

Identification of Microplastics in Sea Salts by Raman Microscopy and FT-IR Microscopy

Soo-Ah Cho¹, Won-Bo Cho¹, Su-Bin Kim², Jae-Hak Chung², and Hyo-Jin Kim¹★

¹Department of pharmacy, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Korea

²Korea Institute of Analytical Science & Technology, Seoul 02587, Korea

(Received October 8, 2019; Revised December 1, 2019; Accepted December 2, 2019)

라만 및 FT-IR 현미경을 이용한 천일염 중 미세플라스틱 분석

조수아¹ · 조원보¹ · 김수빈² · 정재학² · 김효진¹ ★

¹동덕여자대학교 약학과, ²한국분석기술연구소

(2019. 10. 8. 접수, 2019. 12. 1. 수정, 2019. 12. 2. 승인)

Abstract: Microplastics (MP) are found in large quantities in the oceans, posing a major threat to the ecosystem. In Korea, MPs have been reported to be detected in sea salts. In order to analyze MPs, information on their composition, size, and shape is required. FT-IR microscopy is used frequently to measure sizes larger than 20 μm . Recently, however, Raman microscopy, which can analyze ultrafine plastics below 20 μm , has been applied extensively. In this study, 10.0 g samples of commercially available salts were dissolved and filtered through a 45 μm mesh filter with a size of 25.4 mm \times 25.4 mm. These filtered samples were then analyzed by both FT-IR microscopy and Raman microscopy. A total of four MPs, including three polyethylene (PE) of size 70-100 μm and a polypropylene (PP) of size 170 μm , were detected by FT-IR microscopy, while 10 MPs, including nine PE of size 10-120 μm and one polystyrene (PS) of size 40 μm , were detected by Raman microscopy. Approximately, 1,000 MPs/kg was estimated, which was almost two times higher than the previous reported levels (~550-681 particles/kg in sea salts); this is because Raman microscopy can detect much smaller MPs than FT-IR microscopy. A total of 113 particles were found using Raman microscopy: Carbon (35, 31.5%), minerals (28, 25%), and glass (16, 14.4%) were dominant, forming around 70% of the total, but MPs (10, 8.8%) and cellulose (5, 4.5%) were also found. Raman microscopy has great potential as an accurate method for measuring MPs, as it can measure smaller size MPs than FT-IR microscopy. It also has a reduced sample preparation time.

요약: 미세플라스틱이 해양에서 대량으로 발견되어 생태계에 큰 위협이 되고 있다. 국내에서도 우리가 실생활에서 직접 섭취하거나 음식에 많이 사용되는 천일염에서 미세플라스틱이 검출되었다는 보고가 있었다. 미세플라스틱을 분석하기 위하여는 성분, 크기, 모양 등에 대한 정보가 필요하며 이를 위하여 20 μm

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4525 Fax : +82-(0)2-940-4195

E-mail : hyojkim@dongduk.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

크기까지는 FT-IR 현미경이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 최근에는 20 μm 이하의 초 미세 플라스틱 분석이 가능한 라만 현미경법이 함께 많이 연구되고 있다. 본 연구에서는 시판 천일염 10.0 g을 녹인 후 25.4 mm \times 25.4 mm 크기의 45 μm mesh 필터로 여과한 후 필터 시료를 각각 FT-IR 현미경과 라만 현미경을 사용하여 미세플라스틱을 분석하였다. FT-IR 현미경의 경우 70 μm 에서 100 μm 까지의 3개의 폴리에틸렌(PE)와 170 μm 의 폴리프로필렌(PP)가 검출되었다. 라만현미경에서는 45 μm 필터를 사용하였음에도 불구하고 필터의 일부에 걸쳐서 여과되지 않고 존재하던 10 μm , 30 μm 의 PE를 포함하여 50 μm 에서 120 μm 까지 총 9 개의 PE와 1 개의 40 μm 크기의 폴리스티렌(PS) 1 개가 검출되었다. 검출된 PE 중에는 PE와 Al_2O_3 가 함께 결합한 70 μm 미세플라스틱과 원형이 아닌 200 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, 150 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 의 비정형 PE도 함께 측정되었다. 미세플라스틱 외에도 총 100 개 이상의 입자들이 측정되었으며 이들의 조성을 보면 5 개의 셀룰로오스, 16 개의 유리류, 35 개의 탄소, 28 개의 미네랄등과 확인이 되지 못한 19 개의 입자들이 측정되었다. 따라서 라만현미경은 적외선현미경에 비하여 20 μm 이하의 미세플라스틱도 측정이 가능하기 때문에 시료의 량도 10배이상 적게 사용할 수 있어 시료 전처리 및 크기에 따른 분석오차를 줄일 수 있다.

Key words: microplastic, Identification, Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), raman microscopy, FT-IR microscopy, table salts

1. 서 론

1950년 이후 전세계 플라스틱의 생산과 소비가 급격히 증가함에 따라 사용 후 버려지는 플라스틱에 의한 환경 오염이 큰 문제가 되고 있다. 이러한 플라스틱이 다양한 경로로 작은 크기로 분해되어 1에서 1,000 μm 의 크기의 미세 플라스틱이 해양을 오염시키고 있다.¹ 1970년대 초반 이들 미세플라스틱들이 해양에서 대량 검출되었다는 보고²⁻³가 나온 이후 많은 연구자들에 의하여 이들 미세 플라스틱이 다양한 해양 생물에 섭취되어 조개⁴나 생선⁵ 등에 축적된다고 보고되고 있다. 미세플라스틱의 오염은 해양에서 만 아니라 강⁶이나 호수,⁷ 심지어는 대기⁸에서도 검출되었다는 보고가 있다. 미세플라스틱이 해산물에서 검출이 보고되자 독일 맥주,⁹ 꿀 및 설탕,¹¹ 음용수¹²와 생수¹³ 등의 다양한 식품중의 미세플라스틱 오염이 보고되었다. 해양의 미세플라스틱 오염의 영향으로 바닷물을 원료로 사용하는 소금에 대한 연구가 다양한 저자들에 의하여 이루어졌다. Yang *et al.*¹⁴은 해양에서의 미세플라스틱 오염이 천일염의 미세플라스틱 오염에 영향을 줄 수 있다고 생각하여 중국 내의 시판 소금 중 천일염, 광염, 호수염 등 다양한 종류의 소금 중 미세플라스틱을 분석하였다. 측정된 미세플라스틱 양은 천일염이 550-681 particle/kg, 호수염이 43-364 particle/kg, 암염에서 7-204 개/kg가 검출되어 해양의 플라스틱의 오염이 천일염의 오염에 영향을 준다고 보고하였다.

Karami¹⁵와 Iniques¹⁶은 2017년 거의 동시에 시판 소금 중의 미세플라스틱 오염실태를 발표하였다. Karami는 8 개국의 17 개 브랜드에서 149 μm 보다 큰 미세플라스틱이 한 개의 브랜드를 제외하고 Kg 당 1에서 10 개의 미세플라스틱이 검출되었다고 보고하였다. Iniquez 등은 소금 중 미세플라스틱 분석 결과가 0에서 680 MPs/kg으로 너무 차이가 크고 이러한 차이에 대한 오차원인에 대하여 보고를 하였다. 스페인에서 판매되는 21 종류의 시판 소금을 분석하였을 때 50에서 280 MPs/kg이 측정되었으며 종류별로는 폴리에틸렌프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 순서대로 빈도가 높았다. 국내에서도 천일염에서의 미세플라스틱의 오염에 대한 보고와 함께 다양한 음식에 소금을 사용하는 국내 여건상 국내 천일염의 미세플라스틱 오염에 대한 관심과 연구가 이루어지고 있다.¹⁷ Kim *et al.*¹⁸은 그린피스와 함께 6 개 대륙, 21 개국에서 생산되는 39 개 브랜드 소금을 분석한 결과, 3 개를 제외한 36 개 제품에서 미세플라스틱이 검출되었다고 보고하였다. 조사대상 39 개중 28 개 제품은 바다 소금, 9 개는 암염, 2 개는 호수 소금이였다. 바다 소금에서는 kg 당 0~1674 개, 암염에서는 0~148 개, 호수 염에서는 28~462 개가 검출되었으며 인도네시아 천일염에서는 kg 당 1만3629 개가 검출되었으나 이상 측정치로 간주해 제외하였다.

미세 플라스틱이란 주로 5 mm 이하의 작은 플라스틱 입자로 정의하고 있으며 마이크로 비즈와 같이 생

산 당시부터 작게 만들어 치약이나 세척화장품 중 각질 제거제 및 섬유유연제 등에 들어있었던 1차 미세플라스틱, 각종 전기전자 및 소비자 제품에서 사용되는 플라스틱 부품 또는 각종 포장 용기들이 사용 중 또는 사용 후에 인위적 또는 자연적으로 마모되어 크기가 5 mm 이하로 유출이 되는 2차 미세플라스틱으로 구분한다.¹⁹

미세플라스틱을 분석하기 위하여는 성분, 크기, 모양, 조성 등에 대한 정보가 필요하며 이를 위하여 광학 현미경으로 육안으로 선별한 후 가스크로마토그래프 질량분석기를²⁰ 사용하거나 FT-IR²¹ 또는 라만현미경²²을 사용한다. FT-IR 현미경인 경우 한 개의 검출기를 사용시 분석시간이 수시간이상 걸리는 등 매우 길어,²³ Focal Plane Detector (FPA)를 사용하여 분석시간을 줄이고 분해능을 함께 향상시키는 방법들이 많이 사용되고있다.^{24,25} 그러나 미세플라스틱의 크기가 20 μm 이하인 경우 측정할 수 없는 단점이 있어 20 μm 이하의 미세플라스틱 분석이 가능한 라만 현미경을 이용한 분석법이 해산물, 소금, 식품, 음용수등의 분석에 사용되고있다.^{26,29} 특히 20 μm 이하의 미세플라스틱은 인체에 흡수되어 독성을 나타낼 수 있다는 보고³⁰에 따라 적은 크기의 미세플라스틱의 분석 필요성이 급증하고 있다. 현재 다양한 연구진들이 해수 또는 소금중의 미세플라스틱을 측정하기 위하여 많이 사용하는 FT-IR 현미경은 현실적으로 입자의 크기가 50 μm 이하는 신속하게 측정하기 어렵기 때문에 50 μm 필터를 사용하여 50 μm 보다 큰 미세플라스틱을 측정하게 된다. 또한 평균 소금 시료 kg당 100 개 내외의 입자에서 10 개 내외의 미세플라스틱이 측정되기 때문에 1 kg 이상의 시료를 전 처리할 경우 소금 중에 함유된 미세플라스틱 이외의 다양한 유기, 무기물 및 불용성 입자들 때문에 필터가 막혀 정확한 측정이 어렵다. 최근 대만에서 판매되는 천일염을 분석한 결과³¹에도 총 시료 4.4 kg (400 g, 11 제품)에서 총 667 개의 미세플라스틱이 검출되었으며 이중 20 개는 스펙트럼을 얻는데 실패하였으며 나머지 647 개의 입자 중 43의 입자가 미세플라스틱으로 판명되었다. 나머지 604 입자들은(93.4%) 섬유, 광물, 종이, 나뭇잎 등이었다. 추가 연구에 의하면 전세계 시판되는 천일염에는 평균 kg당 140 개의 미세플라스틱이 검출되고 있으며 이는 일반인들이 연간 3.75 kg의 소금을 섭취한다고 가정하였을 때 수백개의 미세플라스틱을 섭취하는 것으로 예상할 수 있다. 이러한 연구들은 모두 20 μm 보다 큰 미세입자들을 대상으로 하였을 때

미세플라스틱의 숫자는 크기가 적을수록 기하급수적으로 숫자가 증가하며 인체에 흡수가 잘되기 때문에 인체의 독성과 건강에 더 중요하다.

따라서 본 연구는 인체에 영향을 미치는 미세플라스틱의 입자의 크기가 100 μm 이하인 것을 감안하여 45 μm 필터를 사용하여 시판 천일염 중 미세플라스틱을 동일 시료에 대하여 FT-IR 현미경과 라만현미경을 사용하여 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 조제

시판되는 천일염 10.0 g을 100 mL 삼차 증류수에 녹인 후에 30% H_2O_2 50 mL를 넣고 8 시간 이상 방치하여 시료 액 내의 유기물을 충분히 제거한 후, 직경 25 mm, 입경 45 μm mesh의 금속(Stainless steel 316L 등급) 필터로 여과한 후 대기 중에서 자연건조시키고, 이 필터시료를 각각 FT-IR 현미경과 라만현미경을 사용하여 MPs를 분석하였다.

2.2. FT-IR 현미경 측정

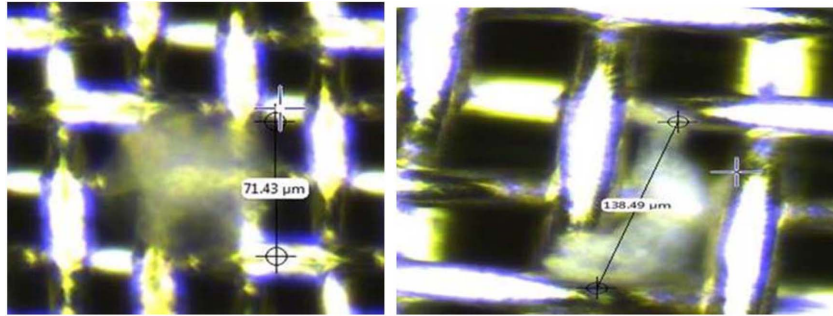
시료를 준비한 후 필터 표면에 있는 입자를 광학현미경으로 먼저 확인 후 동일한 위치를 FT-IR 현미경(LUMOS, Bruker Optics, Germany)으로 측정하였다. FT-IR 현미경은 주파수 4000 cm^{-1} ~ 500 cm^{-1} 스캔시간 16 초 이상, 감쇠 전반사(attenuated total reflection, ATR), 투과 및 반사 측정방식을 사용하여 분석을 진행하였으며, 주파수 해상도는 $\leq 4 \text{ cm}^{-1}$ 로 하였다. 측정 결과 해석의 경우, 분석장비 소프트웨어를 통해서 저장된 기존의 분석 Library와 본 측정된 적외선 스펙트럼간 대조 기능을 활용하여 정성 및 정량 판별을 진행하였으며, 시험시작 및 측정조건 변경 시에는 수분 또는 CO_2 를 측정하여 오염 여부 확인을 진행하였다.

2.3. 라만현미경 측정

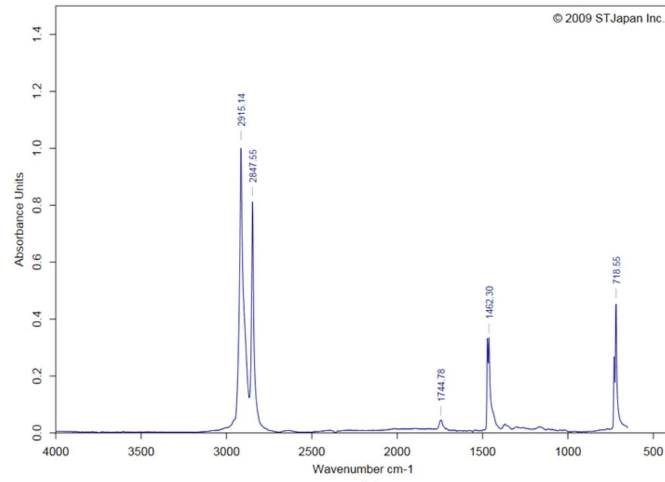
시료를 준비한 후 필터표면에 있는 입자를 광학현미경으로 먼저 확인 후 동일한 위치를 라만 현미경(RAMANtouch, Nanophoton Co, Japan)으로 측정하였다. 라만 현미경은 두 개의 레이저(532 nm, 785 nm)를 선택할 수 있는데, 일반적으로는 532 nm 레이저를 사용하였으며 일부 형광이 심한 시료인 경우 785 nm 레이저를 선택하였다. 검출기로는 광효율이 98% 이상인 2 D Charge Coupled Detector (Teledyne Princeton Instrument, USA)로 모두 400 pixels \times 1350 pixels로

이루어져 있다. 분광기의 focal length는 550 mm로서 300, 600 1200 groove/mm grating 중 300 gr/mm grating

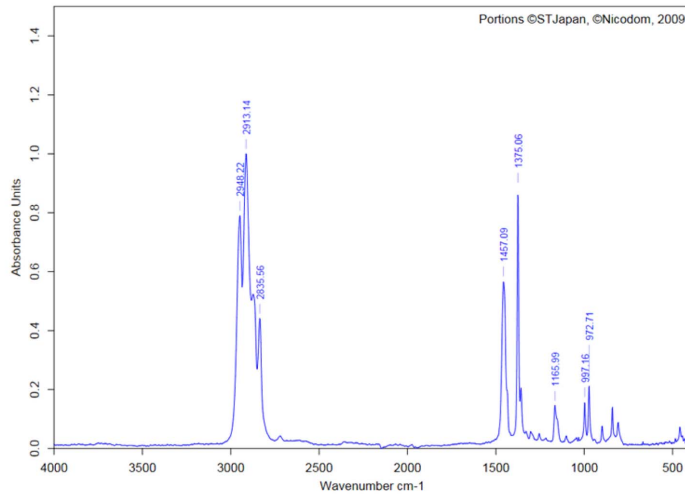
을 선택하였을 때 $0 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 라만 스펙트럼을 얻을 수 있다. 기기의 파장 보정은 기기의 내부



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. FT-IR microscope spectrum and particles photos in microplastic in table salts; (a) microscope image of particle on the filter (b) left particle was identified as PE (b) right particle was identified as PP.

에 장착된 표준 실리콘 기판의 520.7 nm를 사용하여 자동 보정하도록 하였다. 현미경은 5, 10, 20, 50, 100 배의 렌즈를 선택할 수 있으며 20 배율을 선택하게 되면 400 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ 크기의 시야각 내의 입자를 측정할 수 있고, 400 pixel \times 1350 pixel 2D CCD 를 사용하였을 경우 한 개의 pixel에 1.0 μm 입자를 측정할 수 있는 분해능을 가진다. 레이저의 세기는 최대 500 mW까지 선택할 수 있으며 그 세기를 256 단계로 ND 필터로 조절할 수 있는데 최소 0.01 mW까지 미세 조절이 가능하여 시료가 타버릴 가능성을 현저히 줄여준다. 또한 본 실험 전 미리보기 기능을 통하여 최적의 레이저 세기와 측정조건을 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 현미경을 이용한 미세 플라스틱 분석 및 해석

금속필터에 여과된 소금 중 미세플라스틱에 대해서 FT-IR 현미경의 투과 측정방식을 사용하여 이물이 보이는 모든 것을 개별로 정성 판별을 진행하고, 플라스틱으로 의심되면 분석장비의 분석 Library와 대조작업을 통해서 매칭율이 높은 우선순위의 플라스틱을 최종 판정하는 방식으로 정성판별 작업을 실시하였다. 주로 소금 시료에서 주로 검출되는 이물들은 무기물질이 다수이며, 그 외에도 Color pigment가 많이 관찰되며, 미세플라스틱의 경우 시료에 따라서 상이하지만 본 시험에서는 주로 PE 및 PP가 검출되었다. 검출된 미세플라스틱들은 크기는 장축 기준으로 측정이 되었다.

Fig. 1은 적외선현미경과 함께 장착된 광학현미경으로 필터위에 있는 입자를 선택한 후 적외선 현미경으로

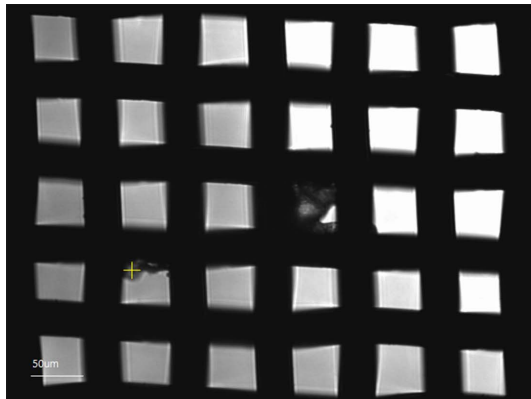
얻은 스펙트럼이다. 왼쪽 입자는 크기가 장축 기준으로 71.43 μm 이고 이를 적외선 현미경으로 측정 시 717 cm^{-1} (CH_2 rock), 730 cm^{-1} (CH_2 rock), 1462 cm^{-1} (CH_2 bend), 1472 cm^{-1} (CH_2 bend), 2848 cm^{-1} (CH stretching)과 2915 cm^{-1} (CH stretching) 흡수 피크가 측정되었으며 이는 폴리에틸렌의 전형적인 흡수 스펙트럼이다. Fig. 1(a)의 오른쪽 입자의 크기는 138 μm 이고 808 cm^{-1} (CH_2 rock), 840 cm^{-1} (CH_2 rock), 972 cm^{-1} (CH_3 rock), 997 cm^{-1} (CH_3 rock), 1166 cm^{-1} (CH bend), 1377 cm^{-1} (CH_2 bend), 1455 cm^{-1} (CH_2 bend), 2838 cm^{-1} (CH stretching), 2915 cm^{-1} (CH stretching)과 2950 cm^{-1} (CH stretching) 흡수 스펙트럼이 측정되었으며 이는 PP에서 측정되는 전형적인 스펙트럼과 일치한다. 검출된 미세플라스틱의 경우, 70 μm 에서 100 μm 까지 크기 범위의 3 개의 Polyethylene (PE)와 170 μm 의 Polypropylene (PP)가 검출되었다.

3.2. 라만 현미경을 이용한 천일염 중 미세 플라스틱 측정

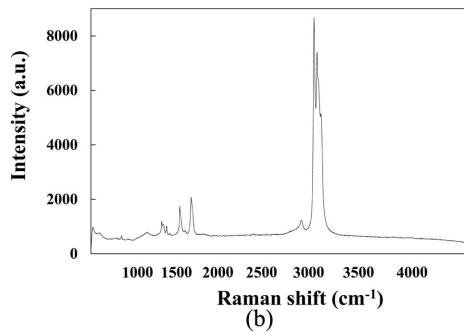
동일한 필터시료를 라만 현미경으로 분석하였을 때 Table 1처럼 총 10 개의 미세플라스틱이 측정되었으며 PE가 8 개, PE와 Al_2O_3 가 결합한 미세플라스틱 1 개 및 PS가 1 개이었다. FT-IR 현미경 측정하였을 때는 70~170 μm 크기의 미세플라스틱이 측정되었으며 비록 45 mesh의 필터를 사용하였지만 라만 현미경인 경우 필터에 걸쳐 있는 적은 크기의 미세 플라스틱과 무기물질과 혼합된 미세플라스틱, 형태가 불규칙한 미세플라스틱 등 10~150 μm 크기의 다양한 미세플라스틱이 측정되었다. 또한 미세플라스틱 이외도 셀룰로오스 5 개, 유리종류 16 개, 탄소류 35 개, 각종 무기물

Table 1. Comparison of Microplastic Analysis by Raman and FT-IR microscopy (Number is not the same microplastic measured by FT-IR and Raman microscopy)

No.	FT-IR microscopy		No.	Raman microscopy		Remark
	Material	Size (μm)		Material	Size (μm)	
1	PE	70	1	PE	10	Small size
2	PE	90	2	PE	30	Small size
3	PE	100	3	PE	50	Location
4	PP	170	4	PE	50	
			5	PE+ Al_2O_3	70	Mixture
			6	PE	100	
			7	PE	120	
			8	PE	~120 \times 30	Irregular shape
			9	PE	~150 \times 20	Irregular shape
			10	PS	40	Small size and location



(a)



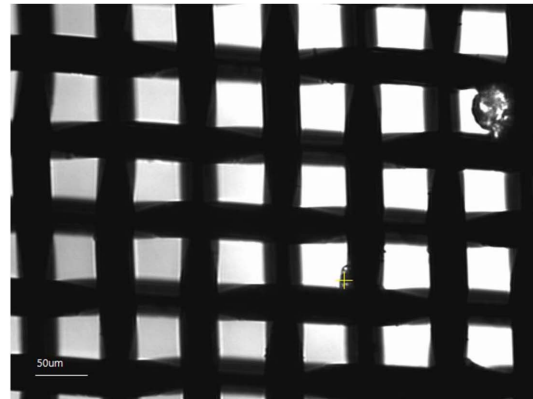
(b)

Fig. 2. Microscope Image (a) and Raman spectrum (b) of PE in table salts.

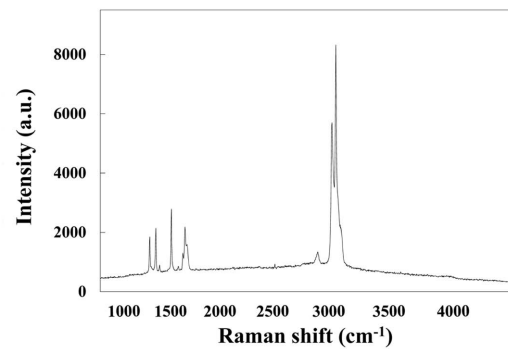
이 28 개, 확인되지 않은 물질이 19 개 등 총 113 개의 입자들이 검출되었다.

3.2.1. 미세플라스틱 라만 스펙트럼 해석

Fig. 2는 입자가 60 μm 인 입자의 현미경 사진과 이를 측정된 라만 스펙트럼이다. 레이저 파장은 532 nm 를 사용하였으며 22.1 mW의 세기로 20 초간 총 10 회 측정된 값을 적분하였다. C-H stretching 영역인 2825~2970 cm^{-1} 과 CH_2 bending 영역인 1398~14070 cm^{-1} 에서 각각 1416 cm^{-1} 과 1440 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 2882 cm^{-1} peak가 관찰되었다. 이들 피크들을 가진 성분을 확인하기 위하여 데이터 베이스(KnowitAll®, Bio-Rad, USA)와 일치되는 성분을 검색하였을 때 98% 이상으로 PE와 일치하였다. PE는 지구상에 연간 8천만 t 이상 생산되는 가장 생산량이 많은 플라스틱이며 밀도에 따라 high density polyethylene (HDPE, 0.940 g/cm^3) 또는 low density polyethylene (LDPE, <0.930 g/cm^3)로 나뉜다. 라만을 이용하면 HDPE와 LDPE 또한 구분이 가능하지만 본 연구에서는 이를



(a)

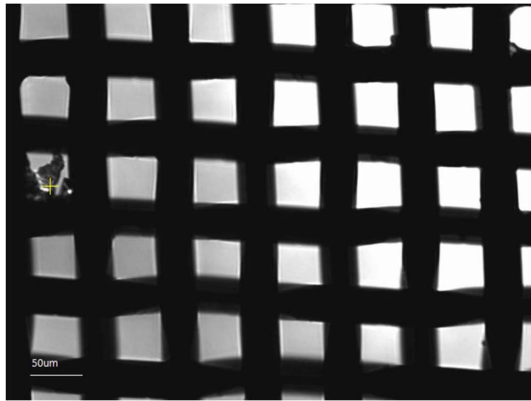


(b)

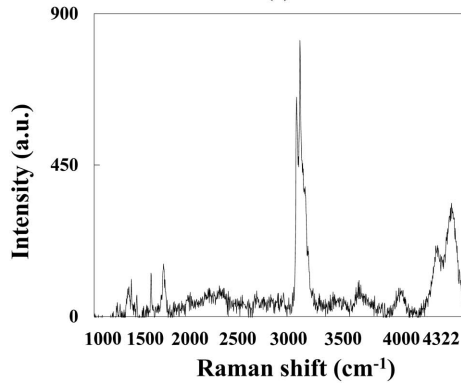
Fig. 3. Microscope Image (a) and Raman spectrum (b) of small size (10 μm) of PE measured at yellow cross in table salts.

구분하지 않았다.

Fig. 3는 입자크기가 10 μm 와 30 μm 인 광학 현미경 사진과 라만 스펙트럼이다. 비록 필터크기가 40 μm 이지만 입자가 필터 가장자리에 걸쳐 있어 여과되지 않은 입자를 측정된 경우이다. 10 μm 의 크기라 하더라도 20 배 배율로 측정할 경우 시야면적은 모두 400 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ 로, 총 1350 \times 400 pixel CCD로 측정하였기 때문에 한 개의 픽셀 분해능은 1 μm 로써 이론적으로는 입자크기가 1 μm 까지도 측정이 가능하다. 10 μm 크기의 입자인 경우 측정 레이저의 세기는 16.07 mW이며 20 초 동안 총 3 회 측정된 값을 누적하였다. 입자가 60 μm 인 시료의 스펙트럼보다는 약간의 잡음이 있었지만 라만 스펙트럼을 측정하여 데이터베이스를 통하여 성분을 확인할 수 있었다. C-H stretching 영역인 2825~2970 cm^{-1} 과 CH_2 bending 영역인 1398~14070 cm^{-1} 에서 각각 1416 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} 와 2848 cm^{-1} , 2882 cm^{-1} 피크가 각각 측정되었다.



(a)



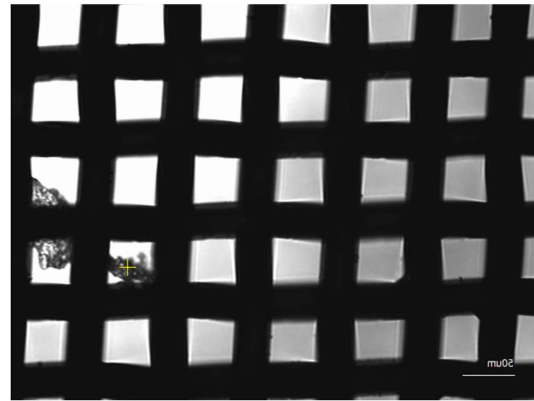
(b)

Fig. 4. Microscope Image (a) and Raman spectrum (b) of PE with Al₂O₃ in table salts.

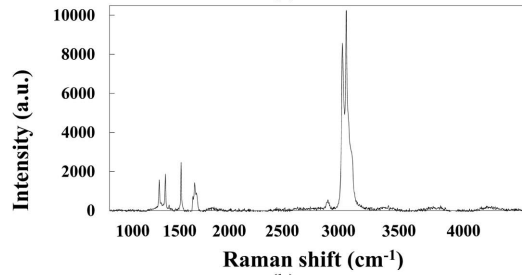
이들 피이크들을 가진 성분을 확인하기 위하여 데이터베이스와 일치되는 성분을 검색하였을 때 98%의 일치율로 PE로 판정되었다.

5번 시료의 경우 C-H stretching 영역인 2825~2970 cm⁻¹과 CH₂ bending 영역인 1398~1470 cm⁻¹에서 각각 1416 cm⁻¹ 및 1440 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹, 2882 cm⁻¹ peak가 관찰될 뿐만 아니라 4350 cm⁻¹~4420 cm⁻¹에서 두개의 피이크가 측정되었다. 이들을 모두 포함한 물질을 기존 데이터베이스와 비교하였을 때 90%이상의 일치율을 보여주는 물질은 없었다. 이 경우 단일 성분이 아닐 수가 있어 두 개 이상의 혼합물로 다시 검색하였을 때 PE와 Al₂O₃로 판정되었다. 물론 이물질이 3 개 이상의 혼합물로 이루어져 있을 가능성도 있으나 경험에 의하여 4350~4420 cm⁻¹의 피이크는 Al₂O₃임을 감안할 때 두개의 혼합물로 이루어진 물질로 추정 가능성이 가능하다.

대부분의 미세플라스틱은 원형에 가깝지만 자연에



(a)



(b)

Fig. 5. Microscope Image (a) and Raman spectrum (b) of irregular shape of PE in table salts

서 태양 및 풍화에 의하여 분해되므로 다양한 형태의 미세플라스틱이 관찰된다. Fig 5는 다양한 형태의 시편으로 라만 스펙트럼을 얻었을 때 시료로서 C-H stretching 영역인 2825~2970 cm⁻¹과 CH₂ bending 영역인 1398~1470 cm⁻¹에서 각각 1416 cm⁻¹과 1440 cm⁻¹ 및 2848 cm⁻¹, 2882 cm⁻¹peak가 관찰되어 PE로 확인되었다. 일부 비정형 시료인 경우 두께가 매우 얇아서 레이저 세기를 높일 경우 타버리거나 형광이 많이 나와서 측정하기가 쉽지 않았다.

3.2.2. 라만현미경을 이용한 미세입자 측정

천일염에는 미세플라스틱 이외에도 100 개 이상의 입자가 광학 현미경으로 측정되었으며 이 들입자들은 FT-IR 현미경으로는 성분을 확인할 수가 없다. 라만 현미경은 무기물질이라도 라만측정이 가능하기 때문에 이들 입자들을 측정하여 정확한 성분을 측정하는 것이 필요하다. 본 필터 시료에서 광학현미경으로 측정된 미세 입자들을 전수 라만 현미경으로 측정하였을 때 셀룰로오즈 5 개, 탄소 35 개, 미네랄 25 개, 유리류 16 개와 미확인 성분 19 개 등이 측정되었다.

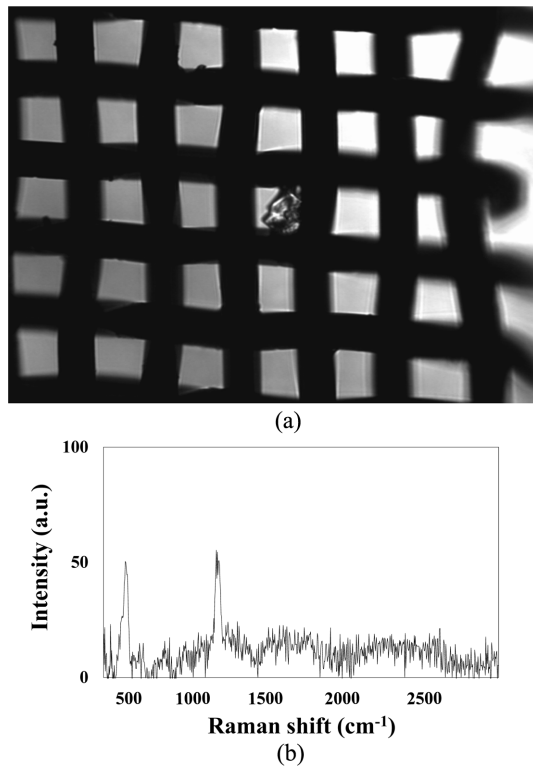


Fig. 6. Microscope Image (a) and Raman spectrum (b) of $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

Table 2. Number (portion) of particles fouled in table salts by Raman microscopy

	Number of particles	%
MP	10	8.8
Cellulose	5	4.4
Carbon	35	31.0
Minerals	28	24.8
Glass	16	14.2
Unknown	19	16.8
Total	113	100.0

Fig. 6는 필터에 위치한 미세입자의 광학 현미경 그림과 이를 측정된 라만 스펙트럼이다. 일반적으로 유기물질인 미세플라스틱은 10 mW이하의 레이저 세기가 필요하지만 무기물질인 경우 더 높은 레이저 세기가 요구되며 본 실험에서는 49.9 mW의 세기에 20 초출시간과 10초의 스캔이 필요하였다. 측정된 라만 스펙트럼을 데이터 베이스와 비교하였을 때 혼합물질인 $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 질로 판정되었다.

Table 2는 측정된 입자들을 라만 현미경으로 정성분

석한 결과로서 미세플라스틱은 전체 입자 중 8.8%를 차지하며 가장 많은 성분은 탄소로 총 31%이었으며 각종 광물 및 유리 종류가 측정되었으며 시료를 산으로 전 처리 하였음에도 불구하고 용해되지 않은 셀룰로오즈도 다수 검출되었다.

4. 결 론

라만 현미경에서는 45 μm 필터를 사용하였음에도 불구하고 필터의 일부에 걸쳐 존재하는 10 μm , 30 μm 의 PE와 50 μm 에서 120 μm 까지의 총 9 개의 PE와 1 개의 40 μm 크기의 폴리스티렌(PS)가 검출되었다. 검출된 PE 중에는 PE와 Al_2O_3 가 함께 결합한 70 μm 미세플라스틱과 원형이 아닌 200 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, 150 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 의 비정형 PE도 함께 측정되었다. 본 연구에서 측정된 10.0 g의 시료에 측정된 미세플라스틱 숫자는 최근 '중국에서 판매되는 시판 천일염 소금' 중에 FT-IR 현미경로 모두 550~681 particles/kg가 측정되었다는 연구 결과와 비교할 때, FT-IR 현미경인 경우 유사한 결과가 나왔으나, 라만 현미경으로는 거의 2 개에 해당하는 MPs이 검출되었다. 이러한 이유로는 라만 현미경으로 50 μm 이하의 미세 플라스틱이 검출되었기 때문으로 생각된다. 또한 MPs 외에도 총 100 개 이상의 입자들이 측정되었으며 이들의 조성을 보면 5 개의 셀룰로오즈, 16 개의 유리류, 35 개의 탄소, 28 개의 미네랄 등과 확인이 되지 못한 19 개의 입자들이 측정되었다. 따라서 라만현미경은 적외선현미경에 비하여 20 μm 이하의 MPs도 측정이 가능하기 때문에 시료중의 전체 MP의 측정 오차를 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 시료의 광도 10배이상 적게 사용할 수 있어 시료 전처리에 소요되는 시간과 MP의 크기에 따른 측정오차를 줄일 수 있다.

감사의 글

본 연구를 위하여 많은 조언과 기기사용에 협조를 해주신 나노 포톤 코리아에게 감사의 말씀을 드립니다.

References

1. J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K. L. Law, *Science*, **347**, 768-771 (2015).
2. E. J. Carpenter, S. J. Anderson, G. R. Harvey, H. P.

- Miklas, and B. B. Beck, *Science*, **178**, 749-750 (1972).
3. E. J. Carpenter and K. L. Smith, *Science*, **175**, 1240 (1972).
 4. K. Davidson and S. E. Dudas, *Arch. Environ. Contam. Toxicology*, **71**, 147-156 (2016).
 5. E. M. Foekema, C. D. Gruijter, M. T. Mergia, J. A. Franeker, A. T. J. Murk and A. A. Koelmans, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8818-8824 (2013).
 6. N. P. Ivleva, A. C. Wiesheu, and R. Niessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (7), 1720-1739 (2017).
 7. A. R. McCormick, T. J. Hoellein, M. G. London, J. Hittie, J. W. Scott, and J.J. Kelly, *Ecosphere*, **7**, 11 (2016).
 8. R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, and B., Tassin, *Mar. Pollut. Bull.*, **104**, 290-293 (2016).
 9. G. Liebezeit and E. Liebezeit, *Food Addit. Contam. Part A*, **31**(9), 1574-1578 (2014).
 10. D. W. Lachenmeier, J. Kocareva, D. Noack, and T. Kuballa, *Dtsch. Lebensm.*, **111**, 437-440 (2015).
 11. G. Liebezeit and E. Liebezeit, *Food Addit. Contam.*, **30**(12), 2136-2140 (2013).
 12. S. Mintenig, M. Löder, G. Gerdt, Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie, Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband (OOWV). Alfred-Wegener-Institut, Helgoland. 50 (2014).
 13. D. Schymanski, C. Goldbeck, H. U. Humpf, and P. Fürst, *Water Res.*, **129**, 154-162 (2018).
 14. D. Yang, H. Shi, J. Li, K. Jabeen, and P. Kollandhasamay, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 13622-13627 (2015).
 15. A. Karami, A. Golieskardi, C. K. Choo, V. Larat, T. S. Galloway, and B. Salamatina, *Scientific Reports*, **7**, 46173 (2017).
 16. M. E. Iniguez, J. A. Conesa, and A. Fullana, *Scientific Reports*, **7**, 8620-8627 (2017).
 17. D. H. Chae, I. S. Kim, Y. K. Song, S. W. Kim, and S. K. Kim, *Journal of the Korean Society of Oceanography*, **19**, 88-98 (2014).
 18. J. S. Kim, H. J. Lee, S. K. Kim, and H. J. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **52**(21), 12819-12828 (2018).
 19. M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, and R. S. Galloway, *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 2588-2597 (2011).
 20. E. Fries, J. H. Dekiff, J. Willmeyer, M. T. Nuelle, M. Ebert, and D. Remy, *Environ. Sci. Processes Impacts*, **15**, 1949-1956 (2013).
 21. A. Kaeppler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K. J. Eichhorn, and B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**(29), 8377-8391 (2016).
 22. D. Fischer, A. Kaeppler, and K. J. Eichhorn, *American Lab.*, **47**, 32-34 (2015).
 23. J. P. Harrison, J. J. Ojeda, and M. E. Romero-Gonzalez, *Sci. Total Environ.*, **416**, 455-463 (2012).
 24. M. G. J. Loder, M. Kuczera, S. Mintenig, C. Lorenz, and G. Gerdt, *Environ. Chem.*, **12**, 563-581, (2015).
 25. A. S. Tagg, M. Sapp, J. P. Harrison, and J. J. Ojeda, *Anal. Chem.*, **87**, 6032-6040 (2015).
 26. R. Lenz, K. Enders, C. A. Stedmon, D. M. A. Mackenzie, and T. G. Nielsen, *Mar. Pollut. Bull.*, **100**(1), 82-91 (2015).
 27. B. E. Oßmann, G. Sarau, S. W. Schmitt, H. Holtmannspotter, S. H. Christiansen, and W. Dicke, *Anal. Bioanal. Chem.*, **409**(16), 4099-4109 (2017).
 28. A. C. Wiesheu, P. M. Anger, T. Baumann, R. Niessner, and N. P. Ivleva, *Anal. Methods*, **8**(28), 5722-5725 (2016).
 29. D. Schymanski, C. Goldbeck, H. U. Humpf, and P. Fürst, *Water Research*, **129**, 154-162 (2018).
 30. B. E. Obmann, G. Sarau, H. Holtmannspotter, M. Pischetsrieder, S. H. Christiansen, and W. Dicke, *Water Research*, **141**, 307-316 (2018).
 31. Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, and T. Kaminuma, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(2), 318-324 (2001).
 32. H. Lee, A. Kunz, W. J. Shim, and B. A. Walther, *Scientific Reports*, **9**, 10145 (2019).

Authors' Positions

Soo-Ah Cho	: Graduate student
Won-Bo Cho	: Researcher
Su-Bin Kim	: Researcher
Jae-Hak Chung	: Manager
Hyo-Jin Kim	: Professor