

포스트플라스틱 시대 대응 기술

미세플라스틱 분석현황 및 전망

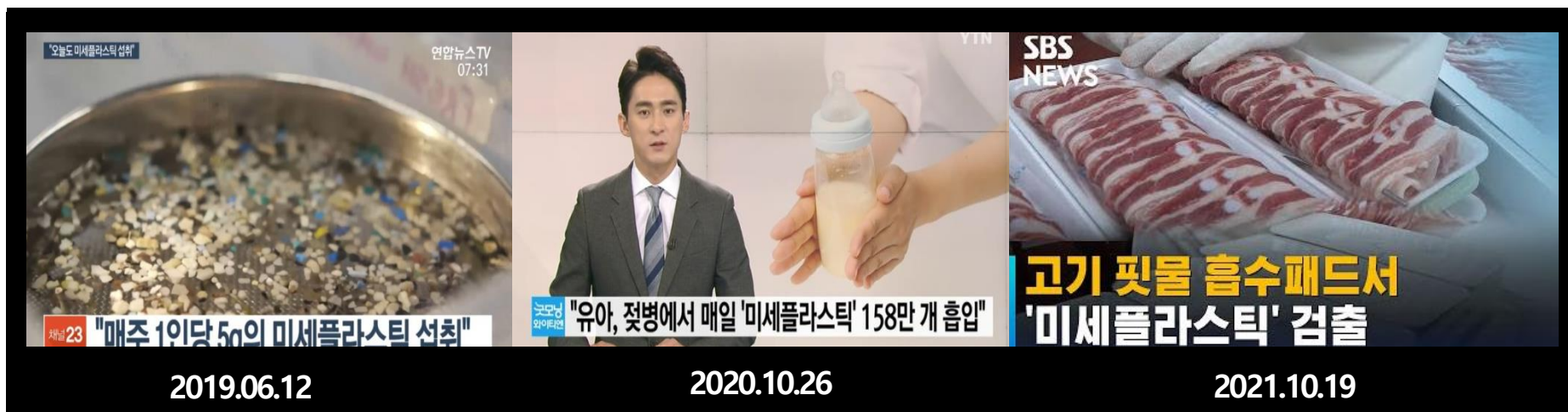
2022. 08. 05 (금)
KOTITI 시험연구원
김재우 센터장

미세플라스틱 분석현황 및 전망

미세플라스틱의 전지구적 오염으로 인한 국제적 관심 증가

- 전 세계 플라스틱 생산량의 폭발적인 증가로부터 기인한 **미세플라스틱**이 심각한 환경문제로 대두
- 유엔환경총회, G20, 동아시아정상회의 등 국제사회는 **미세플라스틱**에 대한 **관심 촉구** 및 **대응을 독려**
- 국내에서도 **미세플라스틱**에 대한 관련 보도 지속으로 인한 **국민의 불안과 우려 확산**

국내에서도 관련 보도가 지속, 국민의 불안과 우려 확산



▲ 국내 미세플라스틱 오염관련 언론 보도

미세플라스틱 분석현황 및 전망



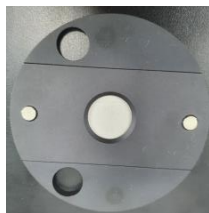
미세플라스틱 분석기술

분광분석 기반 장비

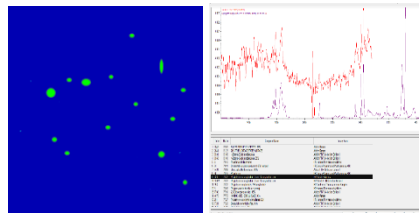
여과



측정



스펙트럼 확인



▶ 미세플라스틱 입자수 (재질, 크기 분류 가능)

열분해 기반 장비

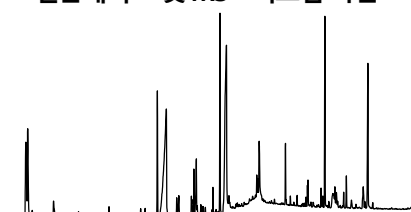
여과



측정



열분해피크 및 MS스펙트럼 확인



▶ 미세플라스틱 입자총량 (일부 재질)

미세플라스틱 입자크기

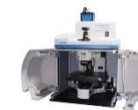
5 μm

20 μm

300 μm 이상

분광분석법

Raman



FT-IR



열분해 기반 분석법

Py-GC/MS



TED-GC/MS



TGA-IR



미세플라스틱 분석현황 및 전망

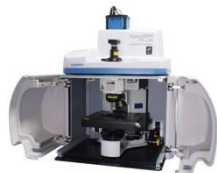
미세플라스틱 분석장비

미세플라스틱 분석장비별 장·단점

분석장비	장점	단점	검출한계
FT-IR	<ul style="list-style-type: none"> 가장 범용적인 분석장비 미세플라스틱 형태 성분분석 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 검출 가능한 최저 크기가 20 μm 수준 장시간 소요, 분석자 노동력 소모 	> 20 μm
Raman	<ul style="list-style-type: none"> 이론상 1 μm 크기까지 MP분석 가능 미세플라스틱 형태 성분분석 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 불순물의 간섭을 받아 분석한계가 있음 라이브러리가 다양하지 않음 고가의 장비, 전문 운영 인프라 필요 	1~20 μm
PY-GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> 열분해 분석장비중 검출한계 낮음 입자 사이즈 영향을 받지않음 	<ul style="list-style-type: none"> 혼합물질 구분 시 전문가 판단 필요 데이터 왜곡 가능성이 큼 	0.1~1.0 μg
TED-GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> 도입 가능 시료량 많음 입자 사이즈 영향을 받지않음 	<ul style="list-style-type: none"> 고가의 장비, 전문 운영 인프라 필요 일부 재질 정성분석 불가능 (PVC) 	0.5~2.5 μg
TGA-IR	<ul style="list-style-type: none"> 입자 사이즈 영향을 받지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 많은 양의 시료량 필요 추가적인 전처리 과정 필요 	> 20 μg



μ FTIR



μ Raman



Py-GC/MS



TGA-FTIR

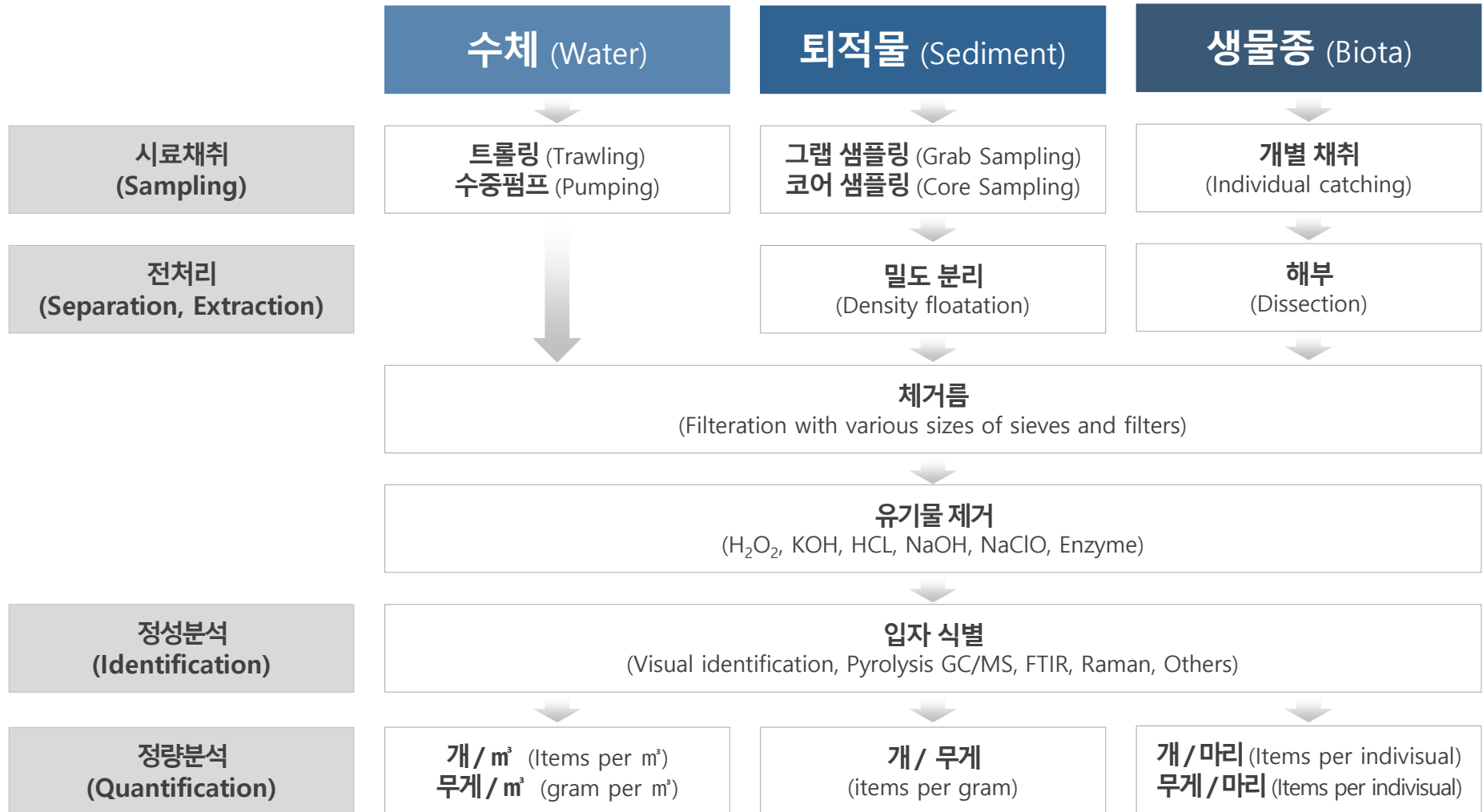


TED-GC/MS

미세플라스틱 분석현황 및 전망



미세플라스틱 시험절차



* 출처:A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments, L. Mai et al, 2018 인용

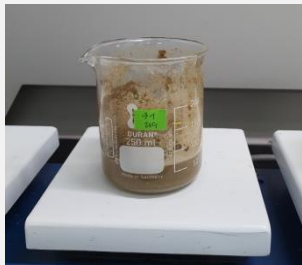
미세플라스틱 분석현황 및 전망



미세플라스틱 시험절차

유기물 분해

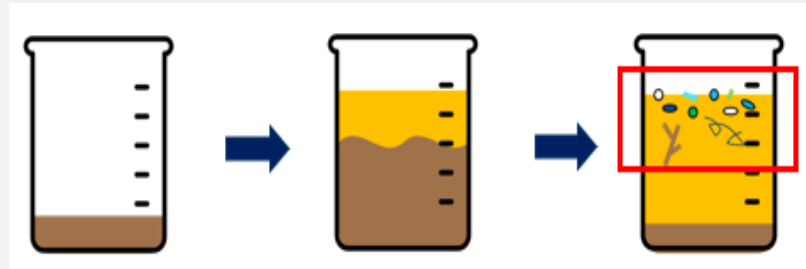
- (예시) 과산화수소 산화



- ✓ 미세플라스틱 표면의 오염물질 제거하기 위한 과정
- ✓ 기기분석시 방해작용 최소화

밀도 분리

- 퇴적물의 밀도분리



- ✓ 무기 입자들을 분리시켜주는 과정으로 플라스틱과의 밀도 차이를 이용하여 분리

여과

- 진공 여과

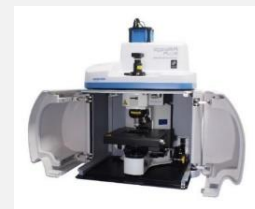


- ✓ 전처리 후 최종 여액 여과 (SUS 필터, 실리콘 필터)

기기분석



[FT-IR]



[Raman]



[Py-GC/MS]

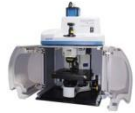
- ✓ 미세플라스틱 입자개수, 입자총량 분석

미세플라스틱 분석현황 및 전망



미세플라스틱 분석방법

Raman



- 특정 파장의 빛이 샘플에 산란되어 나올 때
- Raman Shift 측정 - 상대적 파장 변화
- Molecular Polarizability (전자 구름의 편극) 변화 발생
- 샘플의 상태가 덜 중요
- 형광 발생시 방해
- 수분에 방해받지 않음

FT-IR



- 적외선 영역의 빛을 샘플이 흡수할 때
- Absorbance 측정 - 흡수하는 파장의 절대값
- Dipole Moment (쌍극자 모멘트) 변화 발생
- 샘플의 알맞은 두께, 균질도, 농도 상태 필요
- 형광 발생에 관계없이 가능
- 수분에 방해 (물 : IR Active), 건조 필요

분광분석 기반 미세플라스틱 분석 한계점

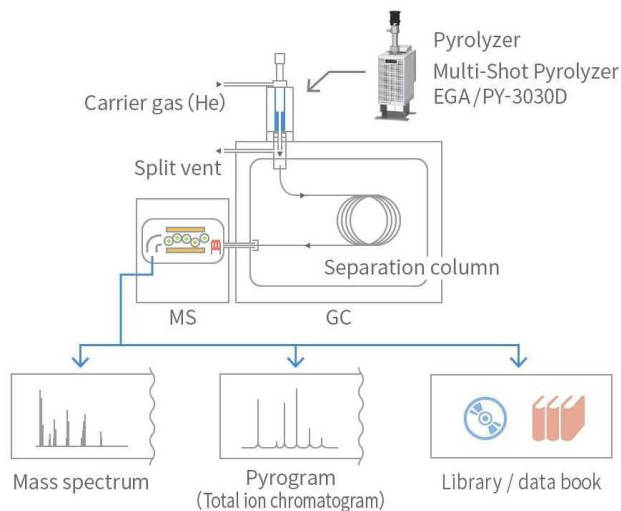
- ⇒ 전처리 (유·무기물의 처리)가 필요한 문제점 존재
- ⇒ 분석과정에서 외기에 노출되어 오염 제어가 어려움
- ⇒ 분석에 소요되는 시간이 매우 크며, 분석자의 노동력이 요구됨
- ⇒ 분석자 판단에 따라 결과의 오차 발생 가능성

미세플라스틱 분석현황 및 전망



미세플라스틱 분석방법

Py-GC/MS를 사용한 미세플라스틱 분석과정



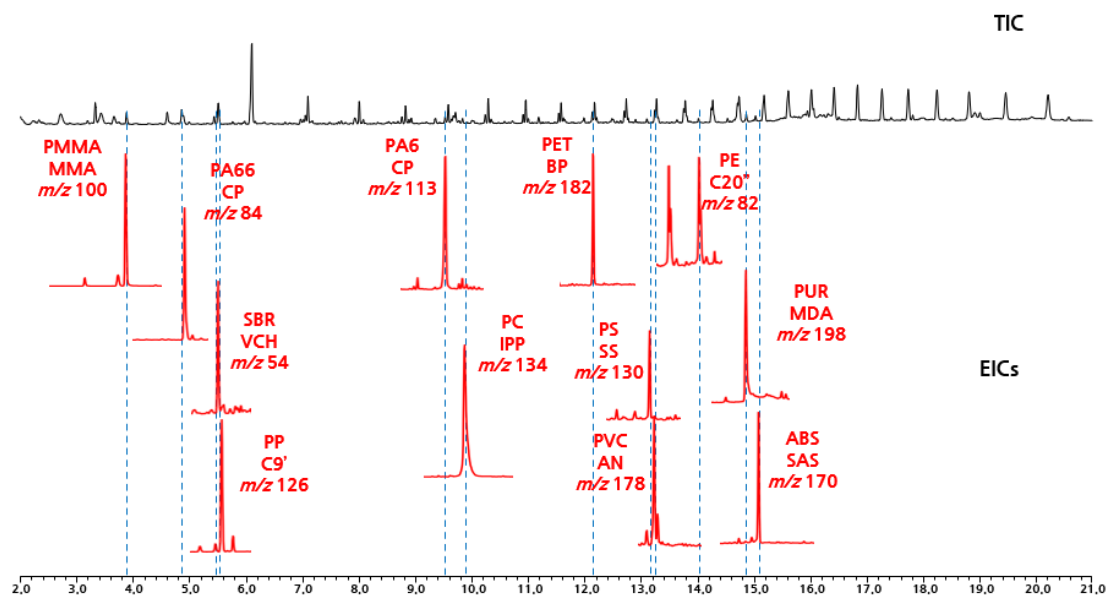
✓ Pyrolyzer

- Furnace: 600 °C, Interface: 320 °C

✓ GC-MS

- Inlet: 320 °C, split ratio: 20:1
- GC Oven Program:
40 °C(2min) → 20 °C/min → 320 °C(5min)
- Scan Range: m/z 29~450

- 샘플링된 미세플라스틱 시료를 고온환원조건에서 열분해
- 각 미세플라스틱별 특징적인 열분해 산물(Typical pyrolyzate)을 Indicator peak로 설정하여 미세플라스틱 정량



미세플라스틱 분석현황 및 전망

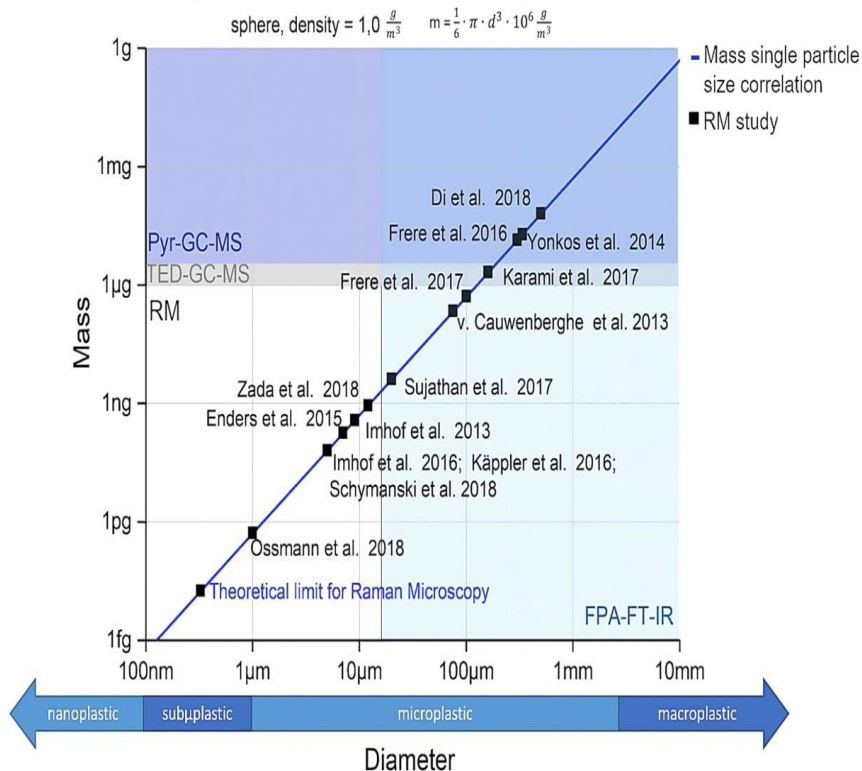


미세플라스틱 분석방법

Py-GC/MS를 사용한 미세플라스틱 분석과정

[미세플라스틱 입자 크기와 질량의 상관성]

MP particle range covered by analysis methods



열분해 기반 미세플라스틱 분석 한계점

- ⇒ 분석가능한 재질의 한계 (약 10~20종)
- ⇒ 검출한계 문제로 입자수 적을경우 분석 불가
- ⇒ 큰 입자의 영향으로 인해 왜곡된 결과 발생

$$\text{sphere, density} = 1,0 \frac{g}{m^3} \quad m = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$$

- ▶ 100 µm 입자 1개 = 10 µm 입자 1,000개

Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis (2018)

미세플라스틱 분석현황 및 전망

미세플라스틱 분석법 현황 및 방향성

분광분석

미세플라스틱 입자 개수, 종류, 크기 분석



[먹는샘물]



[식품]



[담수등]

열분해 분석

미세플라스틱 입자총량 분석

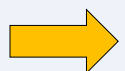


[하수및폐수]



[세탁액]

- ✓ 인체유해성, 오염원 확인 등을 목적으로 하는 경우 (먹는 샘물, 식품, 환경 시료 등)
: 미세플라스틱에 대한 종류나 개수에 대한 정보 획득이 가능한 분광분석방법이 적합
- ✓ 미세플라스틱 입자가 과량 존재할 경우 (하·폐수, 섬유 및 세탁액 등)
: 질량 균형(mass balance)이나 입자제어가 중요하므로 열분해 분석 혹은 신속 정량기술이 적합

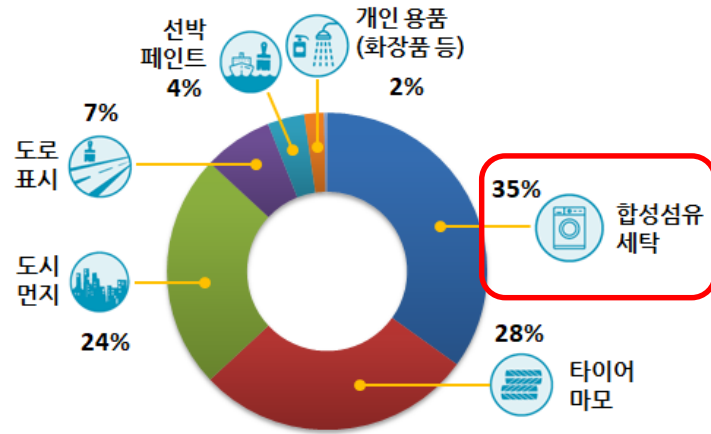


미세플라스틱 분석 대상의 특성 및 목적에 맞는 분석방법 적용 및 개발이 필요

미세플라스틱 분석현황 및 전망

미세플라스틱 분석법 현황 및 방향성

- 국제자연보전연맹에 따르면, 2015년 기준 전 세계 바다로 배출되는 미세플라스틱의 양은 1.5백만톤으로 추정되며, 그 중 섬유 세탁과정에서 발생하는 미세플라스틱 (마이크로파이버) 비중이 35 %으로 가장 큼.



▲ 미세플라스틱 발생원
출처 : 국제자연보전연맹 (IUCN)



미세플라스틱 최대 오염원으로 알려진 섬유의 경우 차별화된 분석방법 개발이 요구됨

미세플라스틱 분석현황 및 전망

What is the suitable methods* for microplastic analysis in textile industry?

* The evaluation of released amount and removal efficiency of synthetic fibres mass

> ISO 4484 series family standard List

Standard		Limitation
ISO/DIS 4484-1	Part 1: Determination of fibre loss from fabrics during washing	Including natural fibres
ISO/DIS 4484-2	Part 2. Qualitative and quantitative evaluation of microplastics	Time-consuming Labor-intensive The sample in which excessively produced
ISO/DIS 4484-3	Part 3. Measurement of collected material mass released from textile end products by domestic washing method	Including natural fibres & other materials

> New test method to suggest

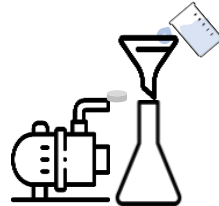
Standard		Advantage
NWIP	Part 4. Determination of synthetic fiber mass released from textile during washing	Only synthetic fibres & time-saving

The synthetic fibres has been identified as a potential source of microfibrres !

미세플라스틱 분석현황 및 전망

> Principle

STEP 1) ISO/DIS 4484-1

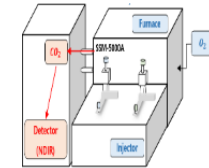
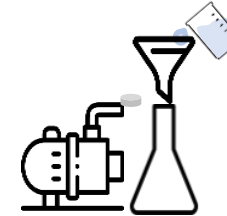


Sampling

Laundering

Filtering

STEP 2) Purification & Analysis



Purification

Filtering

TOC
Analysis

① Sampling (ISO 4915 / ISO 4916)

Prepare test specimens by cutting from clothing, fold each edge to form rolled hem.

② Laundering (EN ISO 105-C06-mod)

Accelerated laundering under standard laundry conditions.

③ **Filtering** : The fibre loss released from fabric will be filtered with vacuum condition

➡ Including natural fibres

④ Purification (ISO/TR 11827)

Dissolve non-synthetic fibre by specific reagents based on the known fabric composition rate.
(In the case of Polyamide will be applied differently)

⑤ **Filtering** : Only synthetic fibre will be filtered with vacuum condition

⑥ **TOC Analysis** : Quantify the synthetic fibre mass estimating TOC originated from synthetic fibre sufficiently low size limits up to 3 μg^*

➡ Only synthetic fibres !

* Total-organic-carbon-based quantitative estimation of microplastics in sewage, Chemical Engineering Journal, 2021

미세플라스틱 분석현황 및 전망



Step 1 : ISO/DIS 4484-1

✓ Preparation of test specimen



Commercial Garment



Hem	Stitch
	
ISO 4916 6.03.01type	ISO 4915 301 type

ISO 13936 100% cotton thread



(100 ± 10) mm x (240 ± 10) mm

✓ Accelerated Laundering / Filtration : ISO/DIS 4484-1

Specimen loading



Canister



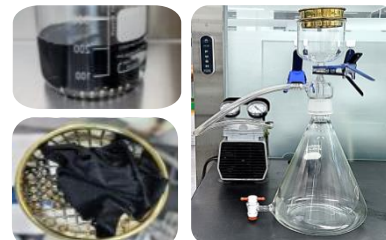
Laundering



Launder-O-meter



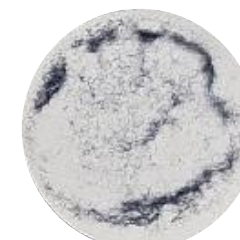
Filtration



Vacuum pump
Pore size : 5 mm / 5 μm
(two step filtration)



Collection of fibre loss

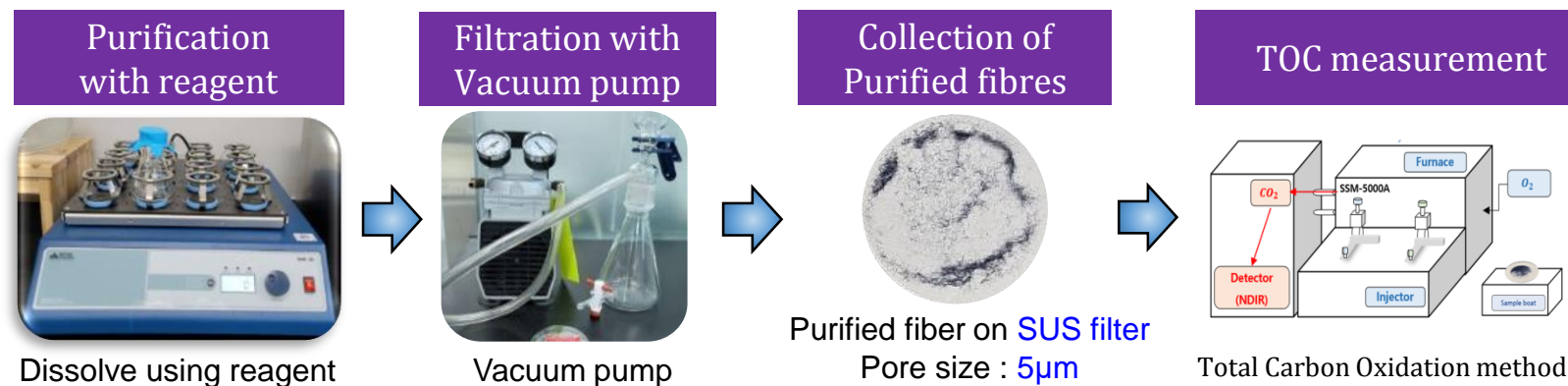


Fibre loss on SUS filter
Pore size : 5μm

미세플라스틱 분석현황 및 전망

Step 2

✓ Purification / Filtration / TOC Measurement



(Type A)

Eliminate the **non-synthetic fibres**

Items	Plant-based		Protein-based	
	Cotton	Viscose	Wool	Silk
PET	70% H ₂ SO ₄		NaOCl	
Acrylic				
Polyamide	-			

(Type B)

Eliminate the **synthetic fibres**

Items	Plant-based		Protein-based	
	Cotton	Viscose	Wool	Silk
Polyamide	20% HCl		-	

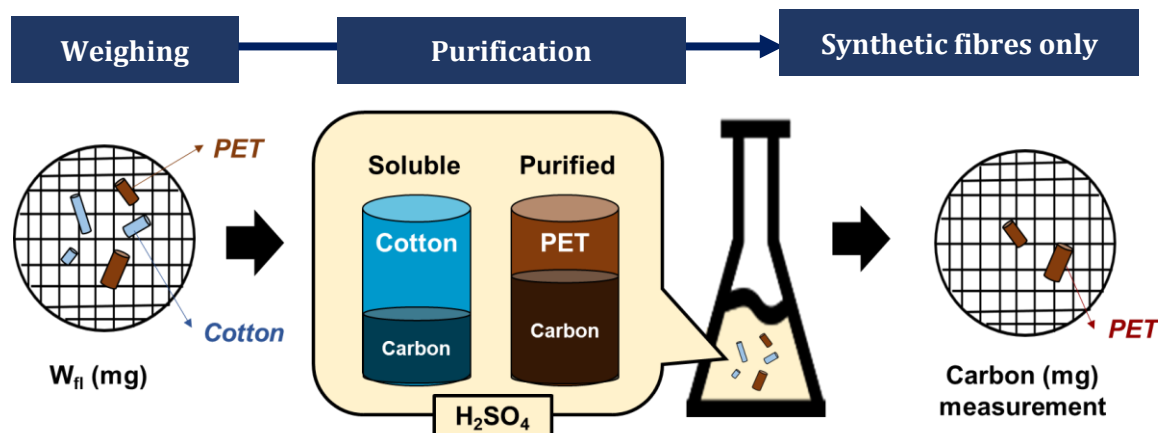
미세플라스틱 분석현황 및 전망

> Purification detail

(Type A)

Eliminate the **non-synthetic fibres**

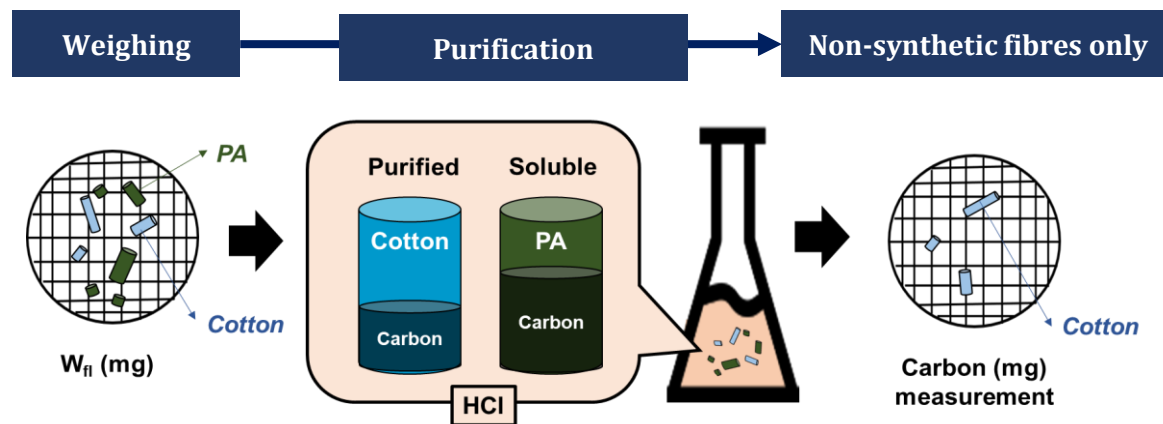
- PET blended fabrics
- Acrylic blended fabrics
- Polyamide blended fabrics (with Wool/Silk)



(Type B)

Eliminate the **synthetic fibres**

- Polyamide blended fabrics (with Cotton/Viscose)



미세플라스틱 분석현황 및 전망

Type A : PET, Acrylic, Polyamide

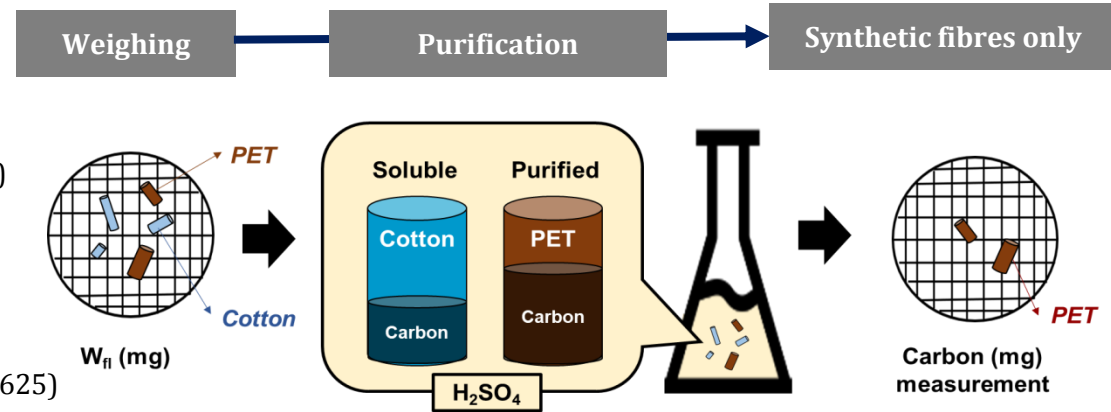
$$\diamond M_{sf} = \text{TOC}_{cm} / C_{fs}$$

M_{sf} : The mass of synthetic fibre measured in TOC (mg)

TOC_{cm} : The carbon mass measured in TOC (mg)

C_{fs} : The carbon content in weight of target standard synthetic fabric measured in TOC

ex) The carbon fraction of PET : 0.601 (theoretically 0.625)



Type B : Polyamide

$$\diamond M_{sf} = [W_{fl} - (\text{TOC}_{cm} / C_{fns})]$$

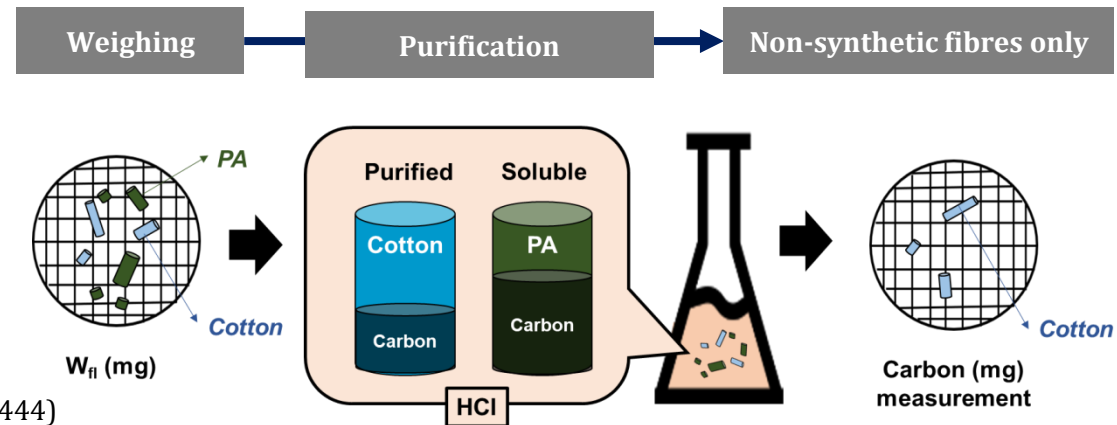
M_{sf} : The mass of synthetic fibre measured in TOC (mg)

TOC_{cm} : The carbon mass measured in TOC (mg)

C_{fns} : The carbon content in weight of target standard non-synthetic fabric measured in TOC

ex) The carbon fraction of cotton : 0.408 (theoretically 0.444)

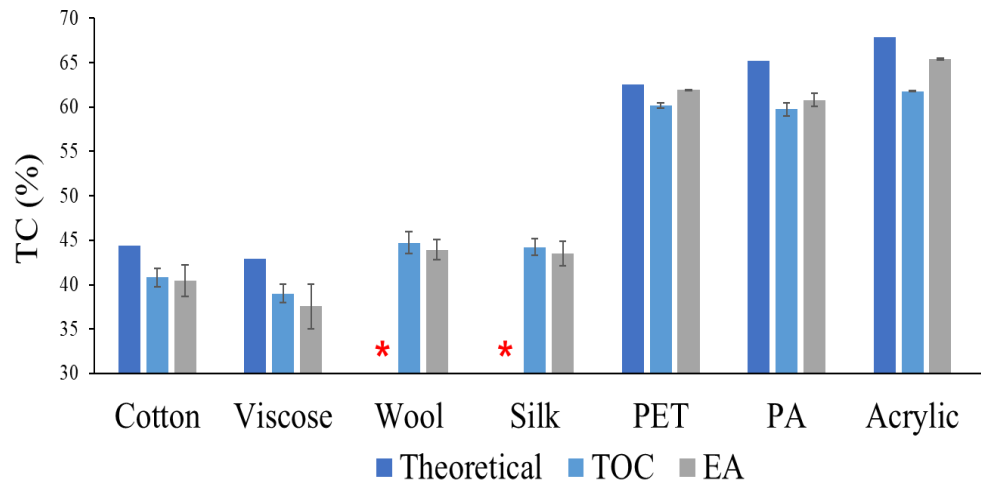
W_{fl} : The weight of fibre loss in balance (mg)



미세플라스틱 분석현황 및 전망

Application of carbon fraction using TOC measurement value

C_f value of ISO single adjacent fabric (N=3)



C_f value (%)			
Composition	Theoretical Carbon fraction	TOC (Recovery %)	EA (Recovery %)
Cotton	44.4	40.8 (92)	40.4 (91)
Viscose	42.9	39.0 (91)	37.6 (88)
Wool	-	44.7 (-)	43.9 (-)
Silk	-	44.2 (-)	43.5 (-)
PET	62.5	60.1 (96)	61.9 (99)
Polyamide	65.2	59.8 (92)	60.8 (96)
Acrylic	67.9	61.8 (96)	65.4 (98)

C_f value is adopted by the measured value of ISO adjacent fabric using TOC.

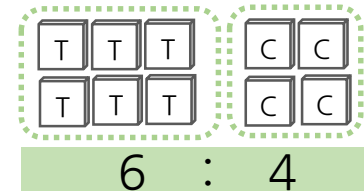
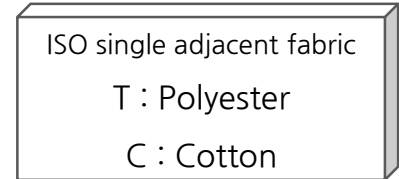
미세플라스틱 분석현황 및 전망

Type A : PET/Cotton, PET/Wool

$$\diamond M_{sf} = TOC_{cm} / C_{fs}$$

Results of ISO blended fabric (N=3)

No.	Composition	Reagent	$W_{fl,1}$ (mg)	$W_{fl,2}$ (mg)	W_p (mg)	TOC_{cm} (mg)	C_{fs}	M_{sf} (mg)	Recovery (%)
1	T/C (60/40)	70% H ₂ SO ₄	59.6	39.9	59.6	33.6	0.601	55.9	93.8
2	T/W (79/21)	NaOCl	79.0	20.5	78.5	44.7	0.601	74.3	94.0



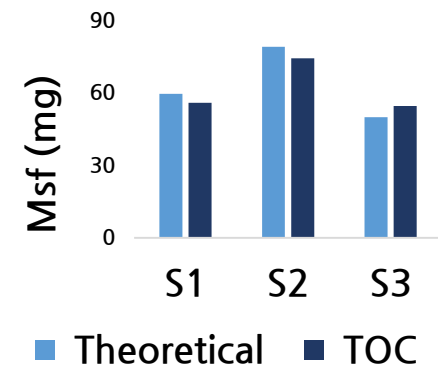
▲ Sampling of ISO adjacent fabric

Type B : Polyamide/Cotton

$$\diamond M_{sf} = W_{fl} - (TOC_{cm} / C_{fns})$$

Results of ISO blended fabric (N=3)

No.	Composition	Solvent	$W_{fl,1}$ (mg)	$W_{fl,2}$ (mg)	W_p (mg)	TOC_{cm} (mg)	C_{fns}	M_{sf} (mg)	Recovery (%)
3	N/C (52/48)	20% HCl	50.6	49.9	48.3	18.7	0.408	54.5	107.8



▲ Comparison of M_{sf} value

Recovery rate of ISO adjacent fabric : (94 ~ 108) %

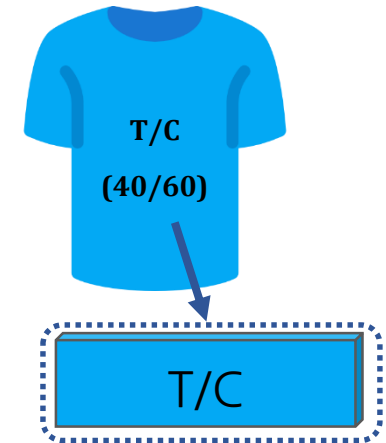
미세플라스틱 분석현황 및 전망

Type A : PET/Cotton, PET/Wool

$$\diamond M_{sf} = TOC_{cm} / C_{fs}$$

Results of ISO blended fabric (N=3)

No.	Composition	Reagent	$W_{fl,1}$ (mg)	$W_{fl,2}$ (mg)	W_p (mg)	TOC_{cm} (mg)	C_{fs}	M_{sf} (mg)	Recovery (%)
1	T/C (40/60)	70% H ₂ SO ₄	40.3	60.4	45.0	23.9	0.601	39.8	98.8
2	T/W (20/80)	NaOCl	20.7	82.8	21.0	13.0	0.601	21.6	104.6



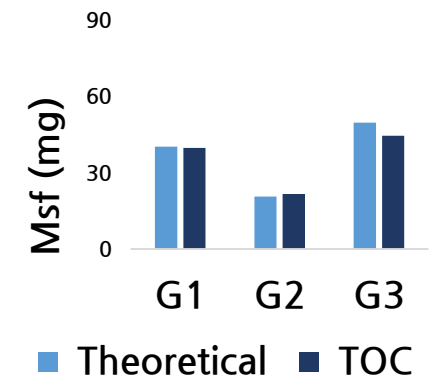
▲ Sampling of real sample test

Type B : Polyamide/Cotton

$$\diamond M_{sf} = W_{fl} - (TOC_{cm} / C_{fns})$$

Results of ISO blended fabric (N=3)






No.	Composition	Solvent	$W_{fl,1}$ (mg)	$W_{fl,2}$ (mg)	W_p (mg)	TOC_{cm} (mg)	C_{fns}	M_{sf} (mg)	Recovery (%)
3	N/C (50/50)	20% HCl	49.8	49.8	48.4	22.4	0.408	44.6	89.6



▲ Comparison of M_{sf} value

Recovery rate of real sample : (90 ~ 105) %
Also applicable for commercial garment

미세플라스틱 분석현황 및 전망

Stage	Item	Type A			Type B	
Sample Information	Sample No.	1	2	3	4	5
	Sample					
	Composition	Polyester 50% Cotton 60%	Acrylic 51% Cotton 49%	Polyester 20% Wool 80%	Nylon 50% Cotton 50%	Nylon 35% Viscose 65%
Step 1	Collected mass of fiber loss using 4484-1 (W_{fl} , mg)	2.10	3.19	1.32	0.58	3.28
Step 2	Reagent	70% H_2SO_4	70% H_2SO_4	NaOCl	20% HCl	20% HCl
	After Purified	Polyester	Acrylic	Polyester	Cotton	Viscose
	Synthetic fibre mass using TOC (M_{sf} , mg)	0.62	0.32	0.29	0.08	1.21
	M_{sf} %	0.008	0.003	0.003	0.001	0.010

미세플라스틱 분석현황 및 전망

- This method was proposed to determine **only synthetic fibres**, which have been identified as a potential source of microfibres (microplastics).
- **The main advantages of this method :**
 - Provide quantitative information of **only synthetic fibre** from natural/synthetic blended samples.
 - Could measure high numbers of fibers within **a measuring time of few minutes**
 - Could measure a **sufficiently low size limits (up to 3 µg)** of microplastic-originating TOC.
- This method will be developed as ISO international standard (ISO 4484-4) in **ISO TC 38(Textile) WG 34(Microplastics from textile sources)** and lead by Korea National Committee (KOTITI Testing & Research Institute)

감사합니다.