한지의 산성도 측정을 위한 비파괴적 방법의 적용

The application of a nondestructive method to measure the acidity of Korean papers

李惠閏 · 鄭容在 · 李奎植 · 韓成熙

Hye Yun Lee, Yong Jae Chung, Kyu Sik Lee and Sung Hee Han

ABSTRACT

According to damage of papers by the chemical cause, papers become to acidify. Among the 3 kinds of method measuring the acidity of paper, one was nondestructive method measuring the surface of the paper by flat type electrode and the others were destructive methods measuring directly by cold water extract method and hot water extract method. In case of the cellulolytic cultural properties, the latter methods were not applied because those methods must be dissociated papers. To measure the paper acidity nondestructively, we investigated the correlation of the nondestructive method and the destructive methods. The conclusions are as follows.

1) In the relationship of the cold water extract method and the hot water extract method, It was indicated that the pH measured by the hot water extract method was high quality printing paper 0.08, rough printing paper 0.13, and Korean paper 0.29 higher than that by the cold water extract method.

2) In the relationship of the cold water extract method and the surface measurement method, It showed that the pH value measured by the cold water extract method was high quality printing paper 1.86, rough printing paper 0.80, and Korean paper 0.58 higher than value that by the surface measurement.

3) In the relationship of the hot water extract method and the surface measurement method, It showed that the pH value measured by the hot

paper 0.66, and Korean paper 0.29 higher than that by the surface measurement.

From the above-mentioned results, the pH value measured by the surface measurement was need to high about 1.78 1.86 in high quality printing paper, 0.66 0.80 in rough printing paper, and 0.29 0.58 in Korean paper and the surface measurement with flat type electrode was very available to measure the acidity of Korean papers actually.

Ⅰ. 서 언

지류문화재의 주재료인 종이는 대부분 종이 위에 그려져 있거나 쓰여져 있는 작품의 가치를 구성하거나 유지하는 데 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 지류문화재의 보존을 위해서 바탕재료인 종이보존의 필요성은 새삼스럽게 말할 필요가 없을 것이다. 그럼에도 불구하고 우리는 주변에서 그림이나 서적류 등 지류문화재에 곰팡이나 얼룩반점이 발생하거나, 찢어져 결실되어 있는 등 여러 형태로 손상되어 있는 것을 쉽게 발견할 수 있다.

일반적으로 한지의 수명은 1000년, 양지는 100년이라고 한다. 따라서 700년된 한지는 향후 300년, 70년된 양지는 앞으로 30년이면 수명을 다하게 되어 더 이상 이용할 수 없게 되는 셈이 된다. 경우에 따라서 어떤 것은 제수명을 다하지 못하고 심하게 손상되어 기록내용이나 미술사적 가치 자체가 소멸되어 버리는 경우도 있다. 그럼에도 불구하고 그동안 우리들은 종이는 영구히 유지되는 것으로 무의식적으로 인식해 왔다.

종이의 수명에 영향을 주는 요인으로는 주로 환경적 요인(물리, 화학, 생물적 요인)과 제지기술적인 요인(원료처리방법, 제지시 첨가약품의 종류 등)으로 구분된다. 특히 제지기술적인 요인은 그 시대의 사회적 상황이나 기술사적인 배경에 의해서 초기 종이의 질 즉 수명을 좌우하는 중요한 요인이 된다. 일반적으로 종이의 수명은 종이를 만졌을 때 부서져 버리면 그 수명이 다한 것으로 판단한다. 이러한 현상은 종이 자체의 셀룰로오즈를 구성하고 있는 글루코시드 결합이 절단되었을 때 발생하게 되며, 제지의 발달상황과도 밀접한 관계가 있다.

종이는 중국에서 서기 105년경 채륜에 의해 제지기술이 개량된 이후 상당기간 비밀로 유지되어 왔다 8세기 중엽에 사마르칸트에 전파된 것을 비롯해서 점차 북아프리카를 거쳐 이 기법에 의한 제지가 유럽에서 본격적으로 행해지기 시작한 것은 대체로 15 16세기경이다(최, 1986). 그 당시의 종이는 마의 넝마를 원료로 하여 수력의 stamp mill로 섬유를 해리하여 만들었고, 잉크의 번짐방지를 위해 gelatin 이나 아교를 용해한 액에 적셔 만들었다. 17세기 중반부터 첨가물로 아교나 gelatin의 경화, 사이즈액의 방부를 위해서 명반을 사용하였다. 명반은 종이중에서 산을 만들므로 18세기 이전의 수록지라도 산성화되어 있는 것도 있다. 더구나 1780년경에는 표백방법으로 강력하고 값이 싼 염소가 도입되어, 처리후 세척이 불충분하면 종이에 유해한 물질이 잔류하여 손상을 촉진하게 된다.

마나 면으로 만든 수록지로는 수요를 충족시킬 수 없기 때문에 19세기 후반 산업혁명이후 목재펄프로 대체하게 되었다. 제지시 펄프제조방식의 개발에 의해 1884년 쇄목펄프법, 1853년 소다펄프법, 1867년 아황산펄프법, 1885년 그라프트펄프법으로 발전해 오는 동시에, 잉크의 번짐을 방지하기 위해 사용해 왔던 아교나 gelatin과 명반이 1807년 M.F. Ilig에 의해 값싸고 효율적인 송진과 황산알루미나로 대체되어 사용되었다. 명반이나 황산알루미나의 알루미늄은 rosin과 결합하여 종이섬유에 부착시키는 역할을 하는 동시에 펄프액을 산성화하는 것으로 사이즈효과를 높이는 것이지만, 제조된 종이에 산을 잔류시키는 결과를 초래하게 된다. 황산알루미나는 명반보다도 더 많은 산을 만들어 내기 때문에 지질을 더욱 더 산성화시킨다. 결국

이러한 산은 종이중의 수분과 결합하여 산가수분해를 일으켜 종이분자를 붕괴시킨다.

산에 의한 종이의 손상에 관한 연구는 제지공정에서 첨가되는 rosin의 양이 많은 종이일수록 손상되기 쉽다는 보고(K?er와 Hall, 1925)를 시작으로 종이의 열화원인이 종이속에 존재하는 산이라고 보고하였다(Randolph, 1959).

종이의 보존은 종이의 초기상태를 파악하여 어떠한 방법을 사용해서라도 가급적 원래의 상태를 유지시키는 것이며, 앞으로 더 이상 손상되지 않도록 하는 것이다. 그러나 지금까지 우리나라에서는 현상태의 파악에 대한 조사연구는 거의 이루어지지 않고 있으므로 이들이 손상되었을 때 그 원인규명이 불분명해지고 그 대책을 강구하기도 곤란하게 된다. 따라서 예방적 보존대책의 강구보다는 손상된 사후 수리처리에 급급하는 것이 우리의 현실정이다.

예방적 보존대책을 강구하기 위해서는 종이상태의 변화에 대한 기록이 축적되어 있어야만 비로서 가능하게 된다. 종이의 상태변화를 측정하는 방법으로는 파괴적인 방법과 비파괴적인 방법이 있다. 자료의 보존을 위해서는 비파괴적인 방법에 대한 연구는 양지를 대상으로는 많은 연구가 행해져 왔으나 지류문화재의 주원료인 한지에 대해서는 거의 이루지지 않고 있는 실정이다.

현재 종이의 상태를 비파괴적으로 조사하는 방법으로는 산성도측정법, 백색도측정법 그리고 함수율측정법이 있으나, 특히 산성도의 측정법은 평판유리전극을 사용하기 때문에 지질의 차이 및 측정기의 종류에 따라 달라지게 된다. 따라서 이러한 차이는 보정해야 할 필요가 있다.

본고에서는 양지의 산성도에 많이 사용되는 평판유리전극이 부착된 pH 측정기를 사용하여 종이의 산성도를 비파괴적으로 측정하는 방법(표면측정법)을 한지의 측정에도 적용하기 위해 파괴적인 측정방법(온수추출법과 냉수추출법)과의 상관성에 대해서 비교하여 보정범위를 구하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험재료로는 측정방법에 따라 산성도의 차이를 비교하기 위해서 연구기관에서 발행한 기관지(모조지)와 대학교에서 발행한 논문집(중질지) 그리고 고서적(한지)에서 안쪽과 바깥쪽을 상하단으로 구분하여 일정 페이지의 간격으로 시료를 채취하여 산성도를 측정하였다.

2. 산성도의 측정방법

종이의 산성도는 파괴적인 방법으로 한국산업규격 KS M 7053에 의한 냉수추출법과 온수추출법에 의하여 산성도를 측정하였으며, 비파괴적인 방법으로는 평판유리전극이 부착된 pH 측정기(Hanna model Hi 9024C)로 종이표면의 산성도를 측정하였다. 이때 수용액은 모두 동일한 것으로 증류수(pH 6.8)를 사용하였다.

3. 상관의 유의성 검정

각 측정법에 의한 pH 측정값의 유의성을 검정하기 위해서 채 등(1981)의 방법을 사용하였다. 즉 상관계수(r)를 식(1)로부터 구하고, 단순상관(r)과 중상관(R)의 유의치표로부터 유의성을 검정하였으며, 상관계수의 유의성 여부는 식(2), (3)으로 t-검정하였다.

$$r = \Sigma y1y2/(\Sigma y12 \cdot \Sigma y22)1/2 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Sr = \{(1-r2)/(n-2\}1/2 \quad \cdots\cdots (2)$$

$$ts = (r-0)/Sr \quad \cdots\cdots (3)$$

III. 결과 및 고찰

종이의 산성, 알카리는 종이 추출액의 수소이온농도(pH)로서 정량하는 것이 일반적이다. 따라서 종이의 pH는 온수추출법 또는 냉수추출법으로 행하는 것이 본래의 측정법이다. 그러나 이 추출법에서는 시험편을 떼어내어 수용액중에서 해리시킴으로서 실험재료를 훼손시키게 되므로 지류문화재의 경우에 이 방법을 사용해서는 안된다.

비파괴적인 방법으로는 한국산업규격 KS M 7029(종이의 표면 pH 시험방법)가 있으나 이 방법은 시약을 사용하여야 하므로 종이 표면에 얼룩이 남는 단점이 있어 문화재에는 적용하기가 곤란하다. 그러므로 실험재료를 손상시키지 않는 평판유리전극을 사용하는 표면측정법을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 표면측정법은 냉수추출법이나 온수추출법과는 달리 종이섬유를 해리시키지 않고 표면에서 직접 측정하기 때문에 pH 값에 차이가 발생된다.

표면측정법에 의한 pH값을 지질의 pH로 적용하기 위해서는 사용하는 기기에 따라 이들 측정방법에 의한 측정값의 상대적 차이가 나타나므로 측정방법에 의한 차이가 상호 유의성이 있는지에 대해 인쇄용지(모조지와 중질지)를 대상으로 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 모조지에서 pH 측정값의 상관

가. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

종이의 산성도 측정에 있어서 냉수추출법과 온수추출법에 의해 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 냉수추출법에 의한 모조지의 산성도는 상-안쪽 pH 7.01, 상-바깥쪽 pH 6.99로 평균 pH 7.00이었고, 하-안쪽 pH 7.03, 하-바깥쪽 pH 7.05로 평균 pH 7.04이었다. 따라서 냉수추출법에 의한 전체평균 pH는

7.02이었다. 온수추출법에 의한 종이의 산성도는 상-안쪽 pH 6.96, 상-바깥쪽 pH 6.96으로 평균 pH 6.96이었으며, 하-안쪽 pH 6.92, 하-바깥쪽 pH 6.90으로 평균 pH 6.91이므로, 온수추출법에 의한 전체 평균 pH는 6.94이었다.

냉수추출법과 온수추출법의 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.05, 상-바깥쪽 pH 0.03으로 평균 pH 0.04이었고, 하-안쪽 pH 0.11, 하-바깥쪽 pH 0.15로 평균 pH 0.13이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 0.08이었다.

Table 1. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 모조지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				온수				차(냉-온)			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A1)	바깥(B1)	안(C1)	바깥(B1)	안(A1)	바깥(B1)	안(A1)	바깥(B1)	안(A1)	바깥(B1)	안(A1)	바깥(B1)
1	7.47	7.46	7.51	7.43	7.29	7.42	7.38	7.41	0.18	0.04	0.13	0.02
2	7.01	6.97	7.02	7.03	6.95	6.93	6.86	6.72	0.06	0.04	0.16	0.31
3	6.84	6.97	6.89	6.91	6.79	6.70	6.66	6.64	0.05	0.27	0.23	0.27
4	7.40	7.00	7.48	6.96	7.04	6.84	7.11	6.93	0.36	0.16	0.37	0.03
5	6.65	6.50	7.38	7.28	6.55	6.97	6.52	6.55	0.10	-0.47	0.86	0.73
6	6.83	6.58	6.79	6.81	6.75	6.55	6.71	6.57	0.06	0.03	0.08	0.24
7	6.76	7.01	6.87	6.84	7.13	6.94	6.96	6.79	-0.37	0.07	-0.09	0.05
8	7.16	7.06	7.03	7.21	7.02	7.11	7.11	7.05	0.14	-0.05	-0.08	0.16
9	7.10	7.06	7.00	7.02	7.06	6.80	6.69	6.76	0.04	0.26	0.31	0.26
10	6.97	7.22	6.93	7.15	7.06	7.15	7.13	7.05	-0.09	0.07	-0.20	0.10
11	7.19	7.12	6.78	7.28	7.30	7.00	7.08	7.26	-0.11	0.12	-0.30	0.02
12	7.03	7.09	7.03	7.11	6.97	6.93	6.52	6.55	0.06	0.16	0.51	0.56
13	6.80	6.88	6.82	6.92	6.28	6.84	6.75	6.77	0.52	0.04	0.07	0.15
14	6.87	6.69	6.82	6.69	6.80	6.89	6.72	6.80	0.07	-0.20	0.10	-0.11
15	6.63	6.68	6.72	6.70	6.65	6.77	6.66	6.63	-0.02	-0.09	0.06	0.07
16	6.65	6.69	6.59	6.70	6.63	6.64	6.62	6.65	0.02	0.04	-0.03	0.05
17	7.56	7.52	7.62	7.67	7.60	7.64	7.77	7.59	-0.04	-0.12	-0.15	0.08
18	7.37	7.28	7.37	7.26	7.39	7.32	7.45	7.39	-0.02	-0.04	-0.08	-0.13
19	7.07	7.06	6.97	7.08	7.01	6.89	6.86	6.99	0.06	0.17	0.11	0.09
평균	7.01	6.99	7.03	7.05	6.96	6.96	6.92	6.90	0.05	0.03	0.11	0.15
	7.00		7.04		6.96		6.91		0.04		0.13	
	7.02				6.94				0.08			

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 온수추출법에 의해 모조지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 모조지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.827	0.136	6.06	높 음
	바깥쪽	0.804	0.144	5.58	높 음
하	안쪽	0.644	0.186	3.47	높 음
	바깥쪽	0.752	0.160	4.70	높 음

Table 2에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.827, 하-안쪽 0.644, 상-바깥쪽 0.804, 하-바깥쪽 0.752이므로 이러한 수치는 모두 자유도가 df=n-2=17에서 α0.01일 때의 r=0.575보다 크므로 유의성이 있는 것으로 나타났다. 이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 6.06, 상-바깥쪽 5.58, 하-안쪽 3.47, 하-바깥쪽 4.70으로 모두 t0.01(17)=2.90보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값은 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

나. 냉수추출법과 표면측정법의 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

모조지의 산성도 측정에 있어서 냉수추출법과 표면측정법에 의해 pH를 측정하여 비교한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는 바와 같이 냉수추출법에 의한 모조지의 pH는 상-안쪽 pH 7.01, 상-바깥쪽 pH 6.99로 평균 pH 7.00이었으며, 하-안쪽 pH 7.03, 하-바깥쪽 pH 7.05로 평균 pH 7.04이므로, 전체 평균 pH는 7.02이었다. 표면측정법에 의한 종이의 pH는 상-안쪽 pH 5.09, 상-바깥쪽 pH 5.16으로 평균 pH 5.13이었고, 하-

안쪽 pH 5.15, 하-바깥쪽 pH 5.21로 평균 pH 5.18이므로, 전체 평균 pH는 5.16이었다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 차이는 상-안쪽 pH 1.92, 상-바깥쪽 pH 1.82로 평균 pH 1.87이었고, 하-안쪽 pH 1.87, 하-바깥쪽 pH 1.83으로 평균 pH 1.85이었으므로 전체 평균 pH의 차이는 pH 1.86이었다.

Table 3. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 모조지의 pH 측정값의 차이

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A1)	바깥(B1)	안(C1)	바깥(D1)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A1-A3	B1-B3	C1-C3	D1-D3
1	7.47	7.46	7.51	7.43	5.31	5.33	5.42	5.42	2.16	2.13	2.09	2.01
2	7.01	6.97	7.02	7.03	5.11	5.11	5.12	5.11	1.90	1.86	1.90	1.92
3	6.84	6.97	6.89	6.91	5.07	5.00	5.10	5.18	1.77	1.97	1.19	1.73
4	7.40	7.00	7.48	6.96	5.18	5.06	5.18	5.28	2.22	1.94	2.30	1.68
5	6.65	6.50	7.38	7.28	5.00	5.00	5.03	5.04	1.65	1.50	2.35	2.24
6	6.83	6.58	6.79	6.81	5.08	5.11	5.07	5.09	1.75	1.47	1.72	1.72
7	6.76	7.01	6.87	6.84	4.92	5.03	5.07	5.14	1.84	1.98	1.80	1.70
8	7.16	7.06	7.03	7.21	5.21	5.23	5.24	5.28	1.95	1.83	1.79	1.93
9	7.10	7.06	7.00	7.02	4.95	5.07	4.95	5.07	2.15	1.99	2.05	1.95
10	6.97	7.22	6.93	7.15	5.05	5.05	5.16	5.03	1.92	2.17	1.77	2.12
11	7.19	7.12	6.78	7.28	4.82	5.14	4.96	5.16	2.37	1.98	1.82	2.12
12	7.03	7.09	7.03	7.11	4.98	5.05	4.92	4.98	2.05	2.04	2.11	2.13
13	6.80	6.88	6.82	6.92	4.97	5.20	5.09	5.23	1.83	1.68	1.73	1.69
14	6.87	6.69	6.82	6.69	5.02	5.27	5.07	5.31	1.85	1.38	1.75	1.38
15	6.63	6.68	6.72	6.70	4.97	5.10	5.03	5.06	1.66	1.58	1.69	1.64
16	6.65	6.69	6.59	6.70	4.95	5.05	5.06	5.16	1.70	1.64	1.53	1.54
17	7.56	7.52	7.62	7.67	5.66	5.63	5.75	5.65	1.90	1.89	1.87	2.02
18	7.37	7.28	7.37	7.26	5.30	5.55	5.29	5.63	2.07	1.73	2.08	1.63
19	7.07	7.06	6.97	7.08	5.33	5.21	5.48	5.32	1.74	1.85	1.49	1.76
평균	7.01	6.99	7.03	7.05	5.09	5.16	5.15	5.21	1.92	1.82	1.87	1.83
	7.00		7.04		5.13		5.18		1.87		1.85	
	7.02				5.16				1.86			

2) 상관의 유의성 검정

종이의 산성도 측정에 있어서 냉수추출법과 온수추출법에 의해 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.704, 하-안쪽 0.620, 상-바깥쪽 0.594이므로 이러한 수치는 모두 자유도가 df=n-2=17에서 α0.01일 때의 r=0.575보다 크므로 높은 유의성이 있는 것으로 나타났으나, 하-바깥쪽은 0.508로 α0.01일 때의 r=0.575보다 작으나, α0.05일 때의 r=0.456보다는 크므로 유의성은 있으나 낮은 것으로 나타났다.

Table 4. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 모조지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.704	0.172	4.08	높 음
	바깥쪽	0.594	0.195	3.05	높 음
하	안쪽	0.620	0.190	3.26	높 음
	바깥쪽	0.508	0.209	2.43	낮 음

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 안쪽 상 4.08, 안쪽 하 3.26, 바깥쪽 상 3.05는 t0.01(17)=2.90보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값은 상관이 있으나 바깥쪽 하는 2.43으로 다른 것보다는 유의성이 적으나 t0.05(17)=2.11보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

다. 온수추출법과 표면측정법의 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

온수추출법과 표면측정법에 의해 모조지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. 온수추출법과 표면측정법에 의한 모조지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A2)	바깥(B2)	안(C3)	바깥(D2)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A2-A3	B2-B3	C2-C3	D2-D3
1	7.29	7.42	7.38	7.41	5.31	5.33	5.42	5.42	1.98	2.09	1.96	1.99
2	6.95	6.93	6.86	6.72	5.11	5.11	5.12	5.11	1.84	1.82	1.74	1.61
3	6.79	6.70	6.66	6.64	5.07	5.00	5.10	5.18	1.72	1.70	1.56	1.46
4	7.04	6.84	7.11	6.93	5.18	5.06	5.18	5.28	1.86	1.78	1.93	1.65
5	6.55	6.97	6.52	6.55	5.00	5.00	5.03	5.04	1.55	1.97	1.49	1.51
6	6.75	6.55	6.71	6.57	5.08	5.11	5.07	5.09	1.67	1.44	1.64	1.48
7	7.13	6.94	6.96	6.79	4.92	5.03	5.07	5.14	2.21	1.91	1.89	1.65
8	7.02	7.11	7.11	7.05	5.21	5.23	5.24	5.28	1.81	1.88	1.87	1.77
9	7.06	6.80	6.69	6.76	4.95	5.07	4.95	5.07	2.11	1.73	1.74	1.69
10	7.06	7.15	7.13	7.05	5.05	5.05	5.16	5.03	2.01	2.10	1.97	2.02
11	7.30	7.00	7.08	7.26	4.82	5.14	4.96	5.16	2.48	1.86	2.12	2.10
12	6.97	6.93	6.52	6.55	4.98	5.05	4.92	4.98	1.99	1.88	1.60	1.57
13	6.28	6.84	6.75	6.77	4.97	5.20	5.09	5.23	1.31	1.64	1.66	1.54
14	6.80	6.89	6.72	6.80	5.02	5.27	5.07	5.31	1.78	1.62	1.65	1.49
15	6.65	6.77	6.66	6.63	4.97	5.10	5.03	5.06	1.68	1.67	1.63	1.57
16	6.63	6.64	6.62	6.65	4.95	5.05	5.06	5.16	1.68	1.59	1.56	1.49
17	7.60	7.64	7.77	7.59	5.66	5.63	5.75	5.65	1.94	2.01	2.02	1.94
18	7.39	7.32	7.45	7.39	5.30	5.55	5.29	5.63	2.09	1.77	2.16	1.76
19	7.01	6.89	6.86	6.99	5.33	5.21	5.48	5.32	1.68	1.68	1.38	1.67
평균	6.96	6.96	6.92	6.90	5.09	5.16	5.15	5.21	1.87	1.80	1.77	1.69
	6.96		6.91		5.13		5.18		1.84		1.73	
	6.94				5.16				1.78			

Table 5에서 보는 바와 같이 온수추출법에 의한 모조지의 pH는 상-안쪽 pH 6.96, 상-바깥쪽은 pH 6.96으로 평균 pH 6.96이었으며, 하-안쪽 pH 6.92, 하-바깥쪽 pH 6.90으로 평균 pH 6.91이므로, 전체 평균 pH는 6.94이었다. 표면측정법에 의한 종이의 pH는 상-안쪽 pH 5.09, 상-바깥쪽 pH 5.16으로 평균 pH 5.13이었고, 하-안쪽 pH 5.15, 하-바깥쪽 pH 5.21로 평균 pH 5.18이므로 전체 평균 pH는 5.16이었다. 따라서 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH의 차이는 상-안쪽 pH

1.87, 상-바깥쪽 pH 1.80으로 평균 pH 1.84이었고, 하-안쪽 pH 1.77, 하-바깥쪽 pH 1.69로 평균 pH 1.73이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 1.78이었다. 그러므로 온수추출법과 표면측정법에 의한 전체 pH의 차이는 표면측정법이 pH 1.78이 낮게 나타났다.

2) 상관의 유의성 검정

온수추출법과 표면측정법에 의해 모조지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 6과 같다.

Table 6. 온수추출법과 표면측정법에 의한 모조지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.565	0.200	2.82	낮 음
	바깥쪽	0.767	0.156	4.92	높 음
하	안쪽	0.780	0.152	5.13	높 음
	바깥쪽	0.808	0.143	5.56	낮 음

Table 6에서 보는 바와 같이 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.565을 제외한 상-바깥쪽 0.767, 하-안쪽 0.780, 하-바깥쪽 0.808로 자유도가 df=n-2=17에서 α0.01일 때의 r=0.575보다 크므로 높은 유의성이 있는 것으로 나타났으나, 안쪽 상은 0.565로 α=0.01일 때의 r=0.575보다는 작으나 α=0.05일 때의 r=0.456보다 크므로 유의성은 있으나 낮은 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 안쪽 하 5.13, 바깥쪽 상 4.92, 바깥쪽 하 5.65로 t0.01(17)=2.90보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값은 높은 유의성이 있으며, 안쪽 상 2.82도 t0.05(17)=2.11보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

2. 중질지에서 pH 측정값의 상관

가. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

냉수추출법과 온수추출법에 의해 중질지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 7과 같다.

Table 7. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 중질지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A1)	바깥(B1)	안(C1)	바깥(D1)	안(A2)	바깥(B2)	안(C2)	바깥(D2)	A1-A2	B1-B2	C1-C2	D1-D2
1	4.02	4.01	4.35	4.29	3.94	3.90	4.28	4.17	0.08	0.11	0.07	0.12
2	3.97	3.99	4.38	4.33	3.86	3.88	4.33	4.21	0.09	0.11	0.05	0.12
3	4.01	3.97	4.32	4.34	3.83	3.85	4.20	4.19	0.18	0.12	0.12	0.15
4	3.85	3.91	4.27	4.28	3.74	3.75	4.06	4.10	0.09	0.16	0.21	0.18
5	3.97	3.93	4.32	4.19	3.87	3.83	4.24	4.09	0.10	0.10	0.08	0.10
6	3.80	3.84	4.28	4.18	3.62	3.67	4.13	4.04	0.18	0.17	0.15	0.14
7	3.85	3.89	4.29	4.24	3.75	3.71	4.18	4.06	0.10	0.18	0.11	0.18
8	3.94	4.01	4.34	4.31	3.82	3.81	4.18	4.12	0.08	0.20	0.16	0.19
9	3.93	4.03	4.35	4.29	3.87	3.88	4.20	4.17	0.06	0.15	0.15	0.12
10	4.03	3.99	4.32	4.23	3.87	3.83	4.19	4.11	0.16	0.16	0.13	0.12
11	3.99	4.02	4.27	4.23	3.84	3.87	4.16	4.08	0.15	0.15	0.11	0.15
12	4.01	3.98	4.24	4.21	3.85	3.87	4.08	4.09	0.16	0.11	0.16	0.13
13	3.97	4.08	4.24	4.25	3.86	3.89	4.11	4.12	0.11	0.19	0.13	0.13
14	4.01	4.07	4.26	4.17	3.90	3.91	4.13	4.07	0.11	0.16	0.13	0.10
15	4.12	4.18	4.29	4.21	4.00	3.96	4.15	4.09	0.12	0.22	0.14	0.12
평균	3.97	3.99	4.30	4.25	3.84	3.84	4.18	4.11	0.11	0.15	0.12	0.13
	3.98		4.28		3.84		4.15		0.13		0.13	
	4.13				4.00				0.13			

Table 7에서 보는 바와 같이 냉수추출법에 의한 중질지의 pH는 상-안쪽 pH 3.97, 상-바깥쪽 pH 3.99로 평균 pH 3.98이었고, 하-안쪽 pH 4.30, 하-바깥쪽 pH 4.25로 평균 pH 4.28이었으므로 냉수추출법에 의한 전체평균 pH는 4.13이었다.

온수추출법에 의한 종이의 pH는 상-안쪽 pH 3.84, 상-바깥쪽은 pH 3.84로 평균 pH 3.84이었으며, 하-안쪽 pH 4.18, 하-바깥쪽 pH 4.11으로 평균 pH 4.15이므로, 온수추출법에 의한 전체 평균 pH는 4.00이었다.

냉수추출법과 온수추출법의 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.11, 상-바깥쪽 pH 0.15로 평균 pH 0.13이었고, 하-안쪽 pH 0.12, 하-바깥쪽 pH 0.13으로 평균 pH 0.13이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 0.13이었다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 종이의 pH 측정시에는 pH 0.13을 보정해 줘야 하는 것을 알 수 있다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 온수추출법에 의해 중질지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 8과 같다.

Table 8. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 중질지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.916	0.111	8.23	높 음
	바깥쪽	0.900	0.121	7.44	높 음
하	안쪽	0.879	0.132	6.66	높 음
	바깥쪽	0.852	0.145	5.88	낮 음

Table 8에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.916, 상-바깥쪽 0.900, 하-안쪽 0.879, 하-바깥쪽 0.852이었다. 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 있는 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 8.23, 상-바깥쪽 7.44, 하-안쪽 6.66, 하-바깥쪽 5.88으로 모두 $t_{0.01(13)}$=3.01보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

나. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

냉수추출법과 표면측정법에 의해 중질지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 9와 같다.

Table 9. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 중질지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A1)	바깥(B1)	안(C1)	바깥(D1)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A1-A3	B1-B3	C1-C3	D1-D3
1	4.02	4.01	4.35	4.29	3.23	3.27	3.54	3.54	0.79	0.74	0.81	0.75
2	3.97	3.99	4.38	4.33	3.17	3.17	3.59	3.51	0.80	0.82	0.79	0.82
3	4.01	3.97	4.32	4.34	3.23	3.15	3.48	3.56	0.78	0.82	0.84	0.78
4	3.85	3.91	4.27	4.28	3.12	3.12	3.44	3.56	0.73	0.79	0.83	0.72
5	3.97	3.93	4.32	4.19	3.14	3.14	3.58	3.43	0.83	0.79	0.74	0.76
6	3.80	3.84	4.28	4.18	3.09	3.05	3.53	3.36	0.71	0.79	0.75	0.82
7	3.85	3.89	4.29	4.24	3.05	3.08	3.56	3.35	0.80	0.81	0.73	0.89
8	3.94	4.01	4.34	4.31	3.08	3.16	3.55	3.53	0.86	0.85	0.79	0.78
9	3.93	4.03	4.35	4.29	3.09	3.11	3.59	3.48	0.84	0.92	0.76	0.81
10	4.03	3.99	4.32	4.23	3.20	3.17	3.55	3.46	0.83	0.82	0.77	0.77
11	3.99	4.02	4.27	4.23	3.15	3.17	3.52	3.46	0.84	0.85	0.75	0.77
12	4.01	3.98	4.24	4.21	3.16	3.21	3.43	3.39	0.85	0.77	0.81	0.82
13	3.97	4.08	4.24	4.25	3.18	3.19	3.48	3.46	0.79	0.89	0.76	0.79
14	4.01	4.07	4.26	4.17	3.20	3.29	3.49	3.38	0.81	0.78	0.77	0.79
15	4.12	4.18	4.29	4.21	3.34	3.31	3.52	3.43	0.78	0.87	0.77	0.78
평균	3.97	3.99	4.30	4.25	3.16	3.17	3.52	3.46	0.80	0.82	0.77	0.78
	3.97		4.28		3.17		3.49		0.81		0.78	
	4.13				3.33				0.80			

Table 9에서 보는 바와 같이 냉수추출법에 의한 중질지의 pH는 상-안쪽 pH 3.97, 상-바깥쪽은 pH 3.99로 평균 pH 3.98이었으며, 하-안쪽 pH 4.30, 하-바깥쪽 pH 4.25로 평균 pH 4.28이므로, 전체 평균 pH는 4.13이었다. 표면측정법에 의

한 종이의 pH는 상-안쪽 pH 3.16, 상-바깥쪽 pH 3.17로 평균 pH 3.17이었고, 하-안쪽 pH 3.52, 하-바깥쪽 pH 3.46으로 평균 pH 3.49이므로, 전체 평균 pH는 3.33이었다.

냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.80, 상-바깥쪽 pH 0.82로 평균 pH 0.81이었고, 하-안쪽 pH 0.77, 하-바깥쪽 pH 0.78로 평균 pH 0.78이었으므로 전체 평균 pH의 차이는 pH 0.80이었다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 종이의 pH 측정시에는 pH 0.80을 보정해 줘야 하는 것을 알 수 있었다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 표면측정법에 의해 중질지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 10과 같다.

Table 10. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.857	0.143	5.99	높 음
	바깥쪽	0.818	0.160	5.11	높 음
하	안쪽	0.764	0.179	4.27	높 음
	바깥쪽	0.832	0.154	5.40	높 음

Table 10에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.857, 상-바깥쪽 0.818, 하-안쪽 0.764, 하-바깥쪽 0.832이었으며, 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 높은 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 5.99, 상-바깥쪽 5.11, 하-안쪽 4.27, 하-바깥쪽 5.40으로 모두 $t_{0.01(13)}$=3.01보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

다. 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

중질지의 산성도 측정에 있어서 온수추출법과 표면측정법에 의해 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 11과 같다.

Table 11. 온수추출법과 표면측정법에 의한 중질지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A2)	바깥(B2)	안(C2)	바깥(D2)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A2-A3	B2-B3	C2-C3	D2-D3
1	3.94	3.90	4.28	4.17	3.23	3.27	3.54	3.54	0.71	0.63	0.74	0.63
2	3.86	3.88	4.33	4.21	3.17	3.17	3.59	3.51	0.69	0.71	0.74	0.70
3	3.83	3.85	4.20	4.19	3.23	3.15	3.48	3.56	0.60	0.70	0.72	0.63
4	3.74	3.75	4.06	4.10	3.12	3.12	3.44	3.56	0.62	0.63	0.62	0.54
5	3.87	3.83	4.24	4.09	3.14	3.14	3.58	3.43	0.73	0.69	0.66	0.66
6	3.62	3.67	4.13	4.04	3.09	3.05	3.53	3.36	0.53	0.62	0.60	0.68
7	3.75	3.71	4.18	4.06	3.05	3.08	3.56	3.35	0.70	0.63	0.62	0.71
8	3.82	3.81	4.18	4.12	3.08	3.16	3.55	3.53	0.74	0.65	0.63	0.59
9	3.87	3.88	4.20	4.17	3.09	3.11	3.59	3.48	0.78	0.77	0.61	0.69
10	3.87	3.83	4.19	4.11	3.20	3.17	3.55	3.46	0.67	0.66	0.64	0.65
11	3.84	3.87	4.16	4.08	3.15	3.17	3.52	3.46	0.69	0.70	0.64	0.62
12	3.85	3.87	4.08	4.09	3.16	3.21	3.43	3.39	0.69	0.66	0.65	0.70
13	3.86	3.89	4.11	4.12	3.18	3.19	3.48	3.46	0.68	0.70	0.63	0.66
14	3.90	3.91	4.13	4.07	3.20	3.29	3.49	3.38	0.70	0.62	0.64	0.69
15	4.00	3.96	4.15	4.09	3.34	3.31	3.52	3.43	0.66	0.65	0.63	0.66
평균	3.84	3.84	4.18	4.11	3.16	3.17	3.52	3.46	0.67	0.66	0.65	0.65
	3.84		4.14		3.17		3.49		0.67		0.65	
	3.99				3.33				0.66			

Table 11에서 보는 바와 같이 온수추출법에 의한 중질지의 pH는 상-안쪽 pH 3.84, 상-바깥쪽은 pH 3.84로 평균 pH 3.84이었으며, 하-안쪽 pH 4.18, 하-바깥쪽 pH 4.11로 평균 pH 4.14이므로, 전체 평균 pH는 3.99이었다. 표면측정법에 의한 종이의 pH는 상-안쪽 pH 3.16, 상-바깥쪽 pH 3.17로 평균 pH 3.17이었고, 하-

안쪽 pH 3.52, 하-바깥쪽 pH 3.46으로 평균 pH 3.49이므로 전체 평균 pH는 3.33이었다.

온수추출법과 표면측정법에 의한 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.67, 상-바깥쪽 pH 0.66으로 평균 pH 0.67이었고, 하-안쪽 pH 0.65, 하-바깥쪽 pH 0.65로 평균 pH 0.65이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 0.66이었다. 그러므로 온수추출법과 표면측정법에 의한 전체 pH의 차이는 표면측정법이 pH 0.66으로 낮게 나타났다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 표면측정법에 의해 중질지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 12와 같다.

Table 12. 온수추출법과 표면측정법에 의한 중질지의 pH값에 대한 유의성 검

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.738	0.187	3.95	높 음
	바깥쪽	0.844	0.149	5.66	높 음
하	안쪽	0.782	0.173	4.52	높 음
	바깥쪽	0.754	0.182	4.14	높 음

Table 12에서 보는 바와 같이 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.738, 상-바깥쪽 0.844, 하-안쪽 0.782, 하-바깥쪽 0.754이었으며, 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 높은 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 3.95, 하-안쪽 4.52, 상-바깥쪽 5.66, 하-바깥쪽 4.14로 모두 $t_{0.01(13)}$=3.01보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

3. 한지에서 pH 측정값의 상관

가. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

냉수추출법과 온수추출법에 의해 한지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 13과 같다.

Table 13. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 한지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A2)	바깥(B2)	안(C2)	바깥(D2)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A2-A3	B2-B3	C2-C3	D2-D3
1	7.10	6.96	7.13	7.27	6.60	6.28	6.42	6.64	0.50	0.68	0.71	0.63
2	7.57	7.46	7.69	7.83	7.04	6.84	7.39	7.58	0.53	0.62	0.30	0.25
3	7.51	7.58	7.75	7.58	7.24	7.08	7.37	7.30	0.27	0.50	0.38	0.28
4	7.83	6.98	7.56	7.23	7.61	6.63	6.91	7.01	0.22	0.35	0.65	0.22
5	7.43	7.32	7.23	7.04	7.27	7.12	7.03	6.92	0.16	0.20	0.20	0.12
6	7.60	7.07	7.32	7.18	7.34	6.70	7.18	7.06	0.26	0.37	0.14	0.12
7	7.52	6.78	7.51	7.05	7.32	6.52	7.33	6.85	0.20	0.26	0.18	0.20
8	7.45	7.19	7.58	7.51	7.31	6.81	7.26	7.34	0.14	0.38	0.32	0.17
9	7.72	7.26	7.46	7.56	7.33	6.98	7.35	7.29	0.39	0.28	0.11	0.27
10	7.54	7.05	7.20	7.48	7.39	6.81	6.92	7.24	0.15	0.24	0.28	0.24
11	7.38	7.26	7.35	7.38	7.20	6.80	7.13	7.02	0.18	0.06	0.22	0.36
12	7.46	7.03	7.37	7.29	7.24	6.74	7.19	6.97	0.22	0.29	0.18	0.32
13	7.31	6.98	7.22	7.27	7.10	6.69	6.94	6.95	0.21	0.29	0.28	0.32
14	7.55	6.93	7.19	7.34	7.36	6.78	6.98	7.05	0.19	0.15	0.21	0.29
15	7.06	6.73	6.26	7.01	6.79	6.50	5.95	6.83	0.27	0.23	0.31	0.18
평균	7.46	7.10	7.32	7.33	7.20	6.75	7.02	7.07	0.25	0.32	0.29	0.26
	7.28		7.33		6.98		7.05		0.29		0.28	
	7.30				7.01				0.29			

Table 13에서 보는 바와같이 냉수추출법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.46, 상-바깥쪽 pH 7.10으로 평균 pH 7.28이었고, 하-안쪽 pH 7.32, 하-바깥쪽 pH 7.33으로 평균 pH 7.33이었으므로 냉수추출법에 의한 전체평균 pH는 7.30이었다.

온수추출법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.20, 상-바깥쪽은 pH 6.75로 평균 pH 6.98이었으며, 하-안쪽 pH 7.02, 하-바깥쪽 pH 7.07로 평균 pH 7.02이므로, 온수추출법에 의한 전체 평균 pH는 7.02이었다.

냉수추출법과 온수추출법의 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.25, 상-바깥쪽 pH 0.32로 평균 pH 0.29이었고, 하-안쪽 pH 0.29, 하-바깥쪽 pH 0.26으로 평균 pH 0.29이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 0.29이었다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 한지의 pH 측정시에는 pH 0.29를 보정해 줘야 하는 것을 알 수 있었다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 온수추출법에 의해 한지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 14와 같다.

Table 14. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 한지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.890	0.121	7.44	높 음
	바깥쪽	0.780	0.174	4.45	높 음
하	안쪽	0.899	0.121	7.41	높 음
	바깥쪽	0.858	0.142	6.03	높 음

Table 14에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.890, 상-바깥쪽 0.780, 하-안쪽 0.899, 하-바깥쪽 0.858이었다. 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 있는 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 7.44, 상-바깥쪽 4.45, 하-안쪽 7.41, 하-바깥쪽 6.03으로 모두 $t_{0.01(13)}$=3.01보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있다.

나. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

냉수추출법과 표면측정법에 의해 한지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 15와 같다.

Table 15. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A1)	바깥(B1)	안(C1)	바깥(D1)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A1-A3	B1-B3	C1-C3	D1-D3
1	7.10	6.96	7.13	7.27	6.39	6.04	5.97	6.48	0.71	0.92	1.16	0.79
2	7.57	7.46	7.69	7.83	6.81	6.34	7.05	6.92	0.69	1.12	0.64	0.91
3	7.51	7.58	7.75	7.58	7.13	6.40	7.12	7.08	0.38	1.18	0.63	0.50
4	7.83	6.98	7.56	7.23	7.45	6.25	6.98	6.76	0.38	0.73	0.58	0.47
5	7.43	7.32	7.23	7.04	7.18	6.24	6.89	6.77	0.25	1.08	0.34	0.27
6	7.60	7.07	7.32	7.18	7.10	6.46	7.02	6.70	0.50	0.61	0.30	0.48
7	7.52	6.78	7.51	7.05	7.21	6.24	7.22	6.56	0.31	0.54	0.29	0.49
8	7.45	7.19	7.58	7.51	7.18	6.44	6.77	7.14	0.27	0.75	0.81	0.37
9	7.72	7.26	7.46	7.56	7.14	6.51	7.17	7.05	0.58	0.75	0.29	0.51
10	7.54	7.05	7.20	7.48	7.24	6.48	6.58	7.03	0.30	0.57	0.62	0.45
11	7.38	7.26	7.35	7.38	7.11	6.43	6.97	6.83	0.27	0.82	0.38	0.55
12	7.46	7.03	7.37	7.29	7.17	6.29	7.10	6.65	0.29	0.74	0.27	0.64
13	7.31	6.98	7.22	7.27	6.98	6.23	6.81	6.62	0.33	0.75	0.41	0.65
14	7.55	6.93	7.19	7.34	7.07	6.22	6.43	6.73	0.48	0.71	0.76	0.61
15	7.06	6.73	6.26	7.01	6.33	6.08	5.38	6.48	0.73	0.65	0.88	0.53
평균	7.46	7.10	7.32	7.33	7.03	6.31	6.76	6.78	0.43	0.79	0.55	0.54
	7.28		7.33		6.67		6.77		0.61		0.55	
	7.30				6.72				0.58			

Table 15에서 보는 바와 같이 냉수추출법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.46, 상-바깥쪽은 pH 7.10으로 평균 pH 7.28이었으며, 하-안쪽 pH 7.32, 하-바깥쪽 pH 7.33으로 평균 pH 7.33이므로, 전체 평균 pH는 7.30이었다. 표면측정법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.03, 상-바깥쪽 pH 6.31로 평균 pH 6.67이었

고, 하-안쪽 pH 6.76, 하-바깥쪽 pH 6.78로 평균 pH 6.77이므로, 전체 평균 pH는 6.72이었다.

냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.43, 상-바깥쪽 pH 0.79로 평균 pH 0.61이었고, 하-안쪽 pH 0.55, 하-바깥쪽 pH 0.54로 평균 pH 0.55이었으므로 전체 평균 pH의 차이는 pH 0.58이었다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH 측정시에는 pH 0.58을 보정해 줘야 한다는 것을 알 수 있었다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 표면측정법에 의해 한지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 16과 같다.

Table 16. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.836	0.152	5.50	높 음
	바깥쪽	0.657	0.209	3.15	높 음
하	안쪽	0.875	0.134	6.53	높 음
	바깥쪽	0.705	0.197	3.58	높 음

Table 16에서 보는 바와 같이 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.836, 상-바깥쪽 0.657, 하-안쪽 0.875, 하-바깥쪽 0.705이었으며, 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 높은 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 5.50, 상-바깥쪽 3.15, 하-안쪽 6.53, 하-바깥쪽 3.58로 모두 $t_{0.01(13)}$=3.012보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있었다.

다. 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정치의 비교와 상관의 유의성

1) pH 측정치의 차이

온수추출법과 표면측정법에 의해 한지의 pH를 측정하여 차이를 비교한 결과는 Table 17과 같다.

Table 17. 온수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH 측정값

측정 회수	냉수				표면				냉수-표면			
	상		하		상		하		상		하	
	안(A2)	바깥(B2)	안(C2)	바깥(D2)	안(A3)	바깥(B3)	안(C3)	바깥(D3)	A2-A3	B2-B3	C2-C3	D2-D3
1	6.60	6.28	6.42	6.64	6.39	6.04	5.97	6.48	0.21	0.24	0.45	0.16
2	7.04	6.84	7.39	7.58	6.81	6.34	7.05	6.92	0.23	0.50	0.34	0.66
3	7.24	7.08	7.37	7.30	7.13	6.40	7.12	7.08	0.11	0.68	0.25	0.22
4	7.61	6.63	6.91	7.01	7.45	6.25	6.98	6.76	0.16	0.38	-0.07	0.25
5	7.27	7.12	7.03	6.92	7.18	6.24	6.89	6.77	0.09	0.88	0.14	0.15
6	7.34	6.70	7.18	7.06	7.10	6.46	7.02	6.70	0.24	0.24	0.16	0.36
7	7.32	6.52	7.33	6.85	7.21	6.24	7.22	6.56	0.11	0.28	0.11	0.29
8	7.31	6.81	7.26	7.34	7.18	6.44	6.77	7.14	0.13	0.37	0.49	0.20
9	7.33	6.98	7.35	7.29	7.14	6.51	7.17	7.05	0.19	0.47	0.18	0.24
10	7.39	6.81	6.92	7.24	7.24	6.48	6.58	7.03	0.15	0.33	0.34	0.21
11	7.20	6.80	7.13	7.02	7.11	6.43	6.97	6.83	0.09	0.37	0.16	0.19
12	7.24	6.74	7.19	6.97	7.17	6.29	7.10	6.65	0.07	0.45	0.09	0.32
13	7.10	6.69	6.94	6.95	6.98	6.23	6.81	6.62	0.12	0.46	0.13	0.33
14	7.36	6.78	6.98	7.05	7.07	6.22	6.43	6.73	0.29	0.56	0.55	0.32
15	6.79	6.50	5.95	6.83	6.33	6.08	5.38	6.48	0.46	0.42	0.57	0.35
평균	7.20	6.75	7.02	7.07	7.03	6.31	6.76	6.78	0.17	0.44	0.25	0.28
	6.98		7.05		6.67		6.77		0.31		0.27	
	7.01				6.72				0.29			

Table 17에서 보는 바와 같이 온수추출법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.20, 상-바깥쪽은 pH 6.75로 평균 pH 6.98이었으며, 하-안쪽 pH 7.02, 하-바깥쪽 pH 7.07로 평균 pH 7.05이므로, 전체 평균 pH는 7.01이었다. 표면측정법에 의한 한지의 pH는 상-안쪽 pH 7.03, 상-바깥쪽 pH 6.31로 평균 pH 6.67이었고, 하-안쪽

pH 6.76, 하-바깥쪽 pH 6.78로 평균 pH 6.77이므로 전체 평균 pH는 6.72이었다.

온수추출법과 표면측정법에 의한 pH 차이는 상-안쪽 pH 0.17, 상-바깥쪽 pH 0.44로 평균 pH 0.31이었고, 하-안쪽 pH 0.25, 하-바깥쪽 pH 0.28로 평균 pH 0.27이었으므로 전체 pH의 차이는 pH 0.29이었다. 그러므로 온수추출법과 표면측정법에 의한 전체 pH의 차이는 표면측정법이 pH 0.29가 낮게 나타났다. 따라서 온수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH 측정시에는 pH 0.29를 높게 보정해 줘야 한다는 것을 알 수 있었다.

2) 상관의 유의성 검정

냉수추출법과 온수추출법에 의해 한지의 pH를 측정하여 상관계수를 구하고 유의성을 검정한 결과는 Table 18과 같다.

Table 18. 온수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH값에 대한 유의성 검정

		상관계수(r)	t-검정		유의성
			Sr	ts	
상	안쪽	0.955	0.082	11.65	높 음
	바깥쪽	0.699	0.140	6.17	높 음
하	안쪽	0.946	0.090	10.51	높 음
	바깥쪽	0.870	0.137	6.35	높 음

Table 18에서 보는 바와 같이 온수추출법과 표면측정법에 의한 한지의 pH값에 대한 상관계수는 상-안쪽 0.955, 상-바깥쪽 0.699, 하-안쪽 0.946, 하-바깥쪽 0.870이었으며, 이러한 수치는 자유도가 df=n-2=13에서 α=0.01일 때의 r=0.641보다 모두 크므로 유의성이 높은 것으로 나타났다.

이를 t-검정으로 다시 검정하면 ts값은 상-안쪽 11.65, 하-안쪽 6.17, 상-바깥쪽 10.51, 하-바깥쪽 6.35로 모두 t0.01(13)=3.01보다 크므로 귀무가설을 기각하며, 상관계수는 0이 아니다. 따라서 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH값은 높은 상관이 있다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

종이의 손상상태와 밀접한 관계가 있는 산성도를 측정하는 방법에는 일반적으로 파괴적인 방법인 온수추출법과 냉수추출법에 의하도록 한국산업규격에 규정되어 있다. 그러나 지류문화재나 귀중한 종이인 경우에는 이러한 파괴적인 방법을 적용시킬 수 없으므로 비파괴적으로 측정하는 방법인 평판유리전극을 사용한 표면측정법에 의해 pH값을 측정하여, 파괴적인 방법인 온수추출법과 냉수추출법에 의한 pH값을 비교하여 표면측정법에 의한 측정값의 보정치를 구하였으며, 각각의 측정방법에 의한 측정값에 대한 상관성을 조사하여 비파괴적인 방법인 표면측정법을 한지의 측정에도 적용하기 위해 인쇄용지(모조지와 중질지) 그리고 고서적(한지)을 대상으로 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH 측정값의 차이와 측정값의 상관을 조사한 결과 pH값은 냉수추출법이 온수추출법 보다 모조지에서 pH 0.08, 중질지에서 pH 0.13, 그리고 한지에서는 pH 0.29가 높게 나타났다. 그리고 냉수추출법과 온수추출법에 의한 pH값에 대한 상관계수를 구하고 t-검정한 결과 유의성이 높은 것으로 나타났다.

2. 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정값의 차이와 측정값의 상관을 조사한 결과 pH값은 냉수추출법이 표면측정법 보다 모조지에서 pH 1.86, 중질지에서 pH 0.80, 그리고 한지에서는 pH 0.58이 높게 나타나 지질상태에 따라서 pH값의 차이가 있는 것으로 나타났다. 그리고 냉수추출법과 표면측정법에 의한 pH값에 대한 각각의 상관계수를 구하고 t-검정한 결과 유의성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 냉수추출법을 기준으로 하여 본 기기를 사용해서 종이의 산성도를 측정할 경우에는 모조지에서는 pH 1.86을, 중질지에서는 0.80, 그리고 한지에서는 0.58의 보정이 필요한 것으로 나타났다.

3. 온수추출법과 표면측정법에 의한 pH 측정값의 차이와 측정값의 상관을 조사한 결과 pH값은 온수추출법이 표면측정법보다 모조지에서 pH 1.78, 중질지에

서 pH 0.66, 한지에서는 pH 0.29가 높게 나타나 지질상태에 따라서 pH값의 차이가 있는 것으로 나타났다. 그리고 온수추출법과 냉수측정법에 의한 pH값에 대한 각각의 상관계수를 구하고 t-검정한 결과 유의성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 온수추출법을 기준으로 하여 본 기기를 사용해서 종이의 산성도를 측정할 경우에는 모조지에서는 pH 1.78을, 중질지에서는 0.66, 그리고 한지에서는 0.29의 보정이 필요한 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 평판유리전극이 부착된 pH 측정기를 사용한 표면측정법은 냉수추출법과 온수추출법과 매우 높은 상관을 갖고 있으므로 지류문화재의 산성도를 비파괴적으로 측정하는 데 매우 유효한 수단이 될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 본 실험에 사용된 기기를 사용한 표면측정법에 의한 pH 측정값은 온수추출법이나 냉수추출법에 비해 모조지에서 pH 1.78 1.86, 중질지에서 pH 0.66 0.80, 그리고 한지에서 pH 0.29 0.58이 낮게 측정되므로 이 수치만큼 보정이 필요한 것으로 나타났다. 그러나 이러한 차이가 pH 측정기의 기종 차이인지, 지질 상태의 차이에서 유래된 것인지 등은 앞으로도 좀더 연구를 계속해서 구명해야 할 과제라고 생각한다.

참고문헌

1. 최광남. 1986. 지류문화재의 보존. 문화재, 19, 문화재관리국, pp. 198 205.
2. 채영암, 이영만, 구자옥. 1981. 생물통계학. 정민사, pp. 109 111.
3. S. Kohler and G. Hall. 1925. Acidity in paper. The paper industry, vol. 7, pp. 1059 1063.
4. Randolph W. Church, ed. 1959. Deterioration of book stock cause and remedies; two studies on the permanence of book paper/conducted by W.J. Barrow. Virginia State Library publication, No.10.
5. Richard D. Smith. 1970. The non-aqueous deacidification of paper and books. Chicago University.