

NIR을 이용한 종이기록물의 상태평가 기술 연구 개발

한윤희, 신용민, 박성배, 남성운, 이연수

국가기록원 기록관리부 보존복원연구과

1. 서 론

국가기록원은 일반문서, 시청각기록물, 행정박물, 정부간행물, 조선왕실록 등 다양한 매체로 생산된 수많은 기록물을 보존관리하고 있다. 이들 기록물 중 일반문서와 정부간행물 등 보유기록물 중 대부분을 차지하는 것은 기록물은 종이로, 이들 국가 중요 기록물을 안전하게 영구히 보존하여 자손들에게 전승하는 것은 국가기록원의 중요한 사명이다. 이를 위해 보존관리 중인 종이기록에 대해 과학적이고 객관적인 방법으로 특성분석을 하고, 내구성을 평가 하는 것은 매우 중요하다. 국가기록원에서는 종이기록물의 상태평가를 2003년부터 도입하여 시행 중이며, 평가기준 및 처리량에 있어서도 많은 발전이 있었다.

국가기록원에서 사용 중인 상태평가 조사표를 살펴보면 약 26개 항목에 걸쳐 평가하고 있다. 이들 항목의 평가는 해당 항목의 세부평가 기준에 따라 평가자가 육안으로 보고 판단할 수밖에 없는 구조로 되어 있어 평가 특성상 평가자의 주관적 판단에 좌우될 수밖에 없다.

현재처럼 수작업을 수행하는 상황에서는 매년 상태평가 업무수행을 위해 많은 인력과 시간이 투자되어야 할 것으로 보인다. 따라서 상태평가 항목을 과학적이고 객관적으로 빠르고 쉽게 진단 평가할 수 있는 방법과 관련된 연구는 시급히 해결하여야할 문제이다.

본 연구에서는 비파괴분석방법인 근적외선분광분석법을 이용하여 물리·화학적 특성에 대한 종이기록물의 상태평가 방법을 연구하였다. 국가기록원이 보유하고 있는 종이기록물중 종이시료 150점을 샘플링하고 근적외선분광분석을 측정한 뒤, 열단장, 내절도, pH, 함수율을 분석하였다. 계량화학법을 이용하여 실제 값을 도입하여 근적외선분광분석법의 최적 모델링에 대하여 연구하였다.

2. 실험재료 및 조건

2.1 실험 재료

공시재료는 국가기록원이 그동안 상태평가 업무를 수행하면서 확보한 실험분석용 시료 중에서 가능한 연대별로 다양한 종류의 종이를 선정하고자 하였다. 본 실험에 사용한 공시재료는 1900년~2003년까지의 종이 150점으로 이들 공시재료는 복사지(copy paper), 미농지(M), 박엽지(B), 백상지(W), 신문용지(S), 갠지(G), 한지(Hanji) 등으로 대별하여 실험하였다. 이들 공시시료는 주로 그 시대에 문서용지로 사용되었던 것으로 ISO의 분석 기준에 준하여 분석을 실시하였다.

2.2 실험조건

종이기록물의 비파괴 분석 연구를 위하여 본 연구에서는 ISO 표준 분석 방법에 의거하여, 종이의 물리적 특성 중 열단장, 내절강도를 분석하였다. 화학적 특성은 일반적으로 종이의 열화정도를 확인하는 방법 중의 하나인 함수율과 pH를 측정하였다. 근적외선 스펙트럼 측정은 먼저, 스펙트럼을 측정하고, 이들 스펙트럼으로부터 특성 정보 추출 후, 통계학적인 분석을 실시하였다. 150점의 시료들은 회귀모델을 구성하기 위한 표준군(Calibration Group)과 다른 하나는 모델의 적합성을 판단하기 위한 검증군(Validation Group)으로 나누었다.

2.2.1 열단장

열단장 실험은 ISO 1924-2 : 1994, 'Paper and board-Determination of tensile properties-Part2 : Constant elongation method'을 따랐으며, 실험장비는 인장강도계(Lorentzen & Wettre사, L&W TENSILE TESTER, 스웨덴)를 사용하였다.

2.2.2 내절강도

내절강도 실험은 ISO 5626:1993, 'Paper-Determination of folding endurance'을 따랐으며, 실험장비는 내절강도계(TOYOSEIKI사, MIT-SA, 일본)를 사용하였다. 측정조건으로 하중은 0.5kgf, 각도는 135°, 속도는 175회로 하였다.

2.2.3 함수율

채취한 시험편을 건조기에서 건조 후 절건 중량을 구하였다. 함수율 실험은 ISO11093-3 'paper and board-Testing of cores-Part3 Determination of moisture content using the oven drying method'을 사용하였다.

2.2.4 pH

종이의 pH는 냉수추출법 ISO 6588-1 'paper, board and pulps-Determination of pH of aqueous extracts-Part1 : Cold extraction'으로 추출된 용액을 이용하여 측정하였다.

2.2.5 근적외선 분광분석법에 의한 분석

시료의 근적외선 스펙트럼은 퓨리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-NIR)인 MPA(Germany, Bruker Optics GmbH)를 사용하여 측정하였다. 분석조건은 wavenumber $12,800\text{ cm}^{-1} \sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 영역, resolution 8 cm^{-1} , 32 scans/sec로 측정하였다. 스펙트럼 분석은 OPUS ver. 6.5(Bruker Optics GmbH)를 사용하였고, 통계적인 방법으로는 PLS법(partial least squares)을 적용하여 최적의 조건을 살펴보았다.

2.3 모델개발과 검량선

최적의 검량선을 얻기 위해 총 150점 시료의 NIR 투과 스펙트럼과 기준 분석치를 얻었다. 본 실험에서는 계량화학(Chemometrics)방법중에 하나인 PLS(Partial Least Squares)method를 이용하여 열단장, 내절강도, 함수율, pH 값의 예측모델을 개발하고자 하였다.

본 실험에서는 시료 150개를 가지고 스펙트럼을 얻었으며, OPUS ver. 6.5를 이용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. Test set Validation은 Calibrating 시스템을 위한 것과 Validating 모델을 위한 두개의 독립적인 Set을 사용했다. 이러한 각각의 분석 값들은 검량선의 정확성을 보는 검증에 사용하였다.

예측모델의 정밀도는 결정계수(R^2)와 RMSECV(Root Mean Square Error Cross Validation)와 RMSEP(Root Mean Square Error of Prediction)으로 나타내었고, 모델의 검정은 결정계수 예측모델에 의한 예측 값의 평균과 실제 실험에 의해 얻은 실제 값의 평균과의 차이인 Bias로 나타냈다. R^2 은 100에 가까울수록, Bias는 0에 가까울수록 회

귀모델이 정확함을 의미한다.

Table 1. 각 물리·화학적 특성별 PLS 분석 결과

paper property	wavenumber(cm ⁻¹)	calibration			validation	
		RMSECV	RMSEP	RMSEE	bias	R
Breaking length	8501~5500cm ⁻¹	0.647	0.757	0.85	0.000708	82.3
	5000~4000cm ⁻¹					
Folding endurance	8501~4000cm ⁻¹	0.228	0.272	0.308	-0.000437	89.55
Moisture	10000~7498cm ⁻¹	0.415	0.482	0.643	-0.00183	81.78
	6503~4000cm ⁻¹					
pH	8501~4000cm ⁻¹	0.288	0.328	0.404	-2.02E-0.06	91.5

※ R : correlation Coefficient

RMSEP : Root mean square error predicted

RMSEE : Root mean square error estimation

3. 실험 결과

3.1 열단장

열단장에 대한 모델링은 실제 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. 수학적 전처리로는 Vector normalization(SNV)를 실시하였으며, 이때 사용한 분석 영역은 8501~5500cm⁻¹, 5000~4000cm⁻¹이었다. Fig. 1은 PLS 방법을 이용하여 얻은 모델링 결과이며, Table 1에서 보는 바와 같이 SEP는 0.757, R²은 82.3으로 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측 값의 평균과 실제 측정된 분석 값의 평균과의 차이를 의미하는 Bias는 0.000708로 0에 가까웠다.

3.2 내절강도

내절강도에 대한 모델링은 실제 측정값을 적용하여 Calibration과 Test set Validation을

실시하였다. 수학적 전처리로는 Vector normalization(SNV)를 실시하였으며, 이때 사용한 분석 영역은 $8501\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 이었다. Fig. 2는 PLS 방법을 이용하여 얻은 모델링 결과이며, Table 1에서 보는 바와 같이 SEP는 0.482, R^2 은 89.55로 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측 값의 평균과 실제 측정된 분석 값의 평균과의 차이를 의미하는 Bias는 -0.000437 로 0에 가까웠다.

3.3 함수율

함수율에 대한 모델링은 실제 측정값을 적용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. 수학적 전처리로는 Constant offset elimination을 실시하였으며, 분석에 사용된 영역은 $10000\sim 7498\text{cm}^{-1}$, $6503\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 이었다. Fig. 3은 PLS 방법을 이용하여 얻은 모델링 결과이며, Table 1에서 보는바와 같이 SEP는 0.482, R^2 은 81.78로 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측 값의 평균과 실제 측정된 분석 값의 평균과의 차이를 의미하는 Bias는 -0.00183 으로 0에 가까웠다.

3.4 pH

pH 실제 측정값은 다른 특성들에 비해 재현성 실험을 위해 많은 샘플의 실제 값을 얻었으며, 이로 인해 다른 실험 특성들에 비해 모델링 상의 데이터 값이 늘어났다. 이 실제 값을 모두 적용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였으며, 수학적 전처리 방법으로는 Vector normalization(SNV)를 사용하였다. 분석에 사용된 영역은 $8501\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 이었다. Fig. 4는 PLS 방법을 이용하여 얻은 모델링 결과이며, Table 1에서 보는바와 같이 SEP는 0.328, R^2 은 91.5로 안정적인 직선성을 보여주었다. 예측 값의 평균과 실제 측정된 분석 값의 평균과의 차이를 의미하는 Bias는 $-2.02\text{E}-0.06$ 으로 0에 가까웠다.

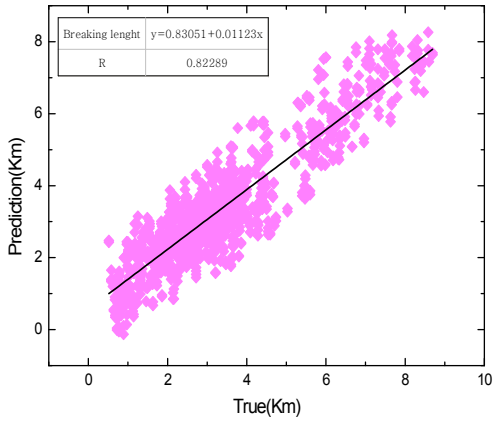


Fig. 1. NIR Modeling result of breaking length test set validation.

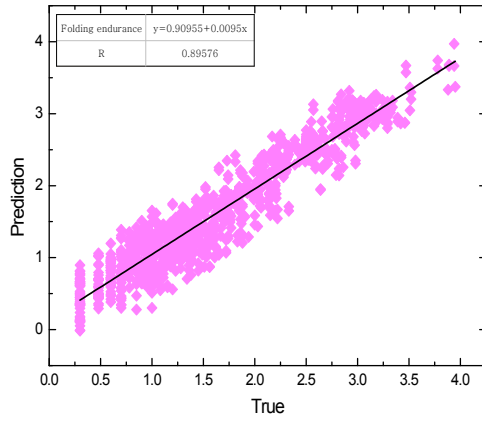


Fig. 2. NIR Modeling result of folding endurance test set validation.

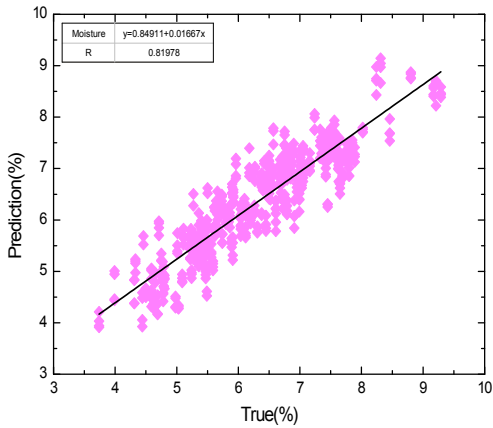


Fig. 3. NIR Modeling result of moisture test set validation.

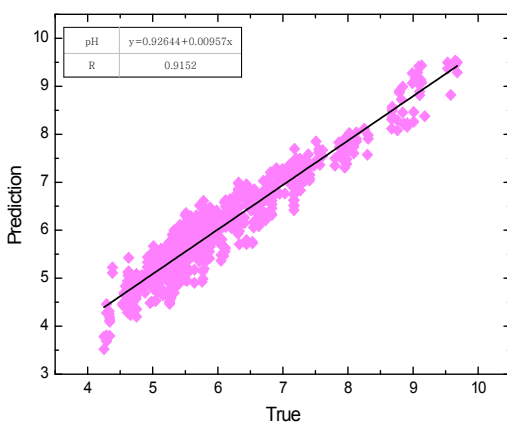


Fig. 4. NIR Modeling result of pH test set validation.

4. 결론

본 실험에서는 근적외선 분광분석법을 통하여 종이기록물의 물리·화학적 특성 중 열

단장, 내절강도, 함수율, pH를 정량적으로 분석할 수 있는 검량선을 개발하고 이들 특성에 대한 예측모델을 개발하고자 하였다.

1. 본 실험을 통해 4가지 물리·화학적 특성에 대한 실제 실험값과 상관관계(R^2), 예측값의 평균과 표준측정법의 평균과의 오차(standard error of prediction, SEP)를 비교해 살펴본 결과, 열단장은 $R^2=82.3$, $SEP=0.757$, 내절강도 $R^2=89.55$, $SEP=0.272$, 함수율은 $R^2=81.78$, $SEP=0.482$, pH는 $R^2=91.5$, $SEP=0.328$ 로 검량선의 직선성이 안정적임을 알 수 있었다.

2. R^2 , SEP값으로 볼 때 pH와 내절도의 직선성이 다른 실험값보다 안정적이었다. 이러한 결과로 근적외선 분광분석법을 이용한 종이의 물리·화학적 특성에 대해 신속 정확한 특성분석과 예측 가능성을 확인할 수 있었다. 향후 스펙트럼 데이터에 대한 재질별 계량화학적 값을 결합하고, 많은 데이터를 확보 한다면 더욱 신뢰성과 정확성을 높일 수 있는 NIR 모델링 결과를 얻을 것으로 기대한다.

감사의 말씀

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

참고문헌

1. Satoru T., *Applied Spectroscopy reviews*, **42**, 43-71(2007).
2. Ana A., Manfred F., *Holzforschung*, **60**, 29-31(2006).
3. Andre, N., Labbe, N., Rials, T., and Kelly, S., *Journal of Materials Science*, **41**, 1979-1886(2006).
4. Lichtblau D., Strlic M., Trafela T., Kolar J., Manfred A., *Applied Physics A*, **92**(1), 191-195(2007).
5. 米延仁志、土川覺、小田寛貴、第54回日本木材學會大會研究發表要旨集、日本木材學會、621(2004).
6. Trafela T., Strlic M., Kolar J., Lichtblau D.A., *Analytical Chemistry*, **79**(16), 6319-6323(2007).

7. Hitoshi Y., Tsuchikawa S. , *Applied Spectroscopy*, 57(11), 1451-1453(2003).
8. Tsuchikawa S. and H. W. Siesler, *Applied Spectroscopy*, 57(6), 667(2003).
9. Tatsuhiko Y., Ting-Feng., Hou-Min C., Laigeng L., John F. K., Vincent L. C., *Holzforschung*, **60**, 24-28(2006).