

NIR분석을 이용한 산성지의 열화도 평가

박성배, 한윤희, 신용민, 송평섭, 남성운
국가기록원 보존복원연구과

1. 서론

국가기록원에 보존 중인 95% 이상을 차지하는 대부분의 기록물은 종이로 일제강점기부터 수집된 것으로 문서, 카드, 도면 등으로 구성되어 있다. 종이기록물의 연구를 통해 밝혀지는 구성 섬유와 pH 등의 다수의 결과를 통해 당시 사회의 경제와 과학기술의 발전 상태 등을 유추할 수도 있다.

보존중인 종이기록물은 보존기간이 준영구 이상으로 국가적으로 중요한 기록물들이지만 보존기간이 길어짐에 따라 종이의 열화가 지속적으로 발생하고 있어 보존대책 마련이 시급한 실정이다. 더불어 기록물을 생산한 중앙 및 지방행정기관에서의 보존상태가 좋지 않아 국가기록원에 이관되는 기록물이 이미 상당히 열화가 진행되어 있는 경우도 적지 않은 것이 현실로 이들 기록물의 지속적이고 항구적인 보존을 위하여 비파괴적인 방법에 의한 열화정도 측정도구 개발을 통하여 보존처리를 위한 방법과 시기 등의 결정이 필요한 시점에 놓여 있다.

본 연구에서는 기기분석 방법을 통하여 중요기록물의 열화상태를 정량적으로 분석하고 이를 기록원의 업무에 적용하고자 하는데 목적이 있다. 따라서 본 연구에서는 시대별 종이사료로 NIR을 측정하고 pH와 함수율과의 관계 분석을 통하여 비파괴적 방법에 의한 산성종이의 열화도를 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료는 1930년부터 1985년까지 종이사료 총 25종이며, 종이의 종류는 박엽지, 한지, 갠지, 백상지이다.

2.2 실험방법

시료의 pH 측정은 시료의 훼손 및 변형을 최소화하기 위하여 평면 측정이 가능한 Orion 3star(Thermo社, Korea)를 사용하여 측정하였다.

공시재료의 함수율 측정은 23±3℃, 50±5%의 항온항습 조건에 48시간 이상 안정화 시킨 후 전기 저항식 측정기인 Multi-purpose moisture meter(Sanko社, Japan)를 사용하여 측정하였다. pH와 함수율 측정은 공시재료 보존 중 외부환경과의 접촉 또는 노출 정도에 따른 열화정도가 달라 이를 평가하기 위하여 가장자리에서 5mm, 20mm, 70mm 떨어진 위치에서 각각 3회 측정하여 시료 당 총 9회씩 측정하였다.

공시재료의 열화에 의한 화학적 구조 변화를 측정하기 위하여 NIR을 사용하여 12,500~4,000cm⁻¹ 영역에서 측정하였다. NIR은 MPA(Bruker社, Germany)를 사용하였으며, 측정조건을 표 1과 같다.

Table 1. NIR 측정조건

Resolution	8cm ⁻¹
Sample scan time	128
save data from	12,500~4,000cm ⁻¹
software	OPUS

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 및 함수율

Table 2. 백상지의 pH 측정 결과

연도	가장자리로부터 거리		
	70mm	20mm	5mm
1950	5.03	4.99	4.17
1950	4.65	4.39	4.25
1969	4.78	4.92	4.98
1969	5.67	5.34	5.09
1969	5.36	5.25	4.68
1970	4.65	4.49	4.47
1971	5.74	5.01	5.17
1978	4.72	4.88	4.87
1985	5.85	5.54	5.52
1985	4.84	5.14	5.09
1988	4.39	4.69	4.55
1985	4.99	4.65	4.84

백상지의 pH 측정결과를 표 2에 나타내었다. 공시재료의 가장자리에서 멀어질수록 pH는 대체로 높아지는 결과를 나타내었으나, 연도별 차이는 일정한 경향을 나타내고 있지는 않았다. 이러한 결과는 공시재료의 선단부가 공기, 빛 등의 외부환경에 지속적으로 접촉하기 때문에 가장자리에서 먼 안쪽보다 열화가 보다 많이 진행 된 것으로 판단된다.

Table 3. 한지의 함수율 측정 결과

연도	가장자리로부터 거리		
	70mm	20mm	5mm
1930	6.3	6.2	6.2
1933	6	6.1	6
1936	7	7.3	7.2
1938	6.5	6.5	6.6
1950	6.8	6.8	7.1

표 3에는 한지의 함수율 측정결과를 나타내었다. 함수율은 pH와 달리 가장자리에서의 거리에 따른 차이가 대단히 미미하였다. 하지만 연도별 차이를 보면 생산연도가 오래 된 공시재료가 보다 낮은 함수율을 보이는 것은 셀룰로오스의 비결정화 영역 감소에 의한 것으로 생각된다.

3.2 NIR 분석

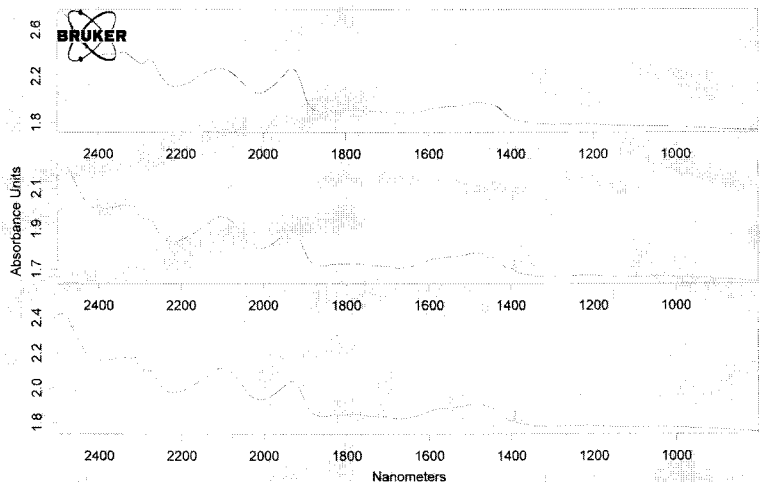


Fig. 1. NIR Chart

'50년, '69년, '85년에 생산된 백상지를 대상으로 NIR 측정 결과를 그림 1에 나타내었다. NIR chart에서 비결정영역(1,450nm), 준결정영역(1,480nm), 셀룰로오스 결정영역(1,540과 1,590nm), 홀로셀룰로오스(2,370nm), 헤미셀룰로오스(1,675와 1,700nm)에 관련된 파장에 대한 분석을 실시하였다. 보존기간이 길어짐에 따라 비결정 영역이 감소하는 것으로 나타났다. 향후 계량화학(Chemometrics)분석법으로 열화정도의 정량적 측정을 위한 도구를 개발할 예정이다.

4. 결 론

종이기록물은 보존기간 동안 외부의 공기나 빛과 같은 환경 요인에 의한 열화가 가속화되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 NIR과 같은 비파괴적인 측정 장비의 활용을 통하여 종이기록물을 훼손하지 않고도 열화정도를 판정할 수 있는 기술을 확인 할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. 일본목재학회대회 연구발표요지집(2004), 621페이지
2. Satoru Tsuchikawa, Hitoshi Yonenobu and H. W. Siesler, "Near-infrared spectroscopic observation of the ageing process in archaeological wood using a deuterium exchange method.", Analyst, 130(2005)
3. Johan Trygg, Nouna Kettandh-Wold and Lars Wallbacks, "2D wavelet analysis and compression of on-line industrial process data", J. of Chemometrics, 15(2001)
4. Pedro Fardim, Marcia M. C. Ferreira, Nelson Duran, "Determination of mechanical and Optical Properties of Eucalyptus Kraft Pulp by NIR Spectrometry and Multivariate Calibration", J. of Wood Chemistry and Technology, 25(2005).