

## 전처리 방법에 따른 하수처리장 유입수에서의 미세플라스틱 성상분석 평가

김성렬·길경익<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 건설시스템공학과

### Evaluation of microplastic in the inflow of municipal wastewater treatment plant according to pretreatment methods

Sungryul, Kim·Kyungik, Gil<sup>†</sup>

Department of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Korea

(Received : 4 May 2022, Revised : 17 May 2022, Accepted : 17 May 2022)

#### 요약

전세계적으로 플라스틱에 대한 수요가 늘어감에 따라 플라스틱 폐기물의 양이 증가하고 있다. 수계 내에서의 미세플라스틱의 위해성에 대한 평가 기준에 대해서는 아직 많은 연구가 필요하지만 대체적으로 미세플라스틱을 성질 개선을 위해 첨가하는 화학물이 유독하다는 사실은 여러 문헌을 통해 증명되어있다. 하수처리장(MWTP)은 오수를 처리하는 시설로서 가정에서 발생하는 미세플라스틱이 모이는 미세플라스틱이 모이는 장소이다. 따라서 MWTP에서의 미세플라스틱 분석이 필요한 상황이지만 이를 진행하기 위해 표준화된 방법이 아직은 없다. 따라서 본 연구에서는 MWTP에서 미세플라스틱 검출을 위한 하수 시료에 적용할 수 있는 최적의 방법론을 조사해보고자 한다. 본 연구에서는 J 하수 처리장에서 수집한 유입수 샘플로부터 미세플라스틱을 분석하는 다양한 전처리 방법 중에서 하수처리장 샘플에 가장 널리 사용되는 펜톤산화와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법을 선정하였다. 각 전처리 방법별로 측정 오차를 발생시킬 요소들이 있었으며, 이를 극복하기 위해 펜톤산화 전처리의 경우 밀도분리법 대신 여과를 진행하여 분석을 진행하는 것이 추천되며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법의 경우 반응 이후 증류수로 세척하는 과정이 필요해 보인다. 분석 결과 미세플라스틱의 농도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법을 이용한 샘플의 경우 2.75 ea/L, 펜톤산화법을 이용한 샘플의 경우 3.2 ea/L로 측정되었으며 대부분 섬유형태로 존재하였다. 또한 정량분석을 현미경을 이용해 육안으로 진행하기 때문에 측정 결과에 대한 신뢰성을 보장하기가 어렵다고 판단해 검정곡선을 만들었다. 총 3개의 검정곡선이 그려졌으며 해당 검정곡선들을 분석한 결과 R<sup>2</sup> 값이 전부 0.9 이상이였으며 이는 정량분석에 대해 높은 신뢰성을 보장한다. 정성분석으로 MWTP에 유입되는 미세플라스틱의 계열에 대해선 판단할 수 있었지만 각 미세플라스틱의 화학적인 조성에 대해선 확인할 수 없었다. 향후 MWTP에 유입되는 미세플라스틱의 화학적 조성에 대해서 확인하기 위해서 이번 연구를 활용할 수 있을 것이다.

핵심어 : 미세플라스틱, 하수처리장, 전처리 방법, 검정곡선

#### Abstract

The amount of the plastic waste has been increasing according to global demand for plastic. Microplastics are the most hazardous among all plastic pollutants due to their toxicity and unknown physicochemical properties. This study investigates the optimal methodology that can be applied to sewage samples for detecting microplastics before discussing reducing microplastics in MWTPs. In this study, the effect of different pretreatment methods while detecting microplastic analysis of MWTP influent samples was investigated; the samples were collected from the J sewage treatment plant. There are many pretreatment methods but two of them are widely used: Fenton digestion and hydrogen peroxide oxidation. Although there are many pretreatment methods that can be applied to investigate microplastics, the most widely used methods for sewage treatment plant samples are Fenton digestion and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. For each pretreatment method, there were factors that could cause an error in the measurement. To overcome this, in the case of the Fenton digestion pretreatment, it is recommended to proceed with the analysis by filtration instead of the density separation method. In the case of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation method, the process of washing with distilled water after the reaction is recommended. As a result of the analysis, the concentration of microplastics was measured to be 2.75ea/L for the

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

Dept. of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Korea  
E-mail: [kgil@seoultech.ac.kr](mailto:kgil@seoultech.ac.kr)

• **Sungryul, Kim** Department of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Korea / Master's Courses ([helena13@seoultech.ac.kr](mailto:helena13@seoultech.ac.kr))  
• **Kyungik, Gil** Department of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Korea / Professor ([kgil@seoultech.ac.kr](mailto:kgil@seoultech.ac.kr))

sample using the  $H_2O_2$  oxidation method and 3.2ea/L for the sample using the Fenton oxidation method, and most of them were present in the form of fibers. In addition, it is difficult to guarantee the reliability of measurement results from quantitative analysis performed via microscope with eyes. A calibration curve was created for prove the reliability. A total of three calibration curves were drawn, and as a result of analysis of the calibration curves, all  $R^2$  values were more than 0.9. This ensures high reliability for quantitative analysis. The qualitative analysis could determine the series of microplastics flowing into the MWTP, but could not confirm the chemical composition of each microplastic. This study can be used to confirm the chemical composition of microplastics introduced into MWTP in the future research.

Key words : Microplastics, Municipal wastewater treatment, Pretreatment, Calibration curve

## 1. 서 론

플라스틱 생산은 현대 사회에서 플라스틱 수요에 비례하여 꾸준히 증가하고 있다. 전 세계적으로 2019년 한 해 동안 3억 6,800만 톤의 플라스틱이 제조되었다(Plastic Europe 2020). 플라스틱의 대량 생산은 미세 플라스틱이라고 하는 플라스틱 파편을 생성하여 해양 생태계의 파괴와 같은 환경 문제를 야기한다(Jose, 2004; Gregory, 2009; Lozano and Mouat, 2009). 미세플라스틱은 1~5mm 크기의 작은 플라스틱 알갱이로 그 생성과정에 따라 1차 미세플라스틱과 2차 미세플라스틱으로 나뉜다. 1차 미세 플라스틱은 바다 스크랩, 치약, 화장품 등 용도에 맞게 초소형으로 제조된 플라스틱을 의미하며 2차 미세플라스틱은 거대 플라스틱 구조체가 화학적 또는 물리적으로 분해되어 파편화된 것을 말한다(Lee, HS and Kim, YJ, 2017). 국제 표준화 기구(ISO)는 이러한 미세플라스틱을 섬유, 플레이크, 필름 또는 구형과 같은 형태를 기반으로 미세 플라스틱을 분류하고 있다(ISO, 2020).

플라스틱은 기본적으로 강도가 약하며 열 그리고 유기용매에 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 약점을 보완하기 위해 여러 종류의 화학물을 사용하게 되는데 그러나 이러한 화학 물질들은 기본적으로 독성을 내포하고 있어 주변환경에 노출 시 악영향을 미치게 된다. 대표적으로 사용되는 첨가제인 프탈레이트(Phthalate)와 비스페놀A(Bisphenol A)는 내분비교란물질(EDCs : endocrine disrupting chemicals)로 생물의 내분비계에 교란을 일으켜 생기능 장애를 유발한다. 또한 미세플라스틱의 발수성 표면(Hydrophobic surface)과 DDT(Dichloro - diphenyl - trichloroethane), DDE(Dichloro - diphenyl - ethylene)와 같은 유기염류성 살충제와 같은 잔류성오염물질(POPs : persistent organic pollutants)사이의 흡착성이 크기 때문에 미세플라스틱은 POPs 농도를 주변보다 최대 백만 배 높게 만들 수 있다(Matthew et. al, 2011; Yukie et al, 2001).

수역 환경에서의 미세 플라스틱 유입경로는 주로 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 타이어 파편, 공업용 도료, 먼지 등과 같이 오염원을 특정할 수 없는 비점오염원이고, 다른 하나는 가정이나 공장과 같이 오염원이 발생하는 위치를 쉽게 파악할 수 있는 점오염원이다(Kang, HJ et al., 2017). 인간의 플라스틱 소비량에 대한 기초통계자료에 따르면 우리나라의 1차 발생원인 미세플라스틱은 연간 215,500톤으로 추산된다. 미세

플라스틱에 대한 과학적 연구는 주로 해양 환경(Sunitha et al., 2021)과 포장 도로(Roychand and Pramanik, 2020)에서 진행되었으며 이는 (해당 환경이) 기존에 미세플라스틱의 주요 오염원으로 알려졌었기 때문이다(Uheida et al., 2021). 이에 반해 MWTP(Municipal Water Treatment Plant)에 대한 미세플라스틱 분석은 그동안 이루어지지 않았다. MWTP는 하수가 모이는 시설이며 이는 곧 가정에서 발생하는 미세플라스틱은 최종적으로 하수처리장으로 유입이 된다. 국내 연구결과에 따르면 MWTP로 유입되는 미세플라스틱의 수는 연간 580톤으로 추산된다(Lee and Kim, 2017). 따라서 가정에서 발생하는 미세플라스틱의 거동을 분석하기 위해서는 MWTP 유입수에 대한 미세플라스틱 분석이 필수적이다. 하지만 측정 방법론에서 MWTP 샘플과 바다 및 고형물 샘플 사이에 차이가 있기 때문에 MWTP 샘플에 동일한 방법을 적용할 수 없다. 또한 미세플라스틱을 분석하기 위해 많은 방법론이 제시되고 있지만, 미세플라스틱에 대한 표준 분석법이 존재하지 않아 해양 및 지구 시료에 대한 분석법을 MWTP 시료에 적용하는 것은 시료의 특성이 다르다는 한계가 있어 적용하기 어렵다. 따라서 가정에서 발생한 미세플라스틱들의 거동을 이해하기 위한 첫 번째 단계로 MWTP 유입수 샘플에서 미세 플라스틱을 평가하기 위해 효율적인 방법론을 검토해보고자 한다. J하수처리장 유입수 전처리는 2가지 방법을 사용하였으며 전처리 효율을 평가하기 위해 정량적, 정성적 분석을 수행하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 샘플링 방법

수중 미세 플라스틱을 분석하기 위해 샘플을 수집하는 방법에는 몇 가지가 있다(Joana et al., 2019; Jessica et al., 2022; Riaz et al., 2022). 첫 번째 방법은 만타망(Manta net)이나 체(sieve)와 같은 구멍이 있는 도구를 사용하여 수중의 부유물질만을 선택적으로 수집하는 것이다(Vermaire et al., 2017; Rachid et al., 2015). 두 번째 방법은 펌프를 사용하여 해당 지역이나 시설의 수중 샘플을 기계적으로 수집하는 것이다(Rachid et al., 2015; Jean-Pierre et al., 2014). 두 가지 방법 모두 사용하기 어려운 경우 버킷을 사용해 직접적으로 샘플을 수집하는 것이 대안이 될 수 있다(Lenz and Labrenz, 2018). 채취하는 시료의 양은 수중샘플의 경우 시료의 성질에 따라

많이 좌우되는데 하수처리장의 경우 보통 10 ~ 20L를 채수하여 사용한다(Michielsen et al 2016). 본 연구를 위해 방문한 서울시에 위치한 J하수처리장의 유입수를 채수할 장소는 Manta net을 사용할 정도로 넓지 않았으며 또한 미세플라스틱 샘플을 채수하기 위해 효율적으로 설계된 펌프가 없었기 때문에 양동이에 줄을 묶어 간이 버킷을 만들어 유입수 160L를 채수하였다. 또한 해당 유입수에 존재하는 미세플라스틱의 양을 가늠하기가 힘들기 때문에 샘플링 부피는 20L를 기본으로 하였다.

샘플을 얻은 이후에 수중샘플에서의 미세플라스틱 측정용 용이하게 하기 위해, 수중에 존재하는 고형물들만 따로 걸러낼 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 체 눈의 크기가 5mm인 4번 체와, 75 μm 인 200번 체를 이용해서 Wet sieving을 진행하였다. 각 Wet sieving에 사용한 시료의 양은 10L이다.

### 2.2 전처리 방법

미세플라스틱을 관찰하는데 가장 방해되는 물질은 플라스틱 표면에 흡착된 유기물이다. 샘플로부터 유기물을 제거하기 위해 다양한 방법이 제안되었으나 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 대표적으로 4가지 방법이 자주 사용된다(Dubai and Liebezeit, 2013).

첫 번째 방법은 산을 사용하는 것이다. 시료에 사용된 산 용액을 특정 농도와 온도로 조정함으로써 다른 방법보다 유기물을 더 효과적으로 제거할 수 있다. Naidoo et al. (2017)의 연구 결과에 따르면 질산(HNO<sub>3</sub>)의 경우 55%농도에서 80° C의 온도를 조성해주면 수중 세포구성 물질들의 분해율이 다른 방법보다 26배 높아진다. Karami et al. (2017)의 연구결과에 따르면 염산(HCl)의 경우 37%농도에서 25°C의 온도를 조성해주면 유기물의 분해율이 다른 방법에 비해 최대 95% 증가함을 보여줬다(Karami et al, 2017). 하지만 산성용액이 유기물을 분해하는데 높은 효율을 보임에도 많이 사용되지 않는 이유는 플라스틱이 낮은 pH 조건에 대한 내성이 거의 없기 때문이며 실제로 앞의 2가지 연구결과에서 공통적으로 미세플라스틱의 손실이 관측되었다 산을 이용한 전처리 방법은 보통 토양샘플이나 어류의 위장속에 존재하는 미세플라스틱을 분석하는데 사용된다.

두 번째 방법은 알칼리를 사용하는 것이다. 하지만 해당 환경은 산과 마찬가지로 특정한 농도와 온도에서 최적의 효율을 보여주지만, 전처리 도중 미세플라스틱을 분해할 수 있다. 염기를 사용할 경우 미세플라스틱이 분해가 되어 유성(Oily) 잔여물 혹은 보다 더 파편화된 플라스틱으로 변하는 현상을 관측할 수 있다(Alexandre et al, 2016; Thomas et al, 2017). 알칼리를 사용한 전처리 방법은 산을 이용한 전처리 방법과 마찬가지로 토양샘플이나 어류의 위장속에 존재하는 미세플라스틱을 분석하는데 사용된다.

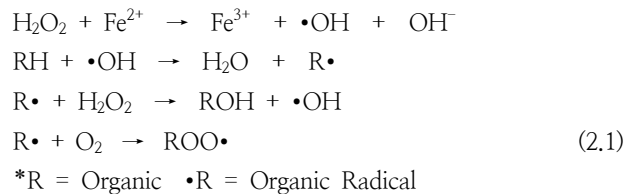
세 번째 방법은 산화제를 사용하는 것이다. 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 주로 많이 사용하며, 과산화수소수를 사용할 경우, 미세플라스틱에 대한 손상은 피하며 유기물만 따로 산화가 가능한 것이 장점으로 언급된다(Marie-Theres et al, 2014).

마지막 네 번째 방법은 효소를 사용하는 것이다. 대표적으로 사용되는 효소는 트립신(Tripsin)과 프로티나아제 K(Proteinase

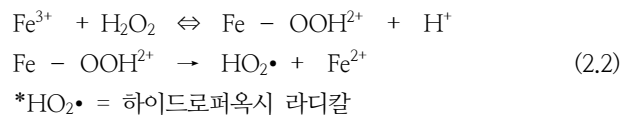
K)가 있다(Courtene-Jones et al, 2017; Therese et al, 2017). 효소를 사용해서 유기물의 분해를 진행할 경우 독성이 없으며 플라스틱에 영향이 없다는 장점이 있다. 하지만 효소별로 효과적으로 작용할 수 있는 유기물의 종류가 제한적이기 때문에 처리에 대한 효율 편차가 상당히 크다. 따라서 효소를 이용해서 전처리를 진행할 경우 과산화수소수를 이용해 먼저 유기물을 어느정도 앞서 제거하는 과정을 거친다(Ellika et al, 2017). 해당 방법론은 생명체 내부의 미세플라스틱을 분석하는데 주로 사용된다.

본 연구를 진행함에 있어서 기존에 하수처리장에서 미세플라스틱 분석에 자주 사용되며 전처리 과정을 진행중에 미세플라스틱에 영향이 없으며 또한 유기물 제거 효과도 입증된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 산화법을 이용하기로 했다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법에 황산제1철(FeSO<sub>4</sub>)을 첨가하여 산화력을 높일 수 있는데 이러한 형식의 산화방식을 펜톤산화(Fenton digestion)라고 한다(Wang et al, 2016).

펜톤산화란 과산화수소와 2가 철의 반응을 통해 산화 반응선이 큰 화학종이 발생하는 작용을 의미한다. 일반적인 수용액 상에서의 펜톤산화는 자유 수산화 라디칼(Free-OH radical) 메커니즘을 이용해 해석이 가능하다.



식(2.1)은 펜톤산화 결과 발생하는 수산화 라디칼에 대한 반응식을 나타낸 것이다. 라디칼은 홀전자(Unpaired electron)를 가진 원자 또는 분자로서 반응성이 뛰어난 물질상태를 말한다. 과산화수소와 제1철(Fe<sup>2+</sup>)이 반응하면 수산화 라디칼이 발생하게 되며, 이 수산화 라디칼은 다시 유기물과 반응하여 유기물 라디칼을 생성한다. 생성된 유기물 라디칼은 용존산소 또는 과산화수소랑 반응을 하여 산화된다.



식(2.1)에서 산화된 제1철은 식(2.2)와 같은 과정을 거쳐서 다시 환원된다. 해당 관계식을 보면 알 수 있듯이 유기물이 존재했을 때 펜톤반응은 제1철의 산화-환원 반응이 끝날때까지 지속됨을 알 수 있다. 이러한 특성 때문에 펜톤산화는 고도산화처리법(AOP : Advanced Oxidation Process)중 하나로 분류되고 있으며, 난분해성 유기물을 제거하는데 탁월한 성능을 보인다(Lim HG et al, 2004).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법이나 펜톤산화와 같이 산화제를 이용한 전처리 방법은 하수처리장에서 발생하는 샘플들의 미세플라스틱 농도를 측정하는데 주로 사용된다. 따라서 본 연구에서는 유출수의 전처리에 대해 2가지 다른 방법을 적용했다. 첫 번째 샘플은

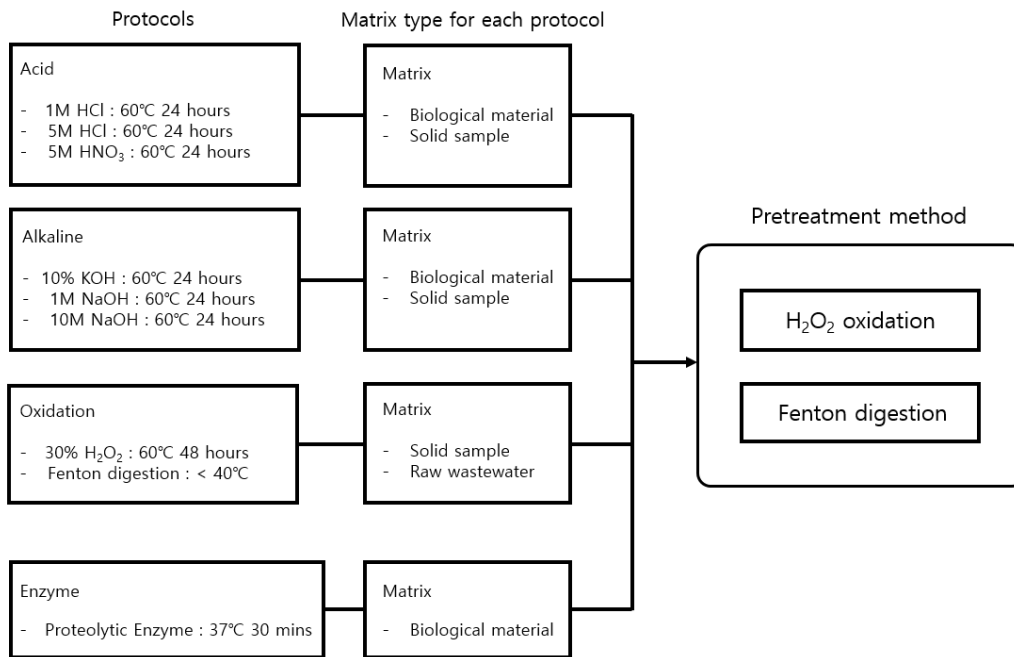


Fig. 1. Pretreatment method for microplastic analysis.

과산화수소수 30%를 사용했으며 두 번째 샘플은 펜톤산화물을 진행하였다. 전처리에 사용한 과산화수소수는 30%의 농도를 가지고 있으며 황산제1철 용액의 농도는 0.05M로 조정하여 사용하였다.

### 2.3 정량분석 및 정성분석

미세플라스틱의 분포 특성 및 농도는 정량적 및 정성적 분석을 통해 결정할 수 있다. 정량적 및 정성적 미세플라스틱 분석을 위한 표준화된 방법이 없기 때문에 다양한 방법론이 사용된다. 그러나 주로 사용하는 방법은 다음과 같다.

정량분석은 주로 광학현미경을 이용하여 수행되는데, 이는 시료 내 미세플라스틱의 수를 세는데 사용할 수 있는 가장 기본적인 방법이다. 미세플라스틱의 수는 측정 방법에 따라 단위 면적당 수(EA/mm<sup>2</sup>) 또는 단위 부피당 수(EA/L)로 표시할 수 있다. 측정에 앞서 미세 플라스틱 분석을 위해 여과를 수행할 때 여과지 면적을 4등분한 후 여과를 진행한다. 이후 여과지의 각 사분면에 대해 미세 플라스틱의 수를 측정하고 이를 전체 여과지 면적으로 나누어 단위면적당 개수로 표시한다. 다만, 시료의 오염도가 낮아 별도의 여과과정을 거치지 않는 경우에는 측정된 미세플라스틱의 개수를 시료의 부피로 나누어 미세플라스틱의 양을 나타낸다(National Oceanic and Atmospheric Administration, 2017). 정량분석을 위해 사용할 수 있는 또 다른 방법은 py-GC/MS 및 TED/GC/MS와 같은 열분석 방법이다(Nasa et al., 2020). 이 방법은 미세 플라스틱의 수를 계산하는 데 널리 사용된다. 예를 들어 PVC(Poly Vinyl Chloride)는 열을 가하게 되면 특정 m/z(전자 질량/e) 비율로 벤젠, 클로로벤젠 및 1-메틸나프탈렌 3가지 성분으로 분해된다(Fischer and Scholz-Böttcher, 2017). 이를 근거로 열분해

후 생성되는 부산물의 질량을 계산하여 미세 플라스틱의 수를 측정할 수 있다. 이 방법은 분석 시간이 짧고 정량분석을 진행함과 동시에 플라스틱의 종류에 대한 식별과정을 동시에 수행할 수 있다는 장점이 있으나 이를 달성하기 위해서는 고가의 장비와 이를 사용하기 위한 숙련된 기술을 필요로 한다. 또한 폴리머와 유기체의 복잡한 생체 기질 간의 유사성으로 인해 전처리가 적절하게 진행되지 않았을 경우 샘플로 인해 출력값이 왜곡될 수 있다(Nasa et al., 2020).

정성 분석을 위해 라만 분광법 또는 FT-IR(Fourier-transform infrared reader) 분광법이 사용된다(Adithya et al., 2022). FT-IR 및 라만 분광법은 진동 분광법으로 분류되며 미세 플라스틱 성분 분석에 가장 널리 사용되는 방법이다. 이 두 가지 진동 분광기를 사용한 측정은 샘플의 미세 플라스틱 파괴를 방지하면서 높은 정확도를 보장한다(Mallow et al., 2020). FT-IR은 쌍극자 모멘트의 변화에 의해 생성된 적외선 스펙트럼을 사용한다. 미세플라스틱을 구성하는 폴리머는 결합 구성이 다르기 때문에 적외선에 노출되면 고유한 스펙트럼을 생성한다. 이러한 원리를 바탕으로 FT-IR은 화학 물질에서 방출되는 고유한 스펙트럼을 판독하여 플라스틱 존재 유무에 대한 확인뿐만 아니라 특정 고분자 유형을 식별하여 플라스틱의 종류를 식별할 수 있다. 플라스틱 유형을 식별하는 것은 폴리머의 스펙트럼을 장치 내부에 존재하는 라이브러리의 유사한 스펙트럼과 비교 분석하여 진행된다. 라만 분광법은 적외선을 사용하는 FT-IR과 달리 레이저를 사용한다. 레이저 빔이 물체에 방사되면 후방으로 산란되는 레이저는 다른 주파수로 반사된다. 산란을 통해 반사되는 반사광의 주파수는 분자 구조와 존재하는 원자에 따라 다르다. 이때 반사되는 레이저의 주파수를 장치 내부의 라이브러리와 비교해 플라스틱의 종류를 파악할 수 있다. 라만 분광법을 통한 분석은 시료와 직접적

Table 1. Method for quantifying and qualifying microplastics

Quantifying method		Qualifying method	
Microscope	Thermo analysis	FT-IR	Laman spectrometer
<ul style="list-style-type: none"> <li>Counting the number through the optics</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quantifying through the mass balance</li> <li>Need a skill to use the Thermo analyzer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Using Infra red spectrometer for analysis</li> <li>Identifying the chemical by analyzing unique radiated spectrum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Using laser for analysis</li> <li>Identifying the chemical by analyzing frequency of scattered laser</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Pretreatment process is necessary to decrease the error</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Sample is fully preserved during analysis</li> </ul>	

인 접촉 없이 진행되어 시료가 온전한 상태에서 분석이 진행된다.(Song YK et al., 2021; Jung SY et al., 2021; Shim WJ et al., 2017). 이를 표로 정리하면 다음과 같다.

본 실험에서는 여과과정 없이 광학현미경(JSZ-7XB/7XT Human Instrument Co., South Korea)을 이용하여 정량분석을 수행하였다. 미세플라스틱 샘플을 계수하기 위해 현미경을 사용하는 것은 시간이 많이 소요되는 단점이 있으나 열분석 방법에 비해 실험 전반에 걸쳐 숙련된 기술이 필요하지 않아 측정의 용이하다는 장점이 있다. 하지만 공인된 기계를 통한 측정이 아닌 육안으로 관측하는 것이기 때문에 측정 결과에 대한 신뢰성을 담보할 수 없어서 측정을 진행하기 전에 0.5~1mm 크기로 절단한 폴리에스테르 파편과 유기물을 대표할 수 있는 주위에서 흔히 볼 수 있는 0.5 ~ 3mm 씨앗, 식물성 물질 그리고 키틴질 물질을 증류수 1L와 혼합하였다. 검정 곡선을 작성하기 위해 10 ~ 50개의 폴리에스테르 파편 그리고 26 개의 유기물 혼합물을 채워넣었다(Marie-Theres et al 2014). 미세플라스틱 관찰은 40배율로 진행되었으며 이후 FT-IR(Nicolet Summit FT-IR Spectrometer; Thermo Fisher Scientific)을 이용한 미세플라스틱 정성분석으로 실험을 완료하였다. 불규칙한 미세 플라스틱 표면에서 안정적인 스펙트럼을 생성하기 위해 ATR(Attenuated total reflection) 모듈이 FT-IR에 추가되었다. 플라스틱 유형을 식별하는 데 사용되는 폴리머 라이브러리는 주로 FT-IR내부에 있는 Sigma Aldrich로부터 차용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 검정곡선 작성 결과

육안으로 측정하는 과정에서 발생하는 오차에 대해 신뢰성을 높이고자 현미경을 통한 정량분석 과정에서의 검정곡선을 제작하였다. 검정곡선을 작성하기 위해 1L의 유기물 및 증류수

혼합액에 최소 10개부터 최대 50개의 폴리에스테르 0.5 ~ 1mm 파편을 5개 간격으로 주입하여 미세플라스틱 검사용액을 제작하였다. 해당 용액들을 펜톤산화를 통해 전처리를 진행하였다. 총 3개의 검정곡선을 제작했으며 결과는 Fig. 1에 보이는 바와 같다. 1st Calibration curve의 경우 실제값과 측정값간의 오차가 최소 0 최대 4가 나왔다. 2nd Calibration curve의 경우 실제값과 측정값간의 오차가 최소 0 최대 7이 나왔다. 3rd Calibration curve의 경우 실제값과 측정값간의 오차가 최소 0 최대 6이 나왔다. 이를 수학적으로 표현해보자면 각 곡선들의 표준편차 값이 1st Calibration curve는 6.24 2nd Calibration curve는 9.59 그리고 3rd Calibration curve의 경우 7.74가 나왔으며 이 3개의 값을 비교해보면 2nd Calibration curve에 대해 편차가 큰 것을 확인할 수 있다. 이들 표준편차로 해당 실험 결과 값들이 신뢰할 수 있는 수치인지 판단하기 위해 최소자승법(Least square method)을 사용하여 결정계수 R<sup>2</sup>를 구하였다. 일반적으로 R<sup>2</sup> 값이 1에 가까울수록 신뢰도가 높다고 판단하며 보통 0.9이상의 값을 보이면 해당 그래프는 신뢰도가 높다고 판단한다. 신뢰도를 살펴보면 1st Calibration curve의 경우 0.9763, 2nd Calibration curve의 경우 0.978, 그리고 3rd Calibration curve의 경우 0.975가 나왔다. 이상의 결과를 종합하면 Table 1.과 같이 나타낼 수 있다. 3가지 검정곡선 모두 R<sup>2</sup> 값이 0.9 이상이므로 해당 검정곡선들의 신뢰성은 높다고 판단할 수 있으며 이를 통해 현미경을 통해 미세플라스틱 측정을 진행했을 때 정량분석 결과는 믿을 수 있다고 판단할 수 있다.

#### 3.2 정량분석 결과

##### 3.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법

Fig. 3은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법을 적용한 미세플라스틱 샘플에 대해 정량분석을 진행한 결과를 나타내고 있다. 샘플을 채취할 때 20L 부피의 채수통을 사용했다. 유입수의 미세플라스틱 분포 특성은 상등액 부분과 침전물 부분이 다르다. 상등액의 경우

Table 2. Statical data of each calibration curve

Statical value	1st Calibration curve	2nd Calibration curve	3rd Calibration curve
Max	4	7	6
Min	0	0	0
Standard deviation	6.244	9.591	7.745
R <sup>2</sup>	0.9763	0.978	0.975

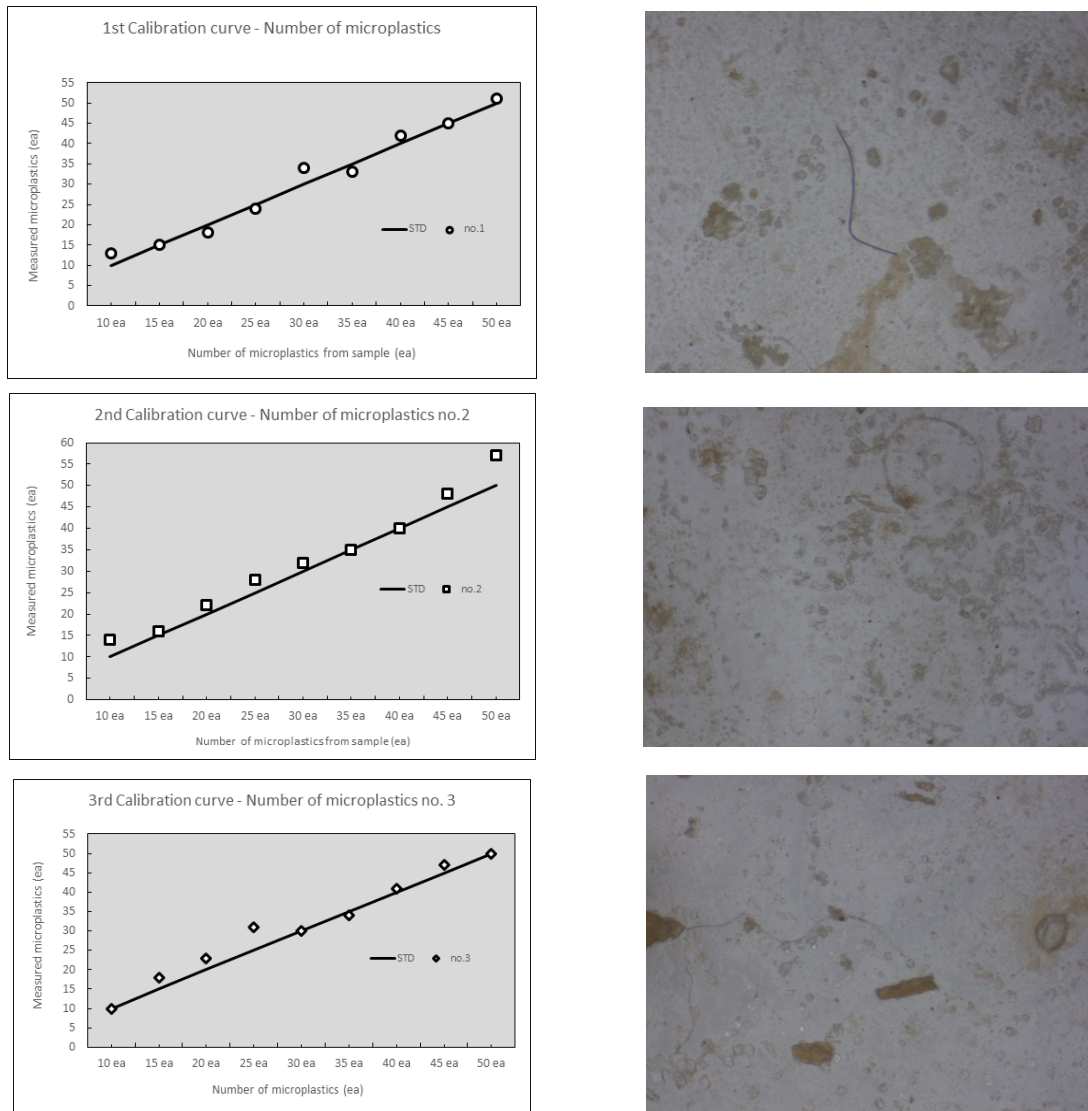


Fig. 2. Calibration curve for counting microplastics.

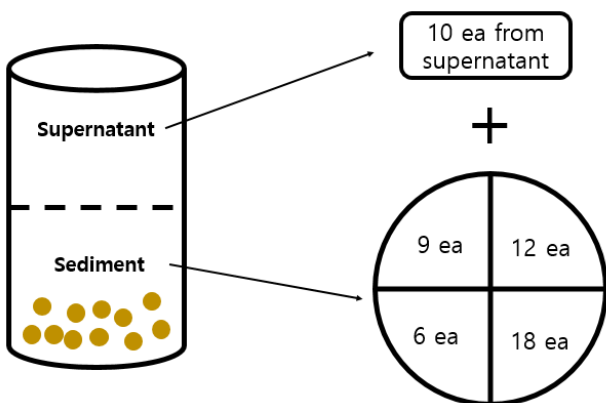


Fig. 3. Number of microplastics from hydrogen peroxide digested sample.

폴리에스테르와 같은 섬유형, 저밀도 플라스틱이 주로 분포하며 침전물의 경우 고밀도 폴리에틸렌(HDPE : High density

poly ethylene)과 같이 밀도가 큰 플라스틱이 분포한다. 따라서 20L 채수통에 담긴 시료를 10L 상등액과 10L 침전물 시료로 나누어 전처리를 진행하여 정량분석을 진행했다. 분석결과 총 55개의 미세플라스틱 샘플이 검출되었으며 이 중 45개는 침전물로부터 10개는 상등액으로부터 검출되었다. 전처리 과정 이후 미세플라스틱 샘플 표면에 전체적으로 산화가 완전히 이루어지지 않은 유기물들이 많이 포착되었다. 이러한 유기물들의 존재는 실질적으로 현미경을 통한 정량분석을 수행함에 있어 장애물로서 작용하였다. 이를 해결하기 위해 전처리를 완료한 시료에 대해 증류수로 세척을 진행하면 정량분석의 편이성이 높아질 것으로 예상된다.

### 3.2.2 펜톤산화

Fig. 4는 펜톤산화법을 적용한 미세플라스틱에 대해 정량분석을 진행한 결과를 나타내고 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용해 전처리 방법과 마찬가지로 총 20L의 샘플을 10L의 상등액과 10L의

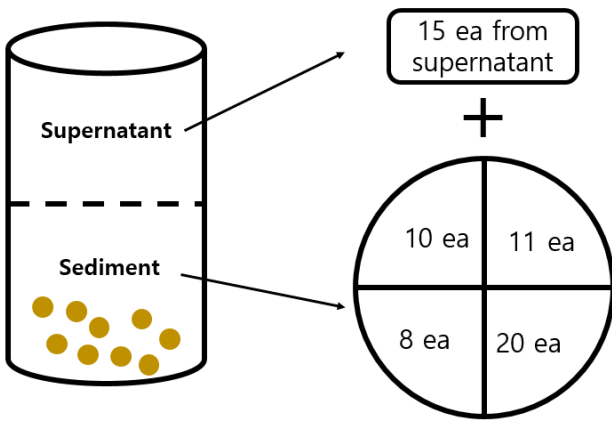


Fig. 4. Number of microplastics from Fenton digestion sample.

침전물로 나누어서 분석을 진행하였다. 분석결과 총 64개의 미세플라스틱 샘플이 검출되었으며 이 중 49개는 침전물로부터 15개는 상등액에서 검출되었다. 전처리가 진행되는 동안 용액의 양이 꾸준히 줄어들었으며 이로 인해 밀도분리과정에서 사용한 NaCl이 용해되지 않고 결정화되어 정량분석 과정에서 장애물로 작용했다. 이를 해결하기 위해 펜톤산화 과정에서 밀도분리를 진행하는 것 보다 여과장치를 이용해서 여과를 진행하는 것이 보다 효율적일 것으로 판단된다. 두 가지 전처리 방법 이후 정량분석을 진행할 때 오차를 발생시킬 수 있을만한 요소가 있었으나 앞서 정량분석 과정에 대해 검정곡선의 R<sup>2</sup> 값이 0.9 이상인 것으로 판단해볼 때 Fig. 3과 Fig. 4의 데이터

들은 신뢰성이 있다고 판단할 수 있다.

### 3.3 정성분석 결과

이번 연구에서는 미세플라스틱에 대해 정성분석을 진행했다. 분석결과 유입수에 있는 대부분의 미세 플라스틱은 섬유질 플라스틱으로 구성되어 있다. Fig. 5는 MWTP는 wavenumber에 따른 적외선 투과도 그래프를 통해 확인한 유입수로 내 미세플라스틱의 종류를 보여준다. 해당 Sigma Aldrich에서 제공하는 데이터베이스를 통해 확인한 결과 플라스틱 별로 최저투과율이 발생하는 wavenumber는 폴리에스테르가 1713.78 cm<sup>-1</sup>, 폴리프로필렌이 2916.77 cm<sup>-1</sup>, 나일론이 1633.52 cm<sup>-1</sup> 그리고 스티로폼이 696.15 cm<sup>-1</sup>이 나왔다. 측정 결과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 전처리를 진행한 이후 육안으로 확인된 55개 시료 중 절반 이상이 폴리에스테르 계열로 31개(56.4%)가 확인됐다. 또한, 폴리프로필렌(23.6%)과 나일론(18.2%)의 샘플은 각각 13개와 10개였으며 나머지 샘플은 폴리스티렌(0.8%)인 것으로 확인되었다. 펜톤산화의 경우 육안으로 확인된 64개의 미세플라스틱에 대해 30개(46.8%)가 폴리에스테르, 21개(32.8%)가 폴리프로필렌, 10개(15.6%)의 나일론 그리고 3개의 스티로폼(4.6%)인 것으로 확인되었다. 모든 미세플라스틱 샘플의 FT-IR 데이터를 분석한 결과 각 샘플들이 Sigma Aldrich 라이브러리에 있는 표준 물질들의 wavenumber에 따른 투과도 그래프와 비교해보면 폴리에스테르가 88%, 폴리프로필렌이 94%, 나일론이 73% 그리고 스티로폼이 95%의 유사함을 보였다. 결론적으로, 유입수의 미세플라스틱 구성을 그 종류가 매우 좁으며, 4가지 유형

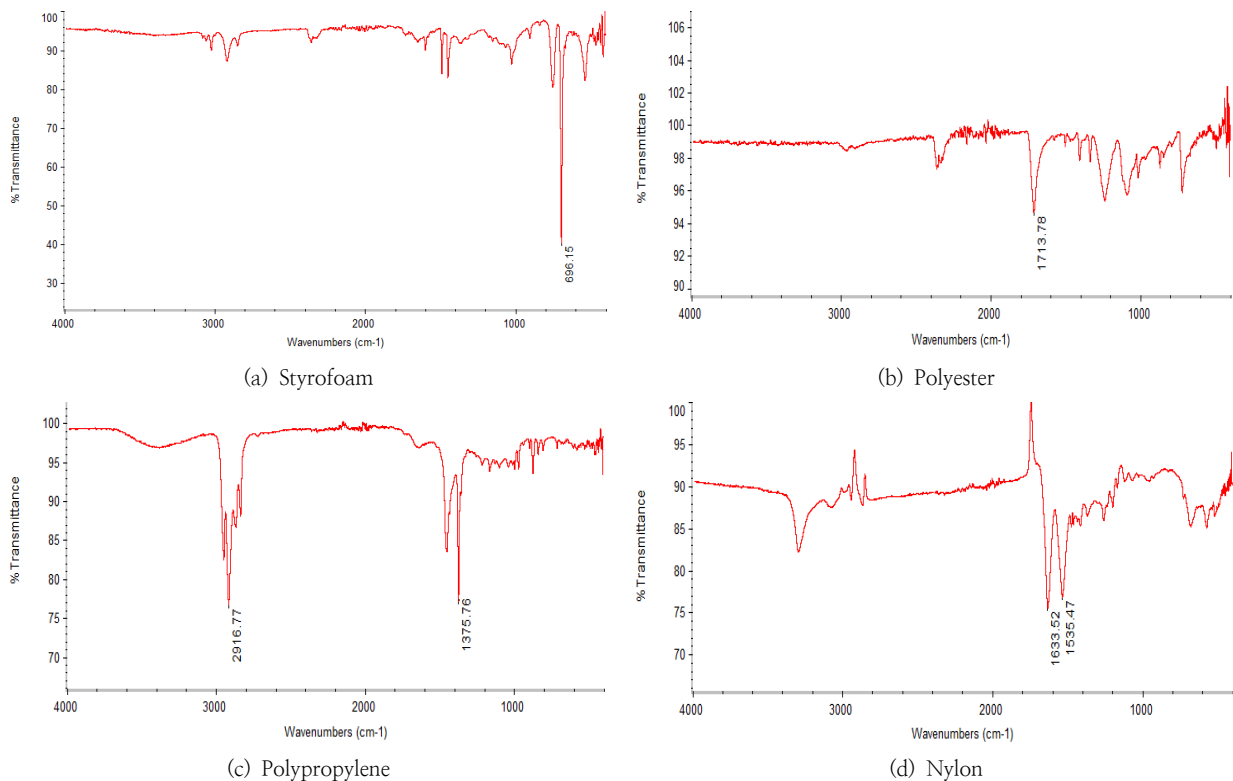


Fig. 5. Type of microplastics sample from MWTP inflow.

의 미세 플라스틱만 확인되었다. 4종류의 플라스틱 중 한 샘플을 제외하고는 모두 섬유질이었으며 그 중 절반 이상이 폴리에틸렌이었다. 실험 결과가 MWTP 내 미세플라스틱 분포를 대표한다고 말하기는 어렵지만 미세플라스틱이 섬유 형태로 하수처리장으로 유입되는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1) 정성분석 결과를 놓고 봤을 때 유입수의 미세플라스틱 구성은 종류의 차이는 존재하지만 대부분 섬유형태로 존재한다는 결론을 두 가지 방법론을 통해 얻을 수 있었다.

2) 정량분석 결과를 놓고 봤을 때 펜톤산화법이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법보다 많은 양의 미세플라스틱을 검출할 수 있었다. 이는 펜톤산화법을 진행했을 때 관측을 방해하는 유기물을 보다 더 잘 제거했기에 분석과정에서의 오차가 상대적으로 적기 때문이다. 따라서 이후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화법을 진행할 경우 반응성을 높이기 위해 높은 농도 혹은 온도조건에서 전처리를 진행하는 것이 MWTP의 유입수 샘플에 보다 더 적절한 방법으로 예상된다.

3) 현미경을 통한 정량분석 방법은 일반적으로 육안을 통해 관측하기 때문에 측정값의 일관성에 의문을 가질 수 있다. 현미경을 통한 관측결과가 신뢰성이 높다는 것을 입증하기 위해 총 3개의 검정곡선을 작성했으며 3개의 검정곡선 모두 R2 값이 0.9보다 높은 수치가 나왔다. 해당 사실들로 미루어볼 때 각 실험에서 관측된 데이터들에 대해 오차가 발생할 요소가 존재하나 신뢰성이 있다고 판단할 수 있다.

미세플라스틱의 정성분석 결과 총 4종류의 미세플라스틱 계열이 검출되었으며 각각 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 그리고 스티로폼 이었다. 이번 실험으로 J 하수처리장으로 유입되는 미세플라스틱의 계열은 파악이 가능했다. 하지만 확인된 것은 미세플라스틱의 계열일 뿐 미세플라스틱에 대한 구체적인 구성성분에 대해서는 아직 확인되지 않았다. 따라서 이번 연구결과를 바탕으로 하수처리장에 유입되는 3종의 섬유형 플라스틱 계열인 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 나일론 그리고 1종의 스티로폼에 대한 화학적 구성에 대해 연구를 진행함에 있어 도움이 될 것이다.

#### 사 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1D1A1B06035481).

#### References

PlasticsEurope, 2020, Plastics – The Facts 2020.  
José. G.B.D. (2002). *The pollution of the marine environment by plastic debris: a review*, Marine Pollution Bulletin 44,

842–852, [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)  
Gregory M.R. (2009). *Environmental implications of plastic debris in marine settings: entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch hiking and alien invasions*, Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences, 364, 2013–2025. DOI: <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0265>  
Lozano, R.L, Mouat, J, (2009). *Marine litter in the North-East Atlantic Region : Assessment and priorities for response*. KIMO International, Marine Litter in the North-East Atlantic Region : Assessment and Priorities for Response. KIMO International  
ISO/TR21960, 2020. <https://www.iso.org/standard/72300.html>  
Matthew. C, Pennie. L, Claudia. H, Tamara S.G, (2011). *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*, Marine Pollution Bulletin, 62, 2588–2597.  
Yukie. M, Tomohiko. I, Hideshige. T, Haruyuki. K, Chiyoko. O, Tsuguchika. K, (2001). *Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment*, Environment Science Technology, 35, 318–324.  
Kang HJ, Park SR, Lee BJ, Yoon SL, Oh HC, Ahn JH, Kim SK, (2017). *Characteristics of microplastics content and estimation of microplastics outflow in G city sewage treatment plant*, KSWST J. Wat. Treat, 28(4), 43–49. DOI: [10.17640/KSWST.2020.28.4.43](https://doi.org/10.17640/KSWST.2020.28.4.43)  
Lee HS, Kim YJ. (2017). *Estimation of microplastics emission potential in South Korea–For primary source*, Journal of the Korean Society of Oceanography, 22(3), 135–149. DOI: <https://doi.org/10.7850/jkso.2017.22.3.135>  
Sunitha T.G, Monisha V, Sivanessan. S, Vasanthy. M, Omine. K, Sivasankar. V, A. Darchen, (2021). *Micro-plastic pollution along the Bay of Bengal coastal stretch of Tamil Nadu, South India*, Science of the Total Environment, 756. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144073>  
Roychand. R and Pramanik. B.K, (2020). *Identification of Micro-plastics in Australian road dust*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103647>  
Uheida. A, Mejia. H.G, Rehim M.H, Hamd. W, (2021). *Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system*, Journal of Hazardous Materials, 406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124299>  
Joana. C.P, Joao. P.C, Armando. C.D, Teresa. R.S, (2019). *Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical*, Trends in Analytical Chemistry, 110, 150–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>  
Jessica. C, Patricia. T.B, Roman. L, Andriy. L, Roberto. D.O, Barbara. R.R, Alke. P.F, (2022). *The micro-submicron and nanoplastic hunt: A review of detection methods for*



- plastic particles*, Chemosphere, 293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133514>
- Riaz, A, Ansley, K.H, Samuel, A.K, Jianzhou, H, Dengjun, W, (2022). *Critical review of microplastics removal from the environment*, Chemosphere, 293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133557>
- Vermaire, J.C, Pomeroy, C, Herczegh, S.M, Haggart, O, Murphy, M, (2017). *Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canadian and its tributaries*, Canadian Science Publishing, 2, 301–314. DOI :<https://doi.org/10.1139/facets-2016-0070>
- Rachid, D, Johnny, G, Vincent, R, Mohammed, S, Nicolas, R, (2015). *Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris*, Environmental Chemistry, 2015, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Jean-Pierre, W.D, Galbraith, M, Dangerfield, N, Ross, P.S, (2014). *Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean*, Marine Pollution Bulletin, 79, 94–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>
- Lenz, R and Labrenz, M, (2018). *Small microplastic sampling in water: Development of an encapsulated filtration device*, Water, 10(8), 1055. <https://doi.org/10.3390/w10081055>
- Michielssen M.R, Michielssen E.R, Ni, J, Duhaime M., (2016). *Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed*. Environmental Science: Water Research & Technology. Water Res. Technol. 2, 1064–1073. <https://doi.org/10.1039/c6ew00207b>.
- Dubaish, F and Liebezeit, G, (2013). *Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea*, Water Air and Soil Pollution, 224, 1352. DOI: [10.1007/s11270-012-1352-9](https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9)
- Naidoo, T, Goordiyal, K, Glassom, D, (2017). *Are nitric acid(HNO3) digestions efficient in isolating microplastics from Juvenile fish?*, Water, Air, & Soil Pollution, 470. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3654-4>
- Karami, A, Golieskardi, A, Choo, C, Romano, N, Ho, Y, Salamatinia, B, (2017). *A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish*, Science of Total Environment, 578, p.485–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>
- Alexandre, D, Anne-Laure, C, Laura, F, Ludovic, H, Charlotte, H, Emmanuel, R, Gilles, R, Christophe, L, Philippe, S, Arnaud, H, Guillaume, D, Ika, P.P, (2016). *Microplastics in seafood benchmark protocol for their extraction and characterization*, Environmental Pollution, 215, 223–233. DOI: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00335/44582/>
- Marie-Theres, N, Jens H.D, Dominique, R, Elke, F, (2014). *A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments*, Environmental Pollution, 184, 161–169. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- Maes, T, Jessop, R, Wellner, N, Haupt, K, Mayes, A.G, (2017). *A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red*, Scientific Reports, 7(1), 1–10. DOI: [10.1038/srep44501](https://doi.org/10.1038/srep44501)
- Kang, P, Ji, B, Zhao, Y, Wei, T, (2020). *How can we trace microplastics in wastewater treatment plants: A review of the current knowledge on their analysis approaches*, Science of the Total Environment, 745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140943>
- Courtene-Jones, W, Quinn, B, Murphy, F, Gary, S.F, Narayanswamy, B.E, (2017). *Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics*, Analytical Methods, 9, 1437–1445. DOI: [10.1039/c6ay02343f](https://doi.org/10.1039/c6ay02343f)
- Terese M.K, A, Dick, V, Bethanie, C.A, Freek, A, Martin, V.V, Martin, H, Heather, A.L, (2017). *Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation*, Marine Pollution Bulletin, 122, 470–408. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.081>
- Ellika, M.C, Marie, N, Esther, A.G, Peter S.R, (2017). *A novel density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments*, Analytical Methods, 9(9), 1419–1428. DOI:[10.1039/C6AY02733D](https://doi.org/10.1039/C6AY02733D)
- Wang, C, Sun, R, Huang, R, Wang, H, (2016). *Superior fenton-like degradation of tetracycline by iron loaded graphitic carbon derived from microplastics: Synthesis catalytic performance, and mechanism*, Separation and Purification Technology, 270, 118773. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118773>
- Lim HG, Namkung KC, Yoon JY, (2004). *Theoretical understanding of fenton chemistry*, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 16(1), 9–14.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) U.S. Department of Commerce, 2017, Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments.
- Fischer, M and Scholz-Böttcher, B.M, (2017). *Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry*, Environment Science. Technology, 51(9), 5052–5060.
- Nasa, J.L, Biale, G, Fabbri, D, Modugno, F, (2020). *A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermonalytical techniques for the quali-quantitative determination of microplastics*, Journal of Analytical and

- Applied Pyrolysis, 149, 104841. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104841>
- Adithya, S, Deepa, K, Ashish, K, Sivaraman, P, (2022). *Extraction and detection methods of microplastics in food and marine system: A critical review*, Chemosphere, 286, 131653. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131653>
- Mallow, O, Spcek, S, Schwarzbock, T, Fellner, J, (2020). *A new thermoanalytical method for the quantification of microplastics in industrial wastewater*, Environmental Pollution, 259, 113862. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113862>
- Song YK, Hong SH, Eo SE, Shim WJ, (2021). *A comparison of spectroscopic analysis methods for microplastics: Manual, semi-automated, and automated Fourier transform infrared and Raman techniques*, Marine Pollution Bulletin, 173, 113101. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113101>
- Jung SY, Cho SH, Kim KH, Kwon EH, (2021). *Progress in quantitative analysis of microplastics in the environment: A review*, Chemical Engineering Journal, 422, 130154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130154>
- Shim WJ, Hong SH, Eo SE, (2017). *Identification methods in microplastic analysis: a review*, Analytical Methods, 9, 1384–1391. DOI: [10.1039/c6ay02558g](https://doi.org/10.1039/c6ay02558g)