

고선량의 감마선과 전자선이 조사된 cotton linter 종이의 물리적 특성 변화 비교

황유진¹, 정명준^{2†}, 박해준³

접수일(2022년 11월 24일), 수정일(2022년 12월 13일), 채택일(2022년 12월 15일)

Changes in the Physical Properties of the Cotton Linter Paper Irradiated by a Gamma Ray and Electron Beam

Yujin Hwang¹, Myung-Joon Jeong^{2†} and Hae-Jun Park³

Received November 24, 2022; Received in revised form December 13, 2022; Accepted December 15, 2022

ABSTRACT

The effects of gamma ray and electron beam irradiation on paper disinfection were evaluated. The paper was irradiated with 10–100 kGy gamma rays and electron beams which were higher than the recommended dose for paper disinfection. After irradiation, the mechanical properties and color of the paper and the cellulose chain scission rate were evaluated. In the case of paper strength, it decreased after 25 kGy irradiation, whereas the discoloration of paper appeared after 10 kGy irradiation. It cannot confirm the effect on paper only with changes in mechanical strength and color in the recommended range of 0.5–10 kGy for actual paper disinfection treatment. On the other hand, even with 10 kGy irradiation, the degree of polymerization of cellulose paper was reduced by ~50%. Cotton linter paper with a degree of polymerization of about 2,000 was predicted to decrease by about 7% after being irradiated with a 1 kGy gamma ray and electron beam. To evaluate the irradiation effect on paper, it is therefore more reasonable to evaluate the degree of polymerization rather than the strength and color of the paper.

Keywords: Radiation treatment, discoloration, the rate of cellulose chain scission

¹ 전북대학교 목재응용과학과(Department of Wood Science and Technology, Jeonbuk National University), 학생

² 전북대학교 목재응용과학과(Department of Wood Science and Technology, Jeonbuk National University), 교수

³ 한국원자력연구원 첨단방사선 연구소(Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute), 책임 연구원

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: mjeong@jbnu.ac.kr (Address: Department of Wood Science and Technology, Jeonbuk National University, Republic of Korea)

1. 서론

종이 기록물은 다양한 보존 환경에 따라 물리적, 화학적, 생물학적 손상이 발생할 수 있다.¹⁻³⁾ 특히 생물학적 손상은 곤충이나 곰팡이류 그리고 다양한 미생물에 의해서 종이의 급격한 손상이 발생할 수 있으며,⁴⁾ 이는 비가역적인 손상으로 본래 상태로 복원시키는 것은 불가능하다. 따라서 이러한 손상으로부터 종이 기록물을 보호하기 위한 최선의 방법은 곰팡이류가 서식하지 않는 적정 온도와 습도를 유지하는 것과 정기적인 소독으로 곤충과 다양한 미생물로부터 종이를 보호하는 것이 중요하다.

우리나라의 경우 종이를 해충으로부터 보호하기 위해서 메틸브로마이드와 에틸렌옥사이드 혼합가스를 1990년대부터 보편적으로 사용해왔다. 그러나 메틸브로마이드는 1989년 발효된 몬트리올 의정서에서 강력한 오존층 파괴 물질로 규정되어 유럽연합(EU)의 경우 이미 2010년부터 메틸브로마이드를 사실상 퇴출시켰으며, 우리나라의 경우도 현재는 국내에서 사용이 금지되어 있다. 따라서 우리나라 박물관의 경우도 현재는 대체 훈증제를 사용하고 있지만 대체 훈증제의 소독 효과가 기존 메틸브로마이드 수준까지 충족시키지 못하고 있어서 이를 위한 새로 훈증제 개발이 시급한 실정이다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 기존 약제를 이용하는 화학적 살균 대신에 감마선이나 전자선과 같은 방사선을 이용한 새로운 소독 시스템이 또 하나의 대안으로 제시되고 있다.⁵⁻⁹⁾ 현재 감마선이나 전자선 기술은 이미 다양한 의료, 산업용품의 멸균 처리에 상용화되어 있으며, 2015년에 수출입식품소독처리규정 개정 고시(제 2015-36호)를 통하여 농산물, 식품 검역 분야에 제도화되어있다. 그러나 농산물은 달리 지류 문화재의 경우 재질 자체의 보존성이 중요하기 때문에 방사선 처리가 문화재에 조금이라도 유해가 될 경우에는 사실상 적용에 있어 제한적일 수밖에 없다. 실제 종이는 방사선이 조사되면 셀룰로오스에 불안정한 radical이 생성될 수 있으며 이것이 β -D-glucopyranose ring의 절단을 야기시켜 중합도가 감소되는 radiolysis가 발생할 수 있으며, 이러한 현상은 방사선 조사 선량에 영향을 받게 된다.¹⁰⁾

일반적으로 종이 기록물에 서식하는 곤충 또는 곰팡이와 같은 미생물을 소독하기 위한 조사 선량은 곤충의 경우 약 0.5-2.0 kGy이며 곰팡이류의 경우 2-10 kGy의 조사로 충분히 소독 효과를 얻을 수 있을 것으로 보고되

고 있다.¹¹⁾ 대부분의 연구에서 지류와 같은 유기물 문화재의 경우 10 kGy 이상 조사 시 발생하는 종이 재질 손상에 대해서는 인정을 하고 있으며, 해충을 방제하기 위한 0.5-2.0 kGy까지는 방사선 조사가 가능하지만 곰팡이류를 제거하기 위하여 2-10 kGy에서 조사해야 될 경우 어느 정도 선량까지 조사가 가능한지에 대해서는 명확한 결론을 내리지 못하고 있다. 이렇게 10 kGy 이하의 선량에서 명확한 결론을 내리지 못하는 것은 종이가 대략 20 kGy 이상 조사되어야 종이의 강도와 색도 등의 물리적 특성 변화가 명확히 나타나기 때문이다.⁹⁾ 반면 화학적 변화 측면에서는 감마선과 전자선의 경우 10 kGy 정도만 조사하여도 셀룰로오스 섬유의 중량평균 분자량의 감소가 보고되고 있다.¹²⁾ 따라서 종이의 물리적 특성 변화보다 분자량이 방사선 조사에 더 민감하게 변화하고 있으며, 이러한 결과는 실제 저선량의 미생물 소독 범위에서도 방사선에 의한 종이가 손상될 가능성이 있다는 것을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 실제 미생물 소독에 적용하는 저선량에서 종이에 미치는 영향을 평가하기 위한 선행 연구로서 10-100 kGy의 고선량의 감마선과 전자선을 조사한 후 각각의 방사선원과 조사 선량에 따른 종이의 강도와 색도 변화 그리고 중합도 변화를 각각 비교 평가하였다. 그 결과를 바탕으로 종이 문화재에 보다 적합한 방사선원을 선별하고 저선량에서의 영향을 예측하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 사용한 비목질 섬유는 알파 셀룰로오스 함량이 98% 이상의 코튼 린터(cotton linter)로 제조된 Whatman No.1을 실험에 사용하였으며, 물리적 성질을 Table 1에 정리하였다.

2.2 감마선 및 전자선 조사

방사선 조사 전 종이 시료를 온도 (23 ± 0.2) $^{\circ}$ C, 상대습도 (50 ± 3)%의 항온항습실에서 최소 일주일 이상 조습하였다. 조습 후 각 종이 시료는 외부 환경 변화에 따른 종이 내부의 함수율 변화를 최소화하기 위하여 LDPE와 나일론의 다층 구조로 된 필름에 밀봉한 후 방사선을 조사

Table 1. Description of cotton linter paper (Whatman no.1)

Thickness (mm)	0.17±0.00
Basis weight (g/m ²)	83.9±1.39
Density (g/cm ³)	0.48±0.01
Brightness (%)	87.5±0.33
L*	100.0±0.10
a*	0.1±0.00
b*	3.3±0.13

하였다.

감마선은 그린피아기술(주)에 조사를 의뢰하였으며, 해당 시설에서 보유한 코발트 감마선원 자동 팔레트 타입의 모델(Nordion, Canada)을 이용하였다. 전자선은 한국 원자력연구원 첨단방사선연구소에 설치되어있는 3 mA, 10 meV의 전자빔 가속기(MB 10-30, Mevex, Canada)를 이용하여 종이에 조사하였다. 두 방사선원 모두 종이의 특성 변화를 명확하게 비교하기 위하여 일반적인 소독처리보다 높은 범위인 10, 25, 50, 100 kGy 선량으로 종이에 각각 조사하였으며, 방사선 조사량은 Alanine pellet dosimeter (Steris, Germany)를 이용하여 선량을 측정하였다.

2.3 종이의 물성 평가

방사선 조사 후 종이의 물성을 평가하기 전에 항온항습실(23℃, 50%)에서 종이를 조습하였다. KS M ISO 5626, KS M ISO 1974에 따라 종이 내절도(JP/No730847, Kumagai Riki Kogyo, Japan), 인열강도(ProTear, Thwing Albert, USA)를 측정하였으며, 종이의 색 측정은 KS M ISO 5631-2에 따라 시편 여러 장을 겹쳤을 때 발광률이 변화하지 않을 정도의 매수로 조정하여 하나의 패드를 구성한 후 색도계(CR-20, Konica Minolta, Japan)를 이용하여 CIELAB 값을 0.01 단위까지 측정하였다. 각 시료의 조사 전후 L*, a*, b* 값 차이 ΔL*, Δa*, Δb*를 이용하여 다음 식에 따라 색차(ΔE)를 계산하였다(Eq. 1).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [1]$$

2.4 종이의 중합도 및 셀룰로오스의 분해 속도 평가

종이의 중합도 평가를 위해 시료를 cupriethylenediamine(CED) 용액에 용해 후 점도를 측정하였다. 대기 중 산소에 의해 CED 용액이 산화되는 것을 최소화하기 위하여 CED를 이용한 종이의 용해 과정은 질소가스로 치환된 글로브박스에서 수행하였다. 점도 측정은 캐논 점도계 No. 150을 통해 측정된 유출시간과 미리 알고 있는 절대분자량을 이용하여 상대분자량을 산출하였다(Fig. 1).

방사선 조사 전 중합도(DP₀)와 조사 후 중합도(DP_t) 값 으로부터 Eq. 2를 통해 방사선에 의한 셀룰로오스 분해 속도(k)를 계산하였다.

$$k = \frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \quad [2]$$

3. 결과 및 고찰

3.1 종이의 기계적 강도 변화

방사선 조사에 따른 종이 강도 변화를 평가한 결과 감마선과 전자선 모두 25-50 kGy 범위에서 강도 저하가 발생하기 시작하였다(Figs. 2, 3). 지류 내 발생된 미생

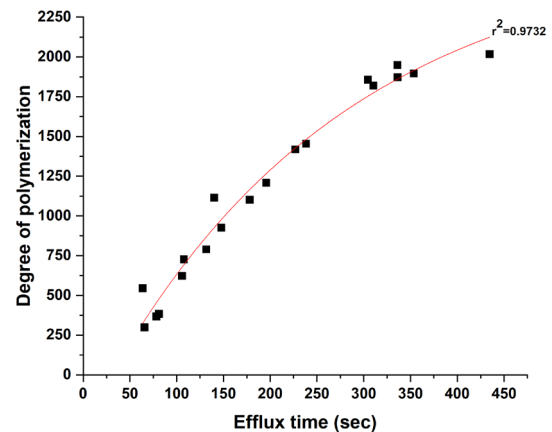


Fig. 1. Comparison of absolute molecular weight of cellulose (y-axis) measured by MALS and viscosity (x-axis) measured by Cannon viscometer.

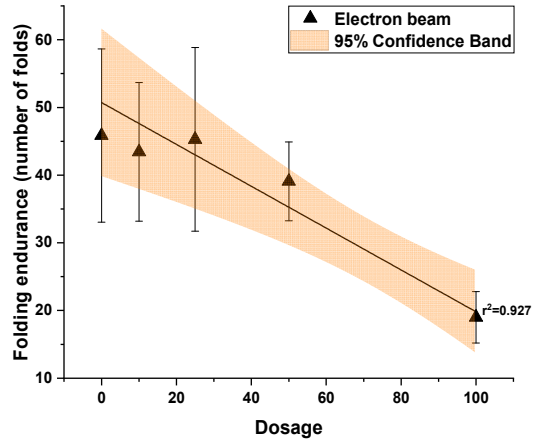
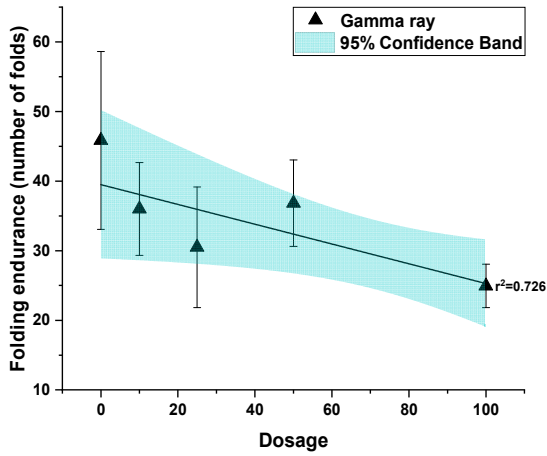


Fig. 2. Changes in folding endurance of cotton linter paper as a function of gamma ray (left) and electron beam (right) irradiation doses.

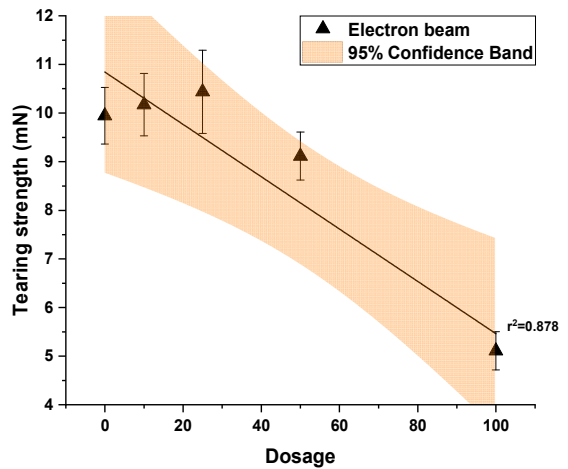
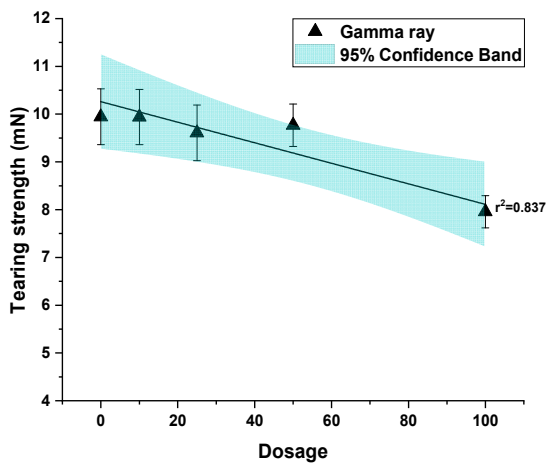


Fig. 3. Changes in tearing strength of cotton linter paper as a function of gamma ray (left) and electron beam (right) irradiation doses.

물 살균을 위한 권장량인 10 kGy를 조사할 경우 본 연구 결과로는 강도 저하를 판단할 수 없었다. 실제 지류 문화재 살균 선량보다 훨씬 높은 100 kGy까지 확대해서 살펴 보면 감마선의 경우 처리 선량이 10 kGy 증가할 때마다 종이의 내절도와 인열강도가 각각 대략 4%p, 2%p 감소하였으며, 전자선의 경우 선량 10 kGy 증가 시 내절도와 인열강도가 각각 대략 6%p, 5%p 감소하여 감마선보다 전자선이 더 빠른 것으로 나타났지만, 50 kGy 이하에서는 두 선원 간 뚜렷한 차이가 확인되지 않았다. 따라서 고선량 조사 시 실제 두 선원 간 종이 강도 영향 부분은 추가 탐색이 필요하다.

이상의 결과로부터 곰팡이류 살균을 위한 권장 조사량인 10 kGy 이내의 범위에서 종이를 처리할 경우 종이의 강도가 저하되지 않기 때문에 10 kGy 이하의 감마선과 전자선 처리가 안전하다고 판단할 수도 있다. 그러나 다른 재료와 달리 가장 보수적으로 접근해야 되는 종이 문화재에 적용할 경우 상대적으로 측정오차가 큰 종이의 기계적 강도 변화만으로 종이 내부의 아주 작은 변화를 반영하는 데는 한계가 있다고 판단된다.

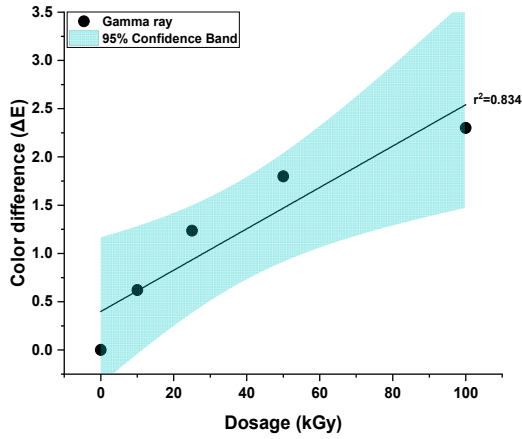
3.2 종이의 색 변화

방사선에 의한 radiolysis는 셀룰로오스 내 생성된 라

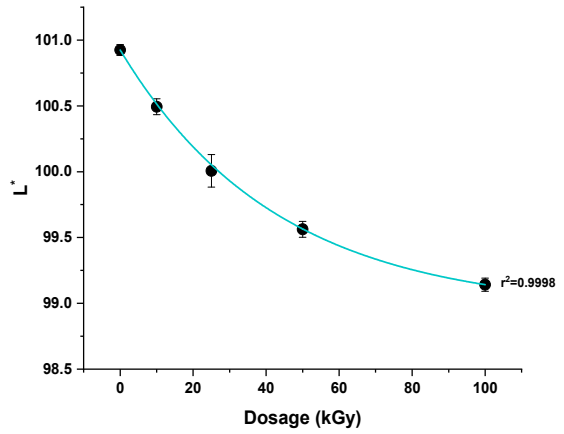
디칼에 의한 고분자 체인의 절단뿐만 아니라 해당 라디칼에 의한 셀룰로오스의 산화를 유발시킬 수 있으며,¹⁰⁾ 이러한 산화 현상의 결과로 종이의 색 변화를 유발시킬 수 있다. 따라서 종이 변색 현상도 일반적인 종이 노화와 마찬가지로 방사선에 의한 종이 영향을 평가하는 하나의 지표로 활용할 수 있다.

감마선과 전자선 조사에 따른 색도 변화 결과, 앞서 언급한 강도 저하와 비교해서 상대적으로 그 변화량이 작았다(Figs. 4, 5). 그렇지만 색측정의 경우 내절도와 인열강도와 비교해서 $L^*a^*b^*$ 측정 정밀도가 높다는 장점이 있다. 따라서 종이 강도보다 오차가 작기 때문에 10 kGy

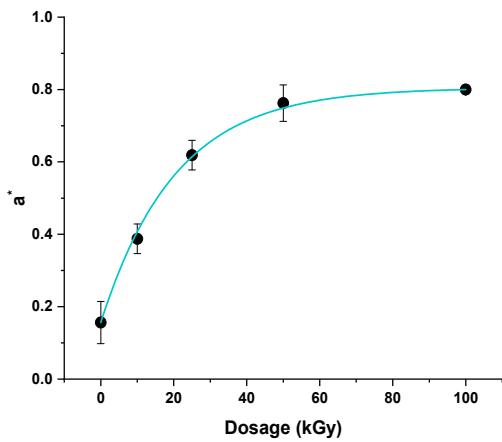
의 조사만으로도 색도의 변화를 확인할 수 있었다. 방사선에 의한 색 변화 특성은 어느 특정 값이 변화를 주도하지 않고 $L^*a^*b^*$ 가 균일한 영향을 나타냈다. 100 kGy까지 확대해서 방사선 조사 선량에 따른 ΔE 의 영향을 계산하면, 감마선의 경우 조사량이 10 kGy 증가할 때마다 ΔE 가 대략 0.2 변화하였으며 전자선의 경우 같은 조건에서 ΔE 가 대략 0.3 변화하여 전자선의 영향이 큰 것으로 나타났다. 그러나 50 kGy까지 한정해서 보면 전자선과 감마선 모두 10 kGy 증가할 때마다 ΔE 가 대략 0.3 정도씩 변화하였다. 이것은 앞서 언급한 강도 변화와 비슷한 추세이다. 색 변화 결과로부터 강도와 달리 10 kGy 조사만



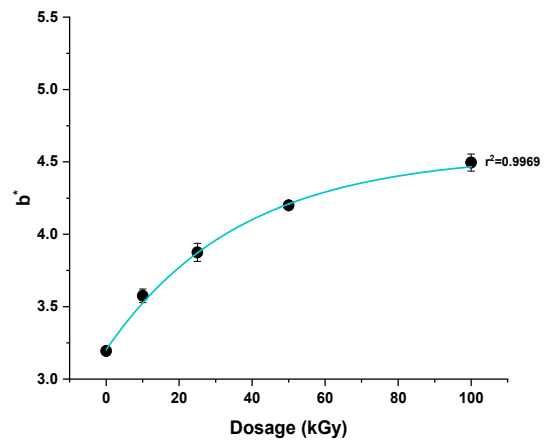
<ΔE>



<L*>



<a*>



<b*>

Fig. 4. Changes in ΔE , L^* , a^* and b^* of cotton linter paper as a function of gamma ray irradiation doses.

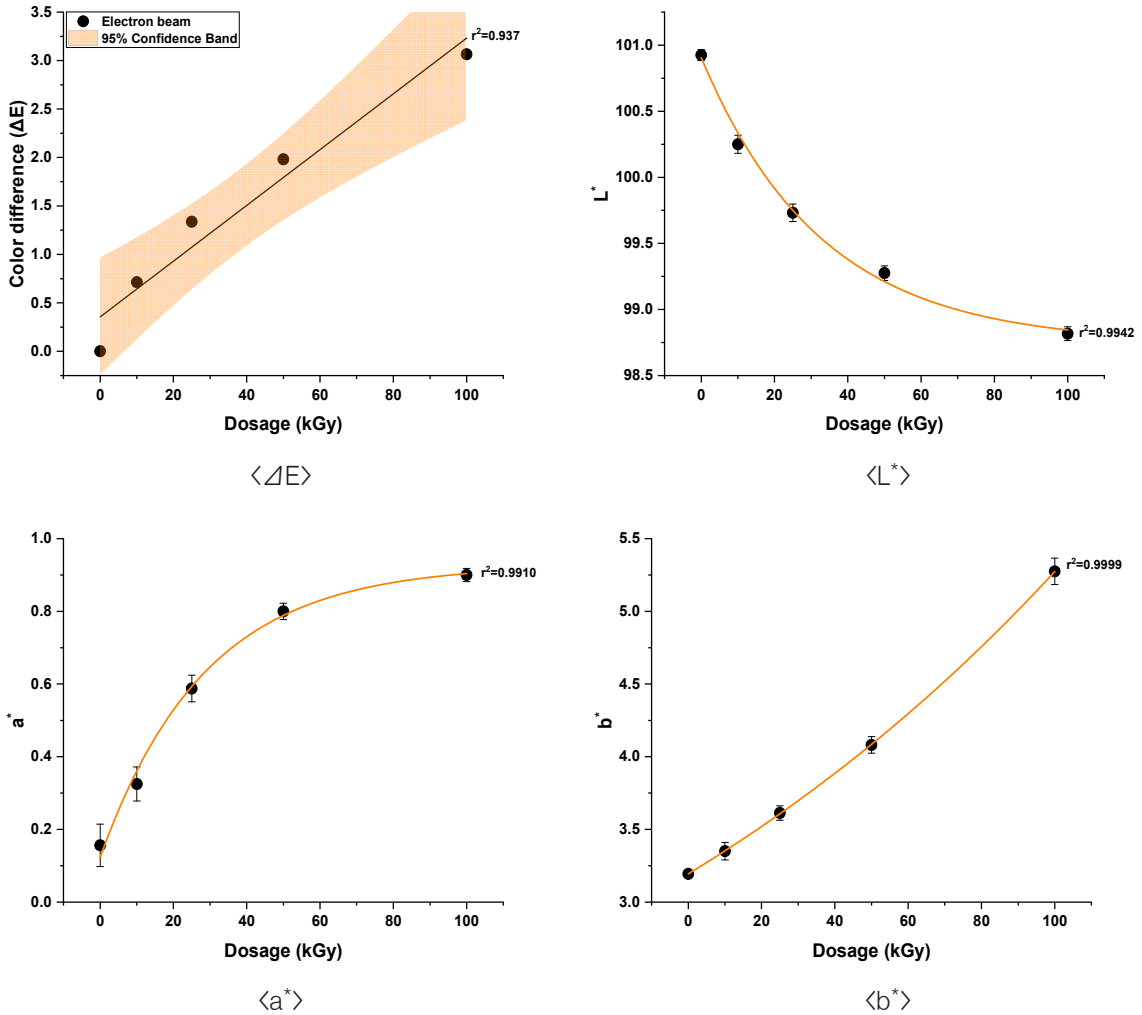


Fig. 5. Changes in ΔE , L^* , a^* and b^* of cotton linter paper as a function of electron beam irradiation doses.

으로도 종이 노화에 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.3 종이의 중합도 변화

IAEA 보고서¹¹⁾에 따르면 고풍이류는 10 kGy 이하 그리고 해충은 0.5-2.0 kGy를 권고하고 있다. 따라서 실제 문화재에 적용하고자 하는 방사선 조사량은 그 대상에 따라 대략 0.5-10.0 kGy 범위 이내에 있을 가능성이 높다. 종이의 기계적 강도와 색도 변화로 방사선 조사로 인한 종이의 물성 변화가 확인되었지만, 현재까지의 결과는 종이 강도의 경우 대략 25 kGy, 종이 색도 변화의

경우 10 kGy 이상이 되어야 그 영향을 명확하게 확인할 수 있었다. 따라서 방사선의 최종 활용 측면에서 종이 강도와 색도 변화만으로 종이 기록물의 안정성을 증명하는 데는 한계가 있다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 종이의 강도와 광학적 성질보다 방사선 조사에 민감할 것으로 예상되는 셀룰로오스 중합도 변화를 실험한 결과 10 kGy 조사만으로도 중합도가 약 절반 수준으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 종이의 일반적인 노화에서는 중합도가 감소함에 따라 강도도 비슷하게 감소하는데, 본 연구의 경우 10 kGy에서 약 50%의 중합도 감소가 발생했음에도 강도 변화는 나

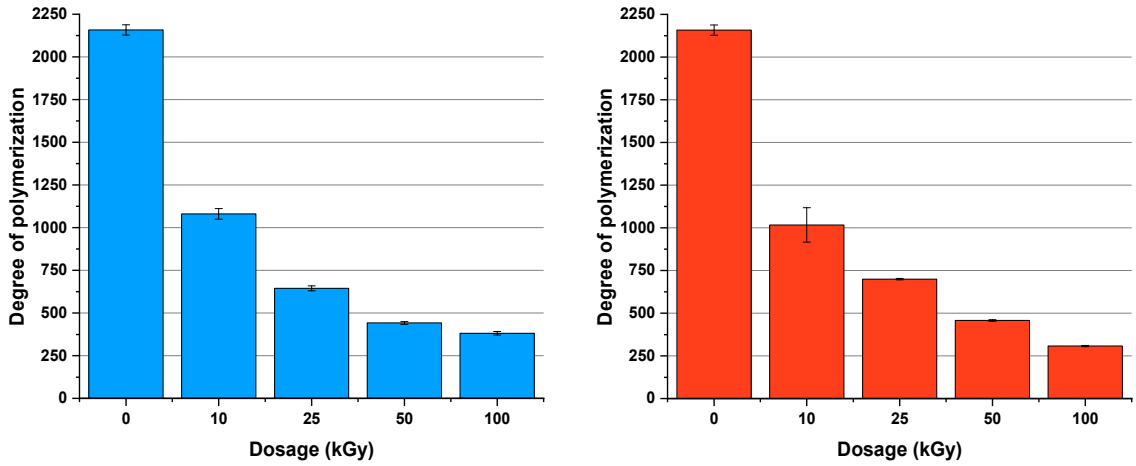


Fig. 6. Changes in the degree of polymerization of cotton linter paper as a function of gamma ray (left) and electron beam (right) irradiation doses.

타나지 않았다. 이것은 일반적인 종이 노화에서는 잘 관찰되지 않는 현상이다. 일반적으로 셀룰로오스 가수분해에 의한 종이의 노화는 비결정영역이 상대적으로 접근성이 좋기 때문에 보통 비결정영역에 가수분해가 더 많이 발생한다. 반면 감마선과 전자선의 경우 방사선의 높은 투과성으로 셀룰로오스 결정영역과 비결정영역의 구분 없이 셀룰로오스를 절단시킨다.^{9,13,14} 결정구조 내 절단된 셀룰로오스는 비결정영역의 셀룰로오스와는 달리 이웃한 셀룰로오스 간 수소결합 보안을 통하여 강도 감소가 발생되지 않은 것으로 사료된다.

방사선 선량이 10 kGy 증가할 때마다 셀룰로오스 체

인의 절단 속도가 감마선과 전자선이 각각 3.8×10^{-4} , 3.6×10^{-4} 증가하여 감마선과 전자선 사이에 큰 차이가 없었다(Fig. 7). 감마선과 전자선 조사량에 따른 셀룰로오스 절단 속도 값을 이용하여 실제 종이 문화재에 적용하고자 하는 0.5-10.0 kGy 범위에서도 그 영향을 예측한 결과 감마선과 전자선 1 kGy 조사 시 중합도 감소는 둘 다 대략 7% 정도 감소될 것으로 예측되었다. 이 감소율은 각 종이의 초기 중합도에 영향을 받기 때문에 실제 노화된 종이의 경우 실제로 더 적은 감소가 발생할 것으로 예상할 수 있다.

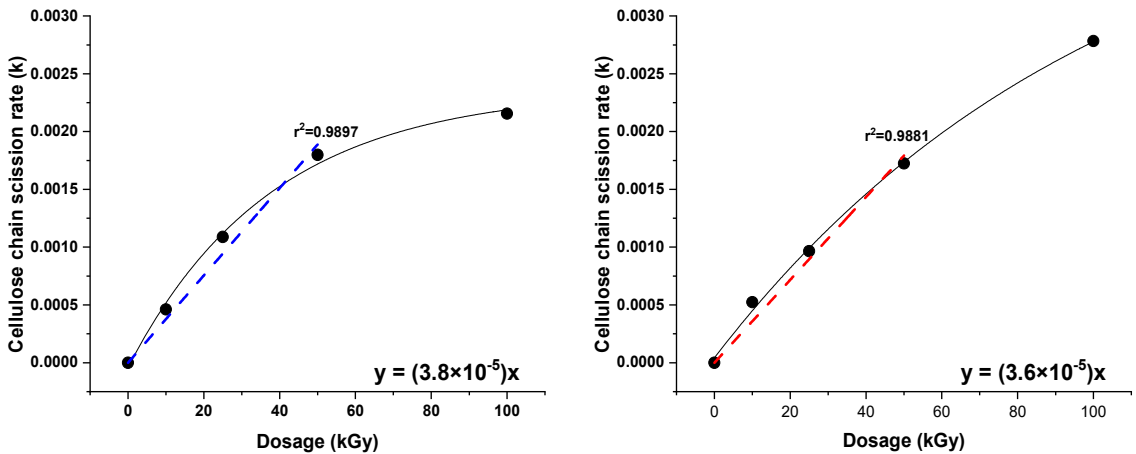


Fig. 7. The rate of cellulose chain scission of cotton linter paper as a function of gamma ray (left) and electron beam (right) irradiation doses.

4. 결론

기존 지류 문화재의 화학적 훈증소독 대안으로 제시되는 방사선 소독 기술의 적용 가능성을 검토하기 위하여 감마선과 전자선을 각각 종이에 조사한 후 강도와 색 그리고 중합도를 비교 평가하였다.

그 결과 감마선과 전자선 모두 25 kGy 이상의 조사에서 내절도와 인열강도 감소가 나타났다. 색 변화의 경우 10 kGy 조사만으로도 변색을 확인할 수 있었다. 그러나 실제 종이 문화재에 적용하는 0.5-10.0 kGy 범위의 경우 방사선 조사가 종이의 미치는 영향을 강도와 색 변화로 평가하는데 한계가 있었다. 이러한 한계를 극복하고자 셀룰로오스 중합도 변화를 통하여 셀룰로오스 절단 속도를 평가하였으며, 그 결과 감마선과 전자선 모두 10 kGy 조사만으로도 약 절반 수준으로 중합도가 감소하는 것을 확인하였다. 강도와 색 변화, 중합도 모두에서 감마선과 전자선의 선원 간 뚜렷한 차이는 없었으며, 조사 선량(kGy)에만 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 셀룰로오스 절단 속도를 이용하여 실제 문화재에 처리 가능한 저선량의 방사선 조사에 따른 셀룰로오스의 중합도 변화 예측이 가능하였다. 그러나 방사선 처리에 따른 강도 변화와 중합도 변화가 기존 일반적인 노화 현상과는 다르게 나타났기 때문에 실제 방사선 처리에 의한 종이의 보존 기간 변화 평가 방법도 기존 자연 노화와는 다른 접근이 필요하다는 것이 본 연구를 통해 확인되었다. 이를 위하여 결정영역과 비결정영역의 상대적인 절단 속도 차이에 대한 연구와 종이의 기계적 강도를 유지하는 중합도 값에 대한 후속 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(NRF-2021M2E8A1049020)의 지원으로 수행되었습니다. 또한 본 연구는 문화재청 및 국립문화재연구소의 2021년도 '문화유산 스마트 보존·활용 기술 개발'사업으로 수행되었습니다(과제명: 동산문화재 재해·재난 대응 응급 보존 처리를 위한 방사선 활용 훈증 대체기술 개발, 과제번호: 2021A01D07-001, 기여율: 50%)

Literature Cited

1. Jeong, M. J., Bogolitsyna, A., Jo, B. M., Kang K. Y., Rosenau, T. and Potthast, A., Deterioration of ancient Korean paper (Hanji), treated with beeswax: A mechanistic study, *Carbohydrate Polymers* 101(30):1249-1254 (2014).
2. Park, M. S., Jeong, S. Y., Hwang, J. H., Kim, H. J. and Kim, S. D., Study on accelerated aging characteristics of paper-records by air pollutants, *Journal of Korea TAPPI* 46(4):76-84 (2014).
3. Jeong, S. Y., Jeon, S. Y., Baek, S. R., Jeong, H. S., Lee, J. H. and Kim, H. J., Studies on the accelerated aging characteristics of paper records by gaseous air pollutants, *Journal of Korea TAPPI* 47(4):151-159 (2015).
4. Adamo, M., Magaudda, G., Nisini, P. T. and Tronelli, G., Susceptibility of cellulose to attack by cellulolytic microfungi after gamma irradiation and ageing, *Restaurator* 24(3): 145-151 (2003).
5. Adamo, A. M., Giovannotti, M., Magaudda, G., Zappala M. P., Rocchetti, F. and Rossi, G., Effect of gamma rays on pure cellulose paper as a model for the study of a treatment of "biological recovery" of biodeteriorated books, *Restaurator* 19(1):41-59 (1998).
6. Adamo, M., Brizzi, M., Magaudda, G., Martinelli, G., Plossi-Zappalà, M., Rocchetti, F. and Savagnone, F., Gamma radiation treatment of paper in different environmental conditions: Chemical, physical and microbiological analysis, *Restaurator* 22(2):107-131 (2001).
7. Magaudda, G., The recovery of biodeteriorated books and archive documents through gamma radiation: some considerations on the results achieved, *Journal of Cultural Heritage* 5(1):113-118 (2004).
8. Sequeira, S., Cabrita, E. J. and Macedo, M. F., Antifungals on paper conservation: An over-

- view, *International Biodeterioration & Biodegradation* 74:67-86 (2012).
9. Hwang, Y., Park H. J., Potthast, A. and Jeong, M. J., Evaluation of cellulose paper degradation irradiated by an electron beam for conservation treatment, *Cellulose* 28:1071-1083 (2021).
 10. Ershov, B. G., Radiation-chemical degradation of cellulose and other polysaccharides, *Russian Chemical Reviews* 67(4):315-334 (1998).
 11. Cortella, L., Tran, Q. K., Gł uszewski, W. J., Moise, I. V. and Ponta, C. C., Nuclear techniques for preservation of cultural heritage artefacts, IAEA Technical Cooperation Project - RER 8015 (2011).
 12. Henniges, U., Okubayashi, S., Rosenau, T. and Potthast, A., Irradiation of cellulosic pulps: Understanding its impact on cellulose oxidation, *Biomacromolecules* 13(12):4171-4178 (2012).
 13. Bouchard, J., Méthot, M. and Jordan, B., The effects of ionizing radiation on the cellulose of woodfree paper, *Cellulose* 13:601-610 (2006).
 14. Drábková, K., Ďurovič, M. and Kučerová, I., Influence of gamma radiation on properties of paper and textile fibres during disinfection, *Radiation Physics and Chemistry* 152:75-80 (2018).