

신속하고 간편한 지표수 및 처리 폐수 내 미세 플라스틱 특성 규명

Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템을 사용한 미세
플라스틱 오염 분석



저자

Danence Lee Ph.D
The Public Utilities Board,
Singapore

Siji Joseph, Chee Ping Wong,
Darren Robey, Chee Sian Gan
Agilent Technologies, Inc.

서론

여러 수원에서 미세 플라스틱 오염이 검출되어 환경에 대한 심각한 위협을 주고 있습니다 (1, 2). 물 속 미세 플라스틱 입자의 수는 수백에서 수천배까지 차이가 날 수 있기 때문에, 미세 플라스틱 노출의 잠재적인 해로운 영향은 과학계에서 뜨거운 주제입니다. 흔히 Fourier Transform Infrared(FTIR) 또는 시각적 접근법과 같은 전통적인 수동 분광법을 사용하여 물 속 미세 플라스틱 입자의 크기와 수를 측정하는 것은 쉽지 않습니다. 미세 플라스틱 분석을 위해 전처리에 필요한 시료 정제 절차에 대한 광범위한 참고 문헌이 이용 가능합니다. 그러나 이 절차는 일반적으로 시간이 많이 소요되며 유해 화학물질을 포함하며 작은 크기의 시료 처리는 더욱 까다롭습니다. FTIR은 전통적인 미세 플라스틱 분석법이지만 데이터 수집에 시간이 많이 소요되며 며칠이 걸리기도 합니다. FTIR의 크기가 큰 비간섭성 소스는 작은 미세 플라스틱 입자를 포커싱하는 데 매우 비효율적입니다. 본 연구에서는 다양한 물 매트릭스로부터 미세 플라스틱을 분리하고 Agilent 8700 LDIR(Laser Direct Infrared) 화학 이미징 시스템을 사용하여 미세 플라스틱을 식별하는 더욱 간단한 접근법을 평가합니다.

실험

시약 및 화학물질

분광기 등급 에탄올, 도데실 황산나트륨, 모든 기타 화학 물질은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구매하였습니다. 폴리스티렌(PS) 80 μ m 마이크로스피어 크기의 표준품은 Thermo Scientific(Fremont, CA, USA)에서 구매하였습니다. 스파이크 회수율 분석에 사용된 탈이온(DI)수는 Milli-Q 정수 시스템 (Millipore Q-POD Element, USA)으로 얻었습니다.

물 샘플링 및 실험실 준비

총 10L의 집수지의 벌크 지표수와 폐수 시설에서 처리한 폐수는 싱가포르에서 jerrycan을 사용하여 수집했습니다. 그 후 미세 플라스틱 분석을 위해 1L의 물을 서브샘플링하였습니다. 모든 유리 제품은 초음파 수조에서 0.3g/L 도데실 황산나트륨 용액으로 처리 및 초순수(18M Ω)로 헹군 후 사용하였습니다.

입자 수집 워크플로

입자 수집 절차를 그림 1에 설명했습니다.

진공 여과 장치는 Johnson Scientific(Johor, Malaysia)에서 구매하였습니다. 물 시료는 Agilent 10 μ m, 19mm semi prep 필터 디스크(부품 번호: 5022-2166, 그림 2)를 사용하여 진공 여과되었으며, 적합한 하드웨어 어셈블리(p/n: 5022-2165)가 장착되어있습니다. 필터 디스크는 쉽게 분리할 수 있으며 재사용 가능한 스테인리스 강 메쉬 스크린입니다. 입자를 포획하기 위해 PTFE 용매 튜브(p/n: 5062-2483)를 사용하여 시료를 필터 디스크 어셈블리로 향하게 하였으며, 프리트 어댑터(p/n: 5062-8517)가 연결되어있습니다. 각각의 여과는 시료 유형의 복잡성에 따라 약 7~10분이 소요되었습니다. 지표수 및 처리된 폐수와 같은 복잡한 시료를 여과한 후 필터 디스크를 50mL 탈이온수로 풀러싱하여 포획한 입자를 헹구었습니다. 각각의 여과 간의 교차 오염을 방지하기 위해 필터 디스크를 탈이온수로 정, 역방향으로 풀러싱했습니다.



그림 2. 미세 플라스틱 입자 수집에 사용되는 pre-prep 필터 디스크.

스테인리스 강 필터 디스크에 수집된 입자들은 비커 내 초음파 처리를 통해 2mL 에탄올에 정량적으로 이송되었습니다. 만들어진 입자-에탄올 혼탁액은 70°C로 유지되는 핫 플레이트 위에 비커를 올려 증발 건조시킨 후 200 μ L 에탄올에 재현탁시켰습니다. 최종 재현탁된 에탄올은 층은 피펫을 사용하여 2개의 적외선 반사 유리 슬라이드(7.5 x 2.5cm, MirrIR, Kevley Technologies, Ohio, USA)에 이송되었습니다. 최대 1000 μ m 크기의 입자를 수용하기 위해 피펫 팁을 수동으로 절단하여 구멍을 넓혔습니다. 공기의 의한 오염을 최소화하기 위해 모든 미세 플라스틱 입자 전처리 단계는 laminar airflow 품 후드에서 진행되었습니다. 최종 유리 플레이트는 LDIR으로 분석하기 전 밀봉된 유리 페트리 접시에 보관했습니다.

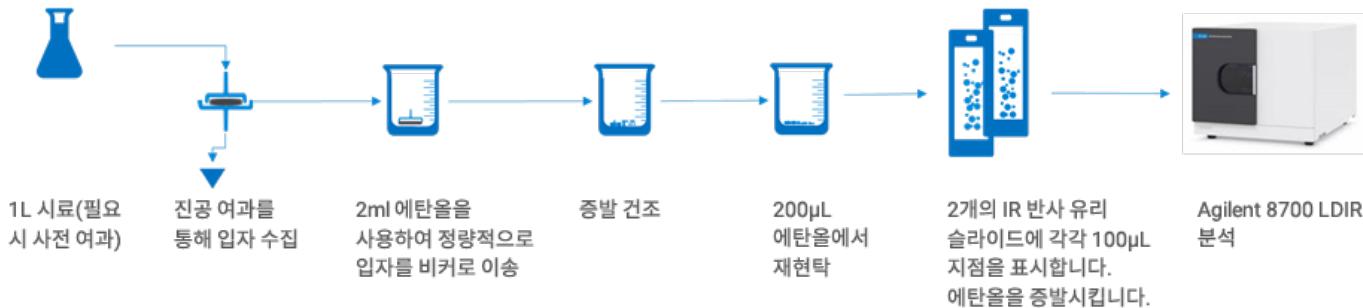


그림 1. 미세 플라스틱 입자 수집 워크플로.

양성 대조군으로 스파이크 처리된 탈이온수 시료

20~1000 μm 의 광범위한 입자 크기를 분석할 때 어려운 점은, 시료 전처리 과정에서의 입자 손실입니다. 시료 처리 효율을 확인하고 입자 손실을 정량화하기 위해, 양성 대조군을 이용한 회수율 분석을 실험 설계에 포함시켰습니다. 양성 대조군의 여섯 번의 기술적 반복 분석은 1L의 탈이온수 내의 약 100개의 마이크로스피어 형태의 80 μm PS 입자를 스파이크 처리하여 준비하였습니다. 각 양성 대조군에서 회수된 80 μm PS 비드의 백분율을 계산하였으며, 평균값을 회수율(%)로 나타냈습니다. 절차의 재현성은 여섯 번의 기술적 반복 분석에서 회수율의 상대 표준 편차(RSD)를 계산하여 평가했습니다.

수원에서 미세 플라스틱 입자 수집

지표수 및 처리된 폐수 시료의 미세 플라스틱 입자는 그림 1에 설명된 워크플로를 사용하여 수집했습니다. 입자 수집 전에 지표수 및 처리된 폐수 시료를 1000 μm 금속 메시체 사전에 걸러내어 더 큰 입자를 제거했습니다. 시료 전처리 워크플로는 각각의 수원을 사용하여 반복 수행되었으며 입자의 평균 정보를 비교 목적으로 사용하였습니다.

양성 대조군 시료와 유사하게, 알고 있는 수의 80 μm PS 비드를 각각의 지표수 및 처리된 폐수 1L에 스파이크 처리하여 회수율을 추정했습니다. 스파이킹은 1000 μm 금속 체를 통해 여과하는 동안 손실을 수용하기 위해 사전에 걸러내기 전에 수행했습니다.

기기

본 연구에서는 Agilent Clarity 소프트웨어(버전: 1.2.19)로 제어되는 Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템을 사용하였습니다. 각각의 시료에서 수집된 입자로 플레이팅된 적외선 반사 유리 슬라이드는 Clarity 소프트웨어에서 사전 로드된 미세 플라스틱 분석법을 단순히 선택하기만 하면 8700 LDIR로 분석되었습니다. 8700 LDIR 시스템은 선택한 영역의 빠른 IR 스캐닝 데이터 수집을 제공하는 QCL(Quantum Cascade Laser) 소스를 사용하여 선택한 크기 범위 내의 모든 입자를 찾습니다. 시스템은 각 입자의 고품질 스펙트럼 이미징 데이터를 수집하고 소프트웨어는 자동으로 라이브러리 검색을 통해 입자의 ID를 확인했습니다. 데이터 수집에 사용되는 분석법 설정 파라미터는 그림 3에 나와 있습니다.

Clarity 소프트웨어는 10초 만에 각각의 입자를 식별하여 물 시료 속의 미세 플라스틱을 신속하게 분석해 냈습니다. 소프트웨어는 식별된 총 입자 수, 너비, 높이, 직경, 둘레, 강도, 품질과 일치하는 표준 라이브러리를 통해 각 입자의 크기 측정에 대한 보고서를 자동으로 생성합니다.

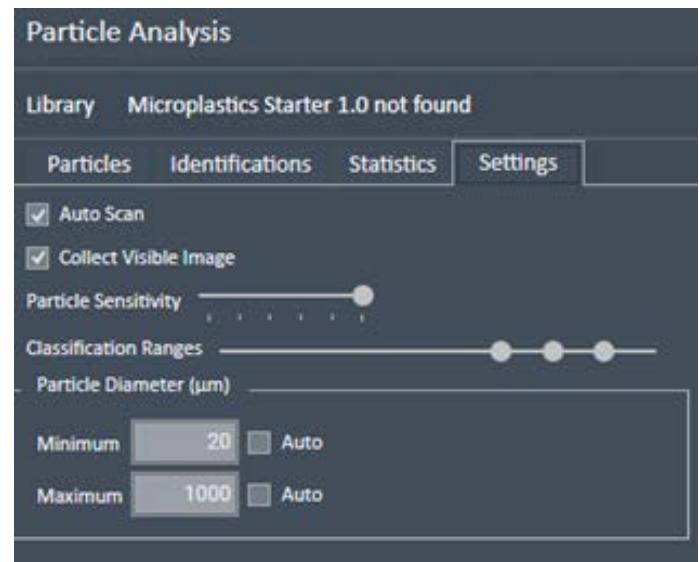


그림 3. 미세 플라스틱 분석법 파라미터.

분석자는 또한 다음과 같은 팁을 고려할 수 있습니다.

- Kevley 적외선 반사 유리 슬라이드의 오른쪽을 영구적인 마커를 사용하여 겸계 표시하여 측면에서 들어와 LDIR 시료 프로파일링 단계에 간섭을 일으키는 빛을 제한합니다
- 최종 재현탁 에탄올을 Kevley 적외선 반사 유리 슬라이드에 부분적으로 플레이팅하여 입자 강도를 제어할 수 있습니다. 그러나, 회수된 입자와 여과 효율의 계산은 플레이팅된 용매 일부의 부피를 고려하여 조정되어야 합니다
- 지표수 및 처리된 폐수 시료 내의 무기염(칼슘 및 마그네슘 염에서 발생)으로 인한 간섭은 250g/L EDTA 용액을 통한 초음파 처리에 의해 최소화될 수 있습니다. 여과하기 전 15분 기다립니다
- 복잡한 물 시료 내 미세 플라스틱 식별의 신뢰도와 품질은 다른 연구에서 설명한 바와 같이 유기 및 무기 분해 단계에 의해 개선될 수 있습니다(2)

결과 및 토의

Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템은 화학적 특이성을 보유하고 있으며 비파괴적입니다. LDIR 시스템은 연구된 모든 물 매트릭스에서 다양한 형태와 크기의 미세 플라스틱을 식별했으며, Clarity 소프트웨어는 입자의 조성을 빠르게 평가하기 위한 통계 데이터를 자동으로 생성했습니다. 라이브러리 Hit Quality Index(HQI)가 0.8 이상인 식별된 입자가 추가적인 매트릭스 기반 통계 분석용으로 고려되었습니다.

시료 전처리 신뢰성

시료 전처리 절차의 신뢰성을 평가하기 위해, 여섯 번의 양성 대조군 시료 기술적 반복 분석을 거쳐 80 μm PS 비드 측정의 회수율 및 재현성을 계산하였습니다. 관찰된 평균 회수율은 73%였으며 재현성은 10% RSD 미만이었습니다. 양호한 회수율과 RSD 값을 통해 입자 추출 분석법의 효율성을 확인했습니다.

실제 물 시료에서 수집한 미세 플라스틱

8700 LDIR 화학 이미징 시스템은 매트릭스에서 발생하는 유기 또는 무기 간접의 존재 하에서도 입자를 식별할 수 있습니다. QCL 적외선 소스 기술, 검출기, 고속 스캐닝 광학 장치는 8700이 각 미세 플라스틱 입자의 IR 스펙트럼을 획득하도록 함으로써 수초 내의 신속한 입자 식별을 가능하게 합니다.

지표수 시료에서는 여섯 가지 알려진 성분이 추가된 25개 미세 플라스틱 입자 혼합물 시료 1L를 측정했습니다. Polyethylene chlorinated(PEC), polypropylene(PP), 고무가 가장 일반적인 입자였으며, 총 입자의 90% 이상을 차지했습니다. Ethylene vinyl acetate(EVA), polyethylene(PE), polyethylene terephthalate(PET)는 또한 지표수에서 적은 농도로 검출되었습니다. 처리된 폐수 1L에서 22개의 미세 플라스틱 입자가 관찰되었습니다. PEC, polyvinylchloride(PVC), PP 및 polyvinyl alcohol(PVA)이 가장 많은 미세 플라스틱 입자였습니다. 나머지 입자는 EVA, PE, PET, polymethylmethacrylate(PMMA), 고무로 확인되었습니다. 지표수 및 폐수에서 관찰된 입자에 대한 요약은 그림 4에 나타냈습니다.

Clarity 소프트웨어를 사용하여 필요 시 개별 입자를 확대하고 검사할 수 있습니다. HQI가 0.8 이상인 고무(지표수) 및 PVC(처리된 폐수) 입자의 확대 이미지는 그림 5에 예로 나타내었습니다.

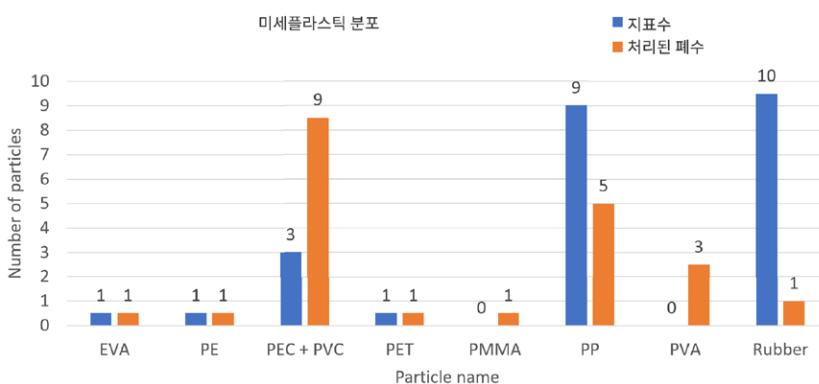


그림 4. 지표수 및 처리된 폐수 시료의 입자 요약.

약어	입자	입자 크기 범위(μm)	
		지표수	처리된 폐수
EVA	Ethylene Vinyl Acetate	29	49
PE	Polyethylene(PE)	43	13
PEC + PVC	Polyethylene Chlorinated + Polyvinylchloride	26 - 36	31 - 286
PET	Polyethylene Terephthalate(PET)	80	36
PMMA	Polymethylmethacrylate(PMMA)	-	28
PP	Polypropylene(PP)	30 - 549	63 - 110
PVA	Polyvinyl alcohol	-	42 - 65
고무	Rubber	32 - 128	38



그림 5. 지표수의 고무(A)와 처리된 폐수의 PVC 입자(B)의 식별 결과.

스파이크 회수율 결과

지표수 및 처리된 폐수 내의 스파이크 처리된 $80\mu\text{m}$ PS 비드의 회수율 분석 또한 73%를 넘어섰습니다. 견고한 LDIR 스펙트럼 품질 및 라이브러리 매치 결과를 통해 매트릭스 백그라운드가 높은 경우가 많은 지표수 및 처리된 폐수과 같은 복잡한 매트릭스에서도 PS 비드의 정확한 식별이 가능했습니다.

그림 6은 탈이온수, 지표수 및 처리된 폐수($\text{HQI} > 0.895$)의 스파이크 처리된 폴리스티렌 입자의 식별 결과를 보여줍니다. 지표수 및 처리된 폐수 시료의 증가된 매트릭스 백그라운드는 탈이온수와 비교할 때 고해상도 카메라 이미지에 명백하게 나타납니다(그림 6).

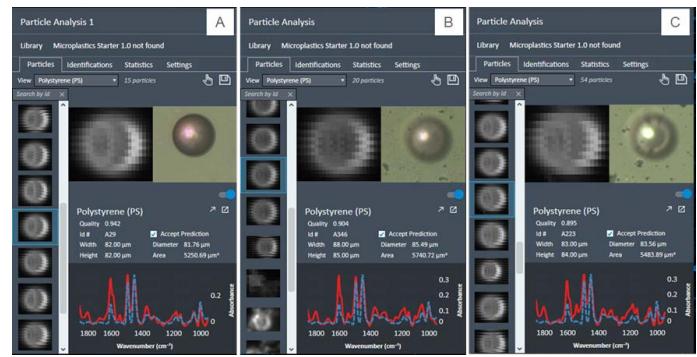


그림 6. 여러 수원의 PS 비드 회수율. A: 탈이온수, B: 지표수, C: 처리된 폐수.

입자 크기 분포 자동 통계

Clarity 소프트웨어의 보고서 기능을 사용하여 다양한 크기 범위에 기반한 미세 플라스틱 입자의 통계 데이터를 생성하였습니다. 그림 7은 시료당 관찰된 입자의 비율에 대한 입자 크기 범위의 변화를 요약한 것입니다. 도표는 $20\sim200\mu\text{m}$ 범위의 지표수 및 처리된 폐수 시료의 대부분의 입자를 보여줍니다.

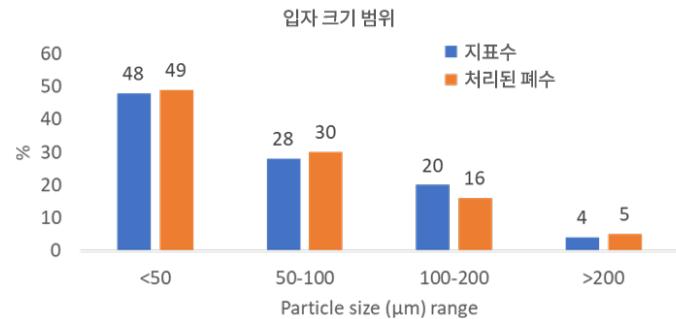


그림 7. 지표수 및 처리된 폐수 시료의 입자 크기(μm) 분포.

결론

본 연구는 빠르고 간단한 시료 전처리 절차에 따라 환경 수질 내의 미세 플라스틱 입자의 특성 규명에 대한 Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템의 효율성을 보여줍니다.

Agilent 10 μ m 필터 디스크를 사용한 진공 여과를 통해 물 시료에서 입자를 수집했습니다. 이 절차는 몇 분만에 완료되었으며, 기존 FTIR의 1일 프로세스에 비해 생산성이 향상되었습니다. 알려진 수의 80 μ m 폴리스티렌 비드로 스파이크된 탈이온수 시료를 사용하여 양호한 입자 분리 효율성(73% 회수율)과 재현성(<10% RSD)을 확인했습니다.

많은 분석법과 기기 설정이 사전 설정된 미세 플라스틱 분석법을 사용하여 Clarity 소프트웨어에서 자동으로 로드되어 비전문적인 분석자도 사용할 수 있을 정도로 작업이 크게 간소화되었습니다. 8700 LDIR의 포커싱 레이저 소스를 통해 최소한의 기기 상호 작용으로 10 μ m 크기의 입자의 빠른 데이터 수집과 신뢰할 수 있는 특성 규명이 가능했습니다. 리터당 20개 이상의 미세 입자(주로 PEC+PVE, PP, 고무)가 지표수 및 처리된 폐수에서 발견되었으며, 대부분의 입자의 크기는 20~200 μ m 범위에 속했습니다.

입자들은 표준 라이브러리를 통한 크로스매칭을 통해 자동으로 식별되었습니다. 또한, 개별 입자 확대 기능을 통해 8700 LDIR의 광학 장치를 변경하지 않고도 필요할 때 데이터를 추가로 조사하는데 도움이 되었습니다.

참고 문헌

1. N.P. Ivleva et al, Microplastic in Aquatic Ecosystems. *Angewandte Chemie Int Ed*, **2017**, 56(7): 1720-1739.
2. Philip J. Anderson et al. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada, *Enviro Poll.* 225, **2017**, 223e231.

www.agilent.com/chem/8700-ladir

DE44447.0223842593

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 9월 30일, 한국에서 인쇄
5994-3932KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com