

나노플라스틱 분석법 개발과 전지구적 분포  
기획연구

A Planning study on the method development of  
nanoplastics and its global distribution



2020. 2. 29.

한 국 해 양 과 학 기 술 원  
부 설 극 지 연 구 소

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “나노플라스틱 분석법 개발과 전지구적 분포 기획연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2020. 2. 29.



연구책임자 : 강 정 호  
참여연구원 : 황 희 진  
“ : 김 기 태  
“ : 김 봄 이

보고서 초록

과제관리번호	PE19260	해당단계 연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31	단계 구분	1단계 / 1단계
연구사업명	중 사업명	연구소 정책지원사업			
	세부사업명				
연구과제명	중 과제명	나노플라스틱 분석법 개발과 전지구적 분포 기획연구			
	세부(단위)과제명				
연구책임자	강 정 호	해당단계 참여연구원수	총 : 4명 내부 : 3명 외부 : 1명	해당단계 연구비	정부: 5,000 천원 기업: 천원 계: 5,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극지연구소		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
					76
<p>■연구 필요성</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 미세플라스틱은 환경에 잔류하여 해양 생태계와 인간의 건강에 잠재적 위협 요소로써, 해류나 대기 등을 통해 극지역으로 유입되고 있으나, 과학적 연구가 부족하여 현황 및 극지역 환경에 미치는 영향을 파악하기 어려움.</li> <li>• 남극의 과학기지, 북극의 마을 등 과학 활동과 경제활동의 증가로 인하여 미세플라스틱의 증가가 예상되므로 이에 대한 정확한 오염도 평가와 환경 중 거동에 대한 연구, 과학적 저감 노력이 필요함.</li> <li>• 기존 미세플라스틱 연구의 취약점을 개선하고, 미래에 다가올 나노플라스틱 오염 이슈를 선도할 수 있는 학문적, 기술적 발판을 마련해야함.</li> </ul> <p>■연구 목적</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 극지 다매체 환경에 적합한 미세플라스틱 모니터링 기반 기술을 검토하여 나노플라스틱 분석법 개발과 극지 환경에서 활용하기 위한 연구 기획</li> </ul> <p>■주요 연구내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 기존 미세플라스틱의 분석법 검토 및 개선 <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 시료 특성에 따른 미세플라스틱의 분석법 검토</li> <li>◦ 극지연구에 최적화된 미세플라스틱 분석법 개선</li> <li>◦ 담수, 대기 시료의 분석법 검증</li> </ul> </li> <li>• 나노플라스틱 분석법 개발 동향 및 기술 파악 <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 환경 중 나노플라스틱 연구 동향 파악</li> <li>◦ 극지 환경에서 나노플라스틱 연구 동향 파악</li> </ul> </li> <li>• 북극 다산과학기지 현장조사 <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 미세플라스틱 및 나노플라스틱 분석법 개발을 위한 담수 및 대기 시료 채취</li> </ul> </li> </ul>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	나노플라스틱, 미세플라스틱, 분석법, 전지구적 분포, 극지환경			
	영 어	Nanoplastics, Microplastics, Sampling method, Detection method, Global distribution, Polar Environment			

# 요 약 문

## I. 제 목

- 나노플라스틱 분석법 개발과 전지구적 분포 기획연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 극지 다매체 환경에 적합한 미세플라스틱 모니터링 기반 기술을 검토하여 나노플라스틱 분석법 개발과 극지 환경에서 활용하기 위한 연구 기획
- 미세플라스틱은 환경에 잔류하여 해양 생태계와 인간의 건강에 잠재적 위협 요소로써, 해류나 대기 등을 통해 극지역으로 유입되고 있으나, 과학적 연구가 부족하여 현황 및 극지역 환경에 미치는 영향을 파악하기 어려움.
- 남극의 과학기지, 북극의 마을 등 과학 활동과 경제활동의 증가로 인하여 미세플라스틱의 증가가 예상되므로 이에 대한 정확한 오염도 평가와 환경 중 거동에 대한 연구, 과학적 저감 노력이 필요함.
- 기존 미세플라스틱 연구의 취약점을 개선하고, 미래에 다가올 나노플라스틱 오염 이슈를 선도할 수 있는 학문적, 기술적 발판을 마련해야함.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 기존 미세플라스틱의 분석법 검토 및 개선
- 나노플라스틱 분석법 개발 동향 및 기술 파악
- 북극 다산과학기지 현장조사

## IV. 연구개발결과

- 기존 미세플라스틱의 분석법 검토 및 개선
  - 시료 특성에 따른 미세플라스틱의 분석법 검토
  - 극지연구에 최적화된 미세플라스틱 분석법 개선
  - 담수, 대기 시료의 분석법 검증
- 나노플라스틱 분석법 개발 동향 및 기술 파악
  - 환경 중 나노플라스틱 연구 동향 파악
  - 극지 환경에서 나노플라스틱 연구 동향 파악
- 북극 다산과학기지 현장조사
  - 미세플라스틱 및 나노플라스틱 분석법 개발을 위한 담수 및 대기 시료 채취

## V. 연구개발결과의 활용계획

- 극지 미세플라스틱 연구를 위한 국내외 공동연구 추진
- 극지 환경에서 미세플라스틱/나노플라스틱의 전지구적 분포 연구에 활용

# 목 차

## 제 1 장 서론

### 1-1. 연구개발 목적 및 필요성

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 2-1. 국내 현황

### 2-2. 국외 현황

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 3-1. 미세플라스틱과 나노플라스틱

### 3-2. 미세플라스틱 시료 채취법

### 3-3. 미세플라스틱 시료 전처리법

### 3-4. 미세플라스틱 분석법

### 3-5. 나노플라스틱 분석법 개발 동향

### 3-6. 북극 다산과학기지 현장 활동

### 3-7. Plastic at the Pole Action Group (PLASTIC-AC)

### 3-8. 미세플라스틱 세미나 개최 및 국내 전문가 활용

## 제 4장 연구개발결과의 활용계획

### 4-1. 향후 연구방향

### 4-2 국내외 공동연구 추진 계획

### 4-3. 연구개발 사업 개요

### 4-4 총 연구기간 로드맵

### 4-5 인프라 활용 로드맵

## 제 5 장 참고문헌

# 제 1 장 서론

## 1-1절. 연구개발 목적 및 필요성

미세플라스틱(Microplastics, MPs)은 환경 중에 존재하는 크기 5 mm 이하의 합성 고분자 화합물이다. 화장품 등에 사용하기 위해 처음부터 제조된 플라스틱을 1차 미세플라스틱(Primary microplastics)이라고 하고, 기존 제품이 환경 중에서 풍화되거나 조각나 미세화된 것을 2차 미세플라스틱(Secondary microplastics)이라고 한다. 영국 Plymouth 대학의 리차드 톰슨(Richard Thompson) 연구팀이 2004년 Science에 해양 환경에서 현미경으로 식별할 수 있는 크기의 플라스틱이 증가하고 있다는 논문을 발표하면서 환경 중 미세플라스틱 오염의 심각성이 높아졌다(Thomson et al., Science, 2004). 미세플라스틱이 잔류성유기오염물질과 같이 인류가 유발한 새로운 환경오염물질 중 하나로 인식되기 시작하였다. 2010년 이후에는 미세플라스틱의 환경오염이 국제적인 환경 이슈로 급부상하고 있다. 미세플라스틱 관련 연구는 해양 환경을 중심으로 분석의 기술적 한계로 인하여 50  $\mu\text{m}$  이상 크기의 미세플라스틱을 주로 연구하고 있다.

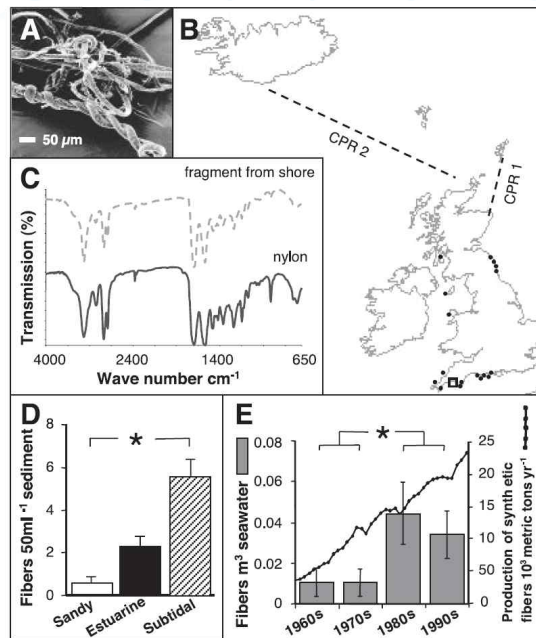


그림 1. (A) 해양퇴적물에서 발견된 미세플라스틱의 현미경 사진. (B) 해양 시료 채취 지점. (C) 나일론과 일치하는 FT-IR 스펙트럼. (D) 미세플라스틱이 조하대에서 하구, 모래해변 보다 더 많이 발견됨. (E) Continuous Plankton Recorder (CPR) 시료에서 1980-90년대가 1960-70년대 보다 더 많은 미세플라스틱이 검출됨. (Thomson et al., Lost at Sea: Where is All the Plastic?, Science, 2004)

미국 캘리포니아 주립 산타바바라 대학의 로랜드 게어(Roland Geyer) 교수팀은 Science Advances에 게재한 논문에서 “1950년부터 2015년까지 66년 동안 세계에서 생산된 플라스틱은 83억톤으로 이 가운데 63억톤이 플라스틱 폐기물이 됐다. 이 중 9%가 재활용되고, 12%가 소각되고, 79%가 매립되거나 자연에 버려졌다”고 했다. 수지와 섬유의 연간 생산량은 1950년 200만톤에서, 2015년에는 3억8000만톤으로 늘어났다. 66년 동안 생산된 플라스틱의 절반이 최근 13년 동안 생산될 정도로 플라스틱의 생산량은 급증하고 있다. 지금 추세가 계속되면 2050년에는 120억톤의 플라스틱 폐기물이 매립되거나 자연에 축적될 것으로 추정했다.

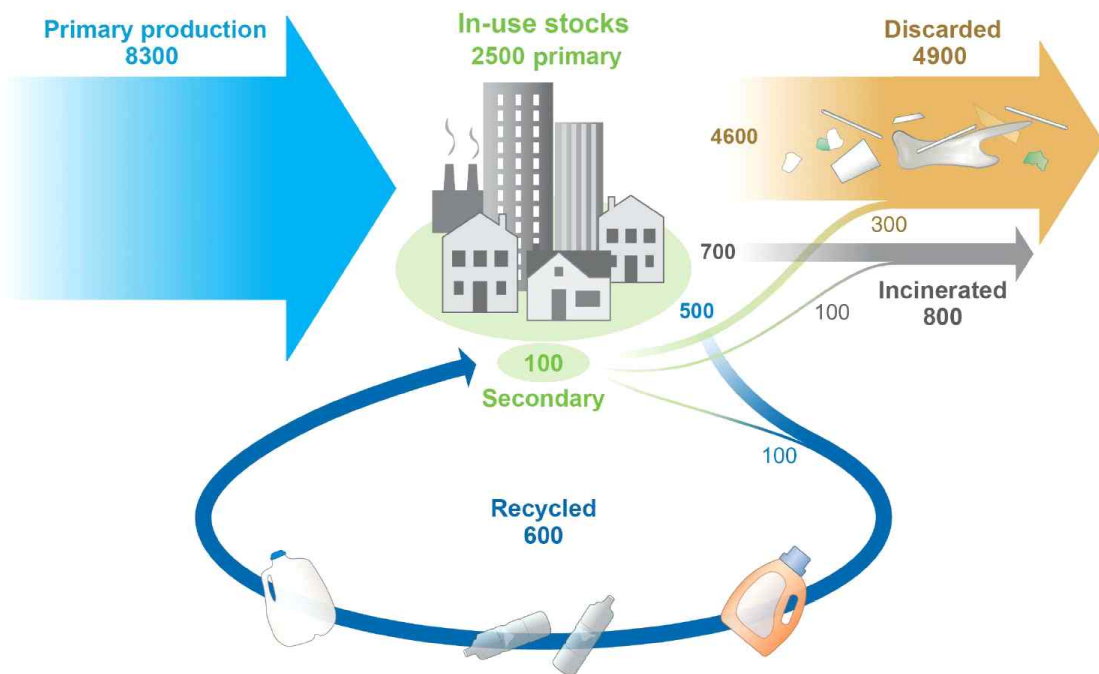


그림 2. Global production, use, and fate of polymer resins, synthetic fibers, and additives (1950 to 2015; in million metric tons), (Geyer et al., Science Advances, 2017)

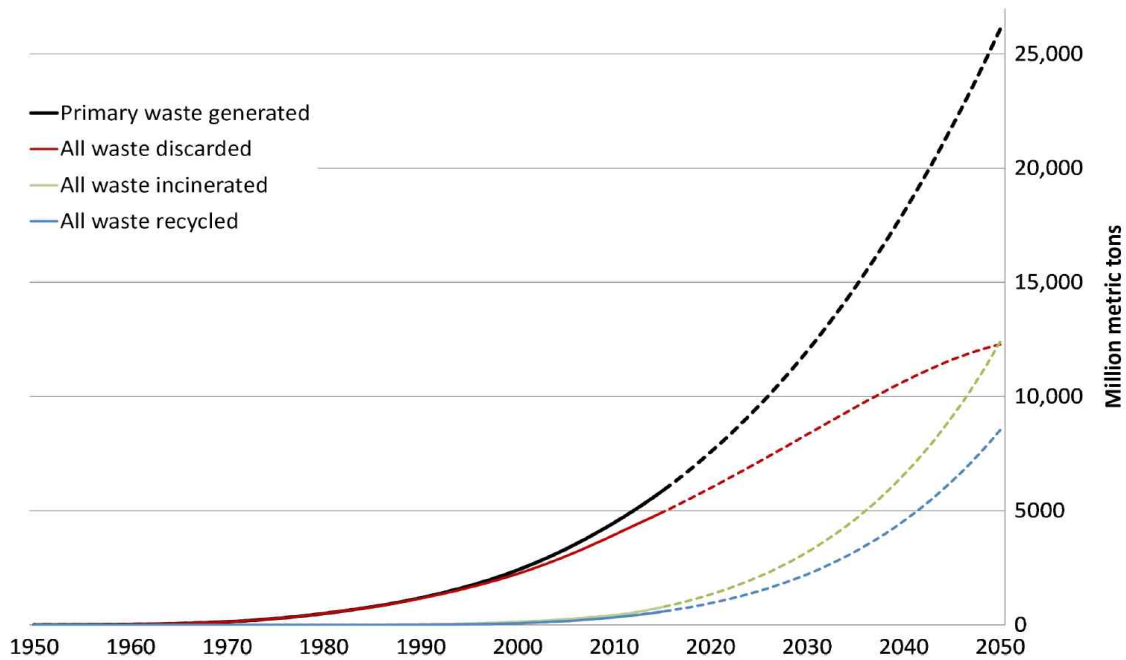


그림 3. Cumulative plastic waste generation and disposal (in million metric tons), Solid lines show historical data from 1950 to 2015. (Geyer et al., Science Advances, 2017)

매년 8백만 톤의 플라스틱 폐기물이 육지에서 바다로 유입된다(Jambeck et al., Science, 2015). 2010년을 기준으로 전세계 플라스틱 생산량은 270,000,000(2억7000만)톤이고, 전세계 플라스틱 쓰레기는 275,000,000(2억7500만)톤이 발생한다. \*2016년에는 3억4000만톤의 플라스틱이 생산되었다. 매년 8,000,000(800만)톤의 플라스틱 쓰레기가 강을 포함하여 여러 경로를 거쳐 바다로 유입된다. 전세계 플라스틱 생산량의 3%이다. 해양과학기술원 남해연구소 심원준 책임연구원은 "2012년 기준으로 연간 9만1195톤의 해양쓰레기가 새로 발생하고 그 중 플라스틱은 7만7880톤(85%)이다"라고 했다. 플라스틱 폐기물은 미세플라스틱으로 분해되어 담수와 해양환경을 오염시킨다. 미세플라스틱은 먹이사슬을 통해 최종 사람에게까지 노출된다. 육상에서 발생한 미세플라스틱은 강과 여러 경로를 통해 해양으로 유입되고 해류를 따라 그리고 대기를 통해서도 극지방까지 이동하는 전주기 경로를 가진다. 그래서 초창기 미세플라스틱 연구는 주로 해양환경을 대상으로 하였다. 최근 미세플라스틱이 담수, 음용수, 극지방 해수와 해빙 등에서의 검출 사례가 보고되고 있지만, 해양환경을 제외한 미세플라스틱의 검출 및 거동연구는 매우 제한적이다. 기존에는 미세플라스틱을 단일매체를 대상으로 거동연구를 진행하여 왔으나, 미세플라스틱은 전주기를 통해 다양한 매체를 거치며 이동하기 때문에 복합매체를 대상으로 지속적인 거동의 변화를 관찰하는 연구 접근법이 필요하다.

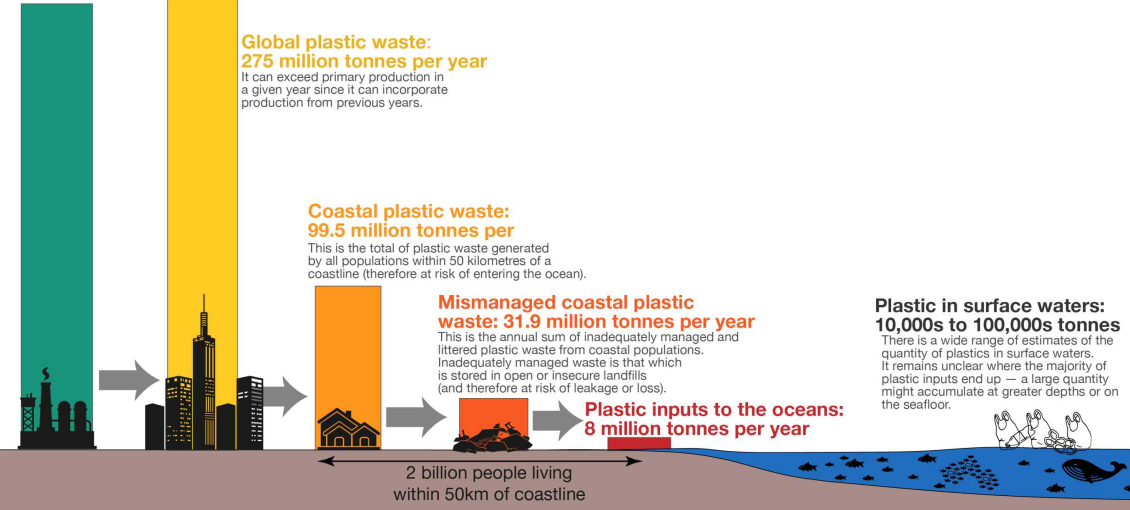


# The pathway by which plastic enters the world's oceans

Our World  
in Data

Estimates of global plastics entering the oceans from land-based sources in 2010 based on the pathway from primary production through to marine plastic inputs.

**Global primary plastic production:**  
270 million tonnes per year



Source: based on Jambeck et al. (2015) and Eriksen et al. (2014). Icon graphics from Noun Project.

Data is based on global estimates from Jambeck et al. (2015) based on plastic waste generation rates, coastal population sizes, and waste management practices by country.

This is a visualization from OurWorldInData.org, where you will find data and research on how the world is changing.

Licensed under CC-BY-SA by the authors.

그림 4. How much plastic enters the world's oceans? The pathway by which plastic enters the world's oceans ([www.ourworldindata.org/plastic-pollution](http://www.ourworldindata.org/plastic-pollution))

(극지 미세플라스틱 연구의 필요성) 미세플라스틱은 육상 및 해양환경을 오염시킬 뿐만 아니라 북극과 남극의 극지환경에서 발견되는, 즉 인간이 활동하는 모든 환경을 오염시키는 전지구적 오염물질이 되었다. 플라스틱의 사용량은 증가하고 있기 때문에 미세플라스틱의 오염도 역시 증가하는 추세가 될 것이다. Arctic Monitoring and Assessment Program(AMAP) Assessment 2016 보고서에서 해양 플라스틱과 미세플라스틱을 북극의 신중오염물질로 규정하였다. 미세플라스틱의 생성, 발생지, 플라스틱의 사용과 경향, 변형 과정, 및 모델 연구가 진행되고 있다. 담수, 해수, 해양 퇴적물, 해양 생물 및 해빙의 미세플라스틱 연구 결과와 북극 해양생물에 의한 미세플라스틱의 섭취, 해안 지역의 미세플라스틱 및 환경 중 공간적 분포 및 시간적 분포의 변화에 관한 연구를 통하여 향후 연구 방향을 제시하고 있다. 대기 및 토양과 관련된 미세플라스틱 연구 결과는 발표되지 않았다.

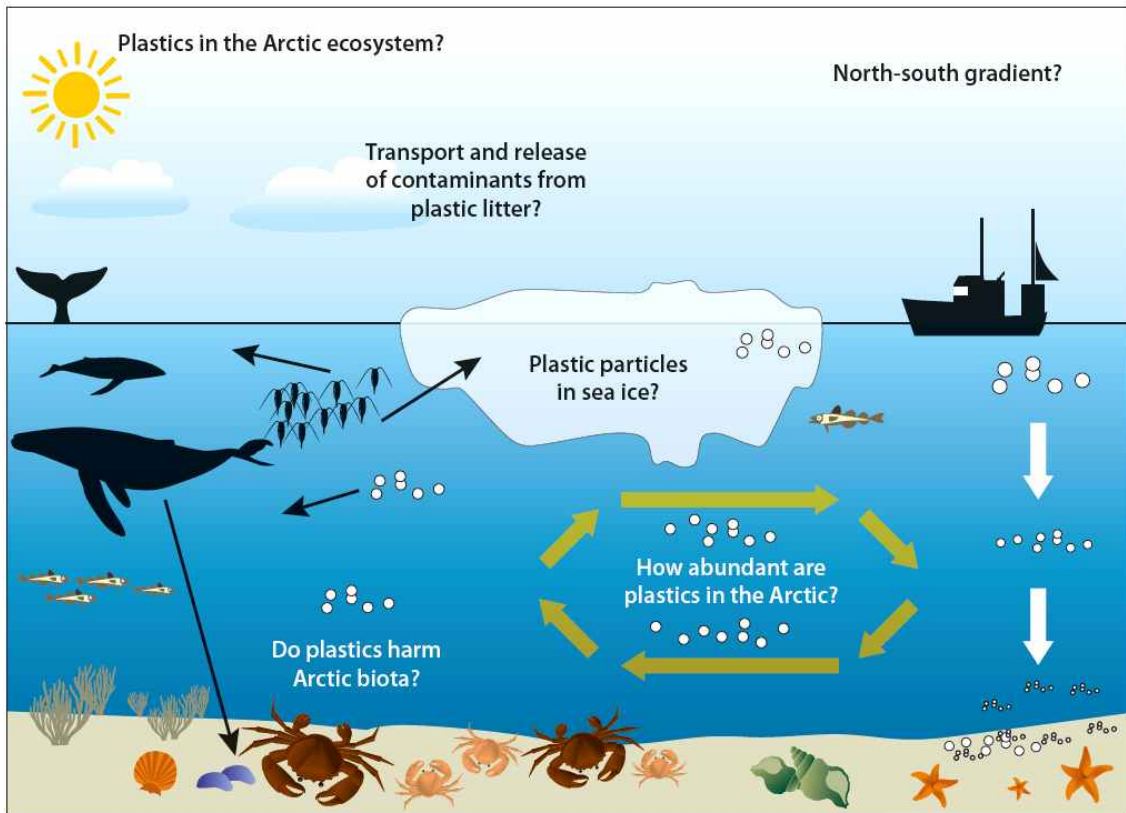


그림 5. Examples of Knowledge gaps on the impacts of plastic litters in the Arctic (AMAP Assessment 2016: Chemicals in Arctic)

**(나노플라스틱 연구의 필요성)** 미세플라스틱은 환경 중에서 더욱더 작은 플라스틱으로 분해된다. 일반적으로  $1\ \mu\text{m}$  이하 크기의 미세플라스틱을 초미세플라스틱 또는 나노플라스틱(Nanoplastics, NPs)이라고 한다. 미세플라스틱의 생물 독성은 주로  $1\ \mu\text{m}$  이하의 나노플라스틱에서만 나타난다고 알려져 있다.  $100\ \text{nm}$  이하의 나노플라스틱은 세포막이나 장기를 통해 이동할 수 있다. 따라서 기존 연구 대상보다 더 작은 크기인 나노플라스틱의 연구가 더욱 중요해질 것으로 판단된다. 현재는  $100\ \mu\text{m}$  이상인 미세플라스틱 연구가 대부분이기 때문에 본 기획연구에서는 미세플라스틱 뿐만 아니라 더 작은 나노플라스틱 연구를 시도하는 도전적인 연구목표를 설정하고자 한다. 다만 나노플라스틱의 분석은 아직 신뢰성 있는 표준화된 분석법이 확립되어 있지 않다.

본 기획연구는 미세플라스틱과 나노플라스틱의 생성, 변화, 소멸과정 및 전지구적인 분포를 규명하려는 목표를 가지고 있다. 수권과 빙권 연구에 특화된 KIST와 KOPRI가 협력연구를 통하여 극지환경에서 기존 미세플라스틱 연구와 차별화되고 도전적인 나노플라스틱 연구로 기획연구의 범위를 집중하였다. 본 기획연구를 통해 극지

환경의 미세플라스틱 오염 이슈를 뛰어넘고 앞으로 미래에 다가올 극지환경의 나노플라스틱 오염 이슈까지 대응할 수 있는 학문적, 기술적 발판을 마련할 것으로 기대한다. 또한 다부처 연구사업 기획 및 관리, 저감을 위한 정책방향을 제시할 것으로 기대한다. 따라서 본 연구를 통해 미세플라스틱과 나노플라스틱의 분석법을 제안하고, 극지환경 미세플라스틱 연구의 새로운 이정표를 제시할 것으로 기대한다.



## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 2-1절. 국내 현황

해양수산부는 2019년 5월 30일에 국민의 우려가 큰 해양 플라스틱 문제 해결을 위한 해양 플라스틱 저감 종합대책을 심의·확정하였다. 4대분야 12개 추진과제를 통해 해양플라스틱을 2018년 대비 2030년까지 50% 저감하는 것을 목표로 하고 있다. 관리기반 강화 분야에는 미세플라스틱 분포 및 위해성 조사를 위해 연안 미세플라스틱 분포 현황을 정기적으로 조사하고 범정부 차원에서 인체 위해성에 대한 연구를 추진할 계획이다.

한국연구재단은 2019년 해양극기초원천기술개발사업 신규과제 공고에서 '해양 미세플라스틱의 오염 및 거동 기작 규명을 위한 통합기반 구축 연구'를 공고하였으며 이를 한국해양연구원-KIST-인천대학교 공동연구팀이 수행하고 있다. 이 과제의 초기 기술개요서 작성에는 극지연구소 연구팀이 참여하여 극지 분야의 주요 연구 내용을 구체화하였다. 연구 최종목표는 미세플라스틱의 지구적 규모의 거동 기작 규명으로 담수, 대양, 극지 환경 내 (초)미세플라스틱 분석 및 모니터링 기술을 개발하고, 미세플라스틱 발생원/유입원 및 담수, 대양, 극지 환경으로 유입 경로를 규명하고, 미세플라스틱의 오염평가 및 거동 규명을 하고자 한다. 특히 극지 인간활동에 의한 미세플라스틱의 발생원 규명, 극지 환경내 미세플라스틱의 풍화응집 기작 연구, 극지생물의 미세플라스틱 잔류 평가는 극지연구소가 앞으로 맡아서 해야 할 중요한 연구 분야이다.

2019년 제6회 과학기술관계장관회의에서 미세플라스틱 문제에 선제적으로 대응하기 위해 2021년부터 다부처 연구개발 사업인 '과학기술기반 미세플라스틱 문제대응 추진 전략' 안을 발표했다. 미세플라스틱은 육상, 해양 등 자연환경 외에도 식품, 농업, 산업 분야에서도 이슈가 되고 있어 미세플라스틱으로 인한 환경문제 해결을 위해서는 범부처 연계 협력을 통한 미세플라스틱 전주기적 통합관리가 필요하다. 단기적으로 플라스틱 폐기물발생을 줄일 수 있는 제도를 마련하고 국민 인식을 높이기 위한 홍보를 강화하기로 했다. 미세플라스틱 정보를 공유할 수 있는 국제협력을 활성화하고 미세플라스틱 측정과 분석기술을 확립하고 미세플라스틱 오염실태조사를 하기로 했다. 또한 미세플라스틱의 인체·생태 위해성 연구도 추진하기로 했다. 중

장기 전략에는 플라스틱 대체 물질 및 소재를 개발하고, 미세플라스틱의 노출을 막기 위한 처리기술을 개발하고, 모니터링을 확대하기로 했다. 미세플라스틱 전주기 관리시스템과 안전관리 방안을 마련하는 내용도 포함됐다. 예비타당성조사 공동기획을 거쳐 2021년부터 다부처 R&D 사업을 추진할 예정이다.

추진 전략		중점 과제	
		< R&D >	< 사회정책 >
단기	플라스틱 폐기물의 효과적 관리	① 재활용 촉진 및 (미세)플라스틱 대체 기반기술 개발	① 플라스틱 폐기물 발생 저감 및 수거재활용 확대를 위한 제도 강화 ② 국민 인식 제고 및 참여 촉진을 위한 교육 및 홍보
	미세플라스틱 정보 생산 및 축적	① 미세플라스틱 측정·분석기술 확립 및 실태 조사 ② 미세플라스틱 인체 및 생태 위해성 연구 추진	① 미세플라스틱 정보 공유를 위한 국제 협력 활성화
중장기	과학적 미세플라스틱 대응기반 구축	① (미세)플라스틱 대체물질·소재 개발 및 적용 ② 미세플라스틱 노출·영향 최소화를 위한 적정 처리 기술 개발 ③ 미세플라스틱 모니터링 확대	① 미세플라스틱 대내외 협력 대응 체계 구축
	미세플라스틱 전주기 안전 관리	① 과학적 근거 기반 미세플라스틱 안전 관리 방안 마련	① 미세플라스틱 전주기 관리 시스템 마련
과학기술과 사회가 함께하는 문제 해결 기반마련		① (미세)플라스틱 문제에 대한 통합대응을 위한 범정부 협의체 구축 운영 ② 국민참여 및 다양한 이해관계자 의견수렴 등을 위한 현장접점 강화 ③ 과학기술과 사회정책 연계 촉진을 위한 온라인플랫폼 구축·운영	

그림 6. 과학기술기반 미세플라스틱 문제대응 추진 전략안 (과학기술정보통신부)

2019년 미세플라스틱 다부처 국가연구개발 공동기획 회의에서 미세플라스틱 다부처 R&D 기획연구 추진 사항 공유 및 사업추진 체계 설정 등을 위한 부처간 논의를 하였다. 정부부처는 환경부, 과기정통부, 해수부, 복지부, 농식품부, 농진청, 식약처의 담당자와 간사/참여기관은 한국환경산업기술원, 한국연구재단, 한국생산기술연구원, 한국보건산업진흥원, 국립농업과학원, 농림식품기술기획평가원, 식품의약품안전평가원의 기획연구원이 참석하여 부처별 역할분담 및 사업추진체계 안을 마련하였다. 해양수산부는 해양환경관련 미세플라스틱의 대응기술개발을 담당하게 된다. 다부처 중점영역은 미세플라스틱 발생 사전 예방, 미세플라스틱 측정 및 모니터링, 미세플라스틱 유해성 평가, 미세플라스틱 저감 등의 내용이 담겨있다.

인천대학교 김승규 교수팀은 극지연구소 위탁과제로 총 연구기간 2016년 5월부터 2021년 5월까지 5년동안 ‘인위적 환경오염물질(미세플라스틱)의 정량화 방법 정립’ 연구과제를 수행하고 있다. 연구의 목적은 북극 해양환경에서 미세플라스틱의 분포 특성 및 거동기작 파악을 통해 미세플라스틱 오염지도 작성 및 해빙/결빙과 북극생 태계에 미치는 영향을 추적하는 것이다. 표층수, 해빙, 퇴적물 등에서 미세플라스틱의 정성·정량법을 확립하여 미세플라스틱의 오염도 분포특성을 파악하고 있다. 표층수는 200  $\mu\text{m}$  manta-trawl net을 이용하여 20분동안 표층수를 채취하였다 (약 106-356  $\text{m}^3$ )(106000 - 356000 L). 중하층수는 bongo net을 이용하여 시료를 채취하였다. 아라운 항해 중에는 펌프로 공급되는 underway water를 2 L 알루미늄 여과기를 이용하여 5-6  $\text{m}^3$  (5000 - 6000 L)를 여과하여 채취하였다.



그림 7. 북극해 조사해역에서 시료 채취 방법(김승규 et al., 위탁과제보고서, 2016)

서울대학교 황진환 교수팀은 극지연구소 PAP 과제로 총 연구기간 2018년 7월부터 2020년 12월까지 30개월동안 ‘남극연안과 외양에서 미세플라스틱 분포와 직접 과정의 이해’ 연구과제를 수행하고 있다. 연구의 목표는 1) 현장 모니터링을 통한 남극해에서의 미세플라스틱 오염 및 도출, 2) 극지 연안 상세 모델링을 통한 미세플라스틱의 수평 및 연직 거동의 기본적 메커니즘을 이해할 수 있는 체계적인 이론을 정립, 3) 미세플라스틱의 거동 영향 인자들을 복합적으로 판단하는 모수 개발이다. 2019년 1월 남극 세종기지에서 표층수(n=4), 중층수 및 저층수(n=24), 표층퇴적물(n=4), 저서생물(n=12), 하수처리장 유입수 및 방류수(n=16) 시료를 채취하여 미세플라스틱을 분석하고 있다. 표층수는 200  $\mu\text{m}$  manta-trawl net을 이용하여 20분동안 표층수를 채취하였다. 중층수와 저층수는 수중펌프를 이용하여 500 L를 20  $\mu\text{m}$

hand net으로 여과하여 채취하였다. 하수처리장 유입수는 1 L PC 병에 채취하였다. 방류수는 펌프로 500 L를 채수하여 20 µm plankton net으로 여과하여 채취하였다.

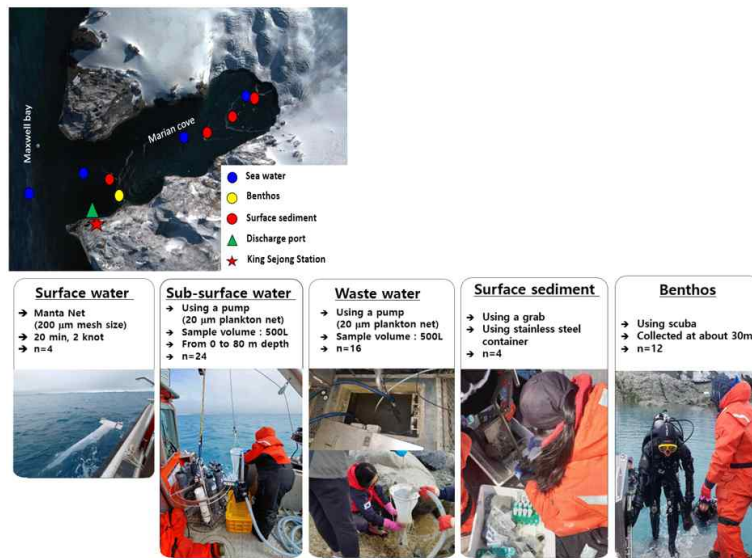


그림 8. 세종기지 주변 시료 채취 지점 및 시료 채취 방법(황진환 et al., PAP 보고서, 2019)

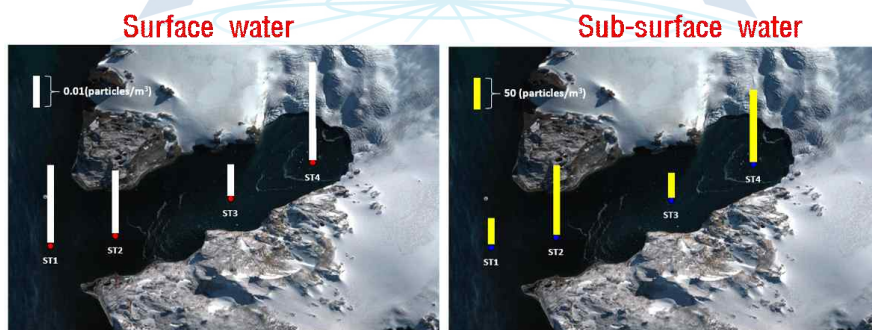


그림 9. 세종기지 주변 표층수와 중층수 및 저층수의 미세플라스틱 오염도(황진환 et al., PAP 보고서, 2019)

표층수의 미세플라스틱 농도(>200 µm)는 평균  $0.022 \pm 0.010$  particles·m<sup>3</sup> 수준으로 검출되었고, PET가 56%로 주로 검출되었으며, 마리아 소만 안쪽에서 가장 높게 나타났다. 중층수 및 저층수의 미세플라스틱 농도(>20 µm)는 평균  $232.5 \pm 145.3$  particles·m<sup>3</sup> 수준이었고, PP>PE>PET 순으로 검출되었으며 주로 fragment 형태가 검출되었다. 오염도는 마리아 소만 안쪽에서 높게 나타났다.

해양과학기술원 남해연구소 심원준 박사팀은 우리나라 연안 해안별, 해수 깊이별 미세플라스틱의 분포 특성연구, 미세플라스틱의 분석법 개발, 풍화에 의한 미세플라스틱의 특성변화, 미세플라스틱에서 유출되는 환경오염물질 및 생태계에 대한 영향

연구 등 국내 해양환경을 기반으로 광범위하고 탁월한 연구를 수행하고 있다(Shim et al., 2016, MPB; Song et al., 2013; 2014; 2017; 2018, EST).

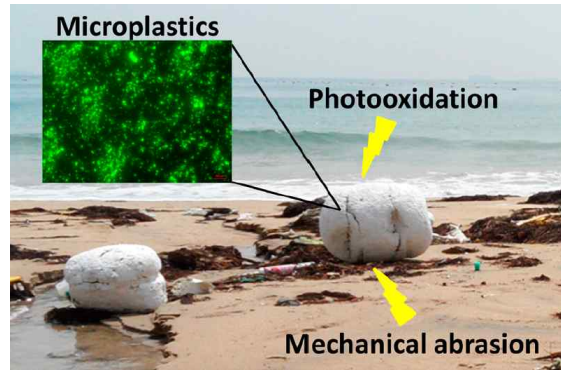


그림 10. 우리나라 연안의 스티로폼이 풍화와 자외선에 노출되어 미세플라스틱과 나노플라스틱으로 분화함 (Song et al., EST, 2017)

성균관대학교 이재승 교수팀은 미세플라스틱의 크기에 따른 독성을 평가하였다. 플라스틱은 그 자체로는 독성이 없거나 작지만, 플라스틱의 크기가 작을수록 더 큰 독성을 나타냄을 밝혔다(Jeong et al., EST, 2016). 나노플라스틱이 생물농축된다는 연구가 있으나(Lee et al., Nanoscale, 2019), 전지구적 분포 특성을 파악하기 위한 나노플라스틱의 분석법 및 관련 연구는 없는 실정이다.

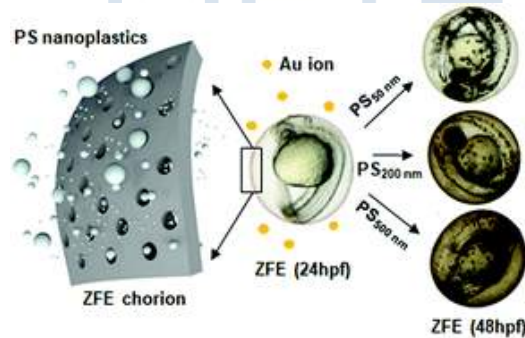


그림 11. 폴리스타이렌 나노플라스틱이 zebrafish embryo에 생물농축 됨 (Lee et al., Nanoscale, 2019)

## 2-2절. 국외 현황

미국 다트머스 대학의 라셀 오바드(Rachel W. Obbard) 연구팀은 2014년 Earth's Future 저널에 'Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice' 논문을 발표했다. 2005년 NSF HOTRAX와 2010년 NASA ICECAPE 동안 채취



한 북극 해빙에서 미세플라스틱이 있는 사실을 FT-IR로 확인하였다. 해빙의 미세플라스틱 농도가 주변 해수의 농도보다 높았다. 푸른색의 섬유는 길이가 최대 2 mm이며 직경이 약 0.02 mm이다. 오렌지색의 조각은 0.2 mm 이하의 크기였다. 레이온(54%)>폴리에스터(21%)>나일론(16%)>폴리프로필렌(3%)>폴리스타이렌 외 기타(2%) 순이었다. 해빙코어 50-100 cm<sup>3</sup> 내부를 밴드톱으로 자르고 겉표면을 칼날로 오염을 제거하였다. 세척한 유리병에 녹인후 0.22 µm nitrocellulose membranes로 필터하였다. 필터를 건조하고 Leica EZ4D 광학현미경으로 확인하였다. 미세플라스틱으로 추정되는 조각은 Bruker Hyperion 1000 microscope와 MCT(mercury cadmium telluride) 검출기가 있는 Bruker IFS66 FTIR 분광기로 확인하였다(4000 - 600 cm<sup>-1</sup>).

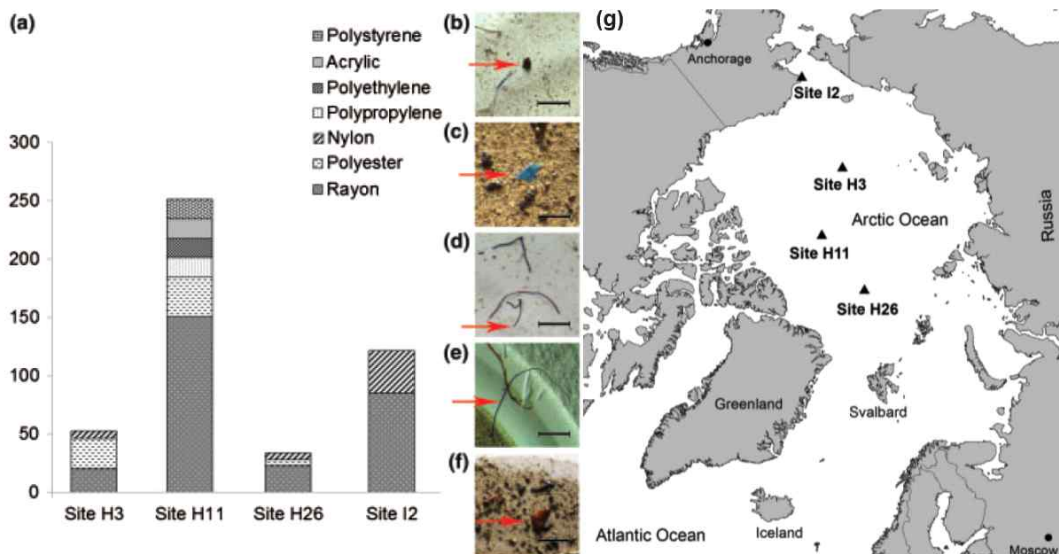


그림 12. (a) 해빙코어의 미세플라스틱의 수(개/L 해수), (b) FT-IR 현미경 사진 (b) HOTRAX site3, (c) HOTRAX site11, (d) HOTRAX site26, (e) ICESCAPE site2, (f) HOTRAX site2, 표시하는 1 mm임, (g) 해빙코어 시료 채취 장소 (Obbard et al., Earth's Future, 2014)

노르웨이 물 연구기관 아미 루셀(Amy L. Lusher) 연구팀은 2015년 Scientific Report에 발표한 논문에서 스발바르 남쪽과 남서쪽 해수의 미세플라스틱 농도를 처음으로 제시하였다. 미세플라스틱은 표층수(16 cm)와 중층수(6 m depth)에서 해수는 2014년 6월 R.V.G.O. Sars 선상에서 트롬쇠에서 스발바르 해협으로 가는 중에 채취하였다. 표층수는 manta trawl(333 µm)을 평균 20 분간 1.2 노트로 끌어 10-16 cm에 해당하는 표층수를 채취하였다. 200 µm 체로 먼저 필터하고 4% formalin 병에 담아 보관하였다. 상층액을 47 mm GF/C paper filter에 걸러 Leica M205 C 광학현미경으로 미세플라스틱을 확인하였다. 중층수는 IWAKI Magnetic Drive Pump

로 해수를 배에 끌어 올리고 2000 L를 250  $\mu\text{m}$  스텐리스 체에 통과시킨 후 부유물을 47 mm GF/C paper filter에 걸러 Leica M205 C 광학현미경으로 미세플라스틱을 확인하였다. 표층수는 21개 중 20개에서 평균  $0.34 \pm 0.31$  개/ $\text{m}^3$  ( $0-1.31$  개/ $\text{m}^3$ )로 검출되었다. 중층수는 75개 중 70개에서 평균  $2.68 \pm 2.95$  개/ $\text{m}^3$  ( $0-11.5$  개/ $\text{m}^3$ )로 검출되었다. 전체 665개 미세플라스틱을 FT-IR로 확인하였으며 섬유(95%), 조각(4.9%), 필름(0.1%) 형태로 고분자는 폴리에스테르(15%), 폴리아마이드(15%), 아크릴(10%), 폴리에틸렌(5%), 폴리비닐클로라이드(5%), 레이온(30%) 및 미확인(20%)였다.

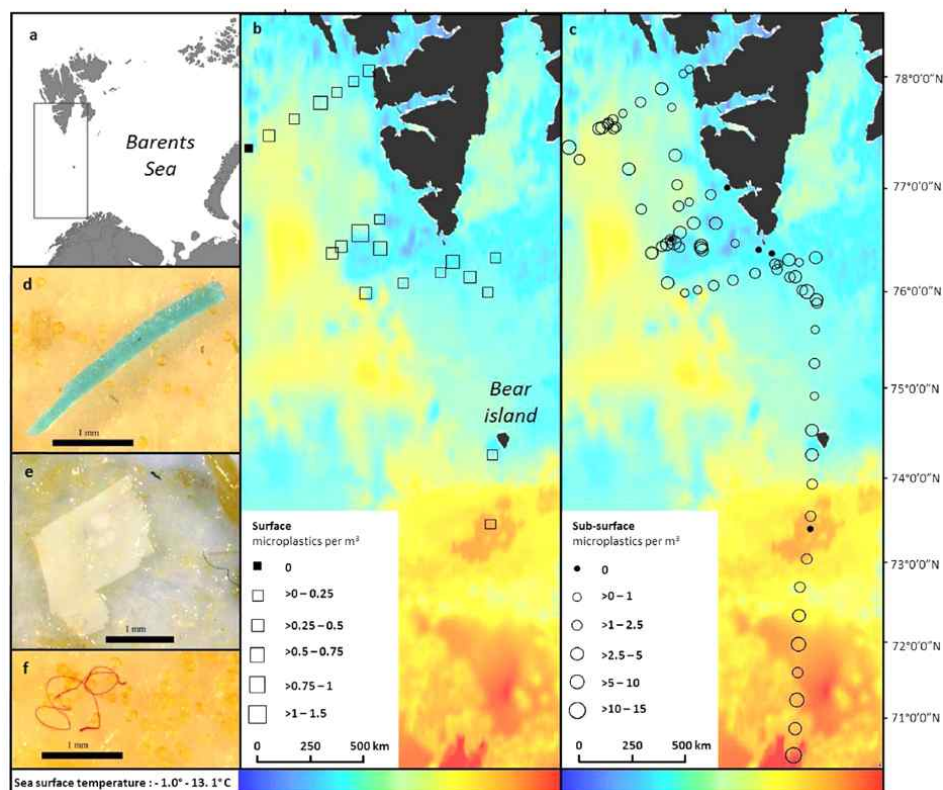


그림 13. 북극해 미세플라스틱 (a) 연구 지역, (b) 표층수의 미세플라스틱(개/ $\text{m}^3$ ), (c) 중층수의 미세플라스틱(개/ $\text{m}^3$ ), (d) 플라스틱 조각, (e) 플라스틱 필름, (f) 플라스틱 섬유 (Lusher et al., Sci. Rep., 2015)

독일 AWI 연구팀은 북극 해빙(海氷)에서 다량의 미세플라스틱이 농축되고 기후변화에 따른 해빙의 이동에 따라 미세플라스틱의 거동 연구결과를 발표하였다 (Peeken et al., Nature Comm., 2018). 2014년 봄부터 2015년 여름동안 Fram Strait와 Central Arctic 해에서 연구를 수행했다. Fram Strait 해빙에서 최고 12,000 개/L의 미세플라스틱이 검출되었다. 스발바르 지역의 해빙에서 높은 농도의 미세플라스틱이 검출되었으며, 해빙에 있는 미세플라스틱의 크기는 100  $\mu\text{m}$  이하가 대부분을

차지하였고, 17종의 플라스틱 성분을 확인하였다. 바닷물이 결빙될 때 미세플라스틱은 해빙에 농축되어 해빙에서 높은 농도로 나타나고, 해빙이 녹아 이동하게 되면 미세플라스틱이 다른 지역의 바다로 방출될 수 있다. 극지 환경에서 미세플라스틱 연구는 크기가 100  $\mu\text{m}$  이하를 분석할 수 있는 분석법의 개발이 필요하다.

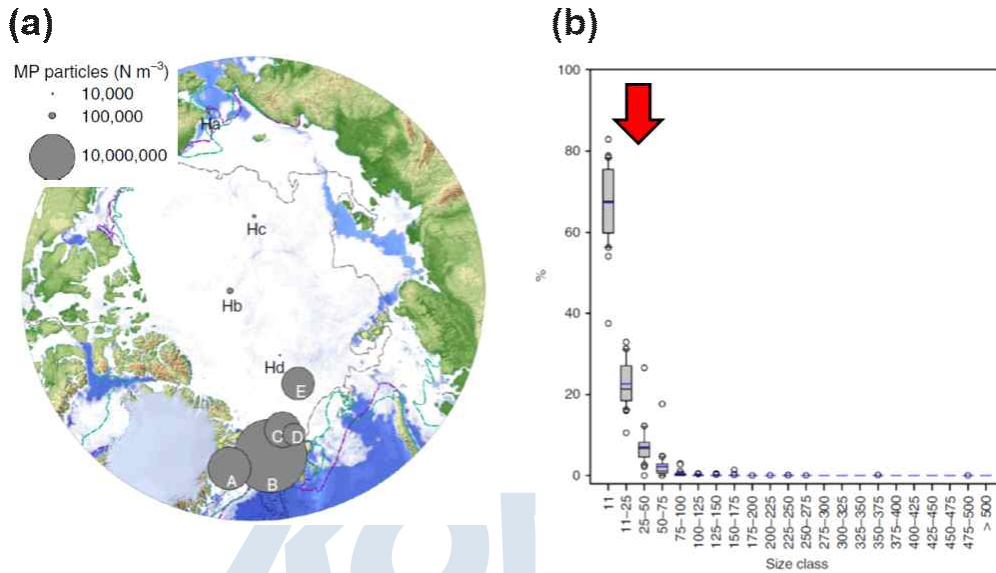


그림 14. 북극해 미세플라스틱 오염도 (a) 북극 해빙의 미세플라스틱 농도 ( $\text{N m}^{-3}$ ), (b) 검출된 미세플라스틱의 크기별 분류 (Peeken et al., Nature Comm., 2018)

### 미세플라스틱의 대기이동

프랑스 UMR-CNRS 데오니 알렌(Deonie Allen) 연구팀은 대기를 통해 미세플라스틱이 이동한다고 2019년 Nature Geoscience에 발표했다. 프랑스와 스페인의 국경에 있는 Pyrenees 산에 설치한 대기 강하 시료에서 미세플라스틱을 라만형광분석기로 분석하였다. 평균  $365 \pm 69$  개/ $\text{m}^2/\text{day}$ 로 검출되었다. 검출된 미세플라스틱은 대부분 50  $\mu\text{m}$  이하이며 길이는 100 - 300  $\mu\text{m}$ 이다. 미세플라스틱의 형태는 섬유나 필름이며, 성분은 폴리스타이렌과 폴리에틸렌이 대부분이었다. 반면, 파리 도심지역에 설치한 대기 강하시료에서는 평균  $110 \pm 96$  개/ $\text{m}^2/\text{day}$ 로 검출되었고, Dongguan에서는 평균  $228 \pm 43$  개/ $\text{m}^2/\text{day}$ 로 검출되어, 대도시와 비교해도 교외지역에서 높은 농도의 미세플라스틱(미세섬유)이 나타난 것이다.

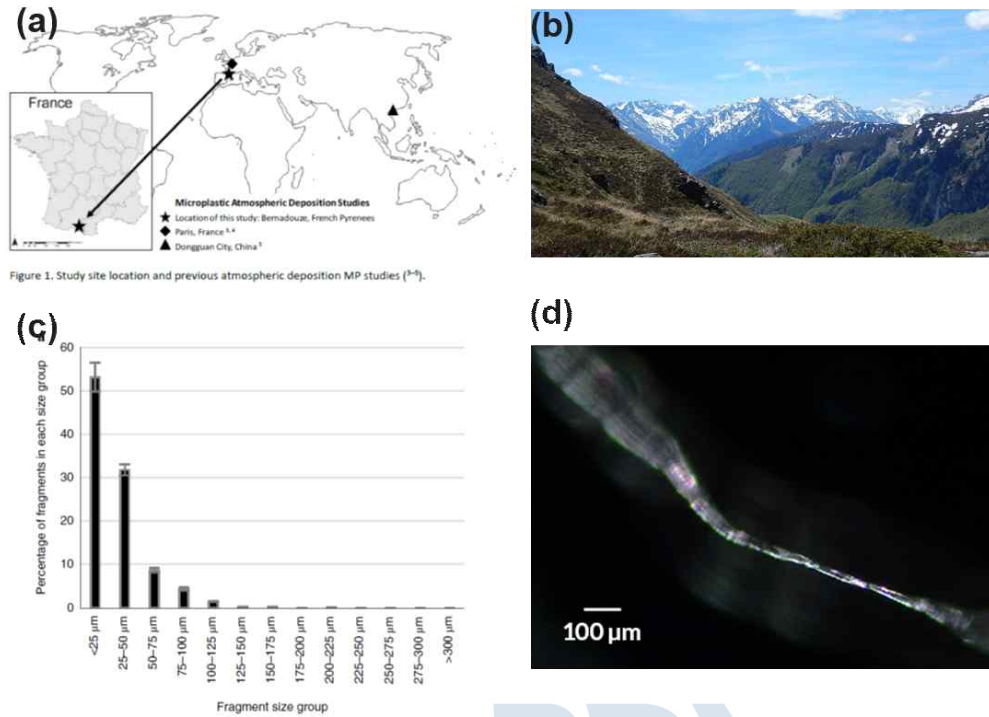


그림 15. (a) 시료 채취 지역 지도, (b) 대기 강하시료를 채취한 Pyrenees 산, (c) 미세플라스틱의 크기별 분포, (d) 검출된 섬유상 미세플라스틱 (Allen et al., Nature Geo., 2019)

### 북극 스발바르 지역의 눈과 유럽 지역의 눈에서 미세플라스틱이 검출

독일 AWI 연구팀(멜라니 벨그만, Melanie Bergmann)은 2019년 Science Advances에 북극과 스위스 눈에서 미세플라스틱이 검출된다고 발표했다. 스발바르 지역에서 채취한 표층눈(SV1-SV5)을 각각 0.106, 0.101, 0.195, 0.246, 0.016 L를 필터하여 미세플라스틱 입자를 각각 39, 7, 165, 30, 18개를 검출하였다. 미세플라스틱의 수농도는 각각 369, 680, 846, 122, 1111 N/L이다. 북극 유빙 9개 지점(ICE1-ICE9)에서 채취한 눈 0.008 - 0.204 L를 필터하여 0 - 216개의 미세플라스틱이 검출되어 미세플라스틱의 수농도는 최대 14400 N/L로 나타났다. 한편 유럽 Heligoland, Bremen, Bavaria, Tschuggen, Davos에서 채취한 눈 중에서 Bavaria 눈은 0.038 L를 필터하여 5903개의 미세플라스틱이 검출되어 수농도는 154,137 N/L로 가장 높은 수치를 나타냈다. 위 결과를 바탕으로 대기 중에서 떨어지는 미세플라스틱의 양은 Fram Strait 200 kg/m<sup>2</sup>, 스발바르 2450 kg/m<sup>2</sup>, 다보스 2500 kg/m<sup>2</sup>으로 계산할 수 있다. 북극과 유럽에서 내린 눈에서 미세플라스틱이 다량 검출됨으로써 미세플라스틱이 대기를 통해 이동하는 경로를 제시하였고, 인간이 호흡을 통해서 미세플라스틱에 노출될 수 있는 가능성을 밝혔다. 다만 작은 양의 눈 시료를 필터하여 얻은 제한적인 결과이기 때문에 앞으로 추가적인 검증이 필요할 것이다.

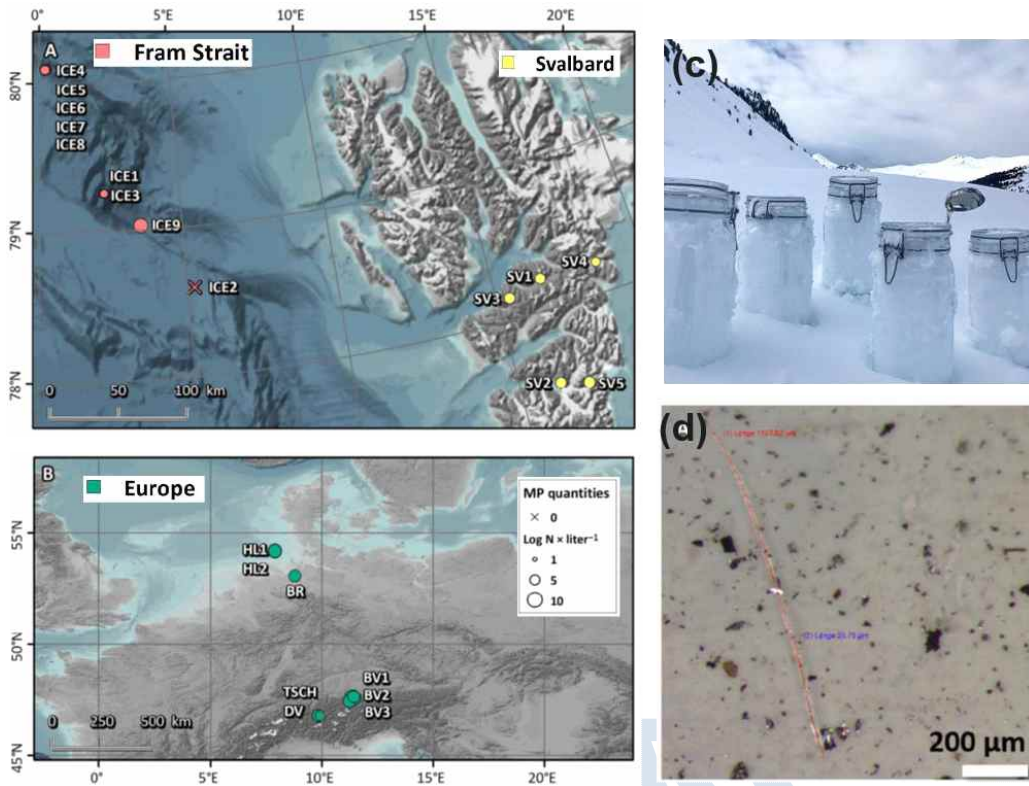


그림 16. (a) 북극 눈 시료 채취 지역과 미세플라스틱 농도 ( $N L^{-1}$ ), (b) 유럽 눈 시료 채취 지역과 미세플라스틱 농도 ( $N L^{-1}$ ), (c) 눈 채취, (d) 검출된 미세플라스틱 (Bergmann et al., Sci. Adv., 2019)

극지연구소

그린피스는 2018년 남극 반도 주변 해수에서 미세플라스틱이 검출되었다고 밝혔다. 해수 1L 당 0.8 - 5.6 개의 섬유가 검출되었으며 고분자 성분은 폴리에스터, 폴리프로필렌, PTFE, 셀룰로스, 나일론이었다.

이탈리아 연구팀은 마리오쥬켈리 기지가 위치한 남극 로스해 주변 해역의 해수에서 평균  $0.17 \text{ particle}/\text{m}^3$  ( $> 60\mu\text{m}$ )의 미세플라스틱을 검출하였다. 마리오쥬켈리(Mario Zucchelli) 기지가 위치한 해역의 해수에서 미세플라스틱이 높게 검출되기 때문에 기지의 영향으로 파악하고 있다(Cincinelli et al., Chemosphere, 2017). 남극 해수의 평균 미세플라스틱 농도가 북극 해수의 평균  $0.34 \text{ particle}/\text{m}^3$  보다 미세플라스틱의 수는 적지만, 남극 로스해의 경우 마리오쥬켈리 기지와 장보고 기지의 영향을 파악할 필요성이 있다.

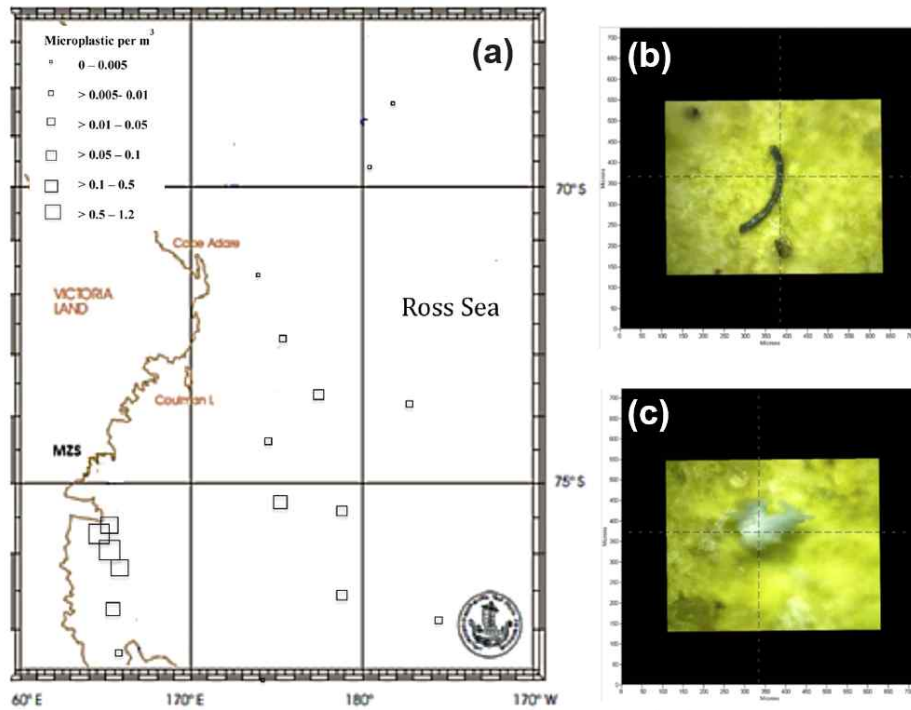


그림 17. (a) 남극 로스해 연구 지역과 미세플라스틱 농도 ( $N m^{-3}$ ), (b) 섬유 형태의 미세플라스틱, (c) 조각 형태의 미세플라스틱 (Cincinelli et al., Chemosphere, 2017)

남극해에 존재하는 미세플라스틱은 주변 과학기지에서 배출되기도 하지만, 남태평양, 남대서양, 인도양의 아열대 환류에 의해 유입될 수 있다. 특히 남극 로스해 환류대 안에서 미세플라스틱의 연구가 부족하다. 로스해는 한국, 미국, 뉴질랜드, 이탈리아 등의 과학기지가 있고 과학활동에 따른 활동이 많은 곳이다. 남빙양에서 조업하는 어선과 과학활동을 위한 쇄빙선 등의 운항이 빈번한 곳이기도 하다. 따라서 우리나라 극지연구소는 장보고 기지가 위치한 로스해 해역과 테라노바만의 미세플라스틱 연구와 함께 세종기지를 중심으로한 남극반도의 미세플라스틱 연구를 위한 많은 장점을 가지고 있다. 극지 해역에서 미세플라스틱의 확산과 이동 경로를 설명하고 파악할 필요성이 있다.

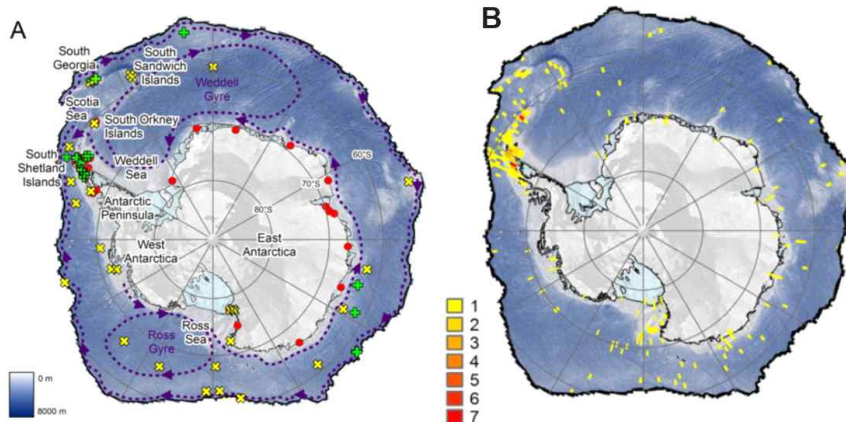


그림 18. (a) 남극 해수 및 퇴적물에서 검출된 미세플라스틱 (빨간점: 과학기지, 노란십자가: macroplastics, 녹색십자가: 미세플라스틱, 보라색화살표: 해류방향), (b) 2009/2010 시즌 운항한 배의 평균 수 (Waller et al., STE, 2017)

호주 ADD 연구팀은 남극 크릴이 미세플라스틱을 섭취하여 나노플라스틱으로 분해하는 현상을 발견하였다(Dawson et al., Nature Comm., 2018). 실험실 조건에서 남극 크릴이 미세플라스틱을 먹이로 노출시켜 급성독성, 섭취, 배설, 생물농축 등의 연구를 수행하고 있다 (Dawson et al., EST, 2018). 남극 생물 또는 남극 해수 등에서 미세플라스틱 뿐만 아니라 환경 중에서 분해된 나노플라스틱이 검출될 수 있다.

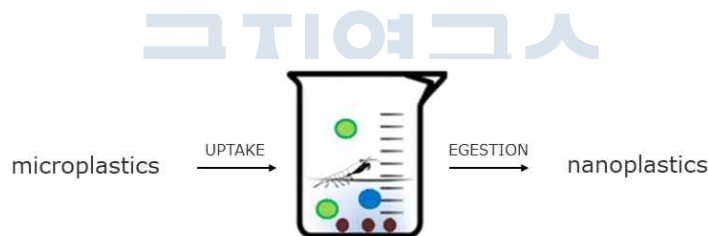


그림 19. 미세플라스틱이 남극 크릴에 노출되면 나노플라스틱으로 분화 (Dawson et al., Nature Comm., 2018)

환경 중 나노플라스틱을 분석할 수 있는 표준화된 분석법이 아직 정립되어 있지 않다. 최근 들어 나노플라스틱의 환경 중 오염원, 거동, 생물독성 및 인체영향, 생물체 내 분포, 분해 특성 등의 연구가 점차 소개되고 있다(Gigault et al., 2018, EP-What is nanoplastic?). 앞으로 환경 중 미세플라스틱 뿐만 아니라 나노플라스틱의 연구가 활발히 진행될 것이다.

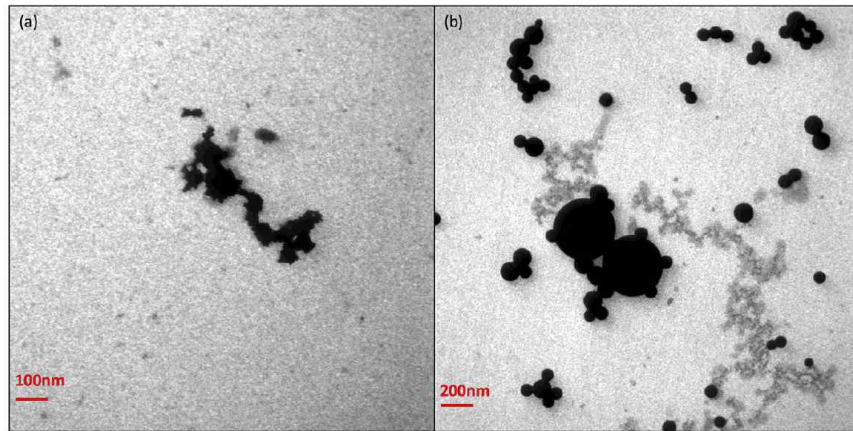


그림 20. (a) 북대서양에서 채취한 미세플라스틱이 노화된 TEM 이미지, (b) PS 표준 라텍스 용액 (80, 100, 200, 400 nm)의 TEM 이미지 (Gigault et al., Envi. Poll., 2018)





## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 3-1절. 미세플라스틱과 나노플라스틱

서론에서 미세플라스틱(Microplastics, MPs)을 간단히 환경 중에 존재하는 크기 5 mm 이하의 합성 고분자 화합물로 정의하였다. 과학 논문과 관련 국제 보고서에 정의된 미세플라스틱과 나노플라스틱은 단체와 발표자에 따라 크기에 따른 다른 분류를 사용한다. 2008년 NOAA가 주최하는 전문가 회의에서 크기 5 mm 이하의 합성 고분자 화합물을 미세플라스틱으로 규정하였고 이후 일반화되어 사용하고 있다. 나노플라스틱의 크기는 수치적으로 나노크기인 1  $\mu\text{m}$  미만으로 정하기도 하고, 기계공학에서 통상적으로 규정하는 100 nm 이하의 크기를 나노플라스틱으로 정하여 사용하기도 한다. 미세플라스틱도 수치적으로 규정하면 1  $\mu\text{m}$  - 1000  $\mu\text{m}$  즉 1 mm까지 정의할 수 있다. 향후 미세플라스틱의 연구는 점차 작아지는 쪽으로 갈 수 있기 때문이다.

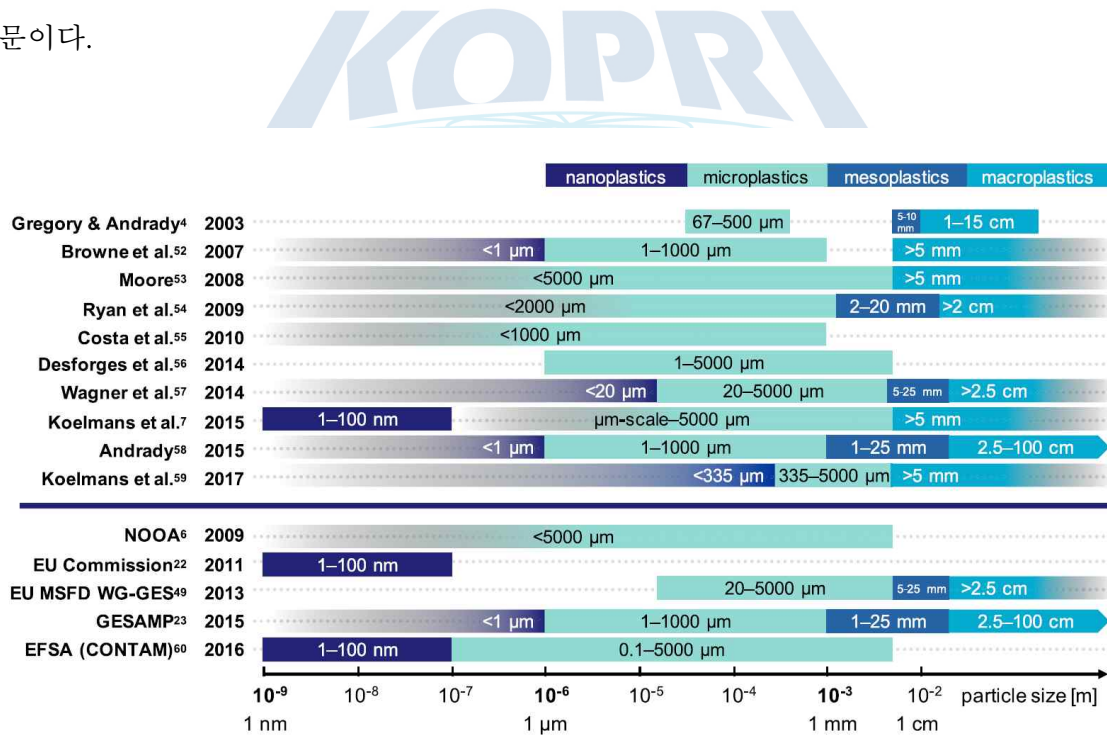


그림 21. 과학 논문과 국제 보고서에 나타난 크기에 따른 서로 다른 미세플라스틱 분류 예 (Hartmann et al., ES&T, 2019)

난나 할트만(Nanna Hartman) 연구팀은 2019년 ES&T에 발표한 논문에서 총 7가지 분류법에 따라 미세플라스틱을 구분한다고 제시하였다. 화학조성, 고체상태, 용해도, 크기, 형태, 색상, 기원에 따라 미세플라스틱을 분류하였다. 크기에 따른 분류는 나

노플라스틱을 1 nm-1000 nm, 마이크로플라스틱(미세플라스틱)을 1  $\mu\text{m}$  - 1000  $\mu\text{m}$ (1 mm)로 구분하였다. 섬유형태의 미세플라스틱은 길이/직경 비가 3보다 작아야 하며, 화학적 변이가 없는 천연 고분자는 (생)분해가 되기 때문에 미세플라스틱에서 제외한다. 앞으로 생분해 플라스틱 또는 바이오 플라스틱에서 미세화된 미세플라스틱에 대한 규정도 논의할 필요가 있다.

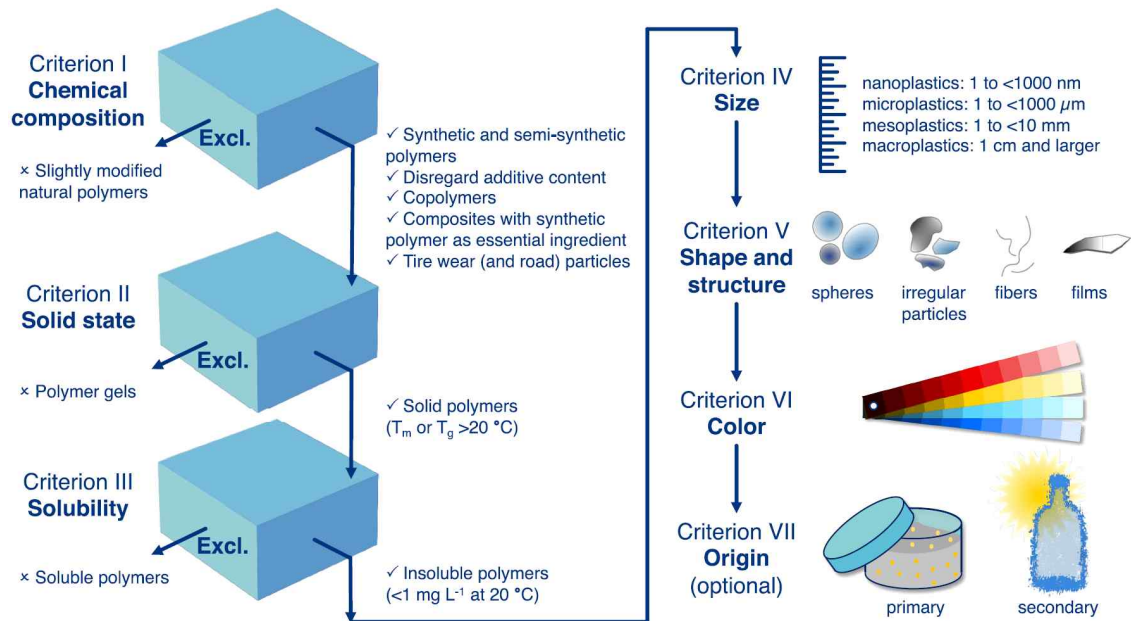


그림 22. 미세플라스틱 분류 제안도 (Hartmann et al., ES&T, 2019)

심원준 박사 연구팀은 엘스비어에서 출간한 책 ‘Microplastic Copntamination in Aquatic Environment An Emerging Matter of Environmental Urgency’의 제1장 ‘Marine Microplastics:Abundance, Distribution, and Composition’에서 미세플라스틱의 분류 방법을 제시하였다(Shim et al., Elsevier, 2018). 크기에 따라 미세플라스틱을 1  $\mu\text{m}$  - 5 mm로 정하고, 나노플라스틱은 1  $\mu\text{m}$  이하로 정하였다. 고분자를 천연과 합성 고분자로 분류하였고, 유기 고분자를 성분에 따라 PE, PP, PS, PVC, PES, PA, PET, PC 등으로 나타내고, 제조와 분해에 따라 1차와 2차로 구분하였다. 형태에 따라서는 조각, 섬유, 구형, 필름, 천 등으로 구분하였다.

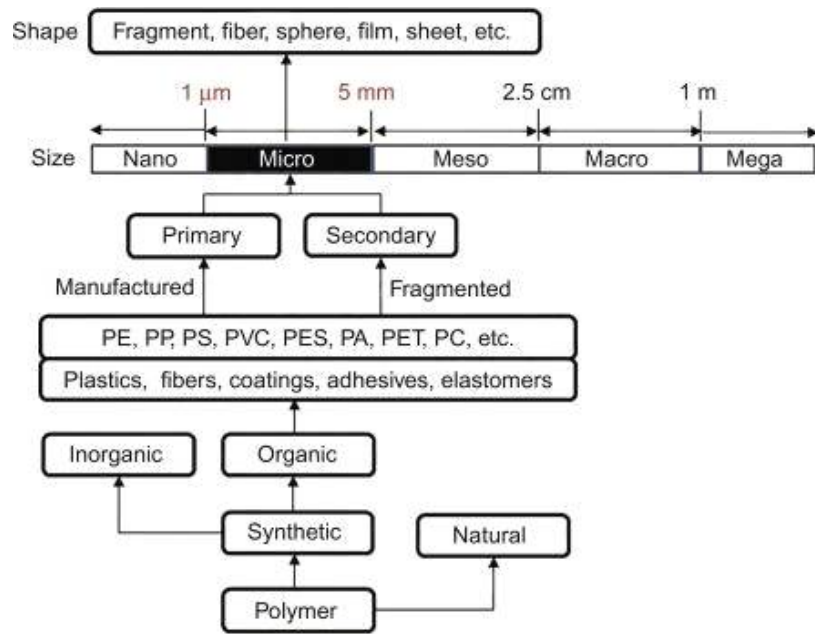


그림 23. 미세플라스틱과 나노플라스틱 분류안 (Shim et al., Elsevier, 2018)

본 연구팀은 앞의 분류법을 바탕으로 미세플라스틱의 크기를  $1 \mu\text{m} - 5 \text{mm}$  이하로 규정하고, 나노플라스틱은  $1 \mu\text{m}$  미만의 환경 중에 존재하는 합성 고분자 화합물로 정의하고자 한다. 마이크로플라스틱(microplastics)은 국내에서 이미 미세플라스틱으로 널리 사용되고 있어서 ‘미세플라스틱’으로 사용하는 반면에, 나노플라스틱은 초미세먼지(PM2.5,  $2.5 \mu\text{m}$  이하)와 혼돈되는 점을 감안하면 초미세플라스틱이라는 용어보다 나노플라스틱(nanoplastics)으로 사용하는 것을 제안한다.

### 3-2절. 미세플라스틱 시료 채취법

#### 미세플라스틱 시료채취 및 분석 중 교차 오염 방지

미세플라스틱 샘플의 교차 오염을 줄이기 위해 고려해야 할 5 가지 규칙은 다음과 같다.

- (1) 시료채취와 분석에 사용하는 모든 집기는 유리 또는 금속 재질로 된 것 사용
- (2) 100% 면 실험복을 착용, 샘플링 또는 샘플을 취급하는 동안 합성 직물의 사용을 피함
- (3) 70% 에탄올 및 종이 타월로 표면을 닦고 집기들을 산세척 후 초순수로 세척. 포장부터 모든 작업 과정에 사용되는 용액의 여과까지 직접 준비한 소모품 사용
- (4) 공기 중 오염을 제어하기 위해 개방형 페트리 접시 사용, procedural blank 및 반복 시료 준비

(5) 샘플을 가능한 한 덮어 두고 청정실에서 작업(후드에서의 작업은 오염의 50%를 감소시킬 수 있고, 여과, 유기물 제거 및 육안 검사하는 동안 샘플을 덮으면 오염의 90% 이상을 감소시킬 수 있음)

### 해수 및 담수 시료

미세플라스틱은 밀도, 모양, 크기, 화학 물질 및 생물에 흡착과 같은 특성뿐만 아니라 물의 밀도, 바람, 파도와 같은 환경 조건에 따라 물속에 다양하게 분포한다. 미세플라스틱의 종류와 수량은 시료를 채취하는 위치/깊이에 영향을 받게 된다. 담수(1.00 g cm<sup>-3</sup>)와 해수(1.3 g cm<sup>-3</sup>)의 밀도 차이로 인해 물의 깊이와 염도에 따라 미세플라스틱 분포의 차이가 나타날 수 있으므로 시료 채취 시 고려해야 한다. 미세플라스틱의 정량화를 위해 채취한 물의 양, 메쉬 크기의 표준화가 필요하다. 문헌 20개를 조사한 결과 물환경에서 미세플라스틱을 채취하기 위해 net(11), pump(5), sieve(3), bottle/bucket(1) 가 사용되었으며 표에 시료 채취 방법의 장단점을 간략히 나타내었다. 이 중 8개 연구만이 대략적인 샘플링양(10-2,000L)를 언급하였다. NOAA에서는 sieving(0.3mm), filtration(0.3mm)의 manta nets 사용을 권장하고 있다.

<물환경에서 시료 채취 방법의 장단점>

Sample	Type	Advantages	Disadvantage
Water	Neuston / Manta nets	사용하기 쉬움; 대량의 물 채취 가능; 위치 간 비교하기 좋아 많이 사용됨	고가의 장비; 선박 필요; 시간이 오래 걸림; 선박 및 밧줄에 의한 잠재적 오염
	Plankton net	사용하기 쉬움; 최저 검출한계: 100 µm; 중간 부피의 물 채취	고가의 장비; 선박 필요; 막히거나 파손될 수 있음; Manta trawl보다 샘플링양이 적음
	Sieving	특수 장비나 선박 불필요; 시료 수집이 용이	힘들고 시간이 오래 걸림; 중간 부피의 시료양; 물을 직접 채취해서 옮겨야 함
	Pumps	대량의 물 채취 가능; 힘들지 않음; 메쉬 크기 선택 가능.	장비 필요; 전기 동력 필요; 장치에 의한 잠재적 오염.

	Filtration or Sieving <i>ex situ</i>	시료 채취 용이; 샘플링하는 물의 부피 정 량 가능; 메쉬 크기 선택 가능.	소량의 샘플링; 실험실로의 시료 운송; 장치에 의한 잠재적 오염; 메쉬 크기에 따라 시간이 오래 걸림.
--	---	---	---

### 3-3절. 미세플라스틱 시료 전처리법

미세플라스틱의 정량화 및 특성화를 위해서는 미세플라스틱을 물에서 분리해야 한다. 분리는 시료 부피를 감소시키는 단계와 밀도분리 단계로 이루어진다. 여과와 체질을 통해 시료 부피를 감소시킬 때, 필터의 pore 크기와 체의 메쉬 크기에 따라 채취할 수 있는 미세플라스틱의 크기가 달라지기 때문에 연구 결과들 간의 비교를 위해 이러한 조건은 명시되어야 한다. 밀도 분리는 일반적으로 침전물을 NaCl 포화용액과 혼합하여 플라스틱을 분리하며 밀도  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$  이상의 용액을 사용한다. 표에 플라스틱 종류에 따라 밀도 분리에 사용되는 다양한 용액들에 대해 분리 가능 여부를 나타냈다. 고순도의 NaCl은 HDPE와 같은 PE를 분리하는 데 효율이 높다. NaI( $1.6 \text{ g cm}^{-3}$ ), ZnBr<sub>2</sub>( $1.7 \text{ g cm}^{-3}$ )는 우수한 회수율(99%)로 플라스틱을 분리할 수 있었으나 NaI는 셀룰로스 필터와 반응하여 필터를 검게 만들어 시각적인 식별을 어렵게 하며 ZnBr<sub>2</sub>는 환경에 유해하고 두 용액 모두 비싸다는 단점을 가지고 있다. 그러나 NaI를 사용 시 셀룰로스 필터를 사용하지 않고 재사용하면, 환경적으로 안전하고 NaCl을 사용하는 것과 유사한 비용으로 밀도 분리하는데 사용할 수 있다.

<밀도분리에 사용되는 용액에 의한 플라스틱 종류에 따른 분리>

Polymer	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Water $1 \text{ g cm}^{-3}$	NaCl $1.2 \text{ g cm}^{-3}$	NaI $1.6 \text{ g cm}^{-3}$	ZnBr <sub>2</sub> $1.7 \text{ g cm}^{-3}$
PP	0.9 - 0.91	+	+	+	+
PE	0.92 - 0.97	+	+	+	+
PA	1.02 - 1.05	-	+	+	+
PS	1.04 - 1.1	-	+	+	+
Acrylic	1.09 - 1.20	-	+	+	+
PMA	1.17 - 1.20	-	+	+	+
PU	1.2	-	+	+	+
PVC	1.16 - 1.58	-	±	+	+

PVA	1.19 - 1.31	-	±	+	+
Alkyd	1.24 - 2.10	-	-	+	+
Polyester	1.24 - 2.3	-	-	+	+
PET	1.37 - 1.45	-	-	+	+
POM	1.41 - 1.61	-	-	±	+

Label: +: separation, ±: possible separation, -: not separated.

Polymers: PP: polypropylene, PE: polyethylene, PA: polyamide (nylon), PS: polystyrene, PMA: poly methyl acrylate, PU: polyurethane, PVC: polyvinylchloride, PVA: polyvinyl alcohol, PET: polyethylene terephthalate, POM: polyoxymethylene. (Prata et al., 2019)

환경 시료에는 유기물이 포함되어 있는데 이들은 플라스틱과 혼동되어 환경 내 농도를 과대평가하게 되거나 측정해야 하는 입자의 수를 증가시킨다. 따라서 플라스틱의 구조적, 화학적 특징에 영향을 미치지 않으면서 유기물을 감소시킬 수 있는 간단한 방법 개발이 필요하다. 시료에 포함된 유기물의 농도에 따라서 시약의 종류가 달라진다. 표에 플라스틱에 영향을 주지 않으면서 미세플라스틱의 식별을 향상시킬 수 있는 유기물 제거 방법을 나타냈다.

유기물을 분해하는데 주로 질산(HNO<sub>3</sub>)과 염산(HCl)이 사용된다. 그러나 일부 나일론이나 PET와 같은 폴리머는 산에 대한 내성이 낮고 고농도의 산, 고온에서 분해될 수 있으므로 환경 시료에서 미세플라스틱의 과소평가로 이어질 수 있다. 따라서, 유기물을 효율적으로 제거하기 위해서는 산의 농도와 온도가 중요하다.

알칼리를 이용한 유기물의 분해는 플라스틱을 손상시키거나 변색시킬 수 있으며 플라스틱 표면에 잔류물을 남길 수 있으므로 진동 분광법을 이용한 분석 시 문제를 일으킬 수 있다. KOH는 유기물을 제거하는 데 유용하지만 나일론, PE 및 가소화되지 않은 PVC의 변색을 유발하고 나일론, 폴리에스테르, PE, PC, PET, PVC, LDPE, CA(셀룰로스 아세테이트)를 분해하는 단점이 있다. NaOH는 PVC, PET의 변색과 CA, PA, PET를 분해시킬 수 있다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30~35%)는 폴리머의 분해가 거의 일어나지 않으며 NaOH, HCl보다 유기물을 보다 효율적으로 분해할 수 있다. 그러나 PVC, PET, 나일론, ABS (아크릴로 니트릴 부타디엔 스타이렌), PC, PUR(폴리우레탄), PP, LDPE, LLDPE(linear LDPE), HDPE에 대해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 대한 내성과 약간의 변색이 나타났다. 50 °C에서 96 시간 동안 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35 %) 처리 후 나일론의 분해와 PET의 변색이 나타난 것이 보고된 바 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 사용 시 발생한 거품에 의해 미세플라스틱의 회수율을 낮출 수 있으므로 주의가 필요하다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 유기물 제거 시 온도가 매우 중요하다. 상온에서 7 일 동안 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)를 이용한 유기물 제거 시 25%의 제거 효율을 보였지만, 50°C에

서 하룻밤 동안 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(15%)를 사용했을 때 더 높은 효율을 보였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15%가 20%보다 유기물 제거 효율이 높았으며 이 두 가지 처리 모두 HCl보다 좋은 결과를 나타낸 바 있다. 그러므로, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 유기물의 제거는 미세플라스틱에 거의 영향을 주지 않으면서 효율이 높은 방법이다.

효소를 이용하여 유기물 제거가 가능하다. 이는 다루는데 위험 요소가 적으며 미세플라스틱에 거의 손상을 주지 않으나 효율은 유기물의 유형에 따라 다르다.

<유기물 제거 방법에 따른 효율>

Digestion	Treatment	Recovery rate	Polymer degradation	Organic matter degradation
Acid	HNO <sub>3</sub> (35%), 60°C 1 h	n.a.	Fusion of PET and HDPE; destruction of PA	100%
	HNO <sub>3</sub> (65%), RT overnight, 60°C 2 h, dilution 80°C distilled water	n.a.	PA degradation; yellowing	n.a.
	HNO <sub>3</sub> (65%) and HClO <sub>4</sub> (65%) 4:1 overnight, boiled 10 min, dilution 80°C distilled water	n.a.	PA degradation, yellowing	n.a.
	HNO <sub>3</sub> (5 - 69%), RT 96 h	<95%	Melted LDPE and PP; color change in PP, PVC, PET; decrease Raman peaks	n.a.
	HNO <sub>3</sub> (55%) RT 1 month	n.a.	Whitening of PVC, degradation of PA	n.a.
	HCl (5 - 37%), 25-60°C 96 h	n.a.	Changes in PET and PVC	>95%
Alkali	NaOH, 60°C 1 h	94%	No	100%
	NaOH (10 M), 60°C 24 h	n.a.	CA degradation	n.a.
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.27 M) and NaOH (0.24 M), 65°C 24 h	n.a.	CA degradation; unpredictable weight increase	n.a.
	KOH (10%), RT 3 weeks	n.a.	No	n.a.

	KOH (10%), 60°C 24 h	n.a.	CA degradation	n.a.
	KOH (10%), 50°C 96 h	n.a.	Loss of PET and PVC	n.a.
	KOH (10%), 40°C 96 h	n.a.	Loss of PET; yellowing of PA	n.a.
	KOH (1 M), RT 2 days	n.a.	Degradation of LDPE, CA, Cradonyl and PA.	Most, except otoliths, squid beaks, paraffin, palm fat
	NaOH (1 mol L <sup>-1</sup> ), 17.5 mL of 65% HNO <sub>3</sub> and 2.5 mL UP and drying	95%	Degradation of PA, PET, EPS, LDPE, PVC; color change in PVC and PET	n.a.
Oxidative	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%), 60°C for 1 h, 100°C for 7 h	n.a.	n.a.	n.a.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%), RT, 40°C 96 h	n.a.	Decrease in Raman peaks of PVC and PA.	n.a.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%), RT, 50°C 96 h	n.a.	Degradation of PA; color change of PET; foam and oxidization	n.a.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%) 70°C for 24 h	78% (PE)	n.a.	n.a.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%), 60°C until evaporation	n.a.	n.a.	n.a.
Enzymatic	Corolase 7086, 60°C 1 h	93%	No	n.a.
	Tripsin, 38-42°C 30 min	n.a.	No	88%
	Collagenase, 38-42°C 30 min	n.a.	No	76%
	Papain, 38-42°C 30 min	n.a.	No	72%
	Pepsin (0.5%) and HCL (0.063 M), 35°C 2 h	n.a.	No	Incomplete
	15 mL Tris-HCl 60°C 60 min, proteinase K (500 µg/mL) and CaCl <sub>2</sub> 50°C 2 h, shaken 20 min, incubated 60°C 2 h, 30 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) overnight	97%	Calcium layer	n.a.

n.a. - not available; RT - room temperature;

Polymers: PA - polyamide (nylon), PE - polyethylene, PET - polyethylene terephthalate, LDPE - low density polyethylene, HDPE - high density polyethylene, PP - polypropylene, PS - polystyrene, PVC - polyvinyl chloride, CA - cellulose acetate, EPS - expanded polystyrene. (Prata et al., 2019)



### 3-4절. 미세플라스틱 분석법

미세플라스틱을 분석을 위해 육안 검사를 비롯하여 FT-IR, Raman 분광법과 전자현미경을 이용한 분석법, 염색 염료 및 가스 크로마토그래피-질량 분석법이 사용되고 있다. 그리고 각각의 분석법들의 장점을 이용하여 2가지 이상의 방법으로 분석하기도 한다.

육안으로 식별하는 방법은 직접 관찰하거나 현미경을 이용한 방법으로써 화학적 특성 분석을 하기 전에 입자의 크기, 색상 및 모양별로 플라스틱 입자를 분류하여 출처를 추론, 정량화에 가장 널리 사용되는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 주관적이고 관찰자에 의한 오차가 크며 시간이 매우 오래 걸린다.

염색 염료의 사용은 저렴한 비용으로 시각적 식별을 쉽게 하는 방법이나 시료 전처리 단계에서 유기물의 제거가 제대로 이루어지지 않으면 과대 평가되는 오차를 발생시킬 수 있다.

미세플라스틱 분석을 위해 FT-IR, Raman 분광법이 가장 대표적으로 사용되고 있다. 이 두 가지 방법은 비파괴적이고 매우 정확하며 보완적으로 분자와 빛의 상호작용을 기반으로 스펙트럼을 생성한다. FT-IR은 쌍극자 모멘트의 변화로 인한 적외선 스펙트럼을 생성하는 반면, Raman은 화학 결합의 극성에 따른 분자들의 지문 스펙트럼을 제공한다. 예를 들어,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C-S$ ,  $S-S$ ,  $O-O$ ,  $N=O$ 의 stretching vibrations은 Raman 분광법에서 강하게 나타나는 밴드이고,  $-OH$ ,  $C=O$ ,  $C-O$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $P=O$ ,  $PO_2$ ,  $NO_2$ 는 IR에서 강하게 나타난다.

감쇠 총 반사 FT-IR(ATR-FTIR) 분석법은  $20\mu m$  이상의 미세플라스틱부터 분석할 수 있지만, Raman 분광법은  $20\mu m$  이하의 미세플라스틱 분석이 가능하다. 그러나 시료의 특성에 따라 신호가 약하거나 긴 측정 시간이 필요하고 형광 간섭으로 인해 측정이 제한될 수 있다.

Oßmann et al., (2017)은  $1\mu m$ 의 입자 크기 수준의 작은 입자를 분석하기 위해 micro-Raman 분광법을 사용하여 표준시료를 분석하였다. 먼저 시료 포집에 적합한 기질을 선별하는 연구 결과, 그림 24와 같이 Al으로 코팅한 PC 멤브레인 필터가 가장 이상적임을 확인하였다. 코팅을 위해 Plassys MEB 550 S 모델을 사용하여  $<2 \times 10^{-7}$  mbar에서  $0.4$  nm/s 동안 Aluminium layer thickness  $100$  nm로 PC 멤브레인 필터를 코팅하였다. 선별한 필터를 이용하여 XploRa Plus(Horiba Scientific) 모델의 LabSpec 6 소프트웨어를 이용한 비파괴 분석에 가장 적합한 측정 조건은  $532nm$ 의 laser에서 최대  $\sim 3.2mW$ ,  $785nm$ 에서는  $\sim 5.3mW$  임을 제시하였다. 그러나  $785nm$ 를 사용했을 때 필터에서 약한 형광 background가 나타났다. 그림 25는 Al을

코팅한 PC 멤브레인 필터 위에 로딩한 1 $\mu$ m 입자 크기의 PVC, PE, PS 표준입자를 Raman으로 분석하는 예시를 보여준다. 필터의 기공이 입자로 오인되는 경우는 없었다. 이는 무색 입자만을 사용한 결과이지만 밝은 색상의 입자의 경우에도 자동 입자 탐지로 인식 가능할 것으로 추정된다. 또한 대부분의 유색 입자를 검출하기 위해 입자 검출을 위한 임계 값을 추가로 조정하면 될 것이다. 그러나 어두운 색 또는 검은색 입자는 자동으로 식별되지 않을 수 있다. 이는 어두운 입자를 함유하는 샘플에서 미세플라스틱을 과소 평가하는 결과를 초래할 것이다. 이런 경우 수동으로 재분석이 필요하다는 단점이 있다.

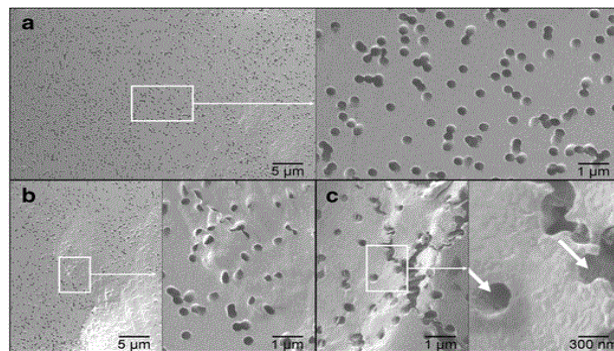


그림 24. a. Al으로 코팅한 PC 멤브레인 필터의 SEM 이미지. b, c. 필터를 트위저로 잘 못 잡으면 부분적으로 필터에 균열이 생길 수 있으므로 조심해야 함을 보여주는 예시. 붉은 화살표로 표시된 바와 같이 알루미늄 코팅으로 기공이 막히지 않음을 보여줌. (Oßmann et al., 2017)

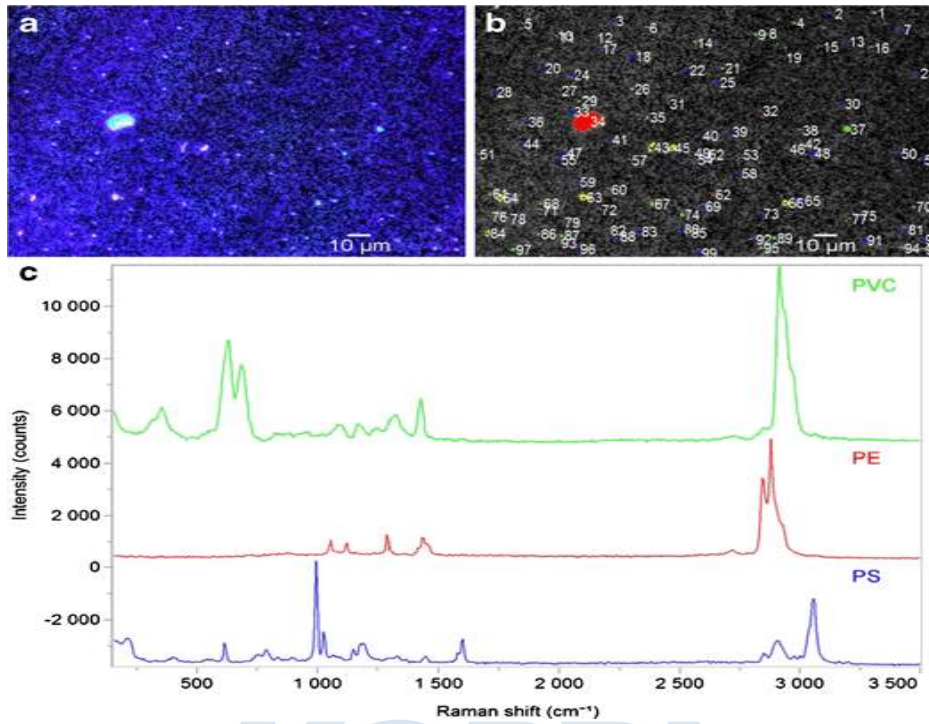


그림 25. Al 코팅 된 PC 멤브레인 필터 상의 표준 플라스틱 입자의 광학현미경 이미지, 배율 x50, dark field; (a) 컬러 이미지; (b) 입자 파인더 모듈(녹색: 폴리 염화 비닐, 적색: 폴리에틸렌, 청색: 폴리스티렌, 황색: 비 플라스틱 입자)으로 분석 된 그레이 스케일 이미지; (c) 입자 파인더 모듈로 생성 된 미세 플라스틱 입자의 라만 스펙트럼(측정 파라미터: 532nm, 레이저 출력 ~ 3.2mW, Grating 600groove/mm, Confocal hole 300 μm, Confocal slit 100 μm, acquisition time 2 × 1 s, objective 50x; intensity correction applied) (Oßmann et al., 2017)

Oßmann et al., (2018)은 micro-Raman 분광법을 이용하여 32개의 생수병에 있는 미세플라스틱을 분석하였다. Al으로 코팅한 PC 멤브레인 필터로 생수를 여과시킨 후 전체 필터 표면 113mm<sup>2</sup> 중 1mm<sup>2</sup> 의 5지점을 선택하여 전체 시료의 4.4%를 분석하였다. XploRa Plus(Horiba Scientific) 모델의 LabSpec 6 소프트웨어를 이용하였으며 입자 파인더 모듈 프로그램으로 분석하였다. 측정 파라미터는 다음과 같다. 레이저 532 nm, 600 groove/mm, 샘플에서의 출력 ~ 3.2 mW, data 수집 시간 2×1 초, 스펙트럼 범위 150cm<sup>-1</sup> - 3500cm<sup>-1</sup> 이다. 몇몇의 입자는 강한 형광을 보여서 측정 조건을 달리하여(785nm, 600 or 1200 groove/mm, 샘플에서의 출력 ~ 5.3 mW) 재측정하였다. 그림 27에 PET(빨간색)와 Pigment Blue 15(파란색)의 입자에 대한 Raman 맵핑 결과를 보였다. 얻은 스펙트럼들은 LabSpec 6 소프트웨어로 보정하여 데이터베이스(BIORAD, KnowItAll® Informatics System Horiba Edition)와 비교하였다. 데이터베이스와 스펙트럼을 자동으로 비교할 수 없기 때문에, 분석을 단순화하기 위해 Beer의 법칙(Workman and Howard, 2010) 및 LabSpec 6의 소프

트웨어 옵션을 기반으로하는 수학적 프로세스 인 CLS(classical least squares algorithm)을 사용하여 모든 스펙트럼을 다양한 플라스틱에 대해 스크리닝했다. 그림 28에 CLS을 사용하여 플라스틱 입자를 스크리닝한 예시를 보였다. 참조로 설정되지 않은 또는 알려지지 않은 물질의 누락이나 잘못된 결과를 방지하기 위해 수동으로 다시 검토해야하지만 데이터 평가를 단순화하고 분석 시간을 크게 단축할 수 있었다.

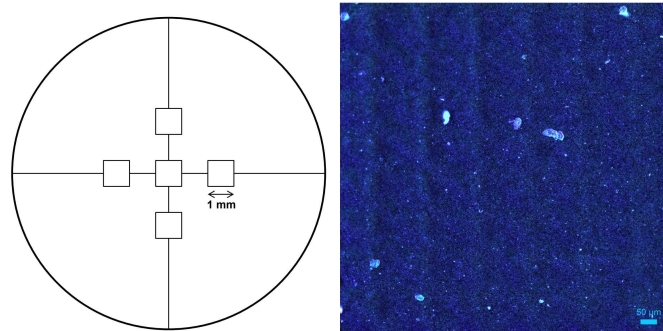


그림 26. (좌) 여과 영역 ( $113 \text{ mm}^2$ )에서 분석된 5 개의 몽타주 ( $1 \times 1 \text{ mm}$ ) 배열, (우) 생수 샘플을 AI으로 코팅한 PC 멤브레인 필터로 여과 시킨 후 필터 표면의 현미경 이미지 몽타주 ( $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ , generated by stitching of several single images; 배율 x50, dark field illumination) (Oßmann et al., 2018)

극지연구소

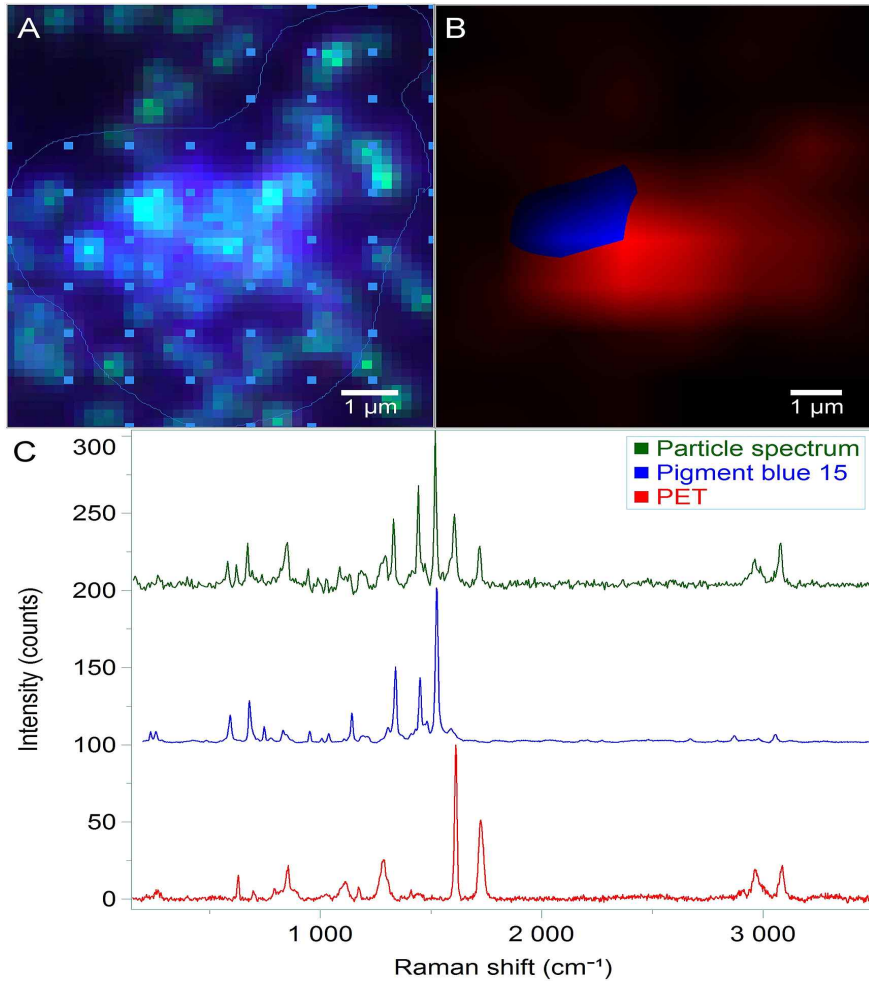


그림 27. A. Al으로 코팅한 PC 멤브레인 필터 표면 위에 있는 PET와 Pigment Blue 15 입자에 대한 Raman 맵핑 용 raster 현미경 이미지(배율: x50), B. Raman 스펙트럼을 기준으로 한, PET(빨간색)와 Pigment Blue 15(파란색)의 입자 표면 위의 Raman 맵핑 결과. 색이 진할수록 해당 성분의 스펙트럼이 강하게 나타난 것임. C. 입자의 Raman 스펙트럼과 Pigment Blue 15, PET의 참고 스펙트럼. (측정 조건: laser 532nm, CCD detector, Grating 600/1200/1200 grooves/mm, Confocal hole 300 μm, Confocal slit 100 μm, acquisition time 2 × 5s/2 × 2s/2 × 2s, objective 50×, laser power ~3.2mW/1.2mW/3.2 mW, dark field illumination; intensity correction applied, baseline corrected, normalized by maximum) (Oßmann et al., 2018)

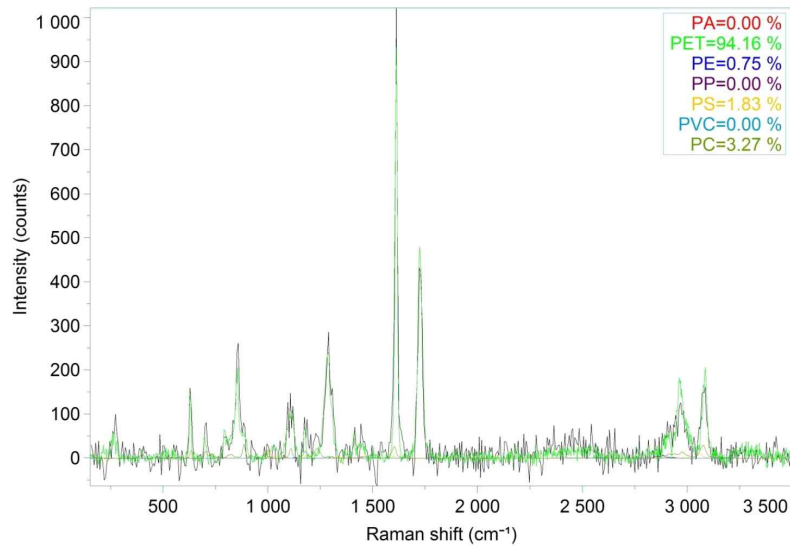


그림 28. CLS(classical least squares algorithm)을 사용하여 플라스틱 입자를 스크리닝한 예시. 미지의 입자(직경 1.3  $\mu\text{m}$ )인 검은색 스펙트럼은 사용된 모든 참고 스펙트럼(PA, PET, PE, PP, PS, PVC 및 PC)의 합으로 계산. 결과는 백분율로 계산함. (Obmann et al., 2018)

Anger et al., (2018)은 기존에 발표된 Raman 분광법을 이용한 미세플라스틱 분석 연구 결과를 조사하여 측정 파라미터 비교 결과를 표 4에 나타냈다. 표 4에서 Obmann et al., (2018)은 1.3 $\mu\text{m}$ 의 가장 작은 미세플라스틱 입자를 분석하였는데 이 때의 조건은 50배율의 대물 렌즈, 0.7 개구수(NA, numerical aperture) 이었다. 플라스틱들에 대한 스펙트럼 특징은 200  $\text{cm}^{-1}$  - 3200  $\text{cm}^{-1}$  모든 범위에서 나타난다. 200  $\text{cm}^{-1}$  - 1500  $\text{cm}^{-1}$ 는 지문영역, 2800  $\text{cm}^{-1}$  - 3200  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 alky, alkene, aromatic protons의 CH stretching 특성을 나타낸다. 3000  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 범위를 커버하는 시간은 여기 파장(excitation wavelength), 분광계의 빔 경로 길이 (일반적으로 고정값), 격자(grating)의 라인 수 및 CCD 카메라의 너비에 의해 결정된다. 빠른 분석을 위한 최적의 설정은 격자의 한 위치에서 한 번에 측정하여 전체 범위의 스펙트럼을 얻는 것이므로 더 짧은 파장을 사용하고 선이 적은 격자를 사용하면 분석 시간을 줄일 수 있다. 비록 스펙트럼의 해상도는 떨어지겠지만 미세플라스틱의 분석은 특정 밴드의 스펙트럼 위치를 비교하여 수행되므로 큰 문제가 되지 않는다. 표에서 Frère et al.,(2016)는 이러한 이론을 이용하여 300 1/mm의 격자 조건에서 2 x10 초의 짧은 분석 시간으로 미세플라스틱을 분석한 것을 확인할 수 있다.

<환경 및 식품 시료에서 발견된 미세플라스틱에 대한 Raman 측정 파라미터의 비교>

Study	Laser excitation	Power	Objective	Measurement time	Grating	Spectral range	<<MP
Imhof et al., 2013	633 nm	0.4-4 mW	50× (NA = 0.75)	5-500 s	600 l/mm	50-4000 cm <sup>-1</sup>	9 μm
Enders et al., 2015	455 nm	-	50× (NA = 0.75)	20 s	-	100-3500 cm <sup>-1</sup>	7 μm
Imhof et al., 2016	633 nm	0.4-4 mW	50× LWD (NA = 0.5)	5-500 s	600 l/mm	50-4000 cm <sup>-1</sup>	5 μm
Käppler et al., 2016	532 nm	5 mW	20× (NA = 0.5)	20 × 500 ms	600 l/mm	160-3600 cm <sup>-1</sup>	5-10 μm
Frère et al., 2016	785 nm	-	10× (NA = 0.25)	2 × 10 s	300 l/mm	200-1700 cm <sup>-1</sup>	279 μm
Sujathan et al., 2017	532 nm	10.8 mW	50× (NA = 0.55)	0.5-2 s/4 h	600 l/mm	-120 - 3500 cm <sup>-1</sup>	20 μm
Erni-Cassola et al., 2017	442 nm	-	-	20 × 10 s + 5 min bleaching	-	100-3500 cm <sup>-1</sup>	20 μm
Oßmann et al., 2018	532 nm	3.2 mW	50× (NA = 0.75)	2 × 1 s	600 l/mm	150-3500 cm <sup>-1</sup>	1.3 μm
Schyman ski et al., 2018	532 nm	12%	20×	5 s	1040 l/mm	200-3200 cm <sup>-1</sup>	5-10 μm
Ghosal et al., 2018	785 nm	1-100 mW	20× - 100×	10-60 s	-	200-3200 cm <sup>-1</sup>	1 mm

(l/mm = lines/mm, LWD = long working distance, <<MP = smallest MP particle)

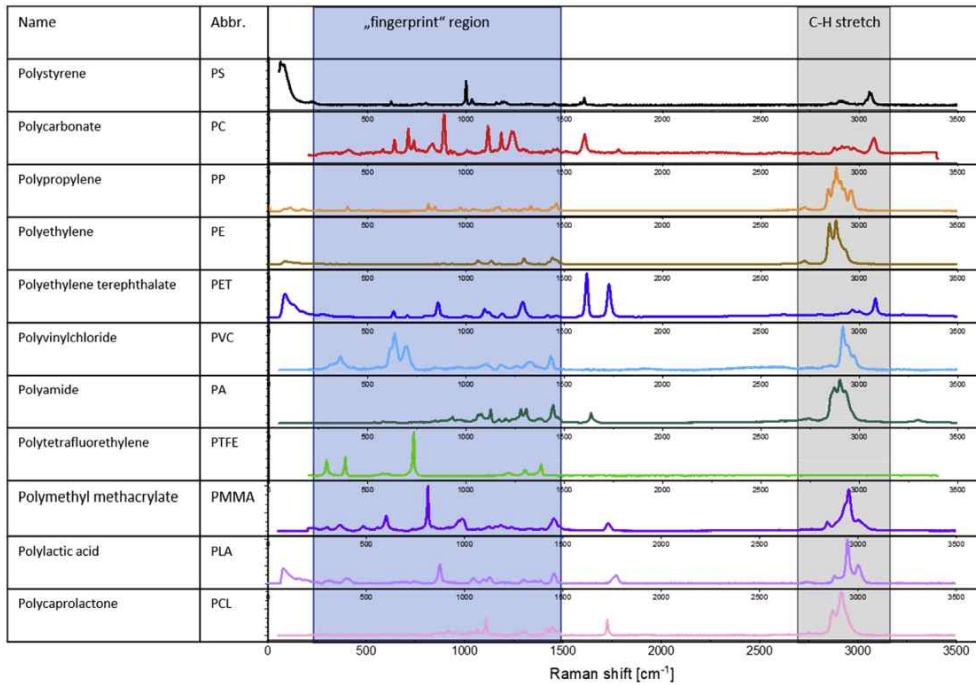


그림 29. 다양한 플라스틱들의 Raman 스펙트럼 (Anger et al., 2018)

SEM/EDS(scanning electron microscope combined with energy dispersive X-ray spectrometer) 분석법은 미세플라스틱의 형태 및 화학 성분에 대한 정보를 얻을 수 있다. SEM은 광학현미경과 비교하여 입자 표면의 이미지를 고배율, 고해상도로 얻을 수 있다. EDS는 시료의 화학적 구성에 대한 정성적, 정량적 정보를 얻을 수 있으며 이는 유기물(Ca, Mg, Sr 풍부), 무기물(미네랄, 염), 미세플라스틱(C, Cl, S, Ti 풍부)을 구별하는 데 매우 유용하다. Pan et al.(2019)은 그림 30의 플라스틱 시료에서 EDS 분석을 통해 강한 질소(N) 피크를 얻었다. 질소가 포함된 폴리머에는 나일론이 있지만 micro-Raman 분광법으로 추가 분석 결과, 나일론이 아닌 PE와 PP로 이루어져 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 미세플라스틱과 biota 사이에 강한 상호작용으로 플라스틱에 누적된 생물학적 지표로써 질소 성분을 이용할 수 있음을 보여주었다.



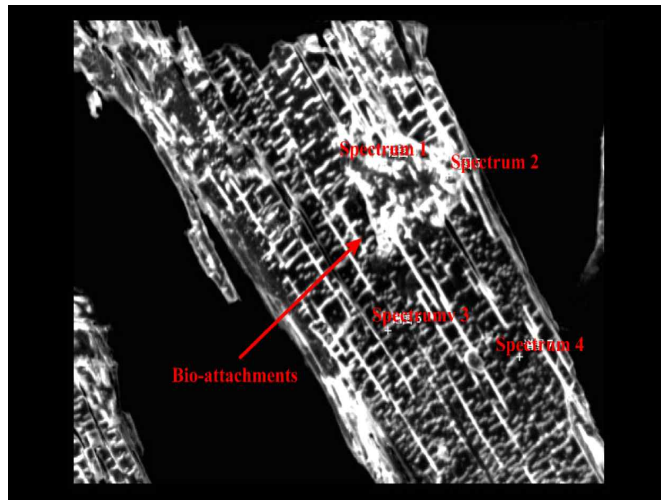


그림 30. 미세플라스틱 표면에 형성된 바이오 필름 (Pan et al., 2019)

일반적으로 SEM 현미경을 사용하여 플라스틱을 분석할 때 Environmental SEM(Wagner et al., 2017)을 사용한다. SEM 챔버에 수증기 또는 가스를 주입하여 저진공 상태에서 이미지를 얻는(wet-mode imaging) 기기인데 이는 전도성이 없는 시료나 고진공 상태에서 형태가 변할 수 있는 시료의 이미지를 얻을 때 사용된다. 다른 방법으로는 Conventional SEM을 이용하여 시료를 전도성 물질(Au, C)로 코팅을 해서 이미지를 얻는 방법이 있다. 그러나 코팅을 하게 되면 FT-IR과 같은 추가 측정에 사용할 수 없으며 EDS 정량분석에 영향을 주게 된다.

Gniadek와 Dabrowska (2019)는 SEM-EDS를 이용하여 해양 플라스틱 잔해의 물리/화학적 특성을 분석하였는데 이러한 복잡한 전처리나 장비 없이 분석하는 방법을 제시하였다. 텅스텐 gun을 사용하는 일반적인 SEM 대신에 분해능이 더 좋은 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope)을 사용하고 시료를 코팅하지 않고 낮은 전압(0.5kV - 1.5kV)과 낮은 전류(10 - 20  $\mu$ A)를 이용하여 이미지를 얻는 방법이다. 전도성이 없는 시료는 전자빔이 시료 표면에 도달했을 때 전자가 빠져나가지 못해 charging 현상이 일어나는데 이러한 현상을 줄이기 위해 주사하는 전자빔의 세기를 약하게 해주는 원리이다. 그림 31은 저배율에서 고배율까지의 미세플라스틱 잔해의 SEM 이미지이다. 비전도성 플라스틱 시료이지만 노이즈가 거의 없어 이미지가 선명함을 볼 수 있다. 이처럼 저전압, 저전류를 사용하면 코팅을 하지 않아도 좋은 이미지를 얻을 수 있어서 표면의 형태와 거칠기로부터 플라스틱의 노화 및 풍화 과정에 대한 연구가 가능하다.

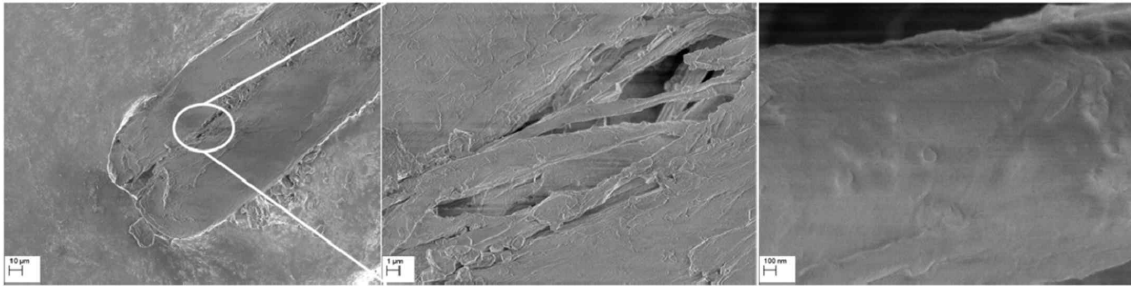


그림 31. 저배율에서 고배율까지 미세플라스틱 잔해의 SEM 이미지 (왼쪽에서 오른쪽으로 scale bar: 10 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, 100nm) (Gniadek and Dąbrowska, 2019)

그림 32는 전압 차이에 따른 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼을 보여준다. 전압을 높여주었을 때 charging 효과가 증가하고 표면의 해상도가 나빠지는 것을 볼 수 있다. EDS 스펙트럼을 얻기 위해서는 더 높은 전압이 필요하지만 원자번호가 작은 원소만 고려하는 경우에는 낮은 전압(7-10kV)을 사용할 수 있다. Charging 효과가 있어도 스펙트럼을 통해 정성 분석이 가능하지만 정량 분석에 영향을 주기 때문에 정량 분석을 위해서는 다른 분석으로 추가 확인이 필요하다.

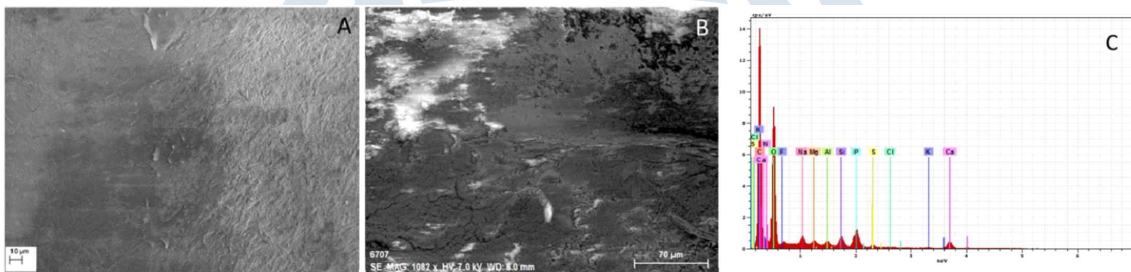


그림 32. 미세플라스틱 잔해의 SEM 이미지: A - 1kV에서 얻은 이미지, B - 7kV에서 얻은 이미지, C - 7kV에서 얻은 EDS 스펙트럼 (Gniadek and Dąbrowska, 2019)

그림 33은 SEM 방법으로 확인한 노화된 플라스틱의 표면 이미지이다. 오랜 시간 동안 UV의 영향으로 분해된 플라스틱 표면의 거칠기 변화를 확인할 수 있다. 그림 34와 35는 풍화된 밧줄의 SEM 이미지이다. 수많은 균열과 조각화 된 표면을 확인할 수 있다.

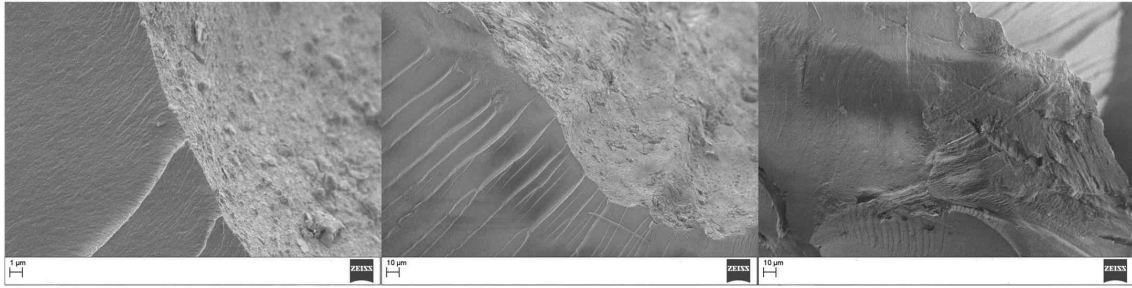


그림 33. 자연적으로 노화된 플라스틱 (왼쪽에서 오른쪽으로 scale bar: 1 $\mu$ m, 10 $\mu$ m, 10 $\mu$ m) (Gniadek and Dąbrowska, 2019)

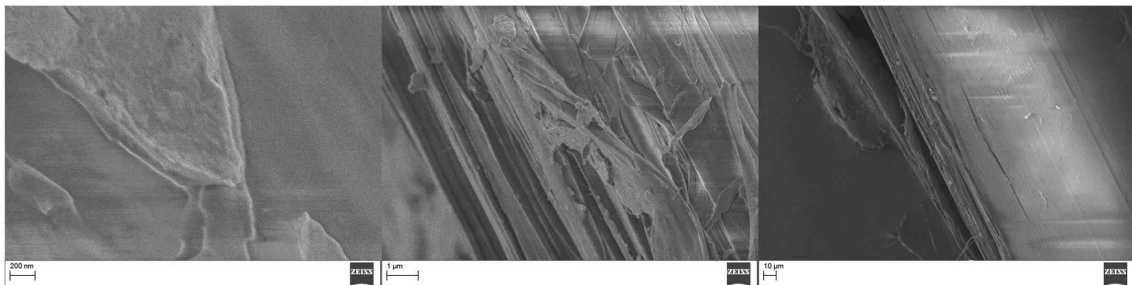


그림 34. 풍화된 뱃줄 (왼쪽에서 오른쪽으로 scale bar: 200nm, 1 $\mu$ m, 10 $\mu$ m) (Gniadek and Dąbrowska, 2019)

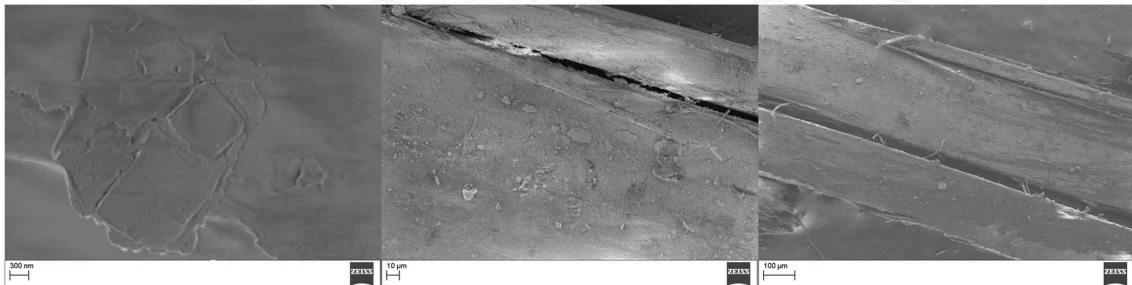


그림 35. 풍화된 뱃줄 (왼쪽에서 오른쪽으로 scale bar: 300nm, 10 $\mu$ m, 100 $\mu$ m) (Gniadek and Dąbrowska, 2019)

저전압, 저전류 조건으로 SEM-EDS을 이용한 미세플라스틱 분석법은 자동화 소프트웨어를 사용하여 플라스틱 입자의 크기, 표면 정보와 같은 물리적 특성과 더불어 탄소 성분이 우세한 플라스틱의 화학적 특성을 이용하여 비플라스틱 물질을 배제하고 플라스틱 입자를 선별하는데 매우 유용하다. 전도성 물질로 코팅을 하지 않기 때문에 일차적으로 SEM-EDS 분석을 통해 탄소 성분이 우세한 입자들을 선별한 후 FT-IR, micro-Raman과 같은 추가 분석을 통해 화학종을 식별하는 데 유용하게 사용할 수 있다.

미세플라스틱 분석을 위해 열분해-가스 크로마토그래피-질량분석법

(Pyro-GC-MS)이 사용된다. 미세플라스틱은 불활성 조건에서 열분해되고 형성된 가스는 동결 건조되어 크로마토그래피 컬럼에서 분리, 질량 분석되어 플라스틱 종류를 확인할 수 있다. 이 방법은 단일 미세플라스틱 또는 벌크 샘플의 화학적 특성을 제공 할 수 있지만, 파괴적이며 수, 크기 또는 모양에 관한 정보는 얻을 수 없다.

가스 크로마토그래피-질량 분광법과 결합한 열 추출 및 탈착 분석법 (TED-GC-MS)이 있다. 이 방법의 장점은 Pyro-GC-MS에 비해 비교적 많은 샘플을 사용하고 복잡한 이중 매트릭스를 측정 할 수 있어서 육안 검사와 같은 사전 작업 없이 환경 샘플에서 폴리머를 식별하고 정량화 할 수 있다는 것이다.

액체 크로마토그래피를 이용한 플라스틱의 특성 분석은 상대적으로 많은 양을 분석하여 대표성을 향상시키는 이점을 제공하지만, 파괴적이며 화학 성분에 대한 정보만 얻을 수 있다.

### 3-5절. 나노플라스틱 분석법 개발 동향

#### 1. 미세플라스틱과 나노플라스틱 분석의 방법론적 차이

##### 1.1. 시료 전처리

나노플라스틱의 시료 채취를 위해서는 기존 미세플라스틱을 채취하는 방법이 아닌 더 작은 입자를 채취하는 방법이 필요하다. 플라스틱의 시료 채취와 분석법은 입자 크기에 의해 제한을 받는데 1 $\mu$ m 이하에서는 아직 확립된 방법이 없어 그 개발이 필요하다.

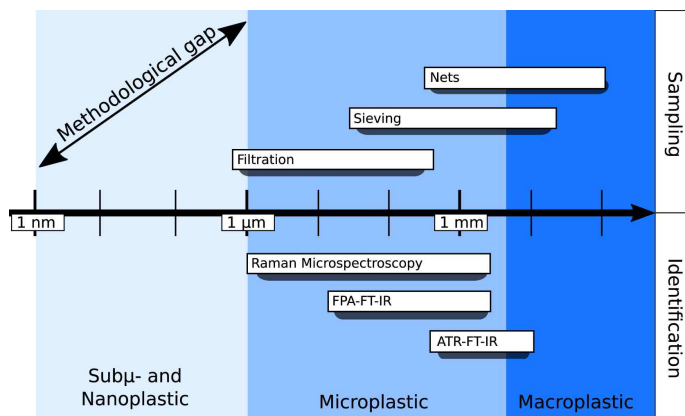


그림 36. 입자 크기에 따른 플라스틱의 시료 채취와 기기분석법 (Schwaferts et al., 2019)

<서브마이크로/나노 플라스틱 입자의 전처리 방법의 장단점>

Task	Technique	Range	Advantages	Disadvantages
Preconcentration	Membrane filtration	>10 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 이용이 쉬움</li> <li>• 저렴</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pore 사이즈가 작아서 유속이 느림</li> <li>- 소량</li> </ul>
	UF	10 - 100 kDa ca. 5 - 50 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 대량</li> <li>• 시료 손상/응집 적음</li> <li>• 멤브레인이 막히거나 오염이 적음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 멤브레인과 상호작용</li> <li>- 셋업과정에 플라스틱이 사용됨</li> </ul>
	UC	Any	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 단순함</li> <li>• 원심분리와 재분산으로 입자 세척</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 미립자 매트릭스와 분리되지 않음</li> <li>- 완벽한 분리 어려움</li> <li>- 재분산 시 입자 손상, 변형시킴</li> </ul>
	Evaporation of solvent	Any	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 저렴하고 쉬움</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 용해된 물질 제거 안함</li> <li>- 과열</li> </ul>
Separation	AF4	1 nm - 1 μm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 정지상 없음</li> <li>• 시료에 집중</li> <li>• 온라인 결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 작업이 어려움</li> <li>- 멤브레인과 상호작용</li> <li>- Steric inversion</li> </ul>
	HDC	5 nm - 1.2 μm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 정지상과 상호작용이 덜함</li> <li>• 검출기와 결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 거의 사용 안함</li> </ul>
	SEC	1 nm - 100 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 검출기와 결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 정지상</li> <li>- 범위 작음</li> </ul>
	HPLC	1 nm - 40 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 검출기와 결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 정지상</li> <li>- 크기범위 작음</li> </ul>
	CE	5 nm - 500 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고분해능</li> <li>• 검출기와 결합</li> <li>• 빠름</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 표면 전하 제어 필요</li> <li>- 전해질/표면 변화</li> <li>- 모세관/막힘과 상호작용</li> <li>- 샘플 손상</li> <li>- 복잡한 매트릭스 어려움</li> </ul>

UF - Ultrafiltration, UC - Ultracentrifugation, AF4 - Asymmetric Flow Field Flow Fractionation, HDC - Hydrodynamic Chromatography, SEC - Size Exclusion Chromatography, HPLC - High Performance Liquid Chromatography, CE - Capillary Electrophoresis. (Schwaferts et al., 2019)

### 1.1.1. 농축

여과는 미세플라스틱 농축을 위해 매우 일반적이며 다양한 종류(산화알루미늄, 세라믹, 폴리카보네이트 등)의 멤브레인 필터가 수 μm~0.01 μm 범위의 다양한 pore 크

기로 판매된다. 0.1  $\mu\text{m}$  미만의 필터를 사용하는 경우 매우 낮은 유속으로 여과되기 때문에 샘플링 양과 시간에 영향을 준다. 특히 많은 양의 유기 성분을 함유할 수 있는 대량의 환경 시료에서 플라스틱 입자 분석 프로토콜을 결정할 때 이 점을 고려해야 하며, 이 경우 UF(Ultrafiltration)가 유용하다.

UF는 10-100kDa(약 5-50 nm) 범위의 분자량 cut-off를 갖는 나노 다공성 멤브레인을 사용하며 stirred cell, centrifugal field 또는 cross-flow mode( tangential flow)를 사용하여 멤브레인이 막히는 현상을 방지한다.

UC(Ultracentrifugation)는 입자를 용액에서 펠렛으로 침전시키는 데 사용된다. 이 방법은 사용하기 쉽지만 처리할 수 있는 샘플량이 10-100mL로 적다. 그래서 환경 시료에는 적합하지 않다.

용매를 증발시키는 방법은 많은 양의 물을 제거하기에는 비경제적이고 다른 여과 작업 후 추가 농축 시 사용하는 데 적합하다.

#### 1.1.2. 분리

AF4(Asymmetric Flow Field Flow Fractionation)는 환경 시료에서 1nm-1000nm 범위의 PS 입자와 같은 ENP(Engineered Nanoparticle) 분석을 위해 AF4-MALS(Multi Angle Light Scattering)-Fluorescence 또는 AF4-Py(pyrolysis)-GC-MS와 같이 온라인으로 결합하여 분석하였다. 그러나 환경에 노출되어 있는 플라스틱 입자는 다양한 요인으로 인해 입자가 분해되고 산화되어 표면이 거칠고 음전하를 띠게 된다. 그러므로 ENP를 위해 개발된 방법을 환경 내 서브마이크로-나노플라스틱 입자 분석에 적용하기 위해서는 다양한 밀도 차이로 인해 발생하는 영향에 대한 최적화가 필요하다. 분산 매질, 유속을 최적화하고 검출기를 검증, 또한 농도 범위 결정 등을 분석법에 대한 유효성 검증에 포함해야 한다. 1 $\mu\text{m}$ 보다 큰 입자 분리에 AF4를 사용하게 되면 Steric inversion이 발생한다. 이로 인해 작은 입자가 큰 입자와 같이 용출되어 분리에 영향을 끼친다. 따라서 inversion 시점에서 여과와 같은 분리 작업이 선행되어야 한다.

ENP 분리를 위해 사용된 HDC, SEC, HPLC와 같은 크로마토그래피법은 분리를 위해 정지상을 사용하는데 환경 시료와 같이 표면이 거칠고 음전하를 띠는 플라스틱 입자는 ENP보다 정지상과의 상호작용이 증가하기 때문에 환경 시료 내 서브마이크로-나노플라스틱 입자 분석에 적용하기에는 부적합하다.

전기이동법은 전기장에서 하전 된 입자의 이동성을 사용하여 분리하는 방법이다. 이 중 CE(Capillary Electrophoresis)는 ENP 분석에 적용되어 왔으며 환경 시료 내 서브마이크로-나노플라스틱 입자 분석을 위해서는 입자 표면의 전하를 제어해야 한

다. 그러나 이를 위해 사용된 계면활성제는 나노플라스틱 입자의 특성 분석 시 방해될 수 있다.

### 1.2. 입자 크기와 형태 특성 분석법

서브마이크로/나노 플라스틱 입자의 특성화 및 이미징 기술의 장/단점을 나타냈다. 각각에 대한 설명은 다음과 같다.

#### <서브마이크로/나노 플라스틱 입자의 특성화 및 이미징 기술의 장/단점>

Task	Technique	Information	Range/Limits	Advantages	Disadvantages
Characterization	DLS	크기 ( $d_h$ ), PSD, 응집성질	1 nm - 3 $\mu$ m conc. $10^{-6}$ - $10^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 빠름, 저렴</li> <li>• In situ</li> <li>• Non-invasive</li> <li>• 응집</li> <li>• 직접결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 큰입자</li> <li>- 다분산</li> <li>- 복잡한 매트릭스</li> <li>- 비구형입자</li> </ul>
	ELS	표면전하, 안정성	1 nm - 3 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 빠름, 저렴</li> <li>• Non-invasive</li> <li>• With DLS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 전기-삼투효과</li> <li>- 환경에 민감</li> </ul>
	MALS	크기 ( $d_g$ ), PSD	10 nm - 1000 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 온라인 결합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 깨끗한 시료 필요</li> </ul>
	LD	크기	10 nm - 10 mm conc. $10^{-5}$ - $10^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 넓은 범위</li> <li>• 쉽고 빠름</li> <li>• 자동화</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 구형 모델만</li> </ul>
	NTA	크기 ( $d_h$ ), PSD, 수농도	30 nm - 2 $\mu$ m conc. $10^{-6}$ - $10^{-5}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 다분산시료로 개선</li> <li>• 복잡한 미디어</li> <li>• 입자 코로나</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 복잡한 운영</li> <li>- 구형 모델</li> </ul>
Imaging	TEM	크기, 모양, 응집, 이미징	<1 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고해상도</li> <li>• 정확한 크기 정보</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 어려운 정량</li> <li>- 시료 준비</li> <li>- 비쌈</li> </ul>
	SEM	크기, 모양, 응	ca. 3 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고해상도</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 어려운 정량</li> </ul>

	집, 이미징, 표면 형태			- 시료 준비 - Charging 효과
ESEM	크기, 모양, 응집, 이미징, 표면 형태	ca. 30 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 습식 시료</li> <li>• 환경 조건</li> <li>• 비전도성 시료</li> </ul>	- 해상도 감소
EDS	원소 조성	nm range	<ul style="list-style-type: none"> <li>• EM 보완</li> </ul>	- 원소 정보 불충분
Optical Microscopy & Fluorescence Microscopy	크기, 모양, 형태 입자 위치	> 1 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 비파괴</li> <li>• 저렴, 다루기 쉬움</li> </ul>	- 회절 한계 - 무기물질과 분별 어려움
AFM	크기, 모양, 지형, 응집	ca. 0.1 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고해상도</li> <li>• AFM-IR</li> <li>• TERS</li> <li>• In liquid</li> </ul>	- 느림 - 작은 면적 - 입자 움직임으로 인한 인공적 결과물
STM	크기, 모양, 지형, 응집	ca. 1 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고해상도</li> </ul>	- 전도성 시료 - 느림 - 작은 면적
CLSM	크기, 모양, 위치	> 0.2 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 형광 imaging</li> </ul>	- 작은 면적 - 회절 한계
NSOM	크기, 모양	ca. 30 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 형광</li> </ul>	- 느림 - 작은 면적

DLS - Dynamic Light Scattering, PSD - Particle Size Distribution, ELS - Electrophoretic Light Scattering, MALS - Multi Angle Light Scattering, LD - Laser Diffraction, NTA - Nanoparticle Tracking Analysis, TEM - Transmission Electron Microscopy, SEM - Scanning Electron Microscopy, ESEM - Environmental Scanning Electron Microscopy, EDS - Energy Dispersive Spectroscopy, AFM - Atomic Force Microscopy, STM - Scanning Tunneling Microscopy, CLSM - Confocal Laser Scanning Microscope, NSOM - Near-field Scanning Optical Microscopy. (Schwaferts et al., 2019)



### 1.2.1. 광산란에 의한 입자 특성

입자의 크기 또는 크기 분포와 같은 물리적 특성에 대한 정보를 얻기 위해 입자에 레이저를 조사시켜 빛의 산란 정보를 이용한다. 가장 널리 사용되는 DLS(Dynamic Light Scattering)는 용액을 통과하는 레이저 빔의 강도 변화에 따라 1nm - 3 $\mu$ m 범위의 입자 크기, PSD(Particle Size Distribution) 특성을 분석하는 기술이다. DLS의 단점은 큰 입자로 인해 실제 분석 물질을 가리는 현상이 나타남으로써 실제 값에 오류가 생길 수 있다는 것이다. 그러나 환경에 존재하는 다 분산, 비 구형 서브마이크로미터 및 나노 플라스틱 분산액에 대한 신뢰할 수 있는 정보를 얻을 수 있다. 화학적 정보를 얻을 수 없으므로 형태는 비슷하지만 다른 조성의 입자를 구별하는 것은 불가능하다.

DLS는 일반적으로 ELS(Electrophoretic Light Scattering)로 제타 전위를 측정하는 기능과 결합된다. ELS는 전기장에서 입자 이동에 의해 생성되는 레이저 강도의 변화를 측정한다는 점에서 DLS와 유사하다. 제타 전위가  $\pm 30$ mV보다 큰 값은 응집에 대해 안정적인 것으로 간주한다. 환경 내 플라스틱 입자는 풍화 작용으로 인해 산화된 표면을 나타낼 것이다. 제타 전위를 이용하여 표면 전하의 변화를 측정하면 플라스틱 입자의 노화를 특성화할 수 있는 중요한 매개 변수로 이용할 수 있다.

MALS(Multi Angle Light Scattering)는 다른 각도에서 산란된 레이저 광을 기록하여 입자의 크기에 대한 정보(회전 반경)를 얻는 기술이다. 일반적으로 AF4에 온라인으로 연결하여 크기별로 분리된 시료를 검출기로 보낸다.

LD(Laser Diffraction)는 일반적으로 공정분석에서 사용되는 레이저 산란 기반 기술이다. 10nm - 10mm 까지 매우 넓은 범위에 걸쳐 액체 매체 내의 고체 입자의 크기를 측정할 수 있다. 따라서 미세플라스틱부터 서브마이크로, 나노플라스틱까지 동시에 측정할 수 있는 기술이 될 것이다.

NTA(Nanoparticle Tracking Analysis)는 현미경과 디지털카메라를 이용하여 산란된 레이저 광을 기록하는 기술이다. NTA는 다분산시료에서 큰 입자로 인해 실제 분석 입자를 가리는 현상이 적어 입자분포측정을 위한 DLS의 대안이 될 수 있다.

### 1.2.2. 이미징

광학현미경은 보편적으로 사용되는 도구이며 micro-IR, Raman의 단일입자 분석에 필수적인 부분이다. 그러나 회절 한계로 인해 0.3 $\mu$ m - 0.5 $\mu$ m 이상인 입자에만 적용할 수 있다.

형광현미경은 유기체에서 형광을 나타내는 입자의 거동, 입자의 변화를 추적할 수 있는 기술이다. 형광현미경도 회절 제한이 있지만, 충분한 형광 신호를 방출하는 한

더 작은 입자를 찾을 수 있다. 그러나 이 적용은 형광 염료를 사용한 합성 입자로 제한된다. 환경 내 입자들은 보통 형광 염료를 함유하지 않기 때문에 분석에 사용할 수 없다.

전자현미경은 고에너지 전자의 파장이 광학현미경의 가시광선 파장과 비교해 매우 짧으므로 그 해상도가 nm - mm 까지 광범위하다. 이러한 해상도로 인해 나노미터 크기의 입자에 대한 이미징 정보로 많은 연구를 보완할 수 있어서 널리 사용되고 있다.

SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용한 이미징은 전자빔에 의해 야기된 낮은 에너지의 2차 전자를 검출하여 수행되며, 발생 지점에 대한 형태학적 정보를 제공한다. 전자빔은 또한 샘플 원자의 내부 쉘 전자를 방출할 수 있으며, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 검출기를 장착하여 샘플의 조사된 부분의 원소 구성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

TEM(Transmission Electron Microscopy)은 최대 300kV의 높은 전자 가속 전압으로 매우 얇은 샘플을 투과하여 시료 내 정보를 얻는 기술이다. 이 기술은 매우 작은 나노입자를 이미징할 수 있다. TEM은 시료를 투과하기 때문에 표면(SEM으로 얻는 정보)이 아닌 입자 내부에 대한 정보를 제공한다. EDS 또는 EELS(Electron energy loss spectroscopy)과 결합하여 원소 구성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

ESEM(Environmental Scanning Electron Microscopy)은 저진공(10 - 50 Torr) 질소 대기환경에서 환경, 습식 샘플을 분석함으로써 고진공에서 수축하여 실물과 다르게 보이는 샘플의 이미징을 가능하게 하는 변형된 SEM이다. ESEM 모드의 검출기는 2차 전자 검출에 기초한 것이 아니라, 저진공 환경과 전자의 상호작용으로 야기된 이온 캐스케이드의 검출에 기초하므로, 비전도성 샘플이라도 전하 아티팩트 없는 이미지를 얻을 수 있으며 사전 금속 코팅 없이도 가능하다.

SPM(Scanning Probe Microscopy)은 입사광의 회절 한계가 없는 현미경이다. 샘플 표면을 날카로운 팁으로 스캔하여 샘플과의 상호작용을 감지하여 이미징 한다.

STM(Scanning Tunneling Microscopy)의 경우 전도성 표면과 근접한 팁 사이의 터널링 전류를 이용하여 표면 지형에 대한 정보를 얻을 수 있다. 플라스틱 입자 자체에는 전도성이 없어서 나노플라스틱 이미징에 적용하기 어렵다.

AFM은 정전기 또는 반 데르 발스 상호작용에 의해 발생하는 팁을 운반하는 캔틸레버의 편향을 기록하여 샘플의 높이 프로파일을 생성한다. 또한 IR이나 Raman 분광학과 결합하여 시료의 화학적 이미지를 생성할 수 있다.

CLSM(Confocal Laser Scanning Microscope)은 회절 한계(약 200 nm이하)의 해상도로 샘플을 스캔할 수 있으며 유기체에서 형광 염색된 나노 플라스틱 입자의 전위

를 조사하기 위해 종종 사용된다.

팁 조리개를 통해 레이저 광을 전달하는 NSOM(Near-field Scanning Optical Microscopy or SNOM: Scanning Near-Field Optical Microscopy)은 레이저 파장보다 작은 조리개를 이용함으로써 빛이 팁 근처에 강하게 국한된 영역에서 발광하게 되어 회절 한계 이하의 분해능이 생성된다. 이들의 해상도로 인해 서브마이크로 및 나노 플라스틱 이미징을 위한 잠재력이 있는 기술이다.

이러한 기술은 해상도는 높지만, 시간이 오래 걸리고 측정이 힘들다는 단점이 있어서 특정 입자 또는 특정 부문에 대한 측정에만 적용할 수 있을 것이다.

### 1.3. 화학종 규명 및 특성 분석

서브마이크로, 나노플라스틱 입자의 화학종 규명과 특성을 분석할 수 있는 기술들의 장/단점을 나타냈다. 각각에 대한 설명은 다음과 같다.

<서브마이크로/나노 플라스틱 입자의 화학종 규명 및 특성 분석 기술의 장/단점>

Technique	Information	Range	Advantages	Disadvantages
FPA-FT-IR	진동스펙트럼, 안료, 첨가제, 노화	>10 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 비파괴</li> <li>• 자동화</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 단일 sub<math>\mu</math>- and nanoplastic에 적용 불가</li> <li>- 물에 의한 강한 간섭</li> </ul>
ATR-FT-IR		Bulk	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 간단, 빠름</li> </ul>	
AFM-IR	스펙트럼 이미징	>50 nm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 고해상도</li> <li>• 화학 이미징</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 느림</li> <li>- 작은 면적</li> </ul>
RM	지문스펙트럼 안료 첨가제	>0.5 $\mu\text{m}$ , Bulk	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 비파괴</li> <li>• 시료 준비 쉬움</li> <li>• 빠름</li> <li>• 물에 의한 간섭 없음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 형광</li> </ul>
XPS	오비탈의 결합에너지	Bulk	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 표면 특성</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- UHV</li> <li>- 힘들</li> </ul>

FPA-FT-IR - Focal Plane Array FT-IR, ATR-FT-IR - Attenuated Total Reflection FT-IR, AFM-IR - Atomic Force Microscopy-IR, RM - Raman Microspectroscopy, XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy. (Schwaferts et al., 2019)

#### 1.3.1. 분광학적 방법

FT-IR은 미세플라스틱 분석에서 가장 일반적인 분광기법이다. 적외선으로 시료를 조사하면 진동 전이가 일어나고 흡광도가 화학종을 특정할 수 있는 지문 스펙트럼을 나타낸다. 시료의 표면 산화를 관찰할 수 있어서 노화도 알 수 있다. 그러나 입자 분석 크기 제한이 10 $\mu\text{m}$  범위에 있어서 서브마이크로/나노플라스틱의 벌크 분석에만 사용할 수 있다.

회절 한계 이하의 공간 분해능으로 화학적 영상을 기록할 수 있도록 FT-IR과

AFM(Atomic Force Microscopy)을 결합한 장비가 있어서 이를 활용하면 50nm 범위의 스펙트럼 및 공간 정보를 얻을 수 있다. AFM-IR은 주로 특수 샘플 및 특정 입자의 분석을 위한 나노 플라스틱 입자 분석에 사용될 수 있다. 이 방법은 선택된 영역을 이미지화하기 때문에, 많은 입자를 분석하는 분석법으로 사용하기에는 어렵다.

RM(Raman Microspectroscopy)은 진동 지문 스펙트럼을 얻을 수 있는 레이저 광의 비탄성 산란을 사용한다. 이 스펙트럼은 FT-IR의 스펙트럼을 보완하며 플라스틱 입자를 명확하게 식별 할 수 있다. 광원은 적외선 일 필요가 없어서 더 짧은 파장 레이저(532 nm)를 사용하여 분해능을 높일 수 있다. 따라서 RM은 플라스틱 입자 1 μm까지의 분석에 사용할 수 있다. RM은 공초점을 이용하면 서브마이크로미터의 분해능이 가능하므로 서브플라스틱의 단일 입자 분석이 가능하다. 그러나 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

TERS(tip-enhanced Raman spectroscopy)는 10 nm 의 공간 분해능을 갖기 때문에 나노플라스틱 분석에 적용할 수 있다. 그러나 환경 플라스틱 입자 표면의 유기물은 라만 분광 식별을 방해할 수 있어서 시료에서 유기물 제거가 중요하다.

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 플라스틱의 유형을 명확히 식별하기 어렵지만, 시료의 산소 함량 변화를 통해 서브마이크로/나노 플라스틱 입자 표면의 산화 변화를 관찰할 수 있다.

## 2. 나노플라스틱 분석법 개발 동향

환경 시료에서 모든 플라스틱의 크기와 중합체 유형을 일관되게 결정하는 분석 프로토콜 개발을 위해 앞서 제시된 입경별 분석 가능한 기술들을 종합, 적용한 연구 결과가 Mintenig et al., (2018)에 의해 발표되었다.

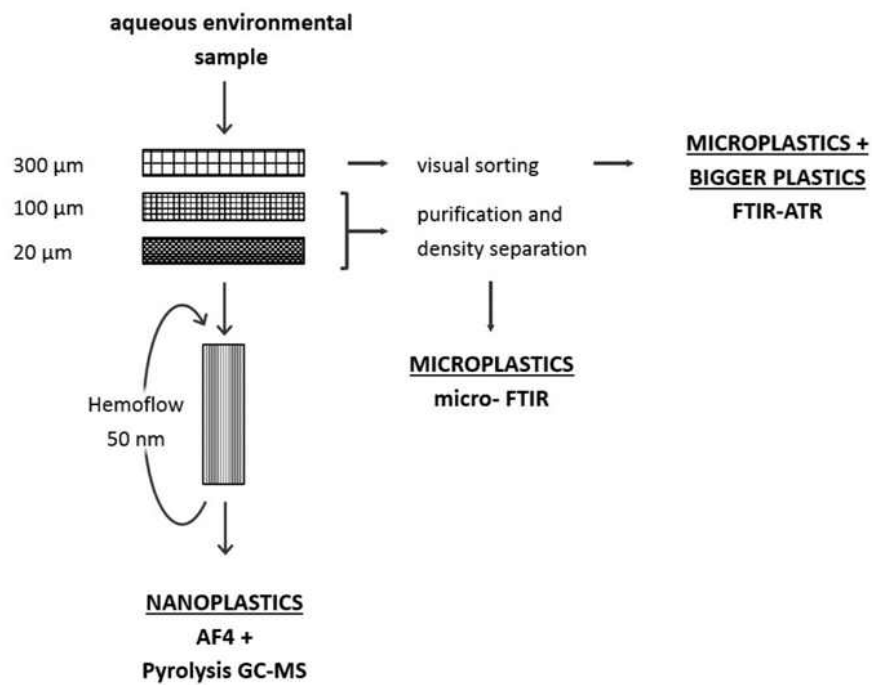
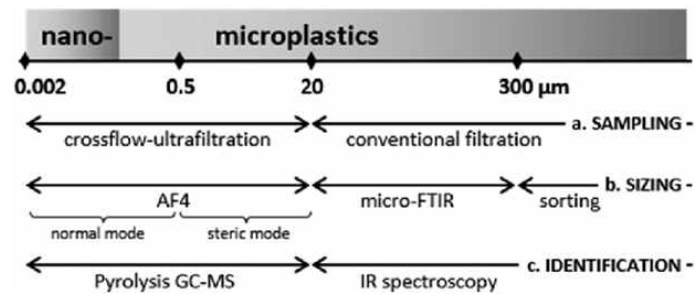


그림 37. 미세플라스틱과 나노 플라스틱을 샘플링, 분석하기 위한 프로토콜 (Mintenig et al., 2018)

입자 크기가 300 $\mu\text{m}$  이상인 시료에 대해서는 육안으로 수작업으로 샘플링하여 ATR-FTIR로 분석하고 20 $\mu\text{m}$  - 300 $\mu\text{m}$  범위의 입자에 대해서는 그림 38에서 보는 것처럼 자동화한 micro-FTIR로 분석한다.

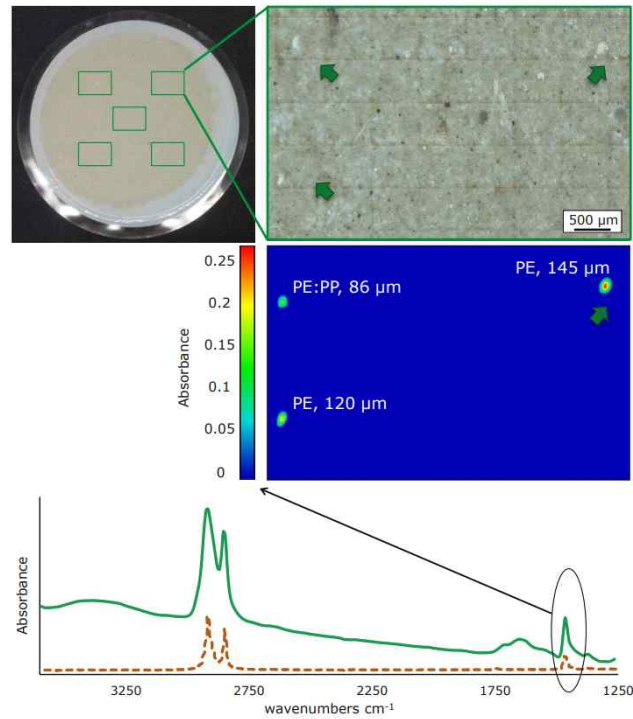


그림 38. 표층 물시료에서 micro-FTIR을 이용한 미세플라스틱 입자의 분석 예시

시료는 aluminum oxide(Anodisc) 필터에 샘플링하여 Micro-FTIR(Nicolet iN10, ThermoFisher)을 이용하여 분석하였다. Mapping 모드를 사용하여 5개의 필드(35 % of the filter area)를 측정하였으며 맵핑 시 spatial pixel resolution은 20 x 20 μ m이다. 총 측정 시간은 7시간이 걸렸다.

나노플라스틱 입자를 채취하기 위해 50 nm pore 크기의 십자류 여과방식 (Crossflow filter)을 이용한 Hemoflow 장치(그림 39. Veenendaal and Brouwer-Hanzens, 2007)를 도입하였다. 십자류 여과방식은 막을 투과하는 물이 공급수와는 직각 방향으로 흐르도록 하여 여과하는 방식으로써 주로 작은 입자의 비율이 높을 때 사용하는 방법이다.

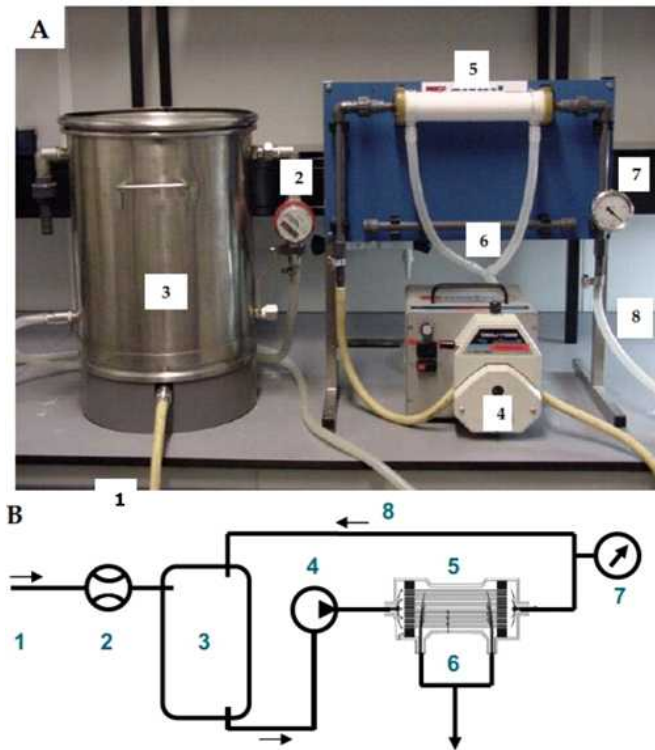


그림 39. Hemoflow Crossflow ultrafiltration. 1 = water inflow, 2 = water meter, 3 = tank with float valve, 4 = pump, 5 = Hemoflow filter, 6 = permeate, 7 = pressure gauge, 8 = concentrate, circulation back into (3) tank (Veenendaal and Brouwer-Hanzens, 2007)

극지연구소

Hemoflow 장치를 이용하여 나노플라스틱 입자를 채취하고 입경별 분포를 측정하는 방법인 AF4-MALS(Asymmetric Flow Field Flow Fractionation-Multi Angle Light Scattering)의 원리를 그림 40에 나타냈다.

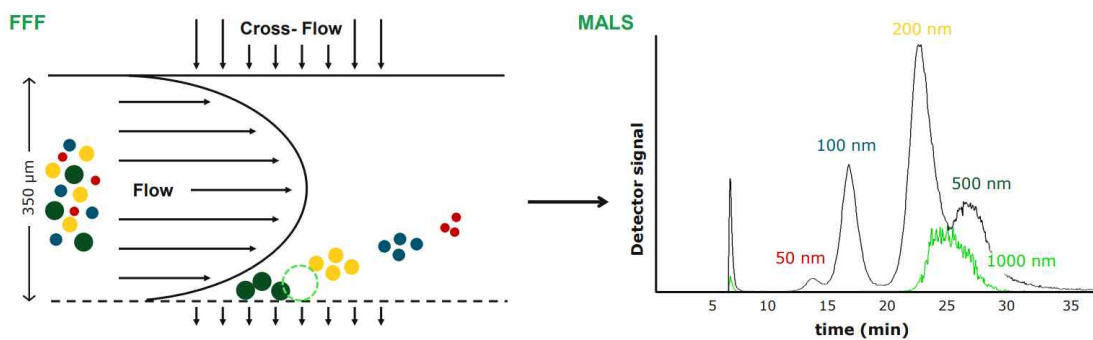


그림 40. AF4(Asymmetric Flow Field Flow Fractionation)의 기본 원리

AF4 방법에 따라 50 - 500 nm 크기의 PS 입자에 대한 분류가 성공적으로 수행되었다(검정색). 그러나 입자 크기를 측정하는 MALS 결과, 1000nm PS 비드(녹색)가 동시에 주입될 경우 왜곡이 나타나는 것이 확인되었다.

Crossflow filter로 농축하고 AF4로 분리한 나노플라스틱입자를 Pyrolysis GC-MS를 이용하여 플라스틱의 화학종을 식별하였다. 그 예를 그림 41에 나타냈다.

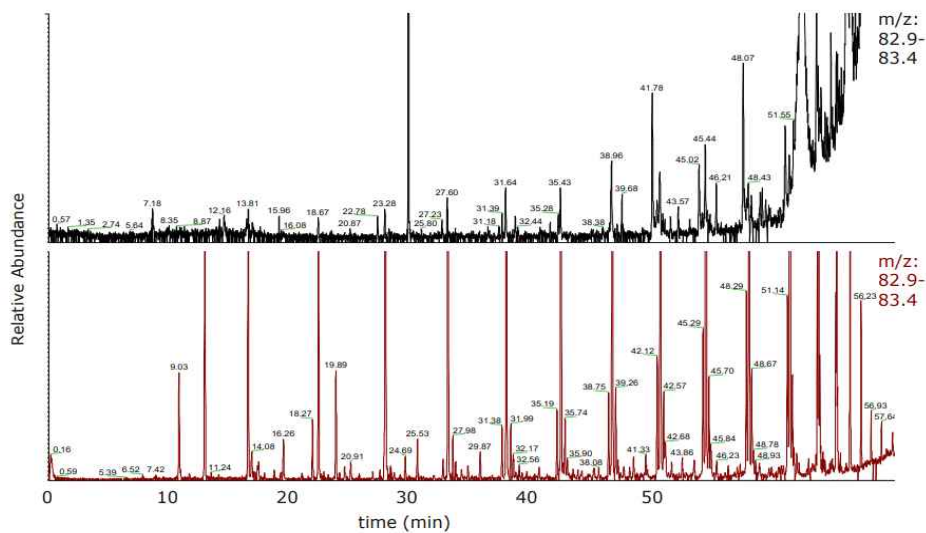


그림 41. 82.9-83.4 m/z에서 지표수 샘플(50 nm- 500 μm)의 pyrogram(검정색). 폴리에틸렌(PE, 적색)의 특성 신호와 비교를 보여주는 예시

Mintenig et al., (2018)의 연구 결과는 나노플라스틱의 분석 가능성을 보여주었으나 중합체의 신호를 해석하기 위한 데이터베이스의 제한으로 PE, PS와 같은 특정 플라스틱만 효율적으로 분석할 수 있어서 환경 시료 내 복합적으로 존재하는 플라스틱의 종류를 규명하고 정량하는 데에는 한계가 있었다.

### 3-6절. 북극 다산과학기지 현장활동

극지연구소 강정호 책임연구원, 황희진 선임연구원과 KIST 김은주 선임연구원은 북극지역 나노플라스틱 연구를 위한 다매체 샘플링(Multi-matrix sampling for nanoplastic research in arctic region, RIS-ID 11314)을 위해 2019년 7월 5일부터 2019년 7월 12일까지 다산과학기지와 이탈리아 Gruebadet laboratory를 방문하여 북극지역 다매체 현장시료 채취를 수행하였다.



활동 내용과 성과는 나노 및 미세플라스틱 분석법 개발을 위한 북극 다매체 시료 채취이며 1) 해수, 담수, 음용수(수돗물) 및 수처리 방류수 시료 채취, 2)고용량대기 시료채집기(High volume air sampler)를 이용한 대기시료 채취, 3) Dekati 대기시료 채집기(Dekati sampler)를 이용한 대기시료 채취, 4) 수동대기시료채집기(Passive air sampler)를 이용한 대기시료 채취이다.



그림 42. 북극 다산기지 주변 해수, 담수, 대기시료 채취

담수 및 음용수의 시료 채취를 개선하기 위해서 시료 채취 장치를 개발하였다. 개발한 디스크 필터 하우스(Disk Filter Housing)은 안에 20  $\mu\text{m}$  스테레스 스틸 메쉬 필터를 장착하고 다량의 수돗물을 필터할 수 있다. 하우스 앞쪽에 스테레스 스틸 펌프를 추가고 장착하면 담수 및 해수의 시료 채취를 할 수 있고, 하단에 유량계를 장착하여 채취 유량을 정확히 알 수 있다. 극지연구소 실험실에서 채취한 수돗물과 북극 니알슨 실험실에서 채취한 수돗물에서 고분자 성분의 미세플라스틱이 검출되었다.

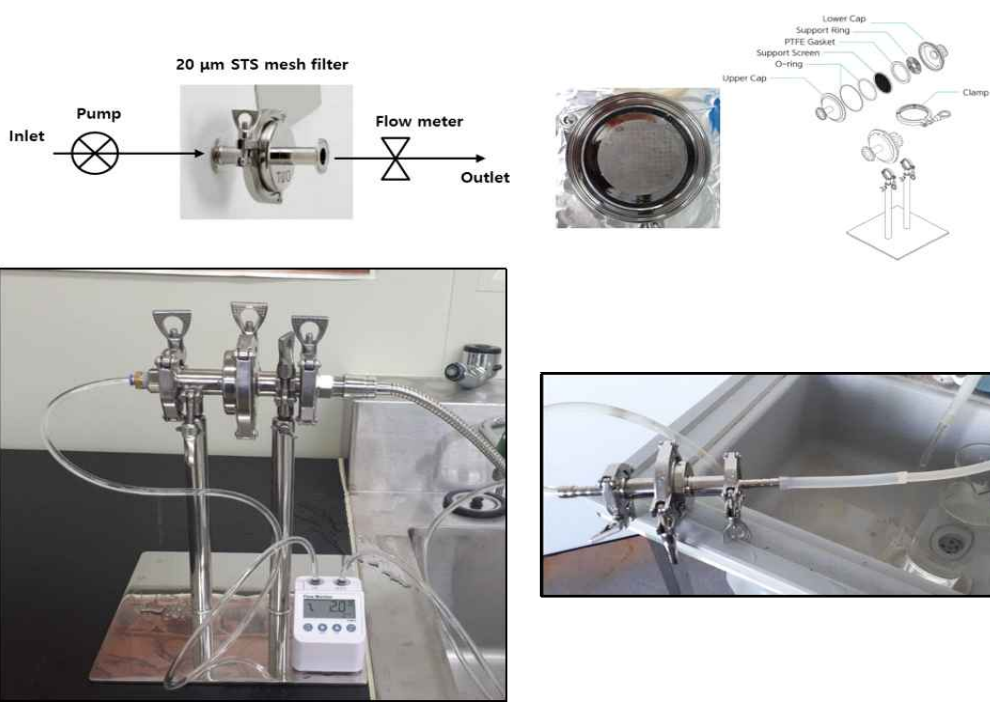


그림 43. 수돗물 시료를 채취하기 위한 필터하우징 개발 및 북극 스발바르 기지촌의 수돗물 채취

<인천시 수돗물>

<북극 기지촌 내 수돗물>

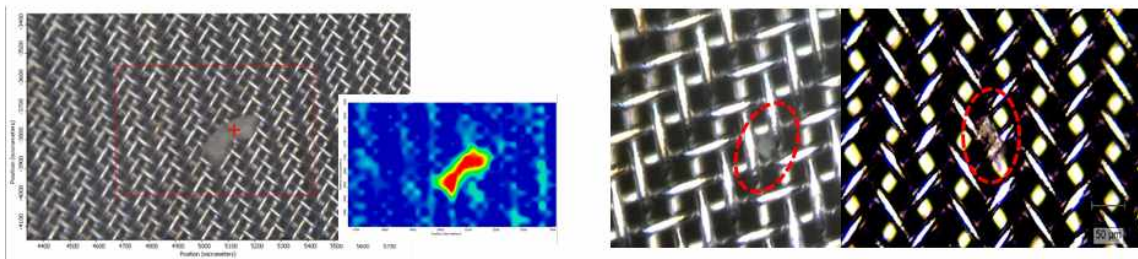


그림 44. 인천시 수돗물과 북극 기지촌 내 수돗물에서 발견된 미세플라스틱의 FT-IR 및 라만 이미지

PM10 이하의 대기 중 미세플라스틱 채취를 위해 UNC Passive air sampler(PAS)와 크기별 미세플라스틱 시료 채취를 위해 3단으로 구성된 임팩터(PM10 Dekati sampler)를 사용하였다. PAS는 무동력으로 PM10 이하의 대기 입자를 채취할 수 있다. Dekati sampler는 하단에 연결된 펌프를 이용하여 10 L/min 유속으로 대기 입자를 채취한다. Dekati sampler는 1단부터 3단까지 각 단의 cut-off diameter에 따라 입자 크기별로 시료를 채취한다. 각 단별 cut-off diameter는 1단 10 µm, 2단 2.5 µm, 3단 1 µm이다.



그림 45. UNC Passive sampler(좌), Dekati PM10 sampler(우)

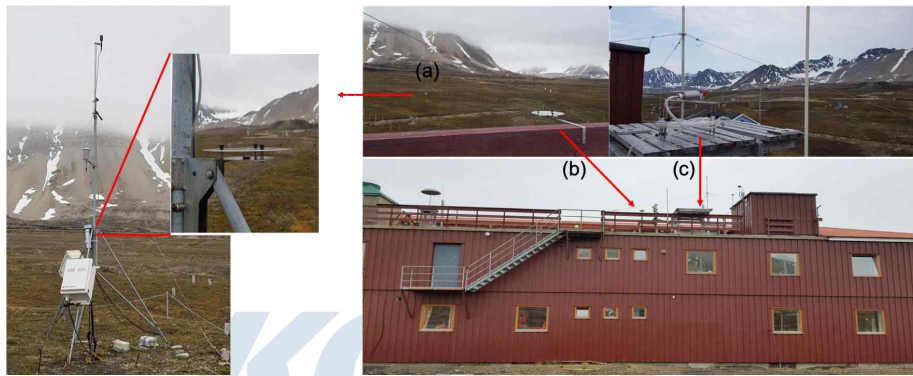


그림 46. 북극다산과학기지에서 대기 중 미세플라스틱 시료 채취. (a), (b): UNC passive sampler, (c) PM10 sampler

대기 중 시료채취를 위해 알루미늄 호일,  $0.2 \mu\text{m}$  pore Anodisc, TEM grid, 스텐레스 스틸 메쉬 필터를 사용하였다. 다산 기지 뒤편 지상 1.8 m 기상타워에 UNC PAS를 설치하였고, 다산기지 옥상 약 7 m 높이에 PAS와 PM10 Dekati sampler를 설치하였다. PAS는 2019년 7월 10일에 설치하여 10월 2일까지 약 3개월 동안 시료를 채취하였다. PM10 Dekati sampler는 2019년 7월 6일부터 7월 10일까지 각 단별 최소 12시간 이상 총 3회 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 밀봉하여 국내로 이송한 후 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다.

라만분광법을 이용하여 북극 다산기지에서 채취한 대기 중 미세플라스틱을 분석하였다. 532 nm Nd:YAG 레이저를 사용하여 2400 l/mm grating, x50L 또는 x100의 배율, 5 mW power,  $100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 스펙트럼을 얻었다. 북극 다산과학기지 옥상에서 Dekati sampler를 이용하여 약 9시간 동안 채취한 대기 중 입자 시료 중 백필터로 사용한 스텐레스 스틸 메쉬 필터의 면적 1/3을 분석하였다. 크기가 약  $5 \mu\text{m}$  인 2개의 PE 입자를 검출하여 라만스펙트럼으로 확인하였다.



그림 47. Raman(Renishaw inVia Qontor)을 이용한 시료 측정

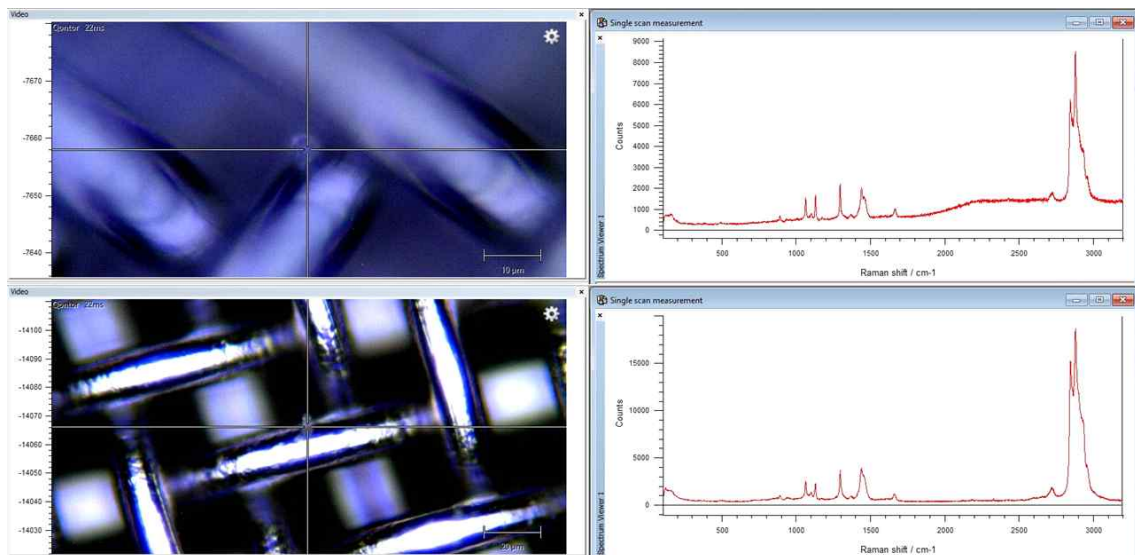


그림 48. 북극다산과학기지에서 PM10 sampler로 스텐레스 mesh 필터에 채취한 약 5 $\mu\text{m}$  크기의 입자에 대한 Raman 스펙트럼 (PE 입자)

채취한 시료에서 섬유, 조각, 필름 등 다양한 형태의 입자를 확인하였고, 라만 스펙트럼을 얻었다. 40  $\mu\text{m}$  이상의 얇은 막 조각 형태의 입자와 섬유 형태의 입자를 확인하였다. 라만 스펙트럼에서 1200 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  organic fingerprint 구간에서 피크가 나타난 것으로 유기물임을 확인할 수 있었으나, 강한 형광 background로 인해 정확한 고분자 성분을 확인하기 어려웠다.

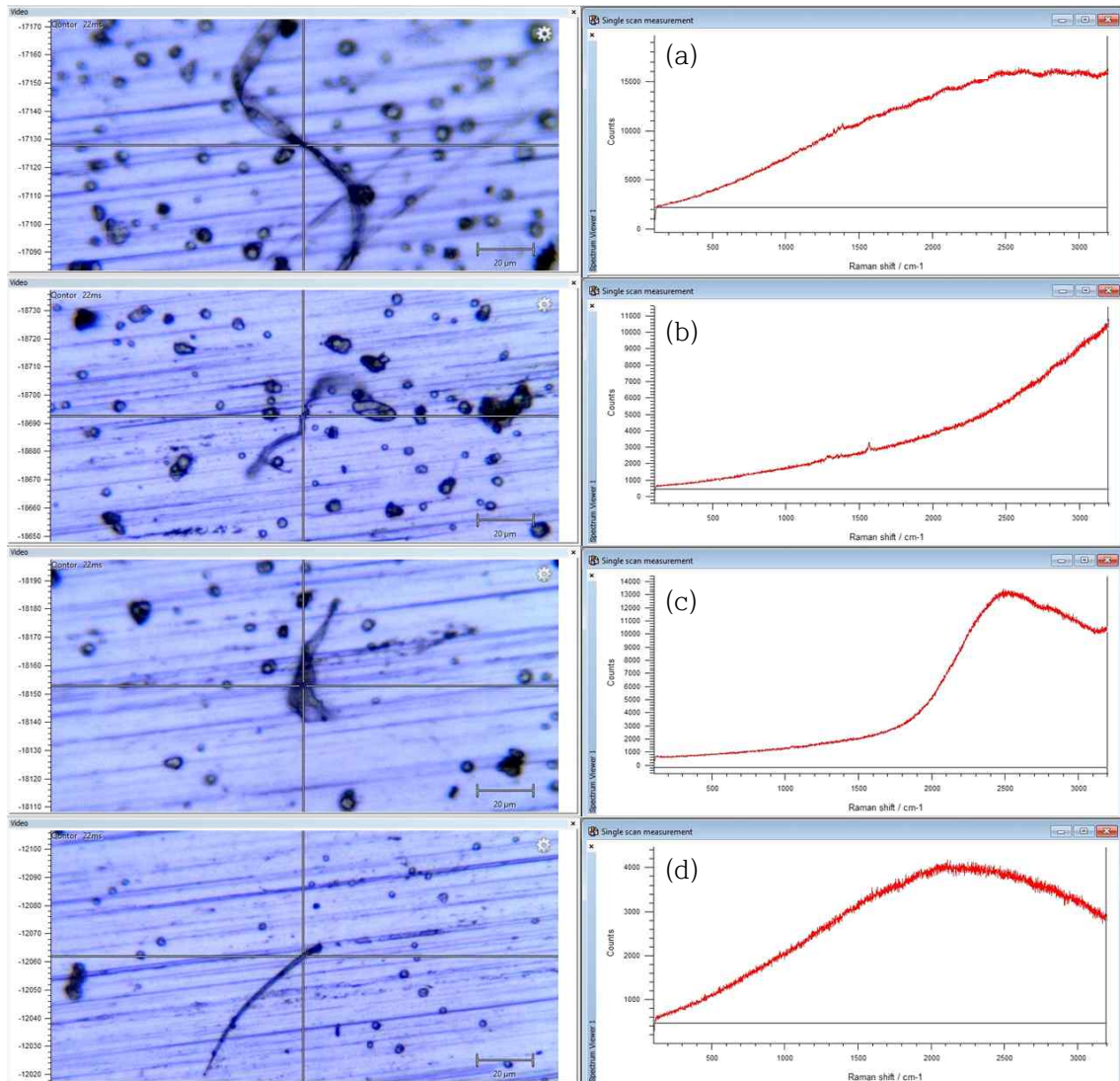


그림 49. 북극다산과학기지에서 PM10 sampler로 알루미늄 포일에 채취한 대기 중 입자에 대한 Raman 스펙트럼

북극 스발바르 기지촌 내 이탈리아 Gruebadet laboratory 옥상에서 High volume air sampler(Hivol, 대용량대기샘플러)를 이용하여 석영섬유필터 위에 채취한 대기 시료를 SEM-EDS를 분석하였다. 전도성이 없는 석영필터를 Au로 코팅하여 1 k부터 20 kV까지, 낮은 전압부터 높은 전압으로 상승하면서 이미지 변화를 확인하였다. 20 kV의 높은 전압보다 1 kV 낮은 전압에서 입자의 표면이 더 선명하게 나타났다. 10 kV에서 얻은 입자의 스펙트럼은 C, O가 주된 성분이고 Na, Cl이 미량 함유되어 있는 입자로 확인하였다. Au 피크와 Si 피크는 각각 Au 코팅과 석영필터에서 나타난다. 유기물 입자에 주변 바다에서 날아온 해염 성분이 흡착된 것으로 판단된다.

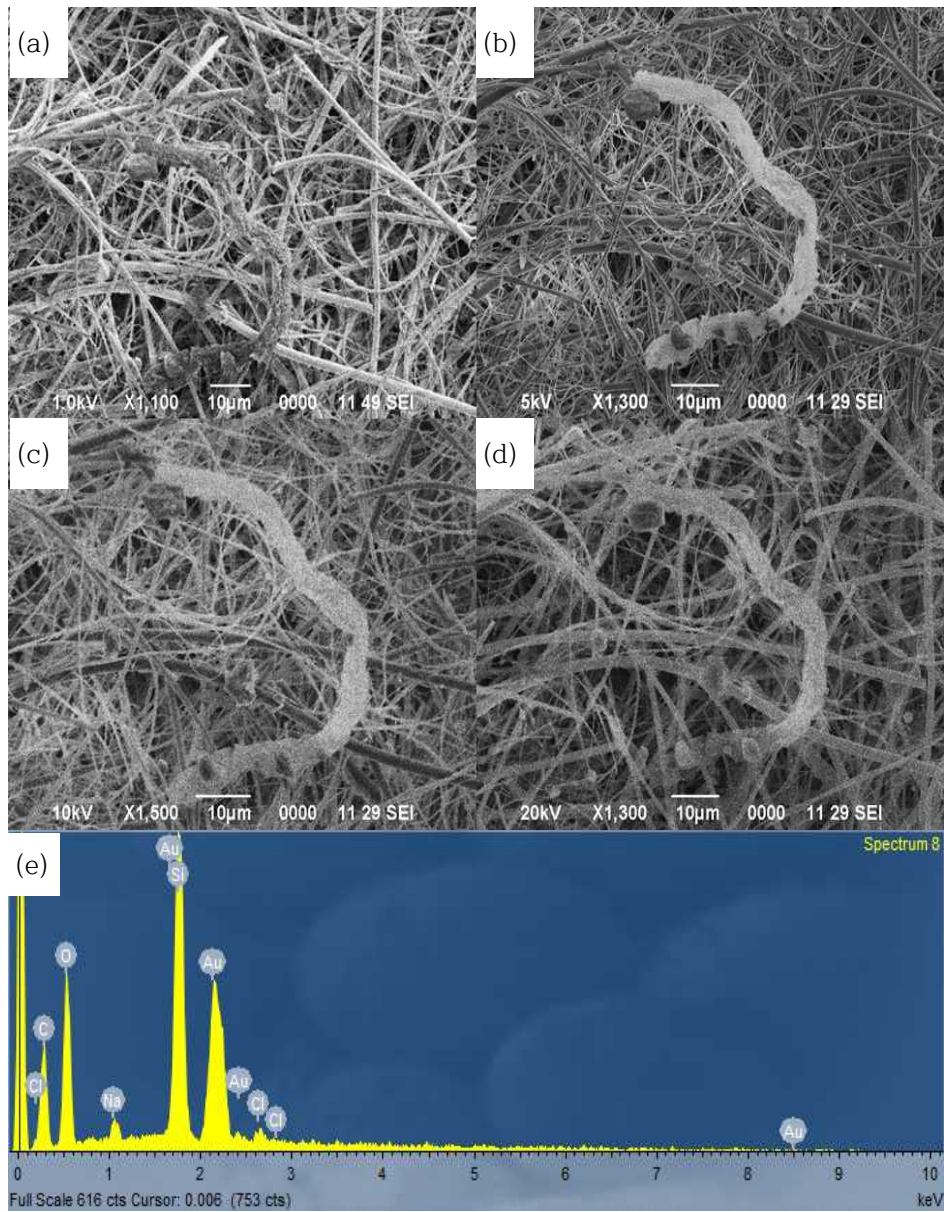


그림 50. 북극 다산과학기지에서 High volume air sampler(HiVol)로 석영섬유필터에 채취한 유기물 입자에 대한 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼; (a) 1kV, (b) 5kV, (c) 10kV, (d) 20kV, (e) EDS 스펙트럼 (Au 코팅)

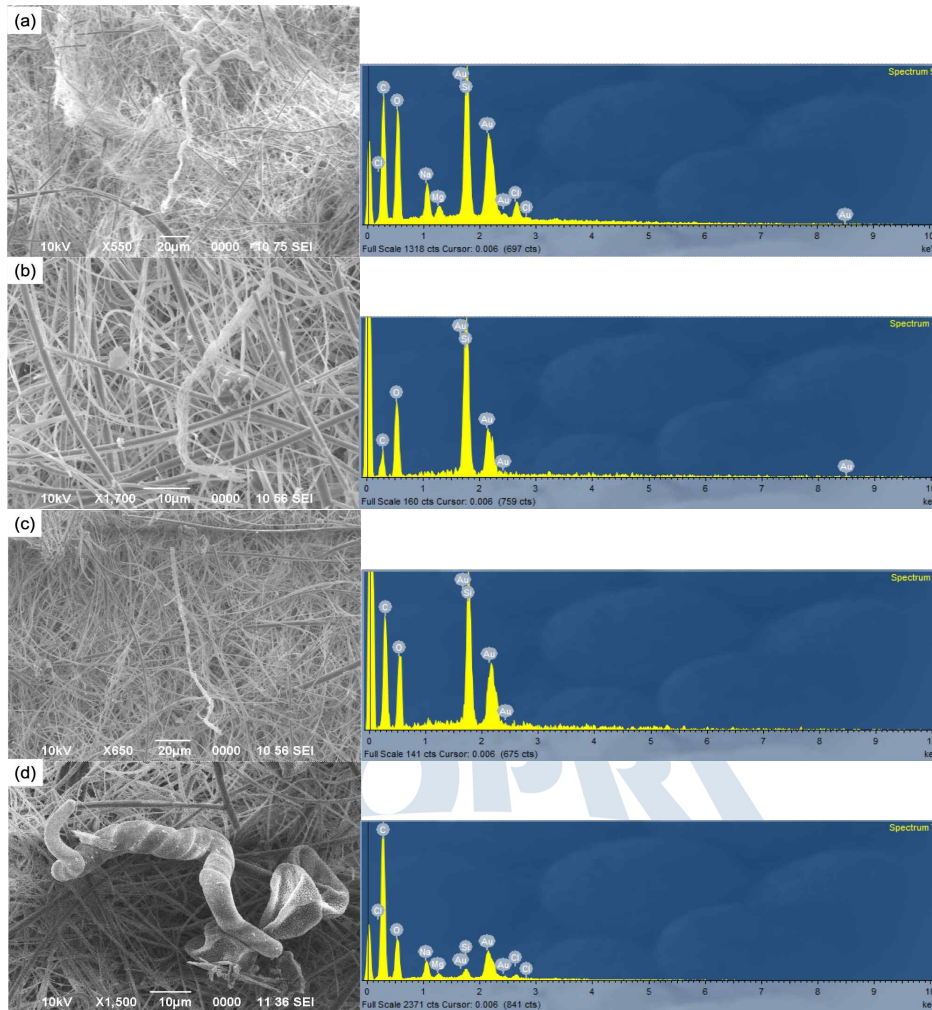


그림 51. 대기 중에서 채취한 다양한 형태와 크기의 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼 (10kV, Au 코팅)

미세플라스틱을 분석하기 위해 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼을 동시에 얻기 위해서는 측정시간을 고려할 때 10 kV 전압을 사용하는 것이 좋다. 낮은 전압을 사용하수록 입자 표면에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있지만 EDS 스펙트럼을 얻기 위해서 더 높은 전압이 필요하기 때문에 10 kV의 전압을 사용하였다. 얻은 입자의 스펙트럼은 C, O가 주된 성분이고 Na, Cl이 미량 함유되어 있는 입자로 확인하였다. Au 피크와 Si 피크는 각각 Au 코팅과 석영필터에서 나타난다. 유기물 입자에 주변 바다에서 날아온 해염 성분이 흡착된 것으로 판단된다.

대기 중 미세플라스틱을 분석하기 위해 라만분석법과 SEM/EDS 분석법을 사용한 결과, 동일한 입자에 대해 서로 다른 분석법을 적용하기 위해서 입자를 추적하는 방법을 마련하여야 한다. 라만분석에서 측정된 입자를 SEM에서 찾기 어렵기 때문에 동일한 입자에 대해 라만과 SEM/EDS 스펙트럼을 동시에 얻기 어렵다. 단일 입

자를 기반으로 적외선분석법, 라만분석법, SEM/EDS 분석법을 동시에 활용한다면 미세플라스틱의 분석법을 극지 시료에 적합하게 개선할 수 있다.



그림 52. High Volume Air Sampler를 이용한 대기 중 미세플라스틱 시료 채취

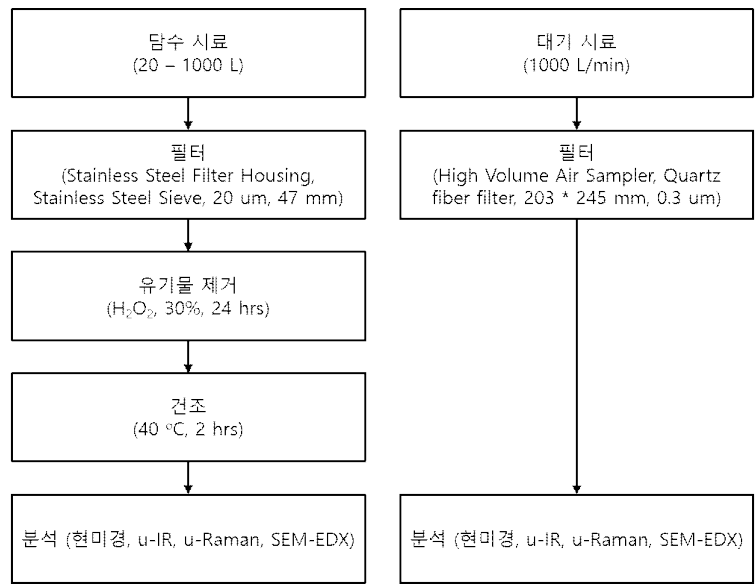


그림 53. 북극 담수 및 대기 시료의 시료 전처리 절차



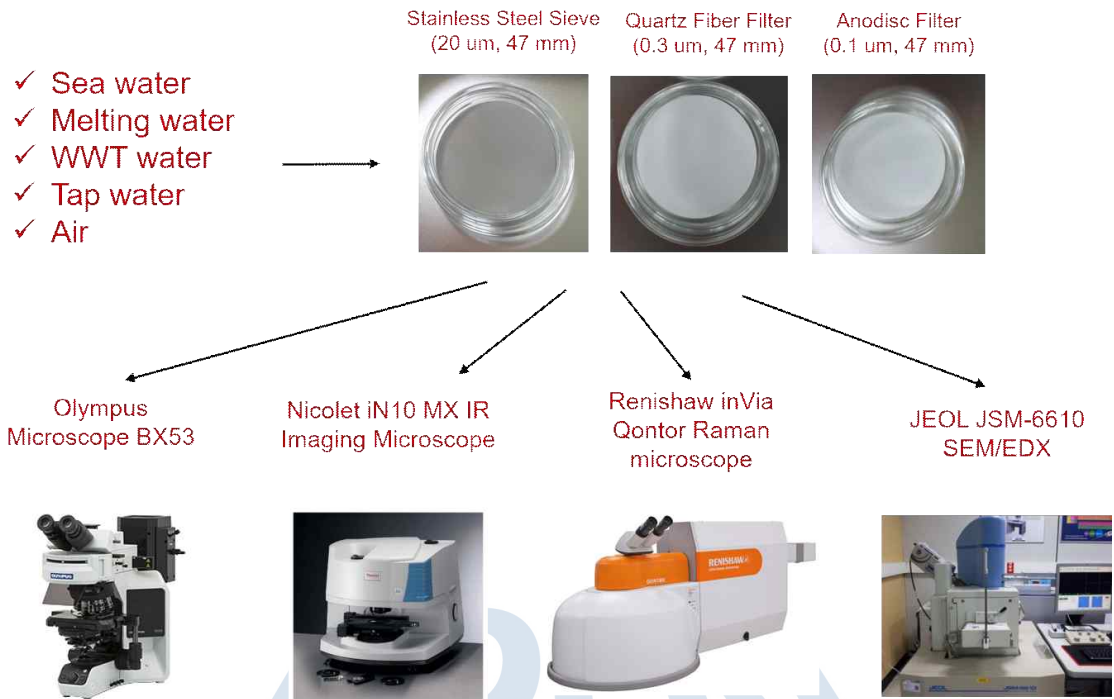


그림 54. 북극 스발바르 지역 해수, 담수, 방류수, 수돗물, 대기 시료의 기기 분석

극지연구소

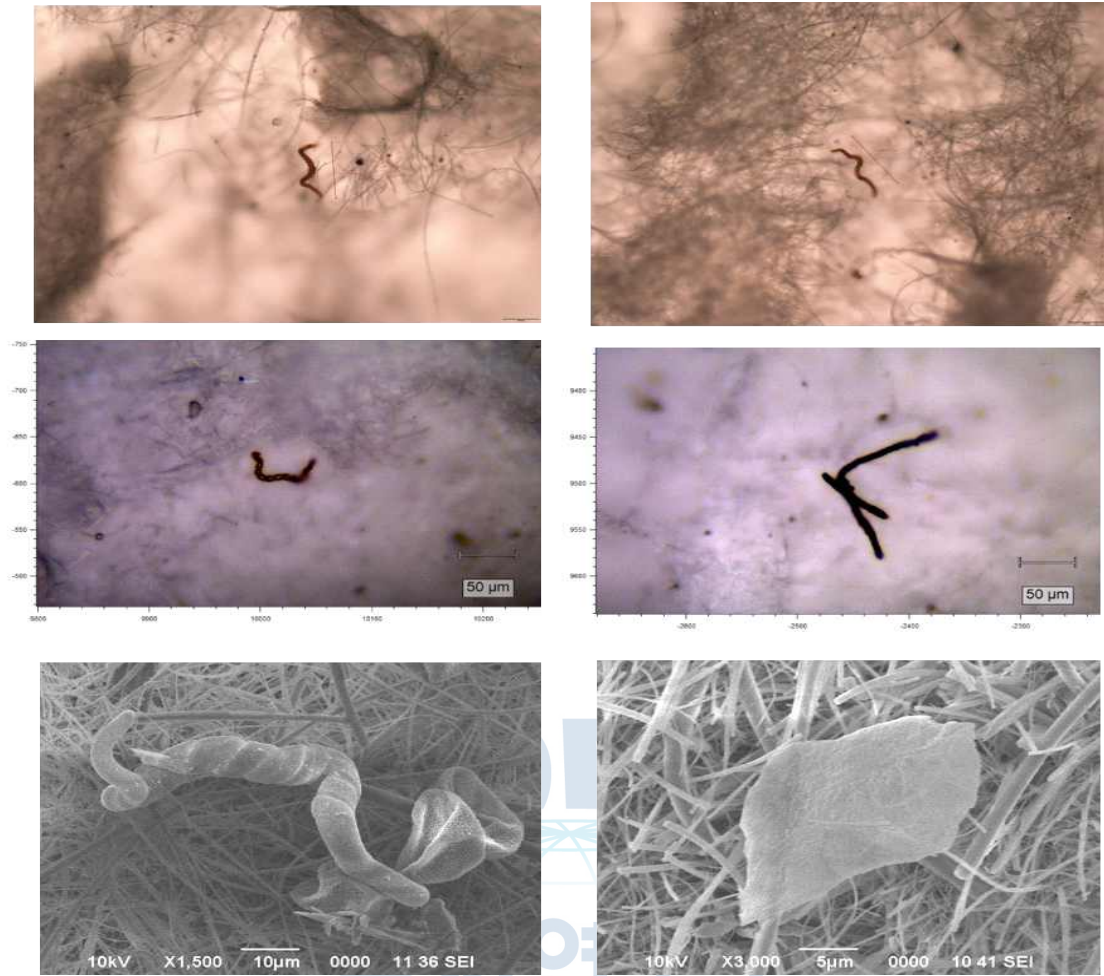


그림 55. 북극 대기 중 미세플라스틱의 이미지 (상: Microscope BX53, Raman microscope, JEOL SEM/EDS)

북극 다산기지 주변에서 활동한 본 연구팀의 활동은 2019년 8월 15일자 조선일보와 조선비즈(Chosun Biz)에 기사로 소개되었다.



그림 56. 조선일보에 소개된 본 연구팀의 활동 기사

### 3-7절. Plastic at the Pole Action Group (PLASTIC-AG)

2018년 6월 17일 스위스 다보스에서 개최된 회의에서 극지 플라스틱 미팅 내용을 정리하였다.

극지 플라스틱(나노, 마이크로, 매크로) 연구를 극지 연구자들이 협력하여 시행해야 한다. 환경 중 플라스틱의 오염도와 플라스틱이 극지 생태계의 영향을 밝혀야 한다. 이를 위해 극지 생명, 환경, 물리 AG이 공동 협력과 다학제 연구를 수행해야 한다.

북극의 미세플라스틱 오염 및 발생원 (JPIO BASEMAN project)  
 남극의 미세플라스틱 오염 (시료 채취와 분석의 표준화)  
 남극의 나노플라스틱 오염 (남극 크릴에 의한 나노플라스틱 분해 및 영향, 독성 연구 PLANET/NANOPANTA project, Ilaria Corsi, University Siena )  
 극지 연구 중 플라스틱 사용 및 폐기물 저감 방안 (SCAR, IASC, European POLar Board(EPB) 극지 연구 실제 방안 논의)  
 미세플라스틱 연구 방법론, 환경과 생태계 영향, 분해 및 저감 방안

### 3-8절. 미세플라스틱 세미나 개최 및 국내 전문가 활용

2019년 3월 26일 극지연구소 북극곰 세미나실에서 소내외 관련 분야 연구자 20여명이 참석하는 세미나를 개최하였다. 세미나의 주제는 '미세플라스틱 연구의 현재와 미래'로 한국해양과학기술원 남해연구소 심원준 소장(책임연구원)과 홍상희 책임연구원을 전문가로 초청하여 발표와 종합토론을 하는 시간을 가졌다. 심원준 책임연구원은 미세플라스틱 관련 이슈와 국내외 오염현황에 관한 발표를 하였고, 홍상희 책임연구원은 미세플라스틱 생물섭식과 함유 유해물질 거동에 관한 발표를 하였다. 심원준 책임연구원이 발표한 미세플라스틱 관련 이슈와 국내외 오염현황의 초록을 아래에 인용하였다.

지난 반세기 동안 인간의 플라스틱 사용량의 폭발적인 증가와 더불어 사용한 플라스틱의 부적절한 처리로 인해 해양환경 중에 플라스틱이 축적되고 있다. 해양환경 내 축적된 플라스틱은 자연적인 풍화로 인해 현미경적으로 관찰이 가능한 크기의 미세플라스틱을 생성하고 있어 해양 플라스틱 환경문제의 패러다임의 전환을 가져왔다. 미세플라스틱은 1960년대부터 보고되어온 중대형 해양 플라스틱 쓰레기와 달리 관찰이 어렵고, 어패류는 물론 작은 동물플랑크톤까지 섭식가능하며, 화학물질을 섭식한 생물로 전이시키는 매개체 역할을 할 수 있는 반면, 환경 내에서 수거처리는 불가능하다. 미세플라스틱은 최근에 급부상한 오염물질로 국제적으로 표준화된 분석법이 아직 확립되어 않았다. 아울러 미세플라스틱은 크기가 작을 뿐만 아니라 다양한 크기, 형태, 재질로 이루어져 있어 분석에 어려움이 있다. 미세플라스틱의 분석은 시료에 따라 다소 차이는 있으나 기본적으로 시료채취, 입자 분리, 유기물 제거, 기기분석에 의한 식별 순으로 이루어져 있다. 환경시료에서는 다양한 특성을 지닌 미세플라스틱을 분리하고 정제하는 과정은 분석하고자 하는 입자의 크기와 대상 입자의 밀도에 따라 차이를 보인다. 미세플라스틱의 최종 식별은 현미경, FTIR 또는 Raman 분광법, Pyrolysis GC-MS, SEM-EDS 등이 활용되고 있으나 각 분석법 마다 장단점이 뚜렷이 구별되어, 분석 목적과 대상에 따라서 신중한 선택이 필요하다. 미세플라스틱은 담수부터 해수, 연안부터 외해, 적도부터 극지방, 표층부터 심해까지 거의 모든 환경에서 검출되고 있다. 해수 중 오염수준을 대양별로 보면 북태평양이 가장 오염되어 있으며, 해안 오염 수준을 대륙별로 보면 아시아가 예외적으로 높은 오

염 수준을 나타내고 있다. 미세플라스틱의 크기 분포는 분석법에 따라 큰 차이를 보이나, 작아질수록 풍도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 국내의 경우 50-150 $\mu$ m에서 최대치를 보이고 있다. 형태별로는 분석방법, 연구해역 및 분석대상 매질에 따라 차이를 보이나 20 $\mu$ m 까지 분석된 국내 자료의 경우 조각난 파편형이 우점하고 있으며, 유럽지역은 미세섬유가 우점하는 경우가 많다. 미세플라스틱의 노출자료와 실험실 독성자료를 종합하여 입자의 위해성을 평가하는 시도가 이루어지고 있으며, 국내연안에서 시범 적용한 결과 일부 우심해역은 생태위해성 기준을 상회하는 수준의 풍도를 보이고 있어, 중장기적인 모니터링과 연구개발은 물론 저감 대책의 수립이 필요한 것으로 사료된다.

홍상희 책임연구원이 발표한 미세플라스틱 관련 이슈와 국내외 오염현황의 초록을 아래에 인용하였다.

해양쓰레기가 해양생물에 미치는 영향은 쓰레기를 먹이로 오인하는 삼킴(ingestion)과 쓰레기에 신체의 일부가 걸리는 얽힘(entanglement)이 대표적이다. 미세한 플라스틱의 육상으로부터 유입이 증가하고 해양으로 유입된 플라스틱 해양쓰레기가 환경풍화를 통해 작해 마이크로 수준까지 작아지면서 플라스틱을 섭취하고 영향을 받는 생물이 범위가 대형동물에서 플랑크톤 수준의 작은 해양생물로 광범위하게 확대되고 있다. 220종 이상의 다양한 영양단계의 해양생물에서 미세플라스틱이 확인되고 있으며, 2050년까지 99%의 바닷새가 미세플라스틱을 섭취할 것으로 예측되고 있다. 최근 어류, 바다가재, 게, 이매패류 등의 수산물에서 미세플라스틱이 검출되면서 수산물 섭취를 통한 인체 노출과 위해성에 대한 우려가 대두되고 있으며, 유엔식량농업기구(FAO) 역시 이에 주목하고 있다. 미세플라스틱이 갖는 잠재적 독성을 확인하기 위한 다양한 노출실험들이 수행되고 있으며, 미세플라스틱에 노출된 해양생물에서 광합성 저해, 체중 감소, 섭식률 저하, 면역성 감소, 생식률 감소 등 다양한 영향이 확인되고 있다. 미세플라스틱은 입자 자체가 주는 물리적 영향과 함께 입자가 함유한 화학물질에 의한 화학적 영향을 동시에 미칠 수 있다. 환경 중에 잔류하는 플라스틱에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리머 재질 외에도 다양한 화학물질이 함유되어 있다. 크기가 작아진 미세플라스틱은 큰 플라스틱에 비해 비표면적이 커져 주변 해수 중에 존재하는 오염물질을 중량대비 더 많이 흡착하여, 주변 해수에 비해  $10^5$ - $10^6$ 배의 높은 농도로 축적할 수 있다. 또한, 플라스틱에는 제조과정에서 기능을 향상시키고 성형이 용이하도록 첨가된 다양한 플라스틱 첨가물질이 함유되어 있다. 해양플라스틱 쓰레기를 이용한 비표적 스크리닝 분석(non-target screening analysis) 결과, 약 200종 이상의 화학물질이 함유되어 있음이 확인되었다. 이와 같은 흡착성 또는 첨가성 물질을 함유하는 미세플라스틱을 해양생물이 섭취하였을 경우, 생물은 미세플라스틱에 의한 물리적인 영향과 더불어 미세플라스틱으로부터 오염물질을 흡수하여 2차적인 영향을 받을 수 있다. 플라스틱 입자 섭취를 통한 생물의 화학물질 축적과 먹이망 확대, 플라스틱 오염을 통한 화학물질의 장거리 이동과 환경 오염 등에 대한 연구가 필요하다.

2019년 12월 30일에 인천대학교 김승규 교수를 자문위원으로 초청하여 1)나노플라스틱 연구의 로드맵 작성, 2)극지 미세플라스틱 신규 연구계획에 관한 전문가 자문 회의를 하였다.

## 제 4 장 연구개발 결과의 활용계획

### 4-1절. 향후 연구방향

남극과 북극 등 극지 환경에서 미세플라스틱 연구와 전지구적 규모의 미세플라스틱 연구를 수행하기 위해 향후 연구방향을 (1) 극지 미세플라스틱의 분석 기술개발, (2) 극지 미세플라스틱의 오염도 및 거동 평가, (3) 극지 미세플라스틱의 생태계 위해성 평가 및 저감 방안으로 주제를 구분하였다. 향후 극지연구소가 주도적인 미세플라스틱 연구를 수행하기 위해서 극지 환경에 적합한 미세플라스틱의 측정 및 분석 기술 개발을 극지연구소 자체에 갖추어야 한다. 이를 통해 극지 다매체 환경의 미세플라스틱 오염도 평가, 거동 평가 등 미세플라스틱의 종합적 연구를 수행하여 최종 극지 환경 중 생태계 위해성 연구 및 저감 방안을 제시할 수 있게 된다.

#### (1) 극지 미세플라스틱 분석 기술개발

- 극지 다매체 환경에 적합한 미세플라스틱 시료 채취 기술개발
- 극지 다매체 환경에 적합한 미세플라스틱 시료 전처리 기술개발
- 초고속 맵핑 등 표준화된 미세플라스틱 측정분석 기술개발
- 미세플라스틱 함유 유해물질 분석 기술개발
- 나노플라스틱의 신규 및 원천 분석 기술개발

#### (2) 극지 미세플라스틱 오염도 및 거동 평가

- 미세플라스틱이 극지로 유입되는 발생 흐름 평가 (발생원 규명)
- 과학기지 기반 및 인간의 활동에 따른 미세플라스틱 오염도 평가 (발생원 규명)
- 대기 중 미세플라스틱의 분포 및 거동특성 평가 (신규 유입 및 이동 경로 규명)
- 해빙 및 결빙에 따른 미세플라스틱 거동특성 평가 (저온 환경 특성 규명)
- 극지 다매체별 미세플라스틱 모니터링을 통한 오염도 평가
- 미세플라스틱의 전지구적 영향평가 기술 개발

#### (3) 극지 미세플라스틱의 생태계 위해성 평가 및 저감 방안

- 극지 생태계 먹이사슬의 미세플라스틱 노출 모니터링
- 극지 특정 생물에 의한 미세플라스틱 노출 및 분해 연구
- 미세플라스틱 분해 특성 및 메커니즘 규명 기술개발
- 극지 환경의 미세플라스틱 저감기술 및 저감방안 (배출저감 및 수처리 공정개선)
- 미세플라스틱 국제 공동연구프로그램 제시 (정책 및 국제 협력)

## 4-2절. 국내외 공동연구 추진 계획

### 가. 국내 공동연구 추진계획

○ KIST 물자원순환연구센터 김은주 박사는 북극 스발바르의 담수 환경과 수처리 공정에서 발생하는 미세플라스틱 연구를 추진할 수 있다. 극지 담수 및 해양 환경에서 미세플라스틱의 검출과 거동 평가를 위해 Cryo-TEM과 ATR-FT-IR을 활용한 1 μm 이하의 나노플라스틱 분석법 개발을 공동으로 수행할 수 있다.

○ 해양과학기술원 남해연구소 심원준 박사와 홍상희 박사는 세계 최고수준의 해양 미세플라스틱 연구를 수행하고 있다. 대양과 해양에서 해류를 통해 극지로 유입되는 미세플라스틱의 오염도 평가와 전지구적 거동연구 및 미세플라스틱에서 방출되는 오염물질의 특성 평가, 생태계 영향 평가를 공동으로 수행할 수 있다.

○ 경북대 화학과 김성환 교수는 미세플라스틱의 분해 메커니즘 연구와 미세플라스틱에서 방출되는 화학물질의 연구를 수행하고 있기 때문에 향후 극지 환경에서 미세플라스틱의 분해 및 거동 연구와 미세플라스틱 저감연구를 추진할 수 있다.

○ 인천대 해양학과 김승규 교수는 극지연구소의 위탁연구와 공동연구에 참여하여 미세플라스틱 연구를 수행한 경험을 가지고 있다. 아라온을 활용한 연안-해양-대양-극지의 미세플라스틱 모니터링 및 거동 연구에 관심을 가지고 있다. 또한 극지 생태계의 미세플라스틱 오염도 평가와 심해퇴적물을 활용한 미세플라스틱의 침강 거동 등의 공동 연구를 추진할 수 있다.

### 나. 국외 공동연구 추진계획

○ 노르웨이 극지연구소(Norwegian Polar Institute, NPI)의 Geir W. Gabrielsen 교수는 북극 스발바르의 미세플라스틱 공동연구를 제안하였다. 본 연구팀이 북극 다산과학기지에서 물 및 대기에서 미세플라스틱과 나노플라스틱 연구 활동을 본 Gabrielsen 박사는 노르웨이 극지연구소가 북극 지역 눈 및 생태계의 미세플라스틱 연구를 공동으로 추진할 것을 제안하였다.

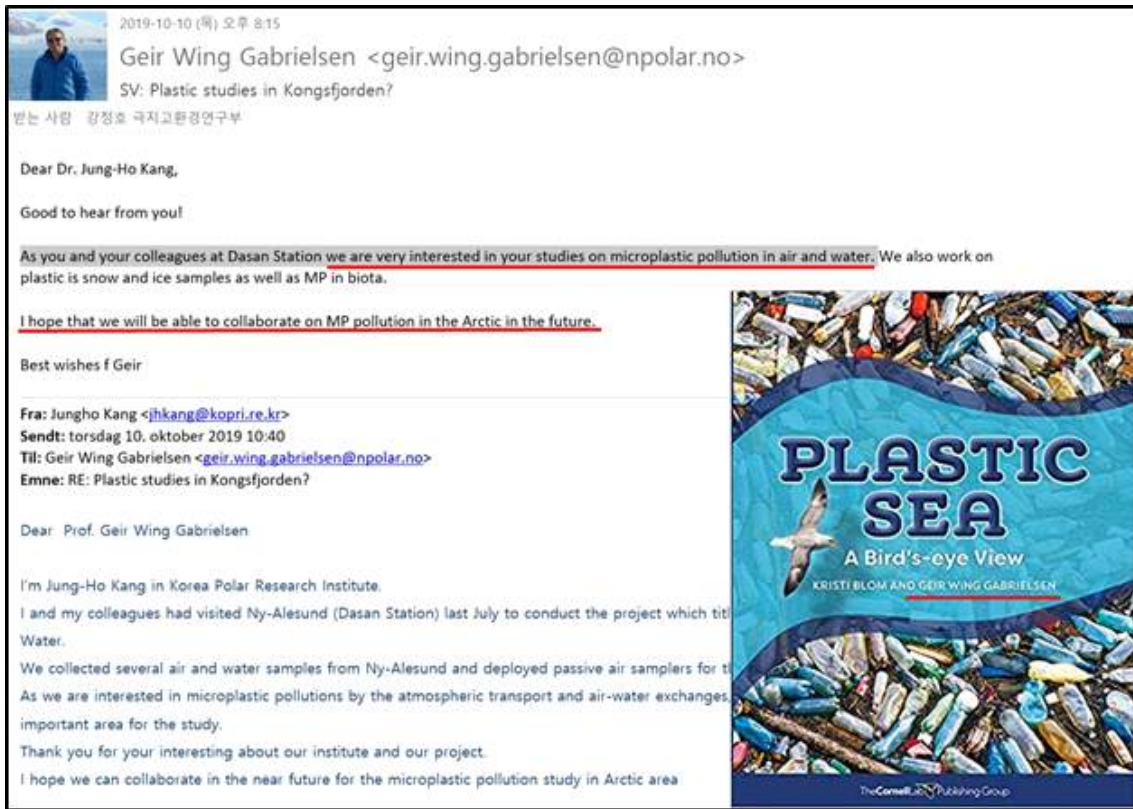


그림 57. 노르웨이 극지연구소 Geir Wing Gabrielsen 박사의 북극 스발바르 미세플라스틱 공동연구 제안 이메일과 저서

#### 4-3절. 연구개발 사업 개요

- 사업내용: 해양과 대기를 통해 극지역으로 유입되는 신규오염물질(미세플라스틱과 나노플라스틱)의 오염도 평가와 극지역 내 이동 현황 파악한다.
- 추진근거: 해양수산발전기본법 제17조 및 제20조와 북극활동 진흥기본계획('18~'22)에 근거하여 효율적인 해양관리와 남극 북극 등 과학기지에 대한 연구의 활성화를 시행하고 인류 공동과제 해결을 위한 연구활동 강화를 목적으로 북극권 환경모니터링을 추진해야 한다.
- 2021년 연구개발 요구안 (연 25억원)
  - 극지역 미세플라스틱의 발생원인 규명 (10억원)
  - 극지역 미세플라스틱의 이동 경로 규명 (8억원)
  - 아라온 기반 미세플라스틱 분포 평가 (5억원)
  - 극지 미세플라스틱 국제공동연구 프로그램 추진 (2억원)
- 반영 필요성: 신규오염물질(미세플라스틱 등)은 환경에 잔류하여 해양 생태계와



인간의 건강에 잠재적 위협 요소로서, 해류나 대기 등을 통해 극지역으로 유입되고 있으나, 과학적 연구가 부족하여 현황 및 극지역 환경에 미치는 영향을 파악하기 어렵다. 뿐만 아니라, 남극의 과학기지, 북극의 마을 등 과학 활동과 경제활동의 증가로 인하여 신규오염물질(미세플라스틱 등)의 증가가 예상되므로, 이에 대한 정확한 오염도 평가와 환경 중 거동에 대한 연구와 과학적 저감 노력이 필요하다. 극지역 신규오염물질의 유입과 오염도 평가를 통해 북극이사회와 남극연구과학위원회 등에 연구결과 및 정책을 제시할 수 있다.

#### 4-4절. 총 연구기간 로드맵: 130억원 (2021년-2026년)

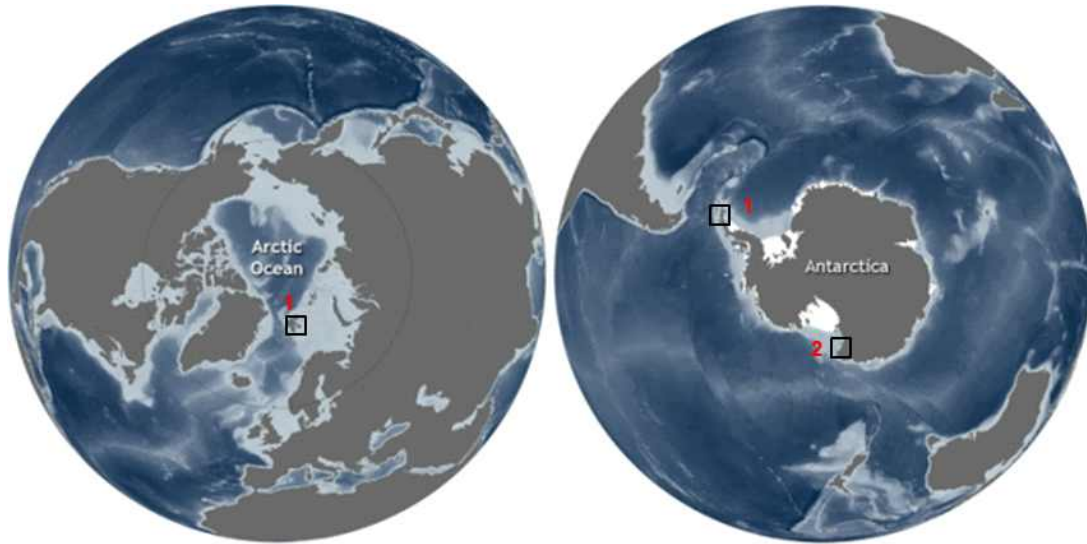
구 분	계	'21	'22	'23	'24	'24이후	비고
총 소요	130	25	25	20	20	40	



그림 58. 연구개발 사업 모식도

#### 4-5절. 인프라 활용 로드맵

○ 극지연구소 과학기지, 북극 스발바르에 위치한 다산기지, 남극반도에 위치한 세종기지, 테라노바만에 위치한 장보고 기지를 활용한 극지연구소 과학기지를 기반의 미세플라스틱 연구를 수행할 수 있다.



1. 스발바르 다산기지

1. 남극반도 세종기지  
2. 테라노바베이 장보고기지

그림 59. 극지 과학기지 기반 미세플라스틱 연구 (좌) 북극 다산과학기지, (우) 남극 세종과학기지 및 남극 장보고과학기지

○ 극지연구소의 쇄빙연구선 아라온은 매년 북극과 남극으로 연구항해를 운항한다. 아라온 연구항해 기반 미세플라스틱 연구를 수행하면 항해 중 저위도-중위도-고위도 해양과 대기의 미세플라스틱 분포를 전지구적으로 모니터링하여 평가할 수 있다. 아라온 연구항해 기반의 미세플라스틱 연구는 극지연구소만이 수행할 수 있는 최고의 장점으로 강조할 수 있다.

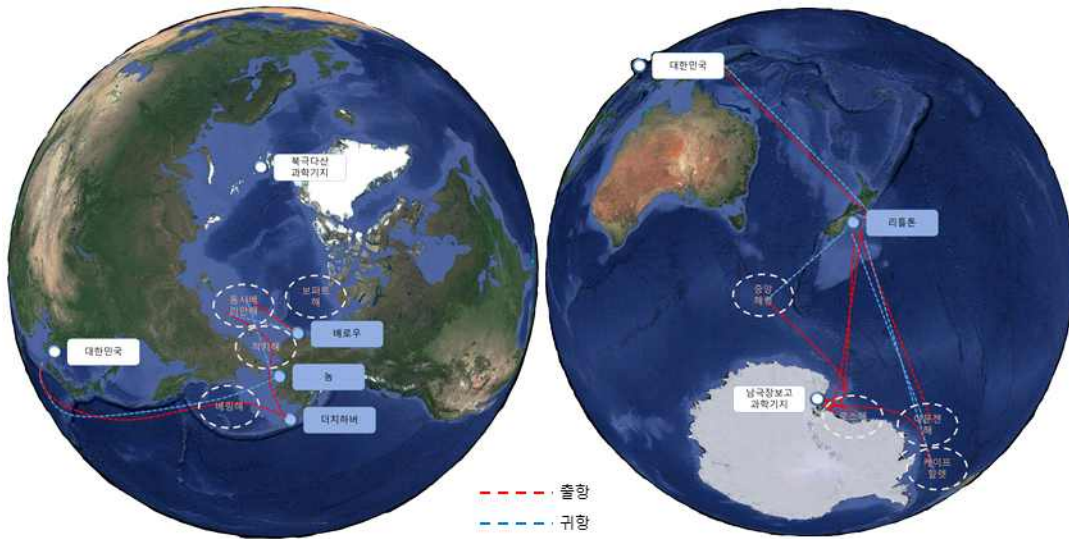


그림 60. 아라온 연구항해 기반 미세플라스틱 연구 (좌) 북극 연구항로, (우) 남극 연구항로 (2019년-2020년)

○ 극지연구소가 과학기지 기반 및 아라온 연구항해 기반 미세플라스틱 연구를 수행하고 극지 환경 중 미세플라스틱의 모니터링 및 오염도 평가를 통한 전지구적 미세플라스틱의 거동 연구를 수행하기 위해 독일 AWI 등과 같은 선진국 수준의 미세플라스틱의 분석법을 갖추기 위해 연구용 FT-IR 등의 추가 확충이 필요하다.

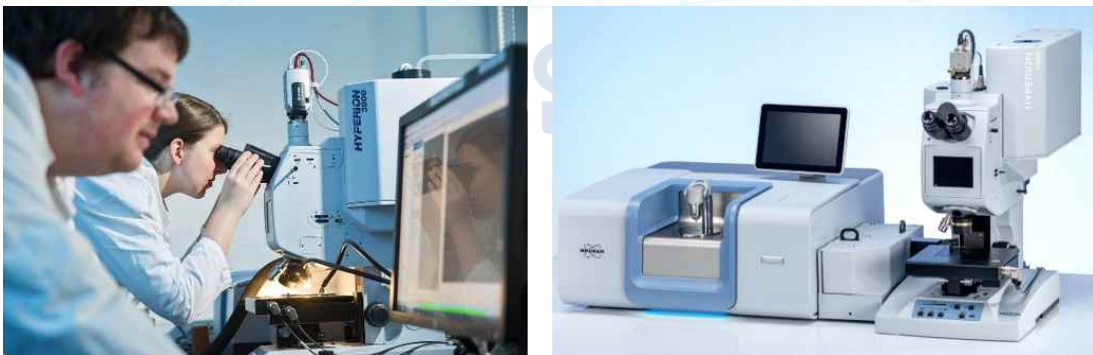


그림 61. 연구용 FT-IR Microscopy (좌) 독일 AWI 연구팀이 Hyperion 3000 FT-IR microscopy로 해빙의 미세플라스틱을 분석, (우) Bruker Hyperion 3000 FT-IR Microscopy

## 제 5 장 참고문헌

- Allen S, Allen D, Phoenix VR, Le Roux G, Durántez Jiménez P, Simonneau A, et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience* 2019.
- Barnes DK, Walters A, Gonçalves L. Macroplastics at sea around Antarctica. *Marine Environmental Research* 2010; 70: 250-252.
- Besseling E, Wang B, Lürling M, Koelmans AA. Nanoplastic Affects Growth of *S. obliquus* and Reproduction of *D. magna*. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 12336-12343.
- Bhargava S, Chen Lee SS, Min Ying LS, Neo ML, Lay-Ming Teo S, Valiyaveetil S. Fate of Nanoplastics in Marine Larvae: A Case Study Using Barnacles, *Amphibalanus amphitrite*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018; 6: 6932-6940.
- Cabernard L, Roscher L, Lorenz C, Gerdtz G, Primpke S. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 13279-13288.
- Cincinelli A, Scopetani C, Chelazzi D, Lombardini E, Martellini T, Katsoyiannis A, et al. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): occurrence, distribution and characterization by FTIR. *Chemosphere* 2017; 175: 391-400.
- Cole M, Galloway TS. Ingestion of Nanoplastics and Microplastics by Pacific Oyster Larvae. *Environmental Science & Technology* 2015; 49: 14625-14632.
- Dawson A, Huston W, Kawaguchi S, King C, Cropp R, Wild S, et al. Uptake and Depuration Kinetics Influence Microplastic Bioaccumulation and Toxicity in Antarctic Krill (*Euphausia superba*). *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 3195-3201.
- Dawson AL, Kawaguchi S, King CK, Townsend KA, King R, Huston WM, et al. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nature Communications* 2018; 9: 1001.
- Della Torre C, Bergami E, Salvati A, Faleri C, Cirino P, Dawson KA, et al. Accumulation and Embryotoxicity of Polystyrene Nanoparticles at Early Stage of Development of Sea Urchin Embryos *Paracentrotus lividus*. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 12302-12311.
- Ekvall MT, Lundqvist M, Kelpsiene E, Kuleikis E, Gunnarsson SB, Cedervall T. Nanoplastics formed during the mechanical breakdown of daily-use polystyrene products. *Nanoscale Advances* 2019.
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 2017; 3: e1700782.
- Ghanem N, Kiesel B, Kallies R, Harms H, Chatzinotas A, Wick LY. Marine Phages As Tracers: Effects of Size, Morphology, and Physico-Chemical Surface Properties on Transport in a Porous Medium. *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 12816-12824.
- Hartmann NB, Hüffer T, Thompson RC, Hassellöv M, Verschoor A, Daugaard AE, et al. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environmental Science & Technology* 2019; 53: 1039-1047.
- He L, Wu D, Rong H, Li M, Tong M, Kim H. Influence of Nano- and Microplastic Particles on the Transport and Deposition Behaviors of Bacteria in Quartz Sand. *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 11555-11563.
- Hernandez LM, Yousefi N, Tufenkji N. Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products? *Environmental Science & Technology Letters* 2017; 4: 280-285.
- Isoke A, Iwasaki S, Uchida K, Tokai T. Abundance of non-conservative microplastics in the upper ocean from 1957 to 2066. *Nature Communications* 2019; 10: 417.
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015; 347: 768-771.
- Jang M, Shim WJ, Han GM, Rani M, Song YK, Hong SH. Styrofoam Debris as a Source of Hazardous Additives for Marine Organisms. *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 4951-4960.
- Jeong C-B, Kang H-M, Lee YH, Kim M-S, Lee J-S, Seo JS, et al. Nanoplastic Ingestion Enhances Toxicity of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Monogonont Rotifer *Brachionus koreanus* via Multixenobiotic Resistance (MXR) Disruption. *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 11411-11418.
- Jeong C-B, Won E-J, Kang H-M, Lee M-C, Hwang D-S, Hwang U-K, et al. Microplastic Size-Dependent Toxicity, Oxidative Stress Induction, and p-JNK and p-p38 Activation in the Monogonont Rotifer (*Brachionus koreanus*). *Environmental Science & Technology* 2016; 50: 8849-8857.
- Kim J-S, Lee H-J, Kim S-K, Kim H-J. Global Pattern of Microplastics (MPs) in Commercial Food-Grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution. *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 12819-12828.
- Lee K-W, Shim WJ, Kwon OY, Kang J-H. Size-Dependent Effects of Micro Polystyrene Particles in the Marine Copepod *Tigriopus japonicus*. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 11278-11283.
- Lusher AL, Tirelli V, O'Connor I, Officer R. Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific reports* 2015; 5: 14947.
- Maes T, Jessop R, Wellner N, Haupt K, Mayes AG. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports* 2017; 7: 44501.

- Magri D, Sánchez-Moreno P, Caputo G, Gatto F, Veronesi M, Bardi G, et al. Laser Ablation as a Versatile Tool To Mimic Polyethylene Terephthalate Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano* 2018; 12: 7690-7700.
- Mintenig SM, Löder MGJ, Primpke S, Gerdt G. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of The Total Environment* 2019; 648: 631-635.
- Munari C, Infantini V, Scoconi M, Rastelli E, Corinaldesi C, Mistri M. Microplastics in the sediments of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin* 2017; 122: 161-165.
- Obbard RW, Health. Microplastics in polar regions: the role of long range transport. *Current Opinion in Environmental Science* 2018; 1: 24-29.
- Obbard RW, Sadri S, Wong YQ, Khitun AA, Baker I, Thompson RC. Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earth's Future* 2014; 2: 315-320.
- Peeken I, Primpke S, Beyer B, Gütermann J, Katlein C, Krumpfen T, et al. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nature Communications* 2018; 9: 1505.
- Poulain M, Mercier MJ, Brach L, Martignac M, Routaboul C, Perez E, et al. Small Microplastics As a Main Contributor to Plastic Mass Balance in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology* 2019; 53: 1157-1164.
- Song YK, Hong SH, Eo S, Jang M, Han GM, Isobe A, et al. Horizontal and Vertical Distribution of Microplastics in Korean Coastal Waters. *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 12188-12197.
- Song YK, Hong SH, Jang M, Han GM, Jung SW, Shim WJ. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environmental Science & Technology* 2017; 51: 4368-4376.
- Song YK, Hong SH, Jang M, Han GM, Jung SW, Shim WJ. Corrections to "Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type". *Environmental Science & Technology* 2018; 52: 3831-3832.
- Song YK, Hong SH, Jang M, Kang J-H, Kwon OY, Han GM, et al. Large Accumulation of Micro-sized Synthetic Polymer Particles in the Sea Surface Microlayer. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 9014-9021.
- Ter Halle A, Jeanneau L, Martignac M, Jardé E, Pedrono B, Brach L, et al. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology* 2017; 51: 13689-13697.
- Thompson RC, Olsen Y, Mitchell RP, Davis A, Rowland SJ, John AWG, et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* 2004; 304: 838-838.
- Velzeboer I, Kwadijk CJAF, Koelmans AA. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 4869-4876.
- Wagner J, Wang Z-M, Ghosal S, Rochman C, Gassel M, Wall S. Novel method for the extraction and identification of microplastics in ocean trawl and fish gut matrices. *Analytical Methods* 2017; 9: 1479-1490.
- Waller CL, Griffiths HJ, Waluda CM, Thorpe SE, Loaiza I, Moreno B, et al. Microplastics in the Antarctic marine system: an emerging area of research. *Science of the Total Environment* 2017; 598: 220-227.
- Zhou X-x, Hao L-t, Wang H-y-z, Li Y-j, Liu J-f. Cloud-Point Extraction Combined with Thermal Degradation for Nanoplastic Analysis Using Pyrolysis Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2019; 91: 1785-1790.

## 주 의

1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구 결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.