J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 6, December 2009, 593-602

총 설

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 화학과 응용

권범근 · 윤제용†

서울대학교 화학생물공학부
(2009년 7월 23일 접수, 2009년 8월 27일 채택)

Superoxide Anion Radical: Principle and Application

Bum Gun Kwon and Jeyong Yoon†

School of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received July 23 2009; accepted August 27, 2009)

오랫동안 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical)은 활성산소(reactive oxygen species, ROS) 화학종으로서 물리화학적 기초 연구에서부터 생명과학(혹은 생명공학) 분야에 이르기까지 상당한 관심의 대상이었다. 최근에는 고도산화공정(advanced oxidation processes, AOP, 혹은 advanced oxidation technologies, AOT)을 이용하는 오염물 제어 분야뿐만 아니라 나노물질에 의한 유해성을 평가하는데 있어서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 중요한 화학종으로 주목을 받고 있다. 그럼에도 불구하고 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 명확한 이해가 부족하여 관련 연구자들 사이에서 불필요한 논쟁과 혼동을 일으키고 있으며 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 물리화학적 성질에 대한 오해를 가중시키고 있다. 이 글에서는 기존 연구에서 행해진 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 물리화학적 특성 및 그 반응성에 대해 정리하였고 고도산화공정, 나노물질 및 생명공학 분야 등에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 갖는 중요성을 서술하였다.

For a long time, there is much interest in the superoxide anion radical as one of reactive oxygen species (ROS) not only in the basic research field of chemistry and physics but also in the life science (or biotechnology). Recently, it is becoming ever more vital since the toxic property of nanomaterials as well as advanced oxidation processes (AOP) frequently employed for controlling pollutants are connected with the formation of superoxide anion radicals. Despite many researches on superoxide anion radical, the quantitative information of its presence and its detailed reaction mechanism in aqueous environments remains largely unclear, causing the controversy and confusion. In this review paper, we attempted to summarize the physicochemical property, mechanisms, and applications of superoxide anion radical. In addition, we briefly incorporated the important application of superoxide anion radical in AOP, nanomaterials, and life science (or biotechnology).

Keywords: *superoxide anion radical, advanced oxidation, reactive oxygen species, oxidative stress, aging*

1. 서 론

지난 반세기 동안, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical, $O_2^{\cdot -}$)에 관한 연구는 수질 및 대기환경에서 오염물질의 거동 분야뿐만 아니라 노화현상과 관련된 생명공학, 신약개발 분야 등에서 광범위하게 전개되어 왔다[1-8]. 최근에 이르러서는 나노물질에 의한 산화성 스트레스(oxidative stress)에 관한 영향을 평가하는데 중요한 화학종으로 인식되고 있다[9-11]. 하지만 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 명확한 이해가 부족하여 관련 연구자들 사이에서 불필요한 논쟁과 혼동을 일으키고 있으며 심지어 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 물리화학적 성질에 대한 오해를 가중시키고 있다. 따라서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 종의 화학적 원리에 대한 이해와 응용에 대한 이해도를 높일 필요가 있다.

초기 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 연구를 살펴보면 지금부터 약 100여년 전인 1894년에 Fenton이 2가 철이온(ferrous ion)과 과산화수소(H_2O_2)가 반응하여 하이드로페록시 라디칼(hydroperoxyl radical 혹은 perhydroxyl radical, $HO_2\cdot$, pKa = 4.8[3,4])이 생성됨을 보고한 것을 들 수 있다[12,13]. 이후 1932년과 1934년에 Haber와 Weiss는 하이드로페록시 라디칼과 과산화수소가 반응하여 수산화 라디칼(hydroxyl radical, $\cdot OH$)을 발생하는 새로운 반응 경로를 보고하였다[13,14]. 그러나 그 당시에는 하이드로페록시 라디칼을 검출할 수 있는 방법이 존재하지 않아 그 실체를 규명할 수 없었다.

이후 상당히 오랫동안 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 관심을 끌지 못 하다가, 주목 받게 되는 두 가지 큰 계기가 있었다. 하나는 라디칼의 존재 여부를 밝혀 주는 분석기기의 발전을 들 수 있고, 다른 하나는 생물체 내에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 독성을 방어하는 반응 경로가 발견되면서 부터이다. 즉, 1944년 Zavoisky (소련)와 Bleaney (영국)가 각각 독립적인 연구 수행을 통해 비전자쌍(unpaired electron)을 가진 라디칼 화학종을 직접적으로 검출할 수 있는 분석 기기인 electron spin resonance (ESR) 혹은 electron parmagnetic resonance

† 교신저자 (e-mail: jeyong@snu.ac.kr)

(EPR)을 개발하였다[15]. 이를 통해 다양한 연구 분야들(생명과학, 전기화학, 광화학, 기타 기초 화학분야 등)에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석을 가능케 하였는데, 대표적인 사례가 1969년 ESR 분석에 따른 생명체의 호흡 중간체(respiratory intermediates)로 검출된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이다[6,7,16].

또 다른 중요한 계기는 1969년 Fridovich가 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 독성 방어 경로로 금속 단백질(metalloprotein)이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 불균등화 반응(disproportionation)을 촉매하는 현상의 발견이다[7,8,17]. 즉, 이것이 소위 말하는 'superoxide dismutase (SOD)'라고 하는 것이다(반응 1).

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{SOD} O_2 + H_2O_2 \quad (1)$$

여기서 SOD는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 독성을 막아서 살아있는 세포를 보호하는 생물학적 기능을 수행하게 된다. 이후 진행된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 관련 연구는 주목할 만한 호기성 생물체의 노화와 각종 질병 연구에서 매우 지대한 공헌을 하였다[1,2,17].

그러나 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 몇 가지 오해와 혼동은 여전히 존재하고 있다. 우선, 슈퍼옥사이드음이온 라디칼의 용어가 문헌(논문, 저서 등)별로 다양하게 표기되고 있다. 즉, superoxide anion radical, superoxide radical anion, superoxide radical, superoxide ion 혹은 superoxide로 줄여 사용되기도 한다[1-17]. 이 글에서는 최근 연구 문헌들에서 많이 사용되는 superoxide anion radical로 표기하며 영문 발음을 한글식 발음대로 표기하였다. 마찬가지로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 짝산(conjugate acid)인 하이드로페록시 라디칼(hydroperoxyl radical)도 위에서 언급한 바와 같이 perhydroxyl radical이라는 다른 용어를 사용하기도 한다. 이 글에서는 하이드로페록시 라디칼이라는 용어로 통일하여 사용하고자 한다.

그 다음으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 가장 많은 오해 내지 혼동을 유발하는 것이 접두사 '슈퍼-'가 가지는 의미일 것이다. 대개 이 접두사로 인해 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 반응성이 매우 강한 산화제일 것이라고 단정하기 쉽다. 하지만 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에서 '슈퍼-'의 의미는 화학적 반응양론에 기인한다[6]. 즉, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 1934년에 새롭게 합성된 과산화칼륨(KO_2)에서 명명되었는데, 이는 통상적인 대부분의 다른 금속-산소간 화합물(예를 들면, NaO, Na_2O_2, NaOH, Fe_2O_3)과는 달리 하나의 금속 원자 대비 두 개의 산소 원자가 결합된 반응양론에 기인된 것이다. 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 등 금속 성분과 산소 분자간의 반응으로 형성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 두 산소 원자당 하나의 비전자쌍을 가진 상자성(paramagnetic) 화학종이다[5,6].

이처럼 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 다양한 용어 표기와 반응에 대한 이해 부족은 관련 연구자들에게 불필요한 혼동을 야기할 수 있다. 실제로 최근 건강관련 언론지면에서 많이 사용되는 용어로 활성산소(reactive oxygen species, ROS)라는 것이 있는데 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 지칭하기도 한다. 그러나 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 활성산소 중 하나의 화학종이며, 일반적인 활성산소에는 매우 다양한 화학종들이 포함될 수 있다. 즉, 수산화 라디칼(·OH), 과산화수소(H_2O_2), 오존(O_3), 단일항 산소분자($^1O_2$), 기타 과산화물(peroxides, -OO-) 등도 활성산소에 해당한다. 따라서 일반 국민들이나 연구자들이 다양한 종류의 활성산소에 쉽게 주변에서 접할 수 있는 상황에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 물리화학적 특성 및 반응 경로(혹은 기작) 등에 대한 분명한 이해가 요구된다.

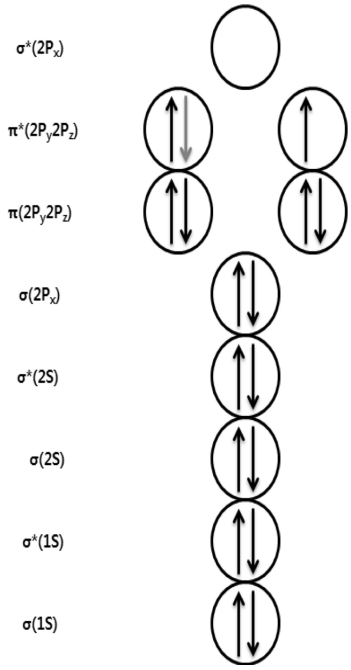

Figure 1. The electronic configuration of the highest occupied orbitals of superoxide anion radical[5].

이 글에서는 수용액 반응에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 정의, 물리화학적 특성 및 반응성 등에 관한 기존 연구 결과를 소개하고, 고도산화공정, 나노과학 및 생체 분야에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 갖는 중요성을 살펴보고자 한다. 또한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 측정하는 방법에 대해 알아보고, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 이용한 응용 분야에는 어떠한 것이 있는지를 소개하도록 하겠다.

2. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(O_2^-·)

2.1. 정의

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 산소 분자 내 산소 원자의 산화수가 -1/2를 가진 화합물로 최외각 오비탈 내 상자성 모멘텀(paramagnetic momentum)을 유발하는 비전자쌍 전자를 지닌 반응성 화학종이라고 정의할 수 있다[5,6,15]. 즉, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 산소 분자가 한 개의 전자에 의해 환원된 형태를 가진 것으로 그 전자 배치는 Figure 1과 같다.

2.2. 물리화학적 특성

현재까지 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 물리화학적 기초 연구는 실로 오랜 시간에 걸쳐 광범위하게 진행되어 왔다. 여기서는 그동안 연구된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 갖는 분광학적 특성, 반응성 및 반응 경로 등에 관해 살펴본다.

2.2.1. 분광학적 특성

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분광학적 특성은 Figure 2와 Table 1에 나타내었다. 본 글에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 화학적 기호를 표기함에 있어서 짝산 형태와 함께 나타내고자 한다. 즉, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 이것의 짝산을 동시에 표기하면 HO_2·/O_2^-· (pKa = 4.8)[3,4]와 같다. Figure 2에 나타낸 바와 같이 HO_2·의 최대

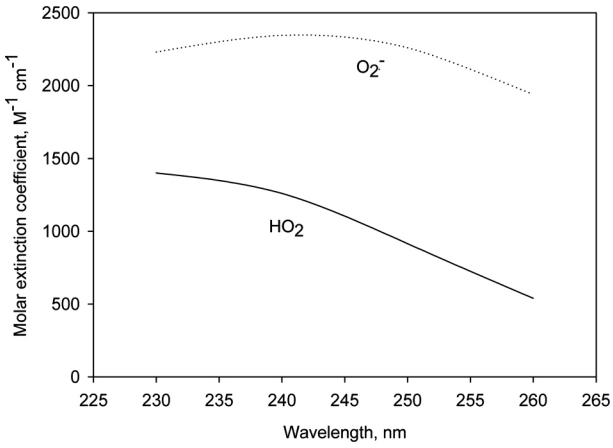

Figure 2. Absorption spectra of $HO_2\cdot$ in air-saturated $HClO_4$ solution at pH 1.5 and $O_2^-\cdot$ in air-saturated 0.001 M sodium formate solution containing 1 × 10^{-4} M EDTA at pH 10.5[3].

Table 1. Effective Extinction Coefficient of the Total Radical Concentration Corrected for the Absorption of H_2O_2 Formed during Decay[3]

pH	$\varepsilon_{230\ nm}$	$\varepsilon_{240\ nm}$	$\varepsilon_{250\ nm}$	$\varepsilon_{260\ nm}$
2.0	1369	1242	906	536
2.5	1372	1246	911	541
3.0	1381	1248	925	556
3.5	1408	1293	968	693
4.0	1482	1391	1090	727
4.5	1647	1423	1355	1004
5.0	1879	1909	1734	1396
5.5	2061	2147	1949	1703
6.0	2149	2262	2170	1852
6.5	2182	2305	2223	1907
7.0	2193	2319	2241	1925
7.5	2196	2324	2246	1931
8.0～9.0	2198	2326	2248	1933
9.5	2195	2324	2248	1932
10.0	2188	2319	2244	1929

흡광파장은 약 230 nm이며 $O_2^-\cdot$의 경우는 245 nm이다. 그러나 이들 흡광파장 및 몰흡광계수(molar extinction coefficient, ε)는 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$의 불균등화 반응에 따라 생성되는 과산화수소의 영향을 받기 때문에 이를 보정한 흡광파장 및 몰흡광계수는 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 불균등화 반응(Disproportionation)과 속도 상수

$HO_2\cdot/O_2^-\cdot$에 관한 가장 중요한 물리화학적 연구 성과 중의 하나는 1977년에 Bielski and Allen[4]에 의해 밝혀진 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$의 불균등화 반응에 대한 속도 상수의 보고이다. Figure 3은 pH에 따른 $HO_2/O_2^-\cdot$의 불균등화 반응 속도 상수 값을 나타낸 것이다. 이때 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$는 상호간에 불균등화 반응을 통해 다시 과산화수소와 산소를 생성하게 된다(반응 2～반응 4). $HO_2\cdot$대 $HO_2\cdot$간의 이차반응 속도상수는 8.3 × 10^5 M^{-1} s^{-1}(반응 2)이며, $HO_2\cdot$대 $O_2^-\cdot$간은 9.7 × 10^7 M^{-1} s^{-1}(반응 3)이다[3]. 그러나 $O_2^-\cdot$대 $O_2^-\cdot$간의 속도 상수는 0.3 M^{-1} s^{-1}(반응 4)[3,4] 정도로 거의 무시될 정도이다.

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2)$$

$$HO_2\cdot + O_2^-\cdot + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3)$$

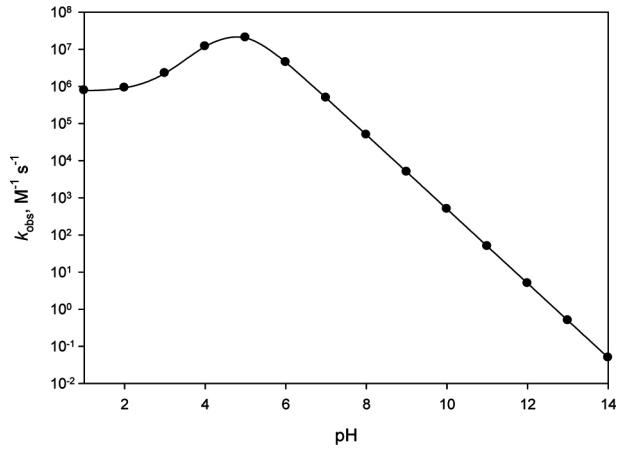

Figure 3. Second-order rate constant for the decay $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$ plotted as a function of pH[3].

$$O_2^-\cdot + O_2^-\cdot + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4)$$

상기의 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$의 불균등화 반응을 고려하여 보면, 수용액 반응에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 강한 양성자 친화도(proton affinity)[18]를 갖는 브렌스테드 염기로서 작용하려는 경향을 의미한다[6]. 이 때 양성자 친화도는 엔탈피 변화량의 음의 값으로 정의되며, 이것은 양성자 전달 반응이 항상 발열 반응을 따르게 된다[18].

$HO_2\cdot/O_2^-\cdot$에 대한 다른 중요한 연구 성과는 pH 평형 상수(pKa = 4.8)[3,4]에 관한 것이다[4]. 물 속 반응에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 하이드로페록시 라디칼과 항상 평형 관계(반응 5)에 있기 때문에 불균등화 반응에서 pKa 값은 매우 중요하다. 즉, pH가 4.8 이하에서는 주로 하이드로페록시 라디칼로 존재하며, 반면에 pH가 증가할수록 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 형태로 존재하는 비율은 점차 증가하게 되고 불균등화 반응 속도 상수는 점차로 낮아지게 된다.

$$HO_2\cdot \leftrightarrow O_2^-\cdot + H^+ \quad (5)$$

상기와 같은 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$의 자발적인 불균등화 반응으로 인해 이들 라디칼 화학종은 매우 불안정하기 때문에, 일반적으로 물 속에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 특성 연구는 용이하지 않아 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 연구에 커다란 장애가 되기도 한다[8,16].

2.2.3. 유효 헨리 상수(Effective Henry's constant)와 용해도(Solubility)

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 물에 대해 높은 용해도를 가지며 이를 나타내는 가장 유용한 지표가 헨리상수이다. 상온 상압 조건하에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 헨리 상수(H)는 약 5.7 × 10^3 M atm^{-1}이며[19], 이를 고려한 거의 모든 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 물에 용해된 형태로 존재함을 의미한다. 특히, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 헨리 상수는 pH 조건에 따라 상이하며(Figure 4), 이를 유효 헨리 상수(effective Henry's constant, H^*)라 한다. 유효 헨리 상수를 나타내는 수학식은 아래 식 (1)과 같다.

$$H^* = H\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) \quad \text{(eq. 1)}$$

여기서 H는 헨리 상수, K_a는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 산-염

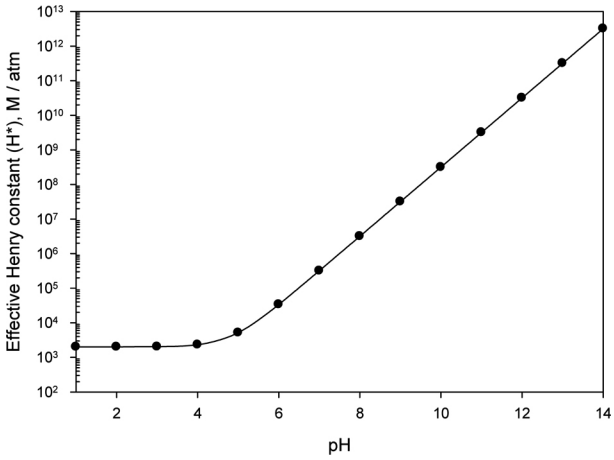

Figure 4. Effective Henry's constant[19,80].

Table 2. Compilation of the Reduction Potentials of Some Inorganic Radicals[2]

Couple	Oxidation-Reduction Potential, eV
$\cdot OH,\ H^+/H_2O$	+2.73
$\cdot OH/OH^-$	+1.90
$O_3/O_3^- \cdot$ (pH 11～12)	+1.01
$I_2^- \cdot /2I^-$	+1.05
$HO_2 \cdot,\ H^+/H_2O_2$ (pH 0)	+1.48
$HO_2 \cdot /HO_2^-$	+0.79
$O_2/O_2^- \cdot$	-0.33
aq/e_{aq}^-	-2.87

기 평형 상수로 1.6×10^{-5} M이며, $[H^+]$는 수소 이온 농도를 나타낸 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 유효 헨리 상수가 pH 1에서 4.8까지는 일정하며, pH가 4.8 이상으로 점차 증가할 경우 유효 헨리 상수가 선형적으로 증가한다.

2.2.4. 산화-환원 반응(Oxidation-Reduction)

언급한 바와 같이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에서 접두사 '슈퍼-'로 인해 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 갖는 산화-환원 반응성 혹은 반응 세기에 관한 오해가 존재하여 왔다. 이러한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 낮은 반응성은 Table 2에서 확인된다.

비전자쌍을 가진 라디칼 화학종은 대개의 경우 다른 화합물을 산화시키려는 능력을 유발하지만 간혹 환원력(E < 0 eV)을 유발하기도 하며 대표적인 것으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 들 수 있다.

그럼에도 불구하고 특히, 환경 분야에서는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 반응성 강한 산화제로 막연히 인식하는 경향이 있다. 물 속 반응에서 수행된 기존 연구 결과를 살펴보면 산화제로서 역할도 부분적으로 고려할 수는 있지만 환원제로서 작용할 가능성도 분명히 고려해야 한다.

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 물 속 반응에서 환원제로 작용하는 경우는 한 개의 전자 이동에 따른 전이금속 착물(transitional-metal complex)과의 반응을 통해 확인할 수 있다(반응 6과 반응 7)[20-25]. 예를 들면, 철 착물인 cytochrome C (Cyt C-Fe^{3+})이나 ferric-EDTA (Fe^{3+}-EDTA) 등이 대표적인 사례이다. 이들 화합물은 거의 대부분 전이금속을 구조적으로 포함하고 있어 SOD 효과를 잘 설명하고 있기 때문에 매우 중요한 환원 반응이다[1,3-6,8].

$$\text{Cyt C-}Fe^{3+} + O_2^- \cdot \rightarrow \text{Cyt C-}Fe^{2+} + O_2 \quad (6)$$

$$Fe^{3+}\text{-EDTA} + O_2^- \cdot \rightarrow Fe^{2+}\text{-EDTA} + O_2 \quad (7)$$

또한, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 산화-환원제로써의 역할은 앞서 언급한 SOD 효과와 더불어 금속 이온간의 반응을 통해서 보다 쉽게 이해할 수 있다. 여기서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 금속 이온들과 직접 환원 반응(반응 8～9)을 하거나 리간드(ligand)로 작용하여 착물(complex)을 형성하는 반응(반응 10～11)을 들 수 있다[6,20-22]. 반응 8과 반응 9(반응 경로 I)는 전자 전달(electron transfer)에 따른 산화-환원 과정(redox process)을 거치게 되는 반면에, 반응 10과 반응 11(반응 경로 II)은 전자 전달을 고려하지 않은 반응을 의미한다. 하지만 반응 경로에 대한 서로 상반된 주장이 여전히 존재하고 있다. 따라서 반응 중 생성되는 중간체(intermediates)에 대한 분명한 실험적인 증거가 필요하다.

$$M^{n+} + O_2^- \cdot \rightarrow M^{(n-1)+} + O_2 \quad (8)$$

$$M^{(n-1)+} + O_2^- \cdot + 2H^+ \rightarrow M^{n+} + H_2O_2 \quad (9)$$

$$M^{n+} + O_2^- \cdot \rightarrow M^{n+}\text{-}O_2^- \cdot \quad (10)$$

$$M^{n+}\text{-}O_2^- \cdot + O_2^- \cdot + 2H^+ \rightarrow M^{n+} + O_2 + H_2O_2 \quad (11)$$

여기서 M은 금속 이온을 의미한다.

비록 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 비전자쌍을 가진 화학종이긴 하나, 통상적인 예상과는 달리 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 물 속에서의 반응성 혹은 반응 세기는 상대적으로 매우 약하며 심지어 일반적인 이온 성분과 유사한 반응 형태를 보여 주기도 한다. 다만, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 강력한 산화제로 인식되는 경우는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 직접적인 산화반응에 기인된 것이 아니라, 산-염기 평형에 따라 생성될 수 있는 하이드로페록시 라디칼이거나 혹은 Haber-Weiss 반응에 따라 생성될 수 있는 수산화 라디칼이 간접적으로 산화반응에 참여하는 것으로 짐작된다[1,2,13,16].

이상과 같이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 관한 화학적 특성을 살펴보았다. 요약하면, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 일반적으로 인식되는 것과 달리 그 자체가 강력한 반응성을 동반하지 않으며 화학 반응에서도 그 역할이 제한적일 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 관련 연구가 중요한 이유는 첫째, 대부분 산화반응에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 생성되는 반응 경로와 긴밀히 연관되어 있기 때문이며, 둘째, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 불균등화 반응에 의해 항상 과산화수소와 산소를 생성케 하는 반응 중간체로서 작용하여 다양한 활성산소 화학종들의 생성과 직접 연관되어 있기 때문이다. 따라서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 연관된 다양한 분야에서 보다 정확한 반응 경로 등을 이해하기 위한 연구가 필요하다.

3. 고도산화공정에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 중요성

일반적으로 고도산화공정은 강력한 산화제인 수산화 라디칼을 매개로 수상 오염물들을 산화시키는 공정으로, 일반적으로 오존(O_3), 오

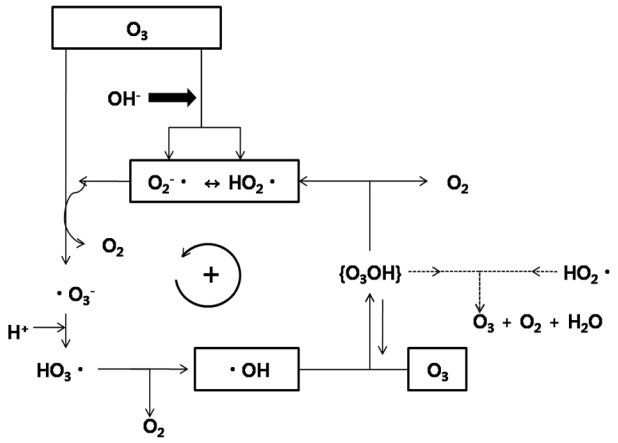

Figure 5. Reactions of aqueous ozone in pure water[30].

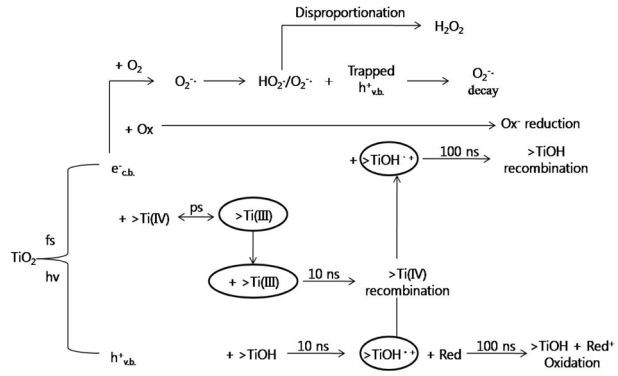

Figure 6. Kinetics of the primary steps in photoelectrochemical mechanism[3,37,40,45].

존/자외선/과산화수소(O_3/UV/H_2O_2), 광촉매/자외선(TiO_2 photocatalyst/UV), 초음파, 전자빔(electron-beam), Fenton 반응 등이 여기에 속한다. 그러나 현재까지 고도산화공정에 관한 연구가 광범위하면서 다양하게 수행되었지만, 고도산화공정에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 관한 직접적인 연구는 상당히 제한적으로 이루어져 왔다. 여기에서는 오존, 광촉매, 자외선/과산화수소 및 전자빔에서의 산화반응을 중심으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 역할 및 중요성을 살펴보고자 한다.

3.1. 오존 공정

이미 잘 알려진 바와 같이 오존 공정은 오존 자체의 직접적인 산화력과 오존 분해에 의해 생성되는 수산화 라디칼을 이용한 간접적인 산화 반응 경로가 제안되고 있다[26-34]. Figure 5에서 보여지는 바와 같이 오존이 수산화 이온과 반응하여 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성하게 되고, 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 오존과의 반응을 통해 강력한 산화제인 수산화 라디칼을 생성하게 된다. 그러므로 오존 공정에서 효율적인 수산화 라디칼 생성을 위해 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 역할을 생각해 볼 필요가 있다. 그러나 오존 공정에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 정량적인 평가는 미진하다. 그러다가 최근에 Kwon and Lee[25]는 펜톤유사반응(Fenton-like reaction)을 이용하여 오존 분해에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 정량화한 바가 있다. 이 연구에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도는 약 0.3 nM (pH 7.59)~2.49 nM (pH 4.17) 정도이며 매우 pH 의존적인 것으로 보고하였다. 이러한 결과는 pH에 따른 오존 대 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 오존 대 하이드로페록시 라디칼 반응 차이에 따른 것으로 생각된다. 즉, 오존과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼간의 반응은 1.52×10^9 M^{-1} s^{-1}(반응 12)[35,36]으로 매우 신속한 반면에, 오존과 하이드로페록시 라디칼간의 반응은 $< 10^4$ M^{-1} s^{-1} (반응 13)으로 매우 느리게 진행된다[35,36].

$$O_2^- \cdot + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^- \cdot \quad (12)$$

$$HO_2 \cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 + \cdot OH \quad (13)$$

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 오존공정에서 수산화 라디칼 생성에 큰 영향을 미치며 오존 분해시 반응 조건, 즉 수상 pH가 오존 분해에도 지대한 영향을 준다는 점에서 중요한 의미를 갖는다.

3.2. 광촉매 공정

TiO_2를 이용한 광촉매 연구에서도 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 매우 중요한 반응 중간체이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 지금까지 이루어진 광촉매를 이용한 대부분의 연구들은 광촉매의 표면에서 정공(hole, h^+)과 수산화 라디칼과 같은 산화 반응에 집중되어 왔다[37-41]. 그러나 광촉매 반응은 정공과 수산화 라디칼에 의해서만 이루어지는 것은 아니고 다른 여러 가지 라디칼 화학종들이 관여하는 것으로, 전체적인 반응 경로는 매우 복잡하게 전개된다. 특히, 산소 분자가 전자를 받아 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성하는 반응은 광촉매 표면에 축적되는 전자(electron, e^-)를 제거하는데 매우 중요한 역할을 수행하는데, 이 반응이 정공-전자간의 재결합(electron-hole recombination)의 가능성을 감소시키거나 계면에서 전자 전달을 용이하게 하여 광촉매 성능을 개선할 수 있기 때문이다[39-42]. 그러므로 광촉매에 관한 연구는 광반응에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 거동을 잘 이해하는 것이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있으며, 최근 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 관한 연구는 집중적으로 연구되어 왔다[43-48].

1997년 일본의 Nosaka *et al*.[39]는 현탁성(suspended) 광촉매의 광반응에 의해 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 화학적 반응 특성에 관한 정성/정량적인 연구를 처음으로 시도하였다. 이들의 모든 연구는 불균등화 반응 등에 따른 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 불안정한 상태를 줄이기 위해 pH 11 정도의 강 염기성 조건하에서 이루어졌으며, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 측정은 루미놀(luminol)을 이용한 화학적 발광 방법을 통해 이루어졌다. 이때 형성된 정상 상태(steady-steate) 조건하에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도는 5×10^{-13} M로 보고 하였다. Hirakawa *et al*.[40]는 Nosaka *et al*.[39]에 의해 수행된 동일한 실험 조건과 동일한 분석 기술을 적용한 연구에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 보고하였는데 Nosaka 그룹과는 큰 차이가 나는 1.2×10^{-6} M로 보고 하였다. 현재 비슷한 반응조건에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도가 약 백만배 이상의 차이에 대한 명확한 설명은 부족하다.

한편, 2000년 일본의 Ishibashi *et al*.[44,45]도 역시 광촉매에서 형성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 정량화를 시도 하였다. 이들에 의한 연구는 선행된 연구들과 상이하게 현탁성 광촉매 입자가 아닌 고정화된 광촉매(film-type photocatlyst)에 대한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 농도를 측정하였다. 앞서 언급한 Hirakawa *et al*.[40] 및 Nosaka *et al*.[39]에 의해 개발된 동일한 루미놀 분석 기술을 적용하였으나, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 검량화 방법을 새롭게 채용하였

Table 3. Summary of the Results (pH, Half-life, Concentration) in the Determination of $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$ [23]

pH	$t_{1/2}$ (sec)	k_{obs} (M^{-1} s^{-1})	$[HO_2\cdot/O_2\cdot]_o$ (M)	Limit of detection (M)
9.26	178.90	3.33E+03	1.68E-06	1.41E-08
9.20	125.66	3.82E+03	2.08E-06	1.85E-08
9.10	129.33	4.82E+03	1.61E-06	1.44E-08
8.74	76.86	1.10E+04	1.18E-06	1.53E-08
8.5	92.07	1.92E+04	5.67E-07	9.29E-09
8.46	53.44	2.10E+04	8.91E-07	9.58E-09
8.12	41.53	4.59E+04	5.24E-07	6.04E-09
7.51	42.34	1.87E+05	1.27E-07	2.22E-09
7.41	36.87	2.35E+05	1.16E-07	1.28E-09
6.95	32.69	6.71E+05	4.56E-08	5.74E-10
6.11	44.96	4.28E+06	5.19E-09	9.53E-11
5.00	42.67	2.31E+07	1.02E-09	3.22E-11
4.15	26.80	1.51E+07	2.46E-09	3.79E-11

다. 즉, 이미 잘 알려진 루미놀의 총광량(light-emitting photon)과 퀀텀 수율(quantum yield)을 이용하여 실제 그들의 실험 장치에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 농도를 정량화하였다. 이 때 측정된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 약 2.0×10^{14} cm^{-2}로 보고하였다. 또한, 이들 연구에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 광반응 중 광촉매 표면으로 이탈하지 못하고 거의 흡착된 형태로 존재한다고 보고하였다. 그럼에도 불구하고 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 이탈 내지는 흡착에 대한 직접적인 실험 결과는 부족하다.

최근에 Kwon[49]은 광촉매 표면에서 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 물 속 bulk로 이동할 수 있음을 제한적이지만 보여 주었다. 이 연구 결과에서는 광촉매 표면에서 탈착된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도가 수 nM 정도로 보고 한 바가 있다.

3.3. 자외선/과산화수소 공정

자외선/과산화수소 공정은 가장 광범위하면서 오랜 동안 연구된 것으로 자외선을 채용한 고도산화공정으로는 드물게 상업적으로 성공한 사례라고 할 수 있다[50-53]. 게다가 실제 수처리 분야에서 자외선이 폭넓게 적용되고 있기 때문에 그 중요성이 날로 높아지고 있다[54,55].

일반적으로 자외선/과산화수소 공정에서 한 분자의 과산화수소가 자외선에 의해 광분해되어 두 분자의 수산화 라디칼을 생성한다(반응 14)[51-55]. 이 때 수산화 라디칼은 잔류하는 과산화수소와 다시 반응하여 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성한다(반응 15)[23]. 따라서 이들 공정에서 슈퍼옥사이드음이온 라디칼 생성은 매우 중요하다고 할 수 있다.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH \quad (14)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot/O_2^-\cdot + H_2O \quad (15)$$

그 동안 자외선/과산화수소 공정에서 생성되는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 정량적 연구는 이루어지지 못하다가 최근에 이르러 Kwon and Lee[23]에 의해 이루어졌다. 이들의 연구에서 새로이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 검량화 방법을 제시하였으며, 그 농도는

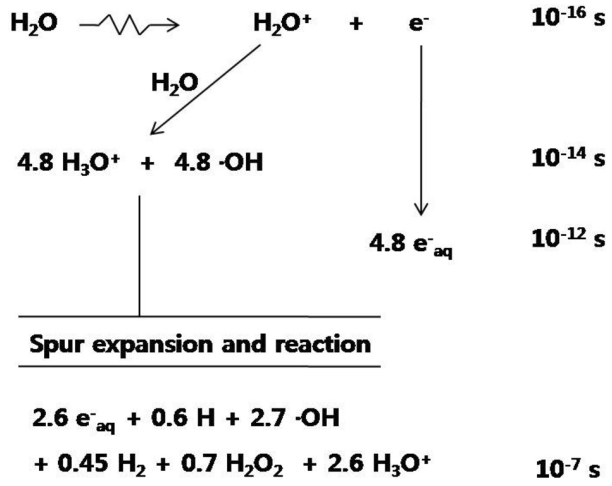

Figure 7. Scheme for the radiolysis of water. G-values for species in neutral water at 10^{-16} to 10^{-7} s after irradiation[72]. In S.I. units the radiation chemical yield G is expressed as mol J^{-1}. The relationship between this quantity and that defined in the text is G (molecules/100 eV) = 103.6 G nmol J^{-1} (0.1036 G μmol J^{-1})[72].

1.68 μM (pH 9.26)에서 1.02 nM (pH 5.01)에 이르는 것을 보고하였다(Table 3). 이들 결과를 살펴보면, 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 수용액상의 pH에 따른 불균등화 반응에 의한 결과임을 의미하고 있다. 또한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 반감기는 약 27 s에서 178 s에 이르는 것으로 보고하였다.

그 외에도 균질계 촉매인 페리옥살레이트(ferrioxalate) 시스템에서도 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 역할은 중요하다[56]. 자외선/과산화수소 공정과 마찬가지로 수산화 라디칼을 생성함으로써 수처리에 이용될 수 있는 페리옥살레이트 시스템에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 시스템의 지속성을 위해서 필수적인 철의 재생(환원)과 과산화수소 생성에 이용되기 때문이다[56].

3.4. 전자빔

전자가속기(electron accelerator)에 의한 높은 에너지(high energy) 조사에 따른 전자빔(electron beam) 공정은 수처리를 위해 광범위하게 연구되어 왔다[57-59]. 전자빔 역시도 고도산화공정으로서 반응 중 수산화 라디칼의 생성이 처리 효율을 결정하는 주요한 인자이다. 이러한 점에서 최근에 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 대한 관심이 증대되고 있다[24].

과거의 전자빔 연구는 주로 화학적 산소 요구량(COD), 생물학적 산소 요구량(BOD), 혹은 미생물의 소독 효과에 초점을 맞추어 주로 이루어져 왔다[58-62]. 최근에 전자빔 공정은 할로겐 유기화합물의 제거에 응용되기도 하였다[60-68]. 이런 연구에서 그 효율을 결정하는 가장 중요한 인자는 조사되는 에너지 세기 혹은 강도이며, 요구된 에너지 세기를 가능하면 낮게 유지하는 것이 경제적으로 유리한 측면이 있었다[58,59]. 그래서 전자빔은 더 많은 수산화 라디칼의 생성을 유도하기 위해 오존 공정과 조합된 연구가 진행된 바도 있다[63,69-71]. 하지만 이런 조합 공정의 효과는 매우 제한적인 것으로, 주로 불포화 화합물에만 나타나는 선택적인 효과만을 보여주는 것으로 보고된 바가 있다[58].

일반적으로 전자빔은 Figure 7에서 보여진 바와 같이 매우 다양한 화학종들을 동시다발적으로 발생시키게 된다. 전자빔 공정의 초기 단

계(spur expansion and reaction)에서 생성되는 화학종은 주로 수산화 라디칼, 수소 원자, 전자(aqueous electron) 등이며, 이들 화학종들이 일련의 연쇄 반응을 통해 과산화수소 및 기타의 다른 화학종들을 생성하게 된다. 그러나 생성되는 수화된 전자와 수소 원자는 주로 다른 반응물을 환원시키는 능력이 강하기 때문에 수중에 용존된 산소 분자와 신속하게 반응하여 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성하게 된다[3,72]. 이 때 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 반응 초기 단계에서 생성된 수화된 전자나 수소원자에 비해 상대적으로 반응성이 약하기 때문에 전자빔 공정에 의한 오염물의 처리시 상이한 반응 경로를 유도하는 요인으로 작용하게 된다[58,65,73,74].

최근 연구에서 Kwon *et al*.[24]은 전자빔 공정에서 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 이용한 처리 효율 향상 연구가 수행된 바가 있다. 이 연구에서는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 수산화 라디칼로 전환시키기 위해 펜톤 유사 반응(Fenton-like reaction)을 이용하였다. 즉, 전자빔 공정에 3가 철 착물(Fe(III)-EDTA)을 첨가함으로써 pentachlorophenol (PCP)의 완전한 분해가 이루어지는 반면에 과산화수소의 첨가는 PCP의 분해를 방해하면서 동시에 반응 부산물의 형성을 촉진하는 것으로 나타났다. 특히, 이들 결과에서 Fe(III)-EDTA의 존재하에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 수산화 라디칼로의 전환율이 조사된 에너지에 따라 약 14~56%에 이르는 것으로 보고하였다.

4. 나노물질에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 중요성

나노물질은 100 nm 이하의 매우 작은 크기로 인해 물리화학적 특성이 벌크 물질(bulk materials)과는 크게 다르다. 나노물질은 높은 표면적으로 인해 기존의 활성탄보다도 월등한 흡착 능력을 가지고 있으며, 또한 높은 광학적 활성(optical activity)으로 인해 가시광선 및 자외선 영역의 강력한 흡광밴드를 이용하여 환경에 존재하는 유해한 오염물질을 처리할 수 있다[9-11]. 이러한 나노기술의 응용은 정수처리 및 폐수처리 등의 수처리 환경분야에 그 적용가능성을 높여 주고 있으며, 동시에 전통적인 처리기술의 대안으로 부상하고 있다. 특히, 나노기술의 환경 분야로의 응용은 나노물질의 물리적, 화학적, 전기적 특성들을 이용한 보다 진보적으로 융합된 기술로 진화될 것으로 기대된다.

그러나 작은 크기의 나노물질은 세포막의 투과성 및 생체 조직(biological tissues)으로의 흡수(uptake)에 의한 세포수준의 스트레스를 유발할 수 있고, 동시에 넓은 표면적으로 인해 높은 표면 반응력을 유발함으로써 세포수준의 산화성 스트레스(oxidative stress)를 유발한다[10]. 이러한 이유로 나노물질로 인한 산화성 스트레스를 연구하는 현 수준에서 잘 개발된 패러다임은 세포독성(cytotoxicity)이며 더 나아가 석면처럼 생체에 축적될 개연성을 가지고 있다[10].

상기의 세포독성의 정점에 있는 것이 활성산소종(ROS)으로, 나노물질의 표면에 흡착된 산소분자가 나노물질의 표면에서 전자를 받아 생성된다. 이때 생성된 반응초기의 대표적인 ROS가 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이며(Figure 8), 이들은 다시 불균등반응에 의해 과산화수소(H_2O_2)를 생성하게 되고 생성된 과산화수소는 나노물질의 표면에 존재하는 철성분 등 전이금속 성분들과 반응, 즉, 펜톤반응(Fenton reaction) 및 펜톤 유사 반응에 의해 강력한 산화제인 수산화 라디칼(·OH)을 생성시키게 된다(Figure 8). 그러나 상기에서 제기된 ROS에 의해 세포수준의 스트레스를 유발할 수 있음에도 불구하고, 나노물질의 물리화학적(physicochemical) 특성에 바탕을 둔 나노물질의 생물체

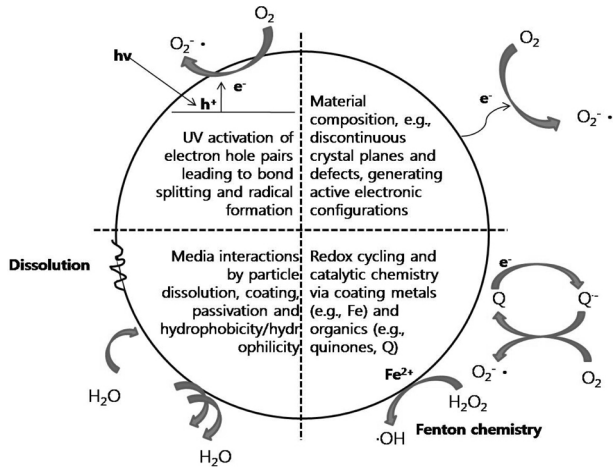

Figure 8. Possible mechanisms by which nanomaterials interact with biological tissue[10].

안전성을 평가할 수 있는 ROS의 정량화 평가 혹은 기술적 평가 방법이 현재 국내/외적으로 구축되어 있지 않다. 또한, 전세계적으로 2008년 현재 나노물질에 의한 유해성 평가는 시작되는 단계이다[75]. 그러므로 현재 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 나노 입자에 의해 유발될 수 있는 산화성 스트레스의 대표적인 화학종으로써, 나노 입자의 유해성을 평가하는데 있어서 유용한 기반을 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

5. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석 방법

슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(HO_2/O_2^-)을 분석하기 위한 다양한 방법들이 개발되어 있다. 전자스핀을 이용한 ESR, 흡광 광도법(UV/vis spectrophotometry), 특정 물질의 형광성(fluorescence)이나 화학적 발광원리(chemiluminescence)를 이용한 분광기술 등이 대표적이라 할 수 있다[3]. 최근에는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 라디칼을 측정하기 위해 루미놀을 이용한 화학적 발광에 관한 연구들이 발표된 바가 있다[39]. 또한 펜톤유사반응(Fenton-like reaction)을 이용한 방법이 검량화(calibration) 방안과 함께 연구 결과가 발표되었다[23].

상기의 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 검출 방법 중에서 흔히 사용된 것은 테트라니트로메탄($C(NO_2)_4$, tetranitromethane, TNM), 사이토크롬 C (cytochrome C (Cyt C)), 니트로 블루 테트라조리움(Nitro Blue Tetrazolium, NBT) 등의 특정 검출화합물(probe)을 이용하거나 혹은 마이크로 초(μs) 시간 해상도를 채용한 흡광 광도법이다[3]. 이 방법은 아래 반응 16~반응 18과 같이, 검출물질이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응하여 광학적 흡광성을 갖는 물질을 생성하는 공통점을 가지고 있다. 따라서 생성물의 흡광도를 측정함으로써 반응시 생성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 간접적으로 측정하게 된다.

$$C(NO_2)_4 + O_2^- \cdot \rightarrow C(NO_2)_3^- + NO_2 + O_2 \quad (16)$$

$$\text{Cyt C } (Fe^{3+}) + O_2^- \cdot \rightarrow \text{Cyt C } (Fe^{2+}) + O_2 \quad (17)$$

$$NBT^{2+} + O_2^- \cdot \rightarrow 1/2\ MF^+ + O_2 \quad (18)$$

상기에서 언급한 검출 물질 중에서도 TNM이 가장 일반적으로 많이 연구된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 검출 물질로 사용되었다

[3,31]. 이 글에서는 TNM 방법을 이용한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 검출 측정에 따른 반응 경로를 살펴보고자 한다. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 TNM과 2×10^9 M^{-1} s^{-1}의 속도 상수로 매우 빠르게 반응하며, 이때 형성되는 주 생성물은 $C(NO_2)_3^-$이다(반응 16). 생성된 $C(NO_2)_3^-$의 몰흡광계수는 파장 350 nm에서 약 15000 $M^{-1}cm^{-1}$이다. 그러나 TNM은 산성이나 중성에서 안정적으로 존재하지만 염기성 조건하(pH > 6)에서 TNM은 가수분해에 의해 불안정해지는 특성을 가지고 있다[31]. 또한 반응 19에서 수산화 이온이 TNM 내의 질소 원소와 반응하여 $C(NO_2)_3^-$와 질산이온을 동시에 생성하게 된다. 그래서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과의 반응과 동일한 $C(NO_2)_3^-$를 생성하게 되어 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도가 과대평가될 수 있는 문제점을 내포하고 있다.

$$C(NO_2)_4 + OH^- \rightarrow C(NO_2)_3^- + NO_3^- + H_2O \quad (19)$$

또는 반응 20에서와 같이 TNM이 수산화이온과 반응하여 이산화탄소와 아질산 이온 및 물분자로 분해될 수도 있다[31].

$$C(NO_2)_4 + 4OH^- \rightarrow CO_2 + 4NO_3^- + 2H_2O \quad (20)$$

반면에 TNM 및 $C(NO_2)_3^-$ 은 오존과도 반응하게 된다(반응 21, k_{21} = 10 M^{-1} s^{-1} 및 반응 22, k_{22} = 1.4×10^4 M^{-1} s^{-1}).

$$C(NO_2)_4 + O_3 \rightarrow \text{products} \quad (21)$$
$$C(NO_2)_3^- + O_3 \rightarrow \text{products} \quad (22)$$

따라서 TNM을 이용한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 측정할 경우에 생성된 $C(NO_2)_3^-$ 만을 고려한다면 정확한 농도를 결정할 수 없게 된다. 게다가, 이들 흡광 광도법과 ESR 등의 측정기술은 형광검출에 비해 감도가 떨어져 미량 분석에 이용하기에는 적합하지 않다.

상기의 문제점을 해결하기 위해 최근 루미놀(luminol, L)을 이용한 화학적 발광법(chemiluminescent method)이 개발되었다[39]. 루미놀을 이용한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정원리는 반응 23과 반응 24에 나타내었다. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 루미놀간의 반응에 의해 중간체인 여기된 3-aminophthalate (AP^*)가 기저상태로 가면서 유발되는 발광을 전기 신호로 검출함으로써 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 검출하게 된다. 그러나 루미놀 시약을 이용한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 검출은 실제 위의 반응만이 존재하는 것이 아니라 다양한 반응 과정을 거쳐 생성되는 방해성분들 때문에 루미놀을 이용한 검출 방법은 제한적으로 사용되어야 한다. 가령, 중요한 방해 성분으로 루미놀 반응을 통해 생성되는 루미놀 라디칼($L^- \cdot$)이 용존된 산소분자와 반응하여 부가적으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성한다(반응 23)[8].

$$L^- \cdot + O_2 \rightarrow L + O_2^- \cdot \quad (23)$$

게다가 루미놀은 염기성 조건하에서 과산화수소와도 반응하게 된다(반응 24)[76,77].

$$L + HO_2^- \rightarrow AP^* \quad (24)$$

상기의 방해 성분으로 인해 루미놀을 이용한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 검출은 매우 조심스럽게 실험이 수행되어야만 한다. 이러한 문제점은 주로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼들이 미량으로 존재하거나 혹은 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 존재하는 수명이 매우 짧은 물리화학적 특성에 기인된다고 여겨진다.

6. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 이용하는 응용 분야

상술한 바와 같이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 관한 연구는 고도산화반응뿐만 아니라 대기 환경, 나노 기술, 생명공학 등 다양한 분야에 걸쳐 연관되어 있다. 이와 같이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 학제간에 폭넓게 연관되어 있어 그 범위가 매우 넓기 때문에, 이 글에서는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 응용분야를 제한적으로 간략히 살펴보고자 한다.

우선, 화학적으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 중요한 이유 중 하나로 자급식 호흡장치(self-contained breathing apparatus)와 밀접하게 연관되어 있다[6]. 전이금속 촉매 존재하에서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 이산화탄소를 흡수하면서 동시에서 산소분자를 발생시키기는 것이다(반응 25).

$$4CO_2 + KO_2 + 2H_2O \xrightarrow{catalyst} 3O_2 + 4KHCO_3 \quad (25)$$

이러한 반응은 잠수함 등에 호흡용 산소 기체를 제공하는데 사용된다[6].

폐수처리의 대상은 대부분 유기물인데 최근에는 산업의 발전과 함께 난분해성 합성유기물이 많아져 오존(O_3), 오존/UV, 오존/과산화수소/UV, TiO_2/UV 등을 이용한 고도산화공정(AOP-Advanced Oxidation Process)이 폐수처리 공정에 도입되었다. 하지만 오존 산화력이 제한적이기 때문에 폐수처리의 효율이 높지 않고 또한 종합적인 오존의 산화반응 경로가 명확하게 규명되지 않았기 때문에 공정을 제어하기가 매우 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 그러므로 고도산화공정에서 산화반응 경로를 규명하고 또 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 변환시켜 오존보다 산화력이 더 큰 수산화 라디칼을 생성시켜 고도산화공정에 이용한다면 폐수처리의 효율을 향상시킬 수 있고 더 나아가 고도정수 처리에도 이용하여 먹는 물의 질을 높일 수도 있다. 실례로 수인성지표 미생물의 소독 공정에 광촉매(TiO_2)를 이용하고자 하는 연구가 많이 진행되어 왔는데, 광촉매로부터 생성되는 다양한 종류의 산화제 중에서 바이러스의 불활성화에는 수산화 라디칼의 역할이 결정적인 반면, 박테리아의 불활성화에는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 역시 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다[78].

신약개발은 부가가치가 높아 국가 경쟁력을 향상시킬 수 있다는 점에서 최근 주목받고 있는 산업으로, 세포 내의 활성산소의 일종인 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 DNA를 손상시켜 류마티스성 관절염, 동맥경화증, 심근경색증 및 암을 유발할 수 있고, 유해산소제거제(즉, SOD)로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 제거한 실험쥐가 더 오래 사는 등 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 생물체의 노화와도 직접적으로 관련이 된다는 연구가 보고되고 있다[9]. 하지만, 이러한 연구들은 임상실험이나 동물실험을 진행해야 하고, 또한 생체효소를 통하여 간접적으로만 연구가 이루어지므로 오랜 시간이 요구되고 경우에 따라서는 연구결과의 해석도 어렵다. 따라서, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 직접적인 측정은 투여하고자 하는 약이 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응하여 이를 얼마나 감소시키는지 직접적인 확인을 가능하게 해

준다. 따라서 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정방법은 신약개발 산업 및 의학에 새로운 장을 열 수 있다는 측면에서 생리활성 의약소재 기술의기반이 될 수도 있다. 특히, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 생명공학 연구분야에서 진행된 활성산소중의 하나로 50년 이상 오랜 동안 연구가 진행된 바가 있다[8].

또한 하이드로페록시 라디칼은 대기 중 가장 풍부한 자유라디칼(free radical)들 중 하나이다. 연소 과정을 통해 형성되는 일산화질소(NO)는 하이드로페록시 라디칼과의 반응에 의해 이산화질소(NO_2)로 산화되며, 산화된 이산화질소는 400 nm 이하의 태양 빛에 의해 쉽게 분해된다. 이때 형성된 산소원자는 주변의 산소분자와 곧바로 반응하여 기체상 오존을 생성하게 된다[79]. 따라서 하이드로페록시 라디칼의 연구는 대기중의 오존 형성에 지대한 영향을 미치기 때문에 그 연구는 매우 중요하다.

7. 결 론

이 글에서는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 전반적인 연구 흐름, 물리/화학적 특성, 및 그 중요성 등을 살펴보았으며, 또한 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정 방법과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 응용분야에 대해서도 개략적으로 소개하였다. 이 연구를 통해 수퍼옥사이드 음이온라디칼은 우리 주변의 환경뿐만 아니라 산소를 필요로 하는 거의 모든 system에서 매우 중요한 역할을 담당하고 있으며, 이는 향후 물리화학, 나노과학, 생명공학, 환경분야 등 학제간의 핵심적인 내용이 될 수 있다. 이러한 측면에서 볼 때, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 정량적인 측정기술의 개발은 다양한 반응 경로를 규명하는데 지대한 영향을 미칠 것으로 기대된다. 그럼에도 불구하고 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 연구는 용이하지 않았다. 그 주된 이유는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 가지는 수용액상 불안전성과 짧은 반감기에 기인되기 때문이다. 그러므로 짧은 시간 내에 실시간으로 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 분석할 수 있는 신뢰할 만한 기술이 개발되어야만 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 및 이를 이용한 응용분야에서도 빛을 발할 것으로 예상된다.

감 사

2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-2008-314-D00222) 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. von Sonntag and H.-P. Schuchmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1229 (1991).
2. C. von Sonntag, Free-radical-induced DNA damage and its repair: A Chemical Perspective. Springer, Berlin, 2006, 357-481.
3. B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1041 (1985).
4. B. H. J. Bielski and A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1048 (1977).
5. I. Kruk, Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species. The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2 Reactions and Processes (Part I), ed. O. Hutzinger, 5, Springer, Berlin (1997).
6. Encyclopedia of Science & Technology, 17 SOR-SUP, 10th Edition, 748, McGraw-Hill, New York (2007).
7. J. M. McCord and I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **244**, 6049 (1969).
8. I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **272**, 18515 (1997).
9. L. K. Limbach, P. Wick, P. Manser, R. N. Grass, A. Bruinink, and W. J. Stark, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 4158 (2007).
10. A. Nel, T. Xia, L. Mädler, and N. Li, *Science*, **311**, 622 (2006).
11. A. D. Maynard, R. J. Aitken, T. Butz, V. Colvin, K. Donaldson, G. Oberdörster, M. A. Philbert, J. Ryan, A. Seaton, V. Stone, S. S. Tinkle, l. Tran, N. J. Water, and D. B. Warheit, *Nature*, **444**, 267 (2006).
12. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc. Proc.*, **10**, 157 (1894).
13. H. Lim, K. C. Namkung, and J. Yoon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 9 (2005).
14. F. Haber and J. J. Weiss, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **147**, 332 (1934).
15. Wikipedia homepage, http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_spin_resonance (2009).
16. 김영곤, 김영균, 프리라디칼: 유해 활성산소를 중심으로, 240, 도서출판 여민각, 서울 (1997).
17. I. Fridovich, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 321 (1972).
18. S. G. Lias, J. F. Liebman, and R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1984.
19. R. Sanders, Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html. version 3 (1999).
20. C. Bull, G. J. McClune, and J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5290 (1983).
21. C. Bull and J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3295 (1985).
22. C. Bull, E. C. Niederhoffer, T. Yoshida, and J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4069 (1991).
23. B. G. Kwon and J. H. Lee, *Anal. Chem.*, **76**, 6359 (2004).
24. B. G. Kwon, E. Kim, and J. H. Lee, *Chemosphere*, **74**, 1335 (2009).
25. B. G. Kwon and J. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 1785 (2006).
26. J. Staehelin and J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676 (1982).
27. R. E. Béhler, J. Staehelin, and J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* **88**, 2560 (1984).
28. U. von Gunten, *Water Res.*, **37**, 1443 (2003).
29. J. Hoigné, H. Bader, W. R. Haag, and J. Staehelin, *Water Res.*, **19**, 993 (1985).
30. J. Staehelin and J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206 (1985).
31. R. Flyunt, A. Leitzke, G. Mark, E. Mvula, E. Reisz, R. Schick, and C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* B, **107**, 7242 (2003).
32. W. H. Glaze, Y. Lay, and J. W. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2314 (1995).
33. K. Sehested, H. Corfitzen, J. Holcman, C. H. Fischer, and E. J. Hart, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1589 (1991).
34. J. L. Acero, K. Stemmler, and U. von Gunten, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 591 (2000).
35. L. Forni, D. Bahnemann, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **86**, 255 (1982).
36. K. Sehested, J. Holcman, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1951 (1983).
37. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69 (1995).
38. A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews.*, **1**, 1 (2000).
39. Y. Nosaka, Y. Yamashita, and H. Fukuyama, *J. Phys. Chem.* B,

101, 5822-(1997).
40. T. Hirakawa and Y. Nosaka, *Langmuir*, **18**, 3247 (2002).
41. T. Hirkawa, T. Daimon, M. Kitazawa, N. Ohguri, C. Koga, N. Negishi, S. Matsuzawa, and Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobiol*. A: Chemistry, **190**, 58 (2007).
42. H. Gerischer and A. Heller, *J. Phys. Chem*., **95**, 5261 (1991).
43. R. Nakamura and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc*., **126**, 1290 (2004).
44. K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem*. B, **102**, 2117 (1998).
45. K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem*. B, **104**, 4934 (2000).
46. T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani, and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem*. B, **105**, 6993 (2001).
47. T. Hirakawa, Y. Nakaoka, J. Nishino, and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem*. B, **103**, 4399 (1999).
48. T. Hirkawa, K. Yawata, and Y. Nosaka, *Applied Catalysis* A, **325**, 105 (2007).
49. B. G. Kwon, *J. Photochem. Photobiol*., A, **199**, 112 (2008).
50. S. R. Cater, M. I. Stefan, J. R. Bolton, and A. Safarzadeh-Amiri, *Environ. Sci. Technol*., **34**, 659 (2000).
51. M. I. Stefan and J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol*., **32**, 1588 (1998).
52. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev*., **93**, 671 (1993).
53. K. A. Hislop and J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol*., **33**, 3119 (1999).
54. E. J. Rosenfeldt and K. G. Linden, *Environ. Sci. Technol*., **41**, 2548 (2007).
55. S. R. Sarathy and M. Mohseni, *Environ. Sci. Technol*., **41**, 8315 (2007).
56. J. Jeong and J. Yoon, *Water Res*., **39**, 2893 (2005).
57. N. Getoff, *Radiat. Phys. Chem*., **47**, 581 (1996).
58. A. K. Pikaev, *High Energ. Chem*., **34**, 1(2000).
59. A. K. Pikaev, *High Energ. Chem*. **34**, 55 (2000).
60. M. G. Nickelsen, W. J. Cooper, C. N. Kurucz, and T. D. Waite, *Environ. Sci. Technol*., **26**, 144 (1992).
61. M. G. Nickelsen, W. J. Cooper, K. Lin, and C. N. Kurucz, *Water Res*., **28**, 1227 (1994).
62. C. N. Kurucz, T. D. Waite, and W. J. Cooper, *Radiat. Phys. Chem*., **45**, 299 (1995).
63. M. G. Bettoli, M. Ravanelli, L. Tositti, O. Tubertini, L. Guzzi, W. Martinotti, G. Gueirazza, and M. Tamba, *Radiat. Phys. Chem*., **52**, 327 (1998).
64. D. C. Schmelling, D. L. Poster, M. Chaychian, P. Neta, J. Silverman, and M. Al-Sheikhly, *Environ. Sci. Technol*., **32**, 270 (1998).
65. R. Zona, S. Schimid, and S. Solar, *Water Res*., **33**, 1314 (1999).
66. S. Weihua, Z. Zheng, A.-S. Rami, Z. Tao, and H. Desheng, *Radiat. Phys. Chem*., **65**, 559 (2002).
67. K. Lin, W. J. Cooper, M. G. Nickelsen, C. N. Kurucz, and T. D. Waite, *Appl. Radiat. Isotopes*, **46**, 1307 (1995).
68. F. T. Mak, S. R. Zele, W. J. Cooper, C. N. Kurucz, T. D. Waite, and M. G. Nickelsen, *Water Res*., **31**, 219 (1997).
69. P. Gehringer, H. Eschweiler, and H. Fiedler, *Radiat. Phys. Chem*., **46**, 1075 (1995).
70. P. Gehringer, H. Eschweiler, W. Szinovatz, H. Fiedler, R. Steiner, and G. Sonneck, *Radiat. Phys. Chem*., **42**, 711 (1993).
71. P. Gehringer and H. Fiedler, *Radiat. Phys. Chem*., **52**, 345 (1998).
72. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988).
73. R. J. Woods, Radiation Chemistry and its Application to Environmental Pollution, eds. W. J. Cooper, R. D. Curry, K. E. O'Shea, Environmental Applications of Ionizing Radiation, 1, John Wiley & Sons, INC., New York (1998).
74. X. Fang, Y. He, J. Liu, and J. Wu, *Radiat. Phys. Chem*., **53**, 411 (1998).
75. K. Donaldson, *Nanotoxicity 2007*, Sofitel Bercy Paris, Paris, France, (2007).
76. G. Merényi, J. Lind, and T. E. Eriksen, *J. Phys. Chem*., **88**, 2320 (1984).
77. G. Merényi, J. Lind, X. Shen, and T. E. Eriksen, *J. Phys. Chem*., **94**, 748 (1990).
78. M. Cho, H. Chung, W. Choi, and J. Yoon, *Appl. Environ. Microbio*., **71**, 270 (2005).
79. J. Zheng, S. R. Springston, and J. Weinstein-Lioyd, *Anal. Chem*., **75**, 4696 (2003).
80. S. E. Schwartz, *J. Geophys. Res*., **89**, 11589 (1984).