

연구논문

FT-IR Microscope를 이용한 합성섬유의 미세플라스틱 분석

김지현 · 김운중[†]

한남대학교 화학과

Analysis of Microplastics in Synthetic Fibers Through FT-IR Microscope

Jihyun Kim and Woonjung Kim[†]

Department of Chemistry, University of Hannam, Daejeon, 34430, Korea

Received November 27, 2020 / Revised December 10, 2020 / Accepted December 18, 2020

Recently, microplastics have been reported to cause increasing harm to human health through marine environmental pollution. Because microplastics are small plastic particles having a size of <5 mm, they cannot be filtered from sewage treatment facilities and, thus, are introduced into the oceans and rivers, ultimately reaching the food chain. Synthetic fibers is the primary source of recently occurring microplastic pollution. In this study, the most commonly used polyester fiber was selected, and paper, liquid, and solid detergents were used for microplastic analysis and detergent comparison. The shapes of the fibers and detergents were confirmed through optical microscope (OM). After washing, the samples were sieved through a mesh filter (47 mm), and characterized by through fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) with microscope. Many fine plastics were generated in laundry using solid and paper detergents, whereas fewer microplastics were generated using liquid detergents.

Key words: Microplastics, Polyester, Fourier transform infrared spectroscopy

1. 서 론

플라스틱은 각종 생활용품에 널리 사용되고 있는 소재이다. 미세플라스틱은 의도적으로 제조되었거나 기존 제품이 조각나서 미세화 된 크기가 5 mm 이하 크기의 플라스틱 입자이다. 미세플라스틱은 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 치약, 세정제, 스크럽 등에도 포함되어있다. 미세플라스틱이 하천과 바다로 그대로 흘러가게 되면서 심각한 환경문제가 계속해서 이어져왔으며 플라스틱으로 인한 해양 오염의 심각성은 더 이상 바다에 국한되지 않는다. 우리나라에서 소비되는 화장품과 생활용품에는 미세플라스틱이 전방위적으로 사용되고 있다. 매년 수백 만 톤의 플라스틱 쓰레기가 바다로 흘러가게 되는데, 이것은 분해되지 않고 잘게 쪼개져 독성 물질과 결합한 채 바다에 축적 된다.¹⁾ 국내 담수에서도 미세플라스틱이 검출²⁾되었으며, 국내 수돗물 속 미세플라스틱 연구결과, 24개 정수장 중 3개 정수장에서 미세

플라스틱이 검출되었고, 다량의 병마개 개봉과정 등 외 부요인에 의해 플라스틱 입자가 수돗물에 유입되어진다.³⁾ 화장품 중에서도 피부각질제거 화장품에서 미세플라스틱이 검출되었으며 입방형(cubic form) 구조도 존재하였고 대부분 정사면체와 직사면체 구조의 미세플라스틱이 확인되었다.^{4,5)} 화장품속에 미세플라스틱이 검출되어 식품의약품안전처에서는 “화장품 안전기준 등에 관한 규정 제2017-3호” 에 미세플라스틱 사용금지에 대한 일부 개정안을 고시했다.⁶⁾

미세플라스틱은 크기가 매우 작아 하수정화시설에서 걸러지지 않고 그대로 강이나 바다로 흘러가게 되고 이를 해양생물이 섭취하게 되어 먹이사슬에 의해 결국 최종적으로 사람에게 유입되게 된다. 우리나라 국민의 수산물에 대해 섭취를 통한 미세플라스틱 1인당 연간섭취량을 최종적으로 패류를 통해 327개, 갑각류를 통해 158개, 두족류를 통해 29개, 어류를 통해 356개, 연간 총 870개의 미세플라스틱을 수산물을 통해 섭취하고 있

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-8939, E-mail: wjkim@hnu.kr

다고 추정된다.⁷⁾ 미세플라스틱은 물리적으로 소화기관을 막거나, 점막을 자극시키고, 마모시킬 수 있다. 미세플라스틱의 사이즈가 1 마이크로미터 이하로 작아져 초미세플라스틱인 나노 플라스틱이 형성되면 생체 내에서 1차적 조직 장벽을 통과하여 혈류를 통해 모세혈관에 침투 할 수 있으며 이로 인해 전신에 분산될 수 있다.⁸⁾ 또한 미세플라스틱이 Cd와 같은 중금속을 흡착하여 함께 이동하게 되어 인체건강을 더욱 위협하고 있다.⁹⁾

미세플라스틱은 매년 200,000 톤 이상의 플라스틱이 지중해로 누출되고 있다.¹⁰⁾ 실제 자연환경에서 발견되는 미세플라스틱은 특히 섬유가 가장 많은 비중을 차지한다. 바다에서 발견되는 미세플라스틱은 합성섬유 세탁물(35%), 타이어(28%), 도시먼지(24%), 도로페인팅(7%), 선박 코팅 (3.7%), 개인관리용품(2%), 플라스틱 팔레트 (0.3%)를 차지하고 그 중 합성섬유 세탁물에서 가장 많은 미세플라스틱 비중을 보이고 있다.¹¹⁾ 합성소재는 전 세계 의류 소재의 약 60%를 차지하며, 이 비율 중 가장 많이 사용되는 소재는 폴리에스테르이다.¹²⁾ 미세섬유는 화학 섬유에서 나온 가늘고 긴 형태의 미세플라스틱이다. 합성섬유로 만든 옷을 세탁기에 돌릴 때 미세섬유가 하수구로 흘러 들어가며 세탁기를 평균 용량으로 한번 돌릴 때마다 길이가 1 mm도 되지 않는 미세섬유가 약 70만개 배출된다.¹³⁾

해양생물의 체내 미세플라스틱 조사 결과, 각 생물종에서 추출된 미세플라스틱의 형태 중 섬유가 96%로 가장 많았다.¹⁴⁾ 기존 연구의 대부분은 실험의 편의에 의해 구형(spherical form)을 대상으로 이루어지고 있으나, 해양환경과 어패류에서 발견되는 미세플라스틱의 형태는 섬유 및 파편이 주류이다.¹⁵⁾ 이러한 해양환경 현실에서는 섬유에서 나오는 미세플라스틱의 연구가 더욱 중점적으로 수행되어야 한다.

본 연구에서는 합성섬유 세탁물에 있어서, 세제 종류에 따라 미세플라스틱의 용출량을 FT-IR microscope를 이용하여 정성·정량적으로 분석을 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 섬유는 Polyester 합성섬유 (Polyester, China)를 사용하였다. Polyester 섬유는 3대 합성 섬유 중에서도 가장 많이 사용되고 있으며 천연 섬유와 합성섬유 통틀어 전체 섬유 중에서 사용 비중이 가장 높다. 세탁을 진행한 세제는 고체세제 (일반

생활화학제품(합성세제), 테크 진드기 시체배설물 99.9% 제거 일반용, (주)엘지 생활건강, Seoul, Korea), 액체세제(일반 생활화학제품(합성세제), 테크 베이킹소다 + 구연산 액체세제 일반용, (주) 엘지 생활건강, Seoul, Korea), 종이세제(일반 생활화학제품(합성세제), 테크 간편시트 후레쉬 브리즈, (주)엘지 생활건강, Seoul, Korea)를 각각 사용하였다.

2.2. 미세플라스틱 용출

섬유와 세제의 형상은 Optical microscope (DN-10A, (주)삼원과학산업, goyang, Korea)을 통해 확인하였고 미세플라스틱 용출은 Overhead stirrer impeller(HT-50DX, (주)대한과학, wonju, Korea)를 이용하여 500 rpm에서 1시간동안 세탁을 진행하였다. 증류수 300 ml에 Polyester 섬유와 각 세제 별 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g으로 세제 량을 변화시켜 세탁을 진행하였다. 세탁 전 Polyester 섬유는 6 g으로 분할하여 사용하였다. 세탁 후 진공펌프를 이용하여 mesh filter(47 mm)에 여과하였다. 이 때 mesh filter에 많은 양의 미세플라스틱이 쌓이기 때문에 30배로 희석시켜 시료를 처리하였고, mesh filter를 증류수 900 ml에 희석하여 가라앉은 미세플라스틱을 골고루 섞이게 하기 위해서 sonication후 교반하면서 1/10만 취하여 다시 여과를 진행하였다. 건조 후 최종적으로 mesh filter에 남아있는 미세플라스틱 여과물을 분석 시료로 사용하였다.

2.3. FT-IR microscope를 이용한 미세플라스틱 분석

미세플라스틱 분석은 FT-IR Microscope (iN 10 MX, Thermo Fisher Scientific, Madison, USA)를 사용하였다. 미세플라스틱의 연구가 관심을 받게 되면서 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)이 많은 연구에 사용되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 초점면 배열(Focal Plain Array, FPA)기반 이미징은 샘플 필터의 전체 미세 플라스틱에 대한 상세하고 높은 처리량 분석이 가능하다. 단일 측정으로 한 영역 내에서 수천 개의 스펙트럼을 동시에 기록하여 화학 이미지를 생성 할 수 있다. FPA 필드를 결합하면 FT-IR 이미징을 통해 전체 샘플 필터를 분석 할 수 있다.¹⁹⁾ 적외선 이미징 현미경은 사용하기 쉬우며 가장 짧은 시간에 고화질로 화학 이미지를 생성한다. 화학 이미지를 빠르게 수집하고 분석하는 데 필요한 성능을 제공하여 이질적인 샘플에서 물질의 화학적 분포에 대한 이해를 향상시켜 화학 분석 수행에 있어서 효과적이다.²⁰⁾ 본 연구에는 각 세제

와 Polyester 섬유 표면은 감쇠전반사(Attenuated Total Reflection, ATR)모드로 측정하였고, mesh filter에 걸러진 polyester 분석은 전처리 없이 mesh filter 표면을 투과(비접촉)모드로 측정하였다. FT-IR 이미지를 통해 mesh filter와 polyester 화학이미지를 확인하여 polyester의 정성분석을 진행하였고, mesh filter에 걸러진 미세플라스틱 개수를 정량분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Polyester 섬유 OM 분석

Polyester 섬유 표면을 Optical microscope (OM)으로 40,100,400 배율로 하여 관찰하였다. 40배율에서는 규칙적인 섬유상 구조를 나타냈고, 100과 400배율에서는 작은 섬유들이 불규칙적으로 형성되어 있는 것이 관찰되었다.

3.2. 각 세제별 OM 분석

각 세제를 Optical microscope (OM)으로 관찰하였다. 고체세제와 종이세제를 물에 용해시켜 모두 액체상태

로 측정하였으며 모두 동일하게 40배율에서 관찰하였다. 왼쪽부터 고체, 종이, 액체세제 순이다. 현미경 사진의 동그라미 표시는 액체 방울(기포)이며 고체세제에서 작은 점들로 보이는 세제가 가장 많이 보였고 상대적으로 액체세제에서는 거의 보이지 않았다. 그러나 세제내에 뚜렷한 미세플라스틱은 확인되지 않았다.

3.3. 세탁 후 섬유 무게 감소량

세탁 전 후 섬유 무게를 분석하였다. 세탁 전 후 측정 결과, 세제 량이 많을수록 섬유 무게감소 폭이 큰 것을 확인하였다. 종이, 고체, 액체세제 순으로 섬유 무게 감소량이 크게 나타났으며, 특히 액체세제에서 세제 량에 따른 섬유 무게 감소량 차이가 뚜렷하게 확인되었다 (Fig. 3).

3.4. FT-IR microscope를 이용한 미세플라스틱 분석

3.4.1 IR spectrum

미세플라스틱분석의 정확한 분석을 위하여, 증류수와 각 세제 별 FT-IR 분석 결과, 미세 플라스틱은 OM 분석때와 같이 확인되지 않았다.

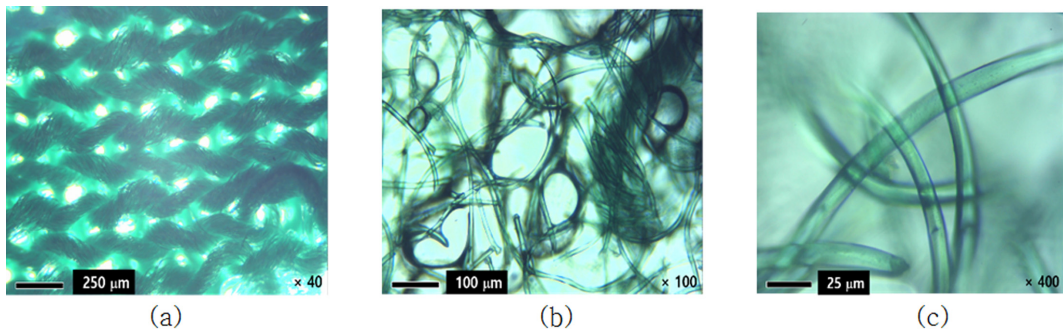


Fig. 1. OM images of polyester fibers under (a) 40x, (b) 100x, (c) 400x magnification.

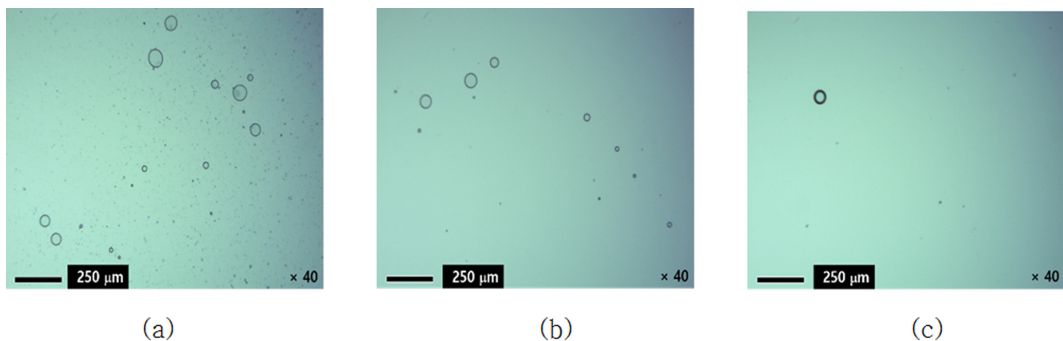


Fig. 2. OM images of (a) solid, (b) paper, (c) liquid detergents.

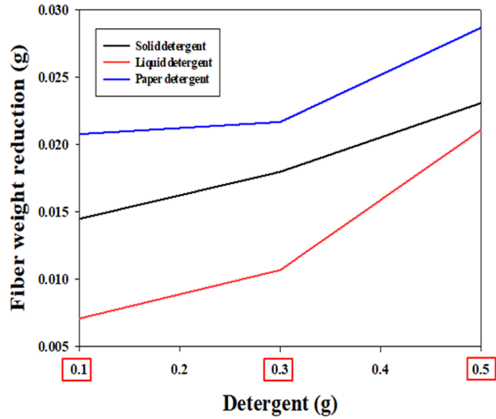


Fig 3. Fiber weight reduction as a function of detergent mass.

Mesh filter에 걸러진 polyester는 전체 IR 측정영역에서 Fig. 4(a) 스펙트럼과 80% 이상 일치하였다. Fig. 4의 (a)는 mesh filter에 걸러진 polyester의 일치도 비교에 사용된 스펙트럼이다. Fig. 4의(b)에서 Polyester 섬유 IR 측정 결과, 100% Polyester와 97.47% 일치하였다.

3.4.2 Chemical & Mosaic image

Fig. 5는 측정된 시료 mesh filter 표면 위의 chemical 이미지와 mosaic 이미지를 각각 나타내고 있다. Fig. 6은 mesh filter에 걸러진 polyester의 chemical image와 mosaic image이다. Fig. 6에서 보이는 chemical image 상에서 섬유끼리 뭉친 이미지 같은 경우 polyester 개수를 구별할 수 없기 때문에 모두 1개의 polyester로 측정되었다. 따라서, mesh filter로 1회 여과후, 다시 10배 희석한 후 sonication 으로 분산시켜, mesh filter에 다시 여과를 진행하였다. Chemical image를 보면 빨간색 초록색, 노란색 색으로 구분되어있는데, 이는 매칭률에 따른 색 차이를 나타낸다. 빨간색은 95~98%, 초록색은 85%, 노란색은 75%의 매칭률을 보인다.

3.4.3 미세플라스틱 개수

각 Mesh filter 위에 polyester 개수를 측정하였다. Table 1은 각 시료에서 측정된 미세플라스틱 (polyester) 개수를 나타낸다. Table 2는 30배 희석에 따른 환산한 미세플라스틱 (polyester) 개수를 나타낸다. 희석배수에 따른 미세플라스틱은 Polyester 섬유 약 6~7 g, 300 ml

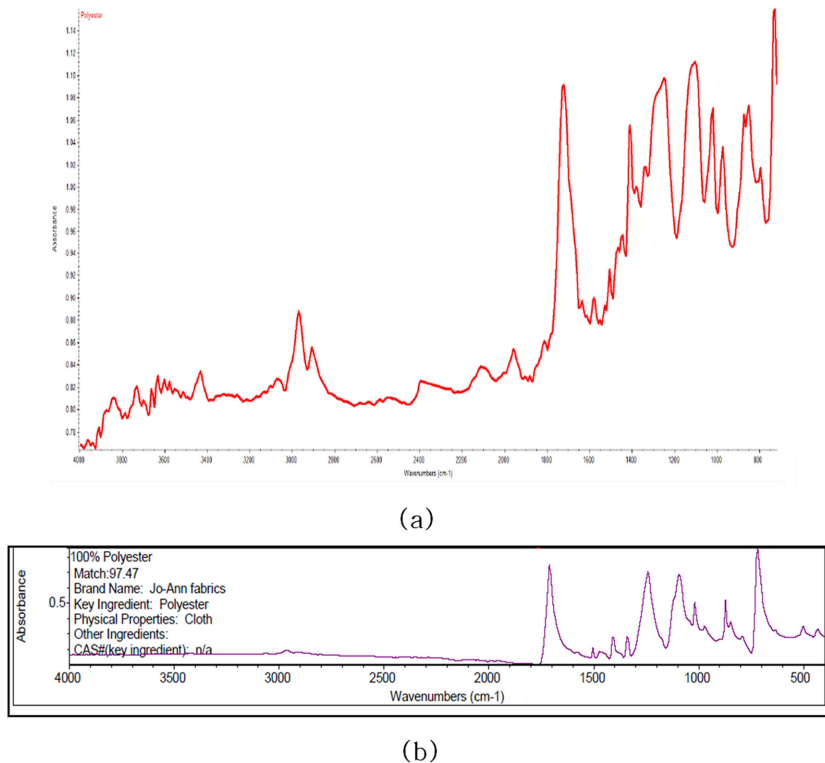


Fig. 4. IR spectra (a) for comparing polyester fiber consistency and (b) of the polyester fiber.

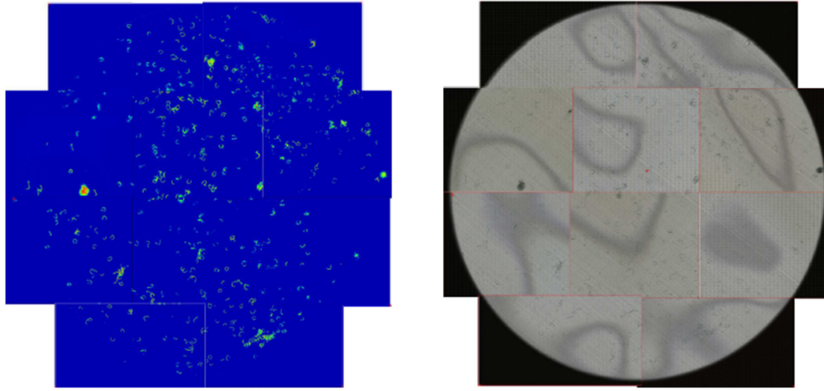


Fig. 5. Chemical (left) and optical mosaic (right) images of the mesh filter surface.

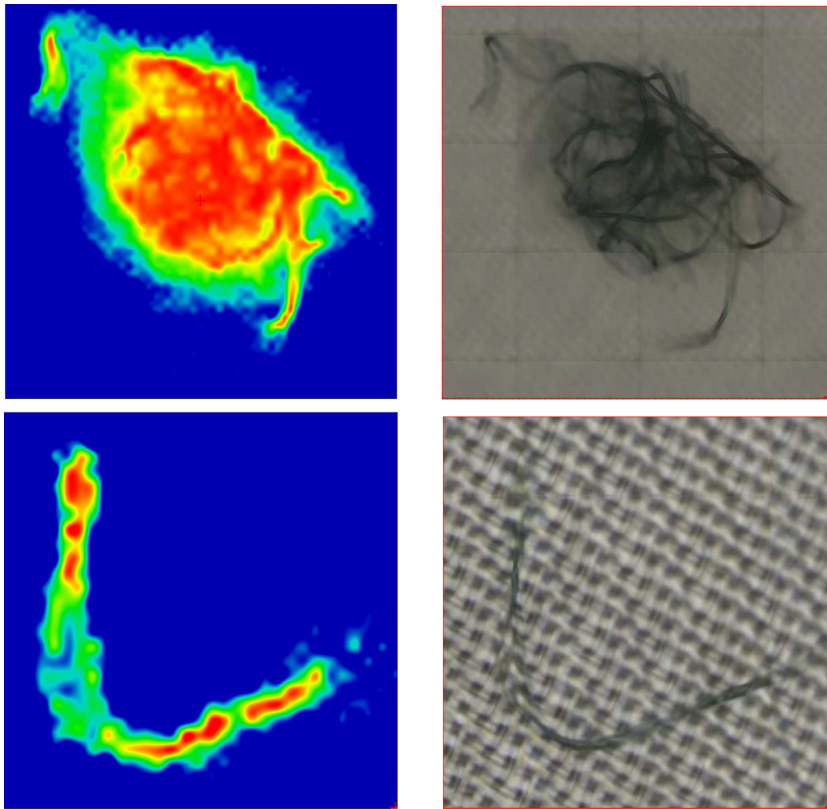


Fig. 6. Chemical (left) and optical mosaic (right) images of the polyester fiber.

세탁물중 고체세제와 종이세제에서 만 개가 넘는 미세플라스틱이 발생함을 확인하였다. 비교적 액체세제에서는 가장 적은 양의 미세플라스틱이 발생하였고 세제량이 많아질수록 미세플라스틱 개수도 증가하는 것을 확인하였다. 앞서 섬유 무게 감소량 비교를 통해 종이, 고체, 액체세제 순으로 미세플라스틱 발생량 증가를 예

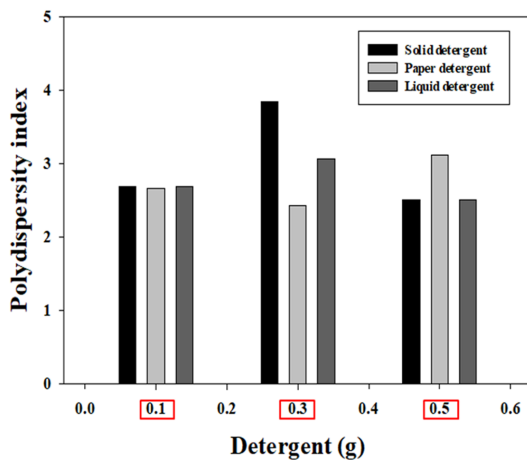
측하였다(Fig. 3). 미세플라스틱의 개수 측정 결과, 고체세제와 종이세제에서는 세제량에 따른 미세플라스틱 발생량의 경향성을 확인 할 수 없었는데, 이는 다수의 polyester 섬유끼리 뭉친 이미지를 1개의 미세 섬유로 측정되어 미세플라스틱 개수에 영향이 미친 것으로 보인다.

Table 1. Microplastic count according to detergent type and mass(unit : count/6g)

Amount of detergent	Solid	Paper	Liquid
0.1 g	437	478	125
0.3 g	517	413	315
0.5 g	422	347	351

Table 2. Number of microplastics by dilution drainage(unit : count/6g)

Amount of detergent	Solid	Paper	Liquid
0.1 g	13,110	14,430	3,750
0.3 g	15,510	12,390	9,450
0.5 g	12,660	10,410	10,530

**Fig. 7.** The PDI values according to microplastic size.

3.4.4 PDI(Polydispersity index) 분석

측정된 미세플라스틱(polyester)의 입자크기에 따른 다분산지수(Polydispersity index, PDI) 값을 계산하였다. 다분산지수는 입자 또는 분자들의 질량, 크기, 모양, 입체 규칙성 특성이 균일하지 않은 척도를 나타내는 지수이다. 분자량 분포의 넓이를 나타내는 기준이 되며, 수 평균 분자량에 대한 무게 평균 분자량의 비로 정의되며 PDI 값이 1.0에 가까울수록 균일한 정도의 수치임을 알 수 있다. 본 연구에서 미세플라스틱 입자크기에 따른 PDI 값이 2.0 이상을 넘어 입자들이 불균일한 형상과 크기로 존재함을 확인하였고 이를 통해 세제종류와 세제 량에 관계없이 실질적으로 크기와 형상이 불규칙하게 생성됨을 확인하였다(Fig. 7). 앞서 Fig. 6의 chemical image 상에서 측정된 섬유끼리 뭉친 상태의 큰 입자가 IR 현미경 상에서 1개의 미세플라스틱으로

측정되어 미세플라스틱 개수에 영향이 미쳤음을 PDI 값 결과로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 합성섬유인 Polyester 를 3종류의 세제(고체세제, 종이세제, 액체세제)로 세탁을 진행하여 세탁물속의 미세플라스틱을 분석하였다. Polyester 섬유 OM 측정결과, 긴 원통형의 섬유 형상을 확인하였다. 또한 세제 별 OM 측정결과, 고체세제의 수용액상태에서 작은 점들의 세제가 가장 많이 보였고 액체세제에서는 거의 보이지 않았다. 세탁 후 섬유 무게 감소량은 종이세제, 고체세제, 액체세제 순으로 미세플라스틱의 용출량이 높아지는 것을 확인하였다. Polyester 섬유 약 6g, 300 ml 세탁물에서 고체세제와 종이세제는 모든 세제 량에서 만 개가 넘는 미세 플라스틱이 발생함을 확인하였다. 상대적으로 액체세제에서 가장 적은 양의 미세플라스틱이 발생하였다. 액체세제에서는 세제 량이 증가할수록 미세플라스틱이 점점 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 10배를 희석시켰음에도 불구하고 여전히 다수의 polyester 섬유끼리 뭉친 이미지를 1개의 미세섬유로 계수하여 미세플라스틱 발생량의 정확성을 판단하기 어려운 한계점이 있다. 미세플라스틱의 개수 측정 결과, 3가지 세제 중 상대적으로 액체세제에서 미세플라스틱 발생량이 적음을 확인하였지만, 고체세제와 종이세제에서는 세제 량에 따른 미세플라스틱 발생량의 경향성을 확인 할 수 없었는데, 이는 polyester 섬유끼리 뭉친 이미지를 1개의 미세 섬유로 측정되어 미세플라스틱 개수에 영향이 미친 것으로 보이며 이를 PDI 분석결과로 확인하였다. PDI 분석결과, 세제종류와 세제 량에 관계없이 실질적으로 크기와 형상이 불규칙하게 생성됨을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 세탁 과정에서 배출되는 물 속의 미세플라스틱 검출 평가를 위해 실험실차원에서 소량의 양으로 overhead stirrer impeller를 이용하여 미세플라스틱 발생량을 분석하였지만, Table 1과 Table 2의 결과와 같이 많은 양의 미세플라스틱이 발생되었다. Fig. 3의 결과에서 처럼 세제량이 증가할수록 합성섬유의 양이 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타내기때문에 만약 직접 세탁기를 이용하였다면 훨씬 많은 양의 미세플라스틱이 발생되었을 것으로 예측된다. 결과적으로 본 연구결과를 종합하면, 합성섬유 세탁물에서 많은 미세플라스틱이 발생함을 확인하였으며 고체세제와 종이세제는 사

용량에 관계없이 미세플라스틱이 다량 발생되었고, 액체세제는 적당한 사용량으로 권장할 수 있음을 확인하였다. 본 연구 결과, 합성섬유의 미세플라스틱 용출 분석 연구에 기초가 될 것으로 기대된다.

감사의 글

This work supported by 2020 HANNAM University Innovation Research Program and National Research Foundation of Korea (NRF-2020R1F1A1074571) grant funded by the Korea government (MSIT).

참고문헌

- Greenpeace Korea, “바다의 숨통을 조이는 미세 플라스틱”, **2016**, 1-24.
- 김남신, 윤주덕, 이승은, 박영준, 우승현, “금강수계 담수와 어류체내 잔류미세플라스틱 연구”, *The Korean Society of Limnology*, **2019**, 52, 28-39.
- 환경부, “수돗물 중 미세플라스틱 함유실태 조사결과 발표”, **2017**.
- 진현숙, 김경숙, 장병수, “피부각질제거 화장품에서 추출한 입방형 미세플라스틱의 에너지 분산 분광분석”, *Journal of Investigative Cosmetology*, **2019**, 15, 417-422.
- 김경숙, 장병수, “피부 청결 화장품에 첨가된 미세플라스틱의 주사전자현미경적 연구”, *융합정보논문지*, **2019**, 9, 252-257.
- 식품의약품안전처, “화장품 안전기준 등에 관한 규정 일부 개정고시 제2017-3호”, **2017**.
- 송난선, “시장에서 판매되는 국내산 수산물 내 미세플라스틱의 풍부도와 특성”, 인천대학교 대학원, **2020**.
- 류지현, 조충연, “미세플라스틱 현황과 인체에 미치는 영향”, *한국공업화학회지*, **2019**, 22, 1-12.
- 엄주현, 박종환, 김성현, 김영진, 류성기, 서동철, “수중에서 미세플라스틱인 Polypropylene 의 Cd 흡착특성 평가”, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, **2019**, 38, 83-88.
- IUCN, “Over 200,000 tonnes of plastic leaking into the Mediterranean each year”, <https://www.iucn.org/news/marine-and-polar/202010/over-200000-tonnes-plastic-leaking-mediterranean-each-year-iucn-report>, 2020년 11월.
- J. Boucher, D. Friot, “Primary Micropastics in the Oceans”, 2017, IUCN report.
- Plastic Soup Foundation, “Adidas, Nike, H&M and Zara products tested on microfiber loss during washing”, <https://www.plasticsoupfoundation.org/en/2019/02/adidas-nike-hm-and-zara-products-tested-on-microfiber-loss-during-washing/>, 2020년 12월.
- Greenpeace Korea, “바다에 플라스틱이 넘쳐나는 이유는 무엇일까요?”, <https://www.greenpeace.org/korea/update/15617/blog-plastic-so-much-plastic-in-the-ocean/>, 2020년 11월.
- 김영일, 김돈, 심현관, 김학준, “해양생물 체내 잔류 미세플라스틱 조사”, *한국수산과학회지*, **2020**, 53, 244-250.
- 김강희, 황정해, 최진수, 허윤위, 박준우, “미세플라스틱의 해양 생태계에 대한 영향과 향후 연구 방향”, *Korean Society of Environmental Biology*, **2019**, 37, 625-639.
- 김문경, 조경덕, “담수 환경에서의 미세플라스틱 검출 및 위해서 평가에 관한 고찰”, *보건의학논집*, **2019**, 56, 10-24.
- 조수아, 조원보, 김수빈, 정재학, 김효진, “라만 및 FT-IR 현미경을 이용한 천일염 중 미세플라스틱 분석”, *한국분석과학회지*, **2019**, 32, 243-251.
- 김인성, 김승규, “경기도 대부분도 모래해변에 잔류하는 미세플라스틱의 계절별 분포특성”, *한국환경분석학회지*, **2015**, 18, 221-231.
- M. G. C Löder and G. Gerdtts, "Methodology used for detection and identification of microplastics- a critical appraisal", *Marine Anthropo-genic Litter*, **2015**, 8, 201-227.
- Thermo Fisher Scientific, “Nicolet TM iN 10 MX Infra-red Imaging Microscope”, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHD-MAPE#/IQLAADGAAGFAHDMAPE>, 2020년 11월.