



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위논문

수용성 고분자와 생분해성
계면활성제를 첨가한 부유버블에 의한
미세먼지 제거에 관한 연구

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

최 다 혜

수용성 고분자와 생분해성
계면활성제를 첨가한 부유버블에 의한
미세먼지 제거에 관한 연구

A study on the removal of fine particles by floating bubbles
containing water soluble polymer and biodegradable surfactant

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

최 다 혜

수용성 고분자와 생분해성
계면활성제를 첨가한 부유버블에 의한
미세먼지 제거에 관한 연구

지도교수 이 인 화

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

최 다 혜

최다혜의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 김 태 영 (인)

위 원 조선대학교 교 수 김 시 욱 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 인 화 (인)

2021년 12월

조선대학교 대학원

Contents

List of Table	IV
List of Figure	VI
ABSTRACT	IX
제1장 서론	1
1. 연구배경	1
2. 연구의 필요성 및 목적	3
제2장 이론적 고찰	5
1. 미세먼지	5
1.1. 미세먼지의 성분	9
1.2. 미세먼지 현황	15
1.3. 버블에 의한 미세먼지 제거	17
1.3.1. 중력응집	18
1.3.2. 구형입자의 침전	19

제3장 실험 재료 및 방법23

1. 실험재료23

2. 실험방법24

2.1. 버블의 지속시간 측정24

2.1.1. 계면활성제 첨가 비율별 버블의 지속시간24

2.1.2. 메틸셀룰로스와 alginate 첨가에 따른 버블의 지속시간31

2.1.3. EDTA 첨가에 따른 버블의 지속시간39

2.2. 버블의 지속시간 측정 및 버블 막(film) 형성 관찰45

2.2.1. 가소제 첨가가 버블의 지속시간과 버블 막 형성에 미치는 영향46

2.2.2. 피막 형성제 첨가가 버블의 지속시간 및 버블 막 형성에 미치는 영향63

2.3. 버블의 특성 분석66

2.3.1. 버블 제조용 용액의 특성66

2.3.2. 버블의 미세먼지 흡착량 산출68

2.4. 미세먼지 제거 실험70

제4장 결과 및 고찰71

1. 첨가 성분에 따른 버블의 지속시간 측정 실험71

1.1. 계면활성제 첨가비별 버블의 지속시간 측정 결과71

1.2. 메틸셀룰로스와 alginate 첨가에 따른 버블의 지속시간 측정 결과72

1.3. EDTA 첨가가 버블의 지속시간에 미치는 영향75

2. PEG:Glycerol 혼합비에 따른 버블의 지속시간과 버블 막(film) 형성 결과77

3. 셀룰로스 유도체별 버블의 지속시간 및 버블 막(film) 형성 결과80

4. 버블의 특성 및 미세먼지 흡착량83

4.1. 버블 제조용 용액의 표면장력 및 pH 측정 결과83

4.2. 버블의 미세먼지 흡착량 산출 결과86

5. 버블에 의한 미세먼지 제거 효과90

제5장 결론92

References95

List of tables

Table 1. Component ratio and solid content of solution used in the duration time experiment by addition ratio of coco betain.	25
Table 2. Component ratio and solid content of solution used in the duration time experiment by addition ratio of apple wash.	28
Table 3. Component ratio and solid content of solution containing methyl cellulose.	32
Table 4. Component ratio and solid content of solution containing alginate.	35
Table 5. Component ratio and solid content of solution containing methyl cellulose and alginate.	37
Table 6. Component ratio and solid content of solution with methyl cellulose containing EDTA.	40
Table 7. Component ratio and solid content of solution containing EDTA and alginate.	43
Table 8. Component ratio and solid content of solution containing alginate 0.3w/v%(aq) and PEG:glycerol mixed solution.	47
Table 9. Component ratio and solid content of solution containing alginate 0.5w/v%(aq) and PEG:glycerol mixed solution.	55
Table 10. Component ratio and solid content of solution containing cellulose derivative(CMC, HPMC, HEMC).	64
Table 11. Duration time of bubble and bubble film formation by cellulose derivatives.	81
Table 12. pH by cellulose derivative and surfactant amount at 20°C.	85
Table 13. Surface tension by cellulose derivative and surfactant amount at 25°C.	85
Table 14. Characteristics of bubble in atmosphere.	86

Table 15. Variations of fine particle concentration in chamber.91

List of Figures

Fig. 1. Size of fine particle.	5
Fig. 2. Trends of PM10 emission source contribution in Korea*(pollutant emissions by sector, NIER).	6
Fig. 3. Trends of PM2.5 emission source contribution in Korea*(pollutant emissions by sector, NIER).	7
Fig. 4. Secondary process of PM2.5.	8
Fig. 5. Component ratio of PM2.5 in Seoul.	10
Fig. 6. Monthly concentration and component ratio in Seoul.	10
Fig. 7. Ion component ratio in Seoul.	11
Fig. 8. Ion component ratio and concentration in Seoul.	12
Fig. 9. Monthly Changes of OC, EC, PM2.5 in Seoul.	13
Fig. 10. Concentration of naturally occurring heavy metals (Box plot), Seoul.	14
Fig. 11. Concentration of artificially occurring heavy metals (Box plot), Seoul.	15
Fig. 12. Annual mean PM10, PM2.5 concentration in Seoul and South Korea.	16
Fig. 13. Principles of collecting PM10.	18
Fig. 14. Schematic diagram of coagulation with small particles when large particle falls by gravitational force.	19
Fig. 15. Force acting on the settling sphere.	20
Fig. 16. Experiment device and device drawings. (a).injecting bubble into the acrylic experiment device. (b).acrylic experiment device drawing. (c).acrylic experiment device underbody drawing. (d).acrylic experiment device cover drawing.	69
Fig. 17. Chamber used for the fine particle removal experiment.	70

Fig. 18. Duration time of bubble by surfactant addition ratio.71

Fig. 19. Duration time of bubble containing methyl cellulose(aq) and alginate(aq). The graph above is the duration time of the methyl cellulose added solution. The graph below is the duration time of the alginate added solution.73

Fig. 20. Duration time of bubble containing methyl cellulose and alginate 0.3w/v%(aq).74

Fig. 21. Duration time of bubble containing EDTA. EDTA was added to methyl cellulose solution and the surfactant was added 30vol%, 40vol%, and 50vol%75

Fig. 22. Duration time of bubble containing EDTA-2Na, alginate, and methyl cellulose. EDTA-2Na was added to methyl cellulose solution and the surfactant was added 30vol%, 40vol%, and 50vol%.76

Fig. 23. Duration time of bubble according to the addition ratio of PEG and glycerol mixture. added alginate 0.3w/v%(aq).78

Fig. 24. Duration time of bubble according to the addition ratio of PEG and glycerol mixture. added alginate 0.5w/v%(aq).78

Fig. 25. The shape of a bubble film. (a).film is not formed and it remains as the liquid. (b)bubble film is formed.79

Fig. 26. Duration time of bubble by cellulose derivatives.81

Fig. 27. Bubble film formation according to the cellulose derivatives. (a).bubble film of CMC solution. (b).bubble film of HPMC solution. (c).bubble film of HEMC solution.82

Fig. 28. Bubble film formed on the leaves after spraying bubbles outdoors. 82

Fig. 29. Guide to EDTA titrations of some common metals. Light color shows pH range in which reaction with EDTA is quantitative.84

Fig. 30. Fall time by diameter of bubble according to the fine particle concentration.87

Fig. 31. Settling velocity by diameter of bubble according to the fine particle concentration.88

Fig. 32. Adsorption amount of fine particle by diameter of bubble according to the fine particle concentration.89

Fig. 33. Variations of fine particle concentration when spraying bubbles. ·91

ABSTRACT

A study on the removal of fine particles
by floating bubbles containing water soluble polymer and
biodegradable surfactant

Da Hye Choi

Advisor : Prof. In Hwa Lee

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

This study on the floating soap bubbles conducted for removal of PM_{2.5} and PM₁₀ fine particles. Biodegradable surfactants and water soluble cellulose polymers were introduced as bubble and film forming materials enable sustaining bubble life time. The duration time of the bubbles, aspects of floating time of bubbles as maintaining its spherical formation, were measured with bubbles made of different polymers and ratio of surfactants. The prepared solution has a pH range from 7.15 to 7.20, and surface tension has range from 29.90dyn/cm to 29.69~30.05dyn/cm, and the surface tension decreased as the added amount of surfactant increased. While the composition of bubble changes with surfactant and kinds of polymer and their added ratios, as the water soluble polymer added, the duration time increased 5 second at initial concentration to 521 second at final composition. Among the many different composition of bubbles, the longest duration time was obtained with sodium cocoyl apple amino acids 50vol% as a surfactant, hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) 2 weight% and sodium alginate 0.5 weight% as polymers, and polyethylene glycol (PEG):Glycerol=1:3 solution 3 weight%. In order to measures the absorption amount of suspended fine particles by bubbles, the changes of falling time measured and calculate of

mass of bubbles using the Stokes equation. In case of initial 700ppm of PM10 concentration maintained in the cylindrical chamber, the calculated PM10 adsorbed amount is as follows, for 2.5cm of diameter is 0.28g/m³, 2.7cm is 0.35 g/m³, 3.0cm is 0.56 g/m³ and 3.5cm is 0.93 g/m³ respectively. Adsorbed amount tends to increase as diameter and PM10 concentration increases. A removal test was performed to determine the fine particle removal efficiency of the bubble. A fine particle meter and bubble sprayer were installed in the acrylic chamber (1.3m long 0.75m wide 1.7m high) and fine particle was supplied with smoke from mosquito-scented combustion. 1L of bubble solution was used in the experiment and the concentration change of fine particle was observed while spraying the bubble for 30 minutes. The total removal efficiency is 94% for bubbles, refer to PM10 was reduced from 930μg/m³ to 49 μg/m³, while PM2.5 was reduced from 517μg/m³ to 27μg/m³.

제1장 서론

1. 연구배경

경제성장에 따른 도시화와 산업시설 및 자동차 증가 등으로 대기오염물질 배출이 증가하였고 동시에 대기 중의 미세먼지 농도도 급격히 증가하는 추세이다. 미세먼지는 코, 구강, 기관지에서 걸러지지 않고 폐 속에 침착하는 비율이 높아 건강에 큰 위협이 되고 있다. 미세먼지의 농도와 성분이 동일하다면 입자 크기가 더 작을수록 큰 비표면적을 갖기 때문에 다른 유해물질들이 더 많이 흡착될 수 있고 결과적으로 인체에 흡입될 가능성도 높다.¹⁾

미세먼지 발생원인은 자연적 원인과 인위적 원인으로 구분되지만 인위적 발생이 대부분을 차지하는 것으로 보고된다. 인위적 발생은 대부분 연료 연소에 의해 이루어지며 보일러나 자동차, 발전시설 등의 배출물질이 주요 발생원이고 이외에 공사장, 도로 등에서 비산되는 먼지도 많은 양을 차지한다.²⁾ 2016년 이후 전국적으로 연평균 농도, 나쁨 일수, 좋음 일수 모두 개선되었지만, 전국적으로 연평균 환경기준($15\mu\text{g}/\text{m}^3$)에는 미달인 수준을 보이고 있으며¹⁾, 2017년 기준 배출원별 배출량³⁾을 살펴보면 PM10와 PM2.5 모두 비산먼지와 제조업 연소에서 많이 배출되고 있어 건설공사나 도로, 축산활동 등에서 발생하는 비산먼지와 사업장에서의 미세먼지 관리도 중요하다고 할 수 있다.³⁾

정부의 PM_{2.5} 기준 설정 및 예보제 시행에 대한 발표, 언론의 영향, 국민들의 기대수준 향상, PM₁₀ 고농도 발생 빈도수 증가 등 여러 가지 영향으로 미세먼지에 대한 국민 불안이 증가하여 2013년 이후 꾸준히 미세먼지 저감을 위한 정책을 수립 및 추진 중에 있으며⁴⁾ 각종 R&D 사업 및 연구가 진행되고 있다. 하지만 내구성 부족, 성능 저하 등의 이유로 적용 사례가 드물어 지속적인 대책 마련을 통해 미세먼지 저감을 위한 해결방안에 대한 연구가 필요한 실정이다.

이에 인체에 무해한 부유버블을 이용하여 미세먼지를 제거하고자 한다. 미세먼

지에는 질산염, 황산염과 질산염, 황산염 등의 음이온과 결합하여 입자를 형성하는 양이온인 암모늄이 있고 여기에 고체상으로 여러 금속물질(Al, Ca, Mg, Fe 등)이 결합되어 있어⁵⁾ 화학적인 결합으로 응집시키는 것과 물리적인 충돌에 의하여 응집시키는 것이 가능하다. 미세먼지와 초미세먼지는 크기가 작아 질량이 작기 때문에 대기 중에 장시간 부유하거나 바람 또는 수직 상승기류에 의하여 이동한다. 이러한 부유분진을 빠른 속도로 침강시키기 위해서는 분진을 응집시켜 질량을 증가시키는 것이 필요하다. 결과적으로 미세입자를 거대분자로 만드는 응집·흡착·포획 과정과 이로 인한 입자의 침강속도 증가로 대기 중 미세먼지를 빠르게 침강 제거하고자 한다.

2. 연구의 필요성 및 목적

선행연구에 따르면 미세먼지는 급성 상기도, 급성 하기도, 폐렴, 만성호흡기계 질환 등의 호흡기 질병과 미세먼지 사이에 유의미한 상관성이 있는 것이 밝혀졌다.⁶⁾ 환경부는 사회적 피해를 줄이기 위해 대기질 개선 방안으로 제1차 수도권 대기환경관리 기본계획(이하 기본계획)을 수립·시행했다. 기본계획은 서울의 PM₁₀ 농도를 기준치인 20003년 평균값 69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 42% 저감하는 것을 목표로 2005년부터 2014년까지 시행됐으며,⁷⁾ 제2차 수도권 대기환경관리 기본계획(이하 제2차 기본계획)을 2015년부터 2024년까지 수립, 시행 중이다. 제2차 기본계획은 기존 기본계획에 PM_{2.5}와 O₃의 배출저감 목표를 추가하였으며, 아울러 우리나라는 PM_{2.5}의 대기환경기준이 2015년에 적용되었다. 이러한 저감대책은 배출원에 대한 지속적인 감시와 규제를 통해 평균농도를 감소시킬 수 있지만, 특정한 기상 현상 등과 같이 배출원과 무관한 원인에 의해 산발적으로 발생하는 고농도 사례에 대처할 수는 없다는 한계가 있다.⁸⁾

고농도 미세먼지 발생 시 대처방안으로 인공강수를 통한 미세먼지 저감이 있다. 이 방법은 구름씨 살포를 통해 인공적으로 강수계를 발달시켜 비를 내리거나 강우 강도를 증가시키는 방법이다.⁷⁾ 미세먼지에 의한 심각한 대기오염이 있을 때 인공강수가 성공적으로 수행된다면 대기 중의 미세먼지 대부분이 씻겨 나가며 대기질 개선에 빠른 효과를 기대할 수 있다.⁹⁾ 기상청에서 미세먼지 저감을 목표로 한 인공강수 실험을 수행한 바 있으나 실용화 단계에 이를 만큼 긍정적인 결과를 얻지는 못한 것으로 언론에 보도된 바 있다.⁷⁾ 일례로 2019년 인공강수 가능성에 관한 연구에 따르면 PM₁₀ 농도가 높을 때 한반도의 중관기상장은 주로 습도가 낮고 하층 바람이 약하며, 고기압의 영향을 받는다고 결론지을 수 있는데 구름은 습윤한 공기가 단열상승하여 발달하기 때문에 이와 같은 조건 하에서는 구름 발달이 어려운 것으로 여겨진다. PM₁₀ 농도가 높을수록 운량이 작아진다는 결과를 보이며, PM₁₀ 농도가 높을 때는 구름 발달이 어려워 구름이 없거나 응결가능한 물의 양이 적으므

로 인공강수가 효과적이지 못할 것으로 예상하였다.⁷⁾

미세먼지 외 분진에 대한 문제도 사회적인 관심사가 되었다. 분진은 대기 중 발생하는 입자상 물질의 총칭으로 먼지 중에 흙, 모래, 암석, 금속, 식물 등 고형물이 파쇄되어 생긴 지름 0.1 μm ~수십 μm 의 고형 미립자를 말하며 일반적으로 공조기를 가동하여 여과 또는 제거한다.¹⁰⁾ 자연적으로 황사와 같이 사막의 건조지대에서 강한 바람에 의해 높은 대기로 올라간 흙먼지가 바람을 타고 이동해 지상으로 떨어지는 자연현상이 있으나 대부분은 인위적 요인으로 일상 생활과 교통, 산업활동 등에 의해 발생하며, 공사장, 공장, 발전소, 광산 및 농장 등의 사업장, 포장 및 비포장 도로, 가정에서 연소, 배기가스 배출 등에 의해 생성된다.¹¹⁾ 분진의 피해는 공기 중의 농도, 입자의 크기, 형상, 경도, 비중, 용해성, 화학성분 등에 관계되며, 직업병의 원인이 되는 것 외에 폭발의 유인, 채광의 장애, 기계나 제품의 오손 등 각종 피해를 준다.¹⁰⁾ 현재 PM₁₀ 이상 크기의 발생분진의 제어는 단순 물 살수를 이용하고 있으나 겨울철에는 물이 얼어 작업자의 낙상 위험이 있고 여름철에는 기온 증가에 따른 빠른 수분 증발로 물 살수 효과가 미미한 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서, 본 연구에서는 버블(Bubble)을 이용한 미세먼지 제거 효과와 버블 제조용 용액을 개발하기 위하여 다양한 실험을 수행하였으며, 구체적인 본 연구의 목적은 다음과 같다.

- 1) 인체에 무해한 천연 계면활성제와 수용성 고분자를 이용하여 버블 지속시간이 긴 버블 제조용 용액을 개발하고자 한다.
- 2) 버블에 응집·흡착·포획된 미세먼지의 재비산을 방지하기 위해 버블 막(film) 형성 유무를 확인하고자 한다.
- 3) 개발한 버블 제조용 용액의 미세먼지 제거 실험을 통해 실효성을 확인하고 미세먼지 제거 방안으로 버블을 이용한 방법을 제안하고자 한다.

제2장 이론적 고찰

1. 미세먼지

국내 법률 「대기환경보전법」 제2조 제6호에서 대기 중에 떠다니거나 흩날려 내려오는 입자상물질을 먼지라 정의하며, 「미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법」 제2조 제1호에서 입자의 지름이 $10\mu\text{m}$ 이하인 먼지를 미세먼지(PM_{10} , 이하 “ PM_{10} ” 이라 칭함)로, 입자의 지름이 $2.5\mu\text{m}$ 이하인 먼지를 초미세먼지($\text{PM}_{2.5}$, 이하 “ $\text{PM}_{2.5}$ ” 이라 칭함)로 정의한다. PM_{10} 이 사람의 머리카락 지름($50\sim 70\mu\text{m}$)보다 약 $1/5\sim 1/7$ 정도로 작은 크기라면, $\text{PM}_{2.5}$ 는 머리카락의 약 $1/20\sim 1/30$ 에 불과할 정도로 매우 작다.¹²⁾

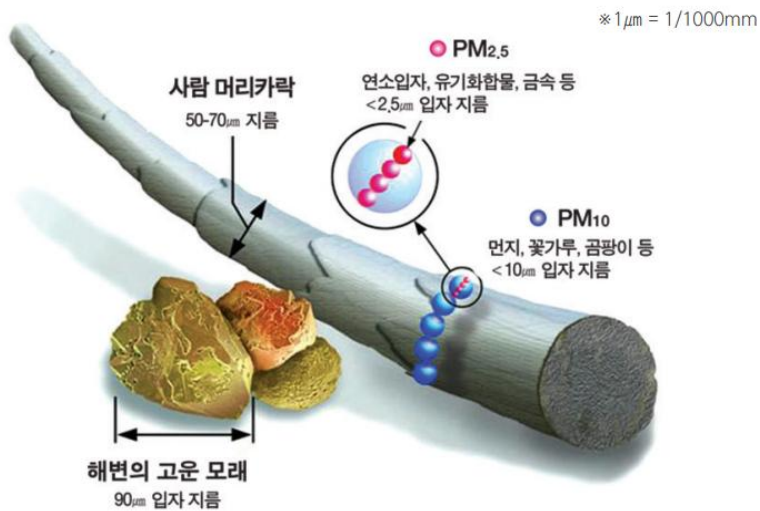


Fig. 1. Size of fine particle.

(EPA, www.epa.gov, 재작성)

미세먼지는 미세먼지 입경의 크기 등 물리적 특성, 노출 기간, 수용체의 건강

상황 등에 따라 영향의 차이를 보인다. 입자 크기가 작을수록 호흡기의 깊은 곳까지 도달하며, 입경이 큰 입자에 비해 표면적이 매우 크므로 인체 장기에 쉽게 흡수된다.¹⁾ 입자 크기가 10 μm 이상인 경우 공기 중 체류시간이 짧아 인체 흡입이 미미하고 5~10 μm 의 입자는 상기도의 섬모상피에 걸러져 하기도 및 폐포에는 도달하지 않는다. 1~5 μm 인 미세먼지는 흡입 시 폐포까지 침투하거나 축적이 가능하며, 0.5~1 μm 인 미세먼지는 질량이 너무 작아 호흡과정에서 다시 배출되고, 0.5 μm 이하인 경우 브라운 운동으로 폐포 내에 축적이 가능하다.¹⁾ 미세먼지의 호흡기 영향은 주로 세기관지에서 염증반응을 일으킴으로써 발생하는데, 이러한 작용은 천식, 만성기관지염, 기도폐쇄 등을 일으키거나 악화시키는 작용을 하게 된다. 또한 미세먼지는 폐 조직에서 박테리아의 불활성화 혹은 제거 작용을 방해함으로써 호흡기계 감염을 일으킬 수도 있다.⁴⁾

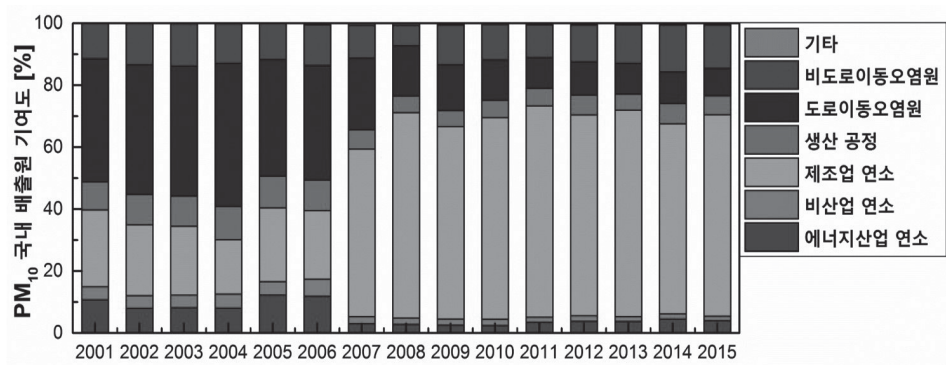


Fig. 2. Trends of PM₁₀ emission source contribution in Korea(pollutant emissions by sector, NIER).

(자료: 박현욱, 배충식 (2019), p.57)

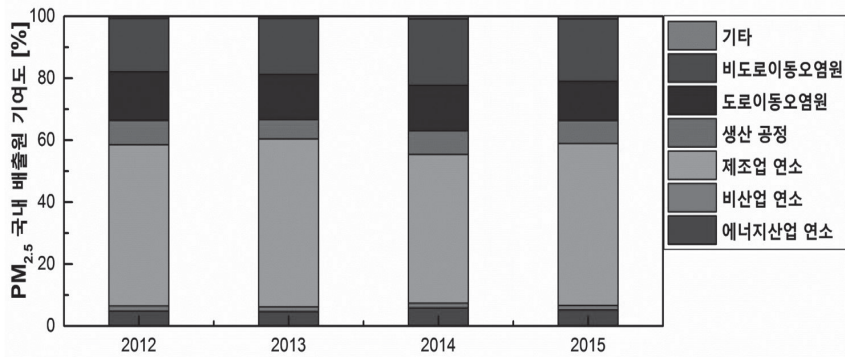


Fig. 3. Trends of PM_{2.5} emission source contribution in Korea*(pollutant emissions by sector, NIER).

(자료: 박현욱, 배충식 (2019), p.57)

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 우리나라에서 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 국내 배출원 기여도 추이를 나타낸 것이다. 2000년 초반 도로이동오염원에 의한 PM₁₀ 배출이 가장 높았던 반면, 도로이동오염원에 의한 기여도가 꾸준히 감소하면서 2015년에는 제조업 연소, 비도로이동오염원 다음으로 위치하게 되었다. 2012년부터 분석이 시작된 PM_{2.5} 배출 또한 제조업 연소, 비도로이동오염원, 도로이동오염원 순으로 기여도가 높은 것을 확인할 수 있다.¹³⁾

미세먼지는 굴뚝 등 발생원에서부터 고체 상태의 미세먼지로 나오는 경우(1차적 발생)와 발생원에서는 가스 상태로 나온 물질이 공기 중의 다른 물질과 화학반응을 일으켜 미세먼지가 되는 경우(2차적 발생)로 나누어 질 수 있다. 석탄·석유 등 화석연료가 연소되는 과정에서 배출되는 황산화물이 대기 중의 수증기, 암모니아와 결합하거나, 자동차 배기가스에서 나오는 질소산화물이 대기 중의 수증기, 오존, 암모니아 등과 결합하는 화학반응을 통해 미세먼지가 생성되기도 하는데 이것이 2차적 발생에 속한다. 2차적 발생이 중요한 이유는 수도권만 하더라도 화학반응에 의한 2차 생성 비중이 전체 미세먼지(PM_{2.5}) 발생량의 약 2/3를 차지할 만큼 매우 높기 때문이다.¹²⁾

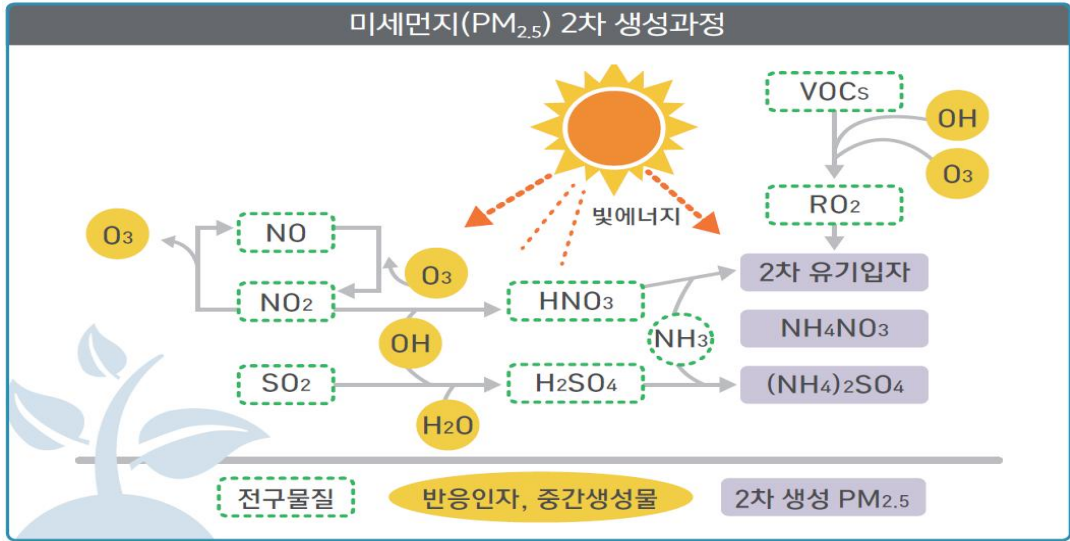


Fig. 4. Secondary process of $PM_{2.5}$.

(자료: 환경부 (2014), p.9)

국가기후환경회의에서 2013~2016년과 2018년 $PM_{2.5}$ 의 고농도 사례를 분석한 결과, 2013~2016년 고농도 미세먼지 발생 시 이동성 고기압의 발달과 이에 따른 미세먼지 및 전구물질들의 장거리 유입이 발생하고, 이후 공기 정체에 의한 오염물질 축적이 일어났으며, 중국의 영향이 클 때 황산염이 증가하며 $PM_{2.5}$ 농도가 상승하였다. 유입된 오염물질이 축적되면 황산염이 증가하나, 황산염은 한반도 유입 후 추가생성이 많지 않았고 정체 상태에서는 질산염이 증가하면서 유기성분, 특히 2차 유기에어로졸의 기여도는 상대적으로 낮았다. 2018년 미세먼지 농도에 대한 국내·국외 기여도를 각각 측정된 결과, 국내 영향은 55~82%, 국외 영향은 18~45%로 나타났다. 즉, 국내 고농도 미세먼지 현상에 대한 국외 유입 기여도는 18~69%로 일별 편차가 크게 나타나는데, 이는 결국 고농도 미세먼지 현상에 대한 국내 발생 미세먼지의 기여도가 클 수 있음을 의미한다.¹⁴⁾

또한 평소 대비 고농도 사례 기간 서울에서 황산암모늄과 질산암모늄의 증가가 두드러지며, 최근에는 질산암모늄 영향이 두드러지고 차량 배출 등 대부분 1차 배출은 기여도가 감소하였다. 서울에서는 2차 이온의 비중이 크며, 제주도에서는

OC, EC의 분율이 높고 황산염의 분율이 질산염에 비해 크게 높았고 광주의 경우, 황산염은 장거리 유입이 지배적인데 비하여 질산염은 장거리 유입뿐 아니라 불균일 반응에 의한 국제 생성도 중요하였다. 2014년 여름 울산에서는 인근 산업단지에서 배출된 VOCs, SO₂의 광화학 반응에 의하여 고농도가 발생하였으며, 고농도 발생 시 질산염의 증가가 컸다. 이러한 일반 특성과 더불어 각 지역별 전구물질의 특성들에 따라 국지적 2차 생성 미세먼지 발생 메커니즘이 다르게 나타났다.¹⁴⁾

미세먼지는 경제적으로도 직·간접 피해비용을 유발하는데 OECD는 초미세먼지 등 대기오염으로 인한 우리나라의 2060년 GDP 감소 등 경제적 피해비용을 OECD 국가 중 1위로 분석하였으며 조기사망을 증가, 질환 증가 등으로 인한 건강 비용은 2060년까지 5배 가량 증가할 것으로 전망하였고, 의료비 증가, 노동생산성 저하, 농작물 수확 감소 등으로 인한 시장비용은 2060년 연간 GDP의 0.63% 수준에 달할 것으로 전망하였다.¹⁾

미세먼지 관리 종합계획(2020~2024)에 따르면 연평균 농도는 소폭 개선되었음에도 불구하고 획기적인 농도 개선과 고농도 완화 등으로 이어지지 않아 국민의 체감도가 저조하며 이에 효과가 검증된 감축사업을 확대하거나 관련 기준·제도의 강화 및 이행을 통해 국내 배출량 감축에 가속화가 필요한 상황이다.

1.1. 미세먼지의 성분

미세먼지는 배출원이 매우 다양하고, 동일한 배출원이라고 해도 대기 중 2차 입자(secondary particle)의 전구물질인 가스상 물질의 배경농도, 기상조건 등 다양한 인자들의 영향을 받아 미세먼지의 조성(chemical composition)은 달라질 수 있다.¹⁵⁾ 일반적으로 대기오염물질이 공기 중에서 반응하여 형성된 덩어리(황산염, 질산염 등)와 석탄·석유 등 화석연료를 태우는 과정에서 발생하는 탄소류와 검댕, 지표면 흙먼지 등에서 생기는 광물 등으로 구성된다.³⁾

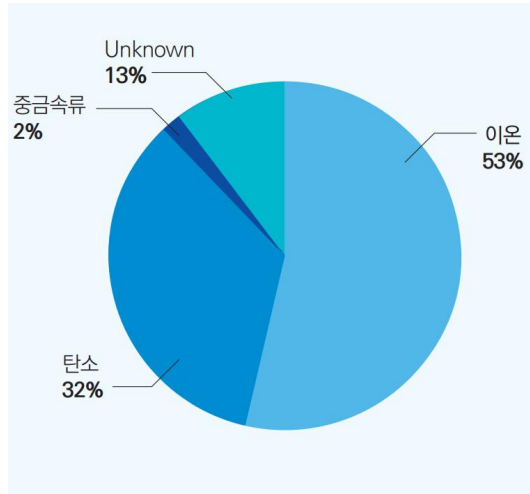


Fig. 5. Component ratio of PM_{2.5} in Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.27)



Fig. 6. Monthly concentration and component ratio in Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.27)

미세먼지 조성은 일반적으로 이온성분, 탄소성분, 금속성분 그리고 기타성분으로 구분되며, 이온성분은 미세먼지 질량의 35% ~ 60%를 차지해 일반적으로 가장

높은 비중을 차지하는 그룹으로 보고되고 있다.¹⁶⁾ 이온성분은 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x) 등의 가스상 물질이 대기 중으로 배출된 후 응축, 화학반응 등을 통해 생성되는 2차 입자의 주요 성분이기 때문에 PM_{10} 보다 2차 입자가 차지하는 비율이 높은 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 상대적으로 높은 조성을 차지한다.¹⁵⁾ 일례로 2010년 서울의 미세먼지를 분석한 결과에서 이온성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 질량의 각각 31%, 36%를 차지했다.¹⁷⁾

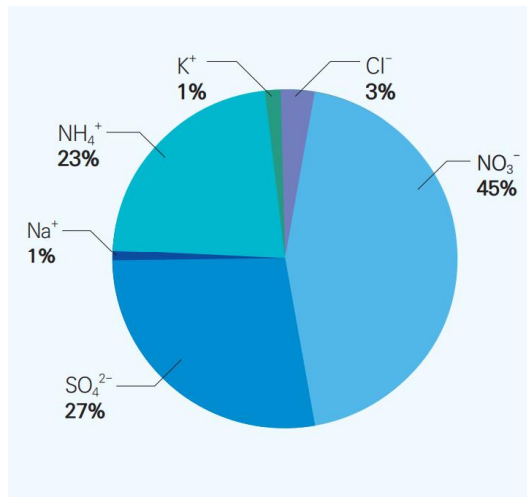


Fig. 7. Ion component ratio in Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.29)



Fig. 8. Ion component ratio and concentration in Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.29)

탄소성분은 주로 연소과정에 기인한 성분으로 크게 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구분할 수 있다.¹⁵⁾ 원소탄소는 탄소원자가 공유결합을 통해 형성한 그래핀 층(graphene layer)으로 이루어진 소구체(spherules)의 집합체로 대기 중으로 일단 배출되면 화학반응 또는 상변화가 거의 없어 1차 오염물질의 지표로 사용된다.¹⁸⁾ 유기탄소는 배출원에서 직접 대기로 배출되거나 배출된 입자간 또는 대기 중 가스상물질과의 반응을 통한 전환 등 다양한 과정에 의해 형성되는 물질로 노말 알케인(n-alkane), 방향족 및 지방족 탄소화합물의 집합체(aggregate)라 할 수 있다.¹⁹⁾ 2006~2007년 서울시 대기 중 미세먼지 내 탄소성 입자를 분석한 결과에서 연 평균 OC와 EC는 각각 $9.75 \pm 5.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.74 \pm 1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 OC는 총 미세먼지 질량 농도의 약 21%를 차지했다.²⁰⁾



Fig. 9. Monthly Changes of OC, EC, PM_{2.5} in Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.42)

미세먼지 중 금속성분은 주로 토양의 비산, 암석의 풍화와 같은 자연적 배출원과 화력발전, 자동차 엔진, 난방 등의 인위적 배출원에서 발생하는 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 비소(As), 니켈(Ni), 망간(Mg) 등의 금속으로 일반적으로 PM_{2.5} 질량 농도의 약 5% 정도를 차지한다. 금속성분은 물리화학적 특성으로 인해 이온성분, 탄소성분과 달리 2차 생성이 거의 없고, 배출원 특정한(source specific) 특성이 있다. 즉, Al, Si, K, Fe, Ca 등 지각구성과 관련된 금속은 농업경작, 건설활동, 도로 재비산 등에 의해 발생하고, 바나듐(V), 니켈(Ni)은 자동차, 선박 등 석유(oil) 연소와 관련된 오염원의 영향을 보여주며, 납(Pb), 구리(Cu), 망간(Mg)은 주로 제강산업에서 배출되는 성분이다.¹⁵⁾ 2008년 서울지역 미세먼지를 분석한 결과, PM₁₀의 경우 인위적 기원의 S, Zn, Pb 성분들은 봄철과 겨울철이 여름철과 가을철에 비해 높은 농도를 보였으며 토양에서 유해한 성분들(Al, Fe, Ca)의 농도 또한 봄철과 겨울철의 농도가 여름철과 가을철에 비해 상대적으로 높은 농도를 보였다.²¹⁾ 겨울철의 경우, 난방으로 인한 화석연료 소비량의 증가로

인해 인위적 오염원 영향이 증가한다. 또한 낮은 기온으로 인해 혼합고가 낮아지고 오염물질의 확산이 불리하여 다른 계절에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이는 것으로 판단된다. 봄철에는 편서풍을 타고 인위적인 오염물질의 유입은 물론 자연적인 기원의 황사입자들이 대륙으로부터 유입되고 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 겨울과 봄철에 금속성분들의 농도가 상대적으로 높은 것으로 판단된다.²¹⁾

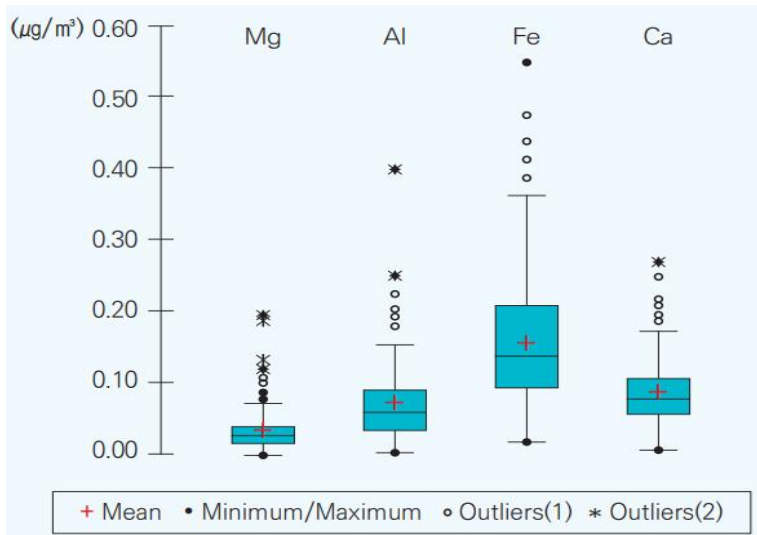


Fig. 10. Concentration of naturally occurring heavy metals (Box plot), Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.46)

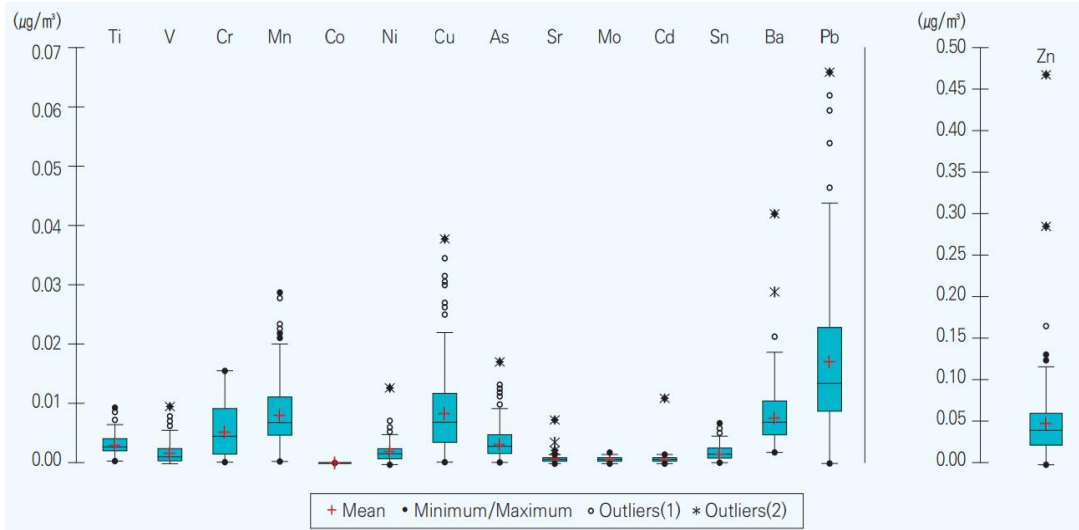


Fig. 11. Concentration of artificially occurring heavy metals (Box plot), Seoul.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.47)

1.2. 미세먼지 현황

선진국의 주요 도시 대비 우리나라 서울의 미세먼지 농도는 약 1.5~2배 수준이다.¹³⁾ 여러 연구결과에 의하면 최근 4년간('15~'18년) 국내 전 지역의 평균 미세먼지(PM₁₀)의 연평균 농도는 꾸준히 감소 추세에 있으나('15년 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 '18년 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소), 감소폭은 매우 미미한 상태이다.¹⁴⁾ 전국 2018년 미세먼지(PM₁₀) 연평균 농도는 2001년 대비 31% 감소 및 초미세먼지(PM_{2.5}) 연평균 농도는 2015년 대비 12% 감소했으며, 서울 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5}) 연평균 농도는 2001년 대비 2018년에 각각 42%와 43% 감소하였다.²²⁾ 우리나라에서의 미세먼지 농도는 겨울, 봄에 높은 수준을 보이는 반면, 여름, 가을에는 상당히 낮은 양상을 보인다. 이는 북서 계절풍으로 인한 국외 유입(중국, 몽골, 북한) 증가, 난방 사용으로 인해 국내 배출량 증가, 공기 수축으로 인한 농도 상승 효과 등이 종합적

으로 작용하기 때문이며,¹³⁾ 이러한 계절 형태는 지난 20년간 지역에 큰 차이가 없이 유지되고 있다.²³⁾

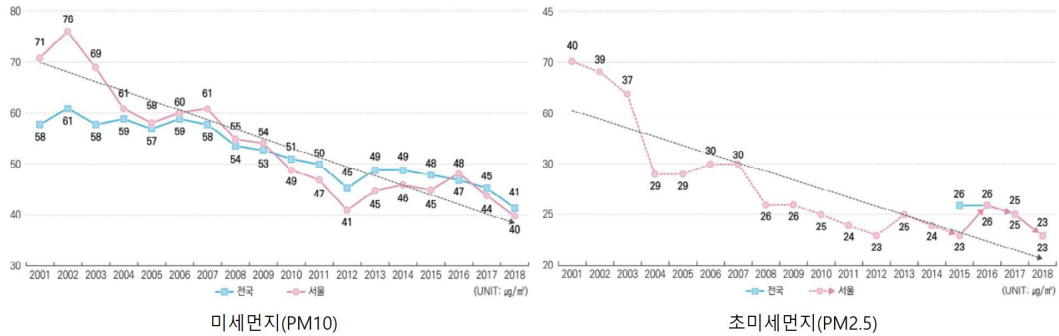


Fig. 12. Annual mean PM₁₀, PM_{2.5} concentration in Seoul and South Korea.

(자료: 박철호 (2021), p.6)

2015년부터 2019년까지 최근 5년간 연평균 초미세먼지(PM_{2.5})는 미세먼지(PM₁₀)에 비해 감소 추세가 둔화되었으며, 12~3월에 미세먼지 고농도 현상이 지속적으로 발생하고, 12~3월의 월평균 농도는 30~32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연평균 대비 높은 수준이다.²⁵⁾ 일평균 농도를 기준으로 전국지역 연간 미세먼지 “나쁨” 발생일수는 감소추세이나, PM_{2.5} “나쁨” 발생일이 연간 50~60일(1년 중 2개월에 해당하는 기간)에 달하고 고농도 미세먼지의 연일 발생도 빈번해지는 양상을 보인다.²⁶⁾

시간단위로 살펴볼 경우 고농도 기간의 초미세먼지 농도는 점점 더 악화되고 지속시간도 길어지는 것으로 나타났다. 초미세먼지 ‘나쁨’ 이상 농도의 평균 지속시간은 서울의 경우, 2015년 1분기 12.1시간에서 2018년 1분기 전국 최장 지속시간을 기록하였으며, 2018년 1분기에 초미세먼지 ‘나쁨’ 이상 지속시간이 20시간을 넘긴 광역단체는 경기(25.1)와 인천(22.3), 충북(21.3), 서울(20.5) 4곳이었다. 1분기의 1시간 평균 초미세먼지 농도의 최대 값이 매년 증가하였으며, 전국적으로 2015년 1분기 95.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2018년 1분기 102.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 소폭 증가했으나, 서울은 2015년 95.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2018년 149.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 50% 이상 증가하였다.²⁶⁾

1.3. 버블에 의한 미세먼지 제거

앞에서 언급했듯이 고농도 미세먼지 사례 발생 시 능동적 대처방안으로 인공강수를 통한 미세먼지 저감이 있으나 PM₁₀ 농도가 높을 때 한반도의 종관기상장은 주로 습도가 낮고 하층 바람이 약하며, 고기압의 영향을 받는데 구름은 습윤한 공기가 단열상승하여 발달하기 때문에 이와 같은 조건 하에서는 구름 발달이 어려운 것으로 여겨진다. 따라서, PM₁₀ 농도가 높을 때는 구름 발달이 어려워 구름이 없거나 응결가능한 물의 양이 적으므로 인공강수가 효과적이지 못할 것이라 보고되었다.⁵⁾ 미세먼지 외에 공사장이나 공장, 발전소 등에서 발생하는 분진의 대처방안으로 단순 물 살수법이 사용되는데 이 방법은 겨울철에는 물이 얼어 작업자의 낙상 위험이 있고 여름철에는 기온 증가에 따른 빠른 수분 증발로 물 살수 효과가 미미한 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 고분자화합물을 이용한 먼지 포집제에 관한 연구²⁰⁾에 따르면 다당류의 분자구조, 분자량, 점성, 친수성, 팽윤 및 습윤, 보습 등의 특성을 이용하여 세 가지의 수용성 천연 다당류의 조합으로 단일구조체가 아닌 Fig. 13. 과 같이 점성을 지닌 다중 구조의 network 구조를 형성하여 비중이 큰 PM₁₀입자를 포집한 후 물 청소로 제거가 가능하다는 연구 결과를 보였다. 상기 연구를 바탕으로 버블 제조용 용액에 천연 계면활성제를 첨가해 물의 표면장력을 낮추고 천연 유래 다당류인 sodium alginate와 가소제, 셀룰로스 유도체 등의 수용성 고분자를 첨가하여 버블 또한 그물 막(network) 구조를 형성해 대기 중 미세먼지를 제거할 수 있을 것이라 판단하였다.

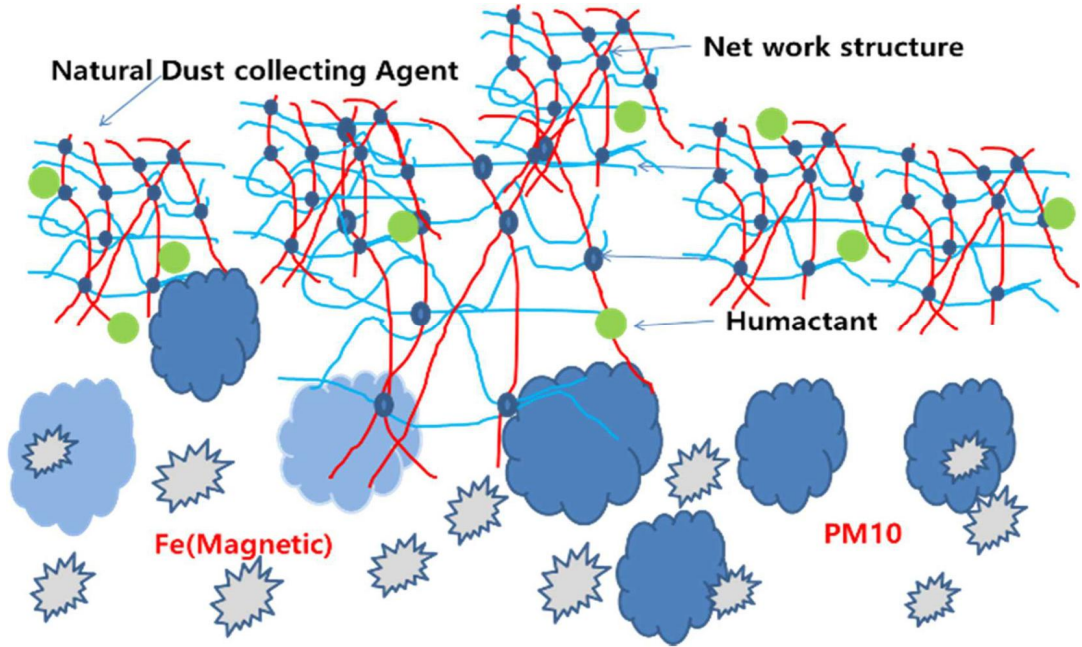


Fig. 13. Principles of collecting PM₁₀.

(자료: 서울시보건환경연구원 (2020), p.47)

1.3.1. 중력응집

응집이란 고농도의 입자들이 어떤 기작에 의하여 서로 충돌·부착되어 보다 커다란 입자를 형성하는 과정이다. 공기 중에 부유하는 크기가 다른 입자계(界) 혹은 에어로졸(aerosol) 시스템 내에서 입자들간에 상대적인 운동이 있을 때 입자들은 서로 충돌·응집하게 된다. 응집은 브라운운동에 의한 입자간의 연쇄충돌에 의해 진행되기도 하고 난류나 전기력, 중력 같은 외력에 의해서 일어나기도 한다. 중력응집은 서로 다른 크기의 입자들이 침강할 때 빠른 속도로 침강하는 큰 입자가 비교적 작은 입자들과 충돌하여 일어난다. 중력장 하에서 크기가 다른 입자들은 중력에 의해 서로 다른 침강 속도로 낙하하게 된다. 이 때 크기가 큰 입자들은 작은 입자들에 비해 빠른 속도로 떨어지게 되며 이 결과 작은 입자들과 충돌이 일

어나면서 응집하게 된다. 큰 입자가 낙하하면 그 낙하선상에 있는 공기유체는 큰 입자 때문에 옆으로 밀려나게 되는데, 이때 작은 입자들이 가지는 관성 때문에 미처 공기유체를 따라가지 못한 입자들이 낙하하는 큰 입자와 충돌·응집하게 된다.²⁷⁾

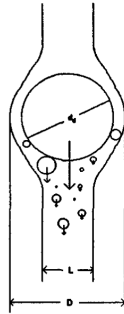


Fig. 14. Schematic diagram of coagulation with small particles when large particle falls by gravitational force.

(자료: 진형아, 정창훈, 이규원 (1988), p.305)

1.3.2. 구형입자의 침전

일반적으로 분진들은 밀도가 높고 직경이 크므로 대기중에서 분진들이 수송, 확산될 때 중력의 영향을 받아 일정한 속도로 침강하게 된다. 이온성분과 금속성분을 포함하는 미세먼지와 초미세먼지는 크기가 작아 질량이 작기 때문에 대기 중에 장시간 부유하거나 바람 또는 수직 상승기류에 의하여 이동한다. 분진을 제거하는 가장 기본적인 방법은 중력침전으로, 중력침전의 이용성을 결정하는 가장 중요한 변수는 종속도(terminal velocity) 또는 침전속도(settling velocity) V_t 로서, 이는 한 입자가 중력에 의하여 침전할 때 부력과 마찰저항에 의해서 일정한 속도로 침전하게 될 때의 속도를 뜻하며, 침전하는 입자가 종속도에 도달하는 시간은 대단히 짧기 때문에 보통 무시된다. 한 입자가 종속도로 침전하는 경우에는 다음 식

이 성립된다.²⁸⁾

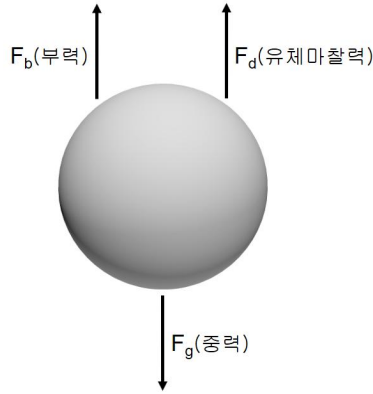


Fig. 15. Force acting on the settling sphere.

$$F_d + F_b = F_g \quad [1]$$

$$\frac{\rho_g A_g V_t^2 C_D}{2} + m_p \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right) g = m_p g \quad [2]$$

여기서, F_d 는 마찰력저항, F_b 는 부력, F_g 는 중력, ρ_g 는 공기의 밀도, ρ_p 는 입자의 겉보기 밀도, V_t 는 종속도, m_p 는 입자의 질량 A_p 는 침전방향에 직각인 입자의 단면적, g 는 중력가속도, C_D 는 항력계수(drag coefficient)를 나타낸다. 위의 식과 구형입자의 기준으로 구형입자의 직경을 d_p 라 하면 V_t 는 다음과 같이 된다.

$$V_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_g)}{3\rho_g C_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [3]$$

구형입자의 항력계수 C_D 는 대개 무차원수인 레이놀즈 수 R_e 로 표현되는데 공기의

동점성계수를 μ_g 라 하면 $R_e = \rho_g V_t d_p / \mu_g$ 이며, R_e 가 $10^{-4} \sim 0.5$ 인 스토크스(Stokes) 또는 유선(stream line) 흐름영역에서 $C_0 = 24/R_e$ 이다. 또한 대기에서는 $\rho_p \gg \rho_g$ 이므로 다음 식이 성립된다.²⁸⁾

$$V_t = \frac{gd_p^2 \rho_p}{18\mu_g} \quad [4]$$

이 식은 스토크스법칙으로 알려져 있는데, 일반적으로 이 식은 직경이 $50\mu\text{m}$ 이하인 구형입자에서 상당히 정확하며 입경 $100\mu\text{m}$ 까지도 큰 오차 없이 사용될 수 있다.²⁸⁾

다만, 입경이 $5\mu\text{m}$ 이하이면 d_p 가 대기내의 기체분자들의 평균자유행로에 접근하게 되며 입자는 기체분자 사이를 빠져나가게 되므로 침전속도는 스토크스법칙에 의한 값보다 더 크게 된다. 이런 경우 커닝햄(Cunningham) 수정계수 K_c 를 사용하여야 한다.²⁹⁾

$$K_c = 1 + \frac{\lambda}{R} \left[1.26 + 0.4 \exp\left(\frac{-1.1R}{\lambda}\right) \right] \quad [5]$$

위 식에서 λ 는 평균자유행로이며, R 는 입자의 반경이다. λ 는 고도에 따라 변하는데, 20°C , 1기압에서 $0.65 \times 10^5 \text{cm}$ 이며, $R = d_p/2$ 이므로 K_c 값은 대략 다음 식과 같이 표현될 수 있다.²⁸⁾

$$K_c = 1 + \frac{0.172}{d_p} \quad [6]$$

위의 식에서 입경 d_p 는 μm 단위로 나타내어야 하며, d_p 가 $10\mu\text{m}$ 이면 수정은 2% 이하이나 d_p 가 $1\mu\text{m}$ 이며 V_t 가 스토크스법칙에 의한 값보다 15%나 더 크게 된다. 따라

서, d_p 가 아주 작으며 다음 식과 같이 스토크스법칙에 의하여 구한 침전속도 V_t 에 다 K_c 를 곱하여 구한 값 V_{tc} 를 침전속도로 사용해야 하는데, 이를 스토크스-커닝햄 (Stokes-Cunningham)법칙이라 한다.²⁸⁾

$$V_{tc} = K_c V_t \quad [7]$$

구형입자의 침강속도는 입자의 유체역학적 직경의 제곱에 비례하여 부유분진 (suspended particles)을 빠른 속도로 침강시켜 제거하기 위해서는 분진을 응집시켜 질량을 증가시키는 것이 필요하다.

제3장 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 계면활성제는 인체에 무해한 천연 계면활성제로 (주)더모던 (Bucheon, Korea)에서 구매한 코코베타인(35%, coco betain, cocamidopropyl betaine), (주)새로한즈(Namyangju, Korea)에서 구매한 애플워시(30%, apple wash, sodium cocoyl apple amino acids), (주)다인습(Cheongju, Korea)에서 구매한 올리브계면활성제(36%, olivem 400,), 라우릴글루코사이드(40%, lauryl glucoside, Mydol-12), 코코글루코사이드(53%, coco glucoside)를 사용하였고, 버블의 수분증발을 지연시키고 버블 막(film)을 형성하기 위한 첨가물로 알지네이트(alginate; sodium alginate, pure, JUNSEI社)와 메틸셀룰로스(MC; methyl cellulose 4,000cP, pure, (주)대정화금), 폴리에틸렌글리콜(PEG; polyethylene glycol 200, H(CH₂CH₂O)_nOH, (주)대정화금), Glycerol(CH₂(OH)CH(OH)CH₂OH, JUNSEI社), CMC(carboxy methyl cellulose, JINING FORTUNE BIOTECH), HEMC(hydroxyethyl methyl cellulose, SIGMA), HPMC(hydroxypropyl methyl cellulose, SIGMA)를 사용하였다. 또한 미세먼지 내 존재하는 중금속을 안정화시키기 위해 금속이온과 착물을 형성하는 킬레이트 형성제로 에틸렌디아민테트라아세트산 2Na, 4Na(EDTA; ethylenediaminetetraacetic acid, (주)대정화금)를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 버블의 지속시간 측정

2.1.1. 계면활성제 첨가 비율별 버블의 지속시간

계면활성제 첨가비에 따른 지속시간 측정 전 계면활성제 종류별 버블의 형성 능력을 관찰하였다. 계면활성제 종류는 코코베타인, 애플워시, 올리브계면활성제, 라우릴글루코사이드, 코코글루코사이드로 계면활성제 20vol%에 수용성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(이하 PEG) 또는 glycerol 10w/v% 첨가하고 증류수를 채워 100mL로 제조한 용액을 빨대로 불어 버블이 형성되는지 관찰하였다. 실험 결과, 코코베타인과 애플워시가 상대적으로 우수하여 계면활성제 2종의 첨가비에 따른 버블의 지속시간을 측정하였다. 버블의 지속시간 측정 방법은 제조한 용액을 빨대를 이용해 불어 버블이 공중에서 터질 때까지의 시간을 측정하는 방식으로 바닥에 닿아 터지지 않게 버블 하부에 소형 송풍기로 공기의 유동을 일으켜 부유상태에서 진행되었으며, 실험 용액의 구성은 Table 1.에 나타냈다. 측정은 총 5번을 실시하여 평균값을 사용하였으며, 이후 버블의 지속시간 측정 방법은 이와 동일하다.

Table 1. Component ratio and solid content of solution used in the duration time experiment by addition ratio of coco betain.

component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	15	5.3
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	20	7
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	25	8.8
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	30	10.5
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	40	14
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	50	17.5
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	60	21
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	70	24.5
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	80	28
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
coco betain	90	31.5

Table 2. Component ratio and solid content of solution used in the duration time experiment by addition ratio of apple wash.

component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	15	4.5
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	20	6
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	25	7.5
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	30	9
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	40	12
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	50	15
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	60	18
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	70	21
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	80	24
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
polyethylene glycol or glycerol	10	
apple wash	90	27

2.1.2. 메틸셀룰로스 and alginate 첨가에 따른 버블의 지속시간

본 연구의 핵심은 지속시간이 긴 버블을 만드는 것으로 버블은 수분이 증발하면 터지게 된다. 이에 수분 증발을 지연시키기 위한 첨가제로 메틸셀룰로스 and alginate를 첨가하여 버블의 지속시간에 미치는 영향을 알아보았다. 앞서 진행된 계면활성제 첨가 비율에 따른 지속시간 측정 결과를 토대로 계면활성제는 코코베타인과 애플워시를 1:4 비율을 혼합하여 사용하였다. 실험 용액은 메틸셀룰로스 and alginate가 첨가되지 않은 대조용액, 메틸셀룰로스만 첨가된 용액, alginate만 첨가된 용액, 메틸셀룰로스 and alginate가 첨가된 용액을 제조하였으며, 기존에 첨가된 PEG와 점도를 높이기 위해 첨가된 물엿의 구성비를 10w/v%로 고정하였다. 각 용액의 구성은 Table 3., Table 4., Table 5.와 같고, 지속시간 측정은 총 5번을 실시하여 평균값을 사용하였다.

Table 3. Component ratio and solid content of solution containing methyl cellulose.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
control	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
methyl cellulose 0.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(MC) 0.5w/v% aq.	2	0.01
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

methyl cellulose 1w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(MC) 1w/v% aq.	2	0.02
fill it with D.W. to make solution 100mL.			
methyl cellulose 1.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(MC) 1.5w/v% aq.	2	0.03
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

methyl cellulose 2w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(MC) 2w/v% aq.	2	0.04
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

Table 4. Component ratio and solid content of solution containing alginate.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
alginate 0.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.5w/v% aq.	2	0.01
fill it with D.W. to make solution 100mL.			
alginate 1w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 1w/v% aq.	2	0.02
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

alginate 1.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 1.5w/v% aq.	2	0.03
fill it with D.W. to make solution 100mL.			
alginate 2w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 2w/v% aq.	2	0.04
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

Tsble 5. Component ratio and solid content of solution containing methyl cellulose and alginate.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
alginate + methyl cellulose 0.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(MC) 0.5w/v% aq.	2	0.01
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
alginate + methyl cellulose 1w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(MC) 1w/v% aq.	2	0.02
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

alginate + methyl cellulose 1.5w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(MC) 1.5w/v% aq.	2	0.03
fill it with D.W. to make solution 100mL.			
alginate + methyl cellulose 2w/v%	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(MC) 2w/v% aq.	2	0.04
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

2.1.3. EDTA 첨가에 따른 버블의 지속시간

에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)은 유기 화합물의 일종이며 화학식은 $C_{10}H_{16}N_2O_8$ 이다. EDTA는 4개의 산소와 2개의 질소를 통해서 대부분의 금속 이온과 결합하여 강한 1:1 착물을 형성한다. 즉, 여섯 자리 리간드로 작용할 수 있으며 금속 이온과 결합하여 카이랄성을 가진 킬레이트 화합물을 만든다.³⁰⁾ EDTA는 금속 이온을 중심으로 하는 팔면체의 여섯 꼭짓점에 동시에 배위할 수 있으며, 그 결과 중심 금속은 리간드에 의해 둘러싸여지게 된다. 따라서 EDTA는 특정 금속 이온에 대하여 강한 친화력을 가진다.³¹⁾ EDTA는 금속이온과 안정한 수용성 킬레이트 화합물을 형성하므로³²⁾ 미세먼지에 포함된 금속이온 등의 이물질을 흡착하여 제거시키는 성분으로 버블 용액에 첨가하였으며, EDTA-2Na, EDTA-4Na를 사용하였다. 실험은 앞서 진행한 실험 결과를 바탕으로 메틸셀룰로스 2w/v% 수용액 제조 시 EDTA를 메틸셀룰로스 구성비의 20wt%를 첨가하여 진행되었다. 또한 계면활성제의 첨가 비율을 30~50vol%로 달리하였으며, 추가 실험으로 alginate도 첨가하여 지속시간에 미치는 영향을 알아보았다.

Table 6. Component ratio and solid content of solution with methyl cellulose containing EDTA.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
MC (+EDTA- 2Na)	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	40	12.4
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
MC (+EDTA- 4Na)	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	methyl cellulose(+EDTA-4Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

surfactant(coco betain+apple wash)	40	12.4
polyethylene glycol(PEG)	10	
starch syrup	10	
methyl cellulose(+EDTA-4Na) 2w/v% aq.	2	0.048
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
polyethylene glycol(PEG)	10	
starch syrup	10	
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

Table 7. Component ratio and solid content of solution containing EDTA and alginate.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
alginate + MC (+EDTA- 2Na)	surfactant(coco betain+apple wash)	30	9.3
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	40	12.4
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048	
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	polyethylene glycol(PEG)	10	
	starch syrup	10	
	alginate(sodium alginate) 0.3w/v% aq.	1	0.003
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

2.2. 버블의 지속시간 측정 및 버블 막(film) 형성 관찰

버블에 응집·흡착·포획된 분진이 버블의 수분이 증발하여 터지면서 재비산되는 것을 방지하기 위해 버블 표면에 얇은 필름을 형성시키는 첨가제가 필요하였다. 따라서, 필름 형성을 위해 가소제와 필름형성제를 사용하였다. 필름의 부서러짐은 분자 간의 인력으로 발생되는데, 이때 가소제는 분자 간의 인력을 감소시키고 필름의 유연성과 확장성을 증가시킨다.³³⁾ 앞서 실험에서 버블의 수분 증발을 지연시키기 위한 첨가제로 사용한 PEG도 가소제로 사용되며 PEG 외에 glycerol을 사용하였는데 이는 PEG만 사용한 경우보다 PEG와 glycerol을 혼합하여 사용한 필름이 더 유연한 물성을 지닌다는 연구 결과를 바탕으로 PEG와 glycerol의 혼합비에 따른 버블의 지속시간과 버블 막(film) 형성에 미치는 영향을 알아보고자 했다. 또한 셀룰로스 유도체는 생체 적합하여 다양한 제제 연구에 많이 사용되며 일반적으로 경구제제에서 정제나 과립의 제조 시 결합제나 필름형성제로 가장 많이 사용되고 있어³⁴⁾ 셀룰로스 유도체인 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로스(HPMC), 하이드록시에틸메틸셀룰로스(HEMC)를 첨가하여 버블의 지속시간과 버블 막(film) 형성에 미치는 영향을 알아보았다.

2.2.1. 가소제 첨가가 버블의 지속시간과 버블 막 형성에 미치는 영향

Glycerol은 필름 제조 시 가소제로 사용되며 일반적으로 보습제, 수분보호제로 많이 사용되는 성분이다. 외국에서 코팅가소제로 널리 사용되는 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 에틸렌글리콜(ethylene glycol)의 중축합으로 생성되는 폴리에테르(polyether)로 물, 에탄올, 메탄올, 아세토니트릴, 벤젠과 같은 다양한 유기용매에 쉽게 용해되는 성질과 높은 열안정성 및 윤활성 등의 특징으로 인해 식품 및 의약품의 코팅 가소제, 윤활제, 활택제, 봉해 조절제 등 다양한 목적의 첨가제로 사용되어 오고 있다.³⁵⁾ 이에 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 Glycerol을 혼용한 용액을 첨가하였을 때 이에 따른 버블의 지속시간을 측정하였다. 실험 용액은 PEG와 glycerol의 혼합비별 구성 비율을 달리하였으며, 기존에 버블의 지속시간을 증가시키기 위해 사용된 물엿은 glycerol과 비슷한 역할을 하는 성분으로 제외하고 제조하였다. PEG와 glycerol의 혼합 비율을 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4(w/w)로 총 용액의 3w/v%, 5w/v%, 10w/v%로 처리하여 제조하였다. 앞서 진행된 실험 결과를 바탕으로 계면활성제는 50vol%를 첨가하였고 alginate 수용액의 농도를 0.3w/v%와 0.5w/v%로 달리하였다. 버블 필름의 형성 관찰은 지속시간 측정과 같이 진행되었으며, 실험방법은 버블의 수분이 증발되어 수축된 후에 막이 형성되는지, 막의 형태가 온전한 구형의 형태인지 관찰하는 방식으로 진행되었다.

Table 8. Component ratio and solid content of solution containing alginate 0.3w/v%(aq) and PEG:glycerol mixed solution.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
PEG:Glycerol=4:0	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=4:0	3	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=4:0	5	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=4:0	10	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
PEG:Glycerol=3:1	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=3:1	3	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
PEG:Glycerol=3:1	5	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
PEG:Glycerol=3:1	10	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

PEG:Glycerol=2:2	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=2:2	3	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=2:2	5	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=2:2	10	
	In each solution, fill it with D.W. to make solution 100mL.		
PEG:Glycerol=1:3	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=1:3	3	
	In each solution, fill it with D.W. to make solution 100mL.		

surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
PEG:Glycerol=1:3	5	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
PEG:Glycerol=1:3	10	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

PEG:Glycerol=0:4	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=0:4	3	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=0:4	5	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	alginate 0.3w/v% aq.	1	0.003
	PEG:Glycerol=0:4	10	
In each solution, fill it with D.W. to make solution 100mL.			

Table 9. Component ratio and solid content of solution containing alginate 0.5w/v%(aq) and PEG:glycerol mixed solution.

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
PEG:Glycerol=4:0	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=4:0	3g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=4:0	5g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=4:0	10g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
PEG:Glycerol=3:1	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=3:1	3g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
PEG:Glycerol=3:1	5g	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
PEG:Glycerol=3:1	10g	
Ifill it with D.W. to make solution 100mL.		

PEG:Glycerol=2:2	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=2:2	3g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=2:2	5g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=2:2	10g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
PEG:Glycerol=1:3	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=1:3	3g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
PEG:Glycerol=1:3	5g	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		
surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
PEG:Glycerol=1:3	10g	
fill it with D.W. to make solution 100mL.		

PEG:Glycerol=0:4	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=0:4	3g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		
	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=0:4	5g	
	fill it with D.W. to make solution 100mL.		

	surfactant(coco betain+apple wash)	50mL	15.5
	methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2g	0.048
	alginate 0.5w/v% aq.	1g	0.005
	PEG:Glycerol=0:4	10g	
fill it with D.W. to make solution 100mL.			

2.2.2. 피막 형성제 첨가가 버블의 지속시간 및 버블 막 형성에 미치는 영향

연질캡슐 제조 시 피막 형성제로 수용성 셀룰로오스 에테르를 사용하는데, 이러한 수용성 셀룰로오스 에테르는 식물성 셀룰로오스로부터 유래한 것으로, 인체에 무해한 장점을 갖는다.³⁶⁾ 기존에 사용된 메틸셀룰로스(메틸셀룰로스)와 피막 형성제로서의 능력을 비교하기 위해 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 하이드록시메틸메틸셀룰로스(HEMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로스(HPMC)를 첨가하여 버블의 지속시간과 버블 막(film)의 형성에 미치는 영향을 알아보았다. 앞서 진행된 실험에서는 계면활성제를 코코베타인과 애플워시를 혼용하여 사용했으나 이 실험부터는 경제성 확보와 미국의 비영리기관 환경연구기관(EWG)의 EWG등급³⁷⁾을 참고하여 코코베타인(cocamidopropyl betaine)에 비해 상대적으로 안전(무해)한 애플워시(sodium cocoyl apple amino acids)만 사용하였다. 또한 기존에 EDTA가 메틸셀룰로스 수용액 제조 시 첨가된 것과 같이 동일하게 제조했으며, PEG와 glycerol 혼합비에 대한 실험 결과를 바탕으로 PEG:Glycerol=1:3 혼합용액, alginate 0.5% 수용액을 사용하였다. 실험용액의 구성은 Table .10.과 같다. 버블의 지속시간 측정은 총 3번 진행되어 평균값을 사용하였고 버블 막(film)의 형성과 형태를 관찰하여 최종적으로 미세먼지 제거 버블 제조용 용액의 최적 비율을 도출하였다.

Table 10. Component ratio and solid content of solution containing cellulose derivative(CMC, HPMC, HEMC).

solution	component	ratio(vol%, w/v%)	solid content(wt%)
CMC	apple wash	50	15.5
	polyethylene glycol(PEG):Glycerol=1:3	3	
	alginate 0.5w/v% aq.	1	0.005
	carboxymethyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100g.		
HPMC	apple wash	50	15.5
	polyethylene glycol(PEG):Glycerol=1:3	3	
	alginate 0.5w/v% aq.	1	0.003
	Hydroxypropyl methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
	fill it with D.W. to make solution 100g.		

HEMC	surfactant(coco betain+apple wash)	50	15.5
	polyethylene glycol(PEG):Glycerol=1:3	3	
	alginate 0.5w/v% aq.	1	0.003
	hydroxyethyl methyl cellulose(+EDTA-2Na) 2w/v% aq.	2	0.048
fill it with D.W. to make solution 100g.			

2.3. 버블의 특성 분석

2.3.1. 버블 제조용 용액의 특성

금속-EDTA 착물은 낮은 pH에서 EDTA를 두고 H^+ 와 금속 이온이 경쟁하기 때문에 불안정하며 너무 높은 pH에서는 금속 수산화물로 침전되거나 혹은 비반응성 수산화물 착물을 형성하기에 금속을 두고 OH^- 가 EDTA와 경쟁하기에 불안정하나 금속이온에 따라 정량적으로 반응하는 pH 범위는 차이가 있다.³⁰⁾ 이에 버블 제조용 용액의 pH를 측정하였고 측정 장비는 Thermo scientific社의 ORION STAR A215 모델로 총 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

버블의 형성에는 표면장력이 큰 영향을 미치는데 물의 경우 표면장력이 매우 강해 거품을 만들어내도 금방 터져 물의 표면장력을 감소시키기 위해서 주로 계면활성제가 사용된다. 이에 표면장력을 측정하는 기초실험을 수행하였다. 표면장력 산출은 3회 실시한 평균값을 사용하여 보정인자를 계산한 후 실제 표면장력을 산출하였다. 표면장력계의 측정원리는 Du Nouy ring 법을 이용한 것으로 Du Nouy ring 법이란 가는 금속 환을 수평으로 길어서 액면의 표면에 접촉하여 서서히 위로 들어 올리면 액체와 부착되어 있는 금속 환 사이에는 인장력이 생긴다. 계속 들어 올리면 금속환과 수면이 분리되어지는 순간의 힘을 측정하는 방법으로 해당 실험 용액의 표면장력을 측정하는 원리이다.³⁸⁾ 표면장력은 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\sigma = \theta F \quad [8]$$

여기서, σ 는 표면장력(dyn/cm), θ 는 실험에서 읽은 값(dyn/cm), F는 보정계수로 다음 식으로 계산하였다.

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.01452\theta}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{1.679}{R/r}} \quad [9]$$

여기서, C는 백금고리의 원주(cm), D는 수용액의 밀도(g/mL), d는 공기의 밀도(g/mL), R은 백금고리의 반지름(cm), r은 백금선의 반지름(cm)이다.

pH와 표면장력 측정에 사용된 실험용액은 셀룰로스 유도체별, HPMC가 첨가된 용액에서 계면활성제 구성비 10vol%, 20vol%, 30vol%, 40vol%, 50vol%별로 제조하였다.

2.3.2. 버블의 미세먼지 흡착량 산출

버블 1개당 미세먼지 흡착량을 산출하기 위해 일상 대기에서의 버블 특성을 알아보고, 미세먼지 오염 환경에서의 버블의 침강속도를 산출하여 Stoke's law를 이용해 흡착량을 산출하였다.

일상 대기에서 버블 직경별 질량, 하강시간 등을 측정하고 측정값을 이용하여 침강속도를 산출하였다. 버블의 질량은 주사기의 공기량에 따라 진행되었고 5번 측정하여 평균값을 사용하였다. 하강시간 측정은 길이 1.5m의 아크릴 원통(직경 0.5m 높이 1.65m) 안에 주사기로 일정량의 버블 용액을 주입하여 한 개의 방울을 만들어 측정하였고 총 15번 실시하여 평균값을 사용하였다. 또한 직경별 질량, 밀도를 이용하여 버블 막의 두께를 산출하였으며, 사용한 식은 아래 식과 같다.

$$X = \frac{m}{4\pi r^2 \rho} \quad [10]$$

여기서, m=버블의 질량, r=버블의 반지름, ρ=버블의 밀도를 나타낸다.

미세먼지 오염 환경에서 버블의 침강속도는 길이 1.5m의 아크릴 원통 안에 모기향(Vinico Sdn. Bhd 제조, Malaysia) 연소에 의한 연기로 인공적인 미세먼지를 공급하여 오염 환경을 조성하였다. 아크릴 원통 안에 주사기로 한 개의 방울을 만들어 진행하였으며 농도별로 버블의 침강속도를 산출하였다.

흡착량 산출은 아크릴 원통 안에 모기향을 이용하여 연소에 의한 인공 미세먼지를 공급하여 오염 환경을 조성하고 한 개의 방울이 길이 1.5m의 아크릴 원통 안을 하강하면서 변하는 미세먼지 농도를 측정하여 진행되었다. 흡착량 산출은 Stoke's law를 이용하였다.

$$F_g = F_b + F_d \quad (F_b = 0 \text{으로 가정}) \quad [11]$$

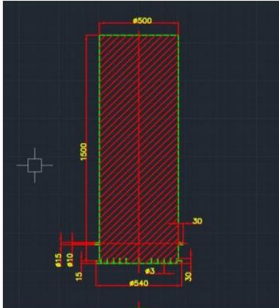
$$mg = 3\pi\mu DV$$

[12]

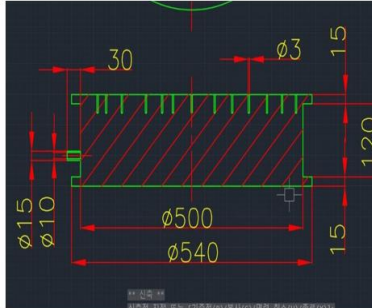
여기서, m =질량, g = 중력가속도, μ =점성, D =직경, V =속도를 나타내며, 일상 대기 중의 속도와 각각의 오염농도 중의 속도를 대입하고 같은 직경에서의 점성은 같으므로 두 수식의 차이를 구하면 질량의 차이로 흡착된 양을 구할 수 있다.



(a)아크릴 원통 안에 버블을 주입하는 모습



(b) 아크릴 원통 도면



(c) 아크릴 원통 하부 도면



(d) 아크릴 원통 덮개 도면

Fig. 16. Experiment device and device drawings. (a).injecting bubble into the acrylic experiment device. (b).acrylic experiment device drawing. (c).acrylic experiment device underbody drawing. (d).acrylic experiment device cover drawing.

2.4. 미세먼지 제거 실험

버블의 미세먼지 제거효과를 확인하기 위해 제거실험을 수행했다. 아크릴 챔버 (가로 1.3m 세로 0.75m 높이 1.7m)에 미세먼지 측정기(KHARDER: KD-101, RISAHome: IAQM3000)를 챔버 내에 설치하고, 모기향 연소에 의한 연기로 인공적인 미세먼지 환경을 조성하였다. 버블 살포 전 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 초기농도를 측정하고 버블 살포기를 작동시켜 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 의 농도변화를 관찰하였다. 실험은 30분 동안 진행되었으며 10분마다 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 농도를 기록하였다.



Fig. 17. Chamber used for the fine particle removal experiment.

제4장 결과 및 고찰

1. 첨가 성분에 따른 버블의 지속시간 측정 실험

1.1. 계면활성제 첨가비별 버블의 지속시간 측정 결과

계면활성제 첨가비가 버블의 지속시간에 미치는 영향을 알아보기 위해 첨가비에 따른 버블의 지속시간을 측정하였다. 버블의 지속시간은 코코베타인과 애플워시 모두 전체 조성물 대비 30vol% 이상 첨가 시 증가한 것으로 나타났다. 코코베타인의 경우 계면활성제 60vol% 이상부터는 감소 추세를 보였고 애플워시의 경우 70vol% 첨가 용액에서 상대적으로 지속시간이 긴 편에 속하나 30~50vol% 첨가 용액에 비해 짧은 것을 확인하였다.

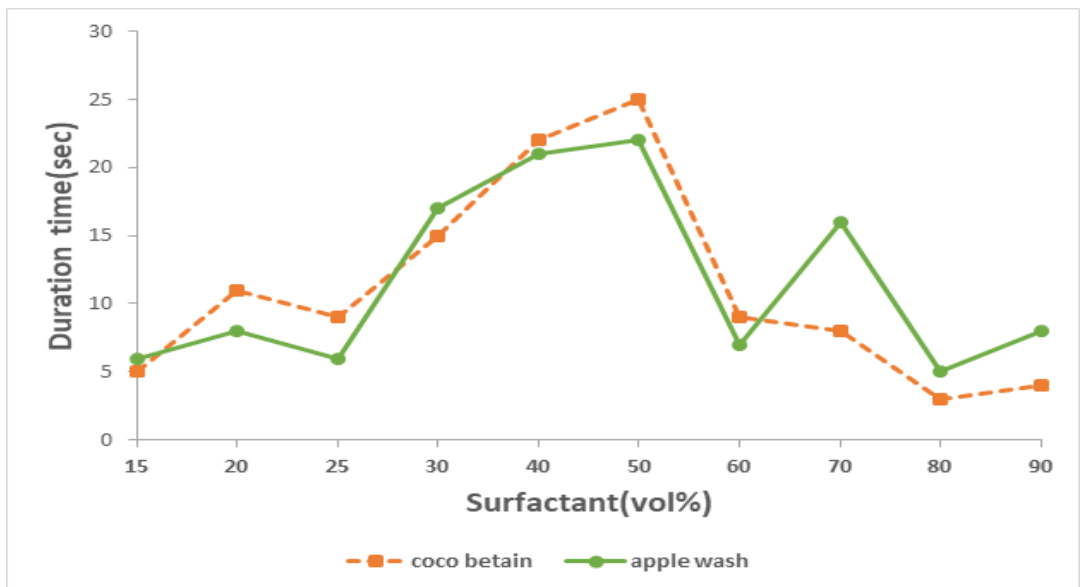


Fig. 18. Duration time of bubble by surfactant addition ratio.

1.2. 메틸셀룰로스과 alginate 첨가에 따른 버블의 지속시간 측정

결과

버블의 수분 증발을 지연시키기 위한 첨가제로 메틸셀룰로스과 alginate를 사용하였다. 지속시간 측정 결과 대조 용액과 비교하여 메틸셀룰로스를 첨가한 용액의 지속시간이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 메틸셀룰로스 첨가 용액 중 2w/v% 수용액을 첨가한 용액에서 가장 긴 지속시간을 보이며 최대 30배 이상 증가한 것으로 나타났다. 이는 메틸셀룰로스과 같은 친수성이 높은 수용성 고분자가 수분을 다량 함유하고 있어 버블의 지속시간이 크게 증가한 것으로 보인다. 반면, alginate(aq)를 첨가한 실험 용액의 지속시간은 대조 용액의 지속시간과 비교하여 특이점을 보이지 않았다.

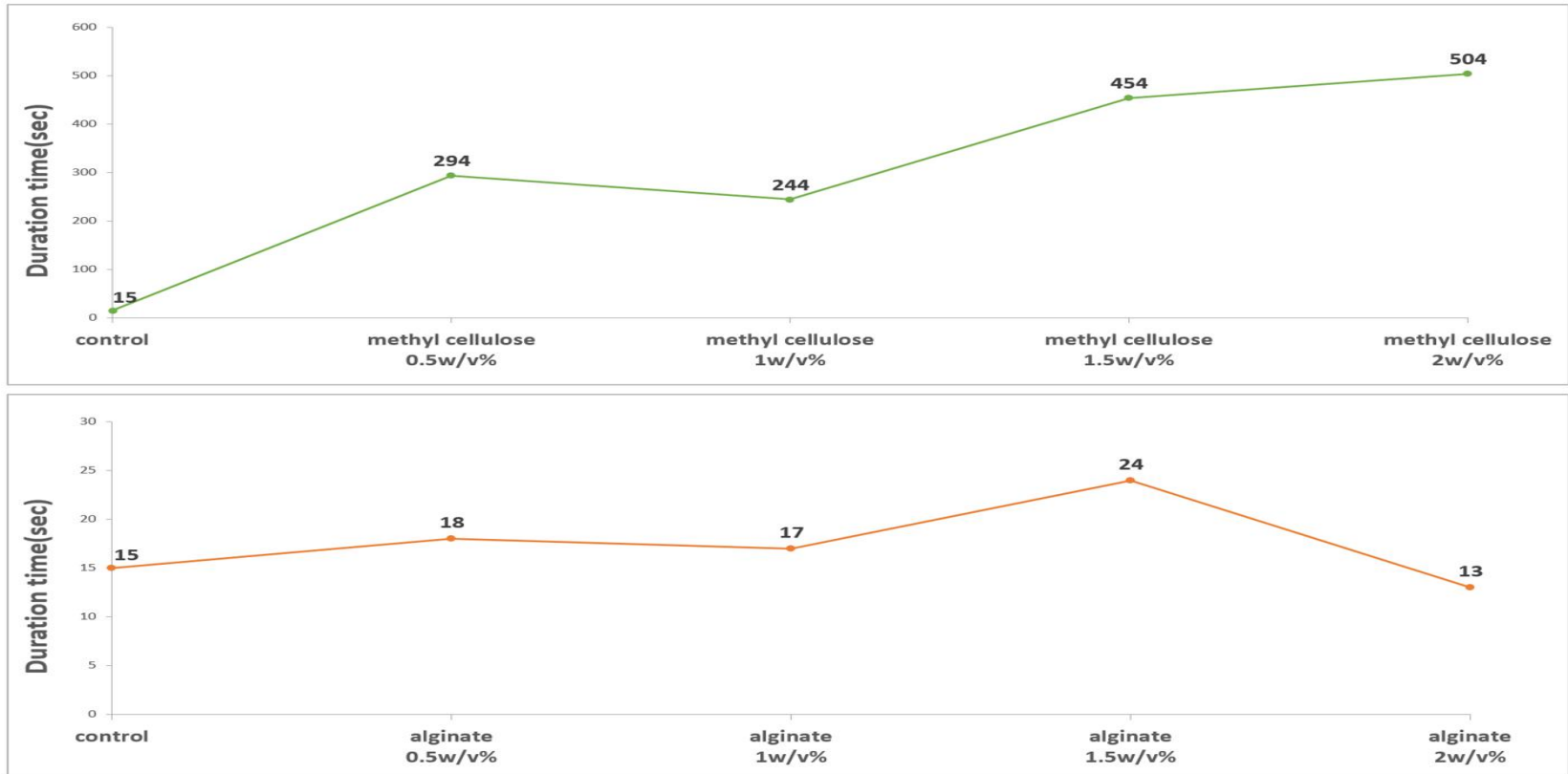


Fig. 19. Duration time of bubble containing methyl cellulose(aq) and alginate(aq). The graph above is the duration time of the methyl cellulose added solution. The graph below is the duration time of the alginate added solution.

상기 실험의 결과를 바탕으로 메틸셀룰로스 2w/v%(aq)가 첨가된 용액의 경우 버블의 지속시간이 오래 유지되어 메틸셀룰로스 2w/v%(aq)가 첨가된 용액에 alginate 0.3w/v%(aq)를 추가로 첨가하여 버블의 지속시간을 측정하였다. 메틸셀룰로스 2w/v%(aq)와 alginate 0.3w/v%(aq)가 첨가된 용액의 버블 지속시간이 476초로 오래 지속된 것을 확인하였고 alginate와 같은 천연 다당류는 분자구조, 친수성, 보습, 팽윤(swelling), 끈적끈적한 점성 등을 이용하여 그물 막(network)구조를 형성하여¹⁹⁾ 이후 실험은 alginate를 같이 첨가하여 버블 제조용 용액을 제조하였다.

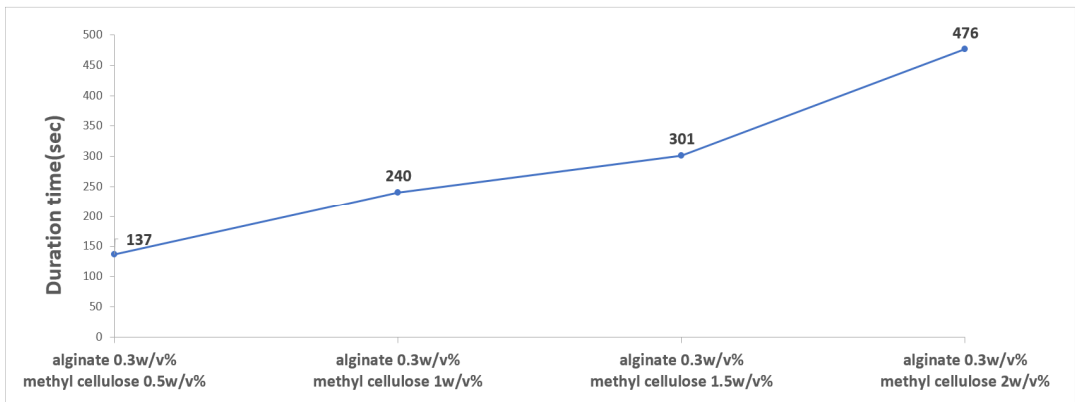


Fig. 20. Duration time of bubble containing methyl cellulose and alginate 0.3w/v%(aq).

1.3. EDTA 첨가가 버블의 지속시간에 미치는 영향

EDTA(2Na, 4Na)를 첨가하여 지속시간을 비교한 결과 EDTA 첨가로 메틸셀룰로스만 첨가된 용액에 비해 지속시간이 감소하였으나 함께 실험한 계면활성제의 첨가 비율이 증가할수록 버블의 지속시간이 크게 증가한 것을 알 수 있었으며, EDTA-4Na보다 EDTA-2Na가 상대적으로 지속시간이 긴 것을 확인하였다.

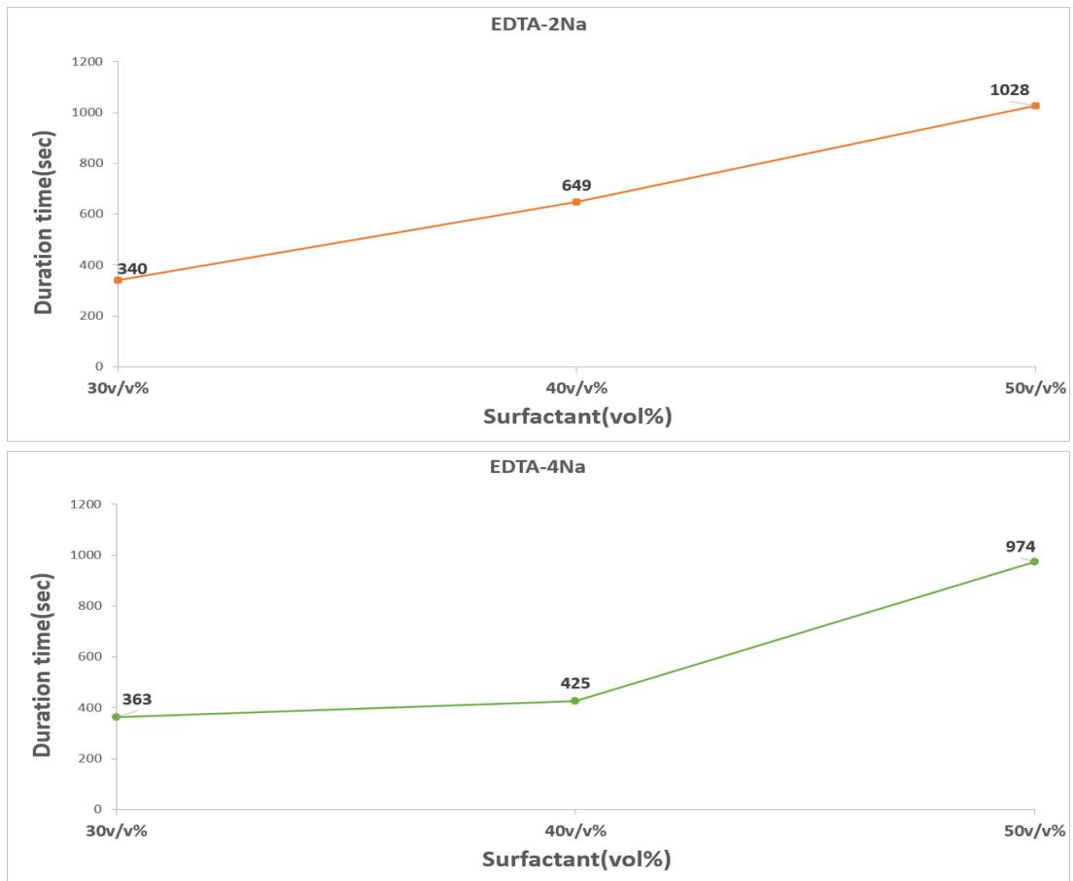


Fig. 21. Duration time of bubble according to the surfactant addition ratio. EDTA was added to methyl cellulose solution.

메틸셀룰로스 및 alginate가 첨가된 용액의 지속시간 측정 결과를 바탕으로 EDTA-2Na 실험용액에 alginate를 첨가하여 제조한 용액의 추가 실험을 통해 계면활성제 50vol% 첨가의 동일 조건에서 메틸셀룰로스 및 alginate를 첨가한 용액의 지속시간이 1,046초로 가장 오래 지속된 것을 확인하였다. 이후 실험은 계면활성제를 50vol%로 고정하고 alginate 수용액과 EDTA-2Na가 첨가된 메틸셀룰로스 수용액을 사용하여 진행하였다.

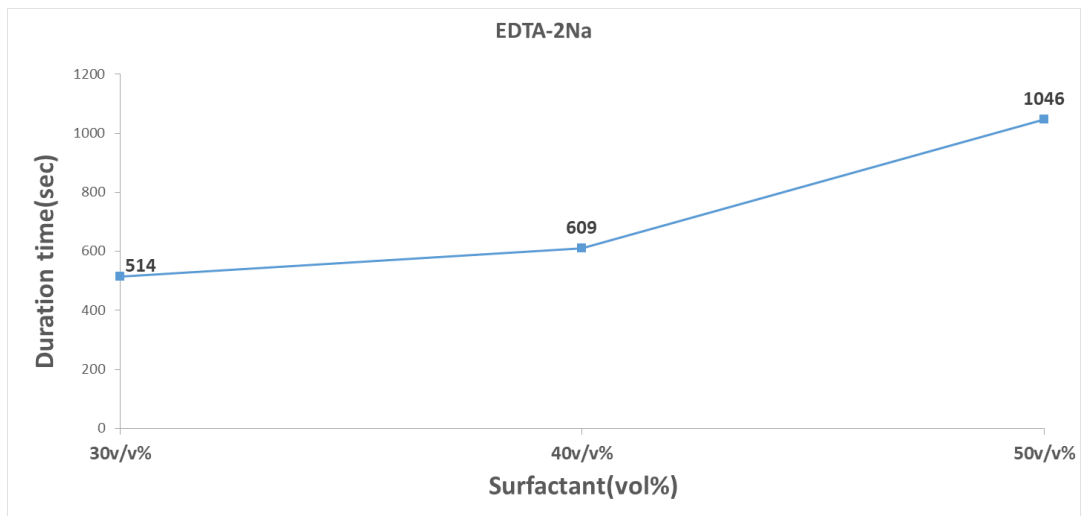


Fig. 22. Duration time of bubble containing EDTA-2Na, alginate, and methyl cellulose. EDTA-2Na was added to methyl cellulose solution and the surfactant was added 30vol%, 40vol%, and 50vol%.

2. PEG:Glycerol 혼합비에 따른 버블의 지속시간과 버블 막 (film) 형성 결과

PEG와 glycerol 혼합비(이하 PEG:Gly)에 따른 지속시간을 측정한 결과 PEG:Gly=1:3 혼합용액과 alginate 0.5w/v% 수용액이 첨가된 버블이 상대적으로 오래 지속되었으며, 혼합 용액을 3w/v% 첨가한 용액의 버블이 538초로 가장 오래 지속된 것을 확인하였다. PEG와 glycerol 혼합비에 따른 버블 막 형성을 관찰한 결과 대체로 버블이 터진 후 막이 형성되지 않고 Fig. 25-(a).와 같이 액체 상태로 존재하였다. alginate 0.3w/v% 수용액이 첨가된 경우, 3:1 혼합용액 3w/v% 첨가 용액에서 버블 막 형성이 관찰되었고, alginate 0.5w/v% 수용액이 첨가된 경우, 1:3 혼합용액 3w/v%, 5w/v% 첨가 용액에서 버블 막 형성이 관찰되었다. 이 중 alginate 0.5w/v% 수용액과 1:3 혼합용액 3w/v% 용액이 첨가된 용액이 3회 모두 버블 막이 형성되었으며 Fig. 25-(b).와 같이 온전한 형태는 아니었지만 얇은 막을 형성한 것을 확인하였다. 실험 결과를 토대로 이후 실험에서 PEG와 glycerol은 1:3 비율로 혼합하여 사용하였다.

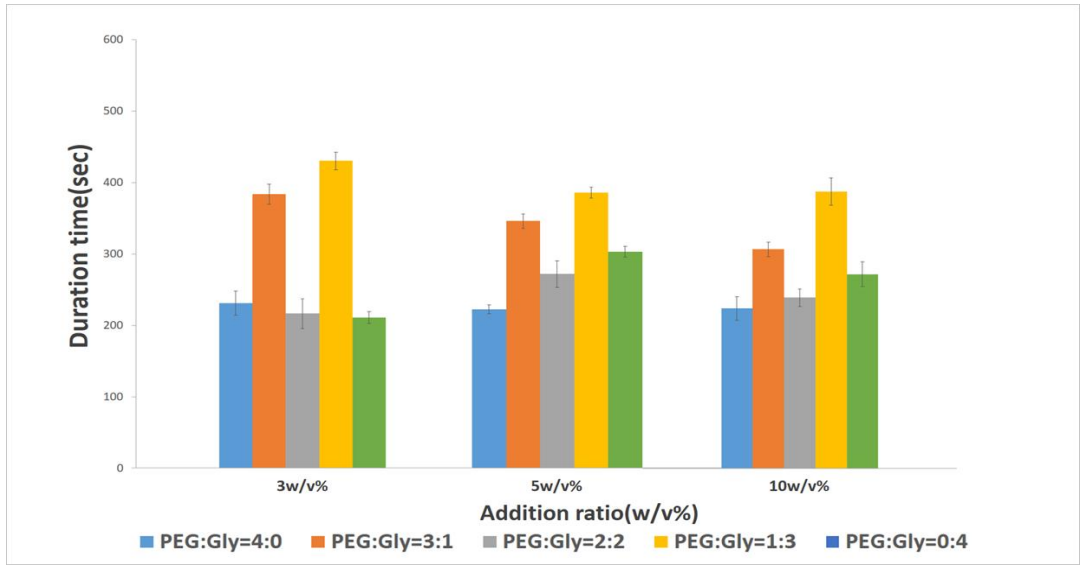


Fig. 23. Duration time of bubble according to the addition ratio of PEG and glycerol mixture. added alginate 0.3w/v%(aq).

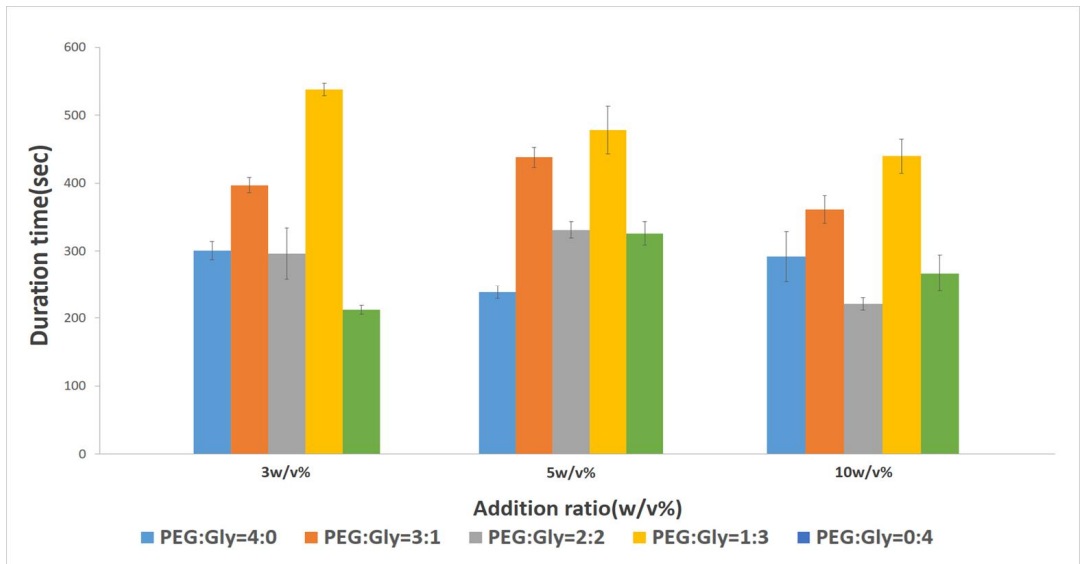


Fig. 24. Duration time of bubble according to the addition ratio of PEG and glycerol mixture. added alginate 0.5w/v%(aq).



a. 막이 형성되지 않은 경우



b. 막이 형성된 경우

Fig. 25. The shape of a bubble film. (a).film is not formed and it remains as the liquid. (b)bubble film is formed.

3. 셀룰로스 유도체별 버블의 지속시간 및 버블 막(film) 형

성 결과

피막 형성제 역할을 하는 물질로 기존에 사용한 메틸셀룰로스(MC) 외에 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로스(HPMC), 하이드록시에틸메틸셀룰로스(HEMC)를 첨가하여 버블의 지속시간과 버블 막(film) 형성을 비교한 결과 HPMC를 첨가한 용액이 가장 긴 지속시간을 보였으며 버블의 수분이 증발하여 수축된 후에도 버블 막이 온전한 구형의 형태를 유지하였다. 이는 HPMC의 친수성에 기인한 것으로 보이며 HPMC는 입자의 크기가 작고, 수용액 상에서 점도가 낮을수록 우수한 인장강도를 가지는 등 상대적으로 물성이 우수하여³⁴⁾ 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. 반면, CMC, HEMC를 첨가한 용액은 Fig. 27.(a), Fig. 27.(c)에서 보이는 것처럼 대체로 얇은 막을 형성하였으나 뭉쳐진 형태를 보였다.

상기 실험들을 통해 미세먼지 제거 버블 제조용 용액은 애플워시(sodium cocoyl apple amino acids), PEG:Gly=1:3 혼합용액, alginate 0.5w/v%(aq), 하이드록시프로필메틸셀룰로스(HPMC) 2w/v%(aq)의 조합이 가장 적합한 것으로 보여진다.

Table 11. Duration time of bubble and bubble film formation by cellulose derivatives.

	duration time(sec)	film formation		
		1	2	3
CMC	165	0	X	0
HPMC	521	0	0	0
HEMC	77	X	X	0

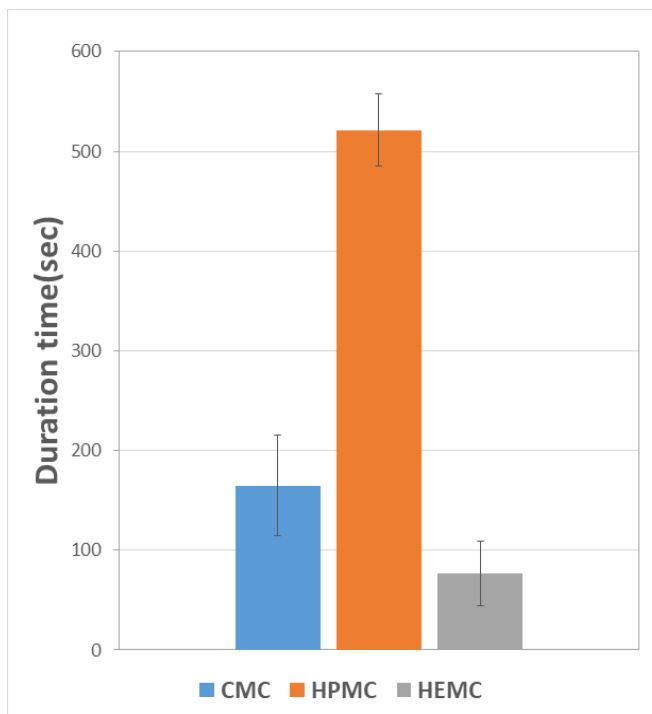


Fig. 26. Duration time of bubble by cellulose derivatives.



Fig. 27. Bubble film formation according to the cellulose derivatives.
 (a).bubble film of CMC solution. (b).bubble film of HPMC solution. (c).bubble film of HEMC solution.



Fig. 28. Bubble film formed on the leaves after spraying bubbles outdoors.

4. 버블의 특성 및 미세먼지 흡착량

4.1. 버블 제조용 용액의 표면장력 및 pH 측정 결과

pH 측정 결과 계면활성제가 30mL, 40mL 첨가된 용액을 제외하고 대체로 pH 7 초 반대를 나타냈으며 HPMC가 첨가된 용액의 경우 pH 7.159~7.209의 범위로 평균 pH 는 7.186으로 산출되었다. Fig. 29.를 참고하여 이 pH 범위 내에서 EDTA와 정량적으로 반응하는 금속이온은 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} 등이 있다.

표면장력 측정 결과 셀룰로스 유도체별, 계면활성제(apple wash) 첨가 비율별 큰 차이를 나타내지 않았으나 물의 표면장력(71.97dyne/cm, 25℃)에 비하여 많이 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

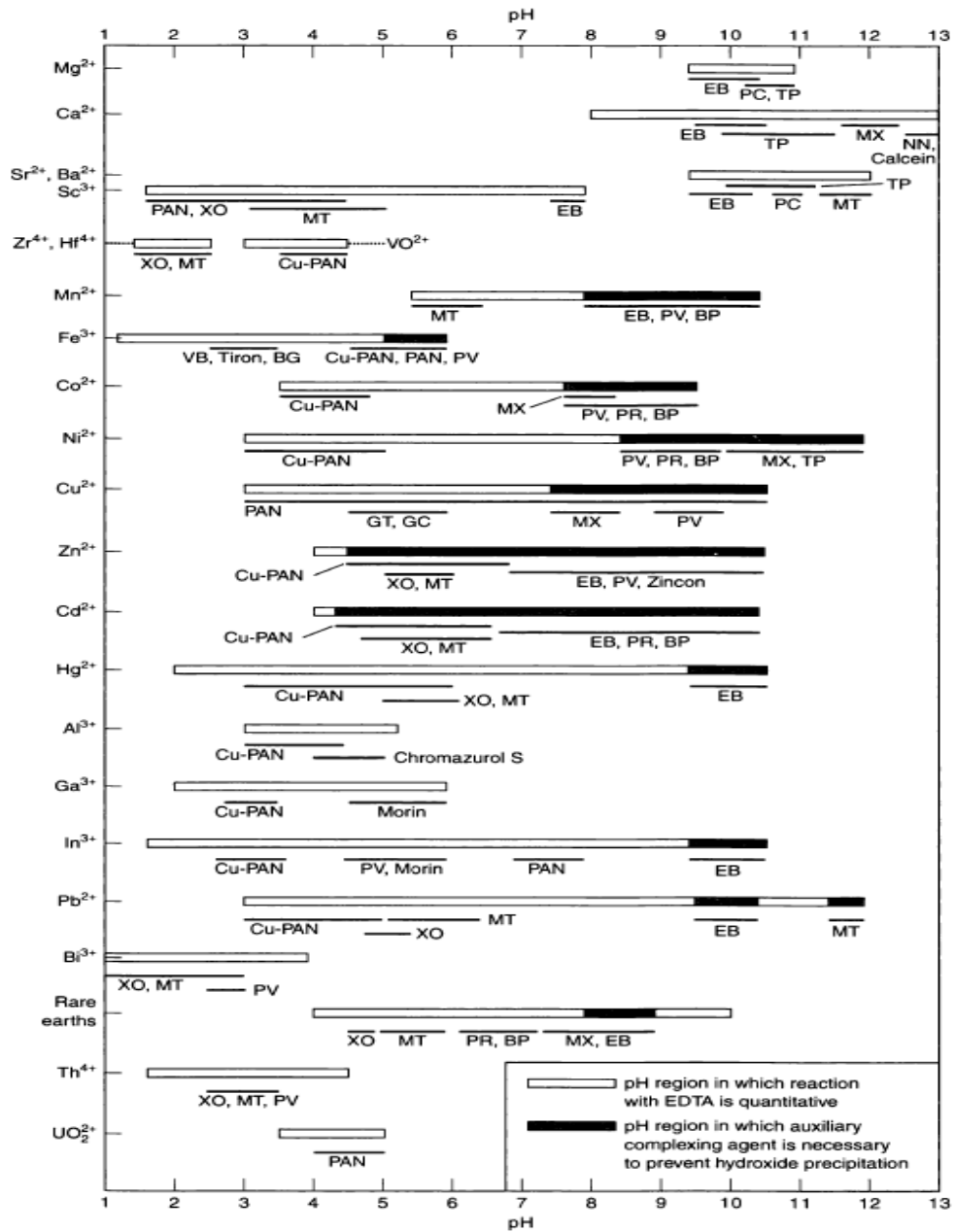


Fig. 29. Guide to EDTA titrations of some common metals. Light color shows pH range in which reaction with EDTA is quantitative.

(자료: D. C. Harris (2013), p.285)

Table 12. pH by cellulose derivative and surfactant amount at 20°C.

	HPMC	MC	CMC	HEMC	HPMC+ apple wash 40vol%	HPMC+ apple wash 30vol%	HPMC+ apple wash 20vol%	HPMC+ apple wash 10vol%
pH	7.186	7.224	7.199	7.189	6.890	6.974	7.205	7.261

Table 13. Surface tension by cellulose derivative and surfactant amount at 25°C.

	HPMC	MC	CMC	HEMC	HPMC+ apple wash 40vol%	HPMC+ apple wash 30vol%	HPMC+ apple wash 20vol%	HPMC+ apple wash 10vol%
Sur face tension (dyn/cm)	29.90	29.93	30.26	29.74	27.36	29.48	30.26	29.12

4.2. 버블의 미세먼지 흡착량 산출 결과

버블의 미세먼지 흡착량을 산출은 침강하는 구형입자에 작용되는 힘(중력, 항력)과 Stoke's law를 이용하였다. 일상 대기 중의 속도와 각각의 오염농도 중의 속도를 대입하고 같은 직경에서의 점성은 같으므로 두 수식의 차이를 구하면 질량의 차이로 흡착된 양을 구할 수 있다. 따라서, 일상 대기에서의 버블 특성과 오염농도별 버블 특성을 알아보았다.

일상 대기(PM_{10} 의 농도 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 버블의 특성을 알아본 결과 직경 2.5cm 버블의 경우 평균 질량은 0.0171g, 밀도는 0.0021g/mL, 막의 두께는 $0.4169\mu\text{m}$, 하강시간은 1.4sec, 침강속도는 1.071m/s로 산출되었다. 직경 3cm 버블의 경우 평균 질량은 0.0092g으로 직경이 작은 버블에 비해 가벼웠고 막의 두께는 $0.5004\mu\text{m}$, 하강시간은 2.4sec, 침강속도는 0.625m/sec로 산출되었다. Table 16.를 보면 버블의 직경이 클수록 하강시간은 빨라졌고, 침강속도는 느려진 것으로 나타났다.

Table 14. Characteristics of bubble in atmosphere.

air (mL)	diameter (cm)	volume (cm^3)	mass (g)	density (g/mL)	film thickness (μm)	fall time (sec)	settling velocity (m/s)
2	2.5	8.181	0.0171	0.0021	0.4169	1.4	1.071
5	2.7	10.31	0.0095	0.0009	0.4504	1.7	0.882
10	3	14.14	0.0092	0.0006	0.5004	2.4	0.625
12	3.5	22.45	0.0082	0.0004	0.5836	3.1	0.484

미세먼지 오염농도에 따른 버블의 직경별 하강시간 및 침강속도는 각각 Fig. 30.와 Fig. 31.에서 보여주고 있다. 미세먼지의 농도가 높을수록 버블의 하강시간은 감소 추세를 나타냈으며 버블의 직경이 클수록 하강시간이 느린 것으로 확인되었다. 버블의 침강속도 산출 결과 직경별 침강속도의 차이가 있고, 오염농도가 높을수록 버블의 침강속도는 빨라지나 그 증가폭이 매우 작은 편이며 버블에 응집·흡착·포집된 미세먼지에 의해 질량이 증가하여 빨라진 것으로 판단된다.

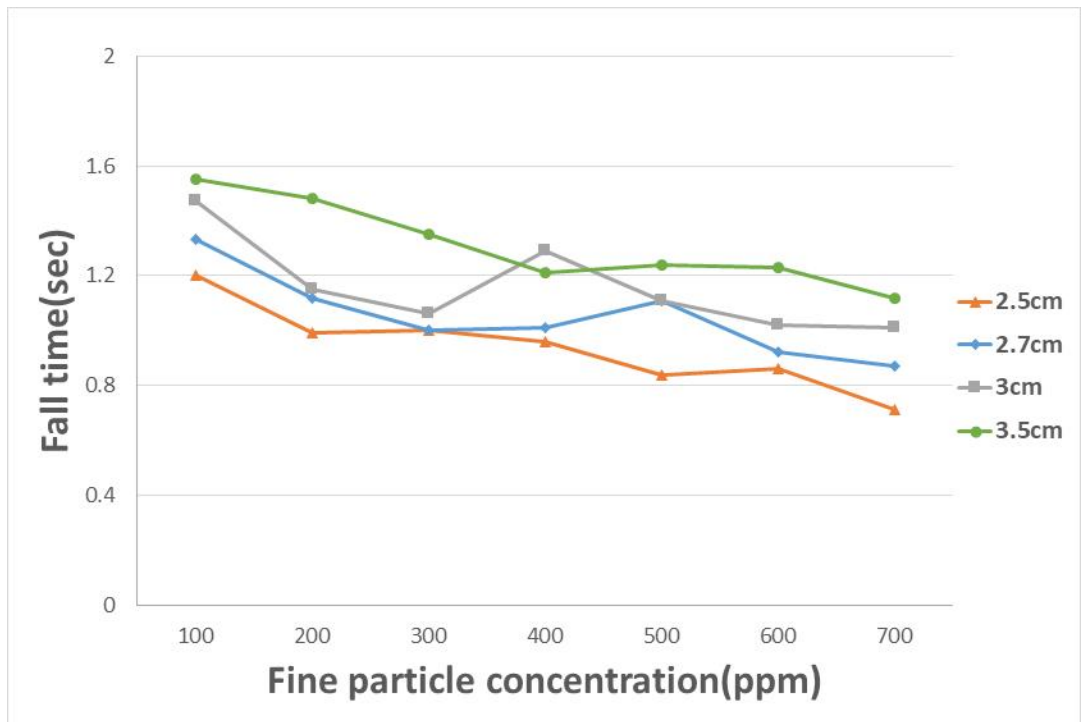


Fig. 30. Fall time by diameter of bubble according to the fine particle concentration.

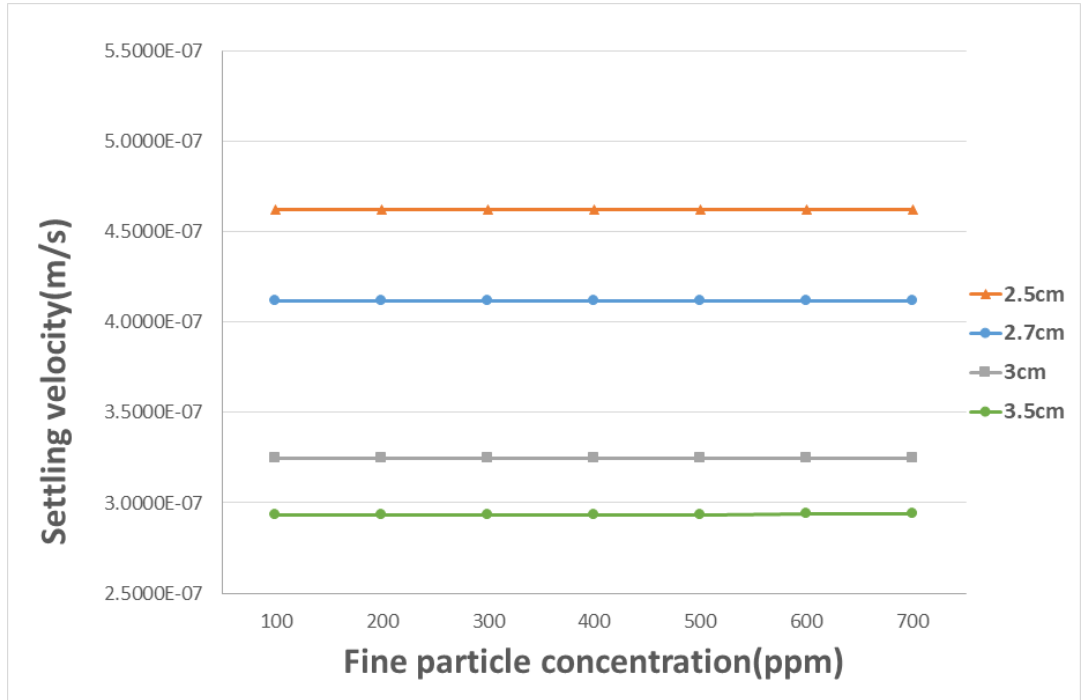


Fig. 31. Settling velocity by diameter of bubble according to fine particle concentration.

Stoke's law를 이용하여 버블 한 개의 미세먼지 흡착량을 산출한 결과, 오염농도별, 버블의 직경별 차이를 보였다. PM₁₀ 농도 100ppm 환경에서 직경 2.5cm 버블의 흡착량이 0.13g/m³로 가장 낮은 값을 보였고, 직경 3.5cm 버블의 흡착량이 0.74g/m³로 미세먼지 흡착량이 5배 이상 증가하였다. Fig. 32.를 보면 미세먼지 농도가 높을수록, 직경이 클수록 흡착량이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 직경이 클수록 침강속도가 느려져 더 많은 미세먼지를 흡착한 것으로 보이며, 미세먼지 농도가 높을수록 상대적으로 미세먼지를 더 응집·흡착·포획한 것으로 판단하였다.

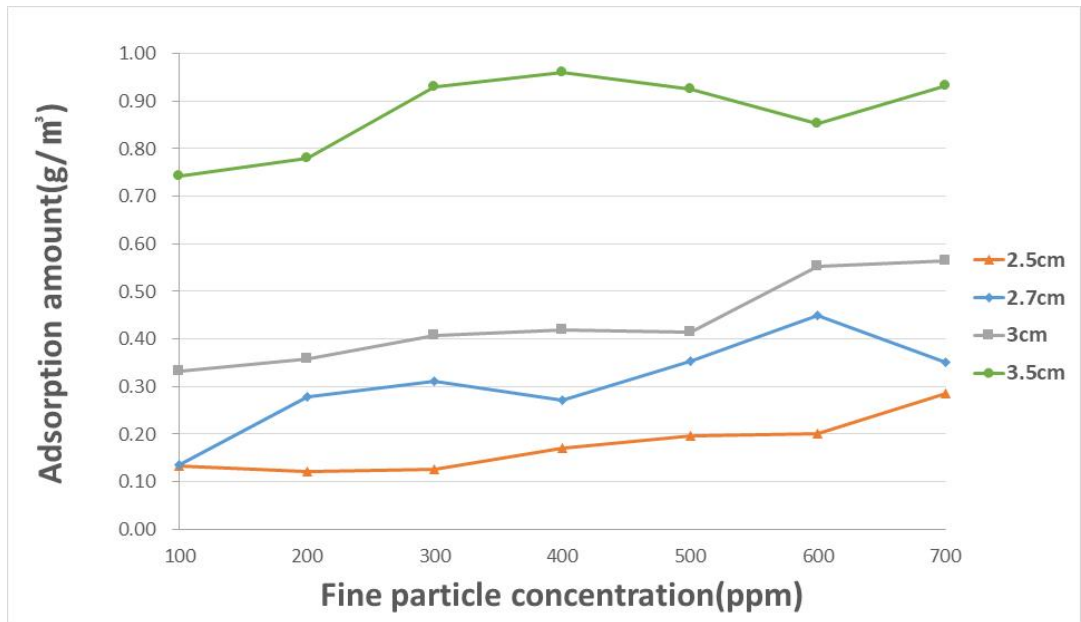


Fig. 32. Adsorption amount of fine particle by diameter of bubble according to the fine particle concentration.

5. 버블에 의한 미세먼지 제거 효과

버블의 미세먼지 제거효과를 확인하기 위해 제거실험을 수행했다. 실험용 챔버 (가로 1.3m 세로 0.75m 높이 1.7m)에서 미세먼지 제거실험과 대조실험을 진행하였다. 대조실험은 제거실험과 동일하게 모기향 연소로 인한 연기로 인공적으로 미세먼지 오염 환경을 조성한 후, 30분 동안 미세먼지 농도 변화를 측정하였다. 측정 시간을 30분으로 제한을 두고 10분마다 미세먼지를 측정하여 아무런 행동을 취하지 않았을 때의 미세먼지 제거율을 산출하여 버블을 살포한 경우의 농도변화와 비교하였다. 대조실험 결과 초기농도 PM₁₀의 경우 972 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}의 경우 483 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 10분 후 PM₁₀이 970 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}가 479 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소하였다. 20분 경과 시 PM₁₀의 경우 970 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}의 경우 479 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소하였고 30분 경과 시 PM₁₀이 952 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}이 458 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 30분 후 초기농도에서 각각 2.1%, 5.2% 감소하였다.

버블에 의한 미세먼지 제거 실험 결과 초기 미세먼지의 농도는 PM₁₀의 경우 930 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 PM_{2.5}의 경우 517 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 버블 살포 10분 후 PM₁₀이 550 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}가 174 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 각각 40.9%, 66.3% 감소하였다. 살포 20분 경과 시 PM₁₀이 144 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}가 61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 각각 84.5%, 88.2% 감소하였으며 살포 30분 경과 시 PM₁₀의 경우 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 94.7%, PM_{2.5}의 경우 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 94.8% 감소하여 최종적으로 미세먼지 크기에 상관없이 버블에 의해 미세먼지가 94% 이상 제거된 것으로 나타났다.

Table 15. Variations of fine particle concentration in chamber.

time(min)	fine particle concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}
Initial conc.	972	483
10	970	479
20	964	463
30	952	458

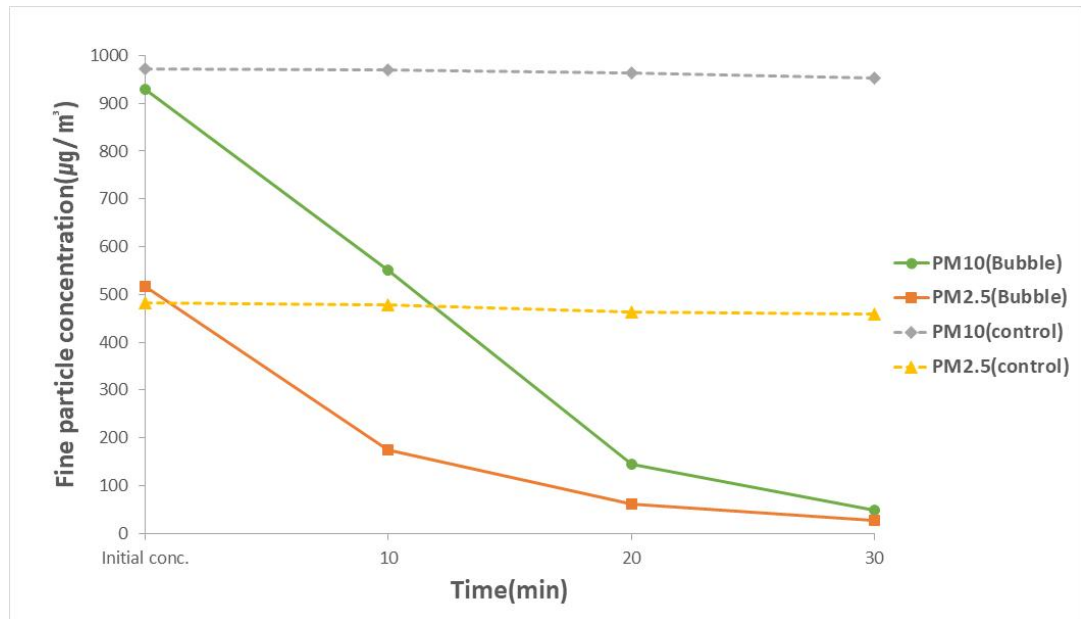


Fig. 33. Variations of fine particle concentration when spraying bubbles.

제5장 결론

본 연구는 버블을 이용한 미세먼지 제거에 대한 기초실험으로 연구의 핵심은 인체에 무해한 버블을 제조하여 미세먼지 제거 가능성을 알아본 것이며, 이를 위해 무해한 버블 용액 제조법과 지속시간이 길고 버블이 터졌을 때 응집·흡착·포획되었던 입자들이 재비산되지 않도록 버블 표면에 막(film)의 형성이 필요하였다. 이에 대한 실험 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 버블 용액 제조 시 성분에 따른 버블의 지속시간을 알아보기 위해 계면활성제, 수용성 고분자에 따른 지속시간을 측정한 결과, methyl cellulose와 alginate가 첨가됨으로서 버블의 지속시간이 대조용액의 지속시간 15초에 비해 현저하게 증가한 것을 확인하였으며, 계면활성제 50vol% 첨가의 동일 조건에서 alginate 0.3w/v%(aq), methyl cellulose 2w/v% (+EDTA-2Na, aq)가 첨가된 용액이 1,046초(약 18분)로 지속시간이 가장 길게 나타났다.
2. 버블 막 형성을 위한 첨가제로 polyethylene glycol(PEG), glycerol, 셀룰로스 유도체를 첨가하였다. 가소제 역할로 사용되는 polyethylene glycol(PEG)와 Glycerol 혼합용액에 대한 지속시간 및 버블 막 형성 관찰 결과, PEG:Glycerol=1:3 비율의 혼합용액에서 버블 막이 관찰되었고 지속시간 또한 538초로 가장 오래 지속되었다.
3. polyethylene glycol과 glycerol 혼합비에 따른 실험 결과를 토대로 진행된 셀룰로스 유도체별 지속시간 실험 결과, hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC)를 첨가한 용액의 지속시간이 527초로 가장 길게 나타났으며

polyethylene glycol과 glycerol 혼합비 관한 실험의 지속시간보다 감소하였으나, 버블 막의 형태가 온전한 구형을 유지하였다. 이와 같은 실험을 통해 미세먼지 제거 버블 제조용 용액에 애플워시(sodium cocoyl apple amino acids), PEG:Glycerol=1:3 혼합용액, alginate 0.5w/v%(aq), hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC) 2w/v%(+EDTA-2Na, aq)의 조합이 가장 적합한 것으로 판단된다.

4. 미세먼지 제거능을 알아보기 위해 버블 한 개의 미세먼지 흡착량을 산출한 결과, 직경이 클수록, 오염농도가 높을수록 흡착량이 증가하였으며 이는 고농도 환경에서 버블에 응집·흡착·포획될 미세먼지 많기에 증가한 것으로 판단되고 PM₁₀ 농도가 700ppm인 환경에서 버블 1개당 흡착량은 직경별로 2.5cm 0.28g/m³, 2.7cm 0.35g/m³, 3.0cm 0.56g/m³, 3.5cm 0.93g/m³가 흡착된 것으로 산출되었으나 스토크스법칙을 사용하여 산출한 버블의 흡착량은 F_d(부력)를 0으로 가정해 산출하였기에 산출값과 실제값이 상이할 것으로 판단된다.
5. 미세먼지 제거에 있어 버블의 실효성을 확인하기 위해 챔버 내에 버블 살포 장치를 작동시켜 미세먼지 제거 실험을 진행한 결과, 초기농도 PM₁₀의 경우 930 μ g/m³이고 PM_{2.5}의 경우 517 μ g/m³로 버블 살포 10분 후 PM₁₀이 550 μ g/m³, PM_{2.5}가 174 μ g/m³로 각각 40.9%, 66.3% 감소하였고 살포 20분 경과 시 PM₁₀이 144 μ g/m³, PM_{2.5}가 61 μ g/m³로 각각 84.5%, 88.2% 감소하였으며 살포 30분 경과 시 PM₁₀의 경우 49 μ g/m³로 94.7%, PM_{2.5}의 경우 27 μ g/m³로 94.8% 감소하여 버블에 의한 미세먼지 제거 가능성을 확인하였다.

종합적으로, 미세먼지 제거에 버블의 활용 가능성을 확인하였으나, 본 연구는

버블을 이용한 미세먼지 제거에 대한 기초실험으로 현장 적용 사례가 아닌 lab scale 연구라는 한계점이 존재하므로 실제 현장에 적용한 추가 실험과 향후 버블 제조용 용액에 대하여 살포 방법, 살포장치 등 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 후처리에 관한 추가 연구를 진행한다면 미세먼지 저감 외에 공사장, 공장, 지하철 등과 같은 분진 발생이 많은 분야에서도 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 제거 실험을 통해 본 연구에서 제조된 버블 용액이 미세먼지 제거율을 94% 이상을 보이며 버블로 미세먼지 제거가 효과적으로 이루어진다는 것을 확인하였고 본 연구를 버블을 이용한 미세먼지 제거 실험에 대한 기초 자료로 제시하고자 한다.

References

- 1) 관계부처 합동, 2019, 미세먼지 관리 종합계획(2020~2024), (2019).
- 2) 환경부, 우리 가족 건강 지키는 미세먼지 바로 알기: 예보 확인과 생활 수칙 준수로 미세먼지로부터 건강을 지키세요, (2014).
- 3) 수도권대기환경청, <https://www.me.go.kr/>
- 4) 신동천, 미세먼지의 건강영향. 대한의사협회지, 50(2), 175-182(2007).
- 5) 서울시보건환경연구원, 2019년 서울시 초미세먼지 성분 분석 보고서, 서울특별시보건환경연구원, 26-47(2020).
- 6) J. H. Seo, E. H. Ha, B. E. Lee, H. S. Park, H. Kim, Y. C. Hong, O. H. Yi, The effect of PM on respiratory-related admission in Seoul, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 22(5), 564-573(2006).
- 7) J. I. Song, S. S. Yum, An assessment of the effectiveness of cloud seeding as a measure of air quality improvement in the Seoul metropolitan area, Atmosphere. Korean Meteorological Society, 29(5), 609-614(2019).
- 8) 국가미세먼지정보센터, <http://airemiss.nier.go.kr/>
- 9) L. Zhang, R. Vet, A review of current knowledge concerning size-dependent aerosol removal, China PARTICUOLOGY, 4(6), 272-282(2006).
- 10) 이한섭, 최성부. 화장품 소재와 천연고분자를 이용한 도로분진 제어에 대한 연구. 한국유화학회지, 35(1), 284-291(2018).
- 11) G. Tian, Z. Qiao, X. Xu, Characteristics of particulate matter (PM10) and its relationship with meteorological factors during 2001-2012 in Beijing, Environmental Pollution, 192, 266-274(2014).
- 12) 환경부, 바로 알면 보인다. 미세먼지, 도대체 뭘까?, (2014).
- 13) 박현욱, 배충식, [전문가 연재] 미세먼지 현황과 과제. 기계저널, 59(6),

- 55-58(2019).
- 14) 국가기후환경회의, 미세먼지 현황 분석 및 개선 보고서, 미세먼지 문제 해결을 위한 국가기후환경회의, (2020).
 - 15) 김상철, 대기 중 입자상 물질, 환경부, 한국환경산업기술, 국내외 IP 분석보고서, pp. 6-8(2020).
 - 16) 이한섭, 최성부, 황수진, 황현석, Polysaccharides 를 이용한 PM 10 먼지억제제의 먼지제어 효과와 수질 및 토양 환경에 미치는 영향에 대한 연구, 대한환경공학회지, 39(2), 59-65(2017).
 - 17) 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도, 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303(2010).
 - 18) Lim, S., Lee, M. Y., Lee, G., Kim, S., Yoon, S. Y., Kang, K., Ionic and carbonaceous composition of PM10, PM2.5 and PM1.0 at Gosan ABC superstation and their ratios as source signature. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(4), 2007-2024(2012).
 - 19) Wang, F., Guo, Z., Lin, T., & Rose, N. L., Seasonal variation of carbonaceous pollutants in PM2.5 at an urban 'supersite' in Shanghai, China, Chemosphere, 146, 238-244(2016).
 - 20) Choi, N. R., Lee, J. Y., Jung C. H., Lee, S. Y., Lee, S. M., Kim, Y. P., Concentrations and Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM10 over Seoul: Measurement between 2006 and 2007, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(4), 345-355(2015).
 - 21) S. D. Kim, C. H. Kim, The physico-chemical character of aerosol particle in Seoul metropolitan area, Seoul Studies, 9(3), 23-33(2008).
 - 22) 박철호, 주요국 및 우리나라 미세먼지 정책 및 R&D 추진 현황. 미세먼지 인사이트, 4(6), 3-35(2021).

- 23) 주현수, 신동원, 최기철, 김오석, 최지원, 김채운, 공성용, 김유미, 이현철, 박선환, 김수향, 김운수, 김정민, 미세먼지 통합관리 전략 수립 연구, 사업보고서, 2018(0), pp. 1-401(2018).
- 24) 이한섭, 황수진, 황현석. 천연 다당류 먼지포집제를 이용한 지하철 터널 내 PM10 제어에 대한 연구. 한국환경보건학회지, 43(2), 122-129(2017).
- 25) Kim, Y. P., Moon, K. C., Lee, J. H., Baik, N. J., Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, Atmospheric Environment, 33(17), 2751-2758(1999).
- 26) H. S. Do, S. J. Choi, M. S. Park, J. K. Lim, J. D. Kwon, E. K. Kim, H. B. Song, Distribution characteristics of the concentration of ambient PM-10 and PM-2.5 in Daegu area, Korean Society of Environmental Engineers, 36(1), 20-28(2014).
- 27) 진형아, 정창훈, 이규원, 중력 침강에 의한 입자 응집의 해석적 연구(Analysis of gravitational coagulation of aerosol particles), 한국대기환경학회지, 14(4), 303-311(1998).
- 28) 조광명, 대기오염, 청문각, 파주, 한국, pp. 130-133(2013).
- 29) Perkins, H, C., Air pollution, New York: McGraw-Hill, (1974).
- 30) D. C. Harris, Exploring Chemical Analysis, 5th ed., Freeacademy, Paju, Korea, pp.283-297(2013).
- 31) 김중배, 가교결합에 의한 금속 단백질의 안정화 방법, 특허출원 제 10-2015-0045896, (2015).
- 32) 이승규, 미세먼지 및 황사의 유해 성분 제거를 위한 화장품 조성물, 특허출원 제10-2091142, (2020).
- 33) Y. H. Ma, K. B. Song, Effects of PEG (Polyethylene Glycol) concentration and mixing ratio of PEG / Gly (glycerol) on the physical properties of silk

- fibroin films, J Korean Soc Food Sci Nutr, 35(1), 121-125(2006).
- 34) 김병수, 윤주용, 김지웅, 김문석, 강길선, 이해방, 약물 전달체로서 HPMC(Hydroxypropyl methylcellulose)의 응용, 고분자과학기술, 18(6), 549-553(2007).
- 35) 양주환, 한준택, 오인호, 박금덕, PEG를 가소제로 사용한 장용성 연질캡슐의 코팅 품질 특성. 한국식품영양과학회지, 44(2), 260-267(2015).
- 36) 김재훈, 연질 캡슐 조성물, 특허출원 제10-1550322, (2015).
- 37) EWG, <https://www.ewg.org/skindeep/>
- 38) Lee, S. M., Development of Loaded Stream Fire Extinguishing System for Underground Transmission Cables, Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, 22(1), 95-96(2008).
- 39) H. B. Song, E. K. Kim, J. D. Kwon, S. K. Park, H. S. Yoon, M. H. Ju, G. S. Bae, The effect of construction on ambient PM-10 in the surrounding area, Korean Journal of Environmental Health Sciences, 41(3), 163-170(2015).
- 40) 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도, 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303(2010).
- 41) Lim, S., Lee, M. Y., Lee, G., Kim, S., Yoon, S. Y., Kang, K., Ionic and carbonaceous composition of PM10, PM2.5 and PM1.0 at Gosan ABC superstation and their ratios as source signature. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(4), 2007-2024(2012).
- 42) Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC (Text with EEA relevance)OJ L 344, 17.12.2016, p.1

-31

- 43) 박일수, 강인구, 최기덕, Lagrangian 모형에 의한 분진 침강 효과에 따른 지표면 농도의 분포특성 분석, 환경영향평가 = Journal of environmental impact assessment, 2(1), 57-63(1993).
- 44) 한방우, 미세먼지-사업장 미세먼지 저감기술 현황. 空氣淸淨技術(Air cleaning technology), 31(1), 40-47(2018).
- 45) 김원주, 우수영, 윤초롱, 곽명자, 그린인프라의 미세먼지 저감효과 분석과 확대 방안, 서울연구원 정책과제연구보고서, (2018)
- 46) 여민주, 김용표, 우리나라 미세먼지 농도 추이와 고농도 발생 현황, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 35(2), 249-264(2019).
- 47) 이수철, 일본의 미세먼지 대책과 미세먼지 저감을 위한 한중일 협력, 자원·환경경제연구, 26(1), 57-83(2017).
- 48) 대기환경보전법 제2조 제6호.
- 49) 미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법 제2조 제1호.
- 50) Anderl, D., Bauer, M., Rauh, C., Rde, U., & Delgado, A, Numerical simulation of adsorption and bubble interaction in protein foams using a lattice Boltzmann method. Food & Function, 5(4), 755(2014).
- 51) Fainerman, V. B., Kovalchuk, V. I., Aksenenko, E. V., & Miller, R., Dilational Viscoelasticity of Adsorption Layers Measured by Drop and Bubble Profile Analysis: Reason for Different Results, Langmuir, 32(22), 5500-5509(2016).
- 52) Kor, M., Korczyk, P. M., Addai-Mensah, J., Krasowska, M., & Beattie, D. A., Carboxymethylcellulose adsorption on molybdenite: the effect of electrolyte composition on adsorption, bubble-surface collisions, and flotation. Langmuir, 30(40), 11975-11984(2014).

- 53) Kosior, D., & Zawala, J., Initial degree of detaching bubble adsorption coverage and the kinetics of dynamic adsorption layer formation, *Phys Chem Chem Phys*, 20(4), 2403–2412(2018).
- 54) Schürch, S., Bachofen, H., Goerke, J., & Green, F., Surface properties of rat pulmonary surfactant studied with the captive bubble method: adsorption, hysteresis, stability. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1103(1), 127–136(1992).
- 55) Wygel, C. M., Peters, S. C., McDermott, J. M., & Sahagian, D. L., Bubbles and Dust: Experimental Results of Dissolution Rates of Metal Salts and Glasses From Volcanic Ash Deposits in Terms of Surface Area, Chemistry, and Human Health Impacts. *Geohealth*, 3(11), 338–355(2019).
- 56) Yang, X., & Miyako, E., Soap Bubble Pollination. *iScience*, 23(6), 101188(2020).
- 57) 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼, 서울지역의 PM10 중 미량원소의 특성 평가, *한국대기환경학회지*, 18(5), 363–372(2002).
- 58) 송금주, 문영훈, 주종호, 이아영, 이재복, 석탄화력발전시설에서 배출되는 TSP, PM10, PM2.5의 유해중금속 분포, *한국환경분석학회지*, 21(3), 172–80 (2018).
- 59) 권순박, 이규원, 에어로졸 입자의 중력응집에 관한 실험 및 수치적 연구 (Experimental and numerical study of aerosol coagulation by gravitation). *한국대기환경학회, 한국대기환경학회, 서울, 한국*, pp. 119–120(1999).
- 60) 박기형, 곽진, 유은철, 도로변 자동살수 장치 설치에 따른 미세먼지 저감 효과 분석. *보건환경연구원보*, 24(1), 137–145(2014).
- 61) 질병관리본부, 질병관리본부 미세먼지 대응 건강 및 질병영향 연구 기획, (2017).

- 62) Salkin, L., Schmit, A., Panizza, P., Courbin, L., Generating Soap Bubbles by Blowing on Soap Films. *Physical Review Letters*, 116(7), 077801(2016).
- 63) 석윤지, 진성아, 스트로를 이용한 가상 비눗방울 재현을 위한 물리 파라미터, *문화기술의 융합*, 6(2), 455-460(2020).
- 64) 이옥섭, 계면활성제의 기초작용 (I) (가용화, 유화 및 분산작용), 한국공업화학회 심포지움집, 한국공업화학회, 서울, 한국, pp. 21-55(1992).
- 65) Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed. ISBN 0-07-016190-9(11th ed.), pp. 1661-1665(1967).
- 66) 이인숙, 노종우, 김종복, Drop-tower에서 수행된 자유낙하 실험. *현장과학교육*, 6(2), 109-115(2012).
- 67) 허진아, 김효미, 허슬기, 김신우, 김홍혁, 최지혜, 이종태, 대기 중 미세먼지 농도가 사망에 미치는 영향의 시계열적 변화. *환경독성보건학회 심포지엄 및 학술대회*, 환경독성보건학회, 서울, pp. 221-222(2013).
- 68) 김도균, 이민석, 김동, 김경천, 질소총진 비누방울을 이용한 소화기법에 관한 연구. *대한기계학회 춘추학술대회*, 대한기계학회, 서울, 한국, pp. 193-198(2013).
- 69) 문지영, 건설현장 주변지역의 미세먼지 농도 분석을 통한 미세먼지 원인 연구, *한국환경교육학회 학술대회 자료집*, 한국환경교육학회, 청주, 한국, pp. 176-179(2017).
- 70) Jeon, B. I., Hwang, Y. S., Characteristics of metallic and ionic concentrations in PM10 and PM2.5 in Busan. *Journal of Environmental Science International*, 23(5), 819-827(2014).
- 71) 이경빈, 김신도, 김동술, 서울지역 미세먼지 (PM 10) 중 이온성분의 존재형태 추정. *대한환경공학회지*, 37(4), 197-203(2015).

- 72) G. H. Park, J. Kwak, E. C. Yoo, Analysis of reduction efficiency of PM-10 by clean road system, The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment, 24(7), 137-145(2014).
- 73) B. Y. Jo, S. O. Baek, Estimation of the Effect of Clean Road System on the PM10 Concentration at a Heavy Traffic Roadside, Particle and Aerosol Research, 8(3), 111-120(2012).