

사망사고 관련된 유해화학 물질 남용자들의 혈액 중 톨루엔과 부탄의 분석

김남이 · 양영근 · 정희선 · 박성우

국립 과학 수사 연구소, 법과학부

(1999. 7. 23 접수)

Analysis of Blood Toluene and Butane in Death Cases of Inhalant Abusers

Nam-Yee Kim, Young-Geun Yang, Hee-Sun Chung and Sung-Woo Park

National Institute of Scientific Investigation, Forensic Science Division, 158-097, Seoul

(Received July 23, 1999)

요 약: 혈액 중에서 톨루엔을 HS-SPME 법을 이용하여 GC/MSD로 분석하였으며, 부탄가스류의 분석은 HS 법을 이용하여 GC/FID로 분석하였다. 우리 나라의 경우 지난 3년 동안 청소년들이 본드류나 부탄가스류 등을 흡입한 상태에서 사망한 경우가 총 75건이 발생하였다. 본드류를 흡입하다가 사망한 사람은 27명이었으며, 그 중에서 9명은 톨루엔 중독상태에서 자제력의 상실 등으로 인하여 고층에서 떨어지는 추락사를 하였으며, 이때의 혈중 농도 분포는 1.3~21.6 $\mu\text{g/mL}$ 으로 상당히 높은 농도였다. 또한 부탄가스를 흡입하다가 질식사망 또는 흡입 사망한 사람은 54명이었으며, 이 중에는 본드류와 부탄가스를 동시에 흡입하다가 사망한 6명도 포함되었다.

Abstract: The blood toluene concentration was determined by using the GC/MSD with HS-SPME technique in postmortem blood, quantitatively. Butane gases was analyzed by using the GC/FID with HS technique in postmortem blood, qualitatively. Seventy five cases of death associated with inhalation of glue or butane gases happened in Korea for the last 3 years (1996-1998). In 27 cases of death due to glue sniffing, nine persons died as a result of a fall while intoxication and their blood toluene concentration was fairly high in the range of 1.3 ~ 21.6 $\mu\text{g/mL}$. In case of death due to butane sniffing, fifty four persons died of acute butane gases inhalation or suffocation, and 6 persons died of butane gases as well as glue inhalation.

Key words: inhalants, toluene, butane, HS-SPME

1. 서 론

청소년들의 유해 화학 물질(흡입제류)의 사용은 1960년대 초를 전후해서 시작되었으나 지금은 선진국과 개발도상국 등 모든 나라에서 심각한 청소년 문제로 대두되고 있다. 흡입제 제품의 성분은 매우 다양하며 잘 표기되어 있지 않으나 대체로 톨루엔이 그 중 널리 알려져 있다.^{1,2} 선진국의 경우는 흡입제의 종류가 매우 다양하지만 우리 나라의 경우는 그렇지 않으며, 흡입제로 가장 많이 남용되고 있는 것이 클로로플렌 접착제류(본드류)와 부탄가스류이다. 이들은 법적으로 판매가 허용되고, 값이 싸고, 구입이 매우 용이하며, 그 효과가

빠르고 강해서 중독증상이 흡입 5분 이내에 나타나고, 수 십 분간 지속되며, 수 시간 내에 소실되기 때문에 흡입여부의 적발이 어려워져 청소년층과 가난한 사람들에게서 주로 많이 남용되어진다. 본드류에는 각 종 접착제류, 신나, 니스, 락카 등이 주류를 이루며, 부탄가스류에는 휴대용 연료용 부탄가스와 라이터용 가스가 대표적이다.³

유기용매를 흡입하면 그 효과는 매우 신속하여, 흡입량에 따라 다소의 차이는 있으나, 작용시간은 15~45분 정도이며 이후 졸림(drowsiness)과 혼미(stupor)가 1~2시간 지속된다. 이런 휘발성 용매의 임상적 증상은 흡입량에 따라 취기상태(intoxication spectrum)를 나타내

는데, 흥분감(feeling of excitation)에서 시작하여 자제력 상실(loss of inhibitory control) 등을 거쳐 억제감(depressant feeling)에 도달하게 된다. 특히 남용자들은 초기 단계에서 나타나는 행복감(euphoria)과 그 이후에 나타나는 기면상태(drowsiness), 몽롱상태(dream-like state)를 즐기게 된다. 더욱 진행되면 판단력 장애와 자제력 상실 단계에 이르게 되어 충동적이고 파괴적인 행동을 일으켜 폭력, 폭행, 자살, 살해와 같은 범죄를 저지를 잠재성이 충분히 있게 된다. 또한 때로는 무한한 힘을 갖고 있는것 같은 기분이 되어 높은 곳에서 뛰어 내리거나 날으려고 하며, 달리는 차에 달려드는 이상한 충동에 사로잡히게 되어 사망의 원인이 되고있다.^{1,2}

취발성 용매의 급성 독성은 일시적이며, 급성 기질적 뇌중후군(acute organic brain syndrome)인 현기, 기억 상실, 집중력 상실, 혼돈, 혼란, 괴이한 걸음걸이, 운동 실조, 무기력 등이 나타나며, 흡입시 폐나 신경계에 있는 산소가 흡입 용매의 증기(inhalanted fumes)로 대체 됨으로 인해 저산소증(hypoxia)상태에서 발생하는 급작 흡입 사망(sudden sniffing death, SSD)과 심장에 부정맥 등이 발생하여 사망하는 경우가 있다. 만성 중독으로는 신장 장애, 간장 장애, 폐 장애, 재생 불량성 빈혈 등의 조절 장애 및 뇌손상을 유발한다고 보고되어 있다.^{4,6} 생체시료 중에서 톨루엔과 부탄가스의 분석은 가스크로마토그래프(GC) 또는 질량분석기(GC/MS) 등을 이용한 분석 방법이 소개되어있다.^{7,11} 본 연구에서는 흡입제를 흡입하다가 사망한 청소년들의 시인을 분류하여 혈액 중에서의 용매류와 가스류를 solid phase microextraction법(HS-SPME)과 headspace법(HS)으로 GC/MSD와 GC/FID를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 시약

표준 물질로 사용한 톨루엔은 메탄올에 5,000 µg/mL의 농도로 제조된 것을 Sigma사에서 구입하였고, 내부 표준물질인 1,4-dioxane과 sodium azide는 Aldrich사에서 구입하였다. 그리고 SPME fiber는 fused silica fiber에 polydimethylsiloxane이 100 m의 두께로 coating된 것을 Supelco사에서 구입하여 사용하였다. 표준 검정곡선을 얻기 위한 신선한 혈액은 적십자 혈액원에서 구입하여 휘발성 유기 용매류가 함유되어 있지 않음을 실험을 통해 확인한 다음 사용하였다.

2.2. 기기

본 실험에 사용한 분석 장치로 GC는 FID가 부착된 Hewlett Packard사의 5890 series II를 사용하였다. 또한 GC/MSD는 Hewlett Packard사의 6890 gas chromatograph에 direct interface로 연결된 5972 mass selective detector를 이용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 표준용액 제조

톨루엔 표준용액(5,000 µg/mL in methanol)을 신선한 혈액으로 희석하여 50 µg/mL의 stock solution을 만든 후 다시 이를 신선한 혈액으로 희석하여, 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 10.0 µg/mL의 표준용액을 제조하였다.

2.3.2. 생체 시료중 톨루엔의 분석(HS-SPME 법)^{12,13}

2.0 mL의 0.1% sodium azide solution이 들어있는 용량 12 mL의 head space용 바이알에 혈액 1.0 mL와 내부표준 물질인 0.1% dioxane 100 µL를 가하여 고무 마개로 닫은 후 알루미늄 캡으로 밀폐시킨다. 이 바이알을 60°C 수욕조에서 20분간 진탕 가온하는 방법으로 액체상과 기체상의 기화 평형이 이루어지도록 한다. 그 다음 SPME fiber를 바이알의 액체상의 윗 부분에서 약 0.5 cm까지 내리오게 꽂은 후 바이알을 60°C의 초음파진동기에 넣고 1분간 초음파 진동을 통하여 기체상의 유기 용매들을 fiber에 흡착시킨다. 그 후 fiber를 바이알에서 빼어내고 250°C의 GC/MSD 시료 주입구에 1분간 꽂아 열에 의한 탈착 방법으로 시료를 GC로 주입시켜 Table 1에 보인 조건으로 분석하였다.

2.3.3. 표준 용액 검량선

Table 1. GC/MSD analytical condition of toluene

parameter	condition
column	HP-5MS (low bleed 5% diphenyl 95% dimethyl-siloxane copolymer) 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm
oven temp.	60°C(3 min) → 10°C/min → 180°C(5 min)
injector temp.	250°C
interface temp.	270°C
ionization energy (EI mode)	70 ev
injection mode	splitless
carrer gas flow	1.0 mL/min, He gas
mass range	m/z 25 ~ 300 amu.

Table 2. GC analytical condition of butane gases

parameter	condition
column	Porapak Q 1.5 m × 1/8" stainless steel
oven temp.	120°C(3min) → 10°C/min → 180°C(10 min)
injector temp.	220°C
detector temp.	240°C
carrier gas flow	18 mL/min, He gas
detector	FID

각 농도별 표준 용액인 혈액 1.0 mL를 2.3.2의 방법에 준하여 GC/MSD로 분석하여 표준용액 검량선을 구하였다.

2.3.4. 혈액 중 부탄 가스류의 분석

혈액 5.0 mL를 2.0 mL의 0.1% sodium azide solution이 들어있는 용량 12 mL의 head space용 바이알에 넣고 고무 마개를 막고, 알루미늄 캡으로 밀폐시킨 후 60°C의 수욕조에서 20분간 진탕 가온하여 액체상과 기체상의 기화 평형을 이루도록 한 다음 그 기체상 400 µL를 gas tight syringe를 이용하여 GC/FID에 주입하여 분석을 하였으며, 그때의 gas chromatography의 조건은 Table 2와 같다.

2.3.5. 분석 시료

본드류, 니스, 신나 및 부탄가스류 등을 흡입하다가 사망경우와 LPG가스 사고로 사망한 84건의 사체로부터 혈액을 채취하여 2.3.2 및 2.3.4의 방법으로 혈액 중에서 톨루엔과 부탄가스류들을 분석하였다. 실제 분석시료인 혈액은 항응고제가 함유된 플라스틱 보관 용기에 95%까지 채워서 실험 전까지 냉장 보관하였으며, 혈액 채취 후 가능한 빠른 시간 내에 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 톨루엔과 부탄의 분석

혈액 중 톨루엔은 2.3.2항의 방법인 HS-SPME의 방법을 이용하여 GC/MSD를 이용하여 분석한 결과 Fig. 1에서 보듯이 톨루엔의 머무름 시간은 2.80분이고, dioxane의 머무름 시간은 2.22분이었다. 정량 분석을 위하여 선택이온검출법 (SIM, selective ion monitoring method)을 이용하였으며, 이때 톨루엔의 target ion은 m/z = 91과 65, 내부표준물질인 dioxane은 m/z = 88과 58로 하여 분석하였다.

혈액 중 부탄가스류는 2.3.4항에 나타난 바와 같이

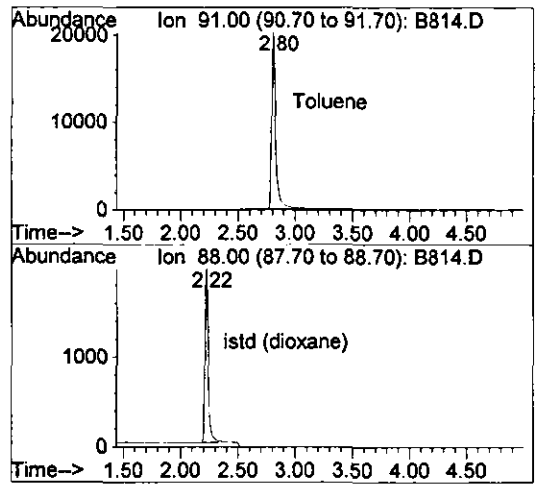


Fig. 1. Total ion chromatogram of toluene in postmortem blood. (with SIM mode)

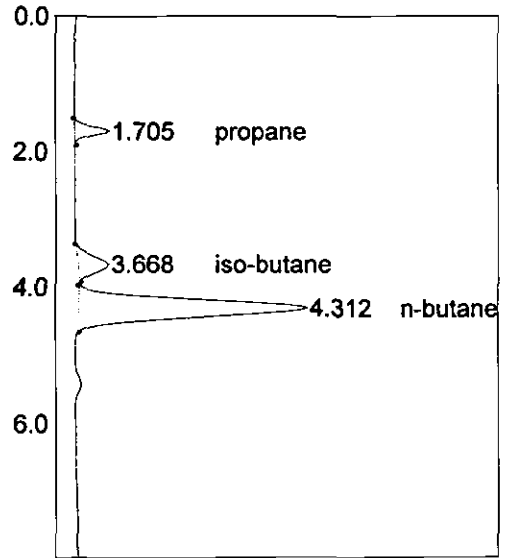


Fig. 2. Gas chromatographic separation of propane, iso-butane, and n-butane in postmortem blood.

GC/FID로 정성분석을 하였다. 그 결과 각 성분의 머무름 시간이 Fig. 2에서 보듯이 프로판은 1.71분, 이소부탄은 3.67분, 노르말부탄은 4.31분으로 각각 나타났다.

3.2. 톨루엔의 검량선 및 검출한계

혈액 0.01~10.0 µg/mL 농도 범위에서 톨루엔의 검량선 작성 결과(Fig. 3) 그 직선 상관 관계식이 Y=4.276X + 0.076이고, 상관 계수 (r²)는 0.996으로 매우

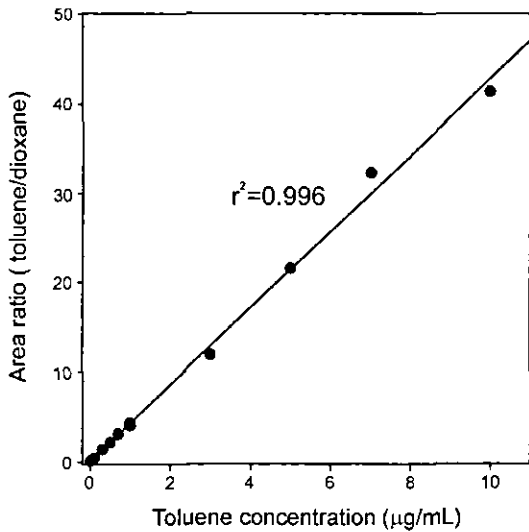


Fig. 3. The calibration curve of toluene in blood.

좋은 직선성을 보였다. 또한 혈액에서 톨루엔의 검출한계는 1.0 ng/mL로 SIM mode에 의한 톨루엔의 분석이 매우 좋은 감도를 나타냄을 알 수 있었다.

3.3. 실제 시료의 분석 및 사망 유형

본드류를 흡입하다 사망한 27명의 혈액에서의 톨루엔 농도는 Table 3에 나타난 바와 같이 추락 사망한 경우와 흡입 사망한 경우가 각각 9건으로 33%씩을 차지하였으며 이때 흡입사의 특징으로 본드류만 흡입하는 것이 아니라, 부탄가스류도 동시에 흡입하는 경향이 있었다(6건). 또한 자살이나 폭행 등의 과격한 행동에 의한 사망이 9건(33%)을 차지하고 있다. 이 중에는 격렬한 싸움도중 옆에 있는 휘발유를 뿌려 화재에 의한 사고도 2건이나 포함되어 있다. 그리고 이들의 연령층은 13~25세 정도로 청소년층이 주를 이루고 있었다. 추락사의

Table 3. The blood toluene concentration and the death pattern in glue sniffers (during 1996 ~1998) (unit : µg/mL)

No.	sex	age	concentration	history of cases
1	M	16	1.4	leapt down from top of the APT
2	M	17	4.3	death due to a fire with gasoline during fighting
3	M	16	4.9	death due to a fire with gasoline during fighting
4	M	16	12.1	leapt down from top of the APT
5	M	16	21.6	leapt down from third floor
6	M	15	22.6	sudden death due to glue inhalation
7	M	15	14.7	leapt down from 10 m high
8	M	25	1.3	leapt down from top of the APT
9	M	25	5.0	death due to be pierced with a certain sharp weapon
10	M	16	0.3	sudden death due to glue inhalation
11	M	23	4.8	death due to a fire when he made a fire in a oil stove
12	M	19	2.9 ^{★1}	killed during a brawl
13	M	22	7.0	suicidal hanging after inhalation
14	M	16	7.0 ^{★1}	sudden death due to glue inhalation
15	M	17	0.5 ^{★1}	sudden death due to glue inhalation
16	M	44	1.6 ^{★2}	sudden death due to glue inhalation
17	M	22	6.8	death due to be stabbed during fighting
18	M	16	15.9	leapt down from top of the APT
19	M	19	0.2	death due to drown
20	M	16	0.5	sudden death due to glue inhalation
21	F	13	3.4	leapt down from top of the APT
22	F	13	14.8	leapt down from top of the APT
23	F	15	9.2	leapt down from top of the APT
24	M	19	1.6 ^{★1}	sudden death due to glue inhalation
25	M	21	0.5 ^{★1}	sudden death due to glue inhalation
26	F	14	2.0 ^{★1}	sudden death due to glue inhalation
27	F	15	0.7	suicidal hanging after inhalation

★ 1 : combine with butane gases inhalation.

★ 2 : combine with dose of ephedrine.

Table 4. The death pattern of butane gases sniffers

(unit : person)

year	death	sudden death due to butane inhalation	suicidal hanging after butane inhalation	accident of LPG(explosion & fire)
1996	23*	-	-	2
1997	8	-	-	5
1998	21*	2	-	2
total	52	2	-	9

★ : contain 3 cases which were death due to glue inhalation, respectively.

경우 혈액 중 톨루엔의 농도 분포는 1.3~21.6 µg/mL로 9명중 6명이 10 µg/mL 이상의 매우 높은 혈중 농도를 보이는 등 대부분 높은 농도를 보이는 것으로 미루어 반복 흡입에 의한 심한 중독상태인 것으로 사료된다. 그리고 격렬하고 충동적인 행동에 기인하여 사망하는 폭행사 및 자살하는 경우의 혈중 농도 분포는 0.7~6.8 µg/mL로 이때 역시 상당히 높은 수준의 혈중 톨루엔의 농도를 보이고 있다. 이로 미루어 볼 때 혈중 톨루엔 농도의 범위가 3~4 µg/mL 이상이 되면 남용 초기 단계의 행복감을 즐기는 수준을 넘어서 자제력 상실이나 판단력 장애 등으로 인해 공중을 날 수 있다고 느끼거나, 또는 싸움이 매우 격렬해지는 상태가 되는 것으로 판단되어진다. 물론 흡입 횟수가 증가 할 수록 내성이 작용하여 같은 중독상태를 나타내는데 더 많은 양의 흡입제 흡입을 요구하게 되어 혈중 농도는 더욱 높아질 것이다. 그러나 흡입사의 경우를 보면 농도 분포가 0.3~22.6 µg/mL로 비록 22.6 µg/mL의 농도를 보이는 건수가 한 건 있기는 하나 대부분 추락사 또는 폭행사의 경우 보다 낮은 농도를 보이는데 이는 물론 부탄가스류도 동시에 흡입하기 때문이기도 하지만 흡입제류를 흡입하던 초기에 sudden sniffing death(SSD) 등에 의한 순간적인 급사의 위험성이 크다는 것을 말해주는 현상이라 사료된다.

· 부탄가스류를 흡입하다가 사망한 54명의 경우에서, 사망 원인으로 가장 많은 비중을 차지하는 경우가 흡입 사망이다(Table 4). 특히 부탄가스는 심장 독성 때문에 사망하기도 하며, 흡입 형태로 비닐 봉지 등을 얼굴에 뒤집어 쓰기 때문에 질식의 위험성이 크며, 또한 가스통의 주입구를 죄집 이 사이에 끼고 분사시키며 이때 분출된 가스들이 쉽게 기화하기 때문에 기화열의 흡수로 기도를 얼리고, 기관지 경련이나, 후두 경련을 일으켜 호흡 차단으로 질식 사망하는 위험성이 매우 크다. 총 54건의 사망 건수 중 흡입사가 52건으로 96%를 차

지하고 있다(본드류도 같이 흡입한 경우인 6건 포함). 그 외 흡입제의 측면이 아닌 LPG 가스의 폭발사고가 9건을 차지하고 있는데 이는 주로 격렬한 싸움 또는 삶을 비관하여 동반 자살의 수단으로 이용되는 경우들이었다.

4. 결 론

흡입제를 흡입하다가 사망한 사람들의 혈액에서 톨루엔의 정량분석과 프로판, 이소부탄 및 노르말부탄의 정성분석이 양호하였으며, 톨루엔의 경우 SPME법을 이용하여 SIM mode에서 GC/MSD로 분석시 검출한계를 1.0 ng/mL의 수준으로까지 낮출 수 있었다.

사망 유형을 보면 본드, 신나, 니스 등의 휘발성 유기 용매류 흡입 남용자들은 주로 반복 흡입으로 내성을 보이며 심한 중독상태에서 자제력의 상실로 인한 추락 사망, 질식에 의한 흡입사망과 판단력 장애에 의한 격렬하고 충동적인 행동에 의한 폭행 및 화재 등에 의한 사망이 비슷한 비율로 발생되었다. 그러나 부탄가스류 흡입 남용자들은 질식에 의한 흡입사의 위험성이 가장 컸으며, 또한 흡입사의 특징으로 본드, 신나, 니스 등의 휘발성 유기 용매류와 함께 부탄가스류도 동시에 흡입하는 양상을 보였다.

참고문헌

1. 민성길, "약물남용", p319, 중앙문화사, 대한민국, 1998.
2. 주왕기, 김경민, 박명운, "약물남용의 실태와 예방대책", p57, 약물남용연구소, 대한민국, 1993.
3. 박성우, 김남이, "국립과학수사연구소연보", 26, 214-222 (1994).
4. J. Doull, C. D. Klaassen, and M. O. Amdur, "Toxicology", 2nd ed., New York, Macmillan (1980).
5. A. W. Hayes, "Principles and methods of toxicology",

- 2nd ed., New York, Raven (1989).
6. E. Hodgson and P. E. Levie, "A textbook of modern toxicology", New York, Elsevier (1987).
 7. R. Gill, S. E. Hatchett, and D. Osselton, *J. Anal. Toxicol.*, **12**, 141-146 (1988).
 8. A. D. Jones and M. R. Dunlap, *J. Anal. Toxicol.*, **18**, 251-254 (1994).
 9. E. G. Saker, A. E. Eskew, and J. W. Panter, *J. Anal. Toxicol.*, **15**, 246-249 (1991).
 10. T. P. Rohring, *The Am. J. Forensic Med. and Pathol.*, **18**(3), 299-302 (1997).
 11. S. P. Avis and T. Archibald, *J. Forensic Sci.*, **39**(1), 253-256 (1994).
 12. 박성우, 김남이, "국립과학수사연구소연보", **29**, 293-299 (1997).
 13. Z. Zhang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **65**, 1843-1852 (1993).