

비파괴 분석 방법인 푸리에 변환 근적외선 분광 분석을 이용한 한지 기록물의 산성도 및 함수율 정량 분석 연구

신용민¹ · 박성배¹ · 이창영¹ · 김찬봉² · 이성욱² · 조원보² · 김효진³ ★

¹국가 기록원 기록관리부, ²브루커옵틱스 코리아(주), ³동덕여자 대학교 약학과
(2012. 2. 23. 접수, 2012. 3. 19. 수정, 2012. 3. 19. 승인)

The study of quantitative analytical method for pH and moisture of Hanji record paper using non-destructive FT-NIR spectroscopy

Yong Min Shin¹, Soung Be Park¹, Chang Yong Lee¹, Chan Bong Kim²,
Seong Uk Lee², Won Bo Cho² and Hyo Jin Kim³ ★

¹National Archives of Korea Archives Management Division Daewangpangvoro 398, Sujeong-gu,
Seongnam-si, Gyeonggi-do, 461-370, Korea

²Bruker Optics Korea. Co., Ltd 23-1 14F KINS Tower Jeongja-dong, Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-847, Korea

³College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1 Hawolgok-dong, Seoul 136-714, Korea

(Received February 23, 2012; Revised March 19, 2012; Accepted March 19, 2012)

요 약: 한지기록물의 상태를 평가하는 데 있어 기록물의 훼손을 방지하는 것은 필수적인 요소이다. 사용된 공시재료는 1900년대 생산된 한지기록물을 사용하였다. 이 종이 기록물의 상태를 평가하기 위하여 비파괴적 분석기인 12,500~4,000 cm⁻¹ 파장영역을 가진 푸리에변환(FT) 근적외선 분광 분석기를 이용하였다. 푸리에변환 방식의 간섭계는 뛰어난 정밀도와 정확도를 가지며, 신호-대-잡음비가 가장 우수 하여 정량 분석에서 가장 많이 사용되고 있다. 한지기록물의 산성도와 함수율을 적분구(integrating sphere)의 확산반사로 사용하여 측정하였다. 산성도(pH)의 경우에 전처리를 하지 않았을 때의 상관계수(R²)는 0.92, 표준예측오차(SEP)는 0.317이었고, 전처리를 하였을 때의 R²는 0.98, SEP는 0.208 이었다. 그리고 함수율의 경우 산성도와 달리 전처리를 하지 않았을 경우에도 R²와 SEP는 각각 0.99와 0.458로 확인 되었다. 전처리 중 다산란 보정방법(MSC)의 경우에는 R²가 0.97, SEP가 0.558로 증가하는 것을 확인 할 수 있어 함수율은 전처리를 하지 않았을 때가 좋은 결과가 나오는 것으로 확인 되었다. 이러한 결과를 통해 비파괴적인 분석방법으로 한지기록물을 적분구와 FT 근적외선 분광 분석기를 이용하여 한지의 상태를 정확히 평가할 수 있을 것으로 판단되었다.

Abstract: It is essential to evaluate the quality of Hanji record paper without damaging the record paper by previous destructive methods. The samples were Hanji record paper produced in the 1900s. Near-infrared (NIR) spectrometer was used as a non destructive method for evaluating the quality of record papers. Fourier transform (FT) spectrometer was used with 12,500 to 4,000 cm⁻¹ wavenumber range for quantitative analysis and it has high accuracy and good signal-to-noise ratio. The acidity and moisture content of Hanji record paper were

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4305 Fax : +82-(0)2-943-9578

E-mail : chowonbo@naver.com

measured by integrating sphere as diffuse reflectance type. The acidity (pH) of chemical factors as a quality evaluated factor of Hanji was correlated to NIR spectrum. The NIR spectrum was pretreated to obtain the coefficients of optimum correlation. Multiplicative scatter correction (MSC) and First derivative of Savitzky-Golay were used as pretreated methods. The coefficients of optimum correlation were calculated by PLSR (partial least square regression). The correlation coefficients (R^2) of acidity had 0.92 on NIR spectra without pretreatment. Also the standard error of prediction (SEP) of pH was 0.24. And then the NIR spectra with pretreatment would have better correlation coefficient ($R^2 = 0.98$) and 0.19 as SEP on pH. For moisture contents, the linearity correlation without pretreatment was higher than the case with pretreatment (MSC, 1st derivative). As the best result, the R^2 was 0.99 and SEP was 0.45. This indicates that it is highly proper to evaluate the quality of Hanji record papers speedily with integrated sphere and FT NIR analyzer as a non-destructive method.

Key words: FT-NIR spectroscopy, Hanji record paper, pH, moisture

1. 서 론

한지는 장섬유인 닥나무를 주재료로 하며, 섬유를 표백하고 유연하게 하기 위해서 천연재료인 메밀대, 벗짚 등을 태운 잿물을 사용한다. 섬유의 분산성을 좋게 황축규라는 천연물을 사용하며, 이렇게 만들어진 한지는 중성지라 일컬어진다. 보존방법에 따라 한지의 수명은 천년정도로 길고 오래가는 것으로 알려져 있다. 이러한 특징을 가진 한지의 상태를 평가하기 위하여 근적외선 분광분석법을 사용하였다. 근적외선 분광분석법은 가시광선과 중적외선 사이에 존재하는 800~2500 nm의 파장 영역에서 주로 C-H, N-H, O-H 그리고 S-H 등의 작용기를 가지는 물질의 측정 및 정량 분석에 널리 사용되고 있다.¹ 이 방법은 재현성, 정밀성, 그리고 정확성이 뛰어나 현재에는 농업뿐만 아니라 식품, 정유, 화학, 생물학, 제약^{3,5} 등을 포함한 다양한 산업 분야에 응용되고 있다.^{6,8}

특히 Matija Strlic⁹ 등은 근적외선 분광 장치가 종이에 함유되어 있는 수산기의 영향을 받지 않고 분석할 수 있는 장점을 이용하여 종이의 화학적, 물리적 특성과 자연노화를 포함한 상태 변화를 분석한 바 있다. 그리고 Tsuchikawa의¹⁰ 근적외선 스펙트럼을 이용한 종지와 목재에 관련된 연구를 살펴보면, 먼저 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 비결정영역에 대한 변화를 정량화하면서 구성 다당류의 변화를 분석한 결과 열화가 주로 다당류의 감소보다는 저분자에 의하여 지배적으로 나타난다고 발표하고 있다.

본 연구에서는 앞에서 살펴본 연구 결과를 근거로 1900년대 이후에 생산된 근대 한지기록물에 대한 상태를 보다 빠르게 평가하기 위하여 근적외선 분광분

석 장치를 사용하였다. 그리고 한지의 상태를 정확하게 평가할 수 있도록 스펙트럼에 대한 산란 및 반사 등의 여러 가지 잡음 제거를 위하여, 다산란 보정 방법(MSC)과 미분법을 사용하여 평가하였으며, 이 전처리 방법과 정량 분석기법인 부분최소자승법(PLSR)을 사용하여 최적의 조건을 확인 하였다.

2. 실험

2.1. 공시 재료

공시재료는 1900년대 이후의 근대 한지기록물 200 점을 사용하였다. 공시재료는 온도 23±3 °C, 상대습도 50±5%의 조건에서 48시간 안정화한 후 측정하도록 하였다.

2.2. 측정 방법

본 연구에서 사용한 스펙트럼 측정 장비는 Fig. 1에 푸리에 변환 방식(Fourier transform type)의 근적외선 분광분석기(FT-NIR, Bruker Optik GmbH, Germany)와 적분구를 그림으로 나타내었다. 이 근적외선 분광 분석기는 파장 대역이 12,500~4,000 cm^{-1} 이며, 간섭계로는 푸리에 변환 방식을 사용하였다. 이 간섭계는 기존의 기계적인 회전에 의해 스캔(scan)하는 방식인 회절발에 비해서 높은 정밀도와 정확도를 가지고 있다.¹¹ 그래서 본 실험에서는 푸리에 변환 방식의 간섭계를 가진 분광 분석기를 사용하였으며, 분해능은 8 cm^{-1} 이며, 스캔 수는 32번에서 한지 기록물을 측정하였다. 또한 종이의 분석을 위하여 푸리에 변환장치와 더불어서 신호-대-잡음비가 높이고자 적분구(integrating sphere)를 사용하였다. 적분구를 사용하면 흡광도가

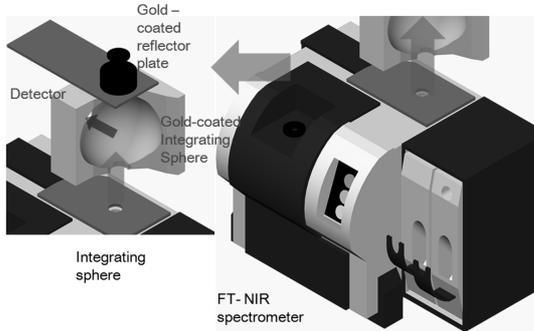


Fig. 1. Schematic diagram of FT-NIR with integrating sphere.

작은 영역인 결합 파장대역(combination band)에 대해서 상대적으로 흡광도를 높여주는 장점이 있다.

한지 기록물의 스펙트럼은 적분구를 사용한 푸리에 변환 근적외선 분광분석기에 측정 시료의 하단면은 적분구와 접촉시키고, 상단면은 금코팅 반사체(gold reflectance)를 놓아 빛이 투과되어 나가는 것을 방지하면서 외부 환경 영향을 최소화하면서 측정하였다.

2.3. 산성도 및 함수율 측정

본 연구에서 근적외선 분광 분석 장비로 측정 한 후에, 산성도(pH)와 함수율을 측정하였다. 산성도 측정법은 ISO 6588-1의 냉수추출법을 사용하였으며, 이 방법에 사용한 산성도 측정 장비는 ORION사의 pH meter를 사용하였다. 그리고 함수율은 ISO 11093-3의 건열건조법에 따라 평량병에 시료를 넣고 105 건조기에서 4시간 동안 건조 후 무게를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리를 하지 않은 근적외선 흡수 스펙트럼 분석

근적외선 분광 분석 장치로 종이를 측정 한 뒤에 산란 보정 및 바탕선 보정을 하지 않은 측정된 흡수 스펙트럼을 확인 하였는데, Fig. 2는 한지에 대한 전처리를 하지 않은 흡수 스펙트럼이다. 이 스펙트럼을 보면 12,000~7,000 cm^{-1} 영역에서는 흡수가 거의 일어나지 않고 있으며, 7,000~4,000 cm^{-1} 영역에서는 상대적으로 낮은 흡광도를 보이고, 4,000 cm^{-1} 이후 영역에서 높은 흡광도를 보이고 있다. 그리고 분석 가능한 대부분의 흡수 스펙트럼은 주로 7000 cm^{-1}

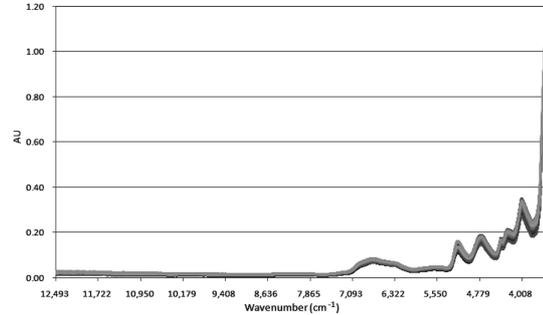


Fig. 2. Raw spectra of NIR on Hanji record papers.

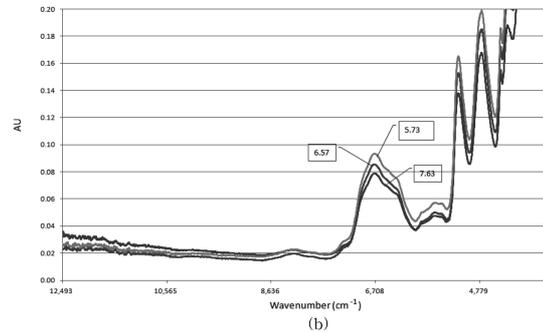
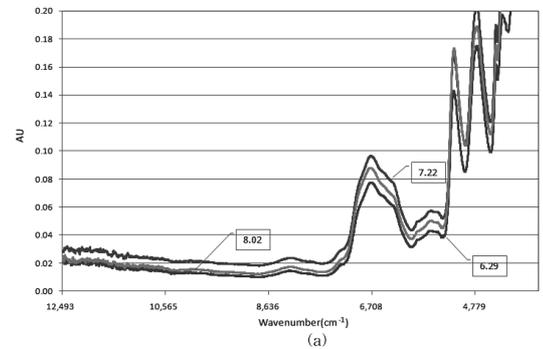


Fig. 3. Raw spectra of Hanji record papers. (a) Absorbance spectra on Hanji of 6.29, 7.22, 8.02 pH, (b) Absorbance spectra on Hanji of 5.73, 6.57, 7.63% moisture.

이하의 낮은 영역에서 나타나고 있음을 알 수 있는데, 이것은 주로 수분(OH band)과 셀룰로오스(Cellulose)가 관련된 흡수 스펙트럼으로 여겨진다.¹²⁻¹³

Fig. 3(a)는 산성도(pH)가 각각 6.29, 7.22, 8.02인 공시재료 한지의 스펙트럼이다. 그림을 보면 산성도 6.29의 흡수 스펙트럼보다는 산성도 7.22의 흡수 스펙트럼이 더 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 산성도 8.02의 흡수 스펙트럼은 산성도 6.29와 7.22의 흡수 스펙트럼 사이에 차이에 비해 변화가 작은 것을 볼 수 있다. 특히 OH band 중에서 5170 cm^{-1} 의 결합과

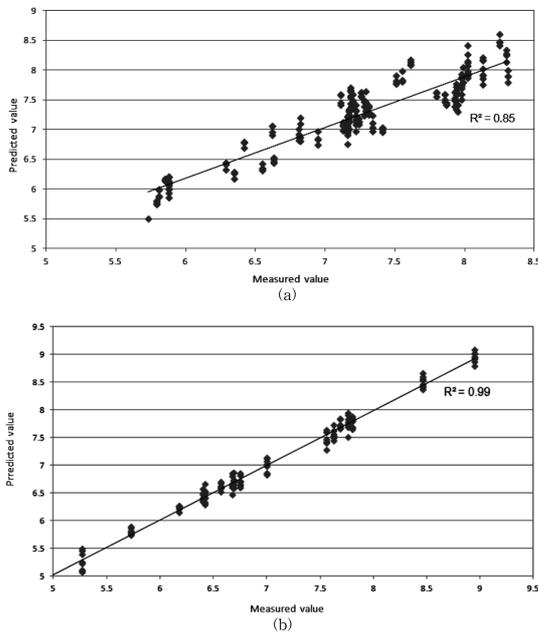


Fig. 4. The calibration curve of Hanji record papers without pretreatment. (a) Correlation plot of pH, (b) Correlation plot of Moisture.

장 대역이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 OH band 중에서 진동과장 대역(vibration band)의 1차 배음대(overtone)와 R-OH band에 비해 결합 과장대역에서 흡수 스펙트럼이 상대적으로 많이 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었다. 흡수 스펙트럼중 산성도 8.02의 경우에는 바탕 스펙트럼(background spectrum)이 낮은 흡광도를 가지기 때문에 산성도 8.02의 흡광도가 낮은 것으로 확인 되었다. 그리고 Fig. 3(b)는 함수율(moisture) 5.73, 6.57, 7.63%인 공시 재료 한지의 스펙트럼이다. 그림에서 보면 함수율 역시 산성도 흡수 스펙트럼과 동일한 OH band에서 경향성이 확인 되었다. 함수율이 증가할수록 흡광도가 감소하는 경향을 가지는 것으로 보였다. OH band 중에서 7,100에서부터 6,100 cm^{-1} 인 1차 배음대 대역에서 보면 산성도가 낮은 경우에는 낮은 흡광도를 가지지만 높은 함수율은 낮은 흡광도가 가지는 것으로 확인 되었다. 그리고 측정을 통해서, Fig. 4(a)와 (b)는 한지의 산성도와 함수율에 대한 교정곡선(calibration curve)을 확인 하였다. Fig. 4(a)는 산성도와 함수율을 PLSR 방법으로 교정곡선을 확인 하였는데, 산성도 교정곡선의 상관계수는 0.85이고 교정곡선 표준 편차(SEC)는 0.26이다. 이 SEC는 교정곡선에 대한 표준편차로써

다음과 같이 정의한다.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{ti} - T_{ci})^2}{n - p - 1}} \quad (1)$$

여기서 Y_{ti} 는 예측값(predicted value)이고, T_{ci} 는 측정값(measured value)이고, n 은 시료의 수이며, p 는 회귀식에 이용되는 독립변수의 수이다.

SEC 값이 작을수록 해당 검량선의 상관관계가 더 좋은 것으로 볼 수 있다.

그리고 Fig. 4(b)는 함수율 교정곡선은 산성도와 달리 함수율 상관계수는 0.99로써 선형성을 가지며, SEC는 0.10으로 산성도의 교정곡선에 비해서 상대적으로 높은 상관계수와 SEC를 확인 할 수 있었다.

3.2. 전처리를 한 근적외선 흡수 스펙트럼 분석

일반적으로 근적외선 스펙트럼은 각각의 측정 시료가 동일하지 않음으로 바탕선 스펙트럼에 차이가 발생한다. 이러한 차이는 PLSR로 정량분석을 할 때 교정곡선의 상관계수가 감소하는 원인이 된다. 따라서 바탕선 스펙트럼의 차이를 최소화할 수 있도록 MSC 전처리를 사용하였다.

Fig. 2의 산성도 스펙트럼은 MSC 전처리를 사용하였으며, 다산란 보정한 후 산성도와 함수율 경향을 보면 산성도는 전처리하기 전과 마찬가지로 산성도가 증가할수록 흡광도가 증가 하였다. 하지만 함수율의 경우에는 전처리 할 때에 비해서는 5.73%은 높은 흡광도를 가지지만 6.57% 함수율의 종이 스펙트럼이 상대적으로 낮은 흡광도를 가지는 것으로 확인 되었으며, 함수율이 높을수록 낮은 흡광도를 가지는 경향을 보였다. 그리고 다산란 보정에 의해 산성도 스펙트럼을 전처리한 후 PLSR로 정량 분석을 하였다. 그 결과 상관계수는 0.94, SEC는 0.16으로 MSC에 의한 전처리를 하지 않았을 때의 값보다 향상되었음을 확인할 수 있다. 그러나 함수율의 경우에는 상관계수는 0.94, SEC는 0.24로 MSC하기 전에 비해서는 선형성이 떨어지는 것으로 확인 하였다.

3.3. 근적외선 흡수 스펙트럼의 1차 미분 분석

1차 미분 전처리를 하여 산성도와 함수율에 대한 상관 계수를 확인 하였다. 흡수 스펙트럼을 전 처리 할 경우에 바탕선 스펙트럼을 보정하는 여러 방법 중에서 미분하여 보정하는 것을 가장 많이 사용한다. 이러한 1차 미분 흡수 스펙트럼이 MSC 전처리를 통

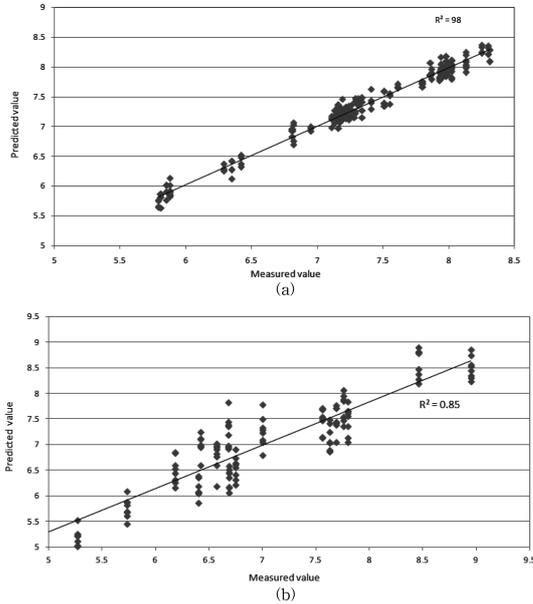


Fig. 5. The calibration curve of Hanji record papers with first derivative. (a) Correlation plot of pH, (b) Correlation plot of Moisture

한 스펙트럼과 동일하게 함수율이 증가 할수록 낮은 흡광도를 보이는 것으로 확인 되었다. 이러한 1차 미분 스펙트럼을 통해서 Fig. 5(a)는 한지의 산성도에 대한 정량 분석 결과로써, 상관계수는 0.98이고, SEC는 0.09로써 다산란 보정에 의한 전처리 후의 결과와 비슷함을 알 수 있으며, 특히 SEC는 가장 적은 값을 나타내어 오차가 적어지는 것을 알 수 있다. 하지만 함수율의 경우에는 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같으며, 상관 계수가 0.85이고 SEC는 0.40으로써 선형성이 가장 낮은 것으로 확인 하였다.

3.4. 한지의 산성도와 함수율에 대한 가중치 (loading value)

Fig. 6(a)는 한지의 산성도에 대한 정량 분석 가중치를 보여준다. 산성도는 OH band 배음대인 6,700~6,000 cm⁻¹와 R-OH band 인 7,400~7,000 cm⁻¹에 가중치가 높았으며, 그리고 O-H stretching+ O-H deformation의 결합 파장대역인 5,207 cm⁻¹ 근처 영역에서도 가중치에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 4,300과 4,100 cm⁻¹에 있는 셀룰로오스 파장대역에서도 영향을 받는 것으로 확인 되었다. 그리고 Fig. 6(b)는 한지의 함수율에 대한 정량 분석에 대한 가중치를 보여준 것으로써, 7,400~7,000 cm⁻¹의 R-OH band를 제외

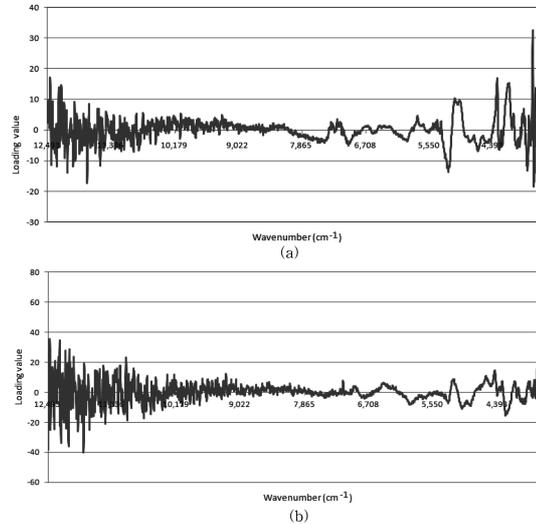


Fig. 6. Loading value on two factors of calibration model. (a) pH, (b) Moisture

Table 1. Bias and SEP of moisture and pH on Hanji record papers

		Moisture of Hanji	pH of Hanji
Raw	Bias	0.003	-0.003
	SEP ^{b)}	0.458	0.317
MSC ^{a)}	Bias	0.002	-0.002
	SEP	0.558	0.208
1st derivative	Bias	0.004	0.002
	SEP	0.624	0.370

^{a)} Multiplicative scatter correction, ^{b)} Standard error of prediction

한 다른 가중치는 산성도와 동일하게 높은 가중치를 확인하였지만, R-OH band의 경우에는 산성도 가중치와는 다르게 매우 낮은 가중치가 확인되었다. 이 결과 산성도는 R-OH band에 대한 영향을 받지만 함수율에서는 R-OH band에 대한 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

3.5. 한지의 산성도와 함수율에 대한 표준예측오차 (SEP, standard error of prediction)

한지의 산성도와 함수율에 대한 교정곡선의 검증 (validation)은 교정곡선 한 후 교정 곡선 분포 내에 있는 나머지 시료를 가지고 사용하였다. 그리고 검증 방법은 각각의 시료에 대한 실제 측정값과 교정곡선에서 계산된 예측값과 비교하였다. Table 1은 한지의 산성도에 대한 예측값에 대한 미지 시료의 SEP, 바이

어스(Bias)로 선택된 교정곡선을 평가하여 검증하였다. SEP와 Bias는 교정곡선 모델에 의해 얻은 미지 시료의 예측값과 측정값의 표준오차와 평균을 의미하며, 일반적으로 SEP는 SEC보다 큰 값을 가진다. 다음은 SEP와 Bias에 대한 수식이다.

$$\text{Bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{ti} - T_{ci})}{n}} \quad (2)$$

$$\text{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(Y_{ti} - T_{ci}) - \text{Bias}]^2}{n-1}} \quad (3)$$

여기서 Y_{ti} 는 예측값이고, T_{ci} 는 측정값이고, n 은 n 은 시료의 수이다.

서로 다른 산성도를 가지는 한지의 미지 시료에 대한 흡수 스펙트럼과 전처리율 한 스펙트럼의 SEP와 Bias를 비교한 결과 산성도에 대해서는 전처리를 하였을 때 최적의 값을 보여주었다. 그리고 함수율 경우에는 전처리하지 않았을 때가 최적의 값으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 한지의 보존 상태 평가를 위해 화학적 인자인 산성도와 함수율에 대하여 근적외선 흡수 스펙트럼과의 상관관계 분석하기 위하여, 측정 장치로는 적분구와 푸리에 변환 근적외선 분광 분석기 사용하였다. 측정 결과 산성도의 최적 상관관계는 함수 스펙트럼을 다산란 보정에 의한 전처리를 하여 1차 미분한 경우로 확인되었다. 그리고 함수율은 함수 스펙트럼에서 전처리를 하지 아니한 경우가 최적 상관관계를 가지는 것으로 확인 되었다. 이 두 가지인 산성도와 함수율에 대한 상관관계에서 높은 가중치 파장 대역은 OH band 배음대와 O-H str + O-H def의 결합 파장대역과 셀룰로오스 파장 대역에 의한 것으로 확인 되었다. 본 연구 결과는 종이의 기록물 상태

평가 중 산성도와 함수율에 대해서는 비파괴 측정 방법인 근적외선 분광장치를 사용하여 최적의 운전 조건으로 두 가지 인자인 산성도와 함수율에 대한 정량 분석이 가능한 것을 확인 하였으며, 이 결과를 토대로, 한지 기록물에 대한 비파괴적인 상태 평가에 대한 근거를 확보하였다. 나아가 비파괴적인 방법으로 종이 기록물 직접 측정할 수 있기 때문에 체계적인 종이 관리가 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. P. Corti, E. Dreassi, G. Corbini, L. Montecchi and J. Paggi, *Analisis*, **18**(2), 117-121 (1990).
2. Williams, Phil and Norris, Karl, *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, Minnesota, USA, 201 (1987).
3. P. Corti, E. Dreassi, G. Ceramelli, S. Lonardi, R. Viviani and S. Gravina, *Analisis*, **19**(7), 198-204 (1991).
4. M. Blanco, J. Coello, A. Eustaquio, H. Iturriaga and S. Maspocho, *J. Pharm. Sci.*, **88**(5), 551-556 (1999).
5. M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspocho and C. de la Pezuela, *Anal. Chim. Acta.*, **333**, 147-156 (1996).
6. Y. Tatsuhiko, Ting-Feng, C. Hou-Min, L. Laigeng, F. K. John and L. C. Vincent, *Holzforchung*, **60**, 24-28 (2006).
7. M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspocho and C. de la Pezuela, *Analyst*, **123**, 135-150 (1998).
8. G. Buckton, E. Yonemochi, J. Hammond and A. Mof-fat, *Int. J. Pharm.*, **168**, 231-241 (1998).
9. T. Satoru, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **42**, 43-71 (2007).
10. A. Ana and F. Manfred, *Holzforchung*, **60**, 29-31 (2006).
11. J. Caotes, 'Designing the ideal process analyzer or at least naking an attempt', *NIR News*, 7-9 (1994).
12. Y. Hitoshi and S. Tsuchikawa, *Appl. Spectros.*, **57**(11), 1451-1453 (2003).
13. T. Trafela, M. Strlic, J. Kolar and D. A. Lichtblau, *Anal. Chem.*, **79**(16), 6319-6323 (2007).