

실시간 미세플라스틱 카운팅을 위한 레이저 유도 형광 특성 분석

고승현, 오금윤 

한국생산기술연구원 제주본부 청정웰빙연구그룹

Laser-Induced Fluorescence Characterization for Real-Time Microplastic Counting

Seunghyeon Ko and Geum-Yoon Oh

Jeju Special Self-Governing Province, Korea Institute of Industrial Technology, Jeju 63243, Korea

(Received October 22, 2021; Revised October 27, 2021; Accepted October 27, 2021)

Abstract: In this paper, laser-induced fluorescence properties of four plastics were characterized through spectrometer analysis for real-time microplastic counting. Recently, environmental problems related to microplastics have emerged. In order to detect microplastics, analysis methods such as FT-IR and Raman are used. However, they have the disadvantages of being time-consuming and requiring a pretreatment process. In most plastic products on the market, 10% to 30% of plasticizers and reinforcing agents are added. Therefore, most microplastics present in seawater and freshwater emit fluorescence signals by 270 nm UV light source regardless of their type due to their molecular structure due to additives. Real-time microplastics counting is possible more easily by using the proposed laser-induced fluorescence detection method because of the fluorescence expression characteristic of 340 nm that appears due to the plasticizer of plastics.

Keywords: Micro plastics, Laser induced fluorescence, Spectrometer, Real-time, Counting

1. 서론

플라스틱의 소비량이 늘어남에 따라 연간 버려지는 플라스틱 쓰레기의 양도 매년 증가하고 있다. 플라스틱은 포장용기부터 섬유, 타이어, 비닐 등 각종 산업용품 등에 사용되고 있다. 이러한 플라스틱들은 풍화되고 마모되어 미세플라스틱을 생성하게 되며, 미세플라스틱은 해양이나 지하수, 강, 생수, 정수장 등에서 검출되고 있다. 첨가제와 오염물질이 흡착된 미세플라스틱이 담수에서 해양으로 옮겨가고, 이를 섭취한 해양생물을 인간이 섭취함으로써 체 내에 미세플라스틱이 축적된다.

✉ Geum-Yoon Oh; geumyoh@kitech.re.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
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.

21세기를 들어서야 미세플라스틱으로 인한 생태계 파괴가 대두되었고, 이에 세계 각국에서 문제의 심각성을 인지하고 해결하기 위해 많은 연구가 이뤄지기 시작했다. 그러나 아직까지는 미세플라스틱으로 인한 문제를 해결하기 위한 방안이 마련되어 있지 않다.

미세플라스틱이란 5 mm 미만의 플라스틱 조각으로 풍화정도에 따라 다양한 크기로 존재하고, PE, PET, PP, PS, PVC 등 종류도 다양하다. 미세플라스틱은 발생 원인에 따라 1차와 2차로 나뉜다. 1차 미세플라스틱은 세제나 치약 또는 스크럽 등에 사용되어 왔는데 생산할 때부터 의도적으로 작게 만든 것이다. 2차 미세플라스틱은 플라스틱으로 만들어진 산업용품들이 풍화, 마모되며 생긴 것이다. 미세플라스틱은 1차 미세플라스틱보다 2차 미세플라스틱이 더 많은 비중을 차지하고 있다 [1].

미세플라스틱을 검출하기 위한 정성, 정량 분석의 방법은 다양하다. 미세플라스틱을 분류하고 분석하는 방법에

는 대표적으로 현미경이나 FTIR, Raman 등과 같은 분광 광도계 등이 있다. 현미경을 사용한 방법은 가장 간편하고, 고가의 분석 장비 없이 미세플라스틱을 측정할 수 있다. 그러나 투명하거나 입자가 작은 플라스틱은 현미경을 통해 확인하기 어렵고 구분이 쉽지 않다. FTIR은 특정 파장의 적외선을 조사하여 물질에 따른 산란정도를 이용해 극성의 기능기를 분석하는 비파괴검사법이다. micro-FTIR을 이용하면 500 μm 이하의 작은 크기의 미세플라스틱도 분석할 수 있다. 그러나 시간이 많이 소요되고 불규칙한 형태와 20 μm 이하의 작은 시료에는 적용하기 어렵다. Raman 분광법은 미세플라스틱의 입자가 여기되었을 때 발생하는 산란광을 통해 플라스틱의 종류를 분석하는 방법이다. 그러나 시료가 오염되면 오염물질의 형광물질이 분석의 방해요인이 된다 [2-8]. 따라서 전처리 과정에서 오염물질을 완벽하게 제거해야 정확한 결과를 얻을 수 있다. 이 외에도 미세플라스틱을 더 빠르고 정밀하게 분석하기 위해서 다양한 분석방법들이 개발되고 있다. 이와 같은 분석방법들은 각각의 특성에 의해 측정 한계가 존재하고 같은 시료를 여러 번 측정해도 결과 값의 차이가 발생할 수 있다. 그러므로 미세플라스틱의 분석 시에, 한 가지 방법으로 측정하기 보다는 여러 방법들을 조합해서 측정할 필요가 있다.

본 논문에서는 실시간 미세플라스틱 카운팅을 위해 레이저 유도 형광을 이용하여 UV-C 광원이 플라스틱에 입사했을 때 발생하는 형광 특성을 종류별로 분석을 진행하였으며, 실시간으로 수용액내에 미세플라스틱 입자가 지나갈 때 나타나는 형광성분을 검출할 수 있는지 검증하기 위해 입자 크기에 대한 형광세기를 avalanche photodiode (APD)를 통해 측정하였다.

2. 실험방법

그림 1은 플라스틱의 형광 신호 측정하기 위해 광학계 구성을 보여준다. 266 nm의 Q-switch를 광원으로 하고, 3rd harmonic 성분(532 nm)을 제거하기 위해 앞단에 265 nm bandpass filter를 설치하였다. 또한 대물렌즈를 통해 미세플라스틱 수용액이 지나가는 2 mm 내경의 쿼츠 채널에 조사하였고, 이에 따라 발생하는 형광 성분을 검출하기 위해 UV-C 대역 대물렌즈를 설치하였다. 이후 266 nm의 원래신호를 제거한 형광 신호를 검출하기 위해 300 nm long pass 필터를 구성하고, APD를 통해 신호를 검출하였다.

이때의 광원은 그림 2에서 보는 바와 같이 오실로스코프를 통해 분석하였는데, 6 kHz의 반복율(repetition rate)에서 20 ns 길이의 펄스로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

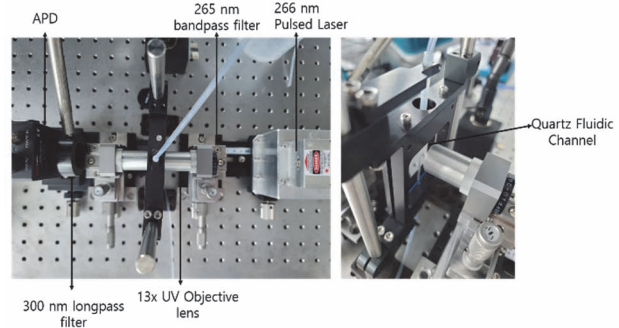


Fig. 1. Micro plastic measurement setup.

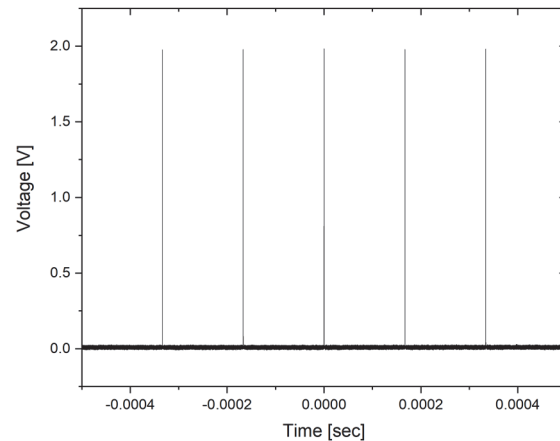


Fig. 2. Pulse measurement result of q-switch light source.

미세플라스틱의 레이저 유도 형광특성을 이용한 계수시스템을 제작하기 앞서 플라스틱 종류별 형광특성을 분석하였다. 여기서 형광신호 분석을 위해 Quartz 채널 대신 플라스틱 필름 시료를 부착하여 구성하고, 수용액 채널을 비워두었다. 대물렌즈를 통해 플라스틱 필름 시료에 UV-C 펄스 광원 조사 후 대물렌즈 및 UV 대역 광파이버로 집광하여 스펙트로미터로 형광 스펙트럼을 분석하였다. 측정에 사용된 플라스틱 시료는 Goodfellow사의 high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) film 4종으로 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

4종의 플라스틱 필름에 대해 공통적으로 266 nm UV-C 광원을 각각 2초씩 스펙트로미터에 누적하여 측정하였

는데, 플라스틱 필름에 흡수되지 않고 검출되는 266 nm의 파장이 세기로 볼 때 그림 3(a), (b)의 HDPE 흡광도가 4종의 플라스틱 중 가장 낮다고 볼 수 있다.

그림 3(a) HDPE의 경우 340 nm와 570 nm 두 가지 파장에서 넓게 형광 특성이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 그림 3(c) LDPE의 경우 HDPE 보다 형광의 정도가 낮았고, 350 nm에서 주로 형광이 발생하는 것을 확인하였다. 그림 3(b), (d)는 레이저 광원을 지속적으로 30초 조사한 후, 스펙트로미터로 2초 동안 누적하고 측정했을 때 공통적으로 더 긴 파장 피크값이 증가하는 경향을 보여준다. 340 nm에서 첫 번째 방출은 케톤 카르보닐로 인한 $S1(n, \pi^*)$ 방출에 기인한 반면, 그림 3(b), (d)와 같이 340 nm의 방출이 줄어들고 440 nm에서 다른 약한 형광 방출은 PE의 복합체와 산소의 전하 이동에 의한 것이다 [9].

그림 4(a)에서 PP의 경우 340 nm 대역과 410 nm 대역에서 형광 특성이 가장 크게 나타나고, UV 대역 흡광도는 90% 이상으로 보인다. 형광의 세기는 PE에 비해 큰 것으로 나타난다. 그림 4(c) PS의 경우 340 nm 대역과 450 nm

대역에서 피크값을 보이는 것을 확인할 수 있었고, UV 대역 흡광도는 PP와 동일하게 90% 이상으로 보인다. 또한 형광의 세기는 4종의 플라스틱 중에서 가장 큰 것을 확인하였다. 앞서 그림 3(b), (d)와, 그림 4(b), (d)에서 볼 수 있듯 레이저 광원을 30초간 지속적으로 조사한 후 각각의 플라스틱은 동일하게 440 nm 대역의 더 긴 파장 피크값이 증가하는 경향을 보이는데, 이는 고분자 사슬과 산소의 전하이동에 의한 결과로 추정된다 [9]. 또한 동일하게 540 nm 대역에서 발생하는 피크값은 스펙트로미터의 기계적 오차로 보인다.

일반적으로 플라스틱 고분자 재료에 대해 266 nm에서 작동하는 레이저에 의해 유도된 형광 스펙트럼에서 340 nm의 날카로운 방출은 카르보닐 그룹에 해당된다 [10]. 이 그룹은 비닐 접착제와 같은 재료의 전형이며 공기 중에서 자연적으로 발생하는 산화로 인해 PE 및 PP과 같은 메틸렌 그룹사슬을 기반으로 하는 폴리머에 존재한다. 따라서 모든 플라스틱 제품에 존재하는 접착성분에 따른 카르보닐 그룹의 형광에 따라 재료를 직접적으로 판단하기는 어렵다.

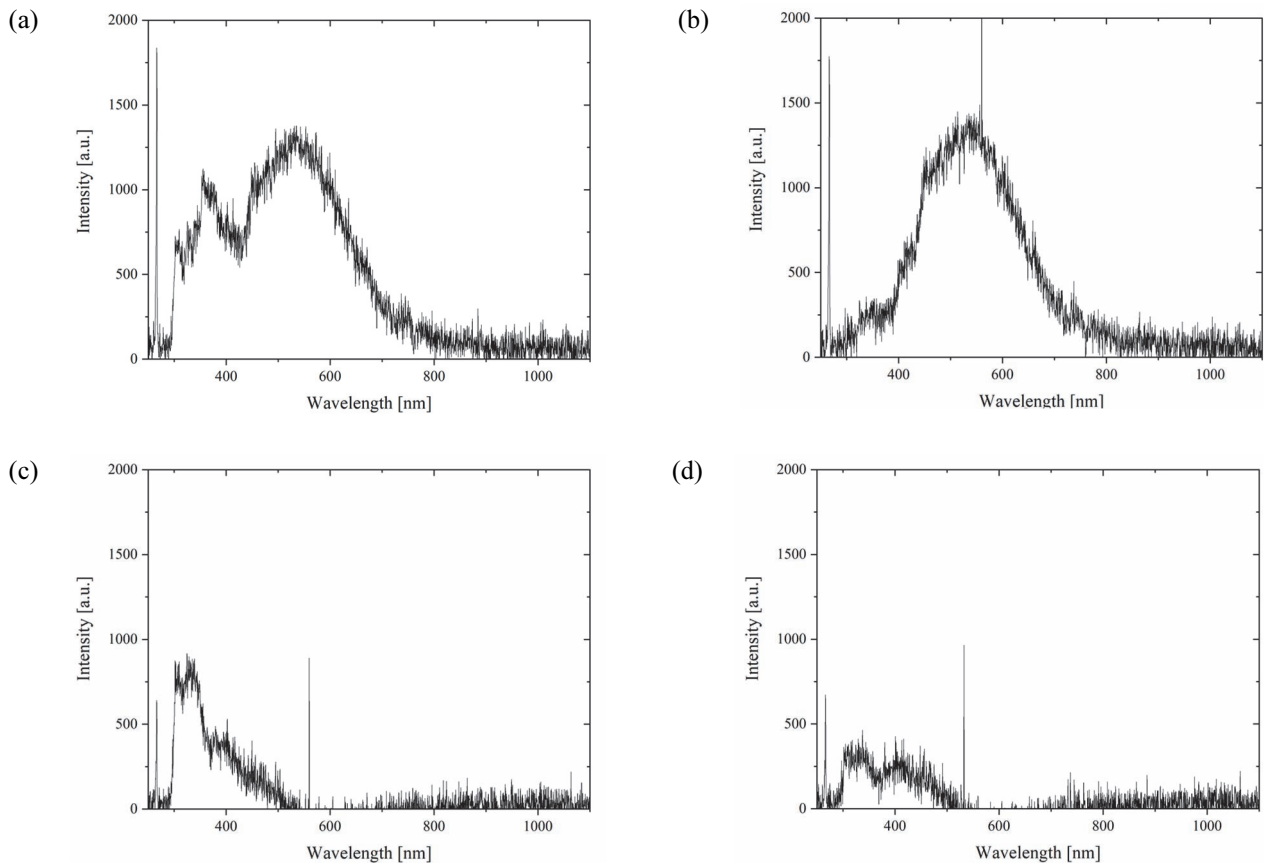


Fig. 3. Spectrometer fluorescence characteristic results after 2 second integration. (a) HDPE (2 sec irradiation), (b) HDPE (30 sec irradiation), (c) LDPE (2 sec), and (d) LDPE (30 sec).

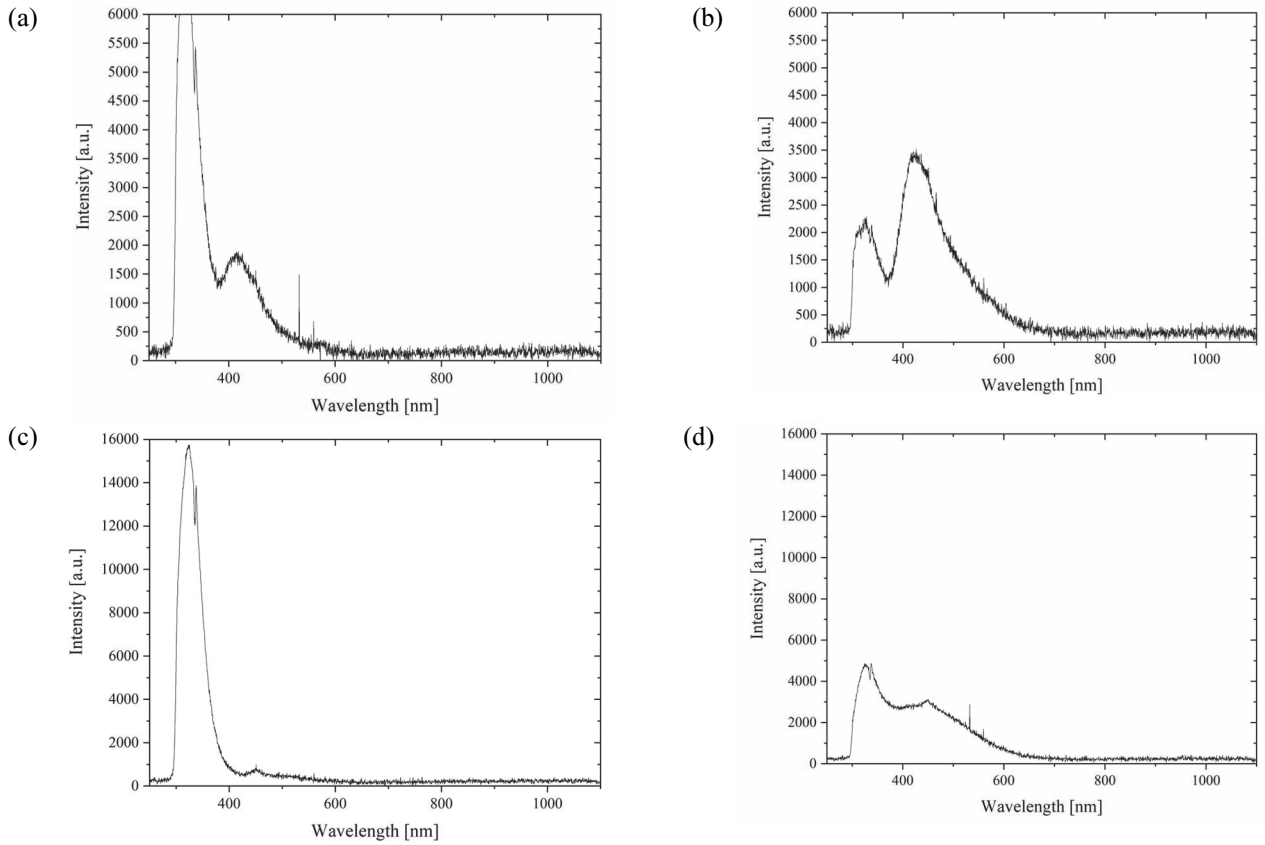


Fig. 4. Spectrometer fluorescence characteristic results after 2 second integration. (a) PP (2 sec irradiation), (b) PP (30 sec irradiation), (c) PS (2 sec), and (d) PS (30 sec).

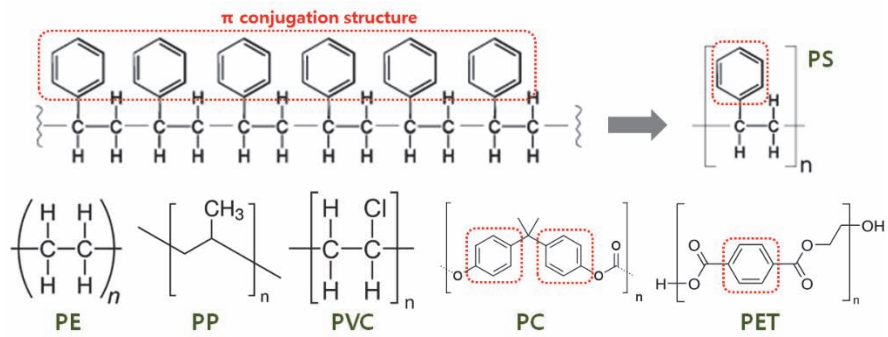


Fig. 5. Molecular structure of plastics.

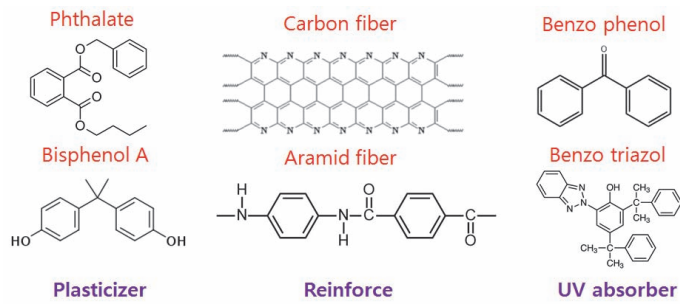


Fig. 6. Molecular structure of plastic plasticizer.

다양한 수용액 시료(해수 및 담수 등)에서 검출되는 대부분의 미세 플라스틱은 6종으로 PS, PE, PP, PVC (polyvinyl chloride), PC (polycarbonate), PET (polyethylene terephthalate)가 있다. 이 플라스틱들은 탄소 기반 수소와 다양한 functional group이 긴 사슬로 연결되어 있는 유기물질로 미세플라스틱 입자 계수기의 주요 측정 타겟이다.

고분자인 플라스틱의 구조에 따라 UV 유도 형광 효율 차이가 발생한다. 플라스틱의 형광 효율은 시그마 본드와 π 본드의 이중 결합 구조에서 발생한다. 고분자 내부에 2개 이상의 연속된 π 공유결합의 콘쥬게이션계에 의해 UV 광원으로 여기된 전자가 π^* LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)에서 π HOMO (highest occupied molecular orbital) 레벨로 전이되면서 Stokes shift 장파장 빛을 방출하는 것이 고분자의 형광 메커니즘이다.

Carboxyl(RCOOH), benzene(C6H6, aromatic hydrocarbon)등이 대표적인 콘쥬게이션계이며, 그림 5의 붉은색 상자로 표시된 부분에 benzene 이중 결합 구조를 보여준다.

$N > \pi^*$ 전이는 270 nm 근처의 파장에서 흡수되는 것으로 알려져 있으며, 흡광 에너지는 물질의 구조 및 조건에 따라 발광과 비발광기전(열, heat)으로 소모되고, 이중 결합이 연속으로 구성된 콘쥬게이션 영역이 있는 물질에서는 UV 광원이 흡수될 확률이 증가하며, 단일 시그마 본드의 경우 흡광 확률이 감소하게 된다.

Conjugation이 없는 단일 sigma bonding으로 형성된 PE, PP, PVC 등의 유기물질들은 이론적으로 형광이 발현될 확률이 매우 낮으나, 플라스틱은 용도에 따라 여러 제조 공정을 거쳐 다양한 형태의 제품으로 판매하게 되고, 이 과정에서 성형에 필요한 그림 6과 같은 여러 가지 고분자 첨가제가 혼합되는데 이런 첨가제에는 대표적으로 성형에 유연성 부여를 위한 가소제(plasticizer), 내구성 강화제(reinforce), 태양빛에 의한 광분해방지용 UV 흡수제(안정제, UV absorber) 등이 있으며 이러한 첨가제들은 콘쥬게이션 구조를 포함하고 있어 최종 제품인 플라스틱의 형광을 발생시킨다.

시중에 판매되고 있는 대부분의 플라스틱 제품의 경우 가소제, 강화제가 10%에서 30%까지 첨가되기 때문에 해수, 담수에 존재하는 대부분의 미세 플라스틱은 분자 구조 뿐만 아니라 첨가제로 인하여 종류에 상관없이 270 nm UV 광원에 의한 형광 신호가 발현된다.

6종 플라스틱 중 콘쥬게이션 구조를 포함하고 있는 PS, PC, PET와 나머지 물질에 대한 형광신호는 입사광에 비해 0.1%이하이므로 PM (photomultiplier) tube 또는 APD와 같은 감도가 큰 수광 소자와 다단 신호 증폭용 gain 회로를 조합하여 수광 보드를 개발하여야 한다.

미세플라스틱 측정 및 분석을 위한 DAQ 보드를 활용하여 그림 7과 같이 labview 프로그램을 제작하였다. APD로부터 수신된 신호는 펄스 값만 추출하여 데이터 쓰기를 진행하였다.

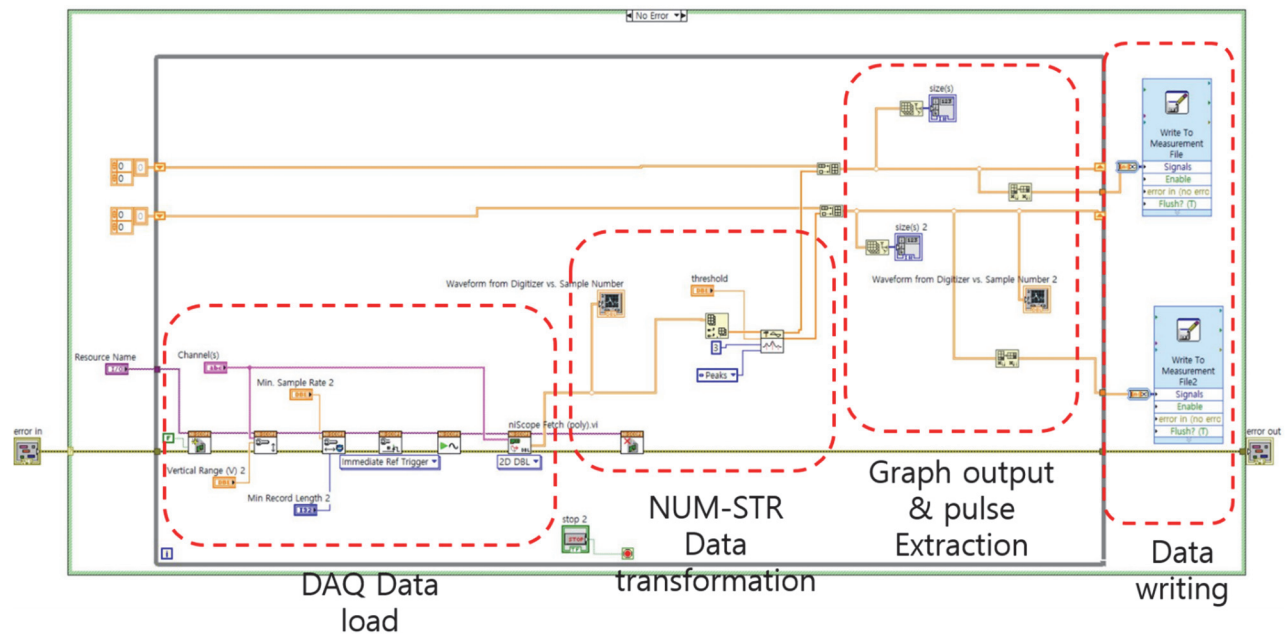


Fig. 7. LABVIEW block diagram.

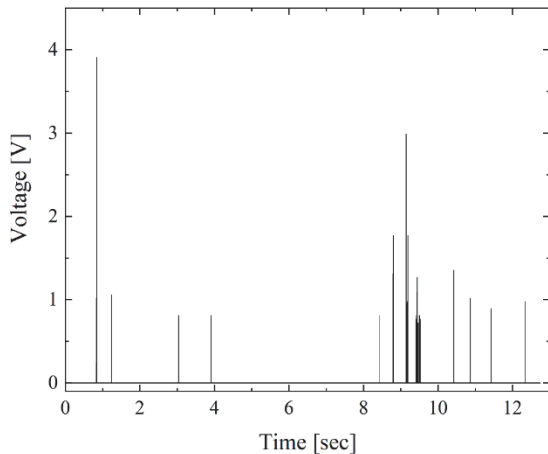


Fig. 8. HDPE particle real-time counting result.

그림 8은 HDPE 미세플라스틱 입자에 대한 측정 결과를 보여준다. 준비된 시료는 Two H Chem 사의 FHP05040 으로 0.958 g/cm^3 의 밀도에 평균입자크기는 $38 \mu\text{m}$ 이고, Sieve test에서 $200 \mu\text{m}$ 메시에 75% 통과하는 특성이 있다. 시린지 펌프로부터 주입되는 수용액에 포함된 미세플라스틱이 UV레이저의 조사되는 부분에 도달하면서 발생하는 형광성분이 APD를 통해 검출되면 펄스신호가 출력되고, 그 세기가 동시에 나타난다. 미세플라스틱 크기에 따라 도달하는 신호의 크기가 달라져서 APD로부터 출력되는 전압값이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 측정 속도와 데이터 쓰기에 따른 지연속도를 최적화하기 위해 시린지 펌프 속도는 $100 \mu\text{l/s}$ 로 설정하였다. 그림 8의 결과에서 후반부에 펄스가 모여있는 것은 플라스틱 입자가 시린지에 의해 밀려나오면서 겹쳐진 입자들에 의한 결과로 볼 수 있다. 이를 통해 UV-C광원을 통해 미세플라스틱 입자에 의해 방출되는 형광특성을 검출할 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 실시간 미세플라스틱 카운팅을 위해 레이저 유도 형광을 이용하여 UV-C광원이 플라스틱에 입사했을 때 발생하는 형광 특성을 스펙트로미터를 통해 종류별로 분석을 진행하였으며, 광학계 구성을 통해 실시간으로 수용액내에 HDPE 미세플라스틱 입자가 지나갈 때 나타나는 형광성분을 APD를 통해 검출할 수 있음을 확인할 수 있었다. 해수, 담수에 존재하는 대부분의 미세 플라스틱은 분자 구조뿐만 아니라 첨가제로 인하여 종류에 상관없이 UV-C 광원에 의한 형광 신호가 340 nm 파장에서 발

현된다. 추후 미세플라스틱 카운팅 시스템을 제작할 때 미세플라스틱에서 발생하는 형광성분에 대해 소스의 파장성분을 제거하고 검출될 수 있도록 수신단의 필터설계를 고려하여 제작하여야 한다.

ORCID

Geum-Yoon Oh

<https://orcid.org/0000-0002-6820-3619>

감사의 글

본 논문은 2021년도 중소벤처기업부의 중소기업기술혁신개발사업(시장확대형) [S3025249]과 한국생산기술연구원 기관주요사업 "청정 생산 공정기술 기반 스마트 웰니스케어 핵심기술 개발 (kitech EH-21-0050)"의 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] A. L. Andradý, *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 1596 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>]
- [2] F. Corami, B. Rosso, E. Morabito, V. Rensi, A. Gambaro, and C. Barbante, *Sci. Total Environ.*, **797**, 148937 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148937>]
- [3] D. H. Jeong, B. Ju, W. Lee, H. Chung, J. Park, and C. Kim, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **32**, 337 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.11001/jksww.2018.32.4.337>]
- [4] J. S. Kim, H. J. Lee, S. K. Kim, and H. J. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 12819 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04180>]
- [5] L. Lv, L. He, S. Jiang, J. Chen, C. Zhou, J. Qu, Y. Lu, P. Hong, S. Sun, and C. Li, *Sci. Total Environ.*, **728**, 138449 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138449>]
- [6] J. Shan, J. Zhao, Y. Zhang, L. Liu, F. Wu, and X. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **1050**, 161 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.008>]
- [7] X. Sun, J. Liang, M. Zhu, Y. Zhao, and B. Zhang, *Environ. Pollut.*, **242**, 585 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.014>]
- [8] J. L. Xu, K. V. Thomas, Z. Luo, and A. A. Gowen, *Trac-Trend. Anal. Chem.*, **119**, 115629 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115629>]
- [9] M. Than Htun, *J. Polym. Res.*, **19**, 9823 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9823-7>]
- [10] V. Spizzichino, L. Caneve, F. Colao, and L. Ruggiero, *Appl. Spectrosc.*, **70**, 1001 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1177/0003702816641267>]