

근적외선 분광분석을 이용한 종이기록물의 비파괴 특성평가 연구

한윤희* · 신용민 · 박성배 · 남성운 · 김효진¹

국가기록원 기록관리부, ¹동덕여자대학교 약학과
(2009. 9. 29. 접수, 2010. 1. 9. 승인)

The study of nondestructive evaluation method of paper records materials by NIR spectroscopy

Yoon Hee Han*, Yong Min Shin, Hyo Jin Kim, Soung Be Park,
Sung Un Nam and Hyo Jin Kim¹

Daewangpangyoro 398, Sujeong-Gu, Seongnam-si, Gyeonggi-Do, 461-370, Korea

¹College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1Hawolgok-Dong, Seoul 136-714, Korea

(Received September 29, 2009; Accepted January 9, 2010)

요 약: 종이기록물의 특성을 평가하고 일반적으로 사용되는 파괴적인 방법이었다. 이를 개선하기 위하여 비파괴적인 방법인 근적외선 분광법(Near infrared spectroscopy, NIRS)을 적용하였다. 국가기록원이 보유하고 있는 종이 중에서 복사지, 봉투용지, 백상지, 신문용지, 한지 등과 1960년대~1980년대 각종 종이 기록물 총 28점을 시료로 이용하였고, 종이기록물의 특성 평가항목인 열단장, 내절강도, pH, 함수율을 분석하였다. 그리고 각 시료에 대한 NIR스펙트럼을 구하여 가장 최적의 검량곡선을 작성하고, 이 검량곡선의 직선성, 스펙트럼 범위, 재현성 등을 검토하여 본 분석의 정확성을 검증하였다. 각 항목별 상관관계(R^2)와 표준예측오차(standard error of prediction, SEP)는 열단장은 $R^2=91.44$, $SEP=0.508$, 내절강도 $R^2=92.62$, $SEP=0.281$, 함수율은 $R^2=94.09$, $SEP=0.931$, pH는 $R^2=94.79$, $SEP=-0.0631$ 로 양호하였다. 근적외선분광법은 종이시료를 파괴하지 않고 신속하게 특성을 평가할 수 있는 방법의 가능성을 보여주었다.

Abstract: Near Infrared Spectroscopy (NIRs) has been applied for rapid and nondestructive paper measurement by replacing the current destructive method to the property of paper. Current standard methods for the property of paper were pH, moisture, breaking length, and folding endurance, which data were compared with spectrum of FT-NIR spectrometer. Various paper products such as copy, envelope, white, newspaper, as well as old paper produced around 1960~1980 were used as the sample. The correlation (R^2) and standard error of prediction (SEP) results for breaking length, folding endurance, moisture and pH are $R^2=0.914$, $SEP=0.508$, $R^2=0.926$, $SEP=0.281$, $R^2=0.941$, $SEP=0.931$, pH $R^2=0.949$, $SEP=-0.0631$, respectively. This result show that NIRs can be applied to practical application for nondestructive analysis of paper records materials.

Key words: NIR spectroscopy, paper archives, pH, moisture, breaking length, folding strength

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-750-2344 Fax : +82-(0)31-750-2499

E-mail : lacvert@korea.kr

1. 서 론

국가기록원은 일반 문서류, 시청각기록물, 행정박물, 정부간행물, 영화·사진필름, 마이크로필름, 사진, CD, DVD 등 다양한 기록물을 보존관리하고 있다. 소장 중인 이들 기록물의 대부분은 종이기록물로 과학적이고 객관적인 방법으로 특성을 분석하고 적절한 보존처리를 통하여 영구보존할 수 있도록 유지, 관리하여야 함은 국가적으로 매우 중요한 일이다. 일반적으로 이러한 종이기록물의 상태를 파악하기 위해 인장강도, 내절강도 등과 같은 물리적 성질과 pH, 함수율 등과 같은 화학적 성질을 측정하고 있으나, 이들 분석방법은 대부분이 파괴적인 방법이다. 이러한 파괴적인 방법 이외에 종이의 상태를 간단히 확인하는 방법으로 1960년대 후반 복원의 아버지라 불리는 William Barrow,^{1,2}가 개발한 종이 모서리를 접었다가 펴지는 상태를 육안으로 관찰하여 평가하는 방법과 특수펜을 종이에 그어서 잉크와 종이의 정색반응으로 종이의 산성도를 측정하는 방법이 있다.

유일본인 기록물에 파괴적인 분석방법을 적용하는 것은 매우 제한적이므로, 비파괴적인 방법으로 분석할 수 있는 기술 개발을 위해 근적외선 분광분석(Near infrared spectroscopy, NIRs)을 이용하고자 하였다. 근적외선 분광분석법은 목질 재료의 물리·화학적 특성 등 다양한 정보를 얻는데 유용하게 사용되어 왔다.^{4,6} 지난 20년간 유럽을 중심으로 근적외선 분광분석법을 이용한 종이 및 목재에 관련된 연구가 이루어져 왔으며 특히, 2000년 이후에 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 유럽의 제지공장에서는 공정의 정확한 통제와 품질 관리에 적용하고 있어 근적외선 분광분석법의 높은 가능성을 시사하고 있다.

Matija Strlic 등은 근적외선 분광장치가 종이에 함유되어 있는 수산기의 영향을 받지 않고 분석할 수 있어, 종이의 화학적, 물리적 특성과 자연노화를 포함한 종이 변화를 분석하는데 사용할 수 있다고 보고하였다. Tsuchikawa⁵의 근적외선 스펙트럼을 이용한 종지와 목재에 관련된 연구를 살펴보면, 먼저 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 비결정영역에 대한 변화를 정량화하고 있으며, 화지 열화와 관련하여 구성 다당류의 변화를 분석한 결과 열화가 주로 다당류의 감소보다 저분자화에 의하여 지배적으로 나타난다고 발표하였다.

근적외선 스펙트럼에서 특정 화학구조는 특정 밴드

에서 피크를 나타내기 때문에 정량 또는 정성 분석이 가능하지만, 밴드의 중복으로 인하여 상세하고 다양한 정보를 얻기 힘들다. 이러한 근적외선 스펙트럼을 해석하기 위해 일반적으로 수학적 통계방법인 계량화학법을 적용하는데 이 방법은 스펙트럼의 직접적인 분석을 대신하여 수학적으로 처리한 데이터를 분석하는 것으로 매우 광범위하게 사용되고 있다. Dirk Lichtblau와 Matija Strlic⁶은 계량화학법을 적용한 연구에서 종이 시료의 pH 실제값과 근적외선 스펙트럼 데이터에 의한 계산값을 비교하여 근적외선 분광분석으로 특성 예측이 가능하다고 보고하였다.

따라서, 본 연구에서는 제조 시대가 다른 종이 기록물의 열단장, 내절강도, pH, 함수율 등을 측정하고, 최적의 근적외선 분광분석 모델링 조건을 구하여 이를 종이기록물의 비파괴적인 분석방법으로 활용하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험대상 시료는 국가기록원이 그동안 상태평가 업무를 수행하면서 확보한 실험분석용 시료 중에서 가능한 다양하게 선정하였다. 본 실험에 사용한 공시시료는 복사지(copy paper), 봉투용지(envelope paper), 백사지(W), 신문용지(S), 갠지(G), 한지(Hanji) 등과 국가기록원이 보유하고 있는 1960년대~2003년까지 각종 종이기록물 중 28점의 공시 시료를 수집하였다. 공시시료는 주로 그 시대에 문서용지로 사용되었던 여백의 종이시료로서 ISO 항온항습 기준을 준수하여 분석을 실시하였다.

2.2. 실험방법

종이기록물의 비파괴 분석 연구를 위하여 본 연구에서는 시료확보, ISO 표준 분석 방법에 의거하여 Table 1은 각각의 종이시료에 대한 기초분석 결과를 정리한 것이며 물리적 특성은 열단장, 내절강도를 분석하여 그 종이의 강도를 측정하였다. 화학적 특성은 일반적으로 종이의 손상정도를 확인하는 방법인 함수율과 산성도를 측정하였다. 근적외선 스펙트럼 측정 후, 이들 스펙트럼으로부터 특성 정보 추출, 통계학적인 분석순으로 실시하였다. 28점의 시료들은 회귀모델을 구성하기 위한 표준군(Calibration Group)과 다른 하나는 모델의 적합성을 판단하기 위한 검증군(Validation Group)으로 나누었다.

Table 1. Paper samples data in the study for using near infrared spectroscopy

Sample year	Weight (g)	Thickness (um)	Grammage (g/m ²)	Density (g/cm ³)
Copy paper	4.88	76.4	78.2	1.02
Envelope paper	8.31	104.9	99.9	0.95
Copy paper	9.17	127.1	147.0	1.16
Copy paper	11.16	154.3	178.9	1.16
News paper	5.19	47.1	48.3	1.02
1987-G	1.44	54.9	60.5	1.10
1978-G	1.47	117.3	62.7	0.53
1969-G	1.78	66.8	58.5	0.88
1969-W	2.79	50.8	54.8	1.08
1978-W	3.59	60.1	69.8	1.16
1961-B	4.28	76.9	47.6	0.62
1978-W	3.59	40.9	33.9	0.83
1968-B	2.00	88.6	49.4	0.56
1950-B	2.00	29.8	19.9	0.67
1955-59-S	5.00	96.8	54.1	0.56
1960-S	4.00	107.0	89.1	0.83
1961-S	5.00	113.3	55.8	0.49
1968-W	4.00	75.2	77.9	1.04
1970-S	3.00	91.6	58.5	0.64
1970-W	3.00	79.3	59.8	0.75
1985-W	2.25	78.1	44.8	0.57
unknown	3.00	89.8	58.7	0.65
unknown	3.00	84.4	57.5	0.68
Liner paper	10.00	162.4	164.2	1.01
Liner paper	9.00	150.9	147.8	0.98
Hanji(Uyreong)	3.69	116.6	60.6	0.52
Hanji(Mungyeong)	2.82	94.3	43.5	0.46
1978-W	4.29	73.9	84.6	1.14

2.2.1. 열단장

열단장이란 종이의 한 쪽 끝을 잡고 늘였을 때 자체 하중에 의해서 끊어지는 정도라 할 수 있다. 열단장 실험방법은 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)을 사용하였다. 측정에 사용할 시험편은 실험분석용 시료들에서 각각 120 mm × 15 mm 사이즈로 4매씩 재단하여 분석하였다. 측정환경으로 적용속도는 20 mm/min이었으며, 시료를 측정할 때마다 평량과 두께를 입력하였고, MD(기계방향)방향으로 측정하였다.

2.2.2. 내절강도

내절강도라 함은 일정한 하중을 준 상태에서 몇 번

의 접힘을 견딜 수 있는가를 나타내는 물리적 성질로서 종이의 섬유 강도를 알 수 있는 측정 방법이다. 내절강도는 종이의 노화시 노화정도를 측정하는 간접적인 수단으로 사용된다. 내절강도 실험방법은 ISO 5626:1993, 'Paper-Determination of folding endurance'을 따랐으며, 실험장비는 내절강도계(TOYOSEIKI사, MIT-SA, 일본)을 사용하였다. 측정에 사용할 시험편은 실험분석용 시료들에서 120 mm × 15 mm 사이즈로 4매씩 재단하여 분석하였다. 측정환경으로 하중은 0.5 kgf, 각도는 135°, 속도는 175회로 하였다.

$$(FE)_i = \log_{10} N_i$$

N : 측정횟수

FE : 내절강도

2.2.3. 함수율

종이의 수분은 대기중의 상대습도에 의해 변하는데 이렇게 종이 속에 포함하고 있는 수분의 양을 측정된 값을 함수율이라고 한다. 그리고 수분은 종이의 물리적, 역학적 성질에 커다란 영향을 미치는데 취급하는 종이의 수분을 구할 필요가 생기는 경우가 적지 않다. 채취한 함수율 시험편을 건조기에 넣고 이것의 절건증량을 구하였다. 함수율 실험방법은 ISO11093-3 'paper and board-Testing of cores-Part3 Determination of moisture content using the oven drying method'을 사용하였다. 시험편을 측량병에 넣고 미세전자저울(XT-220A, Precisa, 스위스)을 사용하여 건조전 무게를 정확히 측정된 뒤, 105 °C로 설정된 항온기(LDO-150F, L. Tech, 한국)에 넣어서 1시간 이상 건조시켰다(이때, 측량병에 시험편은 노출시킴). 항온기에서 꺼내서 데시케이터에 넣고 상온이 될 때까지 넣어둔 뒤 미세전자저울로 건조 후 무게를 정확하게 측정하여 함수율을 계산하였다.

$$M = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

M : 수분(%)

L₁ : 건조전 시험편 질량(g)

L₂ : 건조후 시험편 질량(g)

2.2.4. 산성도

산성도(pH)는 수소이온 농도로서 산성과 알칼리성의 정도를 표시하는 단위로 종이에서 섬유의 산성도 진행 여부를 판단하는 기준이 된다. 산성도 측정을 위

하여 pH 4, 7의 보정용액 200 mL를 비이커에 넣어 산성도 측정기를 보정하였다. 보정 후 산성도(pH) 측정은 종이 시료위에 소량의 증류수를 점적하여 산성 물질이 종이 표면에 용해되도록 3분간 유지한 후, 산성도 측정기(Orion 3-star, 미국)를 사용하여 종이 시료에 전극을 접촉시켜 pH값을 측정하였다.

2.3. 근적외선 분광분석법에 의한 분석

시료의 근적외선 스펙트럼은 퓨리에 변환 근적외선 분광분석기인 MPA (Germany, Bruker Optics GmbH)를 사용하여 측정하였다. 분석조건으로 스펙트럼은 wavenumber 12,800 cm⁻¹~3,600 cm⁻¹영역, resolution 8 cm⁻¹, 스캔 속도 32 scans/sec로 하여 시료당 8지점을 택하여 각 지점마다 연속 4회 측정하였다. 이때 광원은 텅스텐 할로겐 램프, 검출기는 PbS를 사용하였다. 측정은 금코팅 적분구 및 투과반사용 금 반사체 (Reflection Standard, 직경 22 mm)를 이용하여 시료에 직접 빛을 주사하는 방식으로 하였다. 적분구는 금으로 전체면이 코팅이 되어 있는 막힌 시스템으로 불균일한 시료 측정시 높은 재현성을 보인다. 스펙트럼 분석은 OPUS ver. 6.5 (Bruker Optics GmbH) 소프트웨어를 사용하였고, 통계적인 방법으로는 PLS법(partial least squares)을 적용하여 최적의 조건을 살펴보았다. 이때 빛의 산란 등을 보정하기 위해 스펙트럼을 이차 미분하여 보다 나은 정확성을 꾀하였다.

2.4. 모델개발과 검량선

최적의 검량선을 얻기 위해 총 28점 시료의 NIR 투과 스펙트럼과 기준 분석치를 얻었다. 본 실험에서는 다양한 Chemometrics method 중에서 PLS (Partial Least Squares)method를 실시하여 열단장, 내절강도, 함수율, 산성도값의 예측모델을 개발하였다. 실험값은 열단장, 내절강도, 함수율, 산성도 실험을 실시하여 나온 데이터를 사용하였다.

근적외선 분광분석법으로 실험하기 위해서 과수절정과 스펙트럼 전처리는 최적의 조건에 따라 변화시킬 수 있는 부분으로 Resolution 8 cm⁻¹, Scan times 32 (sec)의 조건에서 재현성을 위해 4번 연속으로 스펙트럼을 작성하였다.

본 실험에서는 시료 28개를 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

치들은 검량선의 정확성을 보는 검증에 사용하였다.

예측모델의 정밀도는 결정계수(R²)와 RMSECV (Root Mean Square Error Cross Validation)와 RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction)으로 나타내었고, 모델의 검정은 결정계수 예측모델에 의한 예측값의 평균과 실제 실험에 의해 얻은 실제값의 평균과의 차이인 Bias로 나타냈다. R²은 100에 가까울수록, Bias는 0에 가까울수록 회귀모델이 정확함을 의미한다. 아래 수식에서 M은 샘플수이고, Y_i^{meas}는 예측 분석값, Y_i^{pred}는 plot된 실제값이다.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2} = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot PRESS}$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2}$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 근적외선 스펙트럼 결과

근적외선 스펙트럼은 28점의 시료와 순수 셀룰로오스로 구성된 Filter paper을 측정하여 얻었으며 그 대표적인 스펙트럼이 Fig. 1이다. 근적외선 스펙트럼에서 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스의 C-H 결합피크는 wavenumber 4,300~4,400 cm⁻¹에서 주로 나타나는데 비하여 리그닌 유래의 C-H 결합은 주로 5,950 cm⁻¹에서 나타난다.⁷ 여기서 셀룰로오스 준결정영역은 wavenumber 6,200~6,500 cm⁻¹에서 피크를 보이는 반

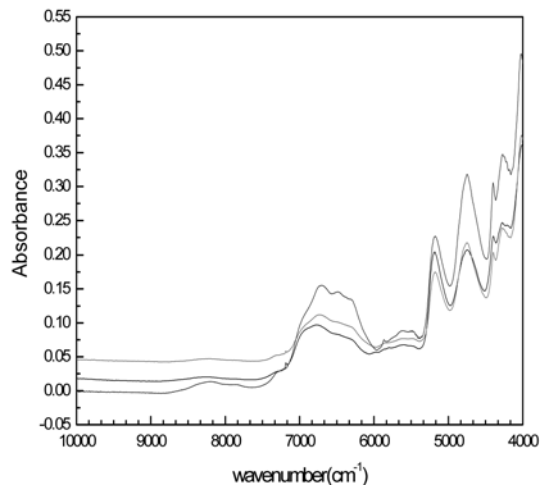


Fig. 1. NIR-spectra of paper samples.

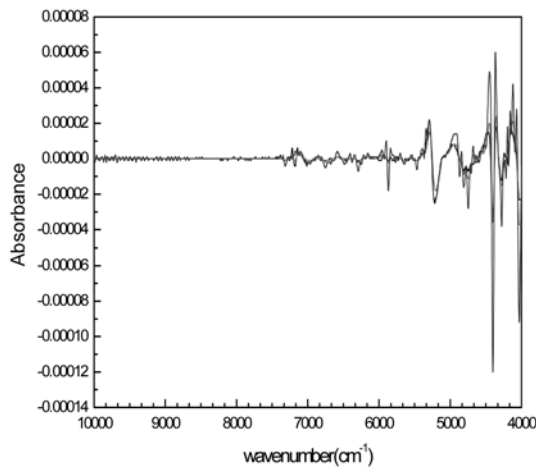


Fig. 2. Second derivative spectra of paper samples.

면 비결정 영역은 $6,700\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타낸다. Fig. 1에서 $6,700\text{ cm}^{-1}$ 에서 셀룰로오스의 비결정 영역을 조사해 보면 전혀 열화되지 않은 현대의 Filter paper의 경우 가장 강한 피크의 흡수대를 보였고 다른 시료들은 낮은 비결정화도를 보였다. 헤미셀룰로오스의 5탄당(Furanose)또는 6탄당(Pyranose)유래의 C-H 결합은 $5,800\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 주로 나타난다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스와 리그진의 결합을 담당하는 친수성 물질로 산이나 알칼리에 의해 쉽게 분해되며 다양한 다당류로 구성된다. 이러한 화학적인 특징으로 인하여 헤미셀룰로오스는 $5,800\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 피크값을 나타낸다.⁸

총 28개 시료에 대한 근적외선 스펙트럼은 wavenumber $12,800\text{ cm}^{-1}$ ~ $3,600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Resolution의 조건은 Resolution 8 cm^{-1} 로 이차 미분 하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 근적외선분광분석의 측정은 재현성 확보를 위해 4회 연속 실험을 실시하였다. 이차미분법은 스펙트럼 곡선에서 기울기 변화 특성을 나타내기 때문에 기준선 보정과 함께 잡음 등으로 인한 오차를 제거하는 장점이 있다. 스펙트럼의 전처리 단계를 확인한 뒤, Calibration의 질을 높이기 위해 baseline

correction, smoothing, normalization을 실시한 뒤 최적화하였다. 종이의 물리·화학적 특성 4가지의 최적 검량선 모델을 도출하기 위하여 PLS 방법을 사용하였고 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

SEC, SEP의 경우는 모두 그 값이 최소인 경우가 주성분회귀식에 포함될 변수로서의 주어진 조건에서 가장 좋은 회귀모델을 보이는 것이라고 할 수 있다. SEC와 SEP가 모두 최소가 되지 못하는 경우에는 SEP를 결합한 것에 해당되는 SEC를 가장 작게 하는 경우를 주어진 조건에서의 최적 회귀모델로 간주하였다. 최적의 예측값과 실제값의 데이터는 Table 3과 같으며 종이별, 각 물성별로 결과를 나타내었다.

3.1.1. 열단장 모델링 결과

종이의 물리적 특성 중에 하나인 종이를 당겼을 때 끊어지는 정도를 나타내는 열단장 결과를 볼 때 대부분 1960~70년대 신문용지의 열단장 수치가 0.68~1.78 정도로 낮아 이미 손상이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

열단장 특성의 모델링은 OPUS ver. 6.5를 이용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. Test set Validation은 Calibrating 시스템을 위한 것과 Validating 모델을 위한 두개의 독립적인 Set을 사용했다. 양쪽 Set은 전체 집중된 영역을 포함하는 같은 샘플 수와 각각의 Set에 대해 일관되어야 한다.

Fig. 3과 Table 3은 PLS 방법을 사용하여 얻은 결과이며, 최적의 조건을 위해 다양한 수학적 전처리 방법 중에서도 First derivative, Vector normalization(SNV)를 실시하였으며, 이때 사용한 분석 영역은 9936 cm^{-1} ~ 4247 cm^{-1} 영역대에서 SEP는 0.508, R^2 은 91.44로 가장 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측값의 평균과 실제 측정된 분석값의 평균과의 차이인 Bias는 0.179로 0에 가까웠고, 본 연구에서는 PRESS가 가장 낮은 factor 9를 사용하였다.

3.1.2. 내절강도 모델링 결과

종이의 강도를 의미하는 내절강도의 경우 재질에

Table 2. Summary of parameter of PLS calibration and validation for different paper (N-Number of samples, R-coefficient)

Paper property	Used wavenumber (cm ⁻¹)	Calibration			Validation		
		N	RMSECV	RMSEP	N	Bias	R ²
Breaking length	10000~4000	14	0.331	0.508	14	0.179	91.44
Folding endurance	10000~4000	14	0.242	0.281	14	0.112	92.62
Moisture	10000~4000	14	1.52	0.931	14	0.0198	94.09
pH	10000~4000	14	0.179	0.346	14	-0.0631	94.79

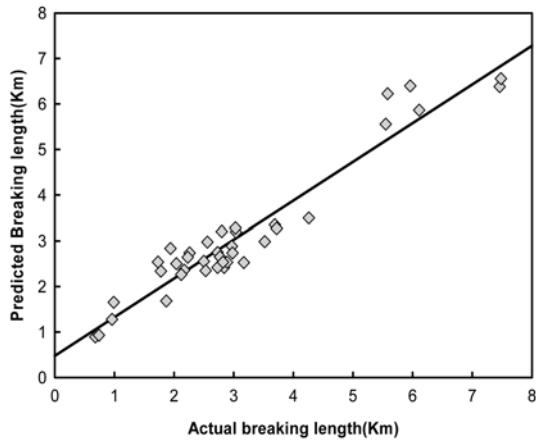


Fig. 3. Breaking length test set validation by PLS model.

따라 실제 측정값의 편차가 심함으로 상용로그를 취하여 실제값의 편차를 줄여서 분석한다. 실제 측정값

내절강도 분석 결과는 1960~70년대 종이가 0.7~0.9 정도로 대체로 낮았다. 이는 그 당시 종이의 질이 다른 시대보다 떨어져서 시간이 얼마 지나지 않았음에도 불구하고 손상이 많이 진행되었음을 보여주는 예이다.

내절강도 실제 측정값을 적용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. Fig. 4와 Table 3은 PLS 방법을 이용하여 얻은 결과이며, 최적의 조건을 위해 다양한 수학적 전처리 방법 중에서도 Second derivative 전처리방법을 선택하였으며, 이때 사용된 영역은 7059 cm⁻¹~5620 cm⁻¹, 5100 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ 영역대에서 SEP는 0.281, R²은 92.62로 다른 전처리방법들 보다 가장 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측값의 평균과 실제 측정된 분석값의 평균과의 차이인 Bias는 0.112로 0에 가까웠고, 본 연구에서는 PRESS가 가장 낮은

Table 3. measured and predicted breaking length, folding endurance, moisture, pH data by NIR and PLS

Sample year	Breaking length		Folding endurance		Moisture		pH	
	Measured	Predicted	Measured	Predicted	Measured	Predicted	Measured	Predicted
Copy paper	6.11	5.55	2.79	2.65	12.98	12.36	8.63	8.41
Envelope paper	7.46	6.24	3.64	3.62	11.89	12.43	5.66	5.84
Copy paper	2.84	2.20	1.48	2.01	7.21	7.68	8.09	8.43
Copy paper	3.69	2.89	0.85	0.84	8.76	8.96	8.77	8.91
News paper	0.99	1.33	0.85	0.96	13.26	13.93	8.15	7.90
1987-G	2.12	2.22	2.13	1.70	10.8	1.85	5.5	5.72
1978-G	2.56	2.52	0.6	0.40	16.7	15.2	4.56	4.52
1969-G	3.17	2.16	0.78	0.85	-	-	4.76	4.84
1969-W	2.8	2.75	1.56	1.06	19.47	15.48	5.19	5.42
1978-W	2.26	2.24	2.14	2.05	12.71	12.94	5.11	5.27
1961-B	2.73	2.67	0.7	0.87	13.73	13.68	3.89	3.64
1978-W	5.96	5.81	2.88	2.56	12.76	13.49	4.77	4.90
1968-B	3.52	3.25	1.71	1.30	22.48	21.96	3.72	4.07
1950-B	2.53	2.14	2.38	1.72	-	-	4.97	4.83
1955-59-S	3.03	3.01	1.45	1.01	14.33	12.7	4.36	4.15
1960-S	2.89	2.34	0.78	0.52	13.65	13.89	4.68	4.78
1961-S	1.78	1.81	0.48	0.43	16.19	16.06	3.91	4.09
1968-W	0.68	0.65	0.95	0.86	13.08	12.49	-	-
1970-S	2.04	2.25	0.95	0.56	13.08	13.9	4.06	3.86
1970-W	1.73	2.14	1.72	1.57	12.35	12.39	4.88	4.77
1985-W	2.81	3.01	1.53	1.38	9.52	7.27	5.28	5.42
Unknown	2.86	2.54	1.76	1.56	9.35	11.35	4.12	4.11
Unknown	3.51	3.55	2.19	2.28	7.3	8.74	5.03	4.99
Liner paper	6.39	6.39	3.58	3.76	7.71	7.37	7.83	7.89
Liner paper	6.05	5.72	3.25	3.20	12.78	12.48	7.9	7.68
Hanji (Uyreong)	-	-	3.25	3.71	-	-	7.6	7.76
Hanji (Mungyeong)	-	-	3.89	3.86	12.47	12.61	5.94	5.65
1978-W	3.98	2.85	2.25	1.93	20.96	22.15	5.59	5.61

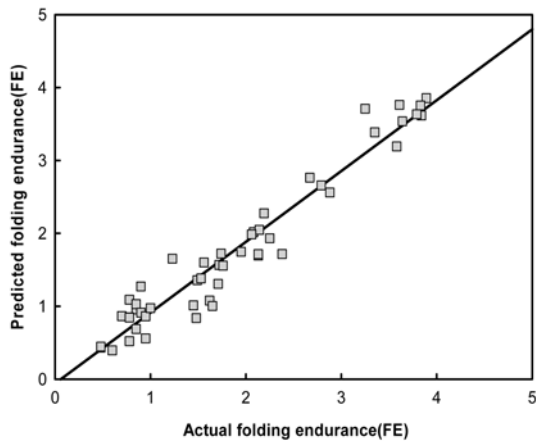


Fig. 4. Folding endurance test set validation by PLS model.

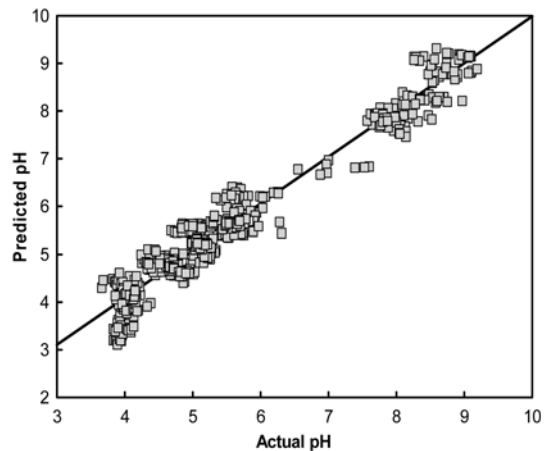


Fig. 6. pH test set validation by PLS model.

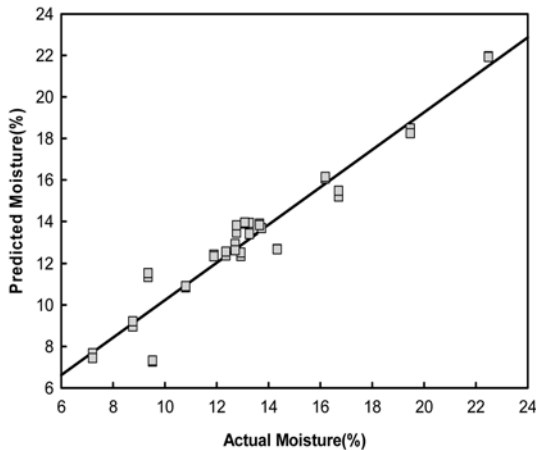


Fig. 5. Moisture test set validation by PLS model.

factor 10을 사용하였다.

3.1.3. 함수율 모델링 결과

종이는 시간이 경과되거나 환경적인 요인으로 산성화가 진행되면서 종이내부의 수분이 건조화가 진행되면서 수분평형상태를 알 수 있는 것이 함수율인 것이다. 28점에 대한 종이시료의 10% 내외의 실제 분석값을 얻었으며 일반적으로 종이의 함수율의 5~6%인 것을 볼 때 종이의 수분평형상태가 양호하였다.

함수율은 실제 측정값을 적용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였다. Fig. 5와 Table 3은 PLS 방법을 사용하여 얻은 결과이며, 최적의 조건을 위해 다양한 수학적 전처리 방법 중에서도 First derivative, Straight line subtraction 전처리방법을 선택하였으며, 이때 사용한 영역은 $7503\text{ cm}^{-1}\sim 6099\text{ cm}^{-1}$,

$5451\text{ cm}^{-1}\sim 4247\text{ cm}^{-1}$ 영역대에서 SEP는 0.931, R^2 은 94.09로 다른 전처리 방법보다 가장 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측값의 평균과 실제 측정된 분석값의 평균과의 차이인 Bias는 0.020으로 0에 가까웠고, 연구에서는 PRESS가 가장 낮은 factor 10을 사용하였다.

3.1.4. 산성도 모델링 결과

종이의 산성화는 시간이 경과함에 따라 종이 약해지고 산화가 많이 진행될수록 수치는 낮게 나온다. 주로 종이 질이 낮은 갱지와 1960~70년대 종이 산성도 3.72~5.94사이로 산성화가 많이 진행되었음을 알 수 있다.

산성도 실제 측정값은 다른 특성들에 비해 재현성 실험을 위해 많은 샘플의 실제값을 얻었으며, 이 실제값을 모두 적용하여 Calibration과 Test set Validation을 실시하였으며, 이로 인해 다른 실험 특성들에 비해 모델링 상의 데이터값이 늘어났다. 따라서, Fig. 6에서 보는 바와 같이 다른 물리·화학적 특성들 그래프에 비해 보다 탄탄한 군집을 이루는 모델링 그래프를 얻을 수 있었다. 최적의 조건을 위해 수학적 전처리 방법으로는 First derivative, MSC (Multiplicative Scatter Correction) 전처리 방법을 사용하였으며, 이때 사용된 영역은 $8636\text{ cm}^{-1}\sim 7769\text{ cm}^{-1}$, $6970\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 영역대에서 SEP는 0.346, R^2 는 94.79로 가장 안정적인 직선성을 보여주었다. 회귀모델에 의한 예측값의 평균과 실제 측정된 분석값의 평균과의 차이인 Bias -0.063은 0에 가까웠고, 본 연구에서는 PRESS가 가장 낮은 factor 10을 사용하였다.

4. 결 론

본 실험은 근적외선 분광분석법을 통해서 종이기록물의 물리·화학적 특성의 정량에 대한 검량선을 개발하고 열단장, 내절강도, 함수율, 산성도의 항목을 실험하여 예측모델을 개발하고자 하였다. 국가기록원이 소장하고 있는 종이기록물을 검량선용 시료로 사용하였다. 전반적으로 열단장, 내절도, pH, 함수율 등의 실험 결과 중 1960~70년대 종이, 갠지 및 신문용지의 데이터 수치가 다른 종이에 비해 낮았으며, 이는 다른 종이보다 물리·화학적 손상이 진행됐음을 알 수 있다.

본 실험을 통해 4가지 물리·화학적 실험방법에 관한 실제 실험값과 상관관계, 예측값의 평균과 표준측정법의 평균과의 차이를 비교해 살펴본 결과, 각 항목별 상관관계(R^2)와 표준예측오차(standard error of prediction, SEP)는 열단장은 $R^2=91.44$, $SEP=0.508$, 내절강도 $R^2=92.62$, $SEP=0.281$, 함수율은 $R^2=94.09$, $SEP=0.931$, pH는 $R^2=94.79$, $SEP=-0.0631$ 로 검량선의 직선성이 안정적임을 알 수 있었다. 물리·화학적 특성의 R^2 값은 모두 90이상의 높은 수치를 보였으며, SEP 값도 상당히 안정적이었다. 이러한 결과를 통하여 종이의 물리·화학적 특성에 대해 신속 정확한 특성분석과 예측 가능성을 확인할 수 있었다. 향후 스펙트럼 데이터에 대한 계량화학적인 값을 결합하고, 많은 데이터를 확보 한다면 더욱 신뢰성과 정확성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 말

본 연구는 국가기록원의 2009년 기록관리 연구개발

(R&D) 자체연구개발 사업비에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Andrew Richard Albanese, 'Double Eged : Is Nicholson Baker A Friend of Libraries?', *Library Journal*, June 1, USA, 2001.
2. Nicholson Baker, 'Double Fold: Libraries and the Assault on Paper, Random House', USA, 2001.
3. Nelly Balloffet and Jenny Hille, 'Preservation and Conservation for libraries and archives', *American Library Association*, 58-59, USA, 2005.
4. T. Satoru, *Appl. Spectroscopy Rev.*, **42**, 43-71(2007).
5. A. Ana and F. Manfred, *Holzforschung*, **60**, 29-31(2006).
6. N. Andre, N. Labbe, T. Rials and S. Kelly, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1979-1886(2006).
7. D. Lichtblau, M. Strlic, T. Trafela and J. Kolar, A. Manfred, *Appl. Phys. A*, **92**(1), 191-195(2007).
8. 米延仁志, 土川覺, 小田寬貴, 第54回日本木材大學會研究發表要旨集, 日本木材, 621(2004).
9. T. Trafela, M. Strlic, J. Kolar and D. A. Lichtblau, *Analytical Chem.*, **79**(16), 6319-6323(2007).
10. Y. Hitoshi and S. Tsuchikawa, *Appl. Spectroscopy*, **57**(11), 1451-1453(2003).
11. S. Tsuchikawa and H. W. Siesler, *Appl. Spectroscopy*, **57**(6), 667(2003).
12. Y. Tatsuhiko, Ting-Feng, C. Hou-Min, L. Laigeng, F. K. John and L. C. Vincent, *Holzforschung*, **60**, 24-28(2006).