

HS-SPME GC/MS를 이용한 볼펜잉크의 휘발성 성분 분석

최미정 · 김창성¹ · 선일식¹ · 박성우^{*}

충남대학교 과학수사학과, ¹한국화학시험연구원
(2010. 4. 1. 접수, 2010. 6. 10. 승인)

Composition of volatile organic components on ballpoint pen inks by HS-SPME GC/MS

Mi-Jung Choi, Chang-Seong Kim¹, Yale-Shik Sun¹ and Sung-Woo Park^{*}

Dept. of Scientific Criminal Investigation, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea
¹Hazard Evaluation Center, Korea Testing & Research Institute, Gimpo, Gyunggi-Do, 415-871, Korea
(Received April 1, 2010; Accepted June 10, 2010)

요 약: 의문문서의 감정영역에서는 잉크 구성성분의 조성 특성의 비교와 분류를 통하여 식별이 이루어진다. 잉크 분석은 TLC, HPLC/MS, GC/MS, LDI/MS를 이용한 조성분석으로 문서위 기재된 잉크의 조성 변화에 근거하여 개별 특이성을 확인한다. 본 실험은 잉크 조성 특성 중 휘발성 성분을 확인하고자 5개국에서 생산된 검은색 볼펜잉크 56종을 수집하고 HS-SPME GC/MS를 이용하여 ethylbenzene 0.089~0.244 µg/mL, o-xylene 0.072~0.331 µg/mL, m,p-xylene 0.062~0.318 µg/mL, benzene 0.003~0.173 µg/mL, 1,1-dichloroethylene 0.003~0.295 µg/mL, toluene 0.007~0.484 µg/mL와 같은 휘발성 성분특성 자료를 확보하였으며 잉크시료 개체 특이성과 군집성을 바탕으로 식별자료로 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: In forensic examinations of question document, analysis about inks components and the dating of ink entries is often of considerable importance and forensic examination of inks is principally concerned with the classification and comparison of chemically complex mixtures. The authenticity about inks analysis of a questioned document may be examined through the analysis of inks used to TLC, HPLC/MS, GC/MS, LDI/MS. We collected 56 difference types of black ballpoint pen inks manufactured from 5 country groups. We identified major 6 species volatile organic components (VOCs), ethylbenzene (0.089-0.244 µg/mL), o-xylene (0.072-0.331 µg/mL), m,p-xylene (0.062-0.318 µg/mL), benzene (0.003-0.173 µg/mL), 1,1-dichloroethylene (0.003-0.295 µg/mL), toluene (0.007-0.484 µg/mL) using HS-SPME GC/MS. The results of this study indicated that determined VOCs of black ballpoint pen inks could make a discriminating tool of inks analysis for forensic question document and can supply methodology for classification and identification of between ballpoints pen inks.

Key words: forensic science, ballpoint pen inks, classification, discrimination, HS-SPME GC/MS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-821-5240 Fax : +82-(0)42-822-5236

E-mail : swpark05@cnu.ac.kr

1. 서 론

문서감정에는 손으로 직접 기재한 필적의 특성을 파악하여 기재자의 동일성 여부를 판단하거나 의문시된 문서 위에 기재된 필적이 첨가되었는지 또는 위, 변조되었는지를 식별하여야 하는 문제가 발생하며 이는 잉크의 자외선, 적외선영역에서의 반사 및 흡수 특성이나 라만을 이용한 분광학적 특성과 필기구 종류에 따른 필획특성을 현미경을 이용하여 확인한다.¹⁻³ 또한 thin-layer chromatography (TLC), high-pressure liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC/MS), gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS), laser desorption ionization MS(LDI-MS)을 이용한 잉크의 조성분석을 통하여 동일성 여부를 판단하거나 식별할 수 있는 정보를 제공한다.⁴⁻⁷

잉크의 특성분석법으로는 발색제로 첨가되는 blue violet, fuchsin, pararosaniline, crystal violet, methyl violet 등과 같은 염료, 안료의 조성이나 잉크의 건조성과 유동성 향상을 목적으로 다량 함유되는 전달물질인 benzyl alcohol, phenoxyethanol, ethylene glycol, octanol 등의 용매 및 xylene과 같은 수지들의 조성 특성에 의해 식별하고 있다.^{8,9} 발색제 산화에 의한 조성변화는 microspectrometry를 이용, 문서에 기재된 잉크를 소량 추출하여 잉크색소의 산화에 따른 흡수광장 변화를 조사하거나 TLC, HPLC/MS를 이용한 색소밴드의 변화 및 함량변화로 확인한다. 용매와 수지는 문서위에 기재 후 증발되고 남은 잔존량을 확인하거나 산화 또는 중합에 의한 새로운 물질합성 등에 의해 특성을 파악하고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 문서위 필적 잉크에서의 휘발성 성분 분석을 위한 채취방법으로는 hole punching을 이용하여 필획에서 소량의 시료를 채취하고 headspace-solid phase microextraction (HS-SPME)방법으로 휘발성 성분의 증발에 대한 모니터링 방법 또는 직접용매로 추출하여 휘발되고 남은 용매의 잔존량을 GC/MS, LDI/MS 등을 이용하여 분석하는 방법이 이루어지고 있다.^{15,16} 이러한 잉크 구성물질의 변화는 온도, 습도, 광원에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있어 다양한 환경적 요인을 고려한 표준시료에서의 분석자료 구축이 필요하며^{17,18} 표준잉크의 분석정보가 확보되지 않을 경우에는 문제시된 잉크와의 동일성 여부로만 식별하고 있다.

본 연구에서는 5개 국가에서 생산된 56종의 흑색 볼펜잉크 카트리지를 시료로 휘발성 성분을 확인하여 개체특이성과 시료간의 군집성 자료를 확보하여 볼펜 잉크의 식별자료로 활용하고자 실시하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 기구

흑색 볼펜의 시료는 시중에서 판매되고 있는 것으로 5개 국가에서 생산된 한국 22종, 일본 16종, 중국 6종, 미국 9종, 독일 3종으로 0.7 mm의 medium 크기의 ballpoint를 보유한 총 56종을 구입하였으며 시료목록

Table 1. Specifications of black ballpoint pens

Sample No.	Country	Manufacture	Pen name	
S 1	Korea	DONG-A	anyball 501 (K-D-1)	
S 2			Office Grip (K-D-2)	
S 3			Office ball (K-D-3)	
S 4			Ardor (K-D-4)	
S 5			Speedy ball (K-D-5)	
S 6			EVERGREEN	Hi-Ball (K-E-1)
S 7				Soft Pen2 (K-E-2)
S 8				Clyckie (K-E-3)
S 9			BARUNSON	MonAmi
S10	MonAmi 153 (K-M(1)-1)			
S11	FX speed RT (K-M(1)-2)			
S12	Tock star (K-M(1)-3)			
S13	Rolling 360 (K-M(1)-4)			
S14	STOPEN (K-M(1)-5)			
S15	OA-300 (K-C-1)			
S16	CROWN	CB-400NR (K-C-2)		
S17		Office Ball (K-F-1)		
S18		Best Ball (K-F-2)		
S19	Munhwa	SK	innocent (K-F-3)	
S20			Campus (K-M(2)-1)	
S21			Slimmer 200 (K-S-1)	
S22			Monokuroboo (K-S-2)	
S23	Japan	Pentel	Star V (J-P(1)-1)	
S24			E ball BK127 (J-P(1)-2)	
S25			BK708-A (J-P(1)-3)	
S26			Rolly C4 (J-P(1)-4)	
S27			ZEBRA	Tapliclip BN5 (J-Z-1)
S28				Clip-on (J-Z-3)
S29			Penac	E Grip BBO301 (J-P(2)-1)
S30				Side 101 (J-P(2)-2)
S31			PILOT	Super-GP (J-P(3)-1)
S32				Feed GP4 (J-P(3)-2)
S33			Uni	Laknock (J-U-1)
S34				Power Tank (J-U-2)
S35				Ta-shock2s (J-U-3)
S36				TOMBOW
S37			XENO	REPORTER 3 (J-T-2)
S38				Soft (J-X-1)

Table 1. Continued

Sample No.	Country	Manufacture	Pen name	
S39	China	Best office	crystal swing (C-B-1)	
S40			BASIC (C-B-2)	
S41			economic (C-B-3)	
S42		FORAY	MEDIUM PT. (C-F-1)	
S43			FINE PT. (C-F-2)	
S44		Niceday	SOFT CLICK.M (C-N-1)	
S45	America	BIC	round stic (A-B-1)	
S46			round stic grip (A-B-2)	
S47			Fine (A-B-3)	
S48			Velocity (A-B-4)	
S49			Atlantis (A-B-5)	
S50			Crystal (A-B-6)	
S51			Bu2 (A-B-7)	
S52			Sheaffer	Sentinel (A-S-1)
S53			Parker	UL Parker UK T (A-P-1)
S54			Germany	SCHNEIDER
S55	STAEDTLER	422G (G-S(1)-2)		
S56		432 F (G-S(2)-1)		

록은 Table 1과 같다.

볼펜 카트리리지 잉크의 휘발성 성분을 분석하기 위하여 GC/MS (Simadzu 2010, Japan), SPME headspace sampler는 75 μm CarboxenTM-polydimethylsiloxane (PDMS)를 사용하였다. 휘발성 성분 표준품은 supelco 사 제품으로 1,1-dichloroethylene, dichloromethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, benzene, trichloroethylene, bromodichloromethane, toluene, tetrachloroethylene, dibromochloromethane, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene, bromoform, 1,2-dibromo-3-chloropropane의 16종을 사용하였다.

2.2. 표준용액의 제조

HS-SPME GC/MS에 사용한 휘발성 성분 16종 표준용액의 제조는 표준품을 0.5~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도범위로 희석하여 검량곡선 작성에 사용하였으며 제조한 모든 표준 용액들은 냉동고에 보관하여 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. HS-SPME GC/MS에 의한 잉크 카트리리지 휘발성 성분 분석

잉크 카트리지를 메탄올에 10배 희석하여 100 μL

Table 2. Analytical conditions of HS-SPME GC/MS for determination of VOCs in black ballpoint pen ink cartridge

GC In fo. Simadzu 2010	
Column	DB-624 (60 m \times 0.32 mm I.D, 1.8 μm df)
Oven Program	50 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) - 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
Inlet Temp.	230 $^{\circ}\text{C}$
Carrier Gas	He at a constant flow of 1 mL/min
Inlet Mode	split (25:1)
Detector MSD(EI)	
Mass range	35~500 amu
Acquisition Rate	20 spectra/sec
Ionization energy	70 eV
Ion Source Temperature	230 $^{\circ}\text{C}$
SPME Headspace sampler	
SPME fiber	75 μm Carboxen TM -polydimethylsiloxane(PDMS)
Extraction time	20 min
Extraction Temperature	90 $^{\circ}\text{C}$
Sample volume	100 μL in

를 conical vial (SupelcoTM, Buchs, Switzerland)에 주입하고 20분간, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 SPME 75 μm CarboxenTM-PDMS를 사용하여 수집하고 분석하였다(Table 2).

2.3.2. 통계처리법

실험의 결과는 SAS 통계 프로그램인 JMP package (SAS statistical discoveryTM)를 이용하여 시료 간의 군집분포성을 조사하였다. 즉 측정된 변수를 이용하여 시료 간의 유사성을 거리로 표현하거나 비유사성으로 계산해내는 multivariate method중 hierarical cluster를 이용하고 계층적 군집 중 WARD법을 사용하였으며 twoway clustering(다변량군집 분석)을 시도하여 군집성에 대한 기초자료를 파악하였다. 또한 시료에서 검출된 성분중에서 개별특성을 효과적으로 파악하기 위하여 $\alpha=0.05$ 수준에서 oneway analysis 중 Tukey-Kramer HSD를 이용하여 제조생산국 평균치간의 유의성을 검정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검량곡선

검량곡선을 작성하기 위해 0.5~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도범

위로 회석하여 제조한 휘발성성분 16종의 표준물질을 HS-SPME GC/MS로 분석하여 얻어진 RT 값과 상관관계식은 Table 3에 나타내었다. 표준용액의 농도범위에서 r^2 값이 모두 0.995이상을 나타냄에 따라 분석방법에 적합함을 알 수 있었다. Fig. 1의 a)는 표준물질의 이온크로마토그램이며 분리조건에 의하여 RT 값 4.04분의 1,1-dichloroethylene부터 RT값 14.68분의 1,2-dibromo-3-chloropropan까지 15분내에서 완전하게 분리되어 검출됨을 확인하였다.

3.2. 잉크 카트리지 휘발성성분

잉크 카트리지의 휘발성성분을 검출하기 위하여 HS-SPME GC/MS를 이용한 표준물질과 시료에서의 이온크로마토그램은 Fig. 1의 b)이며, 시료에서 검출된 성분은 Fig. 2와 같이 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene, benzene, 1,1-dichloroethylene, toluene으로 총 6종이 검출되었으며 그중 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene의 경우 56종 모든 시료에서 검출되었다. 그러나 1,1-dichloroethylene의 경우 56종 시료 중 10종이

Table 3. Retention time and standard calibration for determination of VOCs in black ballpoint pen ink cartridge

Compound	RT(min)	Concentration range($\mu\text{g/mL}$)	Regression eqn.	Correlation coefficient(r^2)
1,1-Dichloroethylene	4.04	0.005~0.500	$y=129071x + 4545$	0.999
Dichloromethane	4.58	0.005~0.500	$y=139506x - 1910$	0.999
Chloroform	6.33	0.005~0.500	$y=173477x - 1710$	0.999
1,1,1-Trichloroethane	6.57	0.005~0.500	$y=168419x - 1358$	0.999
Carbon tetrachloride	6.76	0.005~0.500	$y=139461x - 2634$	0.999
Benzene	6.98	0.005~0.500	$y=498578x + 1255$	0.999
Trichloroethylene	7.66	0.005~0.500	$y=98770x - 9160$	0.999
Bromodichloromethane	8.19	0.005~0.500	$y=117207x - 9197$	0.998
Toluene	9.06	0.005~0.500	$y=399902x + 3040$	0.998
Tetrachloroethylene	9.69	0.005~0.500	$y=84318x - 4534$	0.999
Dibromochloromethane	9.95	0.005~0.500	$y=70026x - 1138$	0.995
Ethylbenzene	10.75	0.005~0.500	$y=441837x - 3690$	0.998
m,p-Xylene	10.88	0.005~0.500	$y=724597x - 4309$	0.998
o-Xylene	11.34	0.005~0.500	$y=369552x - 2532$	0.998
Bromoform	11.60	0.005~0.500	$y=39097x - 6382$	0.999
1,2-Dibromo-3-chloropropane	14.68	0.005~0.500	$y=30585x - 2719$	0.999

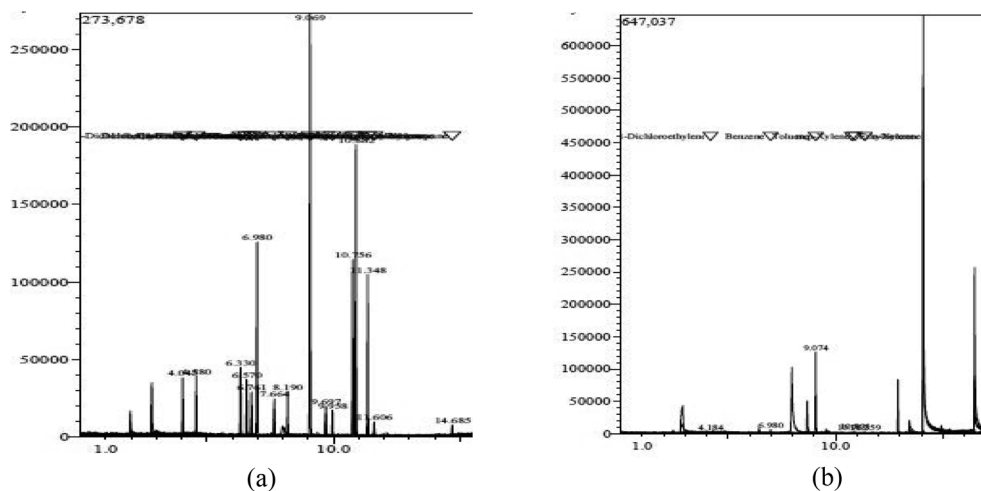


Fig. 1. Total ion chromatogram of standard VOCs obtained by HP-SPME GC/MS. (a) standard, (b) sample (S9).

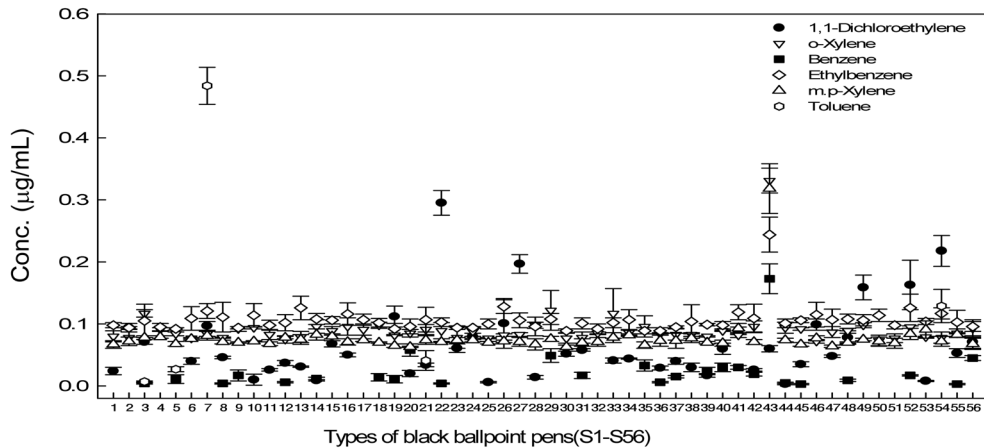


Fig. 2. Concentration ($\mu\text{g/mL}$) of VOCs in black ballpoint pen ink cartridge.

검출되지 않았으며 한국산 S4, S5, S9, S17, S18으로 22종 중 5종, 일본산 S29, S32, S35의 3종, 미국산의 경우 S50, S51 시료가 검출되지 않았으며 중국산과 독일산의 시료에서는 모두 검출되는 특성을 확인하였다. Benzene의 경우 56종 시료 중 26종에서는 검출되지 않았으며 한국산의 경우 22종 중 12종인 S1, S2, S3, S6, S7, S11, S13, S15, S16, S17, S21으로 7개 제조사별로 포함되었으며 일본산의 경우 16종 중 11종이 검출되지 않았으며 그중 S23, S24, S25, S26의 Pentel사 시료와 S27, S28의 Zebra사의 시료에서는 모두 검출되지 않았으며 Pilot와 Uni사의 일부에서도 검출되지 않았다. 미국산의 경우 S46, S47, S49, S50, S51의 Bic사의 5개 시료와 Parker의 1개 시료에서는 검출되지 않았으며 독일산 Schneider사의 시료에서도 검출되지 않았다. Toluene의 경우 56종 시료중 5종에서만 검출되어, 한국산 시료중 S3, S5, S7, S21과 독일산 S54 시료에서만 검출되었으며 나머지 51종에서는 검출되지 않았다.

1,1-dichloroethylene, benzene, toluene의 검출특성을 보았을 때 3가지 모두 검출되지 않는 시료는 한국산 S4, S17과 일본산 S32, 미국산 S50, S51의 4종이며 benzene, toluene의 2가지의 휘발성 성분이 검출되지 않는 시료는 총 26종으로 확인되어 56종 시료에서 공통적으로 검출되는 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene을 제외한 1,1-dichloroethylene, benzene, toluene의 검출특성으로 개체특성을 확인할 수 있었다.

검출된 6종 휘발성성분의 함량에 있어서는 ethylbenzene 0.089~0.244 $\mu\text{g/mL}$, o-xylene 0.072~0.331 $\mu\text{g/mL}$, m,p-xylene 0.062~0.318 $\mu\text{g/mL}$, benzene 0.003~0.173

$\mu\text{g/mL}$, 1,1-dichloroethylene 0.003~0.295 $\mu\text{g/mL}$, toluene 0.007~0.484 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도범위로 검출되었으며 56종 시료에 있어서 함량수준은 매우 다양함을 알 수 있었다(Table 4).

잉크 카트리지에서 검출된 휘발성성분 중 가장 높은 수준으로 검출된 성분은 ethylbenzene으로 한국산 0.098~0.126 $\mu\text{g/mL}$, 일본산 0.089~0.128 $\mu\text{g/mL}$, 중국산 0.098~0.119 $\mu\text{g/mL}$, 미국산 0.095~0.126 $\mu\text{g/mL}$, 독일산 0.096~0.117 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도범위로 나타나 0.08~0.12 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 분포되어 유사한 양을 보유함을 알 수 있었으나 중국산 시료 S43의 경우 0.244 $\mu\text{g/mL}$ 의 함량으로 다른 시료에 비해 2 배 가량 높은 함량을 나타내었다. 또한 o-xylene은 ethylbenzene의 경우와 같이 중국산 S43 시료가 0.331 $\mu\text{g/mL}$ 의 함량으로 다른 시료의 함량보다 4 배 이상의 높은 함량 차이를 나타내었으며 그 이외에는 미국산 S46 시료의 0.072 $\mu\text{g/mL}$ 함량과 일본산 S29의 0.122 $\mu\text{g/mL}$ 농도에 이르기까지 다양하게 분포되어 시료 개별성을 확인할 수 있었다. m,p-xylene은 0.062~0.091 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도범위를 나타내었고 S43의 중국산 시료의 경우에만 4 배 이상의 높은 함량을 나타내었으며 benzene의 경우에는 0.003~0.173 $\mu\text{g/mL}$ 의 범위로 함유농도가 매우 다양함을 확인할 수 있었으며 검출되지 않는 시료도 있어, 한국산 22종 중 12종, 일본산 16종 중 11종, 미국산 10종 중 6종, 독일산 3종 중 1종이 검출되지 않았으나 중국산 6종에서는 모두 검출되었으며 특히 중국산 S43 시료는 0.173 $\mu\text{g/mL}$ 으로 다른시료에 비해 2~60 배가량 높았다.

Table 4. Concentration ($\mu\text{g/mL}$) of VOCs in black ballpoint pen ink cartridge

Samples	Component	Mean ^a ±SD					
		1,1-Dichloro-ethylene	o-Xylene	Benzene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	Toluene
Korea	S1	0.024 ± 0.006	0.080 ± 0.009	-	0.098 ± 0.004	0.067 ± 0.006	-
	S2	0.094 ± 0.007	0.078 ± 0.013	-	0.094 ± 0.002	0.072 ± 0.007	-
	S3	0.071 ± 0.004	0.117 ± 0.006	0.004 ± 0.001	0.105 ± 0.027	0.078 ± 0.003	0.007 ± 0.001
	S4	-	0.091 ± 0.003	-	0.095 ± 0.006	0.079 ± 0.002	-
	S5	-	0.084 ± 0.003	0.011 ± 0.007	0.092 ± 0.002	0.068 ± 0.004	0.027 ± 0.004
	S6	0.040 ± 0.005	0.077 ± 0.001	-	0.109 ± 0.019	0.076 ± 0.002	-
	S7	0.097 ± 0.007	0.084 ± 0.004	-	0.121 ± 0.012	0.081 ± 0.007	0.484 ± 0.083
	S8	0.046 ± 0.002	0.078 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.111 ± 0.024	0.071 ± 0.003	-
	S9	-	0.092 ± 0.004	0.017 ± 0.009	0.094 ± 0.002	0.070 ± 0.001	-
	S10	0.010 ± 0.009	0.094 ± 0.002	-	0.114 ± 0.019	0.072 ± 0.001	-
	S11	0.026 ± 0.002	0.083 ± 0.008	-	0.098 ± 0.008	0.068 ± 0.003	-
	S12	0.037 ± 0.004	0.075 ± 0.006	0.006 ± 0.001	0.102 ± 0.013	0.078 ± 0.002	-
	S13	0.031 ± 0.001	0.079 ± 0.009	-	0.126 ± 0.019	0.075 ± 0.008	-
	S14	0.009 ± 0.001	0.096 ± 0.011	0.012 ± 0.002	0.108 ± 0.009	0.083 ± 0.009	-
	S15	0.068 ± 0.005	0.089 ± 0.007	-	0.106 ± 0.006	0.080 ± 0.004	-
	S16	0.050 ± 0.003	0.096 ± 0.014	-	0.116 ± 0.018	0.071 ± 0.005	-
	S17	-	0.091 ± 0.009	-	0.107 ± 0.009	0.074 ± 0.002	-
	S18	-	0.098 ± 0.005	0.014 ± 0.006	0.102 ± 0.007	0.070 ± 0.001	-
	S19	0.112 ± 0.017	0.082 ± 0.001	0.011 ± 0.006	0.092 ± 0.009	0.065 ± 0.003	-
	S20	0.020 ± 0.005	0.085 ± 0.006	0.058 ± 0.010	0.096 ± 0.012	0.063 ± 0.001	-
	S21	0.034 ± 0.003	0.091 ± 0.008	-	0.107 ± 0.020	0.074 ± 0.007	0.041 ± 0.016
	S22	0.295 ± 0.042	0.089 ± 0.013	0.004 ± 0.001	0.103 ± 0.007	0.071 ± 0.001	-
Japan	S23	0.061 ± 0.007	0.078 ± 0.017	-	0.094 ± 0.003	0.074 ± 0.004	-
	S24	0.080 ± 0.005	0.088 ± 0.008	-	0.094 ± 0.001	0.074 ± 0.003	-
	S25	0.006 ± 0.001	0.077 ± 0.001	-	0.100 ± 0.008	0.070 ± 0.002	-
	S26	0.101 ± 0.040	0.082 ± 0.002	-	0.128 ± 0.011	0.072 ± 0.002	-
	S27	0.197 ± 0.032	0.083 ± 0.003	-	0.106 ± 0.012	0.071 ± 0.007	-
	S28	0.014 ± 0.003	0.098 ± 0.005	-	0.096 ± 0.015	0.067 ± 0.009	-
	S29	-	0.122 ± 0.032	0.049 ± 0.011	0.108 ± 0.009	0.076 ± 0.004	-
	S30	0.052 ± 0.004	0.077 ± 0.008	-	0.089 ± 0.003	0.063 ± 0.003	-
	S31	0.058 ± 0.002	0.078 ± 0.009	0.017 ± 0.005	0.101 ± 0.009	0.070 ± 0.006	-
	S32	-	0.085 ± 0.002	-	0.092 ± 0.008	0.071 ± 0.007	-
	S33	0.041 ± 0.004	0.117 ± 0.087	-	0.102 ± 0.008	0.078 ± 0.008	-
	S34	0.044 ± 0.001	0.086 ± 0.004	-	0.107 ± 0.016	0.082 ± 0.002	-
	S35	-	0.096 ± 0.017	0.033 ± 0.009	0.089 ± 0.005	0.066 ± 0.005	-
	S36	0.029 ± 0.003	0.084 ± 0.002	0.006 ± 0.001	0.089 ± 0.005	0.073 ± 0.009	-
	S37	0.040 ± 0.005	0.083 ± 0.009	0.015 ± 0.002	0.095 ± 0.002	0.073 ± 0.012	-
	S38	0.030 ± 0.007	0.083 ± 0.003	-	0.104 ± 0.027	0.077 ± 0.007	-
China	S39	0.017 ± 0.003	0.08 ± 0.001	0.024 ± 0.006	0.099 ± 0.002	0.070 ± 0.002	-
	S40	0.060 ± 0.009	0.089 ± 0.001	0.030 ± 0.007	0.098 ± 0.006	0.069 ± 0.005	-
	S41	0.089 ± 0.006	0.082 ± 0.004	0.030 ± 0.003	0.119 ± 0.012	0.093 ± 0.008	-
	S42	0.026 ± 0.002	0.096 ± 0.009	0.019 ± 0.003	0.109 ± 0.023	0.071 ± 0.004	-
	S43	0.060 ± 0.005	0.331 ± 0.048	0.173 ± 0.024	0.244 ± 0.028	0.318 ± 0.072	-
	S44	0.003 ± 0.001	0.094 ± 0.009	0.005 ± 0.001	0.101 ± 0.007	0.074 ± 0.003	-

Table 4. Concentration ($\mu\text{g/mL}$) of VOCs in black ballpoint pen ink cartridge

Component		Mean ^a ±SD					
		1,1-Dichloro-ethylene	o-Xylene	Benzene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	Toluene
America	S45	0.035 ± 0.004	0.092 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.106 ± 0.004	0.067 ± 0.003	-
	S46	0.099 ± 0.009	0.072 ± 0.003	-	0.115 ± 0.020	0.077 ± 0.004	-
	S47	0.048 ± 0.002	0.087 ± 0.009	-	0.107 ± 0.017	0.064 ± 0.002	-
	S48	0.078 ± 0.011	0.089 ± 0.004	0.009 ± 0.002	0.108 ± 0.008	0.070 ± 0.001	-
	S49	0.159 ± 0.036	0.098 ± 0.004	-	0.106 ± 0.009	0.075 ± 0.002	-
	S50	-	0.073 ± 0.009	-	0.114 ± 0.01	0.072 ± 0.007	-
	S51	-	0.077 ± 0.007	-	0.098 ± 0.006	0.069 ± 0.008	-
	S52	0.163 ± 0.072	0.095 ± 0.002	0.017 ± 0.001	0.126 ± 0.022	0.084 ± 0.009	-
Germany	S53	0.008 ± 0.001	0.079 ± 0.001	-	0.104 ± 0.005	0.091 ± 0.014	-
	S54	0.218 ± 0.055	0.078 ± 0.009	-	0.117 ± 0.009	0.072 ± 0.008	0.129 ± 0.027
	S55	0.053 ± 0.007	0.085 ± 0.007	0.003 ± 0.001	0.103 ± 0.019	0.083 ± 0.003	-
	S56	0.071 ± 0.010	0.093 ± 0.014	0.045 ± 0.004	0.096 ± 0.008	0.068 ± 0.009	-
range		0.003~0.295	0.072~0.331	0.003~0.173	0.089~0.244	0.062~0.318	0.007~0.484

^aMean value from 3 measurements

또한, 1,1-dichloroethylene의 경우 한국산 시료 S22가 0.295 $\mu\text{g/mL}$ 의 함량으로 높은 함량을 보였으며 독일산 S54의 경우 0.218 $\mu\text{g/mL}$, 일본산 S27 0.197 $\mu\text{g/mL}$, 미국산 S52 0.163 $\mu\text{g/mL}$, S49 0.159 $\mu\text{g/mL}$ 으로 다른 시료에 비해 다량 함유됨을 알 수 있었다. 검출된 농도 범위에 있어서는 0.003~0.295 $\mu\text{g/mL}$ 로 시료 간의 농도차이가 100 배가량의 차이를 보여 가장 유의적인 시료간의 차이를 확인할 수 있는 성분임을 알 수 있었으며 한국산 5종, 일본산 4종, 미국산 3종에서는 검출되지 않았다. Toluene은 56종 시료에서 5종이 검출되었으며 그 중에서 한국산이 3종으로 S7 0.484 $\mu\text{g/mL}$, S21 0.041 $\mu\text{g/mL}$, S3 0.007 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도수준과 독일산 S54 0.129 $\mu\text{g/mL}$ 으로 검출되어 함량 특이성을 확인할 수 있었다.

3.3. 통계분석을 이용한 군집 및 개별특성

볼펜 잉크 카트리지 시료의 휘발성성분 분석치를 대입하여 시료간의 유사성과 비유사성을 거리로 표현하여 다량의 시료에서 검출된 성분의 유무나 분석치 간의 상호상관성이 함께 표현되어지는 twoway clustering을 시도하였다.

Fig. 3은 5개 생산국가별 검은색 볼펜잉크 56종의 휘발성성분 검출치를 이용한 군집도이며 시료간의 군집성은 5 group으로 구분되어 한국 11종, 일본 7종, 중국 4종, 미국 6종, 독일 2종을 포함하는 group 1(시료 30종)과 한국 8종, 일본과 미국이 각각 3종씩, 그

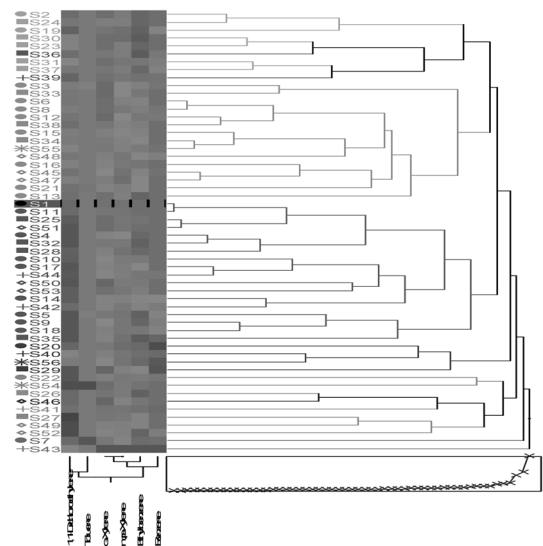


Fig. 3. Dendrogram showing relationship among black ballpoint pen ink cartridge and detected VOCs components using the modified hierarchical cluster method (nearest neighbor, euclidean distance).

리고 독일 1종이 포함되고 중국이 포함되지 않는 group 2(시료 15종), 그리고 일본 6종, 한국 2종, 중국 1종이 포함된 group 3(시료 9종)으로 구분되어지고 개별성이 뛰어난 한국 S7, 중국 S43은 다른 시료와의 비유사도가 큰 시료로 구분되어졌다. 유사성이 가장 큰 시료는 한국산 S1과 S11이며 비유사도가 가장 큰

Table 5. Means comparisons for manufacturer each pair using one way analysis

Component Manufacture	1,1-Dichloroethylene	o-Xylene	Benzene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	Toluene
Korea	A	A	B	B	B	A
Japan	A	A	B	B	B	A
China	A	A	A	A	A	A
America	A	A	B	AB	B	A
Germany	A	A	AB	AB	AB	A

Values with a same superscript letter are not significantly different ($P < 0.05$)

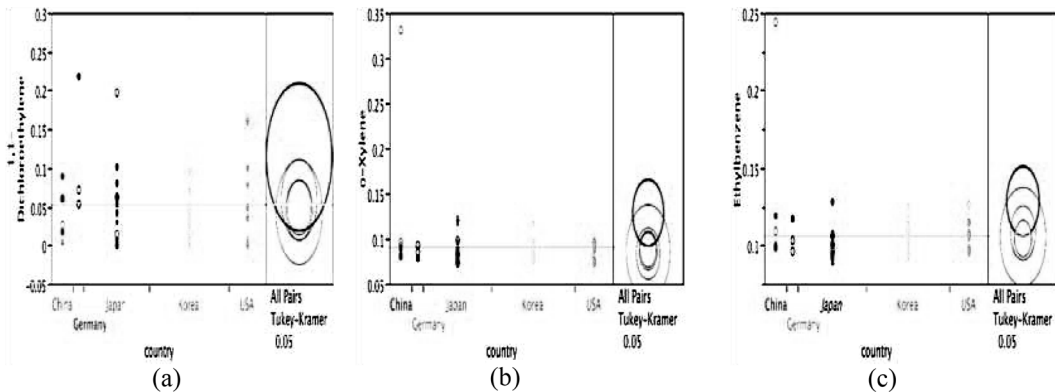


Fig. 4. One way analysis (Tukey-Kramer HSD) on detected VOCs components of black ballpoint pens ink cartridge. (a) 1,1-Dichloromethane, (b) o-Xylene, (c) Ethylbenzene

시료는 한국산 S2와 미국산 S45이었다.

또한 Table 5와 같이 검출된 성분 6종의 평균치로 제조생산국간의 비교에 있어서는 1,1-dichloroethylene, o-xylene, toluene의 경우 생산국간의 유의적인 차이는 없고 benzene, ethylbenzene, m,p-xylene의 경우, 중국 시료는 한국, 일본시료와 비교하여 유의적인 차이를 확인하였으며 미국과 독일시료의 경우 유사함을 확인할 수 있었다. benzene의 경우에만 미국시료가 한국과 일본의 군집에 포함됨을 알 수 있었다.

검출된 성분간의 비교에 있어서는 o-xylene과 m,p-xylene이 가장 유사도가 높아서 시료간의 함량차이로는 식별이 어려우며 ethylbenzene, benzene이 유사도가 낮아 식별할 수 있는 성분이었으며 1,1-dichloroethylene과 toluene은 다른 성분에 비해 개별성이 뛰어나 단독 그룹성을 보유하게 하는 성분임을 알 수 있어서 잉크 카트리지에서 검출된 6종의 휘발성성분 중 시료간의 개별성을 특징지을 수 있는 식별물질을 확인하기 위해서는 Fig. 4와 같이 시료 개별간의 검출량의 차이가 큰 1,1-dichloroethylene을 이용하여 개별성을 파악할 수 있음을 확인하였다(Fig. 4).

4. 결 론

볼펜 잉크의 개체식별을 목적으로 5개 국가에서 생산된 흑색볼펜 56종을 시료로 HS-SPME를 이용하여 휘발성성분 자료를 확보, 잉크시료의 개별 특이성을 확인하여 식별자료로 활용하고자 하였다.

1. 검출된 휘발성성분으로는 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene, benzene, 1,1-dichloroethylene, toluene의 6종이었으며 그중 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene은 56종 모든 시료에서 검출되고 benzene, 1,1-dichloroethylene, toluene은 검출되지 않는 시료도 있음을 알 수 있었다. Benzene의 경우 26종이 검출되지 않았으며 특히 일본산 Pentel사 (S23, S24, S25, S26)와 Zebra사(S27, S28), 미국산의 경우 Bic사의 5개 시료 (S46, S47, S49, S50, S51) 모두 검출되지 않아 제조사에 따른 검출 특성을 확인할 수 있었다. 1,1-dichloroethylene의 경우 56종 시료 중 10종, 즉 한국산 5종 (S4, S5, S9, S17, S18), 일본산 3종(S29, S32, S35), 미국산 2종(S50, S51) 시료가 검출되지 않은 반면 중국산과 독일산의 시료에서는 모두 검출되는 특성을

확인하였다. Toluene의 경우 56종 시료 중 5종에서만 검출되어, 한국산 시료 S3, S5, S7, S21과 독일산 S54 시료에서만 검출되었으며 나머지 51종에서는 검출되지 않았다. Benzene, 1,1-dichloroethylene, toluene 모두 검출되지 않는 시료로는 한국산 S4, S17과 일본산 S32, 미국산 S50, S51의 5종이며 benzene, toluene의 2가지의 휘발성 성분이 검출되지 않는 시료는 총 26종으로 확인되어 1,1-dichloroethylene, benzene, toluene의 검출특성이 식별자료로 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

2. 시료 중 검출된 휘발성성분의 함량에 있어서는 모든 시료에서 검출되는 ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylene의 경우 0.08~0.12 µg/mL의 농도범위로 검출되어 시료간 함량의 유의적인 차이는 확인할 수 없었으나 중국산 시료 S43의 경우에만 다른 시료에 비해 2~4배의 높은 함량을 보유함을 알 수 있었다. 검출된 성분중 1,1-dichloroethylene은 0.003~0.295 µg/mL의 농도범위로 검출되고 한국산 시료 S22 0.295 µg/mL, 독일산 S54 0.218 µg/mL, 일본산 S27 0.197 µg/mL, 미국산 S52 0.163 µg/mL, S49 0.159 µg/mL은 다량함유된 것으로 확인되는 반면, S44는 0.003 µg/mL으로 낮은 수준으로 함유된 시료도 있어서 시료간의 검출특성으로 개체식별 가능성이 큰 성분임을 알 수 있었다.

3. 시료간의 군집성에 있어서는 5 group으로 구분되어 한국 11종, 일본 7종, 중국 4종, 미국 6종, 독일 2종을 포함하는 group 1(30종)과 한국 8종, 일본 3종, 미국 3종, 독일 1종이 포함되고 중국이 포함되지 않는 group 2(15종), 그리고 일본 6종, 한국 2종, 중국 1종이 포함된 group 3(시료 9종)으로 구분되어지고 개별성이 뛰어난 한국 S7, 중국 S43은 다른 시료와의 비유사도가 가장 커서 독립적인 그룹으로 구분되어졌다.

참고문헌

1. G. M. LaPorte, M. D. Arredondo, T. S. McConnell, J. C. Stephens, A. A. Cantud. and K. Shaffer, *J. Forensic Sci.*, **51**, 689-692(2006).
2. I. Geiman, M. Leona and J. R. Lombardi, *J. Forensic Sci.*, **54**, 947-952(2009).
3. S. D. Maind, N. Chattopadhyay, C. Gandhi, S.C. Kumar and M. Sudersanan, *Sci. Justice.*, **48**, 61-66(2008).
4. C. D. Adam, *Forensic Sci. Int.*, **182**, 27-34(2008).
5. J. A. Zlotnick and F. P. Smith, *Forensic Sci. Int.*, **92**, 269-280(1998).
6. D. Djozan, T. Baheri, G. Karimian and M. Shahidi, *Forensic Sci. Int.*, **179**, 199-205(2008).
7. D. L. Hammond, *J. Forensic Sci.*, **52**, 967-973(2007).
8. J. H. Bügler, H. Buchner and A. Dallmayer, *J. Forensic Sci.*, **53**, 982-988(2008).
9. W. Ce'line, M. Raymond, M. Williams and S. Bernhard, *J. Forensic Sci.*, **52** (2007).
10. C. Nicholas, A. Nikolaos and P. Nicholaos, *Forensic Sci. Int.*, **138**, 75-84(2003).
11. A. M. Fatma, I. E. Samya, L. Sherbin and A. Mohamed, *J. Forensic Sci.*, **4**, 1-13(2005).
12. N. Cedric and M. Pierre, *Forensic Sci. Int.*, **185**, 38-50(2009).
13. P. J. Zieba and M. Kunicki, *Forensic Sci. Int.*, **158**, 164-172(2006).
14. S. Locicero, L. Dujourdy, W. Mazzella, P. Margot and E. Lock, *Sci. Justice.*, **44**, 165-171(2004).
15. D. M. Grim, J. Siegel and J. Allison, *J. Forensic Sci.*, **47**, 1265-1273(2002).
16. R. M. Seifar, J. M. Verheul, F. Ariese, U. A. Brinkman and C. Gooijer, *Analyst.*, **126**, 1418-1422(2001).
17. Z. G. Wang, S. Q. Sun, Q. Zhou and C. H. Wang, *Sci. Justice.*, **40**, 261-271(2000).
18. L. K. Ng, P. Lafontaine and L. Brazeau, *J. Forensic Sci.*, **47**, 1238-1247(2002).