用防毒面具不足以應付其威脅，在人類戰爭史上普遍性和殺傷最大，也被稱作「毒劑之王」，在第一次世界大戰中，德軍在比利時的伊普爾地區對英法聯軍運用芥氣攻擊；兩伊戰爭中使用芥氣導致超過 10 萬名沒有防護的人受了重傷，約三分之一的人在暴露後肺部、眼睛和皮膚晚期發生病變。²²

圖 7 糜爛性毒劑與模擬劑

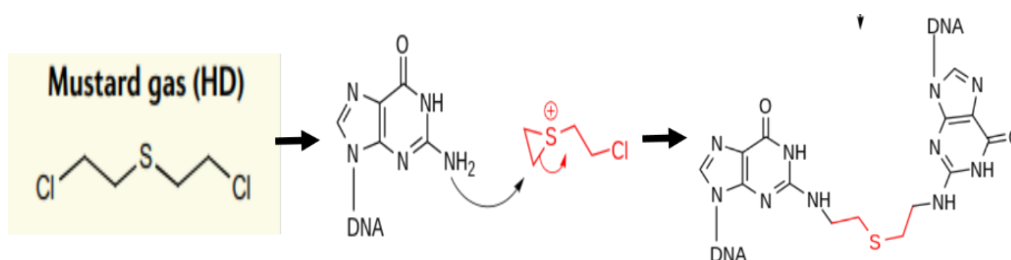


資料來源：作者自行整理

(二)芥氣主要經由抑制 DNA 轉錄為 RNA，抑制體內蛋白質合成(圖 8)，誘發細胞組織壞死、水腫或癌變。芥氣可經由氧化、水解或脫氫反應去除毒性(如圖 9)，然而這些反應機制都有隱憂，例如氧化芥氣會生成雙砒和雙亞砒，其中雙砒是具有與芥氣相似的性質的有毒副產物，要如何選擇性的控制不需要的反應物形成是一項難題。

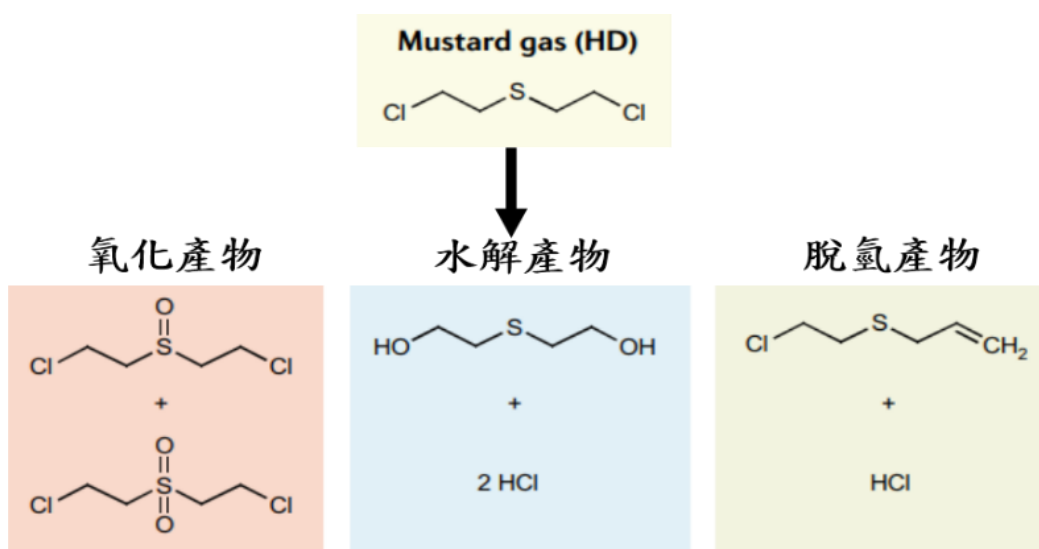
22 Khateri, S., Ghanei, M., Keshavarz, S., Soroush, M. & Haines, D. Incidence of lung, eye, and skin lesions as late complications in 34,000 Iranians with wartime exposure to mustard agent. J. Occup. Environ. Med. 45, 1136–1143 (2003).

圖 8 芥氣(HD)毒害機理



資料來源：作者自行整理

圖 9 芥氣(HD)降解機制



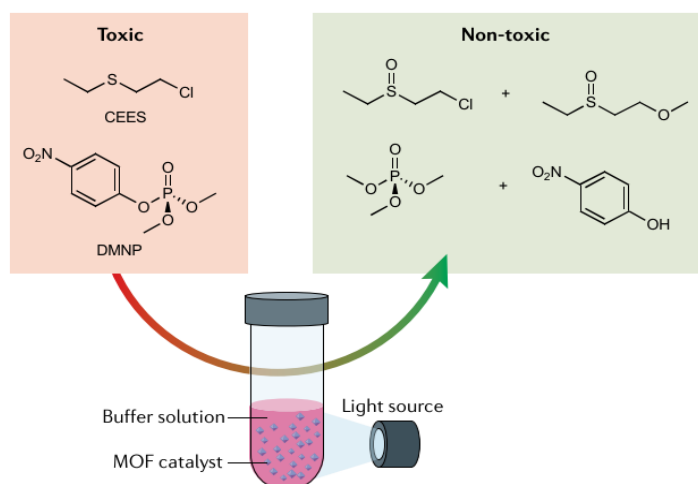
資料來源：作者自行整理

(三)為了因應有毒副產物的危害，一種奈米卟啉的 MOFs(Por-MOFs)被開發出對芥氣模擬物(CEES)可以選擇性控制有毒的砒(SO_2)形成²³，且毒性降解一半的時間約為 14 分鐘。前述所談的均為單功能降解神經或糜爛性毒劑，然而，通常化學戰劑攻擊的種類是未知的，因此解毒劑必須兼具對神經與糜爛性毒劑降解的雙功能，一種奈米卟啉 Zr(IV)-MOFs 可在室溫下同時降解神經毒劑模擬物 DMNP 和芥氣模擬物 CEES²⁴，解毒速率半生期分別為 8 分鐘和 12 分鐘(圖 10)。

23 Pereira, C. F. et al. Detoxification of a mustard-gas simulant by nanosized porphyrin-based metal-organic frameworks. ACS Appl. Nano Mater. 2, 465–469 (2019).

24 Liu, Y., Moon, S., Hupp, J. T. & Farha, O. K. Dual-function metal-organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants. ACS Nano 9, 12358–12364 (2015).

圖 10 芥氣(HD)降解機制

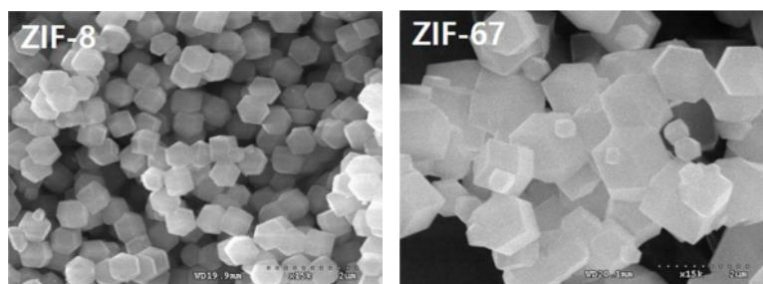


資料來源：Nature Reviews Chemistry volume 5, pages370–387 (2021)6

金屬有機骨架(Metal Organic Framework,簡稱 MOF)

MOF 可透過不同金屬原子與有機配位體的多種組合，形成不同結晶型態、粒徑大小、比表面積的化合物，例如有一種 ZIF(Zeolitic imidazolate framework) 系列的化合物，化學家以橋接配位體(ligand)都是 2-甲基咪唑，採用不同中心金屬(分別為鋅和鈷)原子合成，結晶的型態雖同為菱形十二面體(圖 11)，卻可形成不一樣的粒徑大小(分別為 0.5 和 2 微米)、比表面積(BET)分別是 1887 和 2126m²/g 的化合物，且被證實均能快速有效吸附芥氣(HD)²⁵，這對國軍化學兵在執行地區除污作業時無疑是一種有效且安全的消除藥劑，相較於現行的 82 式、T4-102 消除劑或 DF-200 消除劑，其成分均有不同強度的腐蝕性，對作業人員仍有一定的危害。

圖 11 ZIF-8 和 ZIF-67 的 SEM(掃描式電子顯微鏡)圖



資料來源：Microporous and Mesoporous Materials Volume 33425。

MOF 大部分因為含有具抗菌性能的金屬離子(如 Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ag⁺

25 Ye-RimSon et al, Rapid adsorption and removal of sulfur mustard with zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67, Microporous and Mesoporous Materials Volume 293, 109819(2020).

等)，同樣可被當作抗菌劑，例如 MOF-5、ZIF-8(含 Zn 金屬離子)和 HKUST-1(含 Cu 金屬離子)，然而缺點是為了使它們發揮抗病原體的作用，透過圖 2 及 3 的機制釋出金屬離子會造成結構的崩解導致降低抗原效果。另一方面，MOF 合成的產物通常是固體粉末，如何以較具效益的技術整合到衣物纖維或表面塗層至關重要。

化生防護服

一、功能區分

(一)因應化學戰劑的威脅，第一代個人防護裝備(PPE)使用在第一次世界大戰(WWI)，是主要以丁基橡膠製成的不透水防護服，雖然能完整防護氣體、液體或氣溶膠形式的毒化物危害，卻使得人體內產生的濕氣無法排出，造成的熱應力僅能短時間穿著，同時也限制了活動性，因而使用效益極低，為了能更舒適且長時間使用的需求下，開發出半滲透或選擇性滲透功能的防護服，前者藉由一層吸附材料(如活性碳)阻隔氣體毒化物，後者透過自身的孔洞大小阻擋所有毒化物威脅，而僅讓人體產生的濕氣排出²⁶(如圖 12)，降低熱應力對作業人員產生的傷害。

圖 12 不透水、半滲透、選擇性滲透防護服優劣比較表

概念圖			
區分			
優點	阻隔各種形態(氣、液等)毒化物危害。	外層半滲透膜僅讓氣體交換，內層設計可吸附化生毒物(氣態)，降低熱應力對人體傷害。	選擇性滲透膜阻絕各種形態(氣、液等)毒化物進入，僅讓人體濕氣排出，沒有吸附層飽和問題，同時降低熱應力對人體傷害。
缺點	因完全密閉讓人體濕氣無法排出造成	無法得知吸附層是否飽和，且毒化物仍	毒化物仍殘留在表面，在除污過程中有

26 Nelly Couzon et al, Porous textile composites (PTCs) for the removal and the decomposition of chemical warfare agents (CWAs) – A review, Coordination Chemistry Reviews 467 214598(2022).

	的熱應力，導致縮短作業時間。	殘留在表面，在除污過程中有二次暴露危害。	二次暴露危害。
備註	A(B)級防護服	國軍碳纖式防護服	國軍核生化防護服

資料來源：作者繪製

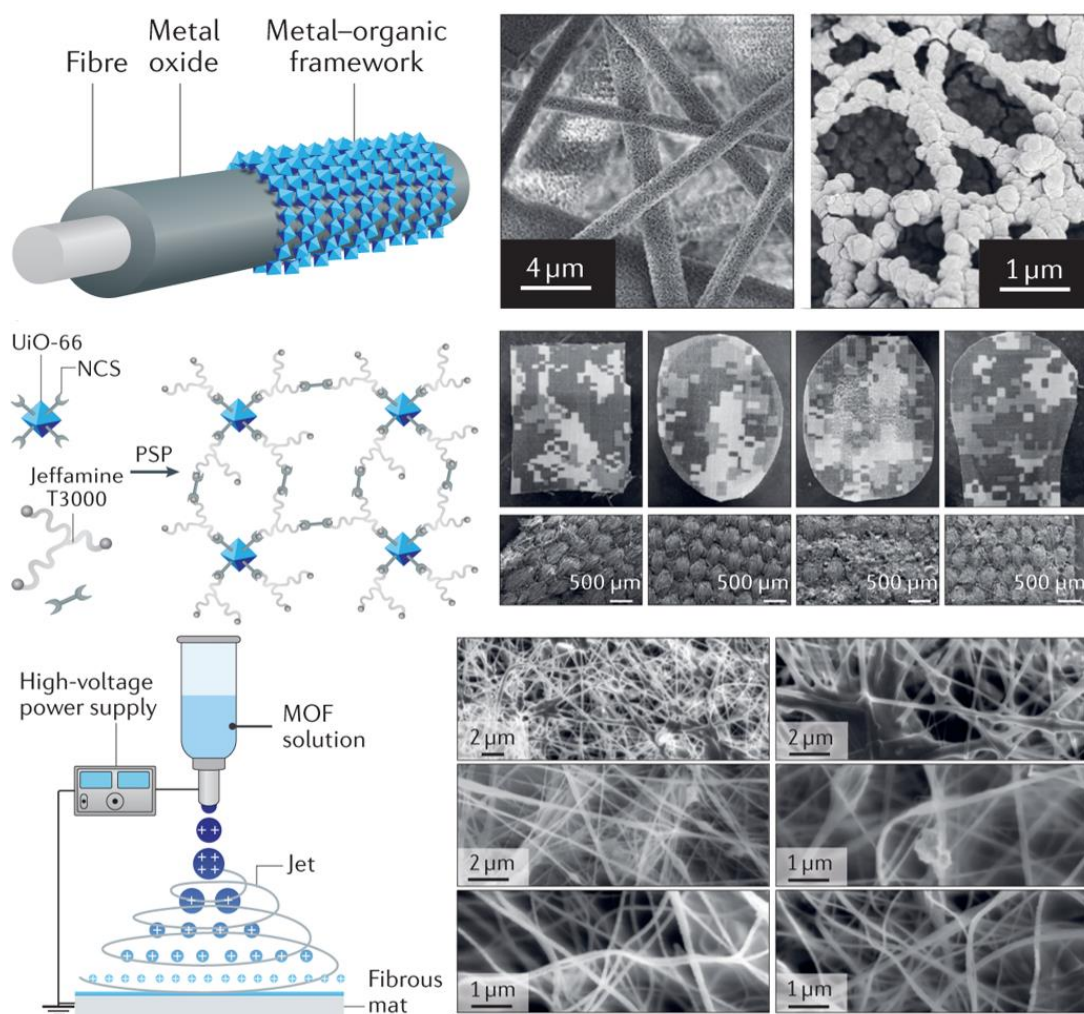
(二)然而，上述的防護機制僅能做到「吸附、阻隔」，有毒物質仍會持續殘留在人員表面，必須再次進行除污作業，除了衍生二次污染的問題外，人員除污時防護裝備或衣物脫卸過程中也可能意外接觸生化毒劑等潛藏風險；因此，能在短時間吸附與降解毒化物，兼對生物病菌、化學毒劑有效的多功能材料製成防護裝備是較理想的方法。

二、運用技術

(一)目前將 MOF 材料結合在防護服上的技術大致分為織物表面生長、表面噴塗和靜電紡絲(如圖 13)：

- 1.織物表面生長：**首先將金屬氧化物透過原子層沉積法(ALD)附著於織物纖維(如 PP 聚丙稀)上，接著使用溶劑熱法讓配位體架接生長 MOF 在纖維上製成防護衣物。
- 2.表面噴塗：**將 MOF 聚合物混合催化劑後，噴塗到現有衣物上(如尼龍和 Nyco 棉混紡纖維)，此種方法較其他兩種最為簡單，可直接噴塗於現有防護服運用。
- 3.靜電紡絲：**將 MOF 溶液使用電荷從液體中抽極細(一般在微米或奈米大小)纖維製成服裝，不需要化學混凝或者高溫來從液體裡生產固體纖維，適合生產大分子或者複合分子的纖維。

圖 13 將 MOF 結合到織物中的技術



資料來源：Nature Reviews Chemistry volume 5, pages370–387 (2021)⁶

(三)美國西北大學奧馬爾法哈的研究團隊成功設計可吸收及降解神經毒劑的制服，主要利用表層的 MOF-808 結構特性吸收空氣中水分子去水解毒素，MOF-808 晶體中的銦(Zr)離子則充當催化劑，加速神經毒劑的分解，只要在濕度大於 30%的地方，在幾分鐘內便可降解神經毒劑²⁷，這對在年平均環境濕度 75%以上的臺灣，理論上去除毒化物會有更好的效果，表 2 統整 MOF 嵌入衣物纖維後，降解化學戰劑效能較佳的應用。

27. This Cloth Destroys Deadly Nerve Agents in Minutes, <https://www.wired.com/story/this-cloth-destroys-deadly-nerve-agents/>, 檢索日期 2020 年 12 月 26 日。

表 2 嵌入 MOF 的紡織品降解化學戰劑效能一覽表

MOF 類型	毒化物	紡織品	反應類型	降解時間($t_{1/2}$)	文獻
MOF-808	DMNP	Polyester	水解	0.5 分鐘	28
	GD	Polyester	水解	2 分鐘	
UiO-66-NH ₂	DMNP	Polyamide anofibres	光催化	0.5 分鐘	29
UiO-66-NH-Cl	HD	PET	氧化	~3 分鐘	30
Al-PMOF	CEES	PP	氧化	4 分鐘	31
備註	DMNP：神經戰劑模擬劑 CEES：糜爛性戰劑模擬劑 GD：梭曼 HD：芥氣				

參考資料：作者整理繪製

結語

以鋯(Zr)金屬結構的 MOF 是目前對降解化學戰劑是最快速有效的，雖然現在仍侷限在實驗室應用，放到實際災害或戰場環境運用可能會有一段差距；此外，MOF 結合到紡織纖維的設計關於長效性、舒適性等一樣具有挑戰性，即便如此，這樣的材料無論對於化生防護裝備(如防護服)或消除劑必然有其價值，被動式吸附與阻隔的防護必然存在二次暴露的危害，以主動式消除生物和化學毒素的多功能設計，進而確實保護主要暴露的和受影響的人員，也降低消除時造成環境危害的程度。

28 Ma, K. et al. Scalable and template-free aqueous synthesis of zirconium-based metal-organic framework coating on textile fiber. J. Am. Chem. Soc. 141, 15626–15633 (2019).

29 Yao, A., Jiao, X., Chen, D. & Li, C. Bio-inspired polydopamine-mediated Zr-MOF fabrics for solar photothermal-driven instantaneous detoxification of chemical warfare agent simulants. ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 18437–18445 (2020).

30 Y.H. Cheung, K. Ma, H.C. van Leeuwen, M.C. Wasson, X. Wang, K.B. Idrees, W.Gong, R. Cao, J.J. Mahle, T. Islamoglu, G.W. Peterson, M.C. de Koning, J.H. Xin, O.K. Farha, Immobilized regenerable active chlorine within a zirconium-based MOF textile composite to eliminate biological and chemical threats, J. Am.Chem. Soc. 143 (2021) 16777–16785.

31 D.T. Lee, J.D. Jamir, G.W. Peterson, G.N. Parsons, Protective fabrics: metal-organic framework textiles for rapid photocatalytic sulfur mustard simulant detoxification, Matter. 2 (2020) 404 – 415.

參考文獻

一、期刊論文

1. Macomber, L. & Imlay, J. A. The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 106, 8344–8349 (2009).
2. Christia R. Jabbour, Luke A. Parker, Eline M. Hutter & Bert M. Weck huysen, Chemical targets to deactivate biological and chemical toxins using surfaces and fabrics, *Nature Reviews Chemistry* volume 5, (2021).
3. Salleh, A. et al. The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: a mechanism of action. *Nanomaterials* 10, 1566 (2020).
4. Chaturvedi, K. S. & Henderson, J. P. Pathogenic adaptations to host-derived antibacterial copper. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 4, 3 (2014).
5. Stanić, V. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. *Appl. Surf. Sci.* 256, (2010).
6. Berchel, M. et al. A silver-based metal–organic framework material as a ‘reservoir’ of bactericidal metal ions. *New J. Chem.* 35, (2011).
7. Wang, C., Qian, X. & An, X. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite. *Cellulose* 22, (2015)
8. Restrepo, J. et al. An antibacterial Zn-MOF with hydrazinebenzoate linkers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, (2017).
9. Aguado, S. et al. Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal organic frameworks. *Chemosphere* 113, (2014)
10. Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 42, 2–14 (2016).
11. Huang, Z. et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 130, (2000).
12. Fang, F. C. Antimicrobial reactive oxygen and nitrogen species: Concepts and controversies. *Nat. Rev. Microb.* 2, (2004)
13. Ornstein, J. et al. SARS-CoV-2 inactivation potential of metal organic framework induced photocatalysis. Preprint at medRxiv <https://doi.org/10.1101/2020.10.01.20204214> (2020).
14. Newmark, J. Nerve agents. *Neurologist* 13, 20–32 (2007).
15. Mercey, G. et al. Reactivators of acetylcholinesterase inhibited by organophosphorus nerve agents. *Acc. Chem. Res.* 45, 756–766 (2012).
16. Khateri, S., Ghanei, M., Keshavarz, S., Soroush, M. & Haines, D. Incidence of lung, eye, and skin lesions as late complications in 34,000

- Iranians with wartime exposure to mustard agent. *J. Occup. Environ. Med.* 45, 1136–1143 (2003)
17. Pereira, C. F. et al. Detoxification of a mustard-gas simulant by nanosized porphyrin-based metal–organic frameworks. *ACS Appl. Nano Mater.* 2, 465–469 (2019).
 18. Liu, Y., Moon, S., Hupp, J. T. & Farha, O. K. Dual-function metal organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants. *ACS Nano* 9, 12358–12364 (2015).
 19. Ye-Rim Son et al, Rapid adsorption and removal of sulfur mustard with zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67, *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 293, 109819(2020)
 20. Nelly Couzon et al, Porous textile composites (PTCs) for the removal and the decomposition of chemical warfare agents (CWAs) – A review, *Coordination Chemistry Reviews* 467 214598(2022)
 21. Ma, K. et al. Scalable and template-free aqueous synthesis of zirconium-based metal–organic framework coating on textile fiber. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 15626–15633 (2019)
 22. Yao, A., Jiao, X., Chen, D. & Li, C. Bio-inspired polydopamine-mediated Zr-MOF fabrics for solar photothermal-driven instantaneous detoxification of chemical warfare agent simulants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 18437–18445 (2020).
 23. Y.H. Cheung, K. Ma, H.C. van Leeuwen, M.C. Wasson, X. Wang, K.B. Idrees, W. Gong, R. Cao, J.J. Mahle, T. Islamoglu, G.W. Peterson, M.C. de Koning, J.H. Xin, O.K. Farha, Immobilized regenerable active chlorine within a zirconium-based MOF textile composite to eliminate biological and chemical threats, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 16777–16785.
 24. D.T. Lee, J.D. Jamir, G.W. Peterson, G.N. Parsons, Protective fabrics: metal-organic framework textiles for rapid photocatalytic sulfur mustard simulant detoxification, *Matter.* 2 (2020) 404–415.

二、網路

1. "This Cloth Destroys Deadly Nerve Agents in Minutes" · <https://www.wired.com/story/this-cloth-destroys-deadly-nerve-agents/> (檢索日期 2020 年 12 月 26 日)。
2. 維基百科 · <https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E7%A3%B7%E8%84%82> (檢索日期 2022 年 12 月 15 日)。