

얼음 미세구조에서 일어나는 미세플라스틱의
물리화학적 특성에 따른 얼음화학반응 변화 연구

Investigation of acceleration of ice chemical reactions by
physical and chemical characteristics of microplastics in ice
microstructure



2024. 1. 29.

한국해양과학기술원
부설 극지연구소

과학기술연합대학원대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음 미세구조에서 일어나는 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 따른 얼음화학 반응 변화 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2024. 1. 29.



연구책임자 : 김기태

참여연구원 : 김봄이

UST Young Scientist+ 양성 사업 최종보고서

UST Young Scientist+ Research Program Final Report

과제번호 Grant Number		2022YS14					
과제명 Project Title	국문 Korean	얼음 미세구조에서 일어나는 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 따른 얼음화학반응 변화 연구					
	영문 English	Investigation of acceleration of ice chemical reactions by physical and chemical characteristics of microplastics in ice microstructure					
스쿨/캠퍼스 School · Campus		극지연구소		전공 Major	극지과학		
UST 학생 UST Student	성명 Name	김봄이	학위과정 Course	박사	연락처 Contact	(E-mail) bomi@kopri.re.kr (Mobile) 010-3617-6641	
지도교수 Advisor	성명 Name	김기태	직급/직위 Position	책임연구원	연락처 Contact	(E-mail) tkim@kopri.re.kr (Mobile) 010-4562-2227	
연구기간 Period	2022.12.01. ~ 2023.11.30.			총연구비 Grants	20,000,000	원 KRW	

2022년도 UST Young Scientist+ 양성 사업 최종보고서를 붙임과 같이 제출합니다. 보고서에는 사실과 다른 내용이 포함되지 아니하였으며, 만약 허위사실이나 중대한 오류가 발견 될 경우에는 그에 상응하는 불이익을 감수할 것임을 서약합니다.

I hereby submit the Final Report of 2022 UST Young Scientist+ Research Program as attached. To the best of my knowledge, all of the information included in my report is true and I will take any penalty if false information or serious error is found in my report.

첨부 : 최종보고서 1부.
Attachment: Final Report



2023. 12. 28 .

UST 학생 UST Student	:	김봄이	(서명)
지도교수 Advisor	:	김기태	(서명)

과학기술연합대학원대학교 총장 귀하
To the President of University of Science and Technology

요 약 문

본 연구에서는 얼음상 화학반응에서 동결농축을 통한 새로운 미세플라스틱 (Microplastic, MP) 기반의 화학반응 메커니즘을 탐구하였다. MP에 의하여 얼음상 화학반응은 특정 반응 조건 하에서는 증대될 수 있으며, 화학물질의 종류에 따라 환경적 영향에 있어 독성이 증대되거나 저감되는 특성을 보일 것으로 사료된다. 얼음상 화학반응에서 미세플라스틱의 역할을 정량적으로 확인하기 위해, MP/화학물질/얼음상의 다중성 반응을 실제 동결을 통해 진행하고 결과물을 분석하여 MP의 물리화학적 특성이 기존의 얼음화학 반응에 어떤 영향을 미치는지 분석하고 화학적 메커니즘을 분석하였다. 동결 속도와 염분 농도가 다른 얼음에서 MP의 동결 농도를 실험적으로 검증한 결과 얼음 미세 구조에 내입된 MP 양은 동결 조건에 따라 상이하였으며 염도 높은 느린 냉동 조건에서 MP의 대부분이 얼음 미세 구조 내에 내입되는 것을 확인하였다. MP 존재 시 100 시간 동결 조건에서 수용액상과 비교한 결과 수용액 상에서는 100 시간 내의 반응에서 표면 흡착 경향을 나타내지 않은 반면 동결 조건에서는 50 % 가까운 유기 분자체가 MP 표면에 흡착됨을 확인하여, 얼음에 의해 MP 표면 POP 흡착량이 단기간에 증대될 수 있음을 확인하였다. MP와 중금속의 얼음상 반응에서는 동결 후 MP 존재 시 Cr(VI)의 용액 내 존재량이 대부분 사라짐을 확인하였다. MP 표면에서 Cr(VI)에 의한 전자 전이 기작으로 인한 환원 반응 증대로 확인된다. 본 연구결과는 지금까지 보고된 MP의 일반적 거동을 넘어 겨울철 한국에서와 같이 얼음이 존재하는 환경에서 MP의 분자 수준에서의 화학반응 역할을 확인함으로써 MP의 환경적 영향에 대한 이해를 심화하는데 기여할 것으로 기대된다. 특히 MP 자체의 물성이 아닌 MP로 인해 촉발된 화학반응을 탐색함으로써 MP가 존재하는 생태 환경에서의 거시적 환경 반응 이해를 촉진하고 심화하는 결과로서 쓰일 수 있다.

1. 연구개요

플라스틱은 인류가 오랫동안 사용해 온 돌, 금속, 나무 등의 생산 재료에 비해 가공성이 뛰어나며 생산 비용이 낮고 우수한 구조적 강도, 내구성, 단열성, 화학성 안정성 등의 장점을 포함하여 현대 인류의 일상의 전 분야에서 광범위하게 활용되고 있다. 현재 플라스틱은 포장재, 교통, 건축 및 건설, 전자·전기, 산업용 기계, 의류 등에서 광범위하게 활용되고 있으며 1950년부터 2015년까지 65년간 약 83억 톤의 생산량과 63억 톤에 달하는 폐기량을 기록하고 있다. 지금의 추세가 계속될 경우 2050년까지 인류가 배출한 플라스틱 쓰레기의 누적량은 약 330억 톤에 달할 것으로 추정되며, 해양에 유입되는 플라스틱 쓰레기는 연간 8762톤으로 예상되고 있다.(Kanghee, K., et al, 2019)

미세플라스틱(microplastic)은 일반적으로 크기 5mm 미만의 매우 작은 플라스틱을 지칭하는 용어이다. 현재 미세플라스틱은 육상과 수중을 가리지 않고 광범위하게 분포하고 있으며, 특히 플라스틱 쓰레기 유입으로 인해 대부분 해양에 분포하고 있다. 해양의 미세플라스틱 오염은 해류의 이동을 통해 해안, 해저, 그리고 심지어 극지방 얼음 등지에도 영향을 미치고 있으며 세계적으로 점차 증가하는 추세를 보이고 있다.(그림 1)

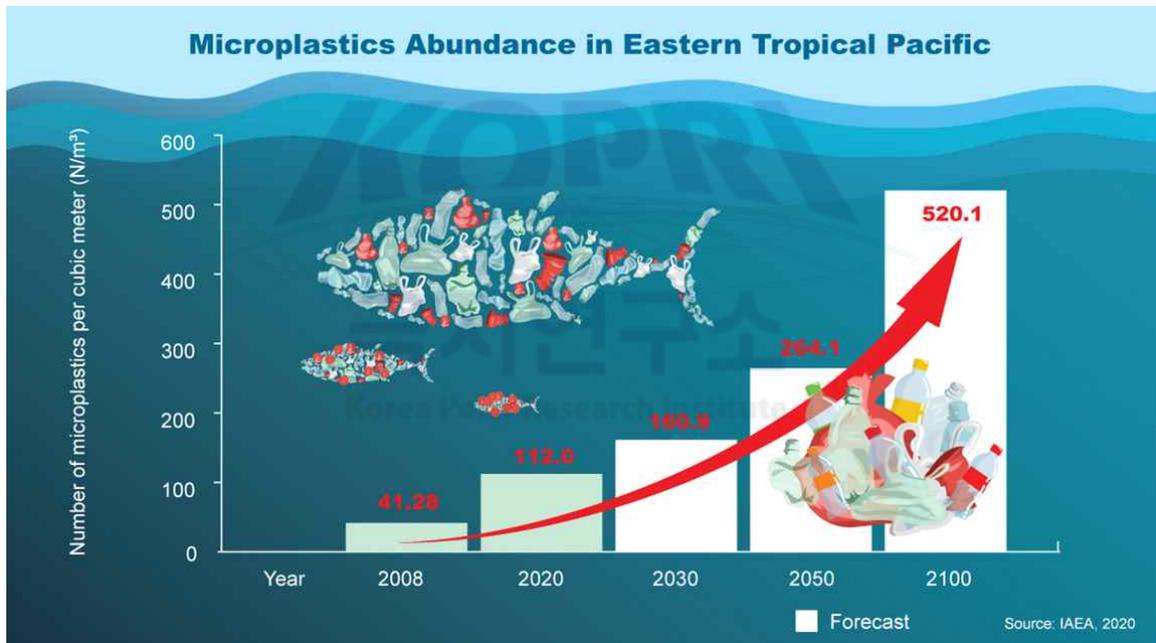


그림 1. 열대 동태평양 연안에서 발견된 단위 면적당 미세플라스틱 양 (IAEA, 2020)

미세플라스틱은 생성 과정에 따라서 1차 및 2차 미세플라스틱으로 분류된다. 1차 미세플라스틱은 산업적 용도로 인해 처음부터 작은 크기로 형성된 것을 의미한다. 1차 미세플라스틱은 치약, 세제, 화장품 등에 포함된 마이크로비드와 산업용 나노 입자들, 플라스틱 성형용 플라스틱 분말 등에서 배출되어 작은 크기로 인하여 환경으로 유입될 가능성이 높으나 대부분 여과 과정에서 제거되는 것으로 알려져 있다. 특히 각국에서의 미세플라스틱 사용 규제 정책 시행으로 인해 1차 미세플라스틱의 사용과 첨가, 생산 등은 감소세로 접어들었다. 반면 2차 미세플라스틱은 큰 플라스틱에서 인위적, 자연적으로 미세화 되어 분해된 플라스틱 조각을 의미한다. 해양이나 지표면에 버려진 플라스틱 쓰레기들은 태양광이나 온도, 미생물의 작용과 같은 물리적/화학적/생물학적 과정을 통해 구조적 응집성이 감소하여 분해되어 2차 미세플라스틱이 형성된다. 2차 플라스틱의 형성은 육상보다는 해양, 특히 해변에서 활발하게 일어난다. 강한

자외선 노출, 파도에 의한 물리적 마찰, 풍부한 산소 이용성, 그리고 난류가 그 원인으로, 이렇게 형성된 2차 미세플라스틱은 해양을 통해 세계의 각 지역으로 이동한다.

해양으로 유입되는 플라스틱 쓰레기와 미세플라스틱이 증가할수록 해양 유기체가 미세플라스틱을 섭취할 가능성도 증대되며 특히 미세플라스틱으로 인한 생물농축의 위험성이 중요하게 대두되고 있다. 여과 섭식을 통해 영양분을 흡수하는 해양 미생물은 해양 먹이사슬에 있어 가장 주요한 구성원이며 이를 통해 먹이사슬을 타고 올라가 높은 영양 단계의 생물에 미세플라스틱이 농축될 가능성이 있다. 뿐만 아니라 해양 유기생물체의 오인에 의한 섭식 등도 크게 증가하며 이를 통한 생물 개체의 오염 및 감소도 미세플라스틱 오염에 의한 문제로 작용하고 있다. 미세플라스틱은 체내에서 생물체의 거동성을 방해하고, 소화관 내부를 막아 소화물의 흐름을 방해한다. 생물적으로는 크기에 따라 섭취한 생물 내에서 흡수되거나 혈류를 따라 이동하며 염증, 간 스트레스, 성장 속도 감소 등을 야기할 수 있다.(그림 2)

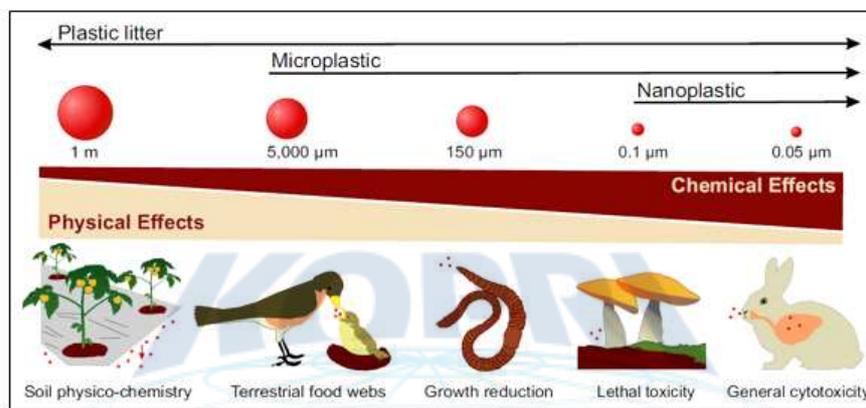


그림 2. 크기에 따른 플라스틱의 분류와 생화학적 영향 모식도 (de Souza Machado et al., 2018)

물리적인 크기와 생물체 내에서의 이동에 못지않게 미세플라스틱이 가지는 화학적 위험성 또한 큰 문제로 작용할 수 있다. 미세플라스틱에 의한 화학적 작용은 크게 흡·탈착과 침출로 분류된다. 탄화수소 기반의 고분자 화합물인 플라스틱은 일반적으로 소수성 표면을 가지고 있어 환경에 존재하는 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 및 중금속과 같은 표면 전하를 지닌 물질을 강하게 끌어당긴다. 이러한 작용으로 오염물을 농축시키고 확산시키는 작용을 흡착, 탈착으로 정의한다. 미세플라스틱 표면에서의 흡·탈착 작용을 보이는 POP에는 폴리염화바이페닐, 다환방향족 탄화수소, PcBs, PAHs, 브롬화 난연제 등이 있으며 살충제의 주성분인 DDT 또한 미세플라스틱 표면에 잘 흡착되는 것으로 알려져 있다. 한편 침출은 플라스틱 제품 제조 시 의도적으로 첨가한 화학물질이 주변 환경으로 배출되어 나오는 현상이다. 플라스틱 제조 과정에서 가공 용이성과 기능성을 향상시키기 위해 다양한 가소제, 난연제, 열·자외선 안정제, 산화방지제 등을 혼합하여 제조하며, 플라스틱이 분해되는 과정에서 이러한 첨가제가 침출되어 해양 생물에 독성 물질로서 작용할 수 있다. 프탈레이트, 비스페놀-A, 노닐페놀 등의 물질이 이러한 작용으로 해양생물 독성을 야기하는 대표적인 물질이다.

미세플라스틱은 주로 공업용 플라스틱 쓰레기에서 발생하는 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴라아미드 등과 생활에 사용하는 플라스틱 쓰레기에서 발생하는 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS) 등이

유입되는 쓰레기의 종류에 따라 다양하게 분포한다. 뿐만 아니라 가정에서의 의류세탁 과정에서 생성된 미세 섬유 성분 또한 쓰레기 발생 과정을 거치지 않고 생활하수를 통해 유입된다. 이렇듯 다방면에서 발생하는 미세플라스틱의 물성과 유해성을 파악하고 미세플라스틱 오염의 대책을 찾는 것이 환경 학계에 있어 중요한 주제로 대두되어 오고 있다. 특히 미세플라스틱 오염은 그간 인류의 청정지역이라 여겨진 북극과 남극에서도 다량 발생하고 있어 이를 해결하기 위한 대책을 시급하게 마련해야 한다고 논의되고 있다. (그림 3)

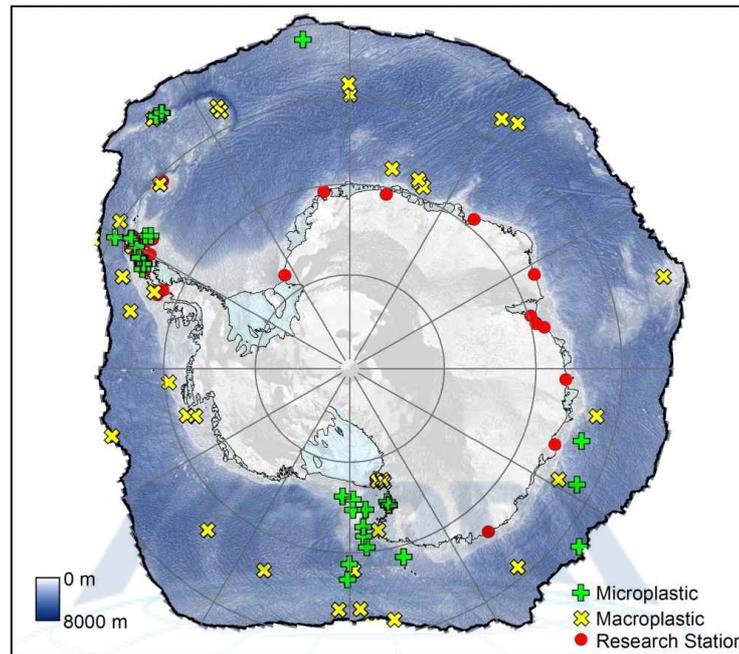


그림 3. 남극 대륙 및 남극해 일대에서 측정된 플라스틱 오염 지점 모식도 (Catherine L. Waller et al., 2017)

Korea Polar Research Institute

얼음은 지구 담수의 80 %, 지구표면의 10~20 %를 차지하고 있으며 대부분 극지에 존재한다. 지구상에서 적지 않은 면적을 차지하고 있으나 얼음상에서 화학반응이 일어나고 그것이 지구 환경에 영향을 미친다는 사실은 잘 알려져 있지 않다. 일반적으로 온도가 높을수록 화학반응이 빠르게 일어난다는 것은 널리 알려진 사실이며(Arrhenius, 1889), 따라서 얼음이 형성되는 낮은 온도에서는 화학반응이 매우 느리게 일어난다는 것이 아레니우스 식에 기반한 보편적인 인식이다. 그러나 이러한 보편적 인식과 달리 1990년대부터 화학 반응의 매개체로서의 얼음이 가지는 특이성이 보고되고 있다(Klán & Holoubek, 2002). 특히 액상에서는 전혀 일어나지 않거나 매우 느리게 일어나는 화학 반응이 얼음 상에서 가속되는 경향을 나타낸다. 일례로 산성비의 주요 원인으로 꼽히는 질산염이 대기에서 아질산염으로부터 산화되어 형성되는 반응은 얼음에서 액상보다 10^5 배가량 빠르게 일어나는 것으로 보고되었다. 연구자들은 이러한 얼음상 화학반응의 원동력이 얼음이 서서히 얼 때 수용액 내 용질이 얼음에서부터 밀려나 준액체층으로 모이면서 농도가 수천에서 수십만 배 증가하는 동결농축효과 때문임을 제시하였다(Takenaka, 1996).

동결 시 액상에서보다 가속화되는 반응은 극지 및 빙지에서 일어나는 거시적 환경 변화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 다음과 같은 연구들이 얼음상 화학반응을 통해 환경적 작용을 하는 것으로 규명되어있다. 다음과 같은 연구가 있다. 남극 성층권에서의 오존층 파괴 현상에서 나타나는 얼음상 화학반응이 남극 대기에 미치는 영향(Peterson & Honrath, 2001)

이 규명되었으며 극지방 해빙에서는 해조류에 의해 형성된 요오드화물이 얼음상 화학반응을 거쳐 대기 구름 형성 및 기후변화에 영향을 미칠 수 있는 활성요오드 형태로 변환될 수 있다는 사실 또한 밝혀진 바 있다(Kim et al., 2019; Kim et al., 2016).

뿐만 아니라 얼음상 화학반응은 독성 물질의 산화환원 반응을 통한 독성 저감에도 적용할 수 있음을 확인하였다. 최근 극지연구소에서는 6가 크롬, 3가 비소 등의 중금속 독성물질의 얼음상 산화환원 반응을 통해 독성이 적은 형태로 변환될 수 있다는 연구를 보고하여, 오염물질 저감의 방법으로 얼음화학반응이 활용될 수 있음을 제시하였다(Nguyen et al., 2020; Kim et al., 2017). 그러나 동시에 이러한 얼음 내 미세구조 환경은 페놀류 물질을 포함하여 방향족 분자를 포함한 유기분자체와도 상호작용하여 독성을 약화시키거나 혹은 더 독성이 강한 물질로 변화시킬 수 있음이 알려져 있다(Min et al., 2019, Kim et al., 2017).

극지 또는 중위도 지역 겨울 환경에 노출된 미세플라스틱은 동결을 통해 얼음 미세구조 내에 내입되어 다른 물질과 농축된 조건 하에서 얼음상 화학반응을 거칠 것으로 생각된다. 그러나 이러한 미세플라스틱/화학물질/얼음상의 다종성(heterogeneous) 환경에서 나타나는 화학반응을 확인한 사례는 제한적이다. 미세플라스틱 분해를 위한 동결 기법이 제시되었으나(C.Tian et al., 2022) 이 연구는 동결과 활성산소종 물질을 통한 미세플라스틱 표면의 물성을 확인하기 위한 결과로서 제시되었으며 미세플라스틱이 얼음상 화학반응에 미치는 영향은 아직까지 보고되어 있지 않다. 특히 미세플라스틱/화학물질의 복합적 환경은 흡착이나 침출 반응을 통해 생물독성을 증대시키는 것이 확인되어 있어(그림 4), 미세플라스틱의 환경적 영향을 확인하기 위해서는 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 따른 화학 반응에 필수적으로 접근할 필요가 있다.

특히 동결에 의한 독성 증대는 환경 및 생태계에 큰 영향을 미칠 수 있으나 동결에 의한 화학적 기작 연구는 세계적으로 출발 단계에 있는 상태이다. 특히 미세플라스틱이 가지는 화학적 오염의 문제점은 구체적으로 분석되고 있지 않다. 2017년 연구에 따르면 동결에 의한 방향족 화합물의 중합 반응에 따른 독성 증대는 1991년 발생한 낙동강 페놀 유출사건과 같이 방향족 화합물이 존재하는 동결 조건 하에서 보다 큰 생태계적 위험성을 초래할 수 있다. 미세플라스틱은 크기와 안정성에 따른 생물체 체내 유입만큼이나 표면에서 일어나는 오염물질의 농축, 흡착 반응이 일어날 가능성이 높으며 따라서 동결상에서 화학 물질에 노출된 미세플라스틱이 겪는 화학반응을 확인하는 것은 기존에 저평가 되어온 미세플라스틱에 의한 화학반응의 위험성을 다시금 확인하고 환경적으로 적용할 수 있는 가치를 지닌다.

얼음상 반응은 동결농축효과를 통해 얼음 미세구조 내에 내입된 미세플라스틱과 화학물질의 상호작용을 동반하므로 이를 관찰하고 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 의해 증대된 얼음상 화학반응을 규명하는 것은 자연계에서 미세플라스틱에 의해 발생하는 화학적 오염을 규명하고 추적하는 데 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 예상된다.

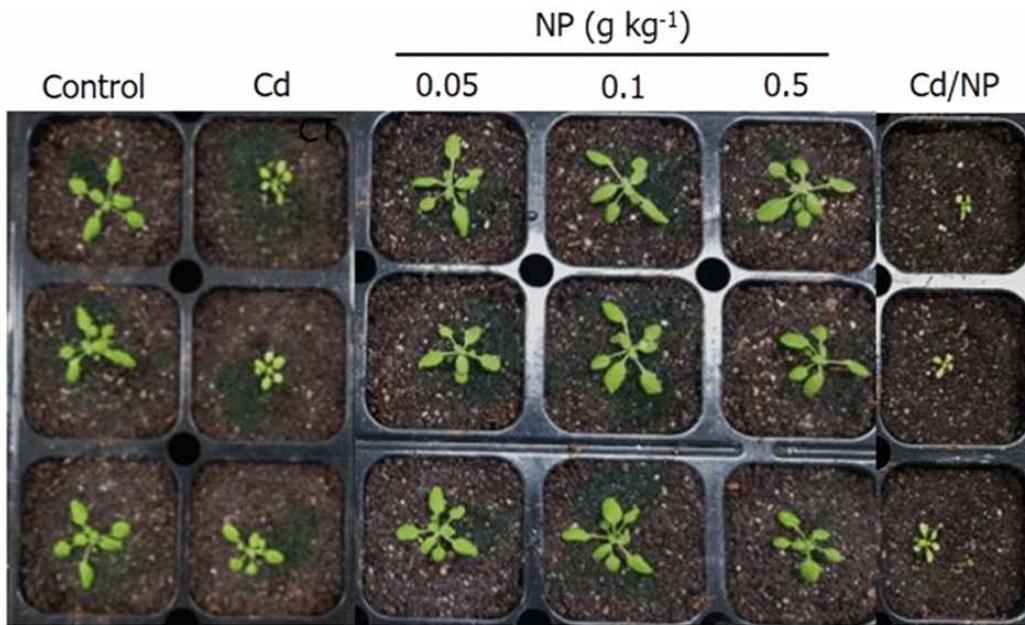


그림 4. 나노플라스틱(NP)과 카드뮴(Cd)이 복합적으로 존재하는 토양(Cd/NP)에서의 카드뮴 오염으로 인한 식물 성장 저해 연구 결과 (Yoon et al, 2021)

본 연구에서는 동결농축을 통해 얼음 미세구조에서 일어나는 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 따른 얼음화학반응의 변화를 연구하고자 한다. 동결농축을 통해 미세플라스틱 표면에 흡착된 화학물질은 미세플라스틱이 존재하지 않을 때의 얼음상 화학반응과 다른 경향성을 가질 것으로 유추된다. 따라서 본 연구에서는 미세플라스틱 존재로 인하여 변화된 얼음상 화학반응을 다양하게 탐구하고, 환경에 영향을 미칠 수 있는 반응을 특별히 추적하여 미세플라스틱으로 인해 야기된 얼음상 화학반응을 규명, 나아가 이러한 화학반응이 환경에 미치는 영향을 탐색하고자 한다. 본 연구는 미세플라스틱/화학물질/얼음상의 다중성 환경에서 일어나는 화학반응을 심도있게 연구함으로써 실제 환경에서 일어나는 미세플라스틱에 의한 화학적 오염 또는 정화 반응을 미시적 수준에서 해석하고 환경에 미치는 영향을 거시적으로 확인할 수 있는 지표가 될 것이라고 기대된다.

기존 연구에서 얼음상 화학반응에서 나타나는 유기분자체 합성 증대(Min et al., 2019)와 유기분자체의 산화환원반응 증대(Kim et al., 2017)에 대해 연구한 바 있다. 본 연구는 이러한 얼음상 화학반응의 연구 사례를 확대하여 미세플라스틱/화학물질/얼음상의 다중성 반응에 의한 화학물질의 변화를 탐구하고자 한다. 미세플라스틱에 의한 화합물 농축이 미세플라스틱 단일 물질, 혹은 화합물 단일 물질의 조건보다 더 큰 독성을 야기하는 것은 알려져 있지만(Yoon et al, 2021), 동결농축에 의해 얼음상 화학반응이 어떻게 변화하는지는 연구한 사례가 없다.

본 연구는 얼음상 화학반응에서 동결농축을 통한 새로운 미세플라스틱 기반의 화학반응 메커니즘을 탐구하는 것을 목적으로 한다. 더 나아가 해당 화학반응 메커니즘이 환경에 미치는 영향을 탐색하고자 한다. 화학물질과 함께 얼음 미세구조에 농축된 미세플라스틱의 물리화학적 특성은 동결농축 효과를 증대시키거나, 동결농축으로 인해 농도가 증가한 화학반응에서 표면 반응의 매개체 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

얼음상 화학반응에서 미세플라스틱의 역할을 정량적으로 확인하기 위해, 미세플라스틱/화학물질/얼음상의 다중성 반응을 실제 동결을 통해 진행하고 결과물을 분석하여 미세플라스틱의 물리화학적 특성이 기존의 얼음화학 반응에 어떤 영향을 미치는지 분석하고 화학적 메커니즘

을 분석하고자 한다. 미세플라스틱에 의하여 얼음상 화학반응은 특정 반응 조건 하에서는 증대될 수 있으며, 화학물질의 종류에 따라 환경적 영향에 있어 독성이 증대되거나 저감되는 특성을 보일 것으로 사료된다.

본 연구결과는 지금까지 보고된 미세플라스틱의 일반적 거동을 넘어 겨울철 한국에서와 같이 얼음이 존재하는 환경에서 미세플라스틱의 분자 수준에서의 화학반응 역할을 확인함으로써 미세플라스틱의 환경적 영향에 대한 이해를 심화할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 미세플라스틱 자체의 물성이 아닌 미세플라스틱으로 인해 촉발된 화학반응을 탐색하는 것은 미세플라스틱이 존재하는 생태 환경에서의 거시적 환경 반응 이해를 촉진할 수 있을 것으로 생각된다.

II. 연구 수행내용 및 과정

얼음 미세구조에서 일어나는 미세플라스틱의 물리화학적 특성에 따른 얼음화학반응 변화를 확인하기 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다.

미세플라스틱 샘플로서 폴리스티렌(PS) 마이크로비드를 도입한 수용액에 다양한 오염물질 또는 환경에 존재하는 화학물질을 도입하여 동결시키고 미세플라스틱과의 상호작용을 통해 변화되는 화학반응 양상을 확인하였다. 오염물질로서는 6가 크롬과 같은 중금속 및 환경에 미세플라스틱과 함께 존재하는 방향족 화합물을 선정하여 각각 무기물과 유기물이 미세플라스틱 표면에서 어떻게 작용하는 지를 연구하였다. 미세플라스틱 도입 유무 및 얼음상의 영향을 확인하기 위해 액상/얼음상의 비교 실험을 진행하며 일정 시간 반응 후 미세플라스틱 샘플을 필터링하여 반응을 종결시킨다. 이러한 반응에서 pH, 반응 온도, 반응 시간 등의 요소를 조절하여 최적화된 지점을 확인하였다. 반응 결과물은 HPLC 등을 통해 정량화하여 반응 조건에 따른 화학물질의 변화를 확인하였다.

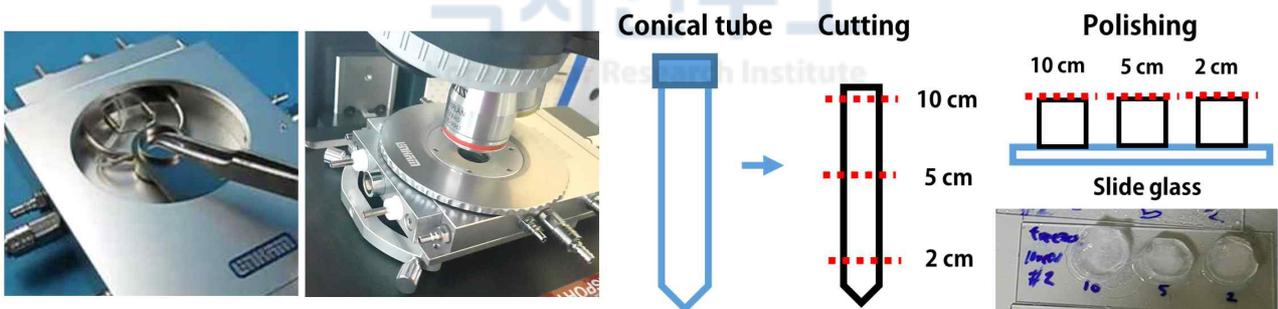


그림 5. 얼음 표면 라만 광학 분석 및 광학 이미징을 위한 셋업 및 샘플 준비 이미지

광학 이미지 및 라만 화학 매핑 이미지는 슬라이드 글라스에 떨어뜨린 PS 100 ppm 용액 박막에서 측정하였다. 얼음 미세구조 내에 내입된 라만 매핑 이미지는 샘플을 -20°C 이하로 유지하는 온도 제어 스테이지 (Linkam) 를 부착한 inVia™ Qontor® 공초점 라만 현미경 (Renishaw) (그림 5, 좌)으로 측정하였다. PS 용액은 100 ppm 농도로 원추형 튜브에서 동결하여 미세플라스틱의 침강 효과를 보기 위해 얼음 샘플을 일정 높이로 절단하고 표면을 연마하여 광학 현미경으로 이미지화 하였다.(그림 5, 우) 그 외 화학물질의 농도는 HPLC (유기물), DPC 발색법 (Cr(VI)) 등의 광학 장비를 이용하여 정량화를 진행하였다.

III. 연구 수행결과 및 목표달성 수준

(1) 화학물질과 함께 얼음 미세구조에 농축된 미세플라스틱의 물리화학적 특성 파악

미세플라스틱의 표준 모델로서 폴리스티렌 (PS) 1 μm 비드를 사용하였다. 특별한 표면 처리는 되어있지 않으며 100 ppm 용액의 pH는 조절하지 않은 상태로 실험을 진행하였다.

실험 조건은 각각 알코올 배스 (영하 20도씨), 냉동실 (영하 18도씨), 저온실 (영하 10도씨)에서 미세플라스틱 용액을 동결시켜 동결 방식에 따른 동결 내입 거동을 확인하였다. 이 때 물리적 침강에 의한 영향을 함께 파악하기 위해 용액의 깊이에 따라 세 지점에서 샘플링하여 표면 폴리싱 처리 후 현미경으로 분석하였다. 해당 실험은 얼음 표면이 녹는 것을 막기 위해 저온실 (영하 10도씨)에서 진행하였다. 동결 방식에 따른 동결 내입 거동은 동결에 걸리는 속도가 느릴수록, 용액이 노출된 온도가 높을수록 더 많은 미세플라스틱이 얼음 미세구조 내에 내입되는 것으로 파악되었다 (그림 6). 알코올 배스 (영하 20도씨), 냉동실 (영하 18도씨), 저온실 (영하 10도씨)은 온도 조건 차이는 물론, 직접 저온의 용매에 노출되어 30분 내에 완전히 동결이 일어나는 알코올 배스와 달리 비해 공랭식으로 낮은 온도를 유지하는 냉동실과 저온실에서 각각 2시간, 24시간에 걸쳐 느리게 동결이 일어났다. 이러한 느린 동결 속도는 자연계에서의 미세플라스틱 또한 비슷한 양상으로 얼음 미세구조 내에 내입될 수 있는 가능성을 시사한다.

Concentration of PS MPs into ice microstructures against depth

Ethanol bath, [NaCl] = 100 μM



Concentration of PS MPs into ice microstructures against freezing rate

Freezer, [NaCl] = 20 μM



Cold room, [NaCl] = 20 μM

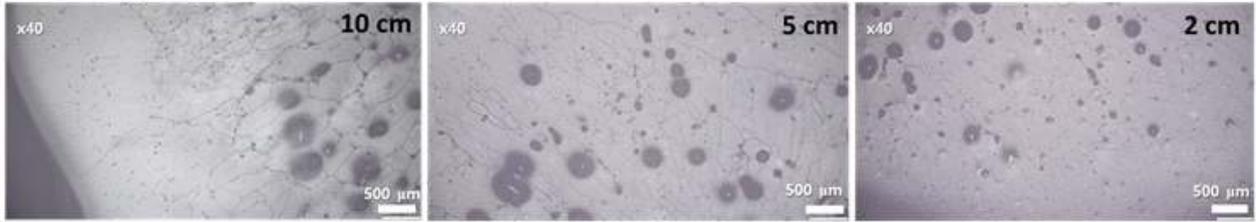


그림 6. 샘플의 동결 깊이에 따른 미세플라스틱의 얼음 내입 거동 (위) 및 동결 속도에 따른 미세플라스틱의 얼음 내입 거동 (아래)

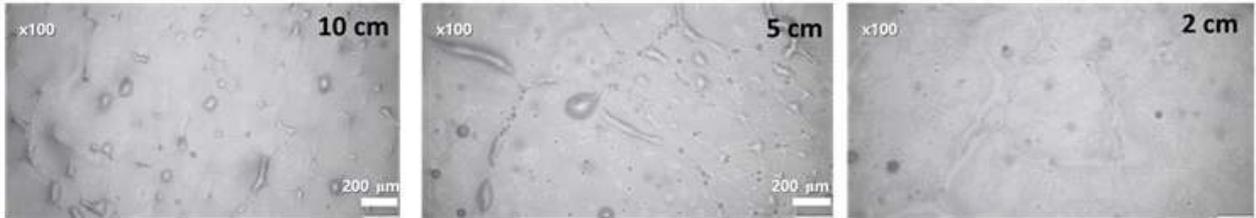
한편 자연계에서는 여러 염 조건이 존재하며 특히 해수의 경우 다량의 염분을 포함한다. 이러한 염분은 동결 조건은 물론 얼음 미세구조에도 영향을 미친다. 따라서 염분 농도를 조절하여 같은 방식으로 얼음 미세구조 내 미세플라스틱 내입 경향을 분석하였다. (그림 7)

그림 7. 염분 (NaCl)을 포함한 미세플라스틱의 얼음 미세구조 내 내입 거동 이미지. 염분 농도가 높을수록 더 많은 미세플라스틱이 미세구조 내에 내입되는 것이 확인됨.

Ethanol bath, [NaCl] = 1 mM



Ethanol bath, [NaCl] = 100 mM



Freezer, [NaCl] = 10 mM



Cold room, [NaCl] = 10 mM



이러한 실험 결과는 마찬가지로 해수와 같은 자연환경 조건에서 미세플라스틱의 동결 내입이 더 많이 일어남을 입증한다.

본 연구를 통해 실험 조건에서는 동결까지의 시간 컨트롤을 용이하게 하기 위하여 장시간 동결이 필요한 저온실 조건을 제외하고 알코올 배스와 냉동실 조건에서 진행하는 것으로 최적화 조건을 수립하였다. 본 연구는 세계 최초로 동결에 따른 여러 조건을 컨트롤하여 미세플라스틱의 동결 농축 경향을 관찰한 결과로서 의의를 가진다. 뿐만 아니라 자연환경에 가까운 염분 포함 수용액 조건, 느린 동결 환경에서 미세플라스틱의 내입이 증대됨을 확인함으로써 자연 수계에서 일어나는 미세플라스틱의 겨울철 거동을 재현하고 분석할 수 있는 배경 지식으로 활용할 수 있다.

(2) 미세플라스틱 존재 하에서 동결을 통한 유기물질 흡착 거동 연구

① 라만 맵핑을 통한 미세플라스틱과 유기물의 얼음 내 내입 특성 확인

미세플라스틱의 표면 분석 방법은 제한적이며 특히 표면에서의 화합물 흡착, 변화 등을 관찰하는 기법은 많이 알려져있지 않다. 미세플라스틱 연구에는 일반적으로 IR을 많이 사용하지만 IR은 샘플의 크기와 해상도의 제한이 있어 표면에서 일어나는 화학 반응을 연구하는 데에는 어려움이 있다. 본 연구에서는 라만 현미경을 이용하여 얼음 미세구조 내 내입된 유기 분자체(4-CP)와 미세 플라스틱(PS)의 화학적 분포 이미지 가시화에 성공하였다. 얼음화학 반응에 의해 용액 중 미세 플라스틱과 유기물과의 화학반응 주요 기작이 동결 농축 현상으로 인

한 얼음 미세구조 내 플라스틱 내입 및 화합물 내입임을 규명하기 위하여 미세플라스틱과 유기물의 헤테로지니어스 시스템을 동결 후 라만 분광법을 이용해 화학적 맵핑을 진행하였다. (그림 8) 100 ppm PS 용액을 저온 스테이지에서 냉각시킨 후 라만 현미경으로 측정한다. 이때 표면 전하의 균형을 위해 pH는 3 조건을 유지하였다. 해당 조건에서 라만 맵핑을 진행한 결과 얼음 미세구조에 내입된 미세플라스틱을 현미경 이미지 상으로 확인할 수 있었으며 라만 맵핑을 통해 미세플라스틱과 4-CP의 화학적 라만 신호를 얻을 수 있었다. 이 결과를 통해 동결 과정에서 미세플라스틱과 유기물 모두 얼음 미세구조 내에 내입되며 따라서 기존의 얼음화학 반응과 유사한 동결 농축 과정을 통한 반응 촉진이 일어날 가능성을 타진할 수 있었다.

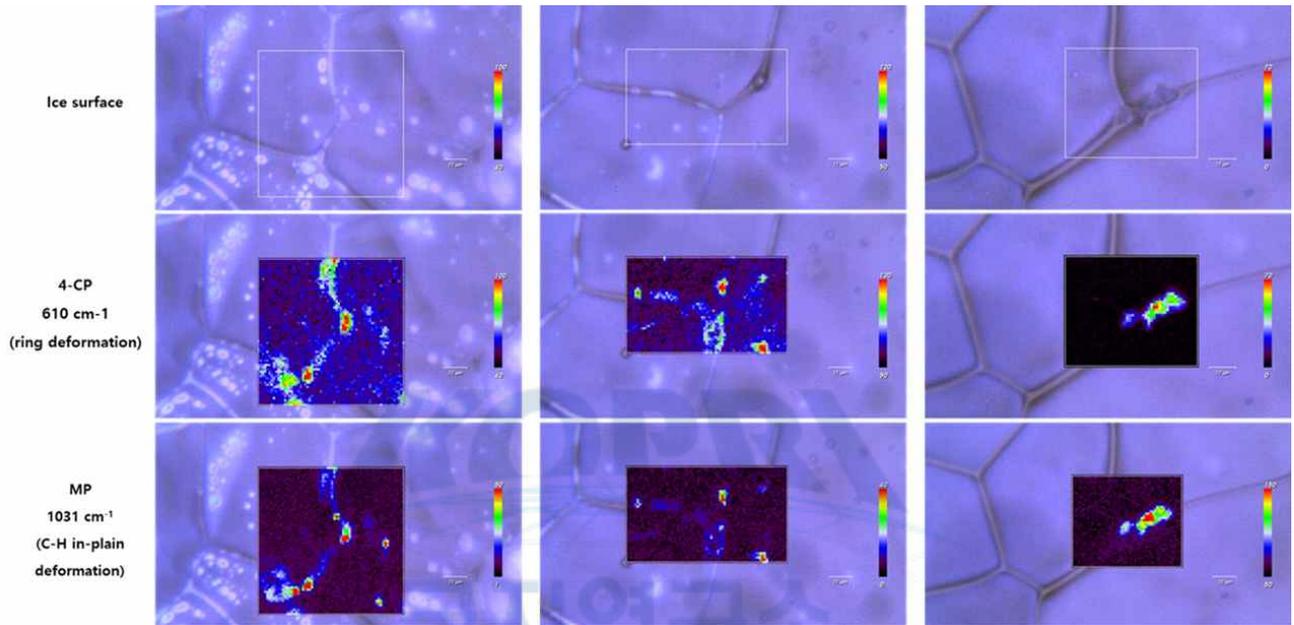


그림 8. 미세플라스틱과 유기물 (4-CP), 미세플라스틱이 동일한 위치에 내입됨을 가시적으로 확인할 수 있는 라만 맵핑 결과

② 동결 시간에 따른 미세플라스틱 표면 유기물 정량화

미세플라스틱이 동결 농축을 통해 표면에 흡착되는 정도의 정성 정량적 연구를 통해 자연계에서의 오염물질 표면 흡착 및 농축 거동을 확인하고자 하였다. 실험방법은 다음과 같다. 4-CP를 포함하여 여러 유기 분자체 (페놀, BPA 등) 가 포함된 용액에 100 - 1000 ppm의 PS 미세플라스틱 용액을 섞고 시간과 방법에 따른 동결 표면 흡착 경향을 확인하였다. 일정 시간 동결 후 해동시켜 필터 후 걸러진 용액에 남은 유기물질의 양을 HPLC를 이용하여 정량하였다. 실험 결과 PS의 농도가 증가할수록 동결 후 흡착된 유기물 양이 증가하였다. 또한 반응 시간에 따라 동결 시간이 길어지면 약 40 % 가량의 유기물이 흡착되는 것을 확인하였다. (그림 9) 그러나 흡착되는 정도는 유기물의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며 벤젠 고리를 포함한 유기물에서는 4CP가 가장 높은 흡착 정도를 보였다. 4-CP의 경우 미세플라스틱 존재 시 100 시간 동결 조건에서 수용액상과 비교한 결과 동결 조건에서 50 % 가까운 4-CP가 미세플라스틱 표면에 흡착됨을 확인하였다. 비슷한 구조의 유기 분자체에 대해서 진행했지만 미세플라스틱 표면과의 소수성 친화도 정도에 따라 흡착 경향은 달라지는 것으로 확인되었다. 미세플라스틱 존재 시 100 시간 동결 조건에서 수용액상과 비교한 결과 수용액 상에서는 100 시간 내의 반응에서 표면 흡착 경향을 나타내지 않은 반면 동결 조건에서는 50 % 가까운 유기 분자체가 MP표면에 흡착됨을 확인함으로써, 이 결과는 자연계에서 존재하는 얼음에 의해

미세플라스틱 표면 POP 흡착량이 단기간에 증대될 수 있음을 시사한다.

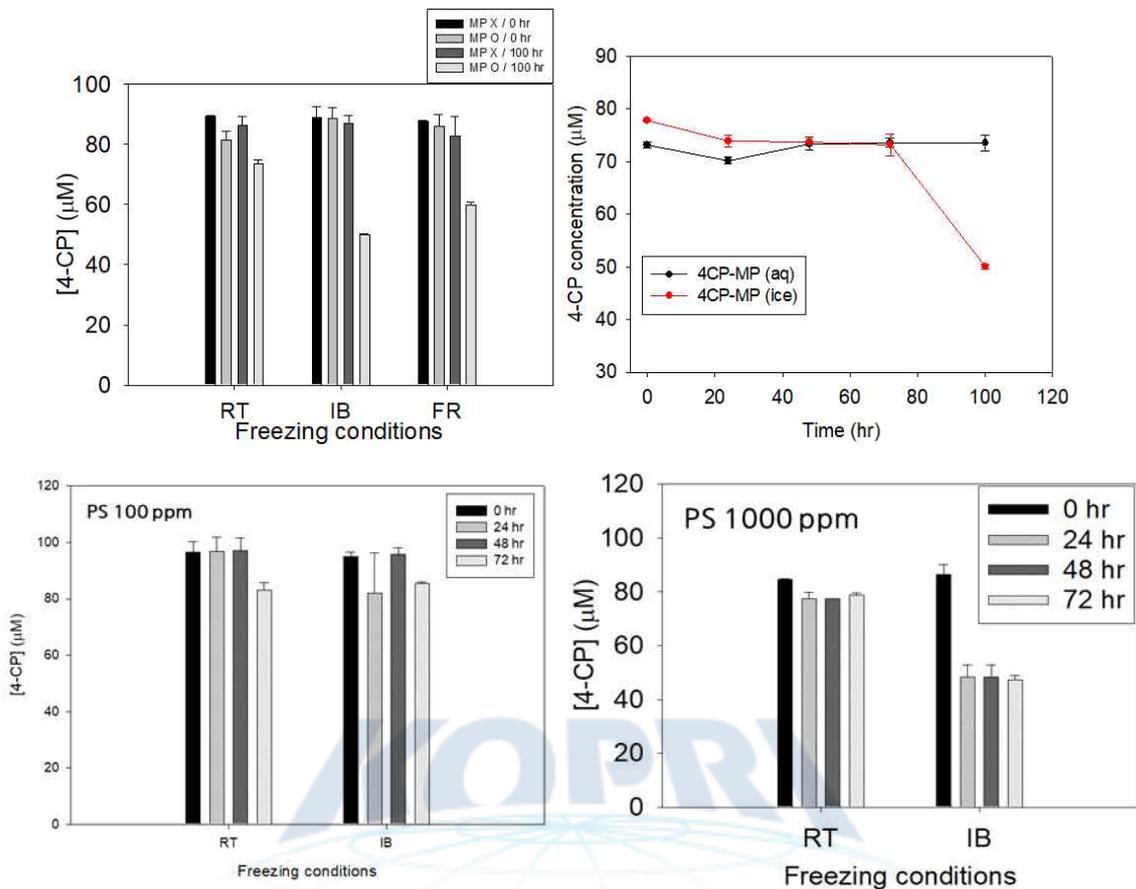


그림 9. 동결 온도, 시간, 미세플라스틱 농도에 따른 4-CP의 표면 흡착 거동

(3) 미세플라스틱 존재 하에서 동결을 통한 Cr(VI) 제거 기작 연구

미세플라스틱 존재 시 24시간 반응에서 50 % 이상의 Cr(VI)가 사라지는 것을 확인하였다. 동결상에서 100시간 이상 반응을 진행시킨 경우 Cr(VI)의 90 % 가까이 사라지는 것을 확인했다. 미세플라스틱 존재 시에만 이러한 반응이 일어나며 일반적으로 동결에 의한 Cr(VI) 환원이 일어나지 않는 높은 pH 조건에서도 일어나는 것을 통해 동결상에서 미세플라스틱이 가진 오염물 제거 기작을 확인할 수 있었다. 이러한 반응은 동결 반응에서만 나타나는 특수한 화학반응으로 연구적 가치를 지닌다.

이어 라만 분광법을 이용해 얼음 미세구조 내 내입된 Cr(VI) 라만 신호와 미세플라스틱의 라만 신호를 시간에 따라 분석하였다. 미세플라스틱의 존재에 의해 Cr(VI)의 제거가 동결을 통해 제거되는 과정을 실시간으로 분석할 뿐만 아니라 동결 농축 효과에 의한 메커니즘을 확인하기 위한 실험으로서 진행하였다. 미세플라스틱/Cr(VI)의 헤테로지니어스 동결 시스템에서 화학 반응이 진행됨에 따라 얼음 미세구조 내 Cr(VI) 상대적 농도가 감소하는 결과를 라만 맵핑을 이용해 가시화 하였다. (그림 11. 상대적 농도를 레인보우 스케일로 나타냄. 빨간색 : 농도 높음, 검은색 : 농도 낮음)

이 실험을 통해 미세플라스틱 존재 시 동결 반응에서 Cr(VI)의 용액 내 존재량이 대부분 사라짐을 확인할 수 있었다. pH가 높아도 일어나는 경향성을 나타내며 이는 미세플라스틱 표면에서 Cr(VI)에 의한 전자 전이 기작으로 인한 환원 반응 증대로 확인되며 이를 통해 자연계에서 나타나는 독성 정화 반응이 존재함을 유추할 수 있었다.

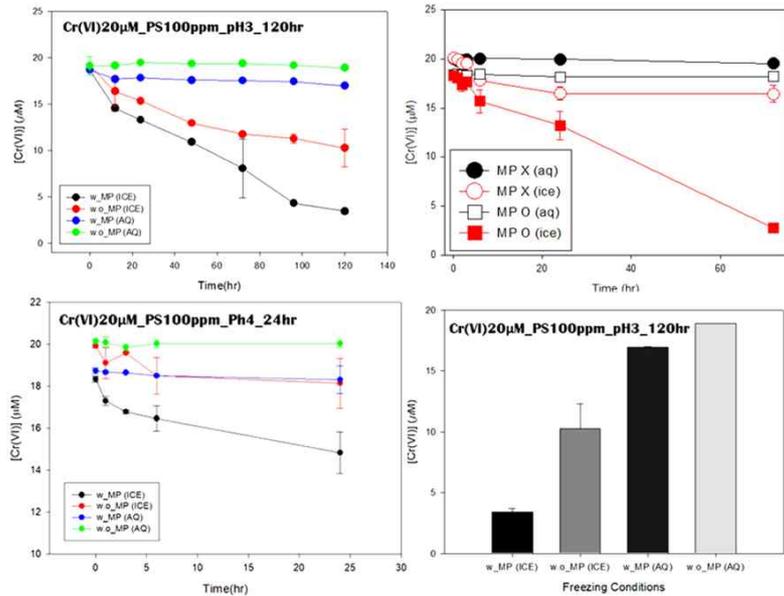


그림 10. 동결 시간 및 다양한 조건에 따른 Cr(VI) 농도 변화

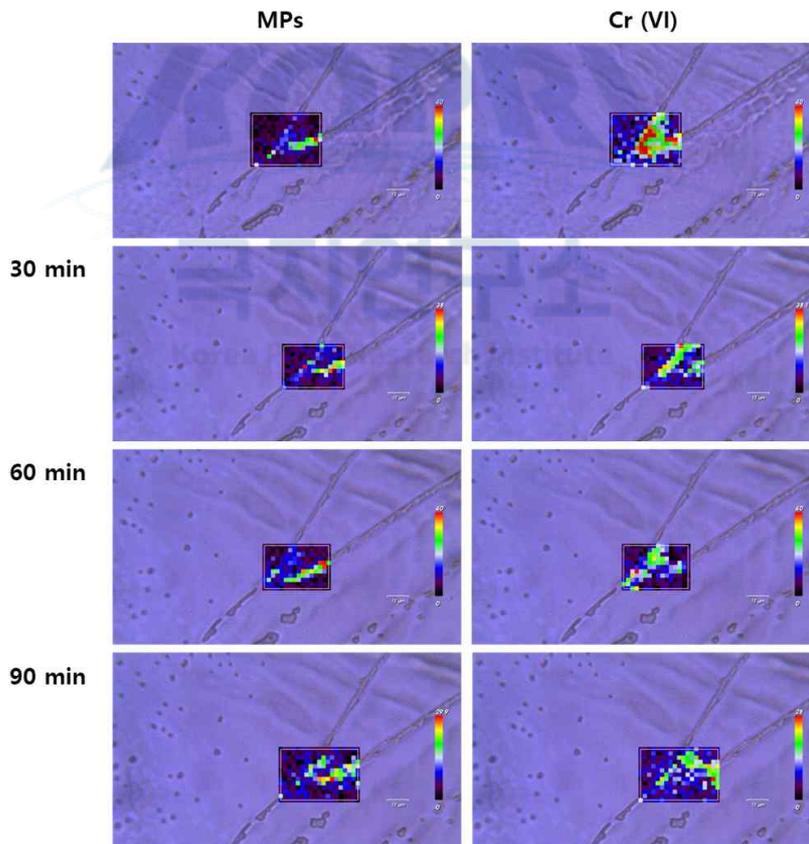


그림 11. 얼음 미세구조 내 내입된 Cr(VI)과 미세플라스틱 샘플의 라만 맵핑 이미지

(4) 목표 달성 수준

미세플라스틱의 얼음 내 내입 조건에 따른 실험 진행 및 최적화를 완료하였다. 다양한 동결 조건에 대한 얼음 미세구조 내 미세플라스틱의 농축 경향을 확인하고 온도 및 동결 속도, 염의 존재 유무에 따른 물리화학적 변수를 확인하였다.

동결에 의한 미세플라스틱 기반 화학반응을 유기, 무기물로 나누어 동결 과정에서 일어나는 표면에서의 흡착 반응 등을 확인하고 동결에 따른 농도 변화를 확인하였다.

미세플라스틱 존재 하에서 동결을 통한 유기물질 흡착 거동은 동결에 의해 유기물질의 흡착이 수용액상 (~30일 이상의 timescale)에서 24시간 이내 50 % 이상의 흡착을 보이는 것을 확인하였다. 또한 비슷한 구조를 가진 여러 종류의 유기 분자체에 대해 비교 실험을 진행하여 표면 흡착 거동을 확인하였다.

미세플라스틱 존재 하에서 동결을 통한 Cr(VI)의 제거 기작 연구에서는 기존 수용액상에서는 나타나지 않았던 미세플라스틱/중금속 시스템에서의 변화를 관측할 수 있었다. 얼음화학 반응을 통해 기존 수용액상에서는 나타나지 않았던 Cr(VI)의 제거 반응이 나타났으며 다양한 물리화학적 변수에 대해 Cr(VI) 제거 반응 변화를 확인하였다.

정량적으로는 학회 포스터 발표를 1회 진행하였으며, 논문 작성 및 학술지 투고는 Cr(VI)의 농도 감소에 대한 내용을 기반으로 진행 중이다.

IV. 연구 성과 및 관련 분야 기여도

미세플라스틱의 얼음 내 내입 조건에 따른 실험은 다양한 동결 조건에 대한 얼음 미세구조 내 미세플라스틱의 농축 경향을 확인하고 온도 및 동결 속도, 염의 존재 유무에 따른 물리화학적 변수를 확인하였다. 이는 얼음화학 실험을 위한 동결 조건 최적화에도 사용되었으며 독립적으로 얼음 내입과정에서 일어나는 미세플라스틱 표면 또는 물리적 특성의 변화를 보다 추적할 수 있을 것으로 기대된다. 뿐만 아니라 자연환경에서 일어나는 미세플라스틱의 거동을 설명하는 범지구적이고 거시적인 결과 해석에 사용될 수 있다.

동결에 의한 미세플라스틱 기반 화학반응은 각종 POP의 미세플라스틱 내 흡착 거동 또는 자연계에서 존재하는 독성 물질과 미세플라스틱의 상호작용을 분자 구조 수준에서 설명하고 기존의 연구에서 누락되었던 내용을 보충할 수 있는 높은 해상도의 해석을 가능케한다. 유기물의 흡착 거동에 대해서는 특히 유사한 구조 (벤젠 고리 포함) 의 독성 유기물질에 대해 비교 실험을 진행하여 표면 소수성 상호작용력이 미세플라스틱과 유기분자체 사이에서 어떻게 작용하는 지 확인하고 물질의 종류에 따른 이해를 심화할 수 있다.

미세플라스틱 존재 하에서 동결을 통한 Cr(VI)의 제거 기작 연구는 얼음화학이 미세플라스틱을 포함한 환경계에 미치는 영향을 다각도로 탐구하고 분석할 수 있었다. 뿐만아니라 기존의 미세플라스틱의 유해성 설명에 더하여 자연계에 노출된 미세플라스틱은 중금속의 독성 저감에도 기여한다는 새로운 기작을 발견하여 자연계에서 미세플라스틱/얼음 시스템에서의 이해를 심화할 수 있다.

V. 연구결과의 활용방안

연구 결과는 학술대회를 통해 정리하여 발표하였으며 이 과정에서 미세플라스틱의 환경적 영향에 대해 연구하는 다양한 연구자들과 의견을 나누었다. 이러한 내용을 바탕으로 연구내용을 발전시킬 수 있을 것으로 기대된다. 공동연구자들과의 토의를 통해 발전시킨 연구는 과제 수행 기간 중 학술지에 투고 가능한 정도의 데이터와 논의를 진행하여 논문 스크립트 작업을 진행 중이다. 또한 이 연구에서의 성과는 현재 진행 중인 얼음 미세구조의 조절에 대한 연구와 더불어 현재 재학 중인 UST박사과정의 학위논문을 구성하도록 한다. 이 연구에서의 결과 및 성과는 향후 학위 취득 후 연구 분야와 관련된 기관인 극지연구소, 한국해양과학기술원 등으로의 진로 방향 설정에 활용할 수 있도록 한다. 또한 현장에서의 연구를 발전시켜, 미세플라

스틱으로 인해 촉발된 얼음화학 반응 연구 결과를 극지가 아닌 한국의 겨울을 포함한 중위도 지역까지 확대하여 적용하고 탐색하고자 한다.

나아가 생물 독성 평가를 진행할 수 있는 협력 연구 관계를 구축하는 경우 실제 수중 생물을 대상으로 한 독성 평가까지 연구 결과를 확대하고자 한다. 기 실험 내용에서 인천대학교와의 협력 연구를 통해 동결을 통한 6가 크롬의 독성 감소를 수중 미생물을 통하여 검증한 바 있다. 로티퍼 종 (rotifers)의 플랑크톤을 이용하여 담수 환경에서는 *Brachionus calyciflorus*, 해수 환경에서는 *Brachionus plicatilis*에 대하여, 동결을 통한 6가 크롬의 환원 반응이 실제로 생물 독성을 감소시키는 결과를 확인한 바 있다. 따라서 같은 방법으로 얼음 내 미세플라스틱의 화학적 작용에 따른 생물적 영향을 규명할 수 있을 것으로 기대된다.

VI. 참고문헌

- Arrhenius, Svante. "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte." *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889): 96–116.
- Klán, Petr, and Ivan Holoubek. "Ice (photo) chemistry.: Ice as a medium for long-term (photo) chemical transformations—environmental implications." *Chemosphere* 46.8 (2002): 1201–1210.
- Peterson, M. C., and R. E. Honrath. "Observations of rapid photochemical destruction of ozone in snowpack interstitial air." *Geophysical Research Letters* 28.3 (2001): 511–514.
- Kim, Kitae, et al. "Nitrite-induced activation of iodate into molecular iodine in frozen solution." *Environmental science & technology* 53.9 (2019): 4892–4900.
- Kim, Kitae, et al. "Production of molecular iodine and tri-iodide in the frozen solution of iodide: implication for polar atmosphere." *Environmental science & technology* 50.3 (2016): 1280–1287.
- Nguyen, Quoc Anh, et al. "Enhanced reduction of hexavalent chromium by hydrogen sulfide in frozen solution." *Separation and Purification Technology* 251 (2020): 117377.
- Kim, Kitae, et al. "Freezing-enhanced reduction of chromate by nitrite." *Science of the Total Environment* 590 (2017): 107–113.
- de Souza Machado, A.A., et al. "Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems." *Global Change Biology* 24(4) (2018): 1405–1416.
- Kanghee, K. et al. "The effects of microplastics on marine ecosystem and future research directions." *Korean J. Environ. Biol.* 37(4) (2019): 625–639.
- Catherine L. Waller et al. "Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research." *Science of The Total Environment*, 598 (2017): 220–227.
- Min, Dae Wi, et al. "Abiotic Formation of Humic-Like Substances through Freezing-Accelerated Reaction of Phenolic Compounds and Nitrite." *Environmental science & technology*. 53(13) (2019): 7410–7418.
- Yoon, Hakwon, et al. "Fragmentation of nanoplastics driven by plant-microbe rhizosphere interaction during abiotic stress combination." *Environmental Science: Nano*. 8 (2021): 2802–2810.

Tian, Chen, et al. "Accelerated Degradation of Microplastics at the Liquid Interface of Ice Crystals in Frozen Aqueous Solutions." *Angew. Chem.* 134 (2022) e202206947.



VII. 주요 연구실적

1. 연구실적 요약

학술지 논문	학회논문	특허 출원	특허 등록	대내외 수상
건	1 건	건	건	건

2. 학술지 논문

No.	논문제목	학술지명	저자순	게재연월	국내/국외	SCI 여부

3. 학회 논문

No.	논문제목	학회명	저자순	게재연월	국내/국외	발표 유형
1	Experimental study of the intrusive behavior of microplastics in ice via freezing-concentration	대한화학회	1	2023.11	국내	Poster

4. 특허출원·등록

No.	특허명	출원일	등록일	국가명	등록번호	비고

5. 대내·외 수상

No.	수상명	수상등급	수여기관	수여일자

VIII. 국외출장 현황

No.	출장기간	출장자	국가	지역	출장목적	학회/ 행사명	발표제목	연구비 사용여부	
								참가비	여비
1									
2									
3									

IX. 전문가 교류내역

No.	전문가 정보			교류내용	교류일자	비고
	성명	소속	직위			
1						
2						
3						
4						
5						

X. 연구비 집행 현황

세 목	책정금액(A)	집행금액(B)	집행률(B/A)
연구재료비	15,500,000	8,198,850	0.53
연구활동비	500,000	442,800	0.89
연구활동비 (외부전문기술활용비)	2,000,000	0	0
회의비	2,000,000	1,465,510	0.73
합 계	20,000,000	10,107,160	0.51

XI. 지도교수 의견

- 짧은 기간에 스스로 전체 연구를 계획 및 수행하였고, 연구 결과 또한 관련 분야에 중요한 정보를 제공할만한 수준으로 판단됨.
- 한편으론 연구의 범위가 다소 넓어 어디에 집중을 해야할지 분명하지 않아 향후 과제 수행 시에는 연구기간 및 예산에 맞추어 연구 범위를 결정할 필요성이 있어보임.
- 연구과제 수행에 있어 연구비 집행은 매우 중요함에도 불구하고 과제 수행기간 중 충분히 활용하지 못한 점은 연구자 또는 과제를 주도적으로 수행하는 자로써 바람직 하지 못하다고 사료됨.

주 의

1. 이 보고서는 과학기술연합대학원대학교 (UST) 주관으로 극지연구소에서 수행한 Young Scientist Program+ 연구사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술연합대학원대학교(UST)주관으로 극지연구소에서 수행한 Young Scientist Program+ 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.