

## 화약물질 현장검출시약 EXPRAY<sup>®</sup>를 이용한 토양내 화약물질 스크리닝 및 준정량화 가능성

배범한\* · 조정현

경원대학교 토목환경공학과

## Screening and Possibility of Semi-quantitative Analysis of Explosive Compounds in Soil Using EXPRAY<sup>®</sup> Explosives Field Detection Kit

Bumhan Bae\* · Jung Hyun Cho

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungwon University

### ABSTRACT

A quick and simple detection method of explosive compounds in environmental matrix (soil and water) can provide a screening step which reduces the number of unnecessary samples and the cost of expensive laboratory analysis at a site investigation. A commercially available EXPRAY<sup>®</sup> Explosives Field Detection Kit (EXPRAY) was used to determine the minimum detection concentration and to test the possibility of semi-quantitative analysis of 14 explosive compounds using standard solutions. The results showed that EXPRAY could detect 5 explosive compounds, TNT, RDX, HMX, Tetryl, and TNB, out of 14 US EPA designated explosives. The minimum detection limit of the nitramine explosives was 14 ng/mm<sup>2</sup> for HMX and RDX. EXPRAY was more sensitive to nitroaromatics than the nitramines and the minimum detection limits per unit area (mm<sup>2</sup>) for Tetryl, TNB, and TNT, were 3 ng, 3 ng, and 0.3 ng, respectively. The semi-quantification of 5 explosive compounds in an order of magnitude could be achieved by the intensity of developed color only when EXPRAY was applied on the standard solutions under controlled laboratory conditions. With contaminated soil samples, however, only the presence and type of explosive compounds was identified. Therefore, EXPRAY is an economic and sensitive method that can be used in a screening step for the identification of explosives in the field samples.

**Key words :** Explosive compounds, Colorimetry, Military Shooting range, Contaminants screening, Semi-quantification

### 요 약 문

환경 시료(토양 및 수질)내 화약물질을 신속하고 간편하게 검출할 수 있다면, 현장조사에서 오염도 조사를 위한 스크리닝 단계로 이용하여 불필요한 시료의 갯수와 고가의 실험실 정량분석비용을 줄일 수 있다. 상용 EXPRAY<sup>®</sup> Explosives Field Detection Kit(EXPRAY)를 이용하여 14종의 화약물질을 대상으로 화약물질 표준용액에 대한 최저검출농도를 결정하고 및 준정량화 가능성을 확인하기 위한 실험을 실시하였다. 실험결과 EXPRAY는 14종의 화약물질 중에서, TNT, RDX, HMX, Tetryl 및 TNB 등 5 종의 화약물질을 검출할 수 있었다. Nitramine 계열인 HMX와 RDX에 대한 최저검출농도는 모두 14 ng/mm<sup>2</sup>이었다. EXPRAY는 nitroaromatic 계열에는 더욱 민감하게 반응하여, Tetryl, TNB 및 TNT에 대한 단위면적당(mm<sup>2</sup>) 최저 검출량이 각각 3 ng, 3 ng 및 0.3 ng이었다. 실험이 통제되는 조건에서 화약물질 표준용액에 EXPRAY를 적용하였을 경우에는 발색 강도의 비교를 통해 10배 단위의 준정량화가 가능하였다. 그러나 오염토양으로 실험한 경우에는 화약물질의 존재여부 및 종류만을 확인할 수 있었다. EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>가 화약물질을 검출할 수 있는 경제적이고 민감한 방법이지만, 현장시료의 스크리닝 단계에만 적용할 수 있는 방법이다.

**주제어 :** 군사격장, 비색법, 오염스크리닝, 준정량화, 화약물질

\*Corresponding author : bhbae@kyungwon.ac.kr

원고접수일 : 2009. 2. 25 심사일 : 2009. 3. 13 게재승인일 : 2009. 4. 27

질의 및 토의 : 2009. 6. 30 까지

## 1. 서 론

TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) 및 HMX(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)와 같은 화약물질은 매년 많은 양이 생산되고 있으며, 특히 TNT의 경우 지난 100년 동안 연간 수만 킬로그램이 생산되었으나, 최근에는 좀 더 안정적이고 강력한 RDX로 교체되고 있다(Flokstra, et al., 2008). 그러나 이러한 화약물질들은 제조, 저장, 운반, 해체 및 사격 훈련 과정 중에서 지하수나 토양을 오염시키고 있다. 특히 군사격장 토양은 훈련에 사용되는 포탄의 불완전 산화, 불발탄(Unexploded Ordnance, UXO) 혹은 저급폭발(low-order detonation)에서 유출되는 다량의 화약물질로 오염된 것으로 보고되고 있다(Jenkins, et al., 2001; Spain et al., 2000). 이와 함께 야외소각/폭발(Open burning/open detonation)을 실시하는 폐탄처리장 토양도 화약류로 오염되고 있다. 화약물질로 오염된 토양이나 지하수는 TNT와 RDX 등의 독성 때문에 자연생태계와 사람에게 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 미국 환경청에서는 이러한 화약물질을 C급 발암물질로 규정하고 음용수 기준도 TNT와 RDX를 각각 2 ug/L로 엄격히 규제하고 있다(US EPA, 1998a; US EPA, 1998b).

군사격장에서는 오염물질의 배출원이 훈련에 사용되는 포탄이므로, 포탄 내부의 주장약(main charge)에 따라 오염화약물질이 변화한다. 외국의 경우, 대전차포탄을 주로 사용하는 Western Area Training Center(Wainwright, AB, Canada)에서는 HMX가 주된 토양오염물질인(Robidoux, et al., 2004) 반면에, 박격포와 곡사포, 수류탄 및 유탄을 사용하는 군사격장에서는 RDX와 TNT가 주된 오염물질로 보고되었다(Hewitt et al., 2005). 이 중에서 TNT는 토양으로 배출된 다음, nitro-기가 생물학적/화학적 작용에 의하여 aminodinitrotoluene(2- 혹은 4-ADNT)로 환원되거나, 광화학적 분해과정을 거쳐 TNB(Trinitrobenzene)을 형성한다(Eriksson et al., 2004). 그러므로 토양 내 화약물질을 분석할 경우는 전구물질이외의 분해산물에 대한 고려도 필요하다(US EPA, 1998a).

국내의 군사격장에서 토양 및 수계에서 화약물질이 검출되고 있다. 국내에서 실시된 군사격장 토양에 대한 정밀조사 결과, 고농도의 화약류(TNT 및 RDX)가 피탄지역에서 검출되었고, 사격장 지역의 일부 지하수에서도 TNT와 RDX가 검출되었다(한국수자원공사, 2002, 2005). 특히, 하절기 호우시에는 피탄지역의 오염토양이 초기 강우에 의하여 유출되어 하천으로 유입되는 것이 확인되었다

(한국수자원공사, 2005).

사격지점(firing points)이나 착탄지점(impact locations)에서 채취한 토양 시료의 화약물질 농도는 ug/kg에서 퍼센트 농도까지 넓은 범위에서 검출된다. 그 이유는 사격한 포탄이 완전산화될 경우 Composition B(TNT 40% + RDX 60%)로 충전된 포탄내부 주장약은 99.997% 이상 산화되어 미량의 화약이 유출되는 반면, 불발탄의 탄피가 파손될 경우 고농도의 화약물질이 토양으로 유출되기 때문이다(Hewitt, et al., 2005). 그러므로 화약물질로 오염된 지역을 조사할 때 이와 같은 화약물질농도 분포의 불균일성이 가장 큰 문제점이며 이를 해결하기 위한 방법으로 시료의 수를 늘리거나 복합시료를 사용하는 방법이 있다(Crockett, et al., 1996). 하지만 시료의 수를 늘리는 것은 한계가 있고 또한 경제적이지 못하다. 따라서 화약물질의 불균일성을 최소화하고 경제적이며 효과적인 분석방법이 필요하다.

토양 시료내 존재하는 화약물질의 분석방법은 실험실에서 일반적으로 GC(gas chromatography)나 HPLC(high performance liquid chromatography)를 이용한다(Hilmi et al., 1999). 특히 HPLC는 열적으로 불안정하고 충격에 민감한 물질들의 검출에 매우 유용하기 때문에 화약물질 분석에 널리 이용되고 있다(이석진 외, 2003). 하지만 HPLC를 이용한 분석방법은 토양 시료의 건조 등 전처리 과정에 많은 노력과 시간이 소요되므로 많은 양의 시료를 분석하는 데는 한계가 있다. 따라서 이러한 문제점의 대안으로 SW-846 Methods 8510, 8515 및 EXPRAY Explosives Detection Field Test Kit®(이하 EXPRAY)와 같은 비색분석 방법을 현장 측정방법으로 이용한다(US EPA, 2006). 비색 분석방법은 현장에서 토양 시료를 간단히 처리하여 토양내 화약물질의 존재 유무를 바로 확인할 수 있으며 짧은 시간 안에 많은 시료를 분석할 수 있다. 이를 통하여 현장에서 시료 채취의 계획 및 위치를 조정하거나 실험실에서 분석해야하는 시료의 수를 줄일 수 있다.

본 연구에서는 대표적인 고성능 화약물질인 HMX, RDX 및 TNT를 포함한 nitroaromatic 및 nitramine 계열의 화약물질 14종(Table 1)을 대상으로 상업적인 EXPRAY를 이용한 검출능력 및 준정량화(semi-quantitative)의 가능성을 연구하였다.

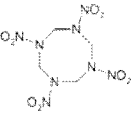
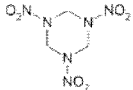
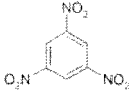

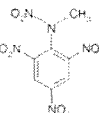

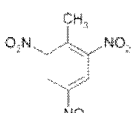
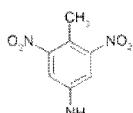
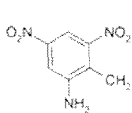
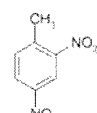
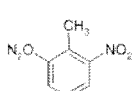

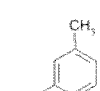
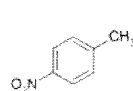
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 실험방법

#### 2.2.1 실험재료

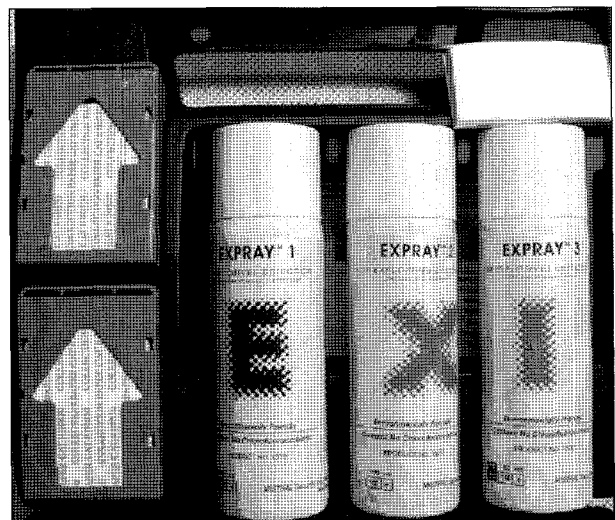
화약물질은 점화에 대한 성능(performance)과 감도

**Table 1.** Chemical structure of 14 explosive compounds used for detection by EXPRAY<sup>®</sup> Kit

Compound	Abbreviation	Structure	Compound	Abbreviation	Structure
Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra zine	HMX		Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-tria zine	RDX	
1,3,5-Trinitrobenzene	TNB		1,3-Dinitrobenzene	1,3DNB	
Methyl-2,4,6-trinitrophenyl nitramine	Tetryl		Nitrobenzene	NB	
2,4,6-Trinitro toluene	TNT		4-Amino-2,6-dinitrotoluene	4ADNT	
2-Amino-4,6-dinitrotoluene	2ADNT		2,4-Dinitrotoluene	2,4DNT	
2,6-Dinitrotolu ene	2,6DNT		2-Nitrotoluene	2NT	
3-Nitrotoluene	3NT		4-Nitrotoluene	4NT	

(sensitivity) 정도에 따라 1차 및 2차 화약으로 분류된다. 1차 화약류는 lead azide, lead styphnate, mercury fulminate 등을 말하며 점화에 매우 민감하여 2차 화약을 점화시키는 용도로 사용되므로 기폭화약(initiating explosives)으로 분류된다(Bjella, 2005). 2차 화약류는 1차 화약류에 비하여 군용으로 더욱 널리 사용된다. 2차 화약은 특별한 조건하에서 폭발하는 물질로 포탄의 주장약(main charge) 혹은 boosting 화약으로 사용되는데, 이에 속하는 화약물질로는 TNT, RDX, HMX 및 Tetryl(2,4,6-trinitrophenylmethyl nitramine)등이 대표적이다. 2차 화약은 장전 시 성형방법에 따라 용융성형화약(melt-cast explosives)과 플라스틱화약(plastic-bonded explosives)으로 분류하거나 화학구조에 따라 nitroaromatic 혹은 nitramine 계열로 분류하기도 한다(Thiboutot et al., 2002). 대표적인 2차 화약인 HMX, RDX 및 TNT는 고성능화약(high explosives)으로 분류된다.

EXPRAY(Mistral Group, 미국)은 각각의 화약물질과



**Fig. 1.** Contents of EXPRAY explosives detection field test kit<sup>®</sup>. 반응하는 시약을 에어로졸 형태로 분무하는 3종의 캔으로 구성되어 있다(Fig. 1). 첫 번째 캔은 polynitro aromatics (TNT, Tetryl, Trinitrobenzene), 두 번째 캔은 nitramines

**Table 2.** Sensitivity of EXPRAY<sup>®</sup> determined using explosive standard solutions in the study

Explosives	Concentration of standard solution (mg/L)						Lowest detection limit (ng/mm <sup>2</sup> )
	10	50	100	250	500	1,000	
HMX	×	○	○	○	○	○	14
RDX	×	○	○	○	○	○	14
TNB	○	○	○	○	○	○	3
DNB	×	×	×	×	×	×	-
NB	×	×	×	×	×	×	-
Tetryl	○	○	○	○	○	○	3
TNT	○	○	○	○	○	○	0.3
2ADNT	×	×	×	×	×	×	-
4ADNT	×	×	×	×	×	×	-
2,4DNT	×	×	×	×	×	×	-
2,6DNT	×	×	×	×	×	×	-
2NT	×	×	×	×	×	×	-
4NT	×	×	×	×	×	×	-
3NT	×	×	×	×	×	×	-

○: positive, ×: negative

와 nitrate esters(RDX, HMX, NG and NC), 세 번째 캔은 nitrate를 기반으로 한 화약류, ANFO(Ammonium nitrate/Fuel oil) 및 흑색화약 검출에 사용된다. EXPRAY can No.1은 각각의 화약물질과 반응하여 TNT는 어두운 갈색, Tetryl은 주황색, 그리고 DNT는 청록색을 나타낸다. EXPRAY can No. 2는 RDX, HMX, NG와 반응하고 EXPRAY can No. 3은 ANFO, gun powder 및 black powder와 반응하여 모두 분홍색을 나타낸다. 3종의 캔 외에도 부착지(collection paper) 및 지시약(indicator)이 포함되어 있다. 부착지에는 표면에 끈끈이 풀이 마름모꼴의 격자 형태로 칠해져 있어 토양을 부착하게 되어있고, 지시약 종이는 각 검출스프레이 캔의 시약이 검출활성을 유지하고 있는지 확인하는데 사용된다(Mistral group).

검출에 사용되는 종이의 재질도 매우 중요한 요소이다. Bjella(2005)가 EXPRAY를 셀룰로즈 종이 5종, 유리섬유 여과지 1종, EXPRAY 시험지 및 일반 복사용지를 이용하여 실험한 결과, 유리섬유여과지가 화약류 검출에 가장 효과적이었다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 Whatman사의 GF/C 유리섬유여과지(25 mm  $\phi$ )를 시험에 사용하였다. 실험에 사용된 14종의 표준화약물질은 AccuStandard<sup>®</sup>에서 구입하였으며, 분석에 사용한 acetonitrile(ACN)은 HPLC grade이었다. 또한, EXPRAY 검출법과 HPLC 분석결과의 비교에 사용된 화약류 오염 토양은 경기도 소재 DR사격장에서 채취한 다음, 30번째로 채거름하고 사용하였다.

### 2.2.2. 실험방법

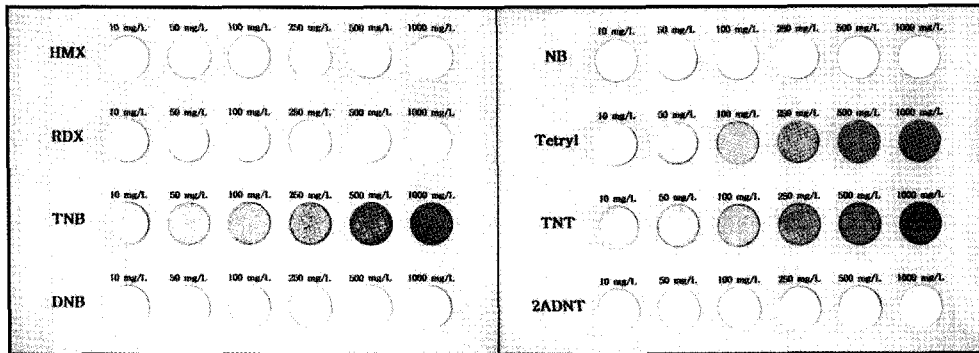
EXPRAY의 검출 능력과 표준용액 농도의 증가에 따른 발색변화를 관찰하기 위하여 화약물질 14종의 표준용액을 ACN으로 희석하여 각각의 농도를 10, 50, 100, 250, 500 및 1000 mg/L로 하였다. 화약물질 14종의 희석표준용액은 마이크로 피펫을 이용하여 미리 준비한 GF/C 여과지에 140  $\mu$ L씩 떨어뜨리고 암소에서 ACN이 휘발되도록 충분히 건조시켜 여과지 전체에 골고루 화약물질이 분포하게 하였다. 지시약이 든 용기를 30초간 흔든 다음 약 15 cm 떨어진 위치에서 EXPRAY can No. 1용액을 여과지가 약간 젖을 때까지 뿌려주고 약 30초간 용액을 건조시킨 후 색의 변화를 관찰하였다. 이후 동일한 방법으로 EXPRAY can No. 2를 적용하고 발색을 관찰하였다. 그러나 EXPRAY can No. 3은 분석 대상물이 이번 실험에 포함되지 않으므로 적용하지 않았다.

토양시료(Table 3)는 DR사격장에서 채취한 200 g의 시료를 암소에서 풍건한 다음 30번 체로 걸러 준비하였다. 이와 같이 준비한 토양시료는 HPLC로 분석하였을 경우 RDX의 농도변화가 5% 이내로 유지되어 대표성을 갖는 것으로 나타났다.(data not shown). 이와 같이 준비한 토양 시료를 편평한 알루미늄 접시에 담은 다음, EXPRAY 시험지의 끈끈이 풀이 있는 면으로 눌러 토양을 골고루 묻히고, 상기의 방법과 같이 지시약을 뿌려 발색을 관찰하였다. 이와 동시에 US EPA SW-846 Method 8330을 개선한 방법으로 토양내 화약물질을 분석하였다. 이 방법

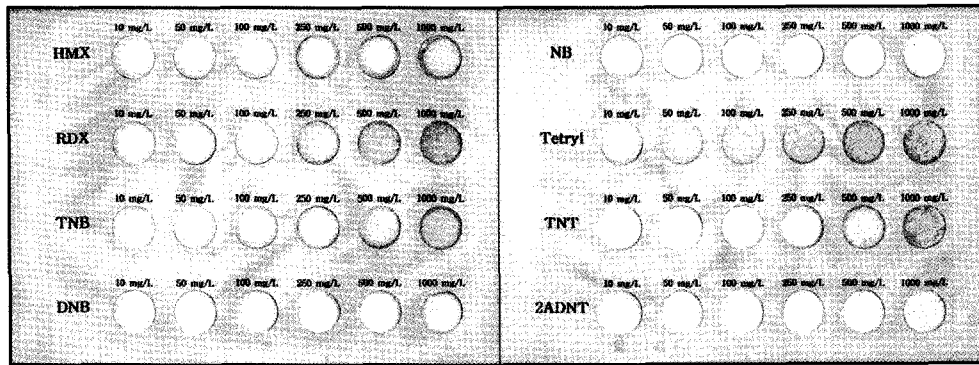
**Table 3.** Soil texture of DR shooting range soil

	Coarse Sand (%)	Fine Sand (%)	Silt-Clay (%)
DR Shooting Range	47.77	41.78	10.57

Coarse Sand: 4.75~0.425 mm; Fine Sand: 0.425~0.075 mm; Silt: 0.075~0.002 mm; Clay: <0.002 mm



**Fig. 2.** Brown color development on the glass fiber filter containing explosive compound after the spray of contents in EXPRAY<sup>®</sup> can No. 1.



**Fig. 3.** Pink color development on the glass fiber filter glass fiber filter containing explosive compound after the spray of contents in EXPRAY<sup>®</sup> can No. 2.

은 다음과 같다. 40 mL 갈색유리병에 토양 10 g/ACN 20 mL의 비율로 넣은 다음 초음파 수조에서 18시간 동안 화약물질을 추출하였다. 상등액을 5,000 mg/L의 CaCl<sub>2</sub> 용액으로 염석한 다음, 0.2 μm PTFE syringe filter로 여과하여 HPLC 분석시료를 준비하였다. 추출시료의 HPLC 용리조건은 RP C18(Shiseido CAPCELL PAK-MG, 250 mm × 4.6 mm)과 칼럼온도 30°C, 이동상 isopropanol: acetonitrile : water = 18 : 12 : 70 및 유량 0.80 mL/min이며, 230 nm에서 검출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표준용액 검출실험

EXPRAY can No. 1의 지시약에 포함된 염기(tetrabutylammonium hydroxide)와 nitroaromatic 계열의 화약물

질이 반응하여 생성된 Meisenheimer 복합체는(Hilmi et al., 1999) 분사 즉시 TNB, Tetryl 및 TNT에 따라서 주황색과 어두운 갈색이 나타났다(Fig. 2). TNB, Tetryl 및 TNT는 10 mg/L부터 발색을 확인할 수 있었고, 화약물질 농도 변화에 따른 색의 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 nitramine 계열의 화약물질(HMX 및 RDX)와 DNB, 3종의 nitrotoluene 및 TNT 환원중간물질인 2- 및 4-ADNT는 No. 1 지시약과 반응하지 않았다. Fig. 2에서와 같이 2- 및 4-ADNT를 도포한 필터에서는 옅은 노란색이 발색하였으나, 재확인 결과 화합물 자체가 가지는 색으로 판명되었다.

EXPRAY can No. 1의 지시약을 분사한 필터에 EXPRAY can No. 2를 다시 분사한 결과 nitramine계열의 HMX와 RDX와 반응하여 5~10초 사이에 분홍색이 나타났다(Fig. 3). EXPRAY can No. 2의 포함된 지시약

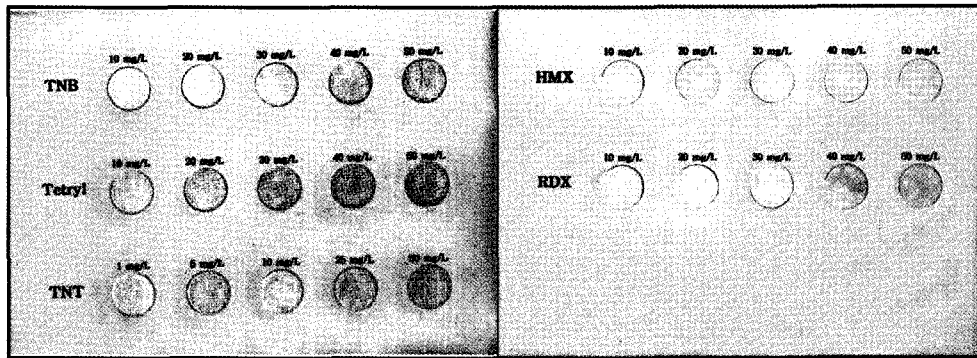


Fig. 4. Faint color development on the glass fiber filter containing low concentrations of explosive after sequential spray of contents in EXPRAY® can No. 1 and No. 2.

은 니트로기와 Griess 반응을 통해 생성된 azo dye에 의해 발색한다(Hilmi et al., 1999). HMX와 RDX는 EXPRAY can No. 1의 TNB, Tetryl 및 TNT 결과와 달리 화약물질 농도의 변화에 따른 뚜렷한 색의 변화는 관찰되지 않았다. 특히 HMX는 50 mg/L부터 발색을 확인할 수 있었고 높은 농도에서도 뚜렷한 색의 변화가 관찰되지 않았다. 단지 적용한 여과지의 가장자리에서만 선명한 분홍색이 나타났다. RDX는 HMX 결과와 같이 50 mg/L부터 발색을 확인할 수 있었으며, 250~1,000 mg/L 농도 사이에서 색의 변화를 관찰할 수 있었지만 TNB, Tetryl 및 TNT와 달리 뚜렷하지 않았다(Fig. 2).

Fig. 4는 EXPRAY의 최저검출량을 알아보기 위하여 검출능력이 확인된 TNB, Tetryl, TNT, HMX 및 RDX의 농도를 1 mg/L 또는, 10 mg/L에서 50 mg/L의 5단계로 세분화하여 동일한 검출실험을 실시한 결과이다. 상기와 동일하게 시약을 분사하자 화약물질 농도에 따른 뚜렷한 색의 변화는 관찰되지 않았으나 발색 유무는 확인할 수 있었다. TNT는 1 mg/L까지, TNB 및 Tetryl은 TNT보다 높은 10 mg/L까지 발색되었고, HMX와 RDX는 각각 50 mg/L까지 확인할 수 있었다. 그러나 농도의 차가 2배 이하인 경우 농도 변화에 따른 색의 변화를 관찰할 수 없었다.

Table 2는 14종의 화약물질 표준액을 희석하여 유리섬유여과지에 고착시키고, EXPRAY를 분무한 실험 결과를 표준용액의 농도별 발색여부 및 최저발색농도를 단위면적당 화약물질의 양 환산한 것이다. TNT의 최저 발색농도는 1 mg/L이며, 단위면적당으로 환산하면 0.3 ng/mm<sup>2</sup>이다. 최저 발색농도가 10 mg/L인 Tetryl과 TNB는 3 ng/mm<sup>2</sup>이며, 50 mg/L인 HMX와 RDX는 14 ng/mm<sup>2</sup>이었다. 따라서 EXPRAY의 화약물질 검출은 TNT가 가장 민감하였으며, Tetryl과 TNB, RDX, HMX 순으로 민감하였다.

그러나 EXPRAY 제조사가 제시한 RDX와 TNT의 최저 검출량인 20 ng/mm<sup>2</sup>과 5 ng/mm<sup>2</sup>은 다소 차이가 있다. 이와 같은 결과는 본 실험에서 사용한 용액상태의 화약물질이 여과지에 고르게 분포하여 화약물질이 입자상으로 존재할 때 보다 표면적이 크기 때문에 사료된다. 이상에서와 같이 EXPRAY Can No. 1과 EXPRAY Can No. 2를 화약물질 14종에 적용한 결과 TNB, Tetryl, TNT, HMX 및 RDX를 검출할 수 있었으며, 정도의 차이는 있었지만 화약물질 농도의 변화에 따른 뚜렷한 색의 변화가 관찰되었다. 그러나 상기의 화약물질 5종을 제외한 9종의 화약물질은 EXPRAY를 이용하여 검출되지 않았다.

### 3.2. 오염토양 검출실험

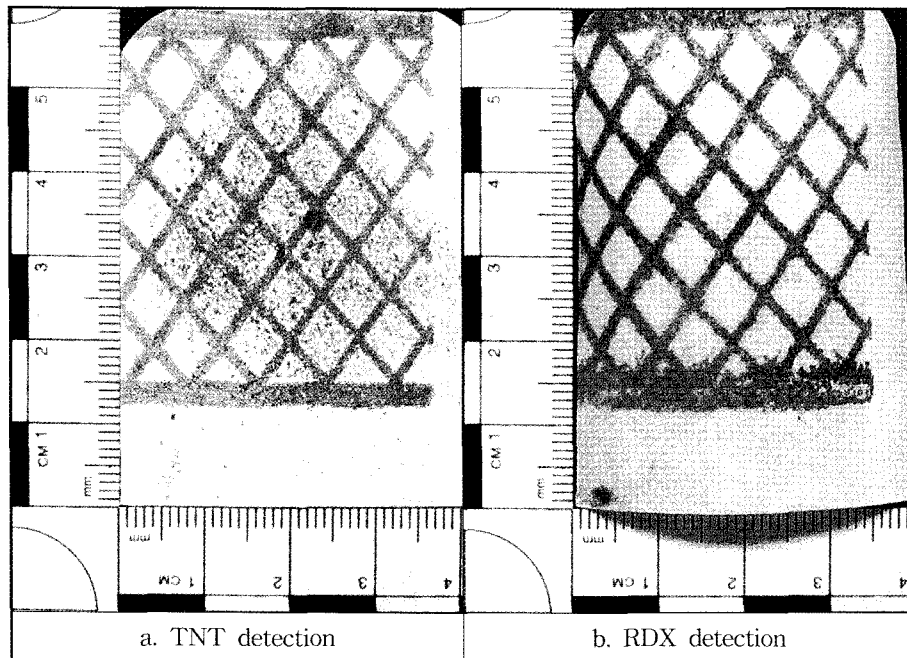
표준용액에 대한 실험이 실제 오염토양에도 적용되는지 확인하기 위해 경기도 소재 DR 군사격장에서 12개의 토양시료와 3개의 퇴적토 시료를 채취하고 현장에서 EXPRAY로 화약물질을 검출한 다음, 시료를 실험실에서 HPLC로 분석한 결과와 비교하였다(Table 4). HPLC로 분석한 결과, TNT는 D2, D4, D6 및 D9시료에서 각각 12.81, 0.48, 0.43 및 1.09 mg/kg이 검출되었다. RDX는 모든 시료에서 검출되었으며, 농도는 0.53~97.82 mg/kg 범위이었다.

현장에서 EXPRAY로 스크리닝한 결과는 TNT는 농도가 가장 높은 D4 시료에서만 검출되었고, 농도가 낮은 D5 및 D9 시료는 가성음성(false negative)이, HPLC로 검출되지 않은 D1에서는 가성양성(false positive)반응이 나타났다. 따라서 저농도 혹은 비오염 토양에서 TNT에서 오차가 많이 나타남을 알 수 있었다. 이와 같은 가성반응이 나타난 원인은 TNT와 EXPRAY can No. 1 시약이 반응하면 짙은 갈색의 Meisenheimer 복합체를 형성하여

**Table 4.** Comparison of the explosive compounds concentrations analyzed using HPLC and the detection results using EXPRAY<sup>®</sup>

Sample	HMX, RDX (mg/kg)			TNT (mg/kg)	
	HPLC		EXPRAY screening*	HPLC	EXPRAY screening*
	HMX	RDX			
D1	0.08	97.82	+	n.d.	+
D2	n.d.	34.92	+	12.81	+
D3	n.d.	19.83	+	n.d.	-
D4	0.19	13.54	+	0.48	-
D5	n.d.	6.36	-	n.d.	-
D6	n.d.	75.30	+	0.43	-
D7	n.d.	69.96	+	n.d.	-
D8	n.d.	26.16	+	n.d.	-
D9	n.d.	84.57	+	1.09	-
D10	n.d.	29.58	-	n.d.	-
D11	n.d.	72.14	-	n.d.	-
D12	n.d.	0.62	-	n.d.	-
DS1	n.d.	0.55	-	n.d.	-
DS2	n.d.	1.13	+	n.d.	-
DS3	n.d.	0.53	-	n.d.	-
	2/15	15/15	9/15	4/15	2/15

n.d.: Not Detected; +: positive; -: negative



**Fig. 5.** Test results of EXPRAY<sup>®</sup> detection on a collection paper with soils sampled at a military shooting range.

(Fig. 5a), 토양색과 구별이 어렵기 때문이다. 특히 현장의 강한 햇빛 아래에서 토양수분함량이 높아 토양색이 짙게 나타날 경우에는 토양색과 짙은 갈색인 Mesienheimer 복합체를 구분할 수 없는 단점이 있다.

RDX의 경우에는 더욱 복잡하였다. 가성음성이 0.53~

0.62 mg/kg인 저농도 RDX 토양시료(D12, DS1 및 DS3)에서 나타났을 뿐 아니라, RDX 농도 6.36~72.14 mg/kg으로 검출된 고농도 토양시료(D5, D10 및 D11)에서도 나타났다. 표준용액 실험결과에 의하면 RDX의 최저검출농도는 TNT에 비하여 약 50배 이상 높으므로, 저농도에

서 가성음성이 나오는 것은 당연한 결과일 수 있다. RDX와 시약이 결합하여 나타나는 분홍색(Fig. 5b)은 TNT와는 달리 토양색과 확연한 구분이 되므로 간섭현상도 일어나지 않는다. 또한 RDX의 용해도는 TNT에 비해 낮지만 토양내 분포가 TNT보다 균일하므로, 토양시료내 RDX 분포의 불균일성도 설명이 되지 못한다. 다만, RDX를 검출하기 위해서는 EXPRAY can No. 1 시약을 먼저 분사하여 건조한 다음 No. 2 시약을 다시 분사하여야 하고, 시약의 분사압력이 상당히 세기 때문에 시약의 분무과정에서 RDX를 함유한 토양입자가 시료수집용지에서 떨어져 나갈 수 있는 가능성은 있다.

#### 4. 결 론

표준용액으로 EXPRAY에 의한 화약물질 비색법 검출 실험을 한 결과, TNB, Tetryl, TNT와 RDX는 50~1,000 mg/L의 농도 범위에서, 화약물질 농도변화에 따른 단계적 색의 변화가 확연히 구분이 되었으나, HMX는 구분하기가 어려웠다. HMX는 다른 4종의 화약물질에 비하여 더 높은 250 mg/L 이상의 농도에서 약간의 색의 변화만 나타났다. 검출농도가 낮은 4종의 화약물질에 대하여는 EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>를 이용하여 토양내 화약물질의 존재 유무를 확인하거나, 실험실에서 제한된 조건하에서 추출하여 10배 단위의 준정량화(semi-quantitative)를 할 수 있을 것으로 판명되었다. 따라서 EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>를 이용하여 토양내 화약물질을 정량할 수는 없지만, 추출된 용액에 대하여는 비색법으로 10배 단위의 준정량화는 가능할 것으로 판단된다.

HMX, RDX 및 TNT와 같은 화약물질로 오염된 지역을 조사하기 위해서는 많은 양의 토양시료를 분석해야 하지만 다수의 시료를 분석하기 위해서는 많은 노력과 시간 및 비용이 필요하다. 따라서 현장에서 스크리닝 단계의 EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>를 이용할 경우 실험실에서 분석해야 하는 시료의 양을 줄일 수 있고 현장에서 바로 오염물질의 거동을 확인하여 시료의 채취 위치나 계획을 조정할 수 있다. EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>를 현장에서 스크리닝 단계로 적용할 경우 TNT와의 반응색이 토양의 색과 비슷하여 TNT 검출에는 가성 음성, RDX 검출시에는 가성양성에 유의하여야 할 것이다.

SW-846 Methods 8510나 8515 방법이 RDX와 TNT만 검출할 수 있는 것과는 달리 EXPRAY Explosives Detection Kit<sup>®</sup>는 TNT와 RDX를 동시에 검출할 수 있고 TNB, Tetryl 및 HMX도 검출할 수 있다. 따라서 시료채

취와 시약 분사방법, RDX 및 TNT 발색 여부 및 토양색과의 구분에 숙련된다면 현장에서 시료의 채취장소 결정하거나 오염여부를 확인하는데 매우 신속하고 경제적이다. 또한 효과적인 방법이라 할 수 있다. 그러나 화약물질이 입상의 형태로 배출되어 토양내 분포가 불균일한 점을 고려하면, 부착지에 붙는 토양의 양이 극히 제한적이어서 전체 시료를 대표할 수 없으므로 현장토양에 대한 준정량화는 어려운 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고, 검출한계농도가 매우 낮은 장점을 가지고 있어, 고농도 오염지역을 찾는 스크리닝에는 매우 효과적인 방법으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국수자원공사와 경원대학교의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 이석진, 김미경, 홍태기, 2003, 고성능 액체 크로마토그래피에 의한 폭발성 화학물질의 정량, 한국환경분석학회지, **2**, 113-123.
- 한국수자원공사, 2002, 다량대 사격장내 토양오염 정밀조사를 통한 한탄강댐 수질예측 및 복원공법 연구, 최종 보고서.
- 한국수자원공사, 2005, 군남홍수조절지 건설사업 사격장 피탄지 토양오염 정밀조사 보고서, 최종 보고서.
- Bjella, K.L., 2005, Pre-Screening for Explosives Residues in Soil Prior to HPLC Analysis Utilizing EXPRAY, US Army Corps of Engineers, ERDC/CRREL TN-05-2.
- Crockett, A.B., Craig, H.D., Jenkins, T.F., and Sisk, W.E., 1996, Field Sampling and Selecting on-site Analytical Methods for Explosives, US EPA, EPA/540/R-97/501.
- Eriksson, J., Frankki, S., Shchukarev, A., and Skyllberg, U., 2004, Binding of 2,4,6-Trinitrotoluene, aniline, and nitrobenzene to dissolved and particulate soil organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3074-3080.
- Flokstra, B.R., Aken, B.V., and Schnoor, J.L., 2008, Micro<sup>®</sup> tox-toxicity test: Detoxification of TNT and RDX contaminated solutions by poplar tissue cultures, *Chemosphere*, **71**, 1970-1976.
- Hewitt, A.D., Jenkins, T.F., Walsh, M.E., Walsh, M.R., and Taylor, S., 2005, RDX and TNT residues from live-fire and blow-in-place detonations, *Chemosphere*, **61**, 888-894.
- Hilmi, A., Long, J.H.T., and Nguyen, A.L., 1999, Determination of explosives in soil and ground water by liquid chromatography-amperometric detection, *Journal of Chromatography A*, **844**, 97-110.



Jenkins, T.F., Pennington, J.C., Ranney, T.A., Berry, T.E., Miyares, P.H., Walsh, M.E., Hewitt, A.D., Perron, N.M., Parker, L.V., Hayes, C.A., and Wahlgren, E.G., 2001, Characterization of Explosives Contamination at Military Firing Range, Tech Rep. ERDC TR-01-5, USACE Engineering Research and Development Center, Vicksburg, MS.

Mistral group, [http://www.mistralgroup.com/SEC\\_explosives.asp](http://www.mistralgroup.com/SEC_explosives.asp).

Robidoux, P.Y., Gong, P., Sarrazin, M., Bardai, G., Paquet, L., Hawari, J., Dubois, C., and Sunahara, G.I., 2004, Toxicity assessment of contaminated soils from an antitank firing range, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **58**, 300-313.

Spain, J.C., Hughes, J.B., and Knackmuss, H.-J., 2000, Biotransformation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers.

Thiboutot, S., Ampleman, G., and Hewitt, G., 2002, Guide for Characterization of Sites Contaminated with Energetic Materials, US Army Corps of Engineers, ERDC/CRREL TR-02-1.

U.S. EPA, 1988a, Health Advisory for Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), Criteria and Standard Division, Office of Drinking Water, Washington, D.C.

U.S. EPA, 1988b, Health Advisory for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), Criteria and Standard Division, Office of Drinking Water, Washington, D.C.

U.S. EPA, 2006, SW 846 method 8330b, Nitroaromatics, nitramines and nitrate esters by high performance liquid chromatography (HPLC).