

총 설

환경색센서에 관한 기술 전망

김영훈^{*,†} · 이병환^{**}

^{*}광운대학교 화학공학과

139-701 서울시 노원구 월계동 447-1

^{**}계명대학교 화학시스템공학과

704-701 대구시 달서구 신당동 1000

(2010년 12월 21일 접수, 2011년 1월 29일 채택)

Propectives of Environmental Colorimetric-Sensors

Younghun Kim^{*,†} and Byunghwan Lee^{**}

^{*}Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

^{**}Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, 1000 Sindang-dong, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea

(Received 21 December 2010; accepted 29 January 2011)

요 약

지난 수십년 동안, 환경오염물질에 대한 광학적 전기화학적 검출 방법에 관한 다양한 연구가 진행되었다. 최근에는 저렴하고, 장치가 불필요한 육안 식별 가능한 환경색센서가 개발되고 있다. 시각적 정성분석은 대상물질에 대한 즉각적인 정보를 제공하여, 실시간 현장 분석이 가능하게 해준다. 또한 정량분석이 가능한 색센서에 대한 관심도 높아지고 있다. 환경색센서는 기상의 VOC, 액상의 중금속 분석용으로 주로 개발되고 있다. 이에 본 총설에서는 다양한 환경색센서의 활용분야를 살펴보고, 기존 색센서의 문제점을 파악한 다음 환경색센서 기술의 발전방향에 관하여 전망하였다.

Abstract – The electrochemical or optical sensors for environmental pollutants are developed over the past several years. Nowadays, the development of colorimetric sensing is particularly challenging since it requires no equipment at all as color changes can be detected by the naked eye. Visual detection can give immediate qualitative information and is becoming increasingly appreciated in terms of quantitative analysis. In addition, simple colorimetric-sensor have shown useful in the detection, identification, and quantification of volatile organic compounds(VOC) in gas phase or heavy metal ion in aqueous phase. In this review, we investigated the wide applications and some drawbacks of colorimetric-sensors. And thus, we try to suggest the methodologies of development approach of multi-functional and reversible colorimetric-sensor.

Key words: Colorimetric Sensor, Color Change, Heavy Metal Ion, Plasmonic Nanoparticles

1. 서 론

환경모니터링(environmental monitoring)은 물리적, 화학적, 생물학적, 광학적 정보를 센서에서 인식하여 전기적 신호나 소리, 광 등을 이용하여 대상 물질을 감지하는 기술이다. 가장 기본적인 환경모니터링 기술은 TMS(tele-monitoring system)과 같은 현장에서 대상 환경오염물질(SO_2 , NO_x 등)을 감지하여 실시간(in-situ)으로 정보를 제공하는 것에서부터, 시료를 채집하여 외부 전문 분석장비를 이용(ex-situ)하는 방법까지 다양하다. 국내외 환경규제의 강화와 함께 신 환경오염물질(나노물질 포함)에 대한 새로운 모니터링 기술이 요구되고 있다. 또한 나노바이오 기술의 발전과 함께 현장 분석이 가능한 소형이면서 휴대가능하고 실시간 분석이 가능한 장비의 개발을

요구하고 있다.

그러나 기존 환경모니터링 기술은 장치 위주의 기술로 주로 외국 장비에 의존하고 있는 실정이며, 원천 및 핵심 기술도 외국에 의존하고 있다. 환경오염물질을 실시간으로 감지하는 것은 환경규제에 준용하기 위한 방법이 되기도 하지만, 현장에서 즉각적인 오염물질 노출 여부를 별다른 장비없이 감지할 수 있다면 그것만큼 우수한 기술이 없다고 하겠다.

일례로 태안 앞바다에 유조선이 좌초되었을 당시, 기상에 노출된 벤젠계 VOC의 노출량을 실시간으로 감지 가능했다면 오염물질 제거에 단순히 방진복만을 착용하지 않았을 것이다. 흡입에 대한 방호를 충분히 하지 않아서 현지 주민의 호흡계 질환이 속출되고 있는 것이 사실이다. 즉 기존 환경센서 및 모니터링 기술은 휴대가 용이하지 않고 현장 분석에 불편함이 있어서 즉각적인 정보산출이 어렵다는 한계점이 있다. 또한 장비 의존적인 기술로서 중소기업이나 기존

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: korea1@kw.ac.kr

환경기술 개발업체들이 시장에 참여하기가 쉽지 않다. 따라서 휴대 가능하고 실시간으로 부대장비없이 대상물질을 감지할 수 있는 기술이 개발되어야 한다. 이에 대한 가장 최선의 대안책이 바로 색센서이다.

색센서는 대상물질 감지시에 색상이 변하는 것으로 대상물질을 감지하는 기술로, colorimetric sensor, optoelectronic nose, chromogenic sensor 등 다양하게 알려져 있다[1-3]. 리트머스 종이가 가장 대표적인 색센서라고 할 수 있다. 용액의 pH를 색깔만의 변화를 이용하여 감지하는 기법으로 추가적인 부대장비 필요 없이 정성적인 물리화학적 특성을 현장에서 즉각적으로 판정 가능한 센서 기술을 지칭한다. 또 다른 일반화된 색센서로는 임신체외진단테스터기가 있다. 임신후 7일 이후에 여성 호르몬 중 융모성선자극호르몬(human chorionic gonadotropin, hCG)의 급격한 배출 증가로 자가 임신테스터가 가능하게 된다. 테스트를 위해서 금나노입자(AuNP) 주변에 항 hCG 항체를 코팅시켜 immunoassay를 제작한다. 항 hCG-AuNP과 hCG 호르몬이 결합하여 AuNP가 응집하게 된다. 이때 나노입자의 크기에 따른 색상변화가 발생하여 가시광에서 적색 또는 보라색으로 색변화가 일어난다. 이와 같이 색센서는 대상물질을 감지했을 때, 육안(naked eye)으로 현장에서 실시간으로 정보를 제공하는 장점을 지니고 있다.

2. 환경색센서 기술의 분류

2-1. 원천기술 조사

최근 SCI 논문 100여건을 대상으로, 환경오염물질 감지에 활용 가능한 색센서에 관한 원천기술을 조사하였다(Fig. 1). 색센서에 활용되는 물질로는 금나노(AuNP), 은나노(AgNP)와 같은 금속계열과 유기염료를 제조하여 대상물질과 결합시 색변화를 관찰할 수 있는 재

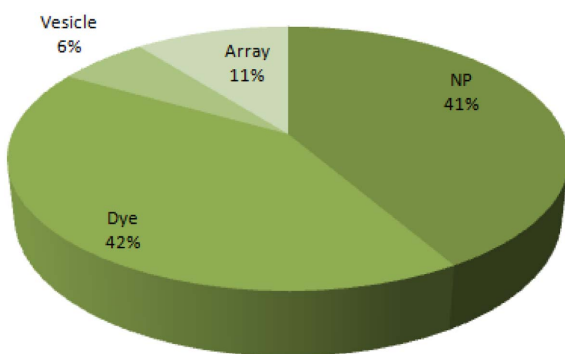


Fig. 1. Key materials for colorimetric sensors.

Table 1. Target materials with key materials of colorimetric sensors

Key materials	Target materials	
Metallic nanoparticle	Heavy metal ion	Zn, Cu, Pb, Hg, As, Ag, Ln, Cr, Co
	Chemicals	H ₂ PO ₄ , HCHO, TNT, sulfide, melamine
	Bio materials	amino acid, protein
Organic dye	Heavy metal ion	Cd, Pd, Cu, Hg, Ca, Pb, Zn, Co, U
	Chemicals	VOC, anion, CN, AcO, phosphate, NH ₄ , aniline
	Bio materials	Amino acid, protein
Vesicle	Bio materials	Amino acid, protein, nucleotide
Array	Chemicals	NH ₂ , COOH, SH, VOC
	Bio materials	Amino acid, protein

료 등이 제시되었다. 나노입자와 염료를 이용하는 기술이 거의 동일한 수준(41~42%)으로 보고되고 있다. 금속을 이용하는 것은 입자의 크기에 따른 색상변화를 이용하는 것으로, 표면플라즈몬공명(surface plasmon resonance) 현상에 기인하는 플라즈몬 나노입자(plasmonic nanoparticle)가 이에 활용된다[4]. 따라서 주로 금, 은, 양자점 등의 나노입자가 제시되고 있다.

검출 대상물질로는 중금속이 가장 대표적이며, 기상 및 액상 화학 물질도 검출할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 나노입자를 이용하는 기술의 경우는 상당부분 중금속 검출에 사용되며, 병원유발물질 단백질 검출에도 상당부분 활용되고 있다. 유기염료를 이용하는 방법에는 주로 대상물질을 선택적으로 검출하는 화학분석쪽으로 활용되고 있다. 환경색센서로 활용 가능한 분야는 수계와 기상에 대한 오염물질 검출로서 현재까지는 정성분석에 주로 사용되고 있다(Table 1). 가장 대표적인 중금속인 Hg²⁺, Cd²⁺에서부터 음용수 제한물질인 As³⁺에도 적용되고 있다. 기상은 다양한 가스상 물질부터 액상 내 유해물질도 검출에 활용하고 있다. 따라서 액상 내 잔존하는 대상 오염물질 검지와 새집증후군에 영향을 주는 포르말린 등과 같은 VOC 검출에도 활용가능하다고 판단된다.

2-2. 나노입자 이용법

환경색센서로 가장 널리 쓰이는 기법은 나노입자의 응집에 따른 외형적 입자크기 증가로 인한 색상변화 방법이다. 가시광(400~700 nm) 파장 범위 내의 입자크기는 주간에 쉽게 색상관찰이 가능하지만, 해당 파장보다 작은 입자는 사실상 가시광으로 색상을 관찰하기 어렵다. 썬크림에 사용되는 200~400 nm의 TiO₂는 광산란을 하여 백색으로 보이는 것일 뿐 개별입자에 대한 색상을 보인다고는 할 수 없다. 즉 나노수준의 입자는 흡수된 광파에 의해 나노입자 주변의 자유전자의 진동을 유발시키는 표면플라즈몬공명 현상이 발생된다[4]. 100 nm 이상의 나노입자는 일반 금속과 동일한 특성을 보이지만, 이보다 작은 나노입자는 광에 의한 자유전자 유도와 함께 진동이 유발된다. 전자기파의 전기장과 반대방향으로 자유전자 구름이 이동하면서 진동을 하게 되고, 맥스웰의 정의에 의해 모든 진동하는 물체는 해당 진동에 따른 전자기파(빛)를 발산하게 된다.

표면플라즈몬공명 현상은 입자의 크기, 모양, 종류에 따라서 다양하게 나타난다. 성당의 스테인글라스가 바로 이러한 현상을 이용한 사례라 할 수 있다. 금속 나노입자를 활용하기 때문에 유기물에 의한 분해가 적게 발생하고 색상이 뚜렷하게 발생하는 장점이 있다. 만약 입자가 구형이라면 입사되는 전자기파에 의해 3차원 모두 동일하게 전자진동을 일으키게 될 것이고, 단일색상만을 발현하게 된다. 그러나 입자의 모양이 비구형이거나 길이방향으로 비대칭이면, 두가지

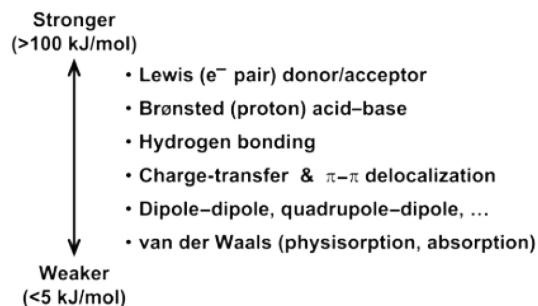


Fig. 2. Classification of intermolecular interactions[5].

이상의 전자구름의 공명이 발생하여 혼합색이 나타나게 된다. 입자 간의 거리가 가까워지거나 금속나노주변에 코팅된 유기물(단백질 포함)의 결합에 따른 외형적 크기 증가는 입자의 색상변화를 유발하게 된다. 이러한 기법을 이용하여 대상물질을 검출하는 선택적 기능성 유기물을 금속 나노입자 주변에 코팅하게 된다.

2-2. 유기염료 이용법

색센서의 기본 작용력은 분자간 상호작용력에 의해 좌우된다. Fig. 2와 같이 분자간 상호작용력은 수소결합부터 반데르발스 인력까지 다양하게 작용한다[5]. 이중에서 분자인식 기능성 선택적 센싱을 위해서는 강한 분자상호작용력을 선호하게 된다. 따라서 루이스(Lewis, H^+ 제공여부), 브론스테드(Brønsted, 전자 제공여부) 산-염기 반응을 일으킬 수 있는 염료가 사용하게 된다. 화학변화감지 염료(chemoresponsive dye)로 불리는 색상변화를 일으키는 핵심물질은 a)루이스 산염기 염료, b)브론스테드 산염기 염료, c)영구 쌍극자 염료 등이 제시되고 있다. 각각에 대한 대표적인 염료로는 a)금속이온 함유형, b)pH 지시계, c)용액극성 의존형 염료(solvatochromic dye) 등이 있다.

해당 유기염료 내에 금속이온이 분자 포켓(pocket)에 담지되거나 유기물이 고정되면, 루이스 또는 브론스테드 산점이 변하게 되어 광산란 또는 광흡수 정도가 변하게 된다. 또한 산점이 변하는 것은 곧 pH가 변하는 것을 동시에 측정 가능하게 된다. 따라서 유기염료는 특정 금속이온이나 특정 유기물과 반응할 수 있는 활성점이 있어야 하며, 광신호를 발산할 수 있는 색상점이 있어야 한다.

3. 국내외 기술개발 동향

3-1. 나노입자 활용 기술

나노입자를 이용한 중금속 검지용 색센서는 다음과 같은 2가지 기작에 따른다. Interparticle crosslinking으로 입자간의 척력을 극복하여 입자 간의 응집이 발생하여 색깔이 변하는 경우와 noncrosslinking-aggregation로서 반데르발스 작용력이 입자간 척력을 극복하되 거리가 가까워져서 발생하는 경우이다. 나노입자는 정전기적(electrostatic) 작용력, 구조적(steric) 작용력을 이용하여 안정화되거나 두 가지를 모두 이용(electrosteric)하는 안정화 기법을 사용한다. 보통 정전기적 안정화기법을 사용하는 나노입자의 경우, 반대 전하를 지닌 중금속과 결합하면 중성을 띄거나 입자간의 거리가 가까워져서 응집과 침전을 유발하게 되어 색상변화를 일으킨다[6]. 일반적으로 표면플라즈몬공명 현상이 나타나는 금속물질, 특히 AuNP, AgNP가 환경색센서에 사용된다. Fig. 3과 같이 입자간의 거리가 가

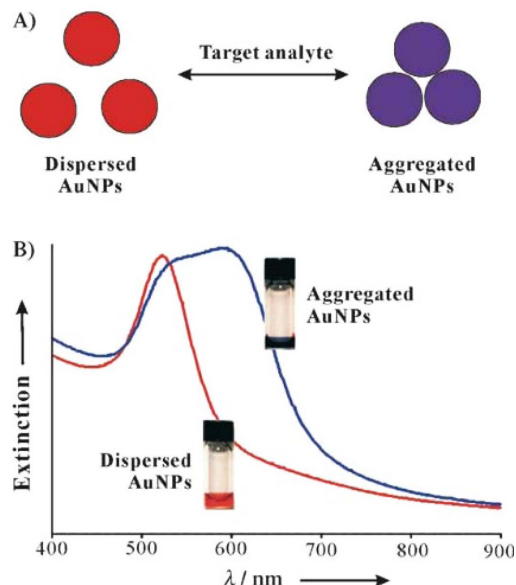


Fig. 3. Color change of AuNP with aggregation[6].

까워지거나 응집되면, 즉 분산상에서 응집상으로 변하면 색상이 바뀌게 된다. 응집상으로 변하게 되는 가교역할을 대상 화학물질이나 중금속 이온 등이 하게 되며, 이러한 과정을 거쳐 대상 물질을 정성적으로 검지하게 된다.

대표적인 금속 나노입자인 AuNP를 이용한 색센서는 대체로 비가역적이지만, chelation/aggregation 경향이 강한 금속 킬레이터인 EDTA를 혼합하여 가역적으로 만들 수 있다[7]. 보통 AuNP 주변에 SH로 기능기를 코팅하게 되면 용액 내 중금속 중에서 Hg^{2+} 만을 선택적으로 검지하게 된다. 따라서 일반적으로 수는 검지용 색센서가 많이 발표되고 있다. 반면 azacrown 기능기를 이용하면, Pb^{2+} 이온을 검지할 수 있다[8]. 비표지법을 이용한 색센서로는, 2-mercaptoethanol, 4-mercaptobutanol 등을 이용한 보고가 있다[9]. 기능기 물질 중 어떠한 것을 사용하느냐에 따라서 Hg^{2+} 만 검지하기도 하고(4-mercaptobutanol), Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} 까지 검지(2-mercaptoethanol)하기도 하였다. Dithio nitrobenzoic acid로 변형시킨 AuNP의 경우는 Cr^{3+} 에 대하여 선택성을 보이게 된다[10]. 해당 물질은 다른 중금속이 존재하더라도 특이적으로 Cr^{3+} 에 대해서만 결합력을 지니게 된다. Malonamide로 기능기화시킨 AuNP의 경우는 3가의 라탄계(Ln)에 대하여 선택적인 결과를 보인다. 또한 음용수 내 비소를 검출할 수 있는 방법을 고안하기도 하였다[11]. AuNP에 dithiothreitol, cysteine, glutathione 등을 고정하여 비소에만 선택적으로 결합하는 색센서를 개발하였다. AgNP 또한 표면플라즈몬공명 현상이 발생하므로, 이를 이용한 중금속 색센서도 보고되고 있다. Co^{2+} 에 선택적으로 색변화를 보이는 triazole-carboxyl AgNP가 보고되었다[12]. Ru계열의 유기염료와 혼합한 TiO_2 를 박막형태로 만들어서 수은을 포함한 다른 중금속에 노출시켰을 때, 수은만을 선택적으로 감광하는 것이 보고되기도 하였다[13].

중금속을 검지하는 기능성 물질은 구조가 단순하고 제조가 용이하다는 장점이 있다. 그러나 특정 유해화학물질을 검지하기 위해서는 선택성을 부여하기 위하여 직접 기능성 물질을 디자인해야 하는 어려움이 있다. 또한 상당부분이 DNA, 단백질의 조작을 통하여 금속나노입자 주변에 코팅하는 방식을 취하고 있다. 즉 단백질간의 결

합이나 DNA의 결합으로 발생된 금속나노입자간의 응집으로 색상변화를 유도하는 것이다. Kimura 교수팀은 $H_2PO_4^-$ 를 검지할 수 있는 thiol 기반 AuNP 환경색센서를 개발하였다[14]. Phenylurea로 변형시킨 AuNP는 음이온계 물질에 대한 선택성을 지니게 되며, $H_2SO_4^-$, CH_3COO^- 등도 검지하지만 상대적 우위의 선택성을 지니는 것으로 평가되었다. Hexanethiolate로 코팅할 경우는 선택성이 없다는 것도 보고하였다. 우유에 들어 있을 수 있는 멜라민을 검지할 수 있는 유기물 색색서는, 멜라민과 cyauric acid와 수소결합을 하여 색변화를 발생시킨다[15]. Aromatic isomer를 검지할 수 있는 AgNP 색센서의 경우, cyclodextrin(CD)으로 변형시킨 AgNP를 이용한다[16]. 페놀, 하이드로퀴논, 레소시놀 등의 검지 결과를 보인다. 특히 ortho-, meta-, para- 형태의 이성질체 혼합물도 CD와의 엉김 형태가 달라져서 색상이 변화가 틀려진다는 것을 보고하였다. 즉, 단순히 aromatic 화합물질을 검지하는 것에서 넘어서 이성질체까지 육안 관찰로 구분이 가능하다.

3-2. 유기염료 활용 기술

유기염료를 이용한 중금속 검지용 환경색센서도 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 순서로 논문 보고가 많았다. 수은의 경우는 다양한 유기화합물을 합성하여 선택성을 부여하고 형광분석으로도 가능토록 한 색센서들이 보고되고 있다. Rhodamine 기반의 유도체를 합성하여 Hg^{2+} 에 선택성을 부여할 수 있다[17]. 해당 색센서는 Hg^{2+} 을 검지하면 핑크색으로 변하며, 형광분석시에도 색이 뚜렷하게 나타나는 특징이 있다. 또한 EDTA를 공급하면 원래 상태로 회귀하여 가역적 색센서로 활용 가능하다. Terpyridine 유도체의 경우도 Hg^{2+} 에 대한 선택성이 우수한 염료로 활용된다. Hg^{2+} 의 경우는 핑크색으로, Fe^{2+} 의 경우는 노란색으로 변하는 결과를 나타냈다. Tetrathienyl-substituted boron-dipyrin을 이용하면 Cu^{2+} , Hg^{2+} 에 대한 선택성을 보인다는 보고도 있다[18]. Diaminonaphthalimide는 Cu^{2+} 를 육안으로 색변화를 관찰할 뿐만 아니라 형광분석으로 가능한 색센서로 사용할 수 있다. 해당 물질은 pH에 의해서도 색변화 관찰되며, Cu^{2+} 의 고정으로 노랑색에서 빨강색으로 변한다. 또한 형광분석 시에는 초록색에서 검은색으로 변하는 특징을 보인다. EDTA를 혼합하면 원래대로 회귀하여 반복사용이 가능하다는 장점이 있다[19]. 또한 merocyanine을 이용하여 Cu^{2+} 를 선택적으로 결합하여, 붉은색에서 파랑색으로 색변화를 일으키는 보고도 있다[20].

Allylic 산화기작을 이용한 귀금속(Pd^{2+} , Pt^{2+}) 이온에 대한 색변화를 보이는 물질을 개발하였다[21]. 이는 귀금속이 촉매반응을 일으켜 색변화를 보이는 것으로 실제 해당 금속이온이 결합하는 것이 아닌 촉매반응에 의한 색변화를 관찰하는 기법이다. 따라서 직접 결합은 없지만 귀금속과 같이 상온에서 촉매 반응을 일으키는 물질에 대한 색센서도 가능함을 보인 사례라고 할 수 있다. 중금속 이외에 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 에 반응하여 육안관찰이 가능한 색센서도 있다. Bis(spiropyran) podand를 이용하면 Ca^{2+} 에 선택적으로 결합하는 환경색센서를 구성할 수 있다[22]. 해당 물질은 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 에도 반응을 하지만, 1가 이온 Li^+ , Na^+ , K^+ 등에는 반응하지 않아서 2가 금속이온 검출용으로만 사용가능하다[23]. 이와는 반대로 1가 양이온에만 선택성을 보이는 염료도 개발가능하다. 방향족 고리를 지닌 crown ether는 Na^+ , K^+ 을 crown ether 내부에 complex 결합을 유도하여 빨강색에서 노랑색으로 변하게 만들어 육안관찰을 가능케 하고 있다.

중금속 이외에 화학물질을 검지하는 환경색센서 응용분야도 일부 보고되고 있다. 1-Zn라는 복합체는 ATP 검지용 바이오 색센서로 사용된다. 그러나 해당 물질을 음이온계 검지용으로 적용하여 $H_2PO_4^-$ 를 선택적으로 검지하는 것을 보였다. 즉, 7족의 F^- , Cl^- , Br^- 에 대한 선택성이 없으며, CH_3COO^- 에 대해서도 반응하지 않고 오로지 $H_2PO_4^-$ 에 대한 선택성을 보였다[24]. Nitrophenyl 유도체는 F^- 에 선택성을 보인다. 해당 유도체는 3개의 아민그룹이 있으며 그중 2개의 아민과 벤젠의 이중결합을 이용하여 대상물질을 붙잡는 것으로 생각되고 있다. Indanedione 유도체도 음이온계 검출용 색센서로 사용된다[25].

4. 환경색센서 기술의 전망

4-1. 환경색센서 기술의 현재

국내외 환경색센서에 관한 논문 분석 결과, 국내 관련 분야 연구자 폭이 좁으며 응용분야도 제한적이었다. 국내는 한양대의 김종만 교수팀이 가장 선구적으로 다양한 응용 색센서를 개발하고 있지만, 유기염료 및 금속 나노입자를 이용한 색센서에 대한 보고가 적은 것이 사실이다. 보고된 결과들도 신약개발이나 약물전달용으로 나노입자를 개발하고 색변화를 관찰하려는 의학분야가 상당부분이었다. 즉 부가가치가 보다 높은 쪽을 선호하다보니 환경으로 응용가능한 색센서의 개발이 늦어지고 있다. 중금속에 대한 환경색센서는 이미 많이 보고되고 있으므로, VOC, 액상 음이온계, 유해화학물질 등에 대한 검출 가능성이 있는 환경색센서의 개발이 시급한 실정이다.

색센서용 원천기술인 염료나 금속나노입자의 코팅 기술이 어느정도 케도에 오른다면 반드시 실용화를 위한 어레이 기술이 따라가야 한다. 해당 분야는 Suslick 교수가 가장 앞선 것으로 파악된다[26]. Fig. 4와 같이 다중패터닝을 통하여 DNA 칩형태로 다중 어레이를 구성하여, VOC, 음이온, 중금속 등 다양한 물질을 동시에 분석 가능토록 만들었다. 상용화를 위해서는 반드시 사용자의 편리성이 보장되어야 하며, 분석시 복합분석이 가능하게 만들면 더 높은 수익성을 보장할 수 있을 것으로 기대된다.

4-2. 환경색센서 제품 형태

가장 기본적인 환경색센서는 리트머스, pH 페이퍼라고 할 수 있다[27]. 가장 기본적인 대상물질에 대한 산도측정 방법론으로, 수용성 염료가 혼합된 종이를 사용한다. pH 4.6보다 낮은 경우는 빨강색, 8.4 이상에서는 파랑색을 지니고 있다. 색변화도 즉각적으로 나타나서 현장에서 대상 오염물질에 대한 시각적 확인이 가능하다는 장점

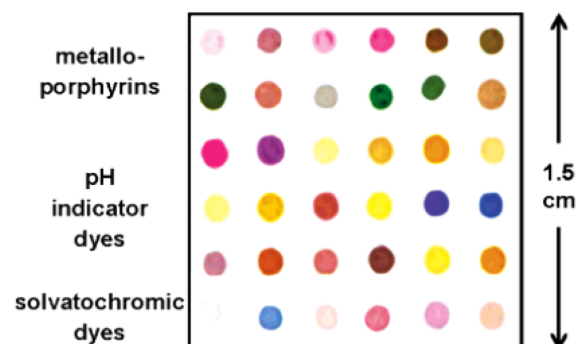


Fig. 4. Colorimetric array for detection of VOCs[26].

이 있다. 또한 가격도 \$10 이하로 저렴하다. 시제품으로 나와 있는 제품은 단순히 용액의 산도만을 측정하거나 용액내 다양한 환경오염 물질을 검지할 수 있는 제품군으로 나뉜다. 전자의 예로는 pH-Fix, Pehanon, pH indicator paper 등이 있으며, 후자는 Qantofix 제품이 있다. Qantofix는 Al^{3+} , NH_3 , As^{3+} , Ca^{2+} , Cl^- , Co^{2+} , Cu^{2+} , EDTA , Fe^{2+} , Ni^{2+} 등 다양한 중금속 및 유기오염물질을 검출할 수 있는 환경색센서라고 할 수 있다.

튜브형태 색센서는 양쪽인 밀봉된 튜브로 되어 있으며, 내부에는 기능성 물질로 코팅된 고체 구형분말이 들어 있다. 주로 기상 오염 물질을 정성 분석하는 데 사용되며, 양쪽의 유리관을 개봉하여 공기를 빨아들여서 색의 변화를 관찰하게 된다. 보통 2분 이내의 색변화를 나타낸다. 가격은 \$35 정도로 페이퍼 형태보다는 비싸지만, 기상 분석이 가능하다는 장점이 있다. 분석 물질로는 CO_2 , HCHO , SO_x , H_2S , CO , HCN 등 상당히 다양한 환경오염물질을 분석할 수 있다. 해당 제품은 Macherey-Nagel, RAE Systems에서 주로 제작하고 있다. 적용범위는 0.1~1,000 ppmv까지 다양하며, 물질의 종류도 수십 종에 이른다. 적용온도는 주로 0~40 °C 정도로 일반적인 상온분석이 가능하다는 장점이 있다.

페이퍼 형태나 튜브형태는 시각적인 정보로 확인하여 편의성이 있지만 야간 분석시에는 어려울 수 있다. 이를 해결하기 위하여 칩이나 장치형태로 개발된 휴대용 환경색센서 기기가 시판되고 있다. Dräger Safety사의 제품으로 Chip Measurement System라는 제품명으로 판매하고 있다. 현장에서 유해물질을 측정할 수 있는 가장 정밀하고 신뢰성있는 휴대형 가스 광학 칩 분석기로 소개하고 있다. 시약이 충전된 측정칩은 10개씩 구성되어 있으며, 55여 종류의 환경오염물질 측정이 가능하다. 아세트산, 아세톤, 암모니아, 벤젠, CO_2 , CO , 에탄올, 염산, MTBE 등 다양한 유기용매의 가스상을 분석 가능하며, ppm 수준으로 분석한다. 분석조건은 튜브형태와 유사하게 상온 분석이 가능하다. 해당 제품은 튜브형 환경색센서를 조금 더 편리하게 만들었다는 것에 그치고 있다.

다양한 형태의 색센서가 등장하고 있지만, 가장 이상적인 환경색센서는 BeeWell Company에서 제작한 Heavy Metal Screen이라는 개인 휴대용 색센서라고 할 수 있다. 해당 제품은 dithizone이라는 물질을 기능성 물질로 사용하고 있으며, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 등을 검지 대상으로 하고 있다. Dithizone은 diphenylthiocarbazone으로 1925년 Helmut Fischer에 의해 개발되었으며, 그 이후 다양한 연구 그룹에 의해 여러 중금속 검지 시약으로 사용되어 왔다[27]. 특이하게도 해당 물질은 특정 중금속과 결합하면 색깔이 명확하게 변하여, 특정 중금속의 존재 여부를 명확히 구분 가능하다는 장점이 있다. 최소 검지 농도는 ppb까지 가능하다고 설명되고 있다. Zn^{2+} 의 경우는 자주색, Cu^{2+} 는 갈색, Hg^{2+} 는 노란색의 색상 차이를 보여서 명확한 정성분석이 가능하다. 기존 환경색센서는 단 한가지의 대상물질에 대해서만 반응을 나타내어 색센서 Kit를 여러개를 만들어야하는 단점이 있었지만, 해당 제품은 최소 5개의 중금속을 검지할 수 있다는 장점이 있다. 또 다른 업체는 Vitality Plus Australia로서 튜브형태의 테스트 키트를 제조하여 판매하고 있다(Fig. 5). 판매가격은 \$32로, 페이퍼 형태의 Bee Well 제품(\$12)보다 비싼편이다. 그러나 페이퍼 형태의 색센서보다 농도변화에 따른 색상 차이가 나타나서 정량분석과 어느정도의 정성분석이 가능하다는 장점이 있다. 이상의 제품들은 모두 개인 사용자를 대상으로 개발되었다. 즉 가정에서 벽면 페인트로 인한 Pb^{2+} , Zn^{2+} 의 호흡, 카펫

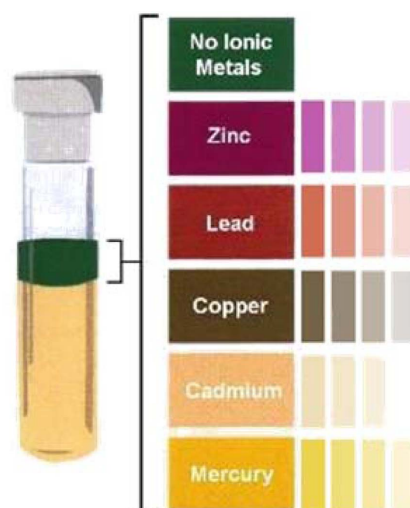


Fig. 5. Tube-type colorimetric sensor for heavy metal ion (Vitality Plus Australia Inc.)

의 먼지에서 발생하는 Cd^{2+} , 치아 치료물질이 아말감에서 발생하는 Hg^{2+} 등 개인활동 중에서 섭취할 수 있는 물질을 대상으로 하고 있다. 앞으로 개발되어야 할 환경색센서는 이상의 시제품과 유사한 형태로 개발되어야 할 것이며, 중금속뿐만 아니라 VOC, POPs 등에 대한 기상 오염물질도 검지 가능한 환경색센서가 개발되어야 한다. 이는 프린터의 잉크 카트리지를 판매하는 사업과 같이 상당한 수요를 발생시킬 것으로 판단되며, 개인사용자뿐만 아니라 수환경관련 업체에서도 현장분석용으로 충분히 사용가능하다.

4.3. 환경색센서의 발전방향

환경색센서는 대상물질의 존재여부를 육안으로 정성분석할 수 있게 해주는 장점이 있다. 그러나 기존 환경색센서는 비가역적인 경우가 대부분이다. 특히 바이오물질 검지용 색센서는 단백질이나 DNA와 결합하여 색변화를 일으키지만 다시 원래대로 회귀하지 못하고 파괴하는 경우가 주를 이룬다. 두 번째 문제점은 한개의 물질만을 선택적으로 검지하고, 다른 용도에 사용하기가 어렵다는 점이다. 즉 양이온계의 중금속을 검출할 수 있는 환경색센서는, 음이온계 적용이 불가능하다. 또한 색센서의 상당부분이 페이퍼나 튜브형태로 구성되어 있어서 복합 분석이 어렵다. 즉 어레이화하는 것이 중요하지만 쉽지가 않은 실정이다. 따라서 다음과 같은 환경색센서가 개발되어야 할 것이다.

첫 번째로는 가역적 환경색센서로의 활용 가능성을 확대해야 한다. 즉 단순히 1회용으로 그치지 말고, 원래 염료물질이나 금속나노입자 형태로 회구할 수 있도록 대상물질에 대한 탈이온화 또는 탈화학적탈화가 가능토록 기능을 부여해야 한다. 최근 보고된 바에 의하면, 수은 검지용 유기염료의 경우 EDTA를 이용하여 가역적인 반응을 유도하였다[17]. 즉, 일단 수은을 감지하여 색변화를 유발한 다음, 보다 강한 킬레이팅제인 EDTA와 수은과의 반응을 유발시켜 염료는 원래상태로 돌아가게 한다. 이러한 과정이 최소 3~4회 이상 반복되고 색변화도 안정적으로 나타날 수 있다면 상업성이 높은 환경색센서로 발굴 가능하다고 판단된다.

중금속을 감지하는 색센서는 음이온계를 감지하기 어렵다. 즉 2가 양이온에 반응하는 경우는 음이온에 반응하지 못한다는 문제점을 지닌다. 그러나 최근 보고된 바에 의하면 일단 중금속에 반응하여 복

합체(complex)를 이루어 색변화를 유발시키고 여기에 다시 CN^- 을 부여하면 Cu^{2+} 가 떨어져 나와 복합체가 아닌 공유결합 또는 수소결합을 이룬다는 결과가 보고되었다[28]. 즉 중금속을 감지할 때는 복합체를 이루고, 음이온을 감지할 때는 공유결합을 유도할 수 있도록 대상 유기염료에 기능성을 부여하는 방식이다. 해당 기술은 서로 상반되는 이온계 오염물질을 동시에 분석 가능하다는 면에서 듀얼 색 센서로 개발될 수 있다.

가역적 반복사용, 듀얼 기능화도 좋지만 이를 넘어서 시제품화하기 위해서는 복합 환경색센서가 개발되어야 한다. 어레이화하여 다양한 물질을 다양한 색변화의 차이로 확인할 수 있도록 하는 방식이다[21]. 추가적으로 필요한 연구분야는 색변화에 대한 감도를 증폭시키는 기술이다. 육안으로 봤을 때는 파랑색과 남색의 구분이 쉽지 않다. 이를 보다 색변화를 뚜렷하게 한다면, 즉 빨강색이면 파랑색으로 변하게 만들 수 있다면 보다 우수한 환경색센서로 거듭날 수 있다. 이를 위하여 중금속 검출에 주로 사용되는 금속나노입자 주변에 유기화합물질 검출에 사용되는 유기염료를 고정시키면 복합적인 색상 변화를 유도할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 대한 연구는 추가적으로 진행되어야 한다.

5. 결 론

기존 환경센서는 장치위주의 기술로서 주로 해외 수입에 의존해 왔다. 따라서 원천기술이 없고 단순히 가공하여 제품화하는 것에 그치고 있다. 반면 환경색센서는 현장분석이 가능하고 휴대가 간편하며 실시간 분석이 가능하다는 장점이 있다. 또한 색센서를 구성하는 금속나노물질과 기능성 유기염료에 대한 원천기술은 해당 물질별로 특화시킬 수 있다. 따라서 물질별로 원천기술만 확보한다면 특화된 환경색센서로 개발할 수 있다. 즉 중금속도 현재는 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 등과 같은 2가 중금속에 대하여 감지 가능한 색센서가 대부분이다. 따라서 복합 다기능성화(가역적, 듀얼 기능, 어레이화) 할 수 있는 물질을 발굴하면 기존 환경색센서 시장에서 우위를 차지할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단(NRF-2010-0007050)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Quang, D. T. and Kim, J. S., "Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Biospecimens," *Chem. Rev.*, **110**, 6280-6302(2010).
- Rock, F., Barsan, N. and Weimar, U., "Electronic Nose: Current Status and Future Trends," *Chem. Rev.*, **108**, 705-725(2008).
- Nath, N. and Chilkoti, A., "Label Free Colorimetric Biosensing Using Nanoparticles," *Journal of Fluorescence*, **14**, 377-390(2004).
- Drechsler, U., Erdogan, B. and Rotello, V. M., "Nanoparticles : Scaffolds for Molecular Recognition," *Chem. Eur. J.*, **10**, 5570-5580(2004).
- Suslick, K. S., "An Optoelectronic Nose : "Seeing" Smells by Means of Colorimetric Sensor Arrays," *MRS Bull.*, 720-726(2004).
- Zhao, W., Brook, M. A. and Li, Y., "Design of Gold Nanoparticle-based Colorimetric Biosensing Assays," *Chem. Bio. Chem.*, **9**, 2363-2371(2008).
- Kim, Y., Johnson, R. C. and Hupp, J. T., "Gold Nanoparticle-Based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions," *Nano Lett.*, **1**, 165-167(2001).
- Alizadeh, A., Khodaei, M. M., Karami, C., Workentin, M. S., Shamsipur, M. and Sadeghi, M., "Rapid and Selective Lead (II) Colorimetric Sensor Based on Azacrown Ether-functionalized Gold Nanoparticles," *Nanotechnology*, **21**, 315503-315512(2010).
- Hung, Y. L., Hsiung, T. M., Chen, Y. Y., Huang, Y. F. and Huang, C. C., "Colorimetric Detection of Heavy Metal Ions Using Label-Free Gold Nanoparticles and Alkanethiols," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16329-16334(2010).
- Lisowski, C. E. and Hutchison, J. E., "Malonamide-Functionalized Gold Nanoparticles for Selective, Colorimetric Sensing of Trivalent Lanthanide Ions," *Anal. Chem.*, **81**, 10246-10253(2009).
- Kalluri, J. R., Arbneshi, T., Afrin, K. S., Neely, A., Candice, P., Varisli, B., Washington, M., McAfee, S., Robinson, B., Banerjee, S., Singh, A. K., Senapati, D. and Ray P. C., "Use of Gold Nanoparticle in a Simple Colorimetric and Ultrasensitive Dynamic Light Scattering Assay : Selective Detection of Arsenic in Groundwater," *Angew Chem*, **48**, 9668-9671(2009).
- Yao, Y., Tian, D. and Li, H., "Cooperative Binding of Bifunctionalized and Click-Synthesized Silver Nanoparticles for colorimetric Co^{2+} Sensing," *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2**, 684-690(2010).
- Palomares, E., Vilar, R. and Durrant, J. R., "Heterogeneous Colorimetric Sensor for Mercuric Salts," *Chem. Commun.*, 362-363(2004).
- Kada, S., Furui, A., Akiyama, Y., Nakahara, Y. and Kimura, K., "Application of Gold Nanoparticles to Spectrophotometric Sensing of Hydrophilic Anions Based on Molecular Recognition by Urea Derivative," *Analytical Sciences*, **25**, 261-266(2009).
- Ai, K., Liu, Y. and Lu, L., "Hydrogen-Bonding Recognition-Induced Color Change of Gold Nanoparticles for Visual Detection of Melamine in Raw Milk and Infant Formula," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9496-9497(2009).
- Chen, X., Parker, S. G., Zou, G., Su, W. and Zhang, Q., " β -Cyclodextrin-Functionalized Silver Nanoparticles for the Naked eye Detection of Aromatic Isomers," *ACS Nano*, **4**, 6387-6394(2010).
- Huang, J., Xu, Y. and Qian, X., "A Rhodamine-Based Hg^{2+} Sensor with High Selectivity and Sensitivity in Aqueous Solution: A NS_2 -Containing Receptor," *J. Org. Chem.*, **74**, 2167-2170 (2009).
- Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Smith, C. E., Aamer, K. A. and Tew, G. N., "A Highly Selective Colorimetric Aqueous Sensor for Mercury," *Chem. Eur. J.*, **14**, 3904-3907(2008).
- Huang, J., Xu, Y. and Qian, X., "A Red-shift Colorimetric and Fluorescent Sensor for Cu^{2+} in Aqueous Solution: Unsymmetrical 4,5-diaminonaphthalimide with N-H Deprotonation Induced by Metal Ions," *Org. Biomol. Chem.*, **7**, 1299-1303(2009).
- Guo, Z. Q., Chen, W. Q. and Duan, X. M., "Highly Selective Visual Detection of Cu(II) Utilizing Intramolecular Hydrogen Bond-Stabilized Merocyanine in Aqueous Buffer Solution," *Org. Lett.*, **12**, 2202-2205(2010).
- Song, F., Garner, A. L. and Koide, K., "A Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Palladium Based on the Allylic Oxidative Insertion Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12354-12355(2007).

22. Yagi, S., Nakamura, S., Watanabe, D. and Nakazumi, H., "Colorimetric Sensing of Metal Ions by Bis(spiropyran) Podands: Towards Naked-eye Detection of Alkaline Earth Metal Ions," *Dyes and Pigments*, **80**, 98-105(2009).
23. Gunnlaugsson, T. and Leonard, J. P., "Synthesis and Evaluation of Colorimetric Chemosensors for Monitoring Sodium and Potassium Ions in the Intracellular Concentration Range," *J. Chem. Soc., Perkin trans. 2*, 1980-1985(2002).
24. Jose, D. A., Mishra, S., Ghosh, A., Shrivastav, A., Mishra, S. K. and Das, A., "Colorimetric Sensor for ATP in Aqueous Solution," *Org. Lett.*, **9**, 1979-1982(2007).
25. Qu, Y., Hua, J. and Tian, H., "Colorimetric and Ratiometric Red Fluorescent Chemosensor for Fluoride Ion Based on Diketopyrrolopyrrole," *Org. Lett.*, **12**, 3320-3323(2010).
26. Janzen, M. C., Ponder, J. B., Bailey, D. P., Ingison, C. K. and Suslick, K. S., "Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds," *Anal. Chem.*, **78**, 3591-3600(2006).
27. Fox, S. L., Daum, K. A., Miller, C. J. and Cortez, M. M., "Emergency First Responders' Experience With Colorimetric Detection Methods," Idaho National Laboratory, Oct. 2007.
28. Xu, Z., Pan, J., Spring, D. R., Cui, J. and Yoon, J., "Ratiometric Fluorescent and Colorimetric Sensors for Cu^{2+} Based on 4,5-Disubstituted-1,8-Naphthalimide and Sensing Cyanide Via Cu^{2+} Displacement Approach," *Tetrahedron*, **66**, 1678-1683(2010).
29. Yoon, J., Jung, Y. S. and Kim, J. M., "A Combinatorial Approach for Colorimetric Differentiation of Organic Solvents Based on Conjugated Polymer-Embedded Electrospun Fibers," *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 209-214(2009).