

NIR 분석방법을 이용한 종이의 화학적 특성 연구

신용민, 한윤희, 이연수, 박성배, 남성운
국가기록원 기록관리부 보존복원연구과

1. 서론

정부기관이 생산한 중요 영구보존 종이기록물들은 역사적 가치를 가진 기록유산으로서 후세에 온전하게 전승하고 이들 기록물을 장기보존을 위해 많은 노력을 기울여 왔다. 이를 위해 종이기록물의 정확한 상태를 분석하고, 필요시 보존처리, 복원처리 등 처리를 실시 하여왔다. 하지만, 현재 국제표준인 ISO 분석방법들은 대개가 파괴적인 방법으로 유일본인 종이기록물을 분석하는데 활용하기에는 어려운 점이 많아, 비파괴적으로 분석할 수 있는 방법이 절실히 필요한 실정이다.

종이 열화는 물리적, 화학적, 생물학적 원인에 의한 열화로 크게 분류할 수 있다. 물리적 열화 원인은 온도, 습도에 의한 수축과 팽창으로 인한 것이며, 화학적 열화 원인은 주로 셀룰로오스 분자의 분해에 의한 것이고, 생물학적 열화 원인은 곤충이나 미생물에 의한 손상으로 볼 수 있다. 따라서 종이 열화 상태를 분석하고, 이를 토대로 과학적인 치유방법을 찾아내어 장기 보존할 수 있도록 하여야 한다.

본 연구에서는 종이 열화 상태를 알 수 있는 여러 요인들 중에서 pH, 함수율을 근적외선(NIR) 분석방법을 이용하여 비파괴적으로 분석하였다. 그리고 이들 요인별 열화에 영향을 줄 것으로 예상되는 스펙트럼에 대한 분석을 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 공시재료는 산성지, 중성지, 복사지로 분석하였으며, 종이는 온·습도 조건에 매우 민감하므로 종이의 평형상태를 유지하기 위해 ISO 표준에 준하는 항온항습실(온도 23℃±3, 습도 50%±5)에서 48시간 전 처리 후 측정을 하였다.

2.2 실험 방법

① 종이 열화

복사지, 산성지, 중성지를 105℃에서 1일, 3일, 7일, 10일에 걸쳐 건열강제 열화 하였다.

② pH 및 함수율 측정

pH 측정은 ISO 6588-1의 냉수추출법에 준하여 추출 후, ORION사의 pH meter로 측정하였다. 함수율은 ISO 11093-3의 건열건조법에 따라 평량병에 시료를 넣고 105℃ 오븐에서 4시간 동안 건조 후 무게를 측정하였다.

③ 근적외선(NIR) 스펙트럼 측정

근적외선 측정 장비는 브루커 옵틱스사의 MPA 장비를 사용하였으며, 전 처리된 공시 시료를 Table 1과 같은 조건에서 측정하였다. 측정된 스펙트럼을 8000~4000cm⁻¹ 영역에서 2차미분하여 분석하였다. 열화 요인에 영향을 미치는 스펙트럼 피크를 검증하기 위하여 셀룰로오스아세테이트 필름과 초산 스펙트럼을 측정하고 이들을 비교 분석하였다.

Table 1. 근적외선(NIR) 스펙트럼 측정 조건

Resolution	8cm ⁻¹
scans time	32
spectrum	12500~4000cm ⁻¹

3. 결과 및 고찰

그림 1은 강제 열화된 복사지를 근적외선(NIR)으로 측정한 스펙트럼을 2차 미분한 것이며, 그림 내에 작은 스펙트럼은 전체 근적외선 스펙트럼이다. 그림 2는 pH와 함수율에 영향을 줄 것으로 예상되는 피크가 열화 조건에 따라 변하고 있음을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 열화 기간이 1일에서 10일로 증가함에 따라 pH 관련 스펙트럼 5870cm⁻¹과 5810cm⁻¹ 영역대 피크의 강도는 증가하고, 함수율 관련 스펙트럼 5210cm⁻¹ 영역대 피크의 강도는 점차 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 pH와 함수율의 실제 측정값이 열화 기간에 따라 감소하는 변화를 보여주는 그림 7과 유사한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 강제 열화된 산성지에 대한 그림 3, 4에서, 그리고 강제 열화된 중성지에 대한 그림 5, 6에서도 유사한 경향을 보였다. 특히, 복사지의 경우에는 그림 1

과 그림 7에서와 같이 pH와 함수율에서는 뚜렷한 감소경향이 나타났다. 또한 중성지 경우에는 그림 6, 7에서 보는 바와 같이 pH와 함수율이 미미하지만 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

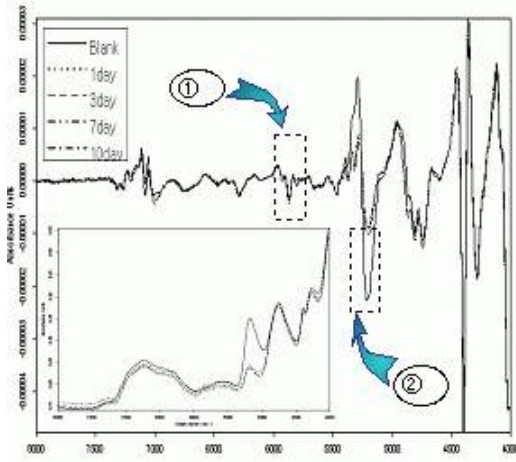


그림 1. 복사지의 근적외선(NIR) 스펙트럼과 2차 미분

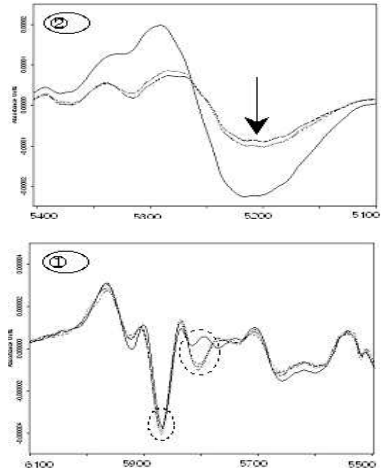


그림 2. 그림1의 pH(①), 함수율(②)과 관련된 스펙트럼 피크의 변화 모습

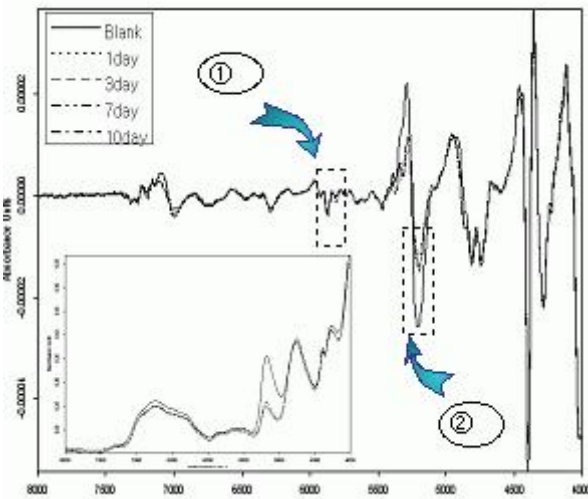


그림 3. 산성지의 근적외선(NIR) 스펙트럼과 2차미분

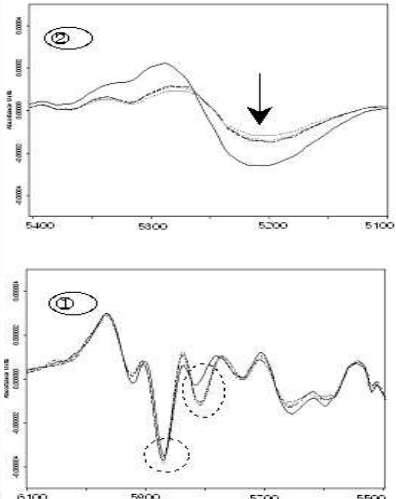


그림 4. 그림2의 pH(①), 함수율(②)과 관련된 스펙트럼 피크의 변화 모습

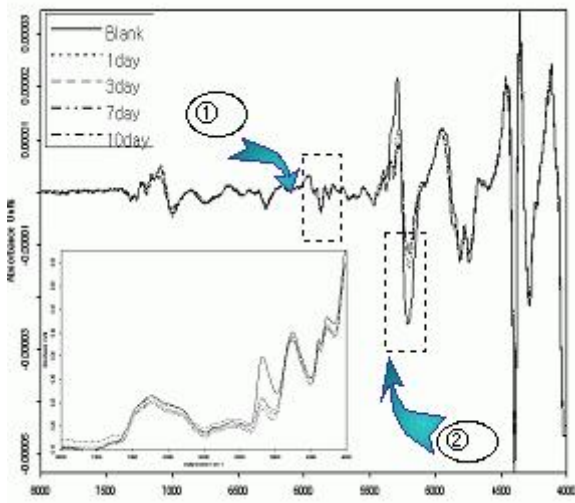


그림 5. 중성지의 근적외선(NIR) 스펙트럼과 2차 미분

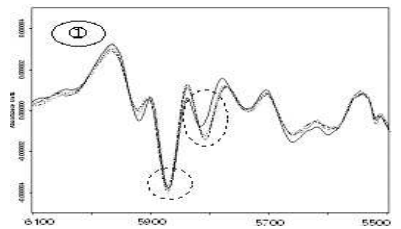
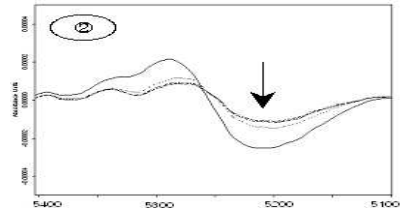


그림 6. 그림5의 pH(①), 함수율(②)과 관련된 스펙트럼 피크의 변화 모습

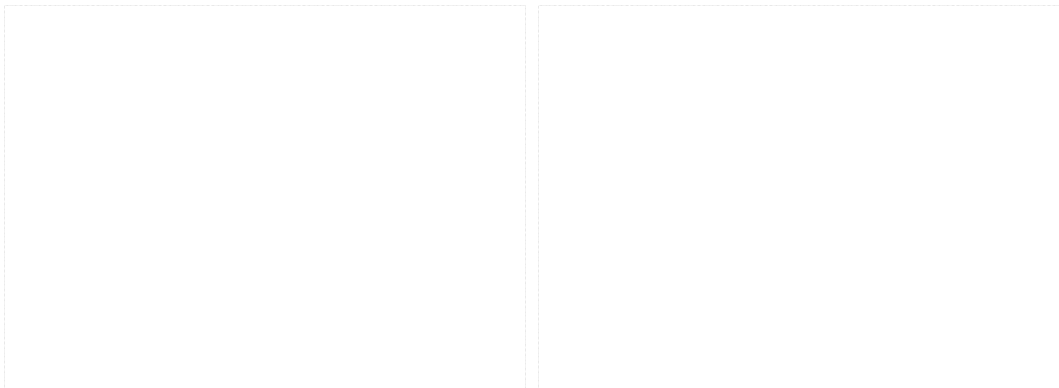


그림 7. 강제열화에 의한 복사지, 산성지, 중성지의 pH 및 함수율 변화 모습

그림 8은 앞에서 분석한 복사지, 산성지, 중성지의 pH와 관련이 있을 것으로 판단되는 5870cm^{-1} 과 5810cm^{-1} 스펙트럼 피크의 정확한 검증을 위해 초산과 셀룰로오스아세테이트 필름을 측정 한 근적외선 2차 미분 스펙트럼이다. 그림에서 보는바와 같이 파수 5950cm^{-1} 에서 COOH와 관련된 피크를, 파수 5820cm^{-1} 에서 C=O와 관련된 피크를 확인하였다. 다만, 공시재료의 경우 수분관련 피크는 셀룰로오스아세테이트에서 나타난

5950cm⁻¹의 피크가 5870cm⁻¹로 shift되었음을 확인할 수 있었다.

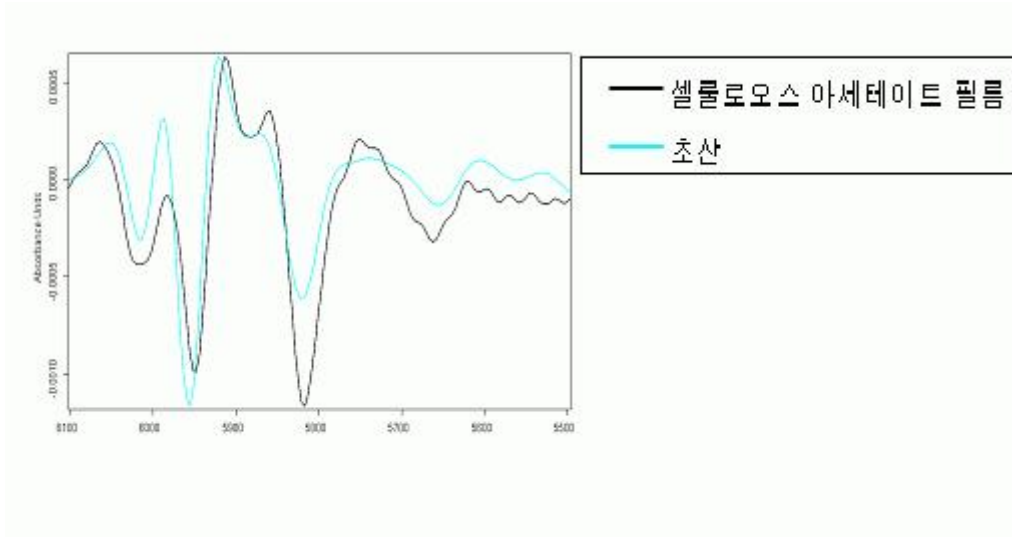


그림 8. 초산과 셀룰로오스 아세테이트 필름의 근적외선 2차미분 스펙트럼

4. 결 론

공시재료로 사용된 복사지, 산성지, 중성지를 1~10일까지 강제 열화 시켜 pH와 함수율을 파괴적인 ISO 표준 방법과 비파괴적인 근적외선(NIR) 스펙트럼으로 측정하였다. 그 결과 열화시간이 증가할수록 pH와 함수율이 감소하였다. 이러한 결과는 근적외선(NIR) 스펙트럼의 흡수율에서도 유사한 결과를 나타내었다.

함수율의 경우, 2차 미분 스펙트럼으로부터 -OH기에 해당되는 5210cm⁻¹의 피크는 열화시간이 경과함에 따라 강도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 탈수반응에 의한 피브릴간의 결합영역이 증가에 인한 것이라 판단된다.¹⁾

pH의 경우, 복사지와 중성지에서는 열화시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 종이에 셀룰로오스 분자 외에 카르복실기의 발생이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 공시재료의 2차 미분 스펙트럼을 보면 5870cm⁻¹에서 COOH기의 피크와 5810cm⁻¹에서 C=O기의 피크 강도가 높아지는 것으로 확인하였다.

본 연구의 간단한 강제열화 실험, ISO 표준측정, 근적외선 스펙트럼 측정, 2차 미분으로부터 종이의 열화에 기인한 미약한 변화를 확인을 할 수가 있었다. 또한 주요 열화 요인인 pH와 함수율에 영향을 미치는 주요피크의 변화를 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 근적외선(NIR)을 이용한 스펙트럼 분석방법은 계량화학법(Chemometrics)을 활용한 종이의 상태 분석에 많은 도움을 줄 것으로 판단된다.

감사의 말씀

본 연구는 국가기록원의 2010년 기록관리 연구개발(R&D) 자체연구개발 사업비에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Matija strlic, Tanja Trafela. nondestructive Analysis and Dating of Historieal paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evalvation. Anal. chem. (2007)
2. Satoru Tsuchikawa, Hitoshi Yonenobu. Near-infrared spectroscopic observation of the ageing process in archaeological wood using a deuterium exchange method. The Analyst (2005)
3. 서동준, 건조와 종이 품질, Journal of korea TAPPI (2003)
4. 이귀복, 열화된 종이자료의 보존성 개선을 위한 탈산처리 및 강도보강 연구, 충남대학교 (2006)