해수에 잔류하는 미세플라스틱의 정성정량 분석법 확립

채두현¹ · 김인성¹ · 송영경^{2,3} · 김성우⁴ · 김승규^{5,*}

¹인천대학교 생명과학과

²한국해양과학기술원

³한국연합과학기술대학원대학교

⁴인천발전연구원

⁵인천대학교 해양학과

Development of Analytical Method for Microplastics in Seawater

DOO-HYUN CHAE¹, IN-SUNG KIM¹, YOUNG KYOUNG SONG^{2,3}, SUNGWOON KIM⁴ AND SEUNG-KYU KIM^{5,*}

¹Department of Life Sciences, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon 406-772, Korea

²Oil and POPs Research Group, Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST),
41 Jangmok-1gil, Jangmok-myeon, Geoje 656-834, Korea

³University of Science and Technology, Marine Environmental Chemistry and Biology, Korea

⁴Incheon Development Institute, 98 Simgok-ro, Seo-gu, Incheon, Korea

⁵Department of Marine Science, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon 406-772, Korea

미세플라스틱의 분포, 거동, 생태계 영향 등은 해양생태계 보전을 위한 중요한 연구관심사가 되고 있다. 그러나 국내외적으로 통일된 조사 및 정성·정량 분석법이 제시되어 있지 않아 자료들의 비교에 한계가 있다. 본 연구는 해수에 잔류하는 미세플라스틱에 대한 국내외 조사방법들을 고찰하고, 불확실성을 증가시킬 수 있는 과정들에 대해 재현성여부를 평가하여 적용가능한 조사 및 정성·정량 분석법을 확립하였다. 또, 확립된 방법을 적용해 인천경기연안 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 분포특성에 대한 사전조사 결과를 제시하였다. 해수는 표면해수층(surface microlayer; SML)과 해수층(subsurface water; SSW)로 나누어 SML층은 2 mm mesh screen를 이용해서 채취하였고 SSW층은 동물플랑크톤채집용 trawl net(mesh size=330 µm)과 식물플랑크톤채집용 hand net(mesh size=20 µm)을 이용해서 채취하였다. 채취된 양에 기초해 계산된 SML층은 대략 100 µm로써 SML층을 잘 반영하는 것으로 판단된다. 미세플라스틱의 우점적인 크기는 <300 µm으로 관측되어 SSW층에 대한 채취는 trawl-net보다는 hand-net이 더 적절한 것으로 판단된다. 적외선 분광분석(IR)을 통해 플라스틱 여부와 polymer성분을 결정하였는데, SML에 대해서는 IR분석결과에 기초해 계수한 농도와 육안계수법에 기초한 농도가 잘 일치하였으나 SSW에 대해서는 그렇지 못해서 기존 연구들의 육안계수에 의한 결과 값들이 불확실할 수 있음이 관측되었다. 본 연구에서 확립된 방법을 적용해서 사전조사한 결과 인천경기연안 지역 해수 중 잔류하는 미세플라스틱 농도는 낙동강 하구연안에서 관측된 값과 유사한 범위에 있었다. 본 연구에서 확립된 분석방법은 미세플라스틱에 대한 향후 연구를 위해 중요한 기초자료로 활용되리라 사료된다.

Despite of emerging and increasing concerns to microplastics, no standard methodology has not been proposed for determination of microplastics. This study aims to develop the analysis method for microplastics in seawater by overviewing methodologies proposed by previous studies and by assessing some processes in those methodologies which possibly cause uncertainties in microplastic determination. Furthermore, we present preliminary results of distribution characteristics of microplastics in seawater of Incheon/Kyeonggi coastal region which is based on our new methodology. Microplastics in surface microlayer (SML) and subsurface water (SSW) were collected using mesh screen and planktonic nets (trawl net with 330 µm mesh size and hand net with 20 µm mesh size), respectively. Microplastics with <300 µm was predominant, indicating hand net as the better collection tool for SSW. As for SML, FT-IR based microplastic concentration was well matched with naked-eye based

concentration which has been used in most of previous studies. However, a poor relationship was observed for SSW, indicating that concentration data of previous SSW studies should be corrected. Incheon/Kyeonggi bay seawater contained the similar concentration range with those in coastal region of the Nakdong River. Our methodology can be used as a basic tool for further microplastic studies.

Key words: microplastics, surface microlayer (SML), subsurface water (SSW) FT-IR, size distribution, coastal seawater

서 론

전 세계적으로 연간 약 640여만 톤의 쓰레기들이 해양으로 유입되는데, 이 중 플라스틱이 차지하는 비율은 60-80%에 이른다(Derraik, 2002). 이런 플라스틱들이 물리적인 파쇄, 광(화학)분해, 생물분해 등 풍화 과정을 거쳐 미세하게 변화하거나(Moore, 2008) 생산과정에서 인위적으로 미세하게 제작되어 크기가 5 mm 이하가 된 플라스틱들을 통칭하여 ‘미세플라스틱(microplastics)’ 이라 한다(심 등, 2012).

플라스틱이 생산될 때 합성과정에서 플라스틱의 물리적, 화학적 성질을 보다 유용하게하기 위해 충전제, 안료, 가소제, 안정제, 난연제 등의 화학 물질이 첨가된다(Murphy, 2001). 최근 연구에 따르면 각종 어구가 부력을 갖도록 하기 위해 사용되는 expanded polystyrene(EPS) 재질의 스티로폼은 브롬계 난연제로서 HBCDD(hexabromocyclododecane)을 중량대비 0.8~4%까지 함유하고 있는 것으로 알려져 있으며(Murphy, 2001), 이밖에도 우리가 사용하는 다양한 플라스틱 제품들은 polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), tetrabromobisphenol A (TBBPA), brominated polystyrene(BrPS), Bisphenol-A, phthalates 등을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Alee et al., 2003). 이렇게 플라스틱 제조과정 중에 고함량으로 첨가된 유해화학물질들은 플라스틱이 풍화하는 동안 분자구조가 깨져 주변 환경으로 유출되므로 해당 유해화학물질의 오염원으로 기여할 수 있다.

한편, 플라스틱은 그 분자구성이 공극이 존재하는 가교형태의 구조를 띄고 있어 주변 환경에 잔류하고 있는 유기화학물질(Teuten et al., 2007)과 중금속을 포함한 무기화학물질(Piorek, 2004) 등 다양한 오염물질을 흡착하는 것으로 알려져 있다. 예컨대, polypropylene(PP) 재질의 2~3 mm크기의 플라스틱 펠릿은 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants; POPs)에 대해 해수에 잔류하는 농도보다 10⁶배 이상 높게 흡착하는 것이 관측되기도 했다(Mato et al., 2001). 그런 이유로 미세플라스틱(주로 2~5 mm 크기의 pellets)은 연안해양환경에 잔류하는 유해오염물질의 오염도를 조사하기 위한 mussel watch program의 조사대상 매체인 이 매패류나 퇴적물을 대체하여 조사되기도 한다. 한편, 미세플라스틱에 의한 오염물질의 흡착정도는 미세플라스틱을 구성하는 polymer 종류(즉, 구성재질(source ingredient))과 풍화정도에 의존한다. 예컨대, 대부분의 POPs에 대하여 PP는 polyethylene(PE) 보다, 그리고 풍화된 미세플라스틱(weathered microplastics)은 깨끗한 미세플라스틱(fresh microplastics) 보다 각각 30배와 10배의 흡착력을 갖는 것으로 조사되기도 하였다(홍 등, 2012).

해수 중에 잔류하는 미세플라스틱은 풍화정도에 따라 다양한 크기 군으로 존재하는데 대략 <500 μm 의 크기 군을 nanoplastics,

500 μm ~5 mm의 크기 군을 microplastics, >5 mm의 크기 군을 mesoplastic이라 구분하기도 한다(Hidalgo-Ruz et al., 2012). 해양 환경에 서식하는 식물플랑크톤(phytoplankton)은 20~200 μm 의 크기 군을 가지며, 동물플랑크톤(zooplankton)은 수십 μm 에서 수 mm의 크기 군을 갖는 것으로 알려져 있다(KHOA). 따라서, 식물플랑크톤 크기 군에 속하는 미세플라스틱은 동물플랑크톤에 의해, 그리고 동물플랑크톤 크기 군에 속하는 미세플라스틱은 1차 소비자인 소형어류들에 의해 먹이로 오인되어 섭취될 수 있다(Enger, 2012). 섭취된 미세플라스틱들은 그 자체가 세포막을 투과해서 나노물질에 의한 세포독성을 갖기도 하며(Martins & Sobral, 2011), 흡착하거나 첨가된 유해화학물질의 생물전이의 매개체로 작용할 수 있다(Engler, 2012). 미세플라스틱의 섭취에 의한 해양생태계 내 먹이사슬을 통한 오염물질의 생물농축 기여도는 대략 30% 정도인 것으로 알려져 있다(Engler, 2012).

미세플라스틱을 구성하는 재질은 polyethylene(PE), polypropylene(PP), polystyrene(PS), polyvinylchloride(PVC), polyvinylalcohol(PVA) 등 다양하다. 이러한 구성 재질에 따라 미세플라스틱의 밀도가 결정되는데 대략 0.91~1.38 g/cm³ 갖는다(Hidalgo-Ruz et al., 2012). 해수 중에 잔류하는 미세플라스틱은 해수보다 밀도가 작은 경우에는 해수표면(surface microlayer; SML)에, 해수 밀도보다 큰 경우에는 다양한 해수 층(subsurface water; SSW)에 잔류한다(KHOA). 부유성 미세플라스틱들은 해류, 조류, 바람에 의해 오염원지역을 벗어나 타 해역과 대양으로 장거리 이동하여 심지어 남태평양 및 극지방에서까지 관측되기도 한다(Andrady, 2011).

전술한 이유들 때문에, UNEP/IOC을 통해 UN차원에서 해양쓰레기에 대한 모니터링 가이드라인이 작성되었고, NMDMP(National maritime debris monitoring program), FAO(Food and Agriculture Organization), NOWPAP(Northwest Pacific Action Plan) 등이 해양쓰레기에 대한 자료를 수집 및 분석하는 등 해양환경 내 미세플라스틱 문제는 해양생태계 및 해양환경보전을 위한 주요 이슈가 되고 있다(정, 2009).

우리나라 연안으로 유입되는 해양쓰레기는 매년 14만 톤 정도이며 2007년 이후 해상·해안 공원의 해양 쓰레기 수거량으로 파악 할 때 전년대비 평균 200% 정도 증가하는 것으로 알려져 있다(KNPS). 이들 해양쓰레기는 수산·어로행위, 연안레크레이션 활동, 육상기인, 항해선박 기인 등 다양한 기원을 갖는다(심 등, 2012). 또, 3면이 바다로 둘러싸인 우리나라 연안환경은 해류의 방향을 고려할 때 국내에서 발생한 해양쓰레기 뿐만 아니라 동남아시아, 중국 등 인접국가에서 발생하여 이동한 해양쓰레기에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 이들 해양쓰레기는 궁극적으로 풍화과정을 거쳐 미세플라스틱으로 변화한다. 따라서, 우리나라 연안 해양환경에 잔류하는 미세플라스틱과 그것에 의해 매개되는 오염물질의 거

동, 노출, 생태계 영향 등은 향후 해양환경의 건강성을 평가하는데 반드시 포함되어야 할 중요한 연구조사 항목이 될 것으로 판단된다. 그러나, 국내 해양환경에서의 미세플라스틱에 대한 연구는 남해안 일부 지역 등으로 매우 제한적으로 진행되어왔다(심 등, 2012). 또, 현재까지의 국내외 미세플라스틱 연구들은 시료채취부터 정성·정량분석까지 질관리(QA/QC)가 확립된 통일된 표준분석절차를 갖고 있지 않아 자료를 직접적으로 비교하는데 어려움이 있다. 전술하였듯이, 오염물질의 첨가량이나 흡착정도, 잔류하는 해수층, 해양생물 먹이망으로 유입되는 경로 등은 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 구성 재질과 크기에 의존한다. 따라서 해수에 잔류하는 미세플라스틱에 대한 조사 및 분석 방법을 확립하는 것은 향후 미세플라스틱 관련 연구를 수행하는데 필수불가결하다.

이에 본 연구는 1) 해수 중에 잔류하는 미세플라스틱에 대한 국내외 조사 및 정성정량 분석법들을 고찰하고, 2) 정성·정량단계에 필수적인 단계들에서의 분석 재현성 및 자료보정에 대한 자료 질관리(QA/QC)를 진행하여 진전된 방법론을 제시하며, 3) 확립된 방법론에 기초하여 현장 해수시료를 조사·분석하여 그 선행연구결과를 제시하고자 한다.

연구방법

국내외 분석방법 비교

전술하였듯이, 미세플라스틱의 구성 재질과 크기에 따라서 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 거동 및 분포, 생태계 먹이망으로의 유입, 잔류 해수 층, 오염물질 함유량 등이 결정된다. 따라서 해수에 잔류하는 미세플라스틱에 대한 조사 및 분석 방법은 순차적으로 해수 층별 채취조사 과정, 전처리 및 크기분류 과정, 구성 성분 분석과정 등으로 구성된다.

시료채취 방법: 해수에서의 미세플라스틱은 밀도에 따라 해수 표면에 부유하거나 해수 층 내에 부유하여 잔류한다. 따라서, 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 채취 및 조사는 SML과 SSW로 나누어 진행된다. 해수표층은 물의 표면장력에 의해 오염물질과 미세플라스틱이 농축되는 층으로써 해수표면으로부터의 두께에 따라 <1 μm 인 층을 surface nanolayer, <10 μm 층을 surface microlayer, <1000 μm 층을 surface millilayer라고 분류하기도 한다(Wurl, 2004). 채집하는 층의 두께에 따라 채집하는 도구가 달라지지만 기본 개념은 표면해수의 표면장력을 이용하는 것으로 <40 μm 인 층은 membrane filter를 해수표면에 접촉시켜 흡수된 해수를 채집하고, <100 μm 인 층은 유리판을 해수 속에 넣었다 빼면서 유리판에 표면장력에 의해 흡착된 표면해수를 채집하며, 그 보다 더 두꺼운 <400 μm 표면 해수 층은 표면장력에 의해 mesh screen에 흡착된 해수를 포집한다(Cunliffen *et al.*, 2013). 최근에 송영경 등(2012)은 낙동강의 영향을 받는 남해안의 표면해수층(SML)에서의 미세플라스틱을 포집하기 위해 2 mm mesh screen을 이용하였다.

해수표면 아래의 SSW에 잔류하는 미세플라스틱은 현장에서 다량의 해수(>100 m^3)를 여과시켜 채취한다(Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). 대부분의 국내외 SSW에 대한 조사는 선박을 이용해 동물플랑크톤 채집용 trawl net(mesh size=330 μm)를 해수표면 아래에서 수평으로 끌어 여과시켜 채집하는 방식을 취한다. 이와 별도로, 동물플랑크톤 채집용 trawl net를 통과하는 <300 μm 의 미세

플라스틱 포집을 위해 식물플랑크톤 채집용 hand net(mesh size=20 μm)가 이용되는데 trawl net와 달리 hand net을 이용한 채집은 중층 해수 층을 수직적으로 여과시키는 방식을 취한다. 국내에서의 SSW에 대한 조사를 위해 강정훈 등(2012)은 trawl net와 hand net 모두를 이용하였다. 포집된 해수시료는 다시 실험실에서 전처리를 거쳐 각 크기별로 분류된다.

전처리 및 크기 군별 정성·정량분석: 미세플라스틱의 정성 및 정량, 크기별 분류는 통상적으로 해수를 여과해서 걸러진 입자를 32배율 이상의 실체현미경을 통해 육안으로 확인하는 방법을 통해 이뤄진다(Andrady, 2011; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Cunliffen *et al.*, 2013). 그런데, 해수 중에는 식물 및 동물플랑크톤, 부유점토 등 미세플라스틱과 유사한 크기분포를 갖는 다양한 부유성 입자들이 존재하여 미세플라스틱의 정성정량에 대한 불확실성을 증가시킨다. 특히, 대량으로 번식하는 플랑크톤은 해수 여과시에 미세플라스틱과 엉켜 정성·정량을 방해하는 주요인자가 된다. 따라서, 채집된 해수시료를 각 크기별로 분류하기 전에 해수 중에 잔류하는 유기물을 분해하여 제거해야만 한다.

다량의 유기물의 분해과정으로써 30% H_2O_2 와 0.05 M iron sulfide의 혼합용액(Yonkos *et al.*, 2013), 혹은 30% H_2O_2 용액(강 등, 2012) 등이 처리법들이 제시되고 있다.

유기물을 분해한 후, 해수시료는 각각 >5 mm, 1~5 mm, <1 mm로 분류되며 <1 mm의 미세플라스틱은 다시 동물플랑크톤 영역인 330 μm ~1 μm , 식물플랑크톤 영역인 20 μm ~330 μm 와 <20 μm 로 분류된다. 각 크기분류는 해당 크기의 미세플라스틱을 걸러낼 수 있는 mesh size를 갖는 체(sieve)와 여과지를 이용한다(Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). 미세플라스틱의 농도는 각 크기 군에 해당되는 미세플라스틱이 계수된 후 단위면적 당 혹은 단위체적당 미세플라스틱 수(즉, items/ m^2 혹은 items/ m^3)으로 표현된다.

구성 재질 정성분석: 미세플라스틱은 형태에 따라 fabric, fragment, pellet, sheet 등으로 구분되며(Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012), 구성 재질에 따라 polypropylene(PP), EPS, polyethylene(PE), polyvinylchloride(PVC), polyvinylalcohol(PVA), polyvinylsulfate(PVS) 등으로 분류된다. 형태에 대한 분류는 현미경을 통해 육안으로 분류되는 반면 구성 재질에 대한 정성분석의 대부분은 적외선분광광도계인 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)을 통해 수행된다(강 등, 2012; 송 등, 2012; 홍 등, 2012; Andrady, 2011; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). 각 고분자들은 IR 스펙트럼이 다르기 때문에 FT-IR 분석결과를 통해 분류된 구성 재질로부터 서로 다른 오염원(예컨대, 어구, 염료, 기타 플라스틱 등) 추적이 가능할 수 있다. 한편, 전술한 바와 같이 기존연구의 대부분은 현미경을 통한 육안 분석을 통해 미세플라스틱의 크기별 분류 및 정성분석을 하고 있다. 이 방법은 해수 중에 존재하는 다양한 부유물질들로 인해 불확실성이 크게 증가하는 바, 적외선분광광도계를 이용한 구성재질의 정성분석을 통해 불확실성을 크게 줄일 필요가 있다.

본 연구의 조사 및 정성·정량 분석 절차

전술한 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 국내외 정성·정량 분석법을 고찰하고, 인천 경기만 해수시료를 대상으로 방법론 확립을 위한 사전 연구를 진행 하였다. 그 결과로써 SML과 SSW 층에 잔류하는 미세플라스틱의 조사·채취 방법, 전처리 및 크기 군별 정

Fig. 1. Analysis procedure to determine microplastics in seawater.

량방법, 구성성분에 대한 정성분석 등을 확정하였다(Fig. 1). 한편, 본 연구를 통해 확립된 조사 및 정성·정량 분석절차에 따라 일부 인천 경기만의 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 분포특성을 분석하여 사전연구 결과로써 제시하였다.

시료채취 방법: 해수에 잔류하는 미세플라스틱의 정성·정량적 조사 및 분석법 확립을 위해 2013년 8월에 한강 하구와 시화호, 경기 연안의 섬을 포함하는 경기만 일대 지역의 12개 지점들에서 해수시료를 채취하였다. 각 지점들에서 SML과 SSW를 채취하였다.

SML 시료는 철제재질의 2 mm mesh screen를 수표면에 접촉시켜 표면장력에 의해 갇힌 미세플라스틱을 채빨리 사각 트레이에 옮겨 담는 방법으로 진행하였다. mesh screen에 의해 1회 채집되는 SML층은 대략 0.025 L정도인데 미세플라스틱의 정성·정량을 위해 각 지점 당 120회를 반복 채취 하여 총 2~3 L정도의 시료를 확보하였다. 채취한 시료는 1 L polypropylene(PP) 병에 담아 보관하였으며 실험실로 옮긴 이후 -20 °C 이하에서 냉동 보관하였다.

SSW 시료는 매 조사정점에서 trawl net(mesh size=330 µm; 네트입경=60 cm) 입구를 수표면 수십 cm 아래에 유지시킨 채 선박을 2 knot(~1 m/s) 속도로 15분간 선회하면서 채취하였다. Trawl net으로 채집된 전체 SSW 양은 기계식 유량계(Hydro-Bios, 독일)를 네트입구에 장착해 시료채취 전후의 회전수를 읽어 기록한 후 유량계산식을 이용해서 계산하였다. 정점당 대략 100 m³의 SSW가 네트를 통해 여과된 것으로 계산되었다. 최종적으로 네트 외부에서 상단부부터 반복적으로 해수로 씻어낸 후 네트 말미에 장착된 채집통에 채집된 해수시료(~1 L)를 1 L PP병에 담아 보관하였으며 실험실로 옮긴 이후 전처리 전까지 -20 °C 이하에서 냉동 보관하였다.

한편, 각 정점에서 trawl net를 이용한 채취 외에도 추가적인 시료채취가 hand net를 이용해 수행되었다. 선박이 선회하는 동안 표층 수-수십 cm아래의 SSW 100 L를 채취하여 hand net(mesh

size=20 µm; 네트입경=30 cm)를 통과해 여과하였다. trawl net를 이용한 시료채취에서처럼 네트의 상단부부터 반복적으로 해수로 씻어낸 후 네트 말미에 장착된 채집통에 채집된 해수시료(~1 L)를 1 L PP병에 담아 보관하였으며 실험실로 옮긴 이후 전처리 전까지 -20 °C 이하에서 냉동 보관하였다.

전처리 및 크기 군별 정량: SML시료는 플랑크톤을 포함한 부유성 물질이 매우 적어 이들을 제거하기 위한 전처리과정이 필요하지 않았다. 반면, 시료채취 기간 동안 diatom류를 포함한 플랑크톤의 대량번식이 발생하여 부유성 유기물질이 SSW에는 다량으로 존재하는 것이 확인되었다. 따라서, SSW시료에 30% H₂O₂를 7:3(v/v)으로 섞은 후 3주간 차광 상태로 상온에 방치하여 유기물을 분해하였다.

SML과 유기물 처리된 SSW는 각각 5 mm, 4 mm, 2.8 mm, 2 mm, 1 mm, 500 µm, 300 µm mesh size를 갖는 체를 연속적으로 통과시켰고, 300 µm 체를 통과된 여과액은 최종적으로 GF/F 여과지(Whatman, 0.7 µm)를 이용하여 여과하였다. 각 크기군의 체에 걸린 미세플라스틱을 petri dish에 잘 깔아 담은 후, >1 mm 인 미세플라스틱에 대해서는 육안으로 EPS와 그 외 재질(non-EPS)를 분류하였고 동시에 각 크기 군별 미세플라스틱 숫자를 계수하였다. <1 mm의 미세플라스틱(500 µm~1 mm, 300 µm~500 µm, 20 µm~300 µm)은 32배율의 현미경(Carl zeiss, Stemi DV/4)을 이용해 플라스틱 유무를 확인한 후 그 잔류숫자를 계수하였다. >300 µm의 미세플라스틱의 정량은 육안으로 미세플라스틱이라고 확인된 것들에 대해 전량 계수하였으며, GF/F 여과지에 잔류하는 <300 µm 인 미세플라스틱에 대한 정성·정량은 시간과 비용 등을 고려하여 GF/F 여과지를 4등분한 후 4개 사면 중 무작위로 한 개의 사면을 선택해 미세플라스틱을 계수한 후 전체면적에 잔류하는 양으로 환산하였다. 이때, 사용된 현미경 배율의 한계 때문에 <50 µm에 대해서는 플라스틱 여부의 판정 및 계수를 하지 않았다.

SML 시료분석결과 측정된 각 크기 군별 미세플라스틱의 농도는 통상적으로 채집된 시료부피(L)에서 계수된 숫자(즉, items/L 혹은 items/m³)로 표현된다. 반면, 해수표면층(SML)에 잔류하는 미세플라스틱은 SML층의 두께와 관계없이 표면층에 잔류하기 때문에 채집되는 물의 양과 관계없이 채집도구에 의해 채집되는 표면적이 중요할 수 있다. 이런 이유로 몇몇 연구들은 SML에 잔류하는 미세플라스틱의 농도를 표면적당 잔류숫자로 보고하고 있다(Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). 따라서, 본 연구에서는 국내의 자료와의 상호비교를 위해 채집된 SML 부피를 채집된 표면적으로 환산하여 표면적당 숫자(즉, items/m²)로도 농도 값을 제시하였다. 이와 관련된 자세한 환산방식은 뒤에 소개하였다.

미세플라스틱 구성성분의 정성분석: 미세플라스틱의 구성성분에 대한 정성분석은 적외선분광광도계인 FT-IR(Bruker Vertex 80v

& Hyperion 2000)을 이용하여 수행되었다. >300 μm 시료에 대해서는 육안으로 관측 가능한 EPS를 제외한 나머지 미세플라스틱에 대한 분석을 진행하였고 <300 μm 시료는 플라스틱으로 보이는 모든 입자에 대해서 분석하였다. FT-IR 분석에서 사용된 ATR 방식은 시료에 직접 IR을 조사하여 시료에 흡수되지 않은 파장의 빛을 측정하는 원리로 KBr pellet을 만들기 힘든 시료들에 적합하다. 본 연구에서는 분석대상 시료의 크기에 따라 수동주입 방식(Bruker Vertex 80v)과 적외선현미경 장착된 자동분석 방식(Hyperion 2000)으로 나누어 분석하였다. 두 분석 방식 모두 시료에 직접 IR을 조사하여 시료의 흡광도를 측정하는 원리는 같지만 수동주입 방식은 시료크기가 커서 분석자에 의해 수동으로 시료를 주입하는 것이 가능하다. 반면, 자동분석 방식은 장착된 적외선현미경을 통해 여과지상의 특정구역내 분석대상 물질을 특정하

Fig. 2. FT-IR spectrums of sample (solid line) and reference (dotted line) (arrow indicates the peaks at wave numbers to specify bond-type: (a) EPS, (b) PE, (c) PP, (d) PVC, (e) PVA, (f) PVS, (g) PET, (h) dyes (no reference).

면 분석모듈이 대상물질로 이동해서 자동으로 분석하기 때문에 여과지상의 수집 μm 의 작은 크기의 시료들을 따로 분리하지 않고 측정가능하다. 그 외에도 자동분석 방식은 수동주입 방식에 비해 높은 감도와 미세한 IR 조사 구역을 설정할 수 있어서 특히 주변에 방해물질이 많거나 미세한 크기의 시료들에 대해 선택적으로 시료를 측정할 수 있는 장점이 있다.

이러한 FT-IR 분석기기의 분석모듈의 장단점에 기초해 본 연구에서는 $>300 \mu\text{m}$ 미세플라스틱은 수동주입 방식을 통해서, 그리고 $<300 \mu\text{m}$ 미세플라스틱은 자동분석 방식을 통해서 분석하였다. 각 시료의 IR 스펙트럼은 기기에서 제공하는 library검색을 통해 해당 시료가 어떤 구성성분인지를 판별하였다. Library상에서 hit quality >400 인 것에 대해서만 정성적으로 해당 구성성분을 확정하였다. Hit quality는 시료와 기준물질(reference)의 유사도를 의미하는 것으로서 IR분석 시 물질에 대한 정성확인에 대하여 최대 일치도를 1000으로 정의하며 100% 일치와 같은 의미로 해석할 수 있다. 즉, hit quality >400 이라는 것은 시료와 reference와의 일치도가 40%이상을 의미한다. 이 수치는 방해물질을 제외한 작용기들이 일치하는 의미로 받아들여진다. 스펙트럼상의 피크의 강도가 너무 작아 구분하기 힘든 경우와 과다한 방해물질로 인하여 피크가 판단 할 수 없을 경우 플라스틱에서 제외하였다.

정성분석에 사용된 미세플라스틱의 각 구성성분에 대한 기준 적외선분광 스펙트럼과 시료에서 측정된 적외선분광 스펙트럼을 비교하여 Fig. 2 및 Table 1 에 제시하였다. 본 연구에서 결정된 구성성

분은 EPS, PP, PE, PVC, PVA, PVS, polyethyleneterephthalate(PET), 기타 선박용 페인트로 추정되는 염료(dye) 등이다. 염료의 경우 보유한 FT-IR library상에 reference가 제시되어 있지 않기 때문에 대안으로 육안으로 염료조각이라고 확인된 시료들의 스펙트럼들을 reference로 이용하였다.

시료분석시, 매 시료 분석 전에 FT-IR 기기시료 주입부를 메탄올(purification $> 99.8\%$)로 세척하였다. 스펙트럼 상에서 나타나는 $3000\sim3500 \text{ cm}^{-1}$ 의 완만한 피크는 세척용매 및 대기 중 물에 의한 방해로 판단하여 피크의 강도가 작을 경우 정성분석에서 제외하였다.

FT-IR 분석에 기초한 크기 군별 정량: 전술한 바와 같이 SML과 SSW 시료에 잔류하는 $>300 \mu\text{m}$ 인 미세플라스틱은 수동주입 방식을 이용해서 그리고 $<300 \mu\text{m}$ 미세플라스틱은 자동분석 방식을 이용해 분석하였다.

$<300 \mu\text{m}$ 미세플라스틱의 정성·정량은 경우 분석에 소요되는 시간과 비용이 과다하게 발생함을 고려할 때, 여과지상의 모든 입자를 대상으로 분석하는 것은 현실적으로 불가능하다. 따라서, 본 연구에서는 각 여과지를 중심에서 외곽으로 동일한 간격의 3개의 동심원을 그린 후 중심부, 외곽부, 중간부에서 각각 무작위로 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 의 구역을 설정한 후 해당 구역 내에 존재하는 입자들에 대해 적외선분광분석을 수행하여 미세플라스틱의 여부와 그것의 구성성분을 판정하였다. 해당 구역에서 분석된 미세플라스틱의 양은 다시 여과지 전체면적에 잔류하는 양으로 환산되었다(Fig. 3). 이렇게 IR분석을 통해 정성적으로 미세플라스틱이라고 확인된 결과 값에 기초하여 각 크기 군별 미세플라스틱의 농도를 재산출하였으며 그 결과를 기존의 국내외 연구들에서 제시된 육안분석방법을 이용해 결정된 결과와 비교하였다.

분석단계별 자료의 질관리(QA/QC):

SML 시료채취 총 표면적 보정: 해수시료들 중에서 SML 시료는 기상학에 따른 해수표면의 상태, 시료채취 시에 발생하는 선박의 흔들림, 시료채취자의 숙련도 등에 의해 채취되는 양이 달라질 수 있다. 이 경우, 농도를 단위부피당 개수(즉, items/ m^3)로 표현할 때는 시료채취 중에 발생하는 시료의 손실이 농도 값에 반영되기 때문에 문제가 없다. 그러나 표면적당 개수(즉, items/ m^2)로 표현할 때는 동일한 크기의 mesh screen을 이용해 같은 횟수(즉, 각 정점당 120회)를 반복해서 채집했다하더라도 채취도중 발생한 시료손실에 의해 채취된 면적을 제대로 반영하지 못하는 한계가 있

Table 1. Common types of bond absorbance

Polymer	Wave number(cm^{-1})	Vibration mode
EPS	3050-3100	=C-H stretch
	2800, 2900	C-H stretch
	1750-2000	mono subst.
	1500-1600	aromatic C=C stretch
PE	2750, 2900	C-H stretch
	1470	C-H ₂ bend
PP	2700-2950	C-H stretch
	1460, 1375	C-H ₃ bend
PVC	2800, 2900	C-H stretch
	1460	C-H ₂ bend
	600(n/d)	C-Cl stretch
PVA	3000-3500	O-H stretch
	2700, 2900	C-H stretch
	1470, 1360	C-H ₃ bend
	1200	C-O stretch
PVS	2700, 2900	C-H stretch
	1460	C-H ₂ bend
	1210, 1350	S=O stretch
	1200	C-O stretch
PET	3100	=C-H stretch
	2900	C-H stretch
	1750	C=O stretch
	1610	C=C stretch
	1470	C-H ₂ bend
	1300	C-O stretch
Dye	No reference

Fig. 3. Assignment of $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ zone for FT-IR analysis of $<300 \mu\text{m}$ microplastics: (a) blueprint (b) application.

다. 따라서, 채취 시 발생하는 시료손실을 보정하기 위하여 진동과 기상변화가 없어 시료손실이 없는 실험실 조건에서 동일한 방법으로 해수의 SML층을 채취하였으며 실험실조건에서 측정된 양을 기준으로 현장에서 채취시 발생하는 시료 손실량을 보정하였다.

각각 10L의 현장 해수 10개를 채취하여 실험실로 옮긴 후, 현장시료 채취시와 동일한 mesh screen를 이용해서 각 시료에 대해 10회 반복 채취하여 SML 부피를 결정하였고 이 양을 다시 120회 채취된 부피로 환산하였다. 따라서, 현장에서 채취한 SML 시료량에 해당하는 표면적은 아래 식을 이용하여 보정하였다.

$$A_{SML-F} = (120 \times A_{SC}) \times \left(\frac{V_{SML-F}}{V_{SML-L}} \right) \quad (1)$$

$$\delta_{SML} = \left(\frac{V_{SML}}{120 \times A_{SC}} \right) \quad (2)$$

여기서, A_{SML-F} , A_{SC} 는 각각 현장에서 채취된 SML의 총 표면적과 mesh screen 1회 채취시의 표면적을 의미하며, V_{SML-F} 와 V_{SML-L} 은 각각 현장에서 채취된 SML의 총 부피(단위; m^3)와 실험실 조건에서 동일한 방법을 이용해 현장에서와 동일한 횟수(120회)만큼 반복하여 채취한 SML의 총 부피(단위; m^3)를 의미한다. 이렇게 보정된 표면적(V_{SML-F}) 값을 이용해서 계산된 각 크기군별 미세플라스틱 양을 표면적기준의 농도로 표현하였다. 또, Eq. 2에 따라 채취된 SML 시료량(V_{SML})을 채취표면적($120 \times A_{SC}$)으로 나누어 SML의 두께(δ_{SML})를 추정하였다.

<300 μm 미세플라스틱의 크기분류 및 계수: 전술하였듯이, SML과 SSW에 잔류하는 미세플라스틱 중 >300 μm 에 대해서는 전수조사를 하여 크기군별 정량과 구성성분에 대한 정성분석을 수행하였으나 GF/F 여과지에 잔류하고 현미경을 통해서 정성 및 정량이 가능한 <300 μm 의 미세플라스틱에 대해서는 37 mm GF/F 여과지의 여과된 면적을 등면적으로 4등분한 후, 그 중 1개 사면을 무작위로 선정하고 해당 사면에 있는 미세플라스틱의 총량을 계수한 후 전체면적에 잔류하는 양으로 환산하였다.

이 방법은 SML 및 SSW 시료의 여과과정에서 불균질하게 여과되는 경우 전체면적에 잔류하는 양으로 환산시 불확실성을 높일 수 있다. 본 연구진의 실험실에서는 여과 전 시료병을 10여초 동안 흔들어서 잘 섞은 후 해당 시료를 22 L/min의 유량을 갖는 진공펌프(Todays, USA)를 장착한 감압여과장치를 이용해서 여과하였다. 본 연구에서는 실험실에서 진행되는 일반적인 여과절차를 통해 여과한 3개의 현장 시료(A, B, C)를 무작위로 선정하여 각 여과지의 4개 사면을 모두 전수 조사하여 상호 비교함으로써 여과지상에서 미세플라스틱의 상대적인 분포의 편차를 조사하였다. 이를 통해 1/4 사면을 무작위로 선정하여 정성·정량하는 방법의 적용타당성을 검토하였다.

FT-IR을 이용한 미세플라스틱 정량분석: 해수에 잔류하는 <300 μm 미세플라스틱은 개별분리가 불가능하고 비용과 시간의 제한성 때문에 37 mm 직경의 GF/F를 중심부, 외곽부, 중간부로 나뉜 후, 각각에서 무작위로 5 mm×5 mm의 구역을 설정하여 해당 구역 내에 존재하는 미세플라스틱이라 추정되는 입자들에 대해 적외선분광분석을 수행하였다. 이렇게 측정된 양은 GF/F 전체 면적에 잔류하는 양으로 환산되었다. 따라서, 무작위로 구역을 설정하여 환

산되는 방법에 대한 불확실성이 검토될 필요가 있다.

본 연구에서는 2개의 현장 시료(D, E)를 무작위로 선정한 후, 해당 시료들을 여과한 2개의 여과지(D1, D2, E1, E2)를 선택하였다. 각 여과지에 대해 할당된 5 mm×5 mm의 구역에 잔류하는 미세플라스틱을 정성정량한 후 이 양을 여과지 전체면적의 값으로 환산하였다. 한편, 해당 여과지 각각에 대하여 1/4사면을 무작위로 추출하여 해당 사면에 해당하는 입자들에 대해 전량 적외선분광분석을 수행하여 미세플라스틱의 양을 결정하였다. 이렇게 5 mm×5 mm 구역측정값에 기초한 전체면적 환산 값과 1/4사면 분석에 기초한 전체면적 환산 값을 상호 비교하여 구역측정법의 적절성 및 재현성 여부를 검토하였다.

결과 및 토의

분석단계별 자료의 질관리(QA/QC) 결과

SML 시료채취 총 표면적 보정: 10개의 해수 set에 대해 각각 10회 반복하여 실험실 조건에서 채취한 SML 양을 Table 2에 제시하였다. 10회 반복하여 채취된 SML양은 10개 시료 set에 대하여 300~340 ml(평균 313.5±12.5 ml)으로써 시료set간 상대표준편차는 4% 미만으로 매우 균일한 결과를 보였다. 따라서, 현장에서의 120회 채취횟수로 환산했을 때 채집되는 SML의 양은 3.76±0.15 L인 것으로 추정된다. 한편, 본 연구의 현장시료 채취에서 각 정점의 시료들은 2~3 L(평균±표준편차=2.57±0.29 L; n=12)가 채집되어 실제 채취되어야 할 양과 비교했을 때 20~47%의 손실율을 보였다. 또, 정점간 상대표준편차는 12%의 편이 폭을 보였다. 이것은 시료채취 중의 시료손실이 유의미하게 발생하며 이로 인하여 SML에 잔류하는 미세플라스틱의 농도를 단위표면적당 개수로 표현할 때 불확실성이 무시할 수 없음을 의미한다.

한편, 본 연구에서 SML 시료를 채취하기 위해 사용된 mesh screen은 직경 20 cm의 크기를 갖기 때문에 1회 채취시 표면장력에 의해 채취되는 SML의 채취 표면적(Eq. 1의 A_{SC} 항에 해당함)은 0.314 m^2 으로 간주할 수 있다. 따라서, 채취시 시료손실이 없다고 가정할 때의 채취량(3.76 L)에 대해 Eq. 2를 적용하여 계산하면 SML 두께는 대략 99.8 μm 인 것으로 추정된다. 이렇게 추정된 SML 두께는 기존에서 관측하거나 추정된 해수의 SML 두께에 대한 값들(1 μm ~1 mm)(Wurl, 2004; Cunliffen *et al.*, 2013)과 유사한 범위에 있었다(Table 2).

<300 mm 미세플라스틱의 크기분류 및 계수에 대한 QA/QC: 3개의 무작위 추출 시료 A, B, C의 여과된 GF/F 면적을 각각 4등분하여 각 사분면들에 대해 독립적으로 육안조사를 통해 측정된 미세플라스틱의 양을 Table 3에 제시하였다. 3개의 시료에서 4개의 사분면들 사이의 상대표준편차는 각각 8.4%, 12.7%, 6.7%로써 본 연구진에 의해 진행되는 여과방법에 의한 각 사분면간의 미세플라스틱의 분포편이는 매우 작은 것으로 평가되었다. 이것은 다시 특정 사분면을 무작위로 선정하여 미세플라스틱을 정성·정량한 후 그 양을 전체면적에 대한 양으로 환산하는 방법의 불확실성이 크지 않음을 의미한다(Table 3).

FT-IR을 이용한 미세플라스틱 정량분석 QA/QC: 본 연구에서는 해수에 잔류하는 <300 μm 미세플라스틱에 대해 37 mm 직경 GF/F를 중심부, 외곽부, 중간부로 나뉜 후, 각각에서 무작위로 5 mm×

Table 2. Laboratory test to correct sample loss of SML collected in *in-situ* condition

Set	Cumulative volume of 10-times sampling (ml)	Cumulative volume converted to 120-times sampling (ml) ($V_{SML,L}$)	<i>in-situ</i> 120-times cumulative volume (ml) ($V_{SML,F}$)
1	330	3960	1800
2	310	3720	2360
3	320	3840	2290
4	310	3720	2440
5	340	4080	2660
6	300	3600	2800
7	300	3600	2720
8	305	3660	2580
9	305	3660	2770
10	315	3780	2780
11	-	-	2870
12	-	-	2780
Avg.	313.5	3762	2571
Stdev.	12.4	149.5	307
RSD(%)	3.9	3.9	11.9

Table 3. Number of microplastics counted from each quadrant of GF/F filter paper

A quadrant	A	B	C
1/4	36	31	38
2/4	44	39	39
3/4	41	42	43
4/4	39	36	37
Avg.	40	37	39
Stdev.	3.4	4.7	2.6
RSD(%)	8.4	12.7	6.7

5 mm의 구역을 설정하여 해당 구역에 잔류하는 입자들의 미세플라스틱 여부와 구성성분을 분석하였다. 이러한 정량법이 재현성을 갖는지를 평가하기 위해 2개의 시료(D, E)를 무작위로 선정한 후 해당 시료 여과지를 다시 각각 2개씩 무작위로 선정하여 5 mm×5 mm 구역측정법과 1/4사분면 측정법의 결과를 비교하였다(Table 4). 5 mm×5 mm 구역측정법의 경우 D시료의 경우 중심에서 더 많은 미세플라스틱이 관측되었지만 E시료에서는 세 구역간의 미세플라스틱 잔류량이 유사하였다. 각 구역간 상대표준편차는 12-

43%로 상대적으로 컸는데 이것은 각 구역에서 잔류하는 미세플라스틱의 수량이 적기 때문에 발생한 것으로 추정된다.

한편, 5 mm×5 mm 구역측정법에 의해서 측정된 양(3개 구역에서 관측된 값의 합)을 GF/F의 전체 여과면적으로 환산하여 그 양을 각 GF/F의 1/4사분면을 전수조사한 후 그 값을 전체 여과면적으로 환산한 양과 비교한 결과 그 편차는 3.1~11.2%였다. 따라서, 본 연구에서 택한 5 mm×5 mm 구역측정법의 결과가 전체시료 중 잔류 미세플라스틱의 양을 추정하는데 무리가 없을 것이라 판단된다.

정량에 대한 육안분석과 FT-IR분석 결과의 비교: 육안으로 플라스틱을 계수한 결과와 FT-IR을 이용한 구성성분분석에 기초해 계수한 결과를 Fig. 4에서 비교하였다. 본 연구에서는 가장 많은 크기군을 점유하며 육안계수의 불확실성이 상대적으로 더 클 것으로 추정되는 <300 μ m의 미세플라스틱에 대한 비교값을 제시하였다. SML시료의 경우 두 정량법의 결과들 사이에 매우 높은 상관관계($r^2=0.67$)가 관측된 반면 SSW시료에 대해서는 다소 낮은 상관관계($r^2=0.45$)가 관측되었다. 이것은 부유물질 등 방해물질이 상대적으로 많은 SSW 시료의 경우 육안계수(visual counting)에 의한 미세플라스틱의 결정시 불확실성이 클 수 있음을 의미한다. 이러한 결과는 또한 육안계수에 의해 측정된 기존 국내외 연구들의

Table 4. Comparison of microplastic numbers determined through sub-sampling of filtrated area on GF/F filter paper

Sample I.D.		D		E	
Filter paper I.D.		D1	D2	E1	E2
5 mm × 5 mm square assignment	Outer	3	4	4	5
	Middle	4	4	2	4
	Central	6	8	3	5
	Avg.	4.3	5.3	3.0	4.6
	Stdev.	1.5	2.3	1	0.5
	RSD(%)	35.2	43.3	33.3	12.3
	Corrected number (X)	186	229	129	200
1/4 quadrant assignment	1/4 quadrant	48	62	29	56
	Corrected number (Y)	192	248	116	224
	$ (X-Y)/Y \times 100\%$	3.1%	7.7%	11.2%	10.7%

Fig. 4. Relationship between the numbers of microplastic determined by visual counting and FT-IR analysis for SML (a) and SSW (b) (SSW data is based on <300 μ m hand-net samples).

Fig. 5. Various images of microplastics measured from seawater collected in this study((a) fragment, (b) sheet, (c) dyes, (d) fabric).

Fig. 6. Size distribution of microplastics measured in SML (a) and SSW (b) collected in this study (SSW data is based on hand-net samples).

미세플라스틱의 농도 값들이 실제 값과 차이를 가질 수 있으며 정확한 농도 값을 산출하기 위해서는 FT-IR 분석을 통해 보완, 수정될 필요가 있음을 의미한다.

현장관측 미세플라스틱의 분포

미세플라스틱의 총 농도 및 크기군별 분포: 본 연구에서 사용된 현미경을 통해 촬영된 형태별, 크기별 미세플라스틱의 분석 이미지를 Fig. 5에 제시하였다.

선행연구의 일환으로 본 연구에서 결정된 미세플라스틱의 총농

도는 SML에서 53,706~294,937 item/m³(54~294 item/m²)의 범위 값과 148,209 item/m³(148 item/m²)의 평균값을 보였다. SML에 잔류하는 미세 플라스틱 중 가장 우점하는 크기군은 50~300 μ m 영역이었는데(Fig. 6a) 이는 식물플랑크톤 크기영역과 일치하여 식물플랑크톤을 먹이로 하는 동물플랑크톤 등의 섭식자가 먹이로 오인섭식하는 과정을 통해 미세플라스틱이 해양생태계 먹이사슬에 유입될 가능성이 매우 높음을 시사하고 있다.

SSW시료 중 trawl net를 이용해서 채취한 시료에서는 0.06~0.45 item/m³의 범위값(평균 0.19 item/m³)을 보인 반면, hand net으로

Fig. 7. Average distribution characteristics of microplastics with source ingredients in SML (a) and SSW (b) determined by FT-IR (SSW data is based on hand-net samples).

채취된 시료에서는 10~4,227 item/m³ (평균 1,600 item/m³)의 값이 관측되었다. Hand net에 의해 채취된 값에 비해 trawl net에 의해 채취된 농도 값이 평균적으로 10배 이상 낮게 관측된 것은 망목 크기가 330 μm 인 trawl net에서는 채취되지 못하는 <300 μm 의 미세플라스틱이 상대적으로 더 크게 우점할 수 있음을 의미한다. Hand net으로 채취한 시료에서도 가장 우점적인 크기군은 50~300 mm였으며 전체량의 90% 이상을 차지하고 있었다(Fig. 6b). SML과 SSW를 비교해 보면 수십~수백배 이상의 농도차이를 보이고 있는데, 이것은 해수 중에 잔류하는 미세플라스틱들 대부분이 해수보다 밀도가 작아 주로 해수표면에 분포하기 때문인 것으로 추정된다.

본 연구에서 측정된 SML과 SSW에서의 미세플라스틱의 오염 수준은 국내 낙동강 하구연안에서 관측된 값과 유사했으나(송 등, 2012) 국외 해양환경에서 측정된 값들보다는 수십~수백 배 이상 높았다(Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). 이는 국내 연안환경에서의 미세플라스틱의 오염에 대한 관심 및 개선이 필요함을 시사한다.

구성성분별 분포: 채취된 해수에 잔류하는 미세플라스틱을 구성하는 주요성분에 대한 분석결과 가장 많이 검출된 구성성분은 염료류였다. 이것은 SML에 잔류하는 미세플라스틱의 90% 이상, SSW에 잔류하는 미세플라스틱의 90% 이상을 차지하였다(Fig. 7). 염료류 미세플라스틱은 해당 연안에서 항해 중인 선박도료가 그 오염원인 것으로 추정된다.

염료를 제외한 구성성분들의 상대적 분포는 SML과 SSW에서 확연히 달랐는데 SML에서는 EPS>PP>PVA>PE 순으로 검출된 반면 SSW에서는 PP, PE, PET, PVC, PVS 등이 유사한 수준으로 검출되었다. 주로 어업활동에 의해 사용되는 스티로폼 어구가 풍화되어 형성되는 것으로 알려져있는 EPS는 SSW에서는 검출되지 않았는데 매우 작은 밀도(0.016~0.64 g/cm³)로 인해 해수표면층에만 잔류하는 것으로 추정된다.

결론

전 세계적으로 미세플라스틱에 대한 해양환경 오염 및 해양생태계위협에 대한 관심과 논의가 증대되고 있다. 그럼에도 불구하고 해수 중에 잔류하는 미세플라스틱을 정성·정량적으로 결정하는 분석방법에 대해 국내외 적으로 표준화되어 있지 않다. 본 연구에서는 국내외에서 사용되는 시료채취, 크기분류 및 계수, 구성성분 분석 등에 대한 방법론을 고찰하고, 불확실성을 증가시킬 수 있는

주요 과정들에 대해 재현성여부를 조사하여 그 결과로써 SML과 SSW에 잔류하는 미세플라스틱의 정성·정량분석법을 확립하였다.

본 연구에서 SML을 채집하기 위해 사용된 mesh screen 채취방법은 대략 ~100 μm 의 해수표면층을 포집하는 것으로 계산되었다. 한편, SSW에 잔류하는 미세플라스틱의 잔류량의 대부분은 <300 μm 의 크기범위를 갖는 것들이어서 실제 잔류량을 대표하기 위해서는 동물플랑크톤채집용 네트보다는 식물플랑크톤채집용 네트가 더 효과적이었다. GF/F 여과지에 존재하는 <300 μm 의 미세플라스틱을 계수할 때, 동면적의 사분면을 할당에 조사한 후 전체면적으로 환산하는 방법의 재현성이 높아 시간과 비용면에서 효과적이었다. 한편, 육안으로 계수한 값과 원재료성분 분석에 기초해 계수한 값들을 비교한 결과 부유입자가 상대적으로 적은 SML의 경우 매우 좋은 상관성을 나타낸 반면 SSW에서는 그 상관성이 현저하게 낮았다. 이 결과들은 기존 연구들에서 적용된 육안계수 방법에 의한 결과 값이 부유입자가 많은 SSW에 대해서는 큰 불확실성을 가질 수 있음을 의미한다.

사전연구의 일환으로 조사된 인천경기연안 해수에서 검출된 미세플라스틱의 평균 잔류량은 SSW보다 SML에서의 100배 이상 높은 값이 관측되었고 잔류하는 미세플라스틱의 대부분은 염료류였다. 본 연구에서 조사된 미세플라스틱의 농도는 낙동강 하구연안 지역에서 관측한 값과 유사했으며 외국의 연안 해양에서 관측된 값들보다는 높은 수준이어서 향후 이 지역에서의 미세플라스틱의 발생오염원 추적 및 오염 저감, 생태계 영향에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

사사

이 연구는 2013년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(경기씨그라트 사업)임. 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2013R1A1A2012696). 송영경은 한국해양과학기술원의 주요사업(PE99153)의 연구비 지원을 받았습니다.

참고문헌(References)

- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. and Berqman, A., 2003, An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environment International*, **29**: 683–689.

- Andrady, A.L., 2011, Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, **62**: 1596–1605.
- Browne, M.A., Dissanayaka, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M. and Thompson, R.C., 2008, Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.), *Environmental Science & Technology*, **42**(13): 5026–5031.
- Bruker, <http://www.bruker.com/>, 2013년, 12월.
- Cunliffen, M., Engel, A., Frka, S., Gašparovic, B., Guitart, C., Murrell, J.C., Salter, M., Stolle, C., Goddard, R.U. and Wurl, O., 2013, Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, *Oceanography*, **109**: 104–116.
- Derraik, J.G.B., 2002, The pollution of the marine environment by plastic debris : a review, *Marine Pollution Bulletin*, **44**: 842–852.
- Engler, R.E., 2012, The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean., *Environmental Science & Technology*, **46**: 12302–12315.
- Hidalgo, R.V., Gutow, L., Thompson, R.C. and Thiel, M., 2012, Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification, *Environmental science and technology*, **46**: 3060–3075.
- International pellet watch, <http://www.pelletwatch.org/>, 2013년, 12월.
- KHOA, <http://www.khoa.go.kr/>, 2013년, 12월.
- KNPS, <http://research.knps.or.kr/>, 2013년, 12월.
- Martins, J., and Sobral, P., 2011, Plastic marine debris on the Portuguese coastline: A matter of size?, *Marine Pollution Bulletin*, **62**: 2649–2653.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C. and Kamimura, T., 2001, Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, *Environmental Science & Technology*, **35**: 318–324.
- Moore, C.J., 2008, Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat, *Environmental Research*, **108**: 131–139.
- Murphy, J., 2001, *Additives for plastics handbook*, 2nd edition, pp 5–12, Elsevier, Netherlands.
- Piorek, S., 2004, Feasibility of analysis screening of plastics for heavy metals with portable X-ray fluorescence analyzer with miniature X-ray tube, *Global Plastics Environmental Conference*.
- Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S. and Thompson, R.C., 2007, Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants, *Environmental Science & Technology*, **41**(22): 7759–7764.
- Wurl, O. and Obbard, J.P., 2004, A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms, *Marine pollution bulletin*, **48**: 1016–1030.
- Yonkos, L., Friedel, E. and Reyes, P., 2013, Microplastics in waters of the chesapeake bay and coastal Mid-Atlantic, USA, *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*.
- 강정훈, 이균우, 권요원, 심원준, 2012, 거제, 낙동강 해역의 부유 미세플라스틱 분포특성, 한국해양학회 추계학술대회.
- 송영경, 허낙원, 장미, 홍상희, 한기명, 심원준, 2012, 거제 동부 해역의 표층 microlayer에서 microplastic의 시공간적 분포특성, 한국해양학회 추계학술대회.
- 심원준, 홍상희, 홍선옥, 2012, 해양환경 중의 미세플라스틱 오염: 개요, 해양학회 추계 학술대회.
- 정노택, 2009, 해양쓰레기의 전 지구적 관심과 실행, 한국해양환경 공학회지, **12**(3): 173–180.
- 홍상희, 한기명, 허낙원, 장미, 송영경, 심원준, 이종명, 홍선옥, 장용창, 이미정, 2012, 남해안 표층 미세플라스틱 중 유기오염물질의 잔류농도 및 오염특성, 한국해양학회 추계학술대회.

2014년 1월 2일 원고접수

2014년 1월 27일 수정본 접수

2014년 1월 27일 수정본 채택

담당편집위원: 조양기