

# GC/MS를 이용한 화재현장증거물의 분석

한동훈

중앙소방학교

## Fire Debris Analysis by GC/MS

Han, Dong-Hun

National Fire Service Academy

### 요 약

화재현장에서는 화재의 원인으로 간주되는 여러 가지 증거물이 발생한다. 이러한 증거물을 분석하기 위한 수단으로 GC/MS의 역할은 아주 크며, 이를 이용한 증거물의 분석에 관한 표준으로 ASTM 1618-10과 전처리법을 소개한다. 또한 전처리법에 따른 여러 가지 종류의 유류의 특성을 알아보고 유류 성분을 포함한 화재증거물의 실제 사례를 들어 보겠다. 아울러 화재현장에서의 가연물로 추정되는 물질에 대하여 열분해를 통한 GC/MS 분석 사례도 제시하여 본다.

### 1. 서 론

본 연구의 주제는 다양한 화재 원인 중에 하나인 유류(발화성 액체)와 연관된 감정 활동에 관한 것이다. 유류가 포함된 화재증거물은 적절한 전처리 방법을 선택하여야지만 정확한 분석이 가능하다. 먼저 화재증거물에서 냄새로 이미 발화성 물질이 다량 포함되었다고 생각되면 용매를 사용하여 바로 추출한 후, 농축의 과정없이 바로 GC/MS 장비로 주입하여 분석이 가능하다. 만약 이 경우에 GC/MS에 충분한 물질 확인 패턴 및 피크(peak)가 나타나지 않으면 질소 및 아르곤 가스를 이용하여 증발을 통한 농축의 과정을 거친 후에 다시 GC/MS로 주입하여 발화성 물질을 확인한다.

화재증거물 속에 발화성 물질이 미량 존재한다면 다른 전처리 방법을 시도하여야 한다. 상용적으로 판매되고 있는 흡착제의 역할을 하는 Activated Charcoal을 사용하는 것이다. Activated Charcoal의 경우 가루로 된 형태 또는 스트립 형태가 있다. 가루의 경우 작은 백에 넣어 실을 달아 사용할 수 있고, 스트립의 형태는 옷핀을 사용하여 화재증거물이 있는 통에 넣어 사용한다. 그리고 충분한 휘발성 증기가 캔 내부에 존재한다면 바로 캔 위의 구멍으로 가스타이트 실린지를 넣어 증기를 취하여 분석 장비로 바로 분석할 수 있다.

또한 화재증거물에 온도를 가하면서 진공을 걸어 휘발성을 증가시키거나 양압을 가하여 발화성 액체 잔유물을 흡착제가 있는 튜브로 흡착(농축)시키는 방법은 양압법 또는 음압법이 있는데 실제로 ASTM 규격에는 activated charcoal을 튜브에 넣는 법을 주로 다루고 있으나 activated charcoal 대신에 상용적인 Tenax 튜브도 사용이 가능하다.<sup>1</sup> 또한 SPME법을 통해 화재증거물을 전처리하여 GC/MS로 주입할 수 있는데 이 경우도 SPME만을 위한 주입장치가 필요하다. 이와같이 다양한 전처리 법이 있으나 적절한 것을 선택하여 유류 잔존물을 분석하는 것이 중요하다. 이러한 모든 일련의 과정을 ASTM E1618-10에 나와 있으며 이 규격을 참고하여 실험을 수행하였다.<sup>2</sup>

## 2. 연구방법

### 2.1 장비 및 재료

#### 2.1.1 전처리 장비

전처리 장비의 경우 ASTM E 1413-07<sup>3</sup>에 따라 제작의뢰하였다.(KnR사) Tenax TA의 전처리 과정은 ASTM E 1413에 근거한 양압법을 사용하였다. 양압법은 시료 용기의 온도는 40 °C~150 °C로 설정할 수 있고, 아르곤 또는 질소를 시료 용기로 주입하여 Tenax TA 튜브로 나오는 기체의 양이 분당 200~1500 cc/min로 조절이 가능하다. 본 연구에서는 주로 시료용기의 온도를 90 °C로 하고 기체의 양은 500 cc/min으로 하여 30분 이상 Tenax 튜브에 발화성 액체 잔여물이 농축될 수 있도록 하였다. 본래 Tenax 튜브의 경우 재사용이 가능하나 이미 흡착된 물질의 탈착이 쉽지 않아 연습용을 제외하고는 Tenax 튜브는 1회 사용하였다.

#### 2.1.2 GC/MS 장비

GC/MS와 자동열탈착장비는 Perkin Elmer사의 Clarus 600, Turbomatrix 350 ATD 모델을 사용하여 분석하였다. GC 컬럼의 경우 polymethylsiloxane으로 된 COL ELITE 30 m(총 길이), 두께 0.25 µm, 0.25 mm(내직경)를 사용하였다.

오븐의 온도는 주로 50 °C에서 시작하여 280 °C 또는 300 °C까지 점차적으로 상승시켰고 split ratio의 경우 농도에 20~2 : 1로 하였다. 캐리어 가스로는 99.999%의 헬륨을 사용하였고 자동열탈착장비 등에 사용된 질소 가스도 99.999%의 순도를 가지는 것을 사용하였다.

모든 실험은 ASTM E 1618-10에 근거하여 실험을 수행하였다.

#### 2.1.3 시약 및 재료

추출을 위한 용매의 경우 HPLC, GC용 펜탄을 사용하였으며 실험 전에 용매의 상태를 확인하기 위해 GC/MS스펙트럼을 확인하였다. 휘발유, 등유, 경유 등의 석유제품은 무작위로 국내 4개 석유사 제품을 사용하여 분석하였다. 화재증거물에 잔존하는 발화성 액체 잔여물을 추출하기 위해 사용된 Activated Charcoal 스트립(ACS)은 미국의 Albrayco Technologies의 ACS를 사용하였다. 화재증거물을 캔에 두고 ACS를 사용하여 추출하였는데 이 때 500 mL, 1L 부피의 금속캔이 주로 사용되었다.

대부분의 화재증거물은 전처리 전에 가스검지관을 통해 가스검지관의 색변화를 확인하였는데 손펌프 및 검지관은 일본의 Kitagawa사의 제품을 사용하였다.

## 2.2 시험 절차

화재실험을 통한 화재증거물에서 잔존 유류를 추출할 때에는 전처리 장비를 통해 Tenax TA 튜브에 흡착시킨 후 ATD에서 바로 탈착시켜 GC쪽으로 주입하여 분석 패턴을 얻었다. Tenax 튜브의 흡착온도는 기본적으로 90 °C로 30분 이상으로 하였다.

또한 ACS를 사용할 경우 금속캔에 화재증거물을 두고, ACS를 실에 달아 캔 내부에 두고 밀폐한 후 80 °C에서 16시간 동안 저장 한 후에, 1.5 mL의 펜탄을 사용하여 추출하여 바이알로 옮겨 오토샘플러를 통해 주입하였다.

용매 추출의 경우 샘플 부피 2배 정도의 용매를 붓고 5분 정도 담그어 둔 후 1 mL를 취하여 오토샘플러를 이용해 주입하였고 시료 속의 발화성 액체 잔여물의 농도가 낮을 경우 열 없이 질소 가스를 사용하여 증발 시켜 농축한 후 오토샘플러를 이용해 주입하였다. 기초자료를 얻기 위한 시료의 경우 대부분 물혀서 사용하여 바로 주입하였다. 오토샘플러를 이용한 경우 모두 시료의 주입량은 1 µL로 하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

휘발유, 등유, 경유는 석유 종류의 산물로서 증류탑에서 휘발유, 등유, 경유의 순으로 나온다. 이러한 물질들은 시중에서 쉽게 구매할 수 있어 화재원인물로 쓰일 가능성이 크

다. 휘발유의 경우 대략 30 °C ~120 °C의 끓는점을 가지는 물질로써 분자당 탄소의 개수가 4개~12개 정도되는 탄화수소의 혼합물이다. 시중 유통되는 4개 정유사의 휘발유를 구매하여 토탈이온크로마토그램을 얻었다(figure 1). 분석 시료는 휘발유 20 μL를 1 mL의 펜탄에 넣고 혼합한 후 오토샘플러를 통해 1 μL를 GC/MS로 주입하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 휘발유에서 나오는 확인된 특성 물질을 그림 속의 1~7번으로 표시하였다. 1 번은 Toluene, 2번은 Ethylbenzene, 3번은 m&p-xylenes, 4번은 o-xylene, 5번은 1,3,5-trimethylbenzene, 6번은 2-ethyltoluene, 7번은 1,2,4-trimethylbenzene이다. 4개사의 휘발유 제품은 구성 물질이 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 등유와 경유도 마찬가지로 토탈이온크로마토그램상의 패턴이 크게 다르지 않았다.

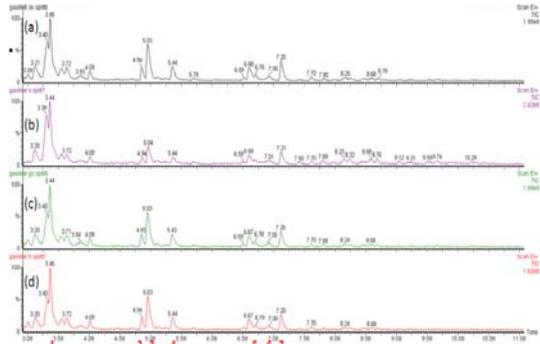


Figure 1. Total ion chromatograms of (a) gasoline A, (b) gasoline B, (c) gasoline C, (d) gasoline D

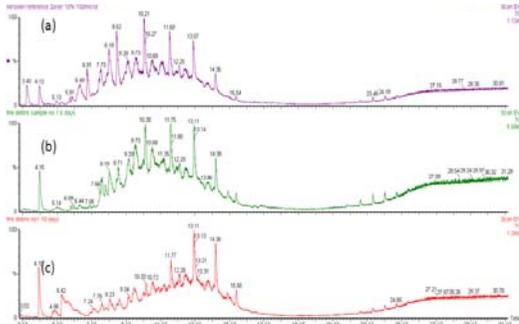


Figure 2. Total ion chromatograms obtained from (a) a kerosene adsorbed Tenax tube, (b) Tenax tube adsorbed at 6 day elapsed-kerosene fired polymer mat, (c) Tenax tube adsorbed at 10 day elapsed-kerosene fired polymer mat.

Figure 2는 화재증거물의 시간(등유포함 증거물)에 따른 특성을 보여 준다. Figure 2(a)는 등유의 토탈이온크로마토그램이며, Figure 2(b)는 화재증거물을 PE백에 6일 동안 상온에 둔 후, Figure 2(c)는 PE백에 10일 동안 상온에 둔 후, 대략 20 cm × 5 cm 크기의 화재증거물을 가위로 잘라 알루미늄 호일로 싸 후 병에 넣은 후 90 °C의 온도에서 질소 가스를 500 cc/min으로 가하면서 30 분간 Tenax 튜브로 흡착시켰다. Figure 2(a)에서 Figure 2(c)로 가면서 분자량이 낮아 GC 컬럼을 통해 먼저 나와 검출되는 물질들이 조금씩 사라졌음을 알 수 있다. C12부터 C15까지 검출되어 발화성 액체 잔여물은 등유의 것임을 추측할 수 있다.

Figure 3의 경우, 1달이 경과한 경유화재증거물 시료를 용매 추출(figure 3(a))과 활성탄 스트립(ACS)을 사용하여 유류 잔존물을 추출하여 얻은 그림이며(figure 3(c)), figure 3(b)는 비교를 위한 참고 등유의 토탈이온크로마토그램이다. Figure 3(a)는 tridecane(C13)에서 hexadecane(C16)까지의 노말알칸 피크가 관찰되나 C16이후의 다량의 미지의 물질이 검출되는 것으로 보아 장판 연소물 또는 장판의 성분 중 펜탄에 잘 녹는 물질이 펜탄에 녹아 다량 검출됨을 알 수 있다. Figure 3(c)는 ACS를 사용한 경우인데, 이 경우는 dodecane(C12)에서 hexadecane(C16)까지의 노말알칸 피크가 관찰되나 C16이후의 다량의 미지의 물질이 Figure 10(a)처럼 관찰되지 않는다. 따라서 활성탄 스트립을 이용하는 방법은 직접 용매로 추출한 경우에 비해 휘발되지 않으나 용매에 녹는 물질의 방해를 받지 않는 장점이 있음을 알 수 있다.

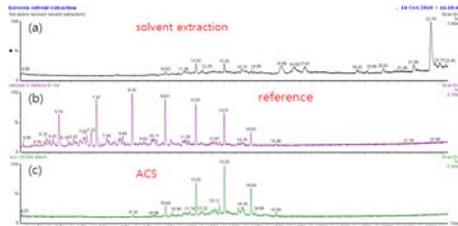


Figure 3. Total ion chromatograms of (a) solvent extracted from a kerosene fired mat, (b) reference kerosene, (c) ACS extracted from a kerosene fired mat.

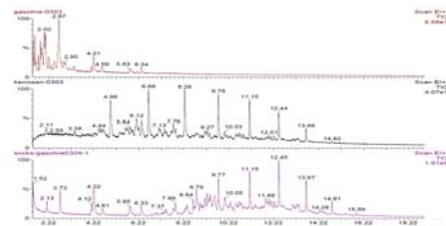


Figure 4. Total ion chromatograms obtained from (a) gasoline, (b) kerosene, (c) gasoline-poured sock(35°C, 3h)

Figure 4(a)는 휘발유의, 3(b)는 등유의, 3(c)는 휘발유를 20mL 붓고 35°C의 오븐에서 3시간동안 둔 후 ACS로 추출하여 얻은 토털이온크로마토그램이다. Figure 3(c)의 경우 휘발유의 특성 피크가 나오기도 하지만 등유 쪽에 해당하는 노말 알칸들이 나오고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 시료를 감정하게 된다면 비록 원인 물질이 휘발유였지만 등유처럼 보일 수도 있으니 감정시 주의하여야 한다. 또한 화재현장의 가연물의 열분해로 인한 산물을 GC/MS로 분석해 보았다(그림 생략).

### 3. 결 론

본 연구에서는 화재증거물에서 휘발유, 등유, 경유 등의 기초데이터를 수집하였다. 4개의 정유사의 제품을 무작위로 구매하여 실험한 결과 휘발유, 등유, 경유 모두 패턴이 유사함을 알 수 있었다. 따라서 실제 화재에 이러한 물질들이 방화의 목적으로 사용되어 증거물로 수집이 되었을 때 특정 회사의 제품이라고 판단하기에는 아주 무리가 있다.

등유 화재 분석 실험의 경우 Tenax 튜브를 이용하여 화재증거물 속의 등유를 잘 검출할 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 Tenax 튜브는 구매할 경우 가격이 비싸고, 특별한 전처리 장비, 탈착장비가 필요로 하는 단점이 있다. ACS도 Tenax 튜브 못지 않게 화재증거물 속의 잔존 유류를 추출하는데 성능이 우수하다. ACS는 비교적 가격이 저렴하고 전처리 과정에서 온도를 가하는 것 외에 특별한 전처리과정을 요하지 않는다. 다만 다른 발화성 물질이 흡착되지 않도록 평소 ACS의 관리가 중요할 것으로 판단된다.

휘발유의 경우 온도를 가하고 시간이 지나면 휘발유의 패턴에서 분자량이 큰 물질들의 패턴이 나타나기 시작하여 감정시 주의하여야 한다. 본 연구에서 보았듯이 실제 화재증거물도 화재 진행시간, 수집시간, 수집위치, 사용된 유류량, 전처리법 등 많은 조건에 따라 증거물 속의 유류잔존물 확인 유무를 결정짓게 될 것이다. 많은 기초데이터를 확보하고 연구의 시행착오 등을 거쳐야만 화재증거물로부터 유류잔존물을 추출하는 신뢰성을 확보할 수 있을 것이다. 또한 열분해 산물 분석을 하는 것과 같이 GC/MS는 화재관련하여 많은 분야에 쓰일 수 있다.

### 참고문헌

1. ASTM E 1412-07 : Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Activated Charcoal.
2. ASTM E 1618-10 : Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass spectrometry.
3. ASTM E 1413-07 : Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Dynamic Headspace Concentration.