

## The review on standard method of microplastics in soil and groundwater

JongBeom Kwon, Hyeonhee Choi, and Sunhwa Park<sup>★</sup>

National Institute of Environmental Research, Hwangyong-ro 42, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

(Received April 8, 2024; Revised April 23, 2024; Accepted April 26, 2024)

### 토양, 지하수 중 미세플라스틱 분석법에 관한 고찰

권종범 · 최현희 · 박선화<sup>★</sup>

국립환경과학원 토양지하수연구과

(2024. 4. 8. 접수, 2024. 4. 23. 수정, 2024. 4. 26. 승인)

**Abstract:** This review summarized research trends regarding sample collection methods, pretreatment method, and types of analysis devices for microplastics (MPs) in soil and groundwater matrices. Soil sampling considers the selection of sampling location, depth, and volume. The typically sampling depth is within 15 cm (topsoil), and about 1 kg of mixed each sample. Among spot sampling and continuous flow sampling, groundwater sampling mainly used a continuous flow sampling, with collection rates 2 to 6 L/min in the range of 300~1,000 L, and followed by immediate on-situ filtration. Pretreatment method, applied to soil and groundwater, consist of organic digestion and density separation. In the organic digestion method, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is recommended among H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acidic, alkaline, and enzymatic method. NaCl is primarily used as a reagent in density separation. However, depending on the density of MPs, other reagents can be selectively used like ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, and etc. Representative analysis device includes Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman spectroscopy for non-destructive analysis and Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (Py-GC/MS) for destructive analysis.  $\mu$ -FTIR and Raman can count MPs of larger than 10 and 1  $\mu$ m, and analyze MPs materials. However, it is need to sufficiently remove interference, like organic matter, in spectroscopic analysis using essential pretreatment method. Py-GC/MS is being continuously researched because it doesn't require complex pretreatment method and allows quantitative analysis of specific materials.

**요약:** 본 연구에서는 토양 및 지하수 중 미세플라스틱(MP) 분석법 표준화를 위해 관련 국내·외 연구 동향을 검토하고 매체 별 시료채취 방법, 전처리 방법 및 분석 장치의 종류 등에 관한 대표적인 방법을 리뷰하였다. 토양 시료채취는 시료채취 지점선정, 채취 깊이 및 시료량을 고려하고 있으며 대부분 15 cm 이내(표토) 깊이에서 약 1 kg의 시료를 혼합채취하는 것으로 파악되었다. 지하수 시료채취는 정치방법과 연속흐름방법 중 연속흐름방식이 대표적이고 채취량 300~1,000 L 구간에서 유량 2~6 L/min로 채취하며

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-8365 Fax : +82-(0)32-560-4102

E-mail : parksu@korea.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.

현장 여과하였다. 처리 방법은 두 매체에 공통적으로 유기물 분해와 밀도차 분리로 나뉘며 유기물 분해 방법인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 산, 알칼리, 효소 활용 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 추천된다. 밀도 분리는 NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> 등의 시약 중 NaCl이 주로 사용되나 분석하고자 하는 MP의 밀도에 따라 시약을 선택적으로 활용할 수 있다. 분석 기기는 비파괴적 분석법인 FTIR, Raman과 파괴 분석법인 Py-GC/MS가 대표적이다. μ-FTIR은 직경 10 μm 이상 Raman은 1 μm 이상의 MP 재질과 개수 분석이 가능하나 전처리를 통해 유기물과 같은 분광분석의 방해요소를 충분히 제거해야 한다. Py-GC/MS는 복잡한 전처리가 필요 없고 특정 재질의 정량분석이 가능하여 지속적으로 연구되어지고 있다.

**Key words:** pretreatment, soil, groundwater, microplastic, organic digestion, density separation

### 1. 서 론

세계적으로 추산된 플라스틱 폐기물의 연간 생산량은 현재 20-90백만 톤이며, 만약 어떤 대책도 취하지 않는다면 2060년까지 전 세계 생산량은 1억 5500만 톤에서 2억 6500만 톤까지 급격하게 증가할 것으로

예상된다.<sup>1,3</sup> 환경으로 유출된 플라스틱은 시간이 지남에 따라 소성이 감소하여 작은 크기로 잘게 쪼개지지 만 미세플라스틱 형태에서는 난분해성 특징이 더욱 강하게 나타나 자연계에서 수백 년 동안 지속된다.<sup>4,9</sup> 최근 식수원에 미세플라스틱이 존재한다는 우려가 점차 제기되면서 인간 건강에 대한 직접적인 위험이 더

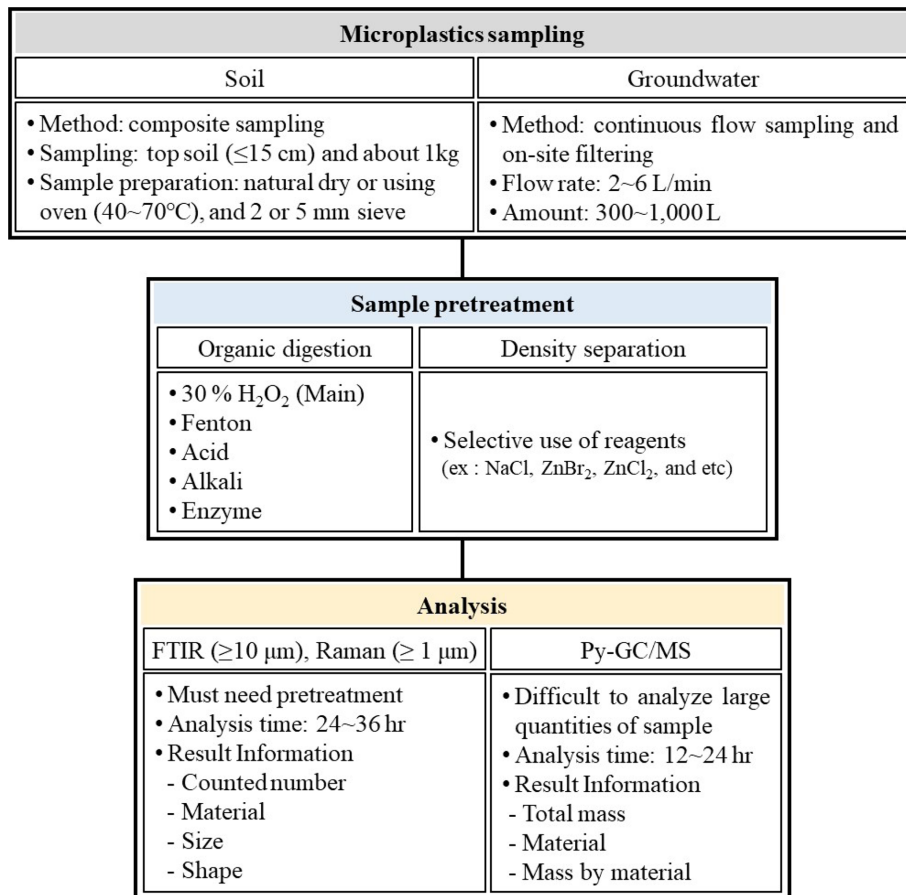


Fig. 1. The review results of the microplastic standard method in soil and groundwater.

욱 커지고 있다.<sup>10-13</sup> 하지만 현재 미세플라스틱이 해양 환경에 미치는 악영향에 관한 연구는 많은 반면, 전 세계적으로 토양과 지하수에서의 미세플라스틱 오염은 많은 주목을 받지 못하고 있다.<sup>6,14-24</sup>

최근 연구에 따르면 토양 중 미세플라스틱 농도는 전 세계적으로 증가하고 있고 넓게 분포되어 있는 것으로 보고되어졌다.<sup>25,26</sup> 토양 중 미세플라스틱은 독일, 중국 등 7개 국가에서 0.34~690,000 개/kg 범위에서 검출이 보고되었으며,<sup>19,27-47</sup> 지하수의 경우 미국, 독일, 프랑스 등 10개 국가에서 0~106.7 개/L 범위의 미세플라스틱이 검출되었다.<sup>15,16,22,48-58</sup> 하지만 Science direct에 등록된 논문들의 통계를 살펴보면 미세플라스틱 분석 및 전처리 관련 연구는 2010년 이후 점차적으로 급증했지만 토양 및 지하수에 관한 연구는 2015년 이후부터 증가하고 있어 아직 초기 연구단계에 머물러 있다. 이에 따라 시료채취 방법, 전처리 방법 등이 통일되지 않은 상태이다.

본 연구에서는 기존에 연구된 토양 및 지하수 중 미세플라스틱 시료채취 방법을 각각 구분하여 정리하였으며, 전처리 중에서는 유기물 분해와 밀도차 분리에 초점을 맞춰 검토하였다. 유기물 분해에서는 과산화수소, 산 및 알칼리, 효소를 활용한 방법을 정리하였으며, 밀도차 분리에서는 NaCl, NaI, ZnCl<sub>2</sub>과 같은 시약을 활용하는 방법, Al, Fe와 같은 응집제를 활용

하여 미세플라스틱간 응집을 유도하는 금속염 분리, 전기력을 활용한 정전 선별, 기름 분리, 거품을 활용한 부유 선별, 자기 추출 방법 등이 있지만 본 연구에서는 대표적인 방법인 시약을 활용한 밀도차 분리를 검토하였다. 마지막으로 FTIR, Raman, Py-GC/MS 등의 분석 원리, 측정 크기 및 질량, 주요 특징에 관한 고찰을 수행하였다(Fig. 1).

## 2. 토양 및 지하수 중 미세플라스틱 연구동향

미세플라스틱을 키워드로 Science direct에 등록된 논문 검색 결과 1980년~2023년 12월 12가지 총 20,817건이 검색되었으며 2013년부터 110건의 연구결과가 발표되면서 점점 관심도가 증가하였다. 그리고 2019년에는 1,190건의 연구결과가 발표되며 최근 높은 추세로 꾸준히 증가하고 있다(Fig. 2(a)). 미세플라스틱 연구 분야에서 분석과 전처리 부분에 가장 많은 연구가 이루어지고 있으며, 2015년부터 분석(9,199건) 및 전처리(2,880건) 관련 연구가 급증하였다(Fig. 2(b), (c)). 토양 및 지하수와 연계된 미세플라스틱 연구는 2010년대에 유사한 시기에 시작되었지만 지하수(2,889건) 보다는 토양(9,268건)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다(Fig. 2(b), (c)).

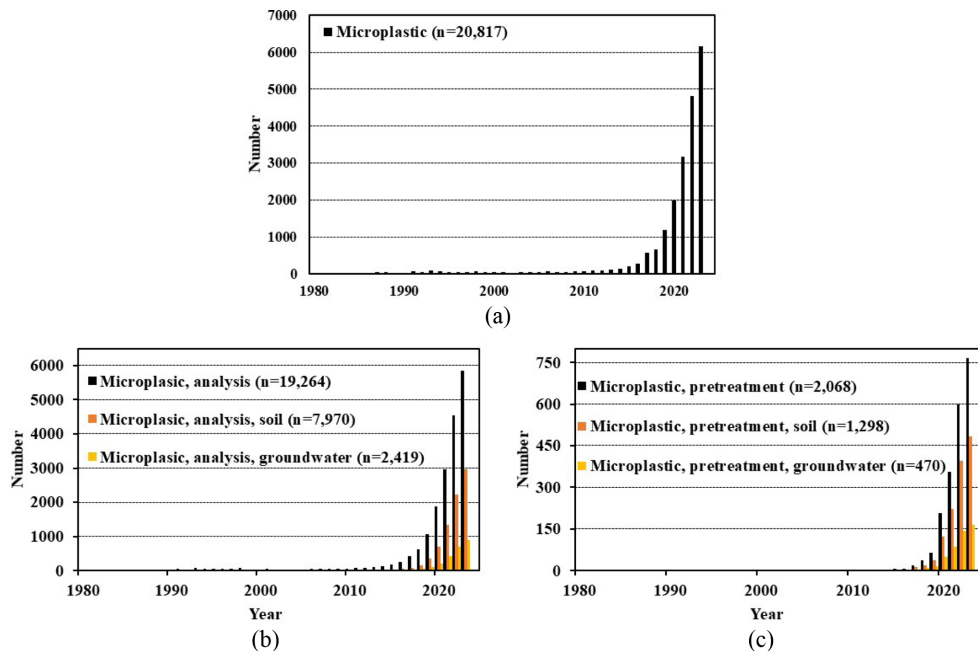


Fig. 2. Annual microplastic research trends.

Table 1. Soil sampling and pretreatment methods for microplastics analysis

Country	Location	Point	Sampling method	Depth (cm)	Amount (kg)	Dry temp. (°C)	Sieve DI (mm)	Pretreat-ment amount (g)	Density separation	Organic digestion	Ref.
Netherlands	Limburg	-	-	0-30	-	40	2	-	-	-	[33]
Chile	Melipia	Farmlands	Random 3-point mix	0-25	-	40	2	-	Distilled water, NaCl, ZnCl <sub>2</sub>	-	[34]
	Lake Den		Random 6-point mix	0-5, 5-10	-	Natural drying 60	10, 2, 0.25, 0.05	30	NaI	35 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10 % FeSO <sub>4</sub> , 0.5 M NaOH	[30]
	Shanghai		3-point mix	0-10	1	70	-	-	NaCl	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[37]
	Wuhan		Random 3-point mix	0-5	2	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	-	[39]
	Hangzhou		4-point mix (Mulching 3, Demulching 1)	0-10	1.4	Natural drying	5	50	NaCl, NaI	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[44]
	Northwest		-	0-10, 10-30	0.1	Natural drying	2	10	Distilled water	-	[31]
	Shaanxi	Farmlands	3-point mixing at 3 m intervals	0-10	2	70	2	50	NaCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[40]
	Shihezi		mix	0-5, 5-20, 20-40	-	Natural drying	5	20	NaI	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[41]
China	Shenyang Agricultural University		-	0-100	-	Natural drying	5	20	ZnCl <sub>2</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[46]
	Shanghai		3-point mix	0-3, 3-6	1	70	-	50	NaCl	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[27]
	Xingshuangbanna		4-point mix	0-10, 10-20	1	60	-	-	-	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[47]
	Wuhan		Mix	0-5	0.1<	Natural drying (before sieve) 60(before Density Separation)	0.15	20	NaCl, ZnCl <sub>2</sub>	30 % NOH :NaClO	[38]
	Jiangsu	Lake sediments	3-point mix	-	-	Natural drying	-	-	NaI, ZnCl <sub>2</sub> , NaCl,	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[36]
	Shandong	Marine Soil	Random 2-3-point mix	0-2	4	105	-	-	NaI	-	[32]
Germany	Lan River	Rivers, floodplains	2-point mixing 5 m apart	200 (core sampling)	0.488-3.225	45	2, 5	-	-	-	[43]
	Franconia	Farmlands	Multipoint mix	0-5	5 L	60	-	500 mL (wet)	-	-	[28]
South korea	Yongin		3-6-point mix	0-5	0.2	Natural drying	5	200	ZnCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	35 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[45]
	Yeosu	Farmlands	3-point mix	0-5	-	60	5	50	ZnCl <sub>2</sub>	0.05 M FeSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[19]
Spain	Valencia	Farmlands	Random 4-point mix	0-10, 10-30	0.1	40	-	3	Distilled water, NaI	-	[42]
Switzerland	-	Riverside, floodplain	5-point mix	0-5	0.9	Natural drying	2	50	NaCl, CaCl <sub>2</sub>	13 % KClO, 50 % NaOH, 96 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 65% HNO <sub>3</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[29]

### 3. 토양 및 지하수 시료채취 방법 연구동향

#### 3.1. 토양 시료채취

ISO에서는 토양 중 미세플라스틱 시료채취를 위해

ISO-TC 190 (Soil quality)를 따르는 것이 바람직하다고 제안하고 있으나 규정된 방법은 아직 없다. 최근 연구동향에 따르면 토양 시료채취를 위한 고려사항은 시료채취량 및 대표 시료채취 지점선정, 시료채취 심도, 채취량, 건조온도, 체거름 직경으로 구분될 수 있

Table 2. Groundwater sampling and pretreatment method for microplastic analysis

Country	Location	Point	Sampling method	Flow rate (L/min)	Sampling volume (L)	Filtration diameter ( $\mu\text{m}$ )	Depth (m)	Density separation	Organic digestion	Ref.
China	Guangdong	Around the landfill	-	-	4	25, 45, 75, 50	2.3, 3.7	NaI	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.05 M Fe(II)	[54]
Australia	Victoria	Farmlands	-	-	1	15	2~29	CaCl <sub>2</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[22]
Poland	Xavier	Drinking water source	Spot sampling	-	5	0.4	-	-	-	[15]
India	Chennai	Around the landfill		-	1	0.45	3~30.48	-	-	[49]
Italy	Parma	Around the Industrial complex		-	5	10	Alluvial aquifer	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[53]
United States	Illinois	Karst	Continuous flow sampling	Low flow rate	2	0.45	Spring, <65	-	-	[16]
Germany	Holdorf	Drinking water source		5	300, 1,000	3	<30	ZnCl <sub>2</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[48]
	-			10.7~60.7	1,300~13,700	5, 20, 100	-	-	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[50]
India	Tamil Nadu	Around the Industrial complex	-	About 3~4	50	<20	NaI	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[51]	
Vietnam	Danang	Around the landfill	-	5	0.45	15~38	NaI	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[52]	
France	Nantes	Around the landfill	-	8.8~10.2	10	Alluvial aquifer	-	-	[58]	
South Korea	Coastal Basin	Farmlands	-	500	20, 100	5.1~80.1	-	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[55]	
	The East Sea, Samcheok	Farmlands	2~6	500	20	3~120	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[56]	
	Jeju Island	Volcanic area	3~4	500	20	60~240	-	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[57]	

다(Table 1).

시료채취 도구로는 스테인리스, 유리, 알루미늄 등과 같은 비플라스틱 재질을 활용하였다. 채취 심도는 표토(0~15 cm)를 중심으로 채취하였고 시료채취량은 0.1~4 kg 범위로 확인되나 대부분 약 1 kg을 채취하였으며 일부의 연구자들은 정확한 채취량을 명시하고 있지 않았다.<sup>19,30,44,59-61</sup> 시료채취 지점선정은 일반적으로 3~5개 지점을 무작위 선정하여 해당 지점의 토양을 혼합(composite sampling)했으나 토지 용도에 따라 시료채취 방법은 큰 차이를 보이지 않았다.<sup>19,29,40,41,45,59</sup> 체거름 전 토양은 자연건조 방법과 오븐을 활용하여 40~105 °C 범위에서 건조하였으며 대부분 40~70 °C에서 수행하였다. 마지막으로 체거름은 미세플라스틱 오염 가능성이 가장 낮은 금속망 재질의 체를 이용한 전처리를 수행하였으며, 금속 체의 직경은 대부분 2, 5 mm 직경을 활용했다. 하지만 체질을 통한 전처리 없이 현탁액 제조 후 원심분리(3000 RPM, 10분) 처리하여 상등액을 분리 및 여과 과정을 거쳐 바로 분석을 수행한 경우도 있었다.<sup>60</sup>

### 3.2. 지하수 시료채취

지표수, 담수, 해수, 처리된 및 처리되지 않은 폐수를 대상으로 하고 있는 수중 미세플라스틱 샘플링 지

침인 ISO/DIS 5667-27이 개발되고 있는 상태이나 지하수 중 미세플라스틱에 대한 연구 또한 아직은 초기 단계에 있다. 학자들 사이에 가장 논쟁이 되는 것 중 하나는 지하수 채취량과 채취 방법이며, 분석에 필요한 수량만큼 용기에 담은 방식인 정치방법(spot sampling)과 현장에서 필터링하여 보관 부피를 줄이는 연속흐름방법(continuous flow sampling)으로 구분할 수 있다(Table 2).

정치방법을 활용한 경우 실란화된 엠버 유리병, 스테인리스 베일러 등을 활용하여 채수했으며 시료는 1, 5 L를 채취하였다.<sup>15,16,22,49,62</sup> Poleć (2018)의 경우 유기병을 지하수 관정 내 위치시키고 1일 동안 용기를 지하수로 포화시킨 후 채취하였다.<sup>15</sup>

연속흐름 방법은 펌프를 활용하여 지하수 내 미세플라스틱을 채취하는 방법으로 최근 연구에 의하면 채취 깊이는 2~240 m 범위로 범위가 넓지만 층적대수층을 대상으로 조사되고 있고, 약 1~13,700 L의 지하수를 채취하여 현장에서 여과하는 방식을 활용했다. 이때 여과에 사용되는 필터 재질은 스테인리스 필터, 셀룰로오스 필터, 유리 섬유 필터, 산화알루미늄 필터 등 다양했으며 공극 직경이 0.4~50  $\mu\text{m}$  범위인 필터를 활용해 단일 필터 및 다단 필터 방식을 활용하였다.<sup>16,48,50,51,58</sup> 그리고 채취 유량은 Table 2와 같

이 300~1,000 L 시료채취시 2~6 L/min를 유지하였다. 카르스트 지역, 매립지, 하수처리장 근처 지하수가 아닌 경우 일반적으로 지하수 관정에서는 적은 수의 미세플라스틱의 존재가 예상된다. ISO/DIS 24187에 따르면 미세플라스틱의 입자의 수와 질량 그리고 입자 크기 범위에 따라 시료채취량은 변화될 수 있고 입자 크기가 작을수록 많은 양의 시료를 채취해야 한다고 제시하고 있으며, ISO 5667 (Water quality-Sampling)에 의하면 미세플라스틱 농도가 0.01~0.5 개/L 정도로 예상되고 최대 5 mm 직경까지 채취 할 경우 100 L를 권장하고 있다. 또한 지하수 관정 내 지하수 중 미세플라스틱을 채취하기 위해 관정 부피의 3~5배의 퍼징을 할 것인지도 문제가 될 수 있다. Lee et al. (2024)에 따르면 퍼징을 하면 관정 지하수 내 미세플라스틱의 제거는 명확하지만 이 부분을 어떻게 해석하고 표준화 할 것인지는 해결과제 중 하나라 이야기하고 있다.<sup>63</sup>

#### 4. 전처리 방법

##### 4.1. 유기물 분해

유기물질은 미세플라스틱 분석에 복잡성을 가중시키고 밀도 측정의 정확도에 영향을 미치는 등의 미세플라스틱과 쉽게 혼동될 우려가 있기 때문에 유기물 분해과정이 필요하며 이를 통해 미세플라스틱 농도가 과대 혹은 과소평가 되는 현상을 최소화 할 수 있다.<sup>64,65</sup> Shaw and Day (1994)는 미세플라스틱 분석 시 미세플라스틱과 유기물을 광학적으로 구별하는 데 어려움이 있다고 보고하였으며, 유기물은 Raman 및 FTIR에서 미세플라스틱의 시각적 분석을 방해하고 신호를 왜곡할 우려가 있다.<sup>66,67</sup>

토양과 같이 복잡한 환경 시료의 경우 미세플라스틱 표면에 무기물 입자, 유기물 등 불순물을 흡수하는 생물막(biofilm)이 생기는 경우가 많고 토양과 미세플라스틱의 일부 구성 요소(예: 토양 유기물 및 유기 섬

유)는 유사한 밀도를 가져 밀도 분리의 정확도에 영향을 미칠 수 있기 때문에<sup>31</sup> 토양 내 미세플라스틱의 정확한 평가를 위해서는 유기물 분해가 필수적이다. 미세플라스틱 표면의 유기물 오염물질 제거를 위해 30% 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 펜톤산화(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe II salt), 산 분해(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> 등), 염기 분해(KOH, NaOH 등), 효소 분해(proteinase, lipase, cellulase 등)와 같은 방법이 단독 또는 혼합 사용되고 있으며,<sup>18,29,68,69</sup> 이들의 각 장단점은 Table 3과 같다. 하지만 대부분의 연구에서 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 활용한 유기물 분해방법을 활용하고 있다(Table 1, 2).

유기물 분해를 위해 농도, 반응시간, 온도 등의 조건을 상승시키면, 유기물 분해 및 제거 효율이 향상하지만, 미세플라스틱이 분해될 우려가 있어 플라스틱의 손상을 최소화할 수 있는 전처리 방법의 표준화가 필요하다.<sup>70</sup> 하지만 아직 유기물 분해의 통일된 기준은 존재하지 않으며, 다양한 방법의 효율성을 비교하고 가이드라인과 확립된 프로토콜을 제공하는 체계적인 연구가 부족한 실정이다.<sup>71</sup>

##### 4.1.1. 과산화수소 및 펜톤산화 활용

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 활용한 유기물 분해는 다양한 환경매체 시료로부터 유기물을 제거하기 위해 많이 사용되는 방법이며 토양, 슬러지, 퇴적물, 물 시료, 그리고 동물세포에서의 유기물 분해에 효과적인 것으로 보고되었다.<sup>37,72-77</sup> 유기물이 풍부한 퇴적물보다 유기물 함량이 낮은 가능성이 높은 대다수의 토양의 경우에 50 °C에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 유기물을 분해하는 것이 추천되며,<sup>78</sup> 유기물 함량이 높은 시료의 경우 과산화수소를 이용한 처리 중 황산을 첨가하면 분해가 더욱 촉진될 수 있다.<sup>79</sup> 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액은 HCl (37%), NaOH (20, 30, 40, 50%)보다 생물학적 유기물 분해에 더 효과적인 것으로 보고되었으나,<sup>80</sup> 효과적인 유기물 분해를 위한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 사용에 있어 반응 온도, 반응 시간, 그리고 농도는 일정한 수치의 제시가 어려운 상태이며 추가 연구가 진행되고 있다.

Table 3. Advantages and disadvantages of major organic digestion methods

Purification method	Advantages	Disadvantages	Ref.
Oxidative digestion	Inexpensive	Temperature needs to be controlled Several applications may be needed	[126]
Acid digestion	Rapid (24 h)	Can attack some polymer	[127]
Alkaline digestion	Effective Minimal damage to most polymers	Damages cellulose acetate	[88]
Enzymatic digestion	Effective Minimal damage to most polyers	Time-consuming (several days)	[70]

일례로 Liu et al. (2018)의 연구에서는 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 70 °C에서 24시간, Ding et al. (2021)은 동일 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 60 °C에서 72시간의 다양한 조건에서 연구가 수행되었으며,<sup>27</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 유기물 분해 과정에서 분산제(sodium hexametaphosphate)를 사용하여 전처리하는 것은 효율을 저하시켜 불필요하다 보고됐다.<sup>78</sup>

펜톤산화반응(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe II salt)은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>보다 토양 내 유기물을 제거하는 효율적인 것으로 알려져 있다.<sup>14</sup> 다만 이 방법의 성공은 반응 온도(<40 °C)와 pH(최적 3.0)의 세심한 제어에 의해 좌우되며 반응속도가 빨라 숙련도를 요한다. Fenton's reagent는 슬러지와 토양 샘플 같은 복잡한 샘플에서 유기물을 분해시키는데 적합한 방법으로 확인되었으며, 처리 후 유기물 함량이 86 % 이상 제거되어 다른 산이나 알칼리 기반 방법보다 효율이 좋은 것으로 판단된다.<sup>14, 81</sup> 펜톤산화(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe)와 KOH의 제거 효율을 비교한 결과 각각 65.9 %, 58.3 %로 펜톤산화가 약간 높게 나타났으며, 추가 테스트 결과 식물성 유기물에는 펜톤산화가, 동물성 섬유에는 KOH가 적합하다는 것으로 보고되었다.<sup>81</sup>

#### 4.1.2. 산, 알칼리 활용

산(HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>), 알칼리(NaOH, KOH)를 활용한 유기물 분해는 퇴비 및 슬러지와 같은 유기물로

구성된 대량을 샘플을 처리할 때 활용하거나 대부분 생물시료를 대상으로 활용되고, 다른 분해 방법과 비교하여 유기물을 효과적으로 빠르게 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>18,29,67,68,82</sup> 하지만 미세플라스틱 분해에 영향을 줄 수 있어 추천하지 않는다는 의견도 있다.<sup>68,80,83-87</sup> 특히, 알칼리 고농도 및 고온에서의 분해 효율이 훨씬 높게 나타난다.<sup>81,88</sup> 하지만 알칼리를 이용한 유기물 분해방법에 관한 연구는 비교적 적었다.

#### 4.1.3. 효소 활용

효소 분해는 생물시료의 유기물 분해에 사용됐으며,<sup>70,89</sup> cellulase, lipase, proteinase, amylase, chitinase와 같은 효소가 주로 사용되었다.<sup>70,90</sup> 효소 분해 방법은 미세플라스틱 입자를 파괴하지 않고 제거하는 데 유용하다고 보고되었으며, 주로 액체 샘플에 대하여 연구가 이루어졌다.<sup>91</sup> 그리고 상대적으로 덜 복잡한 환경 시료(물 및 해양 퇴적물)에 효과적이지만<sup>92</sup> 토양과 같은 복잡한 환경 시료에서는 여러 종류의 효소가 필요할 수 있으며, 추가적인 비용이 증가할 가능성이 높다.<sup>14,70</sup> 또한 토양과 같은 다양한 물리 화학적 특성을 고려해야 할 때 분해효과에 대한 큰 불확실성이 존재한다.<sup>93</sup> 현재까지 토양 유기물에서 효소 분해를 사용하는 것은 다른 분해 방법에 비해 시간 및 비용면에

Table 4. Summary of density separation reagent characteristics<sup>101</sup>

Salt	Frequency (%)	Density	Advantage	disadvantage	Hazard
Sodium chloride (NaCl)	46.6	1.15-1.3	- Cost-effective - Easy to use	- Polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate are not separated. - Multiple washes and time consuming for recovery - Low recovery rate(<90%)	None
Zinc chloride (ZnCl <sub>2</sub> )	19	1.5-1.8	- Cost-effective - Easy to use	- Dangerous and corrosive	Risk
Zinc bromide (ZnBr <sub>2</sub> )	1.7	1.7	- Cost-effective - Recovery 99 %	- Environmentally hazardous - Expensive	Risk
Sodium iodide (NaI)	17.2	1.55-1.8	- Easy to use - Higher density than NaCl	- Expensive - The cellulose filter turns black, making visual classification difficult. - Low recovery rate (<90%)	Risk
Sodium bromide (NaBr)	1.7	1.37	-	- Multiple washes and time consuming for recovery - Expensive	None
Lithium metatungstate (Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )	1.7	1.62	- Easy to use - Higher density than NaCl	- Recovery rate unknown - Unknown effect on polymers - Additional details required for further analysis	None

Table 5. Features of microplastic analysis equipment

Instrument	Cut-off size and mass	Duration (hr)	Advantage	Disadvantage	Ref.
Non-destructive method	$\mu$ -FTIR	$\geq 10 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suitable for analysis of microplastics of small particles</li> <li>- Easily distinguishes plastic from organic or inorganic substances</li> <li>- Capable of analyzing thick or opaque samples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interfered with organic matter, moisture, and soil properties</li> <li>- Interfered with the aging of microplastics</li> <li>- Expensive</li> <li>- Long analysis time</li> <li>- Pre-treatment required</li> </ul>	[104, 106, 128]
	Raman	$\geq 1 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Little interference effect from water</li> <li>- Suitable for analysis of very small sized microplastics</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interfered with organics, microorganisms, fluorescent substances, and inorganic substances</li> <li>- There is a possibility of degradation of microplastics by laser</li> <li>- Expensive</li> <li>- Long analysis time</li> <li>- Pre-treatment required</li> </ul>	[69, 74, 108, 110]
Destructive analysis	Pyro-GC/MS	$\geq 0.1 \text{ mg}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relatively fast analysis speed</li> <li>- Organic plastic analysis possible</li> <li>- No pre-treatment required</li> <li>- No analyzable size range</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limited sample volume</li> <li>- Physical features cannot be analyzed</li> <li>- Difficulties in data analysis</li> </ul>	[119, 121]
	TED-GC-MS	0.5~100 mg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relatively fast analysis speed</li> <li>- High analytical sensitivity</li> <li>- Capable of large sample volumes</li> <li>- No pre-treatment required</li> <li>- No analyzable size range</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Physical features cannot be analyzed</li> <li>- Internal standard verification required to eliminate interference effects by environmental media</li> <li>- Difficulties in data analysis</li> </ul>	[110, 122, 124]

서 비효율적이기 때문에 상대적으로 연구가 부족하다.<sup>94</sup>

#### 4.2. 밀도차 분리

밀도차 분리는 시료 중 존재하는 미세플라스틱과 유기물 분해로 제거되지 않는 물질 간 밀도차를 이용하는 방법이며, 밀도가 높은 모래 입자가 침전되면 밀도가 낮은 미세플라스틱이 위치한 상등액을 추출하여 분석방해 물질을 분리할 수 있다. 밀도차 분리를 위해 물, NaCl, NaI, ZnCl<sub>2</sub>, NaBr, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 등 다양한 밀도의 시약을 용액으로 사용한다.<sup>79,93,95-100</sup> 토양 및 퇴적토의 불균질성(heterogeneity)을 고려하기 위해서는 표본의 양이 많은 것이 유리하지만,<sup>35,80</sup> 그에 상응하는 밀도차 선별용 포화용액을 과량 사용해야 하는데, 이는 경제적, 환경적 및 실험 안전상의 문제가 뒤따를 수 있으므로 주의해야 한다.

Cutroneo (2021)에 따르면 NaCl가 CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, NaI, NaBr, 3Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 중 가장 많이 연구된 시약(조사된 연구논문 50 개 중 46.6%)이며(Table 4),<sup>101</sup> 저렴하고 친환경적인 용액으로 평가된다.<sup>32,69,80,82,93,94,101,102</sup> 또한, 비용 및 환경 안전 측면에서 우수하여 대부분의 모니터링 연구에서 토양에서 미세플라스틱을 분리하는 데 가장 광범위하게 사용된다.<sup>27,29,32,34,37,94</sup> 하지만 POM, PET 및 PVC와 같이 밀도가 큰 미세플라스틱은 분리 효율이 현저히 떨어지는 문제가 있다.<sup>82,93,94,97,103</sup> NaI (1.6-1.8 g/cm<sup>3</sup>)와 ZnCl<sub>2</sub> (1.5-

1.8 g/cm<sup>3</sup>), ZnBr<sub>2</sub> (1.7-2.3 g/cm<sup>3</sup>)는 NaCl (1.2-1.3 g/cm<sup>3</sup>)을 적용할 수 없는 고밀도 플라스틱을 분리할 때 주로 쓰인다.<sup>30,93,94,101,102</sup> 하지만 NaI 또는 ZnCl<sub>2</sub>는 토양에서 미세플라스틱의 더 나은 분리를 위해 제안되고 있지만 고밀도 시약은 일반적으로 비용이 상당하고 환경 독성정도가 높은 경우가 있어 소규모 연구에서는 활용이 가능하지만 대규모 연구에서 다량의 시약을 활용하기에는 어려움이 있다.<sup>93,94,97</sup> 이외에도 밀도 분리용 시약의 효율 비교 및 증대를 위한 연구도 수행되었는데 Liu (2019b)의 연구에 따르면 CaCl<sub>2</sub>와 NaCl에 비해 NaBr가 더 좋은 밀도분리 효율을 보였다는 연구<sup>97</sup> 이외에도 비싸다는 단점이 있으나 분리 효율이 높고 환경 독성이 없는 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 용액을 소개하기도 하였다.<sup>96</sup>

### 5. 기기분석

#### 5.1. 분광분석

분광분석법은 비파괴적인 방법으로 미세플라스틱의 양을 개수 기준으로 분석하며 재질과 직경까지 식별할 수 있다. 대표적으로 FTIR (fourier transform infrared)과 Raman 분석법이 대표적이며 시료에 빛을 보냈을 때 일어나는 빛의 흡수(또는 투과) 현상이나 산란현상을 이용하여 특정 분자의 작용기와 분자 운동에 관한 정보를 통해 재질을 구분하는 방법이다(Table 5).

FTIR은 시료에 적외선을 조사하여 파장에 따른 흡

수도를 측정하고 흡수도 띠의 위치와 강도로 물질의 화학적 결합 등의 정성분석을 할 수 있다.<sup>104</sup> 탄소 기반의 고분자는 FTIR에 의해 쉽게 분석할 수 있으며 결합의 조성에 따라 그에 해당하는 스펙트라(spectra)가 생성되기 때문에 플라스틱으로부터 유기물과 무기물을 식별하는데 유용하나<sup>105</sup> 초미세 입자의 검출이 어려우며, 시료의 유기물질, 습기, 토양 특성, 미세플라스틱 노화 정도 등에 분석 방해요소들이 있다.<sup>106</sup>

Raman 분석은 레이저 광원에서 단일 파장의 빛을 시료에 쬐었을 때 시료와 레이저 광원의 상호작용으로 인해 입사광과 동일 파장을 가진 빛 이외에 그보다 긴 파장이나 짧은 파장의 빛이 산란되는 현상을 이용하는 것으로 근적외선-근자외선 영역의 단색광을 광원으로 사용한다.<sup>107</sup> 그리고 생성된 화학적 이미징 라인이 500 nm의 픽셀 해상도에 도달할 수 있기 때문에 일부 FTIR의 단점을 보완 가능하여 상호 보완적으로 이용할 수 있다.<sup>108</sup> 하지만 플라스틱 제조 시에 첨가되는 형광물질에 의해 오차가 발생할 수 있고, FTIR 보다 시간이 더 걸린다는 단점이 존재한다.<sup>69,74, 109,110</sup>

각 분석기기별 분석 가능 직경 구간을 살펴보면  $\mu$ -FTIR은 10  $\mu$ m 이상, ATR-FTIR은 500  $\mu$ m 이상, Raman 분석은 1  $\mu$ m 이상의 직경을 분석 가능하다고 알려져 있다.<sup>20,69,73,111,112</sup> 하지만 최근  $\mu$ -FTIR으로 20  $\mu$ m 미만 구간에서 미세플라스틱 개수가 과소평가되는 현상이 보고되고 있으며,<sup>109,112,113</sup> FTIR 및 Raman과 같은 분광분석 기기는 시료 중 유기물 분해 및 밀도차 분리과정에서 유기물과 같은 불순물이 충분히 제거되지 않으면 미세플라스틱의 시각적 분석을 방해하고 신호를 왜곡할 우려가 있다.<sup>66,67,112</sup> 특히, 토양의 경우 불순물들이 많이 포함되어 있기 때문에  $\mu$ -FTIR과 Raman의 분석 가능 구간에서 최대한의 성능을 보이기 위해서는 최적의 전처리 시료량에 대한 검토가 필요하다. Table 1에 의하면 토양 전처리 시료량은 대부분 30 g 이하의 시료를 활용하였으며, 최근 ISO 표준화 그룹은 CEN/TC 444를 통해 토양의 특성을 고려한 분석법 고도화 연구를 수행 중에 있다.

## 5.2. 열분석

열분석은 기존 미세플라스틱 특성화 방법과는 다른 파괴적인 방법으로 최근 지속적으로 연구되고 있으며, 고분자의 물리적 및 화학적 성질의 변화를 측정하여 미세플라스틱을 구별한다.<sup>69,114</sup> 열분석방법은 입자 크기에 영향을 받지 않으며, 전처리가 필요 없고, 분석 시 입자 크기에 제한이 없는 장점이 있으나 특정 중량

을 가진 입자만 분석이 가능한 것으로 보고되었다.<sup>115</sup> 최근 ISO/TC 147/SC 2/JWG 1의 표준화 연구 중 밑중에 열분해 질량분석법 표준화(ISO/CD 16094-3) 작업이 진행중에 있으며, Py-GC/MS, thermal extraction desorption gas chromatography mass spectrometry (TED-GC/MS) 장비가 유력한 것으로 보고됐다.<sup>116</sup> Py-GC/MS, TEC-GC/MS의 장단점에 대해서는 Table 5와 같다.

Py-GC/MS는 무산소조건 하의 고온에서 미세플라스틱을 열분해시켜 GC/MS로 분석하는 방법으로 전처리와 분석에 긴 시간이 요구되지 않고 분석 가능한 크기 범위가 제한되지 않은 열분석의 장점이 있으나 분석에 이용될 수 있는 시료량이 제한적이기 때문에 대량으로 채취하는 환경시료에는 적용이 어려우며, 파괴적 방법이기 때문에 형태나 크기와 같은 물리적 특징은 분석이 불가능하다.<sup>69,74,117-121</sup>

TED-GC/MS는 시료를 일정한 승온률로 가열함하면서 시료의 질량변화를 시간이나 온도 기준으로 측정하고, 온도별로 미세플라스틱이 휘발하면 흡착관에 농축 후 흡착된 미세플라스틱 분해 산물을 열 탈착기 (TD; thermal desorption)를 통해 GC/MS로 주입해 정성 및 정량을 분석하게 된다. Thermogravimetry (TGA)에서 생성된 열분해 산물이 TD에서 농축하는 과정을 거치기 때문에 Py-GC/MS 보다 고감도 분석 가능성이 제시되었으며 상대적으로 많은 질량의 시료 분석과 다양한 크기의 미세플라스틱 정량을 빠르게 분석 가능하다.<sup>69,110,122-124</sup>

최근에는 열분석 기기는 다양한 물질을 포함한 미세플라스틱 시료의 화학조성 및 정량 정보 파악에 한계를 가지고 있어 열분석 및 열분해 장비에 IR 분광기를 결합하여 TGA-IR 등의 장비를 활용한 분석방법이 연구되고 있다.<sup>125</sup>

## 6. 결 론

### 1. 토양 및 지하수 시료채취 방법

토양 시료채취 및 제조는 시료채취, 토양 건조, 체거름 순으로 이루어진다. 시료채취 깊이는 표토(0~15 cm) 중심이며 채취량은 0.1~4 kg 채취하였으나 대부분 여러 지점 토양을 혼합하여 약 1 kg를 채취하였다. 채취된 토양은 자연건조 및 오븐(40~70 °C)을 활용하여 건조하였으며, 2, 5 mm 직경의 메쉬(금속) 체를 활용하여 전처리용 시료를 제조였다.

지하수 시료채취는 정치 및 연속흐름 방법으로 구분되나 최근 대부분의 연구에서 연속흐름 방법으로 현장

에서 바로 여과하여 부피를 최소화한 후 실험실로 운반하였다. 채취 깊이는 층적 대수층을 대상으로 조사되었고, 300~1,000 L를 채취할 경우 2~6 L/min 유량으로 채취하였다. 사용된 여과방식은 0.4~50 µm 범위의 필터를 단일 필터 및 다단 필터방식으로 여과하였다.

### 2. 전처리 방법

유기물 분해 방법은 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 펜톤산화(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe II salt), 산 분해, 염기 분해, 효소 분해가 있으나 대부분의 연구에서 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 활용하고 있다. 하지만 효과적인 유기물 분해를 위해서는 반응 온도, 반응 시간, 농도는 일정한 수치를 제시하기 어려운 상태이며 추가 연구가 진행 되어야한다.

밀도차 분리 시약은 분석하고자 하는 미세플라스틱 밀도에 따라 선택적으로 사용 가능하며, 이중 NaCl은 저렴하고 친환경적인 용액으로 가장 많은 연구에 활용되나 PVE, PET와 같은 고 밀도의 미세플라스틱 분리 효율이 떨어지는 문제가 있어 NaI, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> 등과 같은 높은 밀도를 가진 시약들에 대한 연구가 이루어지고 있다. 하지만 고밀도 시약은 비용이 상당히 높고 환경 독성정도가 높아 다량의 시약을 활용하기에는 어려움이 있다.

### 3. 기기분석

분광분석은 비파괴적으로 미세플라스틱의 재질, 직경 등을 각각을 개수로 식별하는 분석 방법이며 대표적으로 µ-FTIR과 Raman 분석이 있다. 각각의 분석장비는 10 µm, 1 µm 이상의 직경을 가진 미세플라스틱 분석이 가능하다 보고되었지만 최근 µ-FTIR의 경우 20 µm 미만의 직경구간에서 미세플라스틱 개수가 과소평가 되는 현상이 보고되었다. 특히, 불순물이 많이 포함된 토양 중 미세플라스틱 분석을 위해서는 균질화 된 전처리 토양 제조 방법 및 최적 시료량 검토 등이 필요하며 효과적인 전처리를 통해 유기물과 같은 분광분석의 방해요소를 충분히 제거해야 한다.

열분석은 파괴적으로 정량과 일부 재질을 분석하는 방법으로 대표적으로 Py-GC/MS, TED-GC/MS가 있다. 두 분석 기기 모두 분광분석보다는 빠른 분석 속도를 가지고 있고 전처리가 필요 없는 장점이 있으나 물리적 특성 분석이 불가능하다. TED-GC/MS의 경우 Py-GC/MS와는 다르게 분석 감도가 높고 비교적 많은 양의 시료를 분석할 수 있지만 환경매체별 간섭 영향을 검증할 필요가 있다. 최근에는 시료의 화학조성 및 정량 정보 파악의 한계를 탈피하고자 분광분석기를 결합시키는 방법이 연구되고 있다.

## 감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2023-01-01-133).

## References

1. L. Lebreton and A. Andrad, *Palgrave Communications*, **5**(1), 1-11 (2019). <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>
2. S. B. Borrelle, J. Ringma, K. L. Law, C. C. Monahan, L. Lebreton, A. McGivern, E. Murphy, J. Jambeck, G. H. Leonard, and M. A. Hilleary, *Science*, **369**(6510), 1515-1518 (2020). <https://doi.org/10.1126/science.aba3656>
3. M. Chen, M. Du, A. Jin, S. Chen, S. Dasgupta, J. Li, H. Xu, K. Ta, and X. Peng, *Geochem. Perspect. Lett.*, **13**, 42-47 (2020). <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2012>
4. M. Haward, *Nat. Communi.*, **9**(1), 667 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03104-3>
5. N. Ajith, S. Arumugam, S. Parthasarathy, S. Manupoori, and S. Janakiraman, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **27**, 25970-25986 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09015-5>
6. R. W. Chia, J.-Y. Lee, H. Kim, and J. Jang, *Environ. Chem. Lett.*, **19**(6), 4211-4224 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01297-6>
7. S. Kasavan, S. Yusoff, M. F. R. Fakri, and R. Siron, *J. Clean. Pro.*, **313**, 127946 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127946>
8. M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, and A. Jahnke, *Science*, **373**(6550), 61-65 (2021). <https://doi.org/10.1126/science.abg5433>
9. Z. Yuan, R. Nag, and E. Cummins, *J. Hazard. Mater.*, **429**, 128399 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128399>
10. B. E. Oßmann, G. Sarau, H. Holtmannspötter, M. Pischetsrieder, S. H. Christiansen, and W. Dicke, *Water Res.*, **141**, 307-316 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>
11. D. Eerkes-Medrano, H. A. Leslie, and B. Quinn, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **7**, 69-75 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>
12. H. Kim and J.-Y. Lee, *Sustainability*, **12**(13), 5275 (2020). <https://doi.org/10.3390/su12135275>

13. J.-W. Jung, S. Kim, Y.-S. Kim, S. Jeong, and J. Lee, *Sci. Total Environ.*, **825**, 154015 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154015>
14. R. R. Hurley and L. Nizzetto, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **1**, 6-11 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.006>
15. M. Poleć, U. Aleksander-Kwaterczak, K. Wątor, and E. Kmieciak, *Geology Geophys. Environ.*, **44**(4), 391-400 (2018). <https://doi.org/10.7494/geol.2018.44.4.391>
16. S. V. Panno, W. R. Kelly, J. Scott, W. Zheng, R. E. McNeish, N. Holm, T. J. Hoellein, and E. L. Baranski, *Groundwater*, **57**(2), 189-196 (2019). <https://doi.org/10.1111/gwat.12862>
17. Z. Wang, Y. Qin, W. Li, W. Yang, Q. Meng, and J. Yang, *Environ. Chem. Lett.*, **17**, 1821-1830 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00888-8>
18. F. Zhu, C. Zhu, C. Wang, and C. Gu, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **102**, 741-749 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02623-z>
19. Y. R. Choi, Y.-N. Kim, J.-H. Yoon, N. Dickinson, and K.-H. Kim, *J. Soils Sed.*, **21**, 1962-1973 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02759-0>
20. J. Huang, H. Chen, Y. Zheng, Y. Yang, Y. Zhang, and B. Gao, *Chem. Eng. J.*, **425**, 131870 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131870>
21. B. C. O'Kelly, A. El-Zein, X. Liu, A. Patel, X. Fei, S. Sharma, A. Mohammad, V. S. N. S. Goli, J. J. Wang, and D. Li, *Environ. Geo.*, **8**(8), 586-618 (2021). <https://doi.org/10.1680/jenge.20.00179>
22. S. Samandra, J. M. Johnston, J. E. Jaeger, B. Symons, S. Xie, M. Currell, A. V. Ellis, and B. O. Clarke, *Sci. Total Environ.*, **802**, 149727 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149727>
23. J. Shi, Y. Dong, Y. Shi, T. Yin, W. He, T. An, Y. Tang, X. Hou, S. Chong, and D. Chen, *Environ. Res.*, **210**, 112855 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112855>
24. S. Viaroli, M. Lancia, and V. Re, *Sci. Total Environ.*, **824**, 153851 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153851>
25. B. C. Gibb, *Nature Chemistry*, **11**(5), 394-395 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0260-7>
26. B. Zhang, X. Yang, L. Chen, J. Chao, J. Teng, and Q. Wang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **95**(8), 2052-2068 (2020). <https://doi.org/10.1002/jctb.6334>
27. M. Liu, S. Lu, Y. Song, L. Lei, J. Hu, W. Lv, W. Zhou, C. Cao, H. Shi, and X. Yang, *Environ. Pollut.*, **242**, 855-862 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051>
28. S. Piehl, A. Leibner, M. G. Löder, R. Dris, C. Bogner, and C. Laforsch, *Sci. Rep.*, **8**(1), 17950 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36172-y>
29. M. Scheurer and M. Bigalke, *Environ. Sci. Technol.*, **52**(6), 3591-3598 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06003>
30. G. Zhang and Y. Liu, *Sci. Total Environ.*, **642**, 12-20 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.004>
31. S. Zhang, X. Yang, H. Gertsen, P. Peters, T. Salánki, and V. Geissen, *Sci. Total Environ.*, **616**, 1056-1065 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.213>
32. Q. Zhou, H. Zhang, C. Fu, Y. Zhou, Z. Dai, Y. Li, C. Tu, and Y. Luo, *Geoderma*, **322**, 201-208 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.015>
33. F. Corradini, H. Bartholomeus, E. H. Lwanga, H. Gertsen, and V. Geissen, *Sci. Total Environ.*, **650**, 922-932 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.101>
34. F. Corradini, P. Meza, R. Eguiluz, F. Casado, E. Huerta-Lwanga, and V. Geissen, *Sci. Total Environ.*, **671**, 411-420 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>
35. X. Han, X. Lu, and R. D. Vogt, *Environ. Pollut.*, **254**, 113009 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113009>
36. L. Li, S. Geng, C. Wu, K. Song, F. Sun, C. Visvanathan, F. Xie, and Q. Wang, *Environ. Pollut.*, **254**, 112951 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.119>
37. W. Lv, W. Zhou, S. Lu, W. Huang, Q. Yuan, M. Tian, W. Lv, and D. He, *Sci. Total Environ.*, **652**, 1209-1218 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.321>
38. Y. Zhou, X. Liu, and J. Wang, *Sci. Total Environ.*, **694**, 133798 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133798>
39. Y. Chen, Y. Leng, X. Liu, and J. Wang, *Environ. Pollut.*, **257**, 113449 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113449>
40. L. Ding, S. Zhang, X. Wang, X. Yang, C. Zhang, Y. Qi, and X. Guo, *Sci. Total Environ.*, **720**, 137525 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137525>
41. Y. Huang, Q. Liu, W. Jia, C. Yan, and J. Wang, *Environ. Pollut.*, **260**, 114096 (2020). <https://doi.org/10.1016/>

- j.envpol.2020.114096
42. P. van den Berg, E. Huerta-Lwanga, F. Corradini, and V. Geissen, *Environ. Pollut.*, **261**, 114198 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114198>
  43. C. J. Weber and C. Opp, *Environ. Pollut.*, **267**, 115390 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115390>
  44. B. Zhou, J. Wang, H. Zhang, H. Shi, Y. Fei, S. Huang, Y. Tong, D. Wen, Y. Luo, and D. Barceló, *J. Hazard. Mater.*, **388**, 121814 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121814>
  45. S.-K. Kim, J.-S. Kim, H. Lee, and H.-J. Lee, *J. Hazard. Mater.*, **403**, 123997 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123997>
  46. S. Li, F. Ding, M. Flury, Z. Wang, L. Xu, S. Li, D. L. Jones, and J. Wang, *Environ. Pollut.*, **300**, 118945 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118945>
  47. G. Xu, L. Yang, L. Xu, and J. Yang, *Chemosphere*, **289**, 133176 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133176>
  48. S. M. Mintenig, M. G. Löder, S. Primpke, and G. Gerdt, *Sci. Total Environ.*, **648**, 631-635 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
  49. U. Natesan, R. Vaikunth, P. Kumar, R. Ruthra, and S. Srinivasalu, *Chemosphere*, **277**, 130263 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130263>
  50. M. Pittroff, Y. K. Müller, C. S. Witzig, M. Scheurer, F. R. Storck, and N. Zumbülte, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**(42), 59439-59451 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12467-y>
  51. S. Selvam, K. Jesuraja, S. Venkatramanan, P. D. Roy, and V. J. Kumari, *J. Hazard. Mater.*, **402**, 123786 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123786>
  52. D. T. Manh, P. M. Tuan, D. T. Thom, and D. Van Manh, *Vietnam J. Sci. Technol.*, **60**, 39-49 (2022). <https://doi.org/10.15625/2525-2518/17352>
  53. E. Severini, L. Ducci, A. Sutti, S. Robottom, S. Sutti, and F. Celico, *Wat.*, **14**(12), 1913 (2022). <https://doi.org/10.3390/w14121913>
  54. Y. Wan, X. Chen, Q. Liu, H. Hu, C. Wu, and Q. Xue, *Environ. Pollut.*, **293**, 118586 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118586>
  55. J. Cha, J.-Y. Lee, and R. W. Chia, *Sci. Total Environ.*, **864**, 161027 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161027>
  56. E. Jeong, Y.-I. Kim, J.-Y. Lee, and M. Raza, *Sci. Total Environ.*, **895**, 165006 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165006>
  57. Y.-I. Kim, E. Jeong, J.-Y. Lee, R. W. Chia, and M. Raza, *Environ. Res.*, **226**, 115682 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115682>
  58. L. Ledieu, N.-N. Phuong, B. Flahaut, P. Radigois, J. Papin, C. Le Guern, B. Béchet, and J. Gasperi, *Microplastics*, **2**(1), 93-106 (2023). <https://doi.org/10.3390/microplastics2010007>
  59. J. Álvarez-Lopezello, C. Robles, and R. F. del Castillo, *Ecol. Indicators*, **121**, 107084 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107084>
  60. N. Beriot, J. Peek, R. Zornoza, V. Geissen, and E. H. Lwanga, *Sci. Total Environ.*, **755**, 142653 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142653>
  61. H. Yu, Z. Zhang, Y. Zhang, P. Fan, B. Xi, and W. Tan, *Sci. Total Environ.*, **752**, 141956 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141956>
  62. M. Ganesan, G. Nallathambi, and S. Srinivasalu, *Curr. Sci.*, **117**(11), 1879-1885 (2019). <https://doi.org/10.18520/cs/v117/i11/1879-1885>
  63. J.-Y. Lee, J. Cha, K. Ha, and S. Viaroli, *Environ. Pollut. Bioavailab.*, **36**(1), 2299545 (2024). <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2299545>
  64. T. S. Galloway, M. Cole, and C. Lewis, *Nat. Ecol. Evol.*, **1**(5), 0116 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0116>
  65. Y. Pico and D. Barcelo, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **130**, 115964 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115964>
  66. D. G. Shaw and R. H. Day, *Mar. Pollut. Bull.*, **28**(1), 39-43 (1994). [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)90184-8)
  67. M. Bläsing and W. Amelung, *Sci. Total Environ.*, **612**, 422-435 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
  68. K. Munno, P. A. Helm, D. A. Jackson, C. Rochman, and A. Sims, *Environ. Toxicol. Chem.*, **37**(1), 91-98 (2018). <https://doi.org/10.1002/etc.3935>
  69. H.-W. Yu, Y. S. Kim, S. Lee, J. Yoo, and J. Choi, *J. Environ. Anal. Health. Toxicol.*, **23**(4), 180-193 (2020). <https://doi.org/10.36278/jeaht.23.4.180>
  70. M. G. Löder, H. K. Imhof, M. Ladehoff, L. A. Löschel,

- C. Lorenz, S. Mintenig, S. Piehl, S. Primpke, I. Schrank, and C. Laforsch, *Environ. Sci. Technol.*, **51**(24), 14283-14292 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03055>
71. T. A. Rocha-Santos and A. C. Duarte, 'Characterization and analysis of microplastics', Elsevier, 2017.
72. J. Wang, J. Peng, Z. Tan, Y. Gao, Z. Zhan, Q. Chen, and L. Cai, *Chemosphere*, **171**, 248-258 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.074>
73. D. He, Y. Luo, S. Lu, M. Liu, Y. Song, and L. Lei, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **109**, 163-172 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>
74. J. Li, H. Liu, and J. P. Chen, *Water Res.*, **137**, 362-374 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
75. L. Ding, R. fan Mao, X. Guo, X. Yang, Q. Zhang, and C. Yang, *Sci. Total Environ.*, **667**, 427-434 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.332>
76. M. Kumar, X. Xiong, M. He, D. C. Tsang, J. Gupta, E. Khan, S. Harrad, D. Hou, Y. S. Ok, and N. S. Bolan, *Environ. Pollut.*, **265**, 114980 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114980>
77. F. Wang, H. Wu, W. Wu, L. Wang, J. Liu, L. An, and Q. Xu, *Sci. Total Environ.*, **789**, 148027 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148027>
78. F. Radford, L. M. Zapata-Restrepo, A. A. Horton, M. D. Hudson, P. J. Shaw, and I. D. Williams, *Anal. Methods*, **13**(14), 1695-1705 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0AY02086A>
79. H. K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva, and C. Laforsch, *Limnol. Oceanogr. Methods*, **10**(7), 524-537 (2012). <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.524>
80. M.-T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy, and E. Fries, *Environ. Pollut.*, **184**, 161-169 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
81. J. C. Prata, J. P. da Costa, A. V. Girão, I. Lopes, A. C. Duarte, and T. Rocha-Santos, *Sci. Total Environ.*, **686**, 131-139 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.456>
82. F. Ruggero, R. Gori, and C. Lubello, *J. Polym. Environ.*, **28**, 739-748 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01644-3>
83. C. G. Avio, S. Gorbi, and F. Regoli, *Mar. Environ. Res.*, **111**, 18-26 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.014>
84. T. Rocha-Santos and A. C. Duarte, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **65**, 47-53 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>
85. A. I. Catarino, R. Thompson, W. Sanderson, and T. B. Henry, *Environ. Toxicol. Chem.*, **36**(4), 947-951 (2017). <https://doi.org/10.1002/etc.3608>
86. K. Enders, R. Lenz, S. Beer, and C. A. Stedmon, *ICES J. Mar. Sci.*, **74**(1), 326-331 (2017). <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsw173>
87. Y. Zou, Q. Xu, G. Zhang, F. Li, and F. Li, *Advan. Anal. Sci.*, **2**(2) (2021). <https://doi.org/10.54517/aas.v2i2.1968>
88. A. Dehaut, A.-L. Cassone, L. Frère, L. Hermabessiere, C. Himber, E. Rinnert, G. Rivière, C. Lambert, P. Soudant, and A. Huvet, *Environ. Pollut.*, **215**, 223-233 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
89. O. Mbachu, G. Jenkins, P. Kaparaju, and C. Pratt, *Sci. Total Environ.*, **780**, 146569 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146569>
90. M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband, and T. S. Galloway, *Sci. Rep.*, **4**(1), 4528 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep04528>
91. J. N. Möller, M. G. Löder, and C. Laforsch, *Environ. Sci. Technol.*, **54**(4), 2078-2090 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04618>
92. O. Setälä, M. Granberg, M. Hassellöv, T. Karlsson, M. Lehtiniemi, K. Mattsson, J. Strand, J. Talvitie, and K. Magnusson, 'Monitoring of microplastics in the marine environment: Changing directions towards quality controlled tailored solutions', Nordic Council of Ministers, 2019.
93. J. Wang, M. Huang, Q. Wang, Y. Sun, Y. Zhao, and Y. Huang, *Sci. Total Environ.*, **726**, 138682 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138682>
94. C. Junhao, Z. Xining, G. Xiaodong, Z. Li, H. Qi, and K. H. Siddique, *J. Environ. Manage.*, **294**, 112997 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112997>
95. S. M. Mintenig, I. Int-Veen, M. G. Löder, S. Primpke, and G. Gerdt, *Water Res.*, **108**, 365-372 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
96. S. Eo, S. H. Hong, Y. K. Song, G. M. Han, and W. J. Shim, *Water Res.*, **160**, 228-237 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.053>
97. M. Liu, Y. Song, S. Lu, R. Qiu, J. Hu, X. Li, M. Bigalke, H. Shi, and D. He, *Sci. Total Environ.*, **691**, 341-347 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.144>

98. C. Lorenz, L. Roscher, M. S. Meyer, L. Hildebrandt, J. Prume, M. G. Löder, S. Primpke, and G. Gerdt, *Environ. Pollut.*, **252**, 1719-1729 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.093>
99. M. Han, X. Niu, M. Tang, B.-T. Zhang, G. Wang, W. Yue, X. Kong, and J. Zhu, *Sci. Total Environ.*, **707**, 135601 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135601>
100. S. Zhang, X. Liu, X. Hao, J. Wang, and Y. Zhang, *Sci. Total Environ.*, **708**, 135091 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135091>
101. L. Cutroneo, A. Reboa, I. Geneselli, and M. Capello, *Mar. Pollut. Bull.*, **166**, 112216 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112216>
102. J. C. Prata, A. L. P. Silva, J. P. Da Costa, C. Mouneyrac, T. R. Walker, A. C. Duarte, and T. Rocha-Santos, *Int. J. Env. Res. Public Health*, **16**(13), 2411 (2019). <https://doi.org/10.3390/ijerph16132411>
103. W. Wang and J. Wang, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **108**, 195-202 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.026>
104. A. S. Tagg, M. Sapp, J. P. Harrison, and J. s. J. Ojeda, *Anal. Chem.*, **87**(12), 6032-6040 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00495>
105. J. Zhao, L. Liu, Y. Zhang, X. Wang, and F. Wu, *Environ. Pollut.*, **238**, 121-129 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.026>
106. D. C. Dioses-Salinas, C. I. Pizarro-Ortega, and G. E. De-la-Torre, *Sci. Total Environ.*, **730**, 139164 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139164>
107. E. Jeong and J.-Y. Lee, *J. Hazard. Mater.*, **421**, 126693 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123786>
108. A. Käßler, F. Windrich, M. G. Löder, M. Malanin, D. Fischer, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn, and B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.*, **407**, 6791-6801 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8850-8>
109. A. Käßler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn, and B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**, 8377-8391 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
110. S. Huppertsberg and T. P. Knepper, *Anal. Bioanal. Chem.*, **410**, 6343-6352 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1210-8>
111. M. G. J. Löder, M. Kuczera, S. Mintenig, C. Lorenz, and G. Gerdt, *Environ. Chem.*, **12**(5), 563-581 (2015). <https://doi.org/10.1071/EN14205>
112. J. Lee and K.-J. Chae, *J. Hazard. Mater.*, **403**, 124049 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124049>
113. L. Maurizi, L. Iordachescu, I. V. Kirstein, A. H. Nielsen, and J. Vollertsen, *Heliyon*, **9**(9)(2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20119>
114. R. Peñalver, N. Arroyo-Manzanares, I. López-García, and M. Hernández-Córdoba, *Chemosphere*, **242**, 125170 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125170>
115. L. Yang, Y. Zhang, S. Kang, Z. Wang, and C. Wu, *Sci. Total Environ.*, **780**, 146546 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>
116. ISO, Water quality-analysis of plastics in water-part 3: Thermo-analytical methods for waters with low content of natural suspended solids, 2023.
117. E. Fries, J. H. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert, and D. Remy, *Environ. Sci. Process. Impacts*, **15**(10), 1949-1956 (2013). <https://doi.org/10.1039/C3EM00214D>
118. M. Fischer and B. M. Scholz-Böttcher, *Environ. Sci. Technol.*, **51**(9), 5052-5060 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>
119. W. J. Shim, S. H. Hong, and S. E. Eo, *Analy. Meth.*, **9**(9), 1384-1391 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6AY02558G>
120. A. Käßler, M. Fischer, B. M. Scholz-Böttcher, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, D. Fischer, K.-J. Eichhorn, and B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.*, **410**, 5313-5327 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1185-5>
121. M. Fischer and B. M. Scholz-Böttcher, *Anal. Methods*, **11**(18), 2489-2497 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9AY00600A>
122. E. Dümichen, U. Braun, R. Senz, G. Fabian, and H. Sturm, *J. Chromatogr. A*, **1354**, 117-128 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.057>
123. E. Dümichen, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, K. Brand, M. Jekel, and R. Senz, *Water Res.*, **85**, 451-457 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>
124. E. Dümichen, P. Eisentraut, C. G. Bannick, A.-K. Barthel, R. Senz, and U. Braun, *Chemosphere*, **174**, 572-584 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.010>
125. J. Yu, P. Wang, F. Ni, J. Cizdziel, D. Wu, Q. Zhao, and Y. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **145**, 153-160 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.037>
126. J. Masura, J. Baker, G. Foster, and C. Arthur, 'Laboratory

- Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments', Ed, NOAA technical memorandum NOS-OR&R-48, U.S., 2015.
127. M. Claessens, L. Van Cauwenberghe, M. B. Vandegheuchte, and C. R. Janssen, *Mar. Pollut. Bull.*, **70**(1-2), 227-233 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
128. EPA, Standard operating Procedures for extraction and measurement by infrared spectroscopy of microplastic particles in drinking water, 2021.

---

### Authors' Positions

JongBeom Kwon : Researcher  
Hyeonhee Choi : Researcher  
Sunhwa Park : Senior Researcher