

碩 士 學 位 論 文

메틸브로마이드 훈증제 대체
수출입식물검역 소독기법

高麗大學校 生命環境科學大學院

環境生態工學科 環境生態學專攻

朴 敏 求

2009年 8月 25日

Thesis for the Degree of Master of Science

**Phytosanitary treatment using
Methyl bromide alternatives**

By
Min-Goo Park

Major in Environment Ecology
Department of Environment Ecology Technology

Graduate School of Life and Environmental Sciences
Korea University

August 25th 2009



曹基鍾教授指導
碩士學位論文

메틸브로마이드 훈증제 대체
수출입식물검역 소독기법

이 論文을 理學 碩士 論文으로 提出함

2009年 8月 25日

高麗大學校 生命環境科學大學院
環境生態工學科 環境生態學專攻

朴 敏 求



朴 敏 求의 理學 碩士學位論文 審査를 完了함

2009年 8月 25日

위원장 조 기 종 (인)

위 원 김 정 규 (인)

위 원 이 병 호 (인)



개 요

전세계 대부분의 국가에서 검역용 훈증제로 사용하고 있는 메틸브로마이드 훈증제는 오존층파괴물질로 지정, 규제되어 대체약제 또는 소독기법 개발이 시급히 요구됨에 따라, 미국 등 선진국은 물론, 개발도상국에 이르기까지 대체 소독기법 개발에 역량을 강화하고 있다.

우리나라도, 전세계 사용량의 5%(약 1000톤)를 사용하는 국가로서 MB의 사용을 감축하지 않을 수 없는 상황이며, 특히 MB 사용량이 많은 목재류 및 과실류에 대한 소독기법 개발은 우선적으로 해결되어야 할 과제이기 때문에, 목재류 및 과실류(오렌지)에 대한 MB 대체 소독기법 연구를 수행하였다.

1. 목재해충에 대한 **Ethanedinitrile (EDN)** 살충효과 시험

오픈된 상태, 21 °C에서 흰개미, 소나무좀, 흰불나방 성충에 대한 EDN의 LC50는 각각 0.26, 0.64, 0.19 mg/L이었으며, 흰개미에 대한 MB의 LC50는 4.83 mg/L인 것으로 나타나, EDN이 MB에 비해 흰개미에 대한 독성이 강함을 알 수 있었다. 나무상자 내 및 오픈된 상태에서의 흰개미에 대한 EDN의 LC99는 각각 0.62, 0.65 mg/L로 유사하게 나타나, EDN의 침투성은 매우 큼을 알 수 있었던 반면에, MB는 나무상자 내 흰개미에 대한 MB의 LC99인 31.10 mg/L가 오픈된 상태에서의 LC99 13.96 mg/L보다 약 3배 크므로 EDN에 비하여 침투성이 낮음을 알 수 있었다. 해충에 대한 태별 감수성 시험 결과, EDN 20.3 mg/L (6hr)의 상온 (25 °C) 처리구에서 반송나무좀 유충, 번데기, 성충의 살충율은 각각 90.3, 58.6, 89.5%로 나타나, EDN에 대한 반송나무좀의 저항성은 번데기가 가장 컸으며, EDN 29.9 mg/L, 6hr(25 °C) 처리 이상에서(CT적 89.3 mg · h/L) 반송나무좀의 모든 태는 완전 살충되었다. 솔수염하늘소는 34.3 mg/L, 24hr 처리구에서 유충의 살충율은 100%인데 비하여, 번데기는 25%에 불과하여 번데기가 유충보다 저항성이 큰 것을 알 수 있었으며, 48.0 mg/L,



24hr 처리구에서 100% 살충력을 보였다. 해충별 저항성의 크기는 솔수염하늘소>반송나무좀>흰개미 순임을 알 수 있었다. 가스 수착 및 적용 시험 결과, 용적율 25% 및 목재 수분 21%, 용적율 25% 및 목재 수분 54% , 용적율 50% 및 목재수분 54% 6시간(50 g/m³) 처리구의 CT적은 각각 157.2, 171.0, 158.4 g·hr/m³로 나타나, EDN의 목재에 대한 수착은 목재 수분이 적을수록, 용적율이 높을수록 수착이 많아짐을 알 수 있었으며, 모든 처리구에서 소나무좀 및 흰개미 성충은 완전 사멸되었다. 6시간 처리구의 최저 CT적 158.4 g·hr/m³이 반송나무좀 살충 CT적인 89.3 g·hr/m³보다 높게 나타난 것을 감안하면, 50g/m³, 6시간이면 흰개미 및 나무좀의 모든 태에 대한 사멸은 가능할 것으로 판단된다.

2. 오렌지에 대한 Hydrogen cyanide(HCN) 소독시험

오렌지에 대한 HCN의 수착 및 침투성을 조사한 결과, 오렌지의 21% 및 32%의 용적율 처리구(2 g/m³)는 투약 후 30분만에 90% HCN이 수착되었다. 굴가루깍지벌레는 모든 처리구에서 사멸되었으나, 용적율 11% 이상의 처리구에서 점박이용애가, 32%이상의 처리구에서 굴애가루깍지벌레, 점박이용애가 사멸되지 않았다. 오렌지에 대한 HCN 실제 훈증조건과 같이 대규모 훈증상을 이용하여 HCN 3 g/m³(1시간) 처리 결과, 굴애가루깍지벌레 및 화살깍지벌레 전부 사멸되었으며 7일후까지 오렌지의 변색 또는 경도의 변화 등 약해가 발생되지 않았다. 반면 MB 40 g/m³(2시간) 및 HCN 6 g/m³(1시간)에서는 일부 약해가 발생되었으며, 약해의 증상으로 오렌지 표피의 변색이 발생되었다. 오렌지에 대한 HCN의 잔류량을 조사 결과, 개방 2시간 후 오렌지 시료의 평균 HCN 잔류량은 1.584 ppm으로 국내 및 일본환경청 고시 잔류허용기준인 5 ppm보다 낮게 나타나, 잔류면에서 안전한 것으로 판명되었다.

이상의 결과로, 목재류에 대한 EDN 및 오렌지에 대한 HCN은 메틸브로마이드 훈증제의 대체 약제로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.



Abstract

Methyl bromide fumigant which is widely used in most of the countries for quarantine purpose, has been designated and under control as ozone depleting substance. In the urgent need for developing alternative chemicals or treatment method for MB, countries not only limited to advanced ones such as U.S.A. but also developing countries have been intensifying their capacity on developing alternative treatment methods.

Korea which spends 5% of the world consumption of MB(approximately 1,000M/T) is in the situation that cannot choose but to reduce the usage. Especially, development of treatment methods for woods and fruits is the first consideration because MB has been mostly used for them. In this reason, alternative treatment methods of MB for woods and fruits(orange) were investigated.

1. Efficacy of Ethandinitrile(EDN) for wood pests

LC₅₀ of EDN for *Reticulitermes speratus*, *Tomicus piniperda* and *Hyphantria cunea* adults at 21°C open status was 0.26, 0.64 and 0.19 mg/L, respectively. LD₅₀ of MB for *R. speratus* was 4.83 mg/L which means that toxicity of EDN for *R. speratus* is greater than that of MB. LC₉₉ of EDN for *R. speratus* at open status and closed wooden cubes was 0.65, 0.62 mg/L respectively, which means that EDN penetrates into wood very well because they were not significantly different. In contrast, penetration of MB was less than EDN because the LC₉₉ of MB in wooden cubes(31.10 mg/L) was three times greater than in open status(13.96 mg/L). In the



susceptibility test for each developmental stage, mortality of EDN 20.3mg/L(6hr) at normal temperature(25°C) for *Cyrtogenius lutats* was 90.3% in larvae, 58.6% in pupae and 89.5% in adults. Resistance of *C. lutats* for EDN was greatest in pupae. All developmental stages of *C. lutats* were killed with EDN at or more than 29.9mg/L 6hr 25°C(CT product 89.3 mg · h/L). Mortality of *Monochamus alternatus* in 34.3 mg/L, 24hr was 100% in larvae and 25% in pupae, which means that pupae were more resistant than larvae. All of them were killed at 48.0 mg/L, 24hr treatment. Resistance was greatest in *M. alternatus*>*C. lutats*>*R. speratus*. In sorption and application test, CT product of 6hr (50 g/m³) treatment was 157.2 g · hr/m³ in the conditions of 21% wood moisture content with 25% loading, 171.0 in 54% wood moisture content with 25% loading and 158.4 in 54% wood moisture content with 50% loading, respectively. EDN was more sorptive when wood contained less moist and loading factor was higher. In all treatments, adults of *C. fulvov* and *R. speratus* were completely killed. Considering that the minimal CT product of 6hrs treatment(158.4 g · hr/m³) was higher than CT product to kill *C. lutats*(89.3 g · hr/m³), all developmental stages of termites and wood beetles would be killed at 50g/m³, 6hrs treatment.

2. HCN treatment for oranges

Sorption and penetration of HCN in oranges were investigated. 90% of HCN was sorpted after 30 minutes from treatment(2 g/m³) both in 21% loading and 32% loading. When loading factor was higher than 11%, *Tetranychus urticae* survived. Higher than 32%, *Pseudococcus cryptus* and *T. urticae* survived. Phytotoxicity of HCN



for oranges was also investigated. Quality change of the treated fruits after 10 days showed no significant difference from untreated control. In treatment of HCN for oranges in a large scale fumigation chamber (3 g/m^3 , 1hr) as in the same condition with actual fumigation, all *P. cryptus* and *Unaspis yanonensis* were killed. Oranges treated with HCN (3 g/m^3 , 1hr) showed no phytotoxicity such as changes in color and hardness until 7 days after the treatment. However, when they were treated with MB 40 g/m^3 (2hrs) or HCN 6 g/m^3 (1hr), phytotoxicity was found on some fruits such as change of surface color. Residue of HCN was found safe because average residue on oranges after 2 hrs from opening the chamber was 1.584 ppm, which was lower than the MRLs of Koera and Japan, 5 ppm.

As these results show, EDN for woods and HCN for oranges are expected to be used as alternative chemicals for MB fumigant.



차 례

요 약	i
Abstract	iii
차 례	iv
List of Tables	viii
List of Figures	ix
I. 서 론	1
1. 메틸브로마이드 사용 및 감축현황	1
2. 메틸브로마이드 대체 소독기법 활용현황	9
2.1. 목재류에 대한 대체 소독방법	9
2.2. 생식물에 대한 대체 소독방법	11
3. 연구목적	13
3.1. 목재류에 대한 EDN 소독방법	14
3.2. 오렌지에 대한 HCN 소독방법	14
II. 재료 및 방법	15
1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과시험	15



1.1. 해충별 감수성 시험	15
1.2. MB 및 EDN의 침투성 및 감수성 시험	17
1.3. 가스 수착 및 적용시험	20
2. 오렌지에 대한 HCN 소독시험	22
2.1. 수착 및 침투시험	22
2.2. 적용시험	23
2.3. 잔류시험	26
III. 결 과	30
1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과시험 결과	30
1.1. 해충별 감수성 시험	30
1.2. 침투성 및 감수성 시험	32
1.3. 가스 수착 및 적용시험	39
2. 오렌지에 대한 HCN 소독시험 결과	42
2.1. 수착 및 침투시험	42
2.2. 적용시험	47
2.3. 잔류시험	47
IV. 고 찰	53
1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과시험 결과	53
2. 오렌지에 대한 HCN 소독시험 결과	56
V. 인용문헌	58



List of Tables

Table 1. Consumption and reduction rate of ODSs for all parties ...	5
Table 2. Consumption and reduction rate of ODSs for Korea	7
Table 3. MB consumption to commodities in korea	8
Table 4. Toxicity of EDN and MB to adult of wood related pest for 6hr exposure in open cage.	31
Table 5. Toxicity of EDN and MB to adult of <i>R. speratus</i> with enclosed wooden cube.	34
Table 6. Toxicity of EDN to larvae, pupae and adult of <i>Cyrtogenius lutats</i> for 6 hr exposure in the logs at 25±2 °C	35
Table 7. Toxicity of EDN to larvae, pupae and adult of <i>Cyrtogenius lutats</i> for 6 hr exposure in the logs at 15±2 °C	36
Table 8. Toxicity of EDN to larvae, pupae of <i>M. alternatus</i> for 6 hr or 24hr exposure in the logs at 25±2 °C	37
Table 9. CT product of EDN (50g/m ³ , 21±3 °C, 6hr)	40
Table 10. CT product of EDN (50g/m ³ , 21±3 °C, 24hr)	41
Table 11. Concentration of HCN in fumigation chambers at different filling ratio of orange after different period of aeration ..	45
Table 12. The effect of quality on oranges by treatments was visually evaluated at 1 to 10 days after fumigation	46
Table 13. Toxicity of HCN, MB (HCN 1hr, MB 2hr, 17.5±1.5 °C) ...	48
Table 14. HCN concentration of during fumigation	49
Table 15. Phytotoxic effect of HCN to orange fumigated for 2hr at 17.5±1.5 °C (storage at 17±1 °C)	50
Table 16. Recovery and detection limit of the method	52
Table 17. Residue of HCN in oranges	52



List of Figures

Figure 1. MB production in 2005 by intended purpose as reported by producers	3
Figure 2. Baselines and trends in non-QPS MB consumption in developed country and developing country, 1991~2007 ...	4
Figure 3. The desiccator and wooden case	19
Figure 4. Termites in the wooden case	19
Figure 5. The <i>Monochamus alternatus</i> in tested log inside a dissicator	19
Figure 6 Tapaulin fumigation chamber (1 m ³)	21
Figure 7. Stainless chamber and orange (0.5 m ³)	25
Figure 8. Tarpaulin chamber and orange (7 m ³)	25
Figure 9. Equipment for soption of HCN	29
Figure 10. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to <i>Cyrtogenius lutats</i> at 25±2°C	38
Figure 11. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to <i>Cyrtogenius lutats</i> at 15±2°C	38
Figure 12. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to <i>M. alternatus</i> at 25±2 °C	38
Figure 13. The sorption of HCN during the exposure to different filling ratios (11, 21 and 32%) of oranges fumigation ...	43
Figure 14. Efficacy of HCN and MB with forced aeration to different filling ratio (11, 21 and 32%) of oranges fumigation HCN (2 g/m ³ and 1hr), MB (40.5g/m ³ and 2hr)	44
Figure 15. The injury of oranges	51



I. 서론

메틸브로마이드 (Methyl bromide, MB)는 1932년도 프랑스에서 그 살충능력이 최초 보고된 이래 (Monro 1984), 저장곡물, 목재 및 생식물의 해충을 포함한 광범위한 살충 기작을 가지고 있어, 식물검역용 훈증제로 가장 널리 사용되고 있다. 타 훈증제에 비하여 메틸브로마이드는 증기압이 높아 피훈증물에 빠르고 깊게 침투하는 능력이 있으며, 처리 후에는 탈착되어 잔류가 거의 남지 않는 장점이 있으며, 또한, 비가연성이어서 화재에 안전하며, 비등점이 낮아 저온에서도 사용될 수 있다.

메틸브로마이드는 농산물에 약해를 유발할 수 있으며, 특히 종자 발아력을 저하시켜 종자 처리에는 부적합하다(Monro 1984). 메틸브로마이드는 소독 후 공기 중으로 배기되었을 경우 지구 성층권에 도달하여 오존층을 파괴하므로, 전세계적으로 제독설비 또는 대체 약제 개발 연구개발이 활발히 이루어지고 있다(Obata 1998).

1. 메틸브로마이드 사용 및 감축 현황

메틸브로마이드는 1992년 몬트리올의정서에 오존층파괴물질로 지정되면서 선진국은 2005년, 개발도상국의 경우 2015년까지 단계적으로 감축하다가, 그 이후에는 전폐하도록 규정하고 있다. 다만, 검역과 선박전 처리의 사용 및 긴급사용에 대하여는 면제하고 있다(MBTOC 2006). 살충능력이 뛰어난 메틸브로마이드는 살균, 제초 능력도 우수하여 국외에서는 대부분 토양훈증제로 이용하여 왔으며, 일부만이 검



역용으로 이용되어 왔지만 국내에서는 검역용으로만 이용하여 왔다 (그림1).

몬트리올의정서의 규제프로그램에 따라 회원국들은 메틸브로마이드를 포함한 오존층파괴물질의 연차적인 감축을 추진하였으며(그림 2), 이 결과, 대부분의 오존층파괴물질은 90%이상 감축하였으나, 메틸브로마이드는 긴급용 및 검역용 사용량 감축 예외로 인하여 감축율이 70% 정도로 낮아, 2005년 기준으로 CFC 다음으로 제2의 파괴물질이 되었다(표1)(UNEP 2007).

이에 몬트리올의정서는 검역용 메틸브로마이드의 사용량이 저하되지 않음을 주목하고, 회원국에게 검역용 메틸브로마이드의 사용 감축 또는 대체 프로그램을 구축토록 결의문을 채택하였으며(UNEP 2008), 국제식물보호기구(IPPC)는 검역용 메틸브로마이드의 사용 감축 또는 대체 권고문을 채택하는데 이르렀다(IPPC 2008).



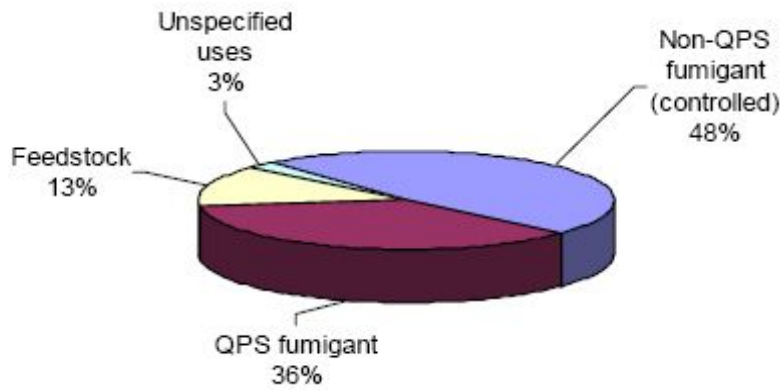


Figure 1. MB production in 2005 by intended purpose as reported by producers (MBTOC 2006).



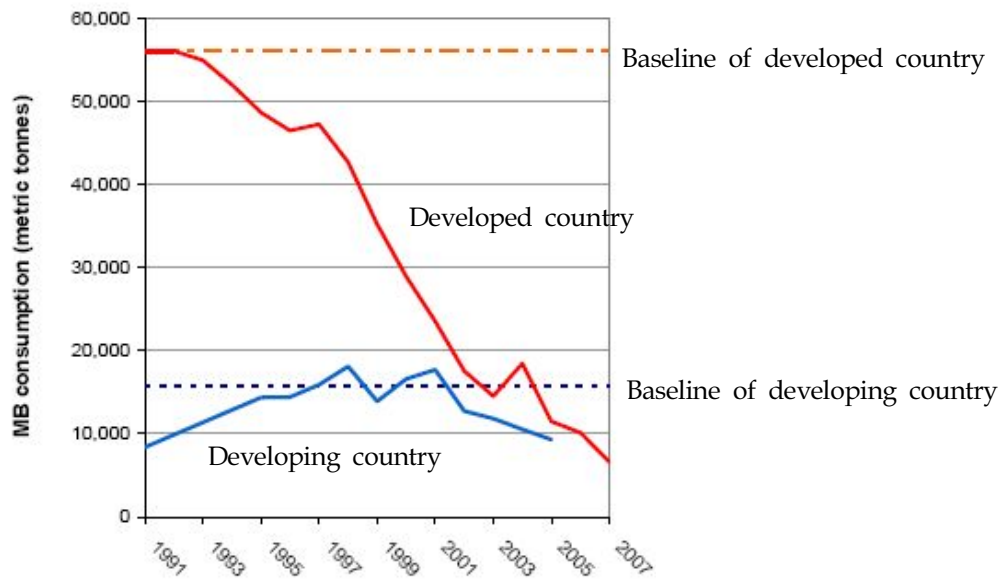


Figure 2. Baselines and trends in non-QPS (Quarantine and preshipment) MB consumption in developed country and developing country during 1991~2007 (MBTOC 2006).



Table 1. Consumption and reduction rate of ozone depleting substances (ODSs) for all parties

(ODP tones ¹⁾)

ODSs	Base ²⁾	2005	Reduction rate(%)
CFCs	1,054,351	44,165	95.8
Halons	208,881	4,325	97.9
other CFCs	3,378	18	99.5
Carbon tetrachloride	302,707	-	100
1,1,1,-TCE	61,749	618	99.0
HCFCs	35,504	10,262	71.1
Methyl bormide	42,807	12,568 ³⁾	70.6
	-	8,289 ⁴⁾	-
total	1,709,377	71,956	95.8

¹⁾ ODP = consumption(ton)×Ozone Depletion Fator(10~0.02)

²⁾ CFCs, Halons :

Developed country - 1986 consumption,

Developing country - average of 1995~97

Other CFCs, carbon tetrachloride, 1,1,1-TCE :

Developed country - 1989 consumption ,

Developing country : average of 1998~2000

HCFCs :

Developed country - 1989 consumption+2.8% of 1989 consumption

Developing country : average of 2009~2010(desicion in 2007)

MB :

Developed country - 1991 consumption ,

Developing country - average of 1995~1998

³⁾ Exception to QPS(Quarantine and preshipment)

⁴⁾ QPS(Quarantine and preshipment)



한편, 우리나라도 몬트리올의정서의 개발도상국의 규제프로그램에 따라 오존층파괴물질을 감축하여 왔으나, 주로 검역용으로만 사용하고 있는 메틸브로마이드는 사용량이 변화되지 않아(표 2), 검역용 메틸브로마이드도 규제하려는 국제적 동향에 따라 국가적인 대책이 필요한 시점이다. 국내 메틸브로마이드 사용량이 가장 많은 품목은 첫번째가 목재류이며, 곡물, 생식물 등이 그 뒤를 잇고 있다(표 3). 알루미늄포스파이드라는 메틸브로마이드 대체 훈증제가 있는 곡물을 제외한 목재류, 과실류 등의 생식물이 대체 약제 연구의 주요 대상이 되고 있다(국립식물검역원 2006).



Table 2. Consumption and reduction rate of ozone depleting substances (ODSs) for Korea

(ODP tones)

ODSs	Base	2005	Reduction rate(%)
CFCs	9,154	2,730	70.2
Halons	3,676	856	76.7
other CFCs	1	-	100
Carbon tetrachloride	638	-	100
1,1,1,-TCE	513	355	30.8
HCFCs	-	1,822	increase rapidly
Methyl bormide ¹⁾	575(2001)	566	stable
total	14,557	6,329	56.5

¹⁾ Use of QPS



Table 3. MB consumption by commodities in Korea

commodity	2005 consumption	
	consumption (ton)	Rate(%)
woods	599	63.5
grains	157	16.7
others including fruits - fruits, cut flowers, seed, bulbs, propagativies etc	187	19.8
Total	944	100



2. 메틸브로마이드 대체 소독기법 활용 현황

국외에서는 메틸브로마이드가 주로 토양용으로 이용되고 있으므로, 토양 훈증제의 대체제로 연구가 활발히 이루어져, Chloropicrin, Dazomet, Dichloropropene, Metam sodium, Methyl isothiocyanate 등의 소독방법이 개발되어 대체제로 활용, 회원국들이 메틸브로마이드의 감축을 이행할 수 있게 되었다.

토양용 처리제와는 달리 검역용 소독약제는 짧은 처리기간내의 사멸 가능하여야 하며 다양한 병해충, 알을 포함한 모든 태에 대한 완전 사멸이 이루어져야 하고, 작업자 안전성, 신선농산물 등에 품질 유지 등을 만족시켜야 하므로 대체 소독기법 연구가 어려운 것이 현실이다(MBTOC 2006).

메틸브로마이드의 대체 또는 감축은 대체 소독기법 개발만이 유일한 방법은 아니다. 고비용이 소요되며, 장소 또는 규모에 제한이 있다는 단점이 있으나, 유럽, 호주 등은 제독설비를 이용하여 소독처리 후 메틸브로마이드 가스를 배출하지 않는 방법도 활용하고 있다.

국내의 경우는 검역용 메틸브로마이드를 대체하기 위한 열처리 및 HCN이 활용되고 있으나, 그 대상 식물이 한정되어 있어, 다양한 소독방법의 개발이 요구되고 있다.

2.1. 목재류에 대한 대체 소독방법

전 세계적으로 목재포장재를 통한 소나무재선충 등의 유입 위험을



막기 위해 다양한 시험을 통하여(Barak et al. 2005, Kawakami et al. 2004) 교역에 사용되는 목재포장재에 대한 수출 전 메틸브로마이드 또는 열처리를 골자로 하는 검역요건이 국제기준으로 신설(IPPC, 2006)되는 등의 요인으로 인하여 검역용 메틸브로마이드의 사용량은 줄지 않고 있다.

미국, 일본, 호주 등에서는 Ethanedinitrile(EDN), Sulfuryl fluoride(SF), PH_3 , Methyl iodide(MI), Methyl isothiocyanate(MITC)를 메틸브로마이드 대체제로 활용하므로써 메틸브로마이드의 사용을 줄이고자 노력하고 있다. SF의 경우는 산림해충의 알에 대한 살충효과가 떨어지며(Soma et al. 1997, Naito et al. 2002), MITC는 수확이 많아 침투성이 떨어져 살충효과가 저하되는 단점이 있어(Naito et al. 1999, Naito et al. 2002), 혼합가스(SF+MITC, SF+MB)를 활용하여 단점을 보완하는 연구가 행해지고 있다(Naito et al. 2002, Soma et al. 2006). 또한, MI를 이용한 소독방법 개발도 동시에 추진되고 있다(Naito et al. 2003, Soma et al. 2005). PH_3 는 메틸브로마이드 등 다른 훈증제와 같이 훈증시간이 24시간 정도로 짧지 않고 수일 이상으로 신속한 통관이 요하는 검역용으로는 한계가 있다(Oogita et al. 1997).

EDN은 호주에서 목재류 대체 소독제로 활용하기 위하여 연구 중에 있으며, 메틸브로마이드보다 더 독성이 강한 것으로 알려져 있다(Park et al. 2007, Ren and Lee 2008).

목재포장재 소독방법 중 하나인 열처리는 국제 기준화되어 전세계적으로 널리 이용되고 있으며, 방사선 처리 등의 물리적 소독처리도 EU 국가에서 활용되고 있으나, 설비 크기의 한계가 있어, 원목 등 큰



목재류의 처리에는 이용되기 어렵다. 국내에서는 목재류에 대한 소독약제는 유일하게 메틸브로마이드만 사용되고 있으며, 목재포장재에 한하여 2000년부터 열처리도 이용하고 있다.

2.2. 생식물에 대한 대체 소독방법

짧은 처리시간으로 해충을 사멸시킬 수 있으면서 잔류 문제가 거의 없는 메틸브로마이드는 세계적으로 대부분의 생식물에 대한 소독처리 약제로 활용되고 있으나, 오존층파괴물질임을 차치해 두고서라도 바나나, 드라세나 묘목과 같이 감수성 품목은 약해를 발생하고 있으므로 대체 훈증제 개발이 시급히 요구되고 있다.

미국, 호주 등 선진국들은 메틸브로마이드와 같은 화학약제가 작업자의 안전뿐 아니라 환경에도 문제를 야기함에 따라, 약제를 사용하지 않는 물리적 소독방법에 관심을 갖고 연구, 활용하고 있다.

물리적 소독방법에는 저온처리, 열처리, CA(controlled atmosphere) 처리, 방사선 처리 등이 있는데, 주로 과실의 과실판리 사멸을 위한 처리방법으로 이용되고 있다. 저온처리는 그 온도 및 기간이 과실 및 해충에 따라 달라지며, 과실판리 해충에 대하여는 1~2 °C에서 16~21 일 정도 처리한다. CA처리 역시 과실에 따라 감수성 차이가 커서, 0.5~5%의 산소농도 및 2~15%의 이산화탄소 농도로 처리하며(MBTOC 2006), 최근에는 온도를 승온하여 처리하는 CA처리법도 개발되어 있다(USDA 2009).

열처리는 90% 이상의 상대습도에서 처리하는 증열처리, 건조한 상태에서 처리하는 건열처리 그리고 온수에 침지시키는 온탕침지로 구



분된다. 일반적으로 열처리는 대상해충에 대하여 40~50 °C에서 10 분~8시간으로 처리하며(USDA 2009), 이중 온도의 효율성을 높이고, 열장해를 방지하는 증열처리가 생식물 처리시에는 주로 이용된다 (Obata 1998).

감마선, 전자선, X선을 방사선원으로 하는 방사선처리도 식물검역 적으로 미국, 호주 등에서 이용되고 있다. 미국은 과실판리에 대한 방사선 처리기준을 100 Gy로 정하였으며, 최근 방사선에 감수성이 적은 나방류 번데기, 성충을 제외한 모든 해충에 대한 방사선처리기준을 400 Gy로 규정하였다(USDA 2009). 호주, 뉴질랜드는 식물검역목적으로 방사선처리한 생과실의 양국간 수출입을 허용하였다(Food standards Australia New zealand 2003). 최근에 브라질, 가나, 인도, 멕시코, 남아프리카공화국, 태국에서 검역적 소독을 위한 방사선처리 시설이 건설되었거나, 건설 중일 정도로 방사선 소독처리기준은 세계적으로 활용도가 높아지고 있는 실정이다(MBTOC 2006). 일본의 경우는 절화류에 대한 대체 소독기법으로 e-beam 등을 활용한 방사선 연구를 수행하고 있다.(Dohino et al. 1996, Kumagai et al. 1995, Tanabe et al. 1995, Donino and Hayashi 1995, Takano et al. 2004)

반면에 약제를 이용하는 화학적 소독방법에는 전세계적으로 HCN, PH₃ 등이 이용되고 있는데, 일본은 진딧물, 총채벌레, 응애 등에 감염된 신선농산물에 대하여 기법 연구를 통하여(Mizobuchi et al. 1997, Kawakami et al. 1996, Matsuoka et al. 2002, Soma et al. 2002, Soma et al. 2004) HCN, PH₃ 또는 혼합가스(PH₃+MB+CO₂)을 이용하고 있으며, 뉴질랜드에서는 HCN을 바나나 등에, PH₃와 CO₂의 혼합제를 수출절화류 해충 방제에 이용하고 있다(RIRDC. 2000).



국내의 경우, 외국으로부터 수입되는 과일에 대하여 수출국 현지에서 저온처리 또는 증열처리 등의 소독처리조건으로 수입을 허용하는 등 물리적 소독처리조건을 인정하고는 있으나, 국내에서 실제 물리적 소독을 할 수 있는 소독처리시설은 전무하다.

화학적 소독방법에 있어서, 바나나 등에 약해를 발생시키는 메틸브로마이드 대체를 위하여 HCN 훈증제를 2000년도에 식물검역용 약제로 국내 등록, 바나나, 파인애플 등에 이용하고 있다.

3. 연구 목적

메틸브로마이드는 그 사용대상이 광범위하여 단일 약제 또는 소독기법으로 대체가 어렵다. 따라서, 품목별로 소독기법을 개발하되, 우선순위를 정하여 연구를 추진하게 되었다.

앞에서 기술한 방사선, 열처리 등 물리적 소독방법은 장소 또는 용량에 있어서 제한적이어서 수입 목재류 또는 과실류에 대하여는 적합한 기준이 아니므로, 훈증제를 이용한 화학적 소독방법 개발을 연구목적으로 하였다.

먼저 메틸브로마이드 사용량이 599톤, 사용비율이 63.5%로 가장 높은 목재류에 대하여 대체 소독기법의 개발 연구를 수행하였다. 두 번째로 메틸브로마이드 사용량이 많은 품목은 오렌지, 바나나 등 과실류인데(년간 메틸브로마이드 사용량 약 100톤 추정), 이 중 바나나는 대체 약제로서 HCN의 소독처리기준이 개발되어 있으므로, 오렌지에 대하여 약효, 약해, 잔류시험을 통한 소독처리기준 개발을 추진



하게 되었다.

3.1. 목재류에 대한 EDN 소독방법

목재 수입국가인 우리나라로서는 겨울철에도 소독이 가능하여야 하는데, MI, MITC, PH₃ 등은 외국에 등록되었다 하더라도 기화점이 높거나, 훈증시간이 길어 적합하지 않았다. 그러던 중 호주에서 등록 추진 중에 있는 Ethanedinitrile(EDN)가 메틸브로마이드를 포함한 다른 훈증제에 비하여 기화점이 낮아 저온에서 사용가능하고, 침투성 및 작업자의 안전성 측면에서 우수한 것을 알게 되었다(Ren et al. 2006). EDN은 아몬드 향기가 있는 무색의 기체로서, Cyanogen으로도 알려져 있으며, 상업적으로는 실린더에 액체상태로 판매된다. EDN의 TLV는 10 ppm으로 MB 1 ppm, PH₃ 0.3 ppm 보다 낮아 인체독성이 낮다는 장점이 있으며, 오존층파괴물질도 아니다.

이에, 우리나라의 조건에 적합하다고 판단된 EDN을 선택하여 적정 소독처리조건을 찾기 위한 다양한 해충에 대한 감수성 시험, 용적용별 수착 및 침투시험, 적용시험 등을 수행하였다.

3.2. 오렌지에 대한 HCN소독방법

메틸브로마이드 주요 사용대상 품목인 바나나에 대하여는 소독처리 기준이 개발되어 HCN이 사용 가능하나, 오렌지는 HCN에 대한 소독처리기준이 개발되어 있지 않아 약효, 약해, 잔류시험 등 다양한 시험을 통한 개발을 추진하였다.



일반적으로, 검역적 소독기법을 새로이 개발하기 위해서는 해충별 감수성시험, 침투·수착시험, 약해시험, 잔류시험, 적용시험 등을 수행하게 되어 있어(Obata 1998), EDN 및 HCN도 동일한 과정 및 절차로 시험을 실시하였다. 다만, 이미 소독효과에 대하여 일부 검증된 HCN의 경우는(Monro 1984), 충태별 기초 시험은 수행하지 않았다.

II. 재료 및 방법

1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과 시험

1.1. 해충별 감수성 시험

1.1.1. 공시충

대상해충은 *Reticulitermes speratus*(흰개미), *Tomicus piniperda*(소나무좀), *Hyphantria cunea*(흰불나방) 성충을 이용하였다. 흰개미는 25 ℃, 상대습도 70% 실험실 조건에서 누대 사육한 종을 이용하였으며, 흰불나방은 유충을 채집하여 성충 우화시켜 이용하였으며, 소나무좀은 채집하여 종 동정 후 이용하였다.

공시충의 먹이 또는 수분 공급을 위하여 흰개미, 소나무좀은 나무조각 2~3g을, 흰불나방은 나뭇잎을 2~3잎을 넣은 페트리디쉬에 20여마리씩 담아 데시케이터 훈증상내에 넣었다.

1.1.2. 공시약제

메틸브로마이드는 벨기에 미브롬사에서 생산한 순도 98% 약제



(Net weight 50 kg)를 사용하였으며, EDN은 호주 BOC 사에서 생산한 98% 약제(Net weight 50 kg)를 이용하였다. 구입한 메틸브로마이드 및 EDN은 사용하기 용이하게 500 ml 스테인레스 캔에 액체로 분할 포장하였다. 공시약제는 Obata(1998) 및 Monro(1984)가 제시한 계산식을 이용하여 적정부피를 채취하여 투약하였다.

1.1.3. EDN 및 MB 혼증

가스 투약 및 측정 가능토록 설계된 6~8 L의 밀폐형 데시케이터(부피는 물을 이용하여 정확히 측정)에 넣고, 계산된 메틸브로마이드 및 EDN 양을 투약한 후 데스케이터 내 마그네틱 바를 10분간 돌려 가스를 순환시켰다. 혼증 중 경과시간별로 가스농도를 측정하였으며, 혼증 완료 후 후드내에서 24시간 배기하였다. 최소한 5농도 이상으로 3반복 수행하였다.

약제는 분할포장된 캔으로부터 1 L 테들러백에 호스를 연결하여 기체로 채취한 후, 테들러백의 가스를 50 ml 등 가스밀폐형 실린지를 이용하여 채취하여 데시케이터에 투약하였다.

가스농도는 가스크로마토그래피(HP-6890, FID)으로 측정하였으며, 측정조건은 Injector 200, Oven 200, Detector 250 °C로 설정하였다. GC는 DB-5 컬럼을 사용하였으며, 운반기체는 질소, 유속은 30 ml/min으로 하였다.

1.1.4. 살충효과의 확인

혼증 완료 후 공시충을 꺼내어 사육실에서 25 °C, 70% 상대습도 조건하에 보관하였다. 보관 24시간 후 사멸여부를 확인하였다. LC



값은 Probit analysis를 이용하여 분석하였다(Finney 1971).

1.2. MB 및 EDN의 침투성 및 감수성 평가

1.2.1. 공시충

공시충으로는 *Reticulitermes speratus*(흰개미), *Cyrtogenius lutats*(반송나무좀) 유충, 번데기, 성충, *Monochamus alternatus*(솔수염하늘소) 유충, 번데기를 사용하였다. 흰개미는 25 °C, 상대습도 70% 조건에서 누대사육한 종을 이용하였으며, 솔수염하늘소는 인공사료로 25 °C L:D=16:8 조건으로 사육한 종을 이용하였고, 반송나무좀은 야산에서 채집하여 종 분류동정후 사용하였다.

1.2.2. EDN 및 MB 훈증

① 가스의 침투성을 알아보기 위하여 Su and Sheffran(1986)을 참고하여 내부가 흠이 파인 소나무 목재상자(10 × 10 × 10 cm)안에 흰개미를 넣고 1.1.3과 동일하게 처리하였다. 소나무 목재상자는 길이 5 cm짜리 2조각으로 이루어졌으며, 각 조각 내부에 2 × 2 × 1 cm의 흠을 파고, 2조각이 맞닿는 부분은 고무를 대고, 걸쇠를 걸어 밀폐하였으며, 사용전에 물에 담구어 새지 않는 것을 확인한 후 사용하였다.(그림 3, 4)

② 반송나무좀은 감염된 소나무 원목 그대로 투약하였고, 솔수염하늘소는 인공사료로 25 °C, L:D=16:8 조건에서 사육한 유충, 번데기를 미감염 소나무 원목에 구멍을 뚫어 한 마리씩 집어 넣은 후 습



등으로 막아 공시하였다(그림 5). 용적율(v/v)은 15% 내외로 맞추어 실시하였다. 가스 투약 방법 및 투약 중 가스농도 측정 등은 1.1.3 동일하며, 온도를 달리하여 수행하였다.

③ 가스농도는 가스크로마토그래피(HP-6890, FID)으로 측정하였으며, 측정조건은 Injector 200, Oven 200, Detector 250 °C로 설정하였다. GC는 DB-5 컬럼을 사용하였으며, 운반기체는 질소, 유속은 30 ml/min으로 하였다. 이렇게 측정된 농도는 경과시간과 연계 계산하여 소독처리의 기준이 되는 농도시간적(CT적, concentration × time product)을 산출하였다(ASEAN Food Handling Bureau 1989).

1.2.3. 살충효과의 확인

모든 공시충은 훈증 완료 후 사육실에서 25 °C, 70% 상대습도 조건하에 보관하였다. 소나무좀 성충은 훈증 완료 24시간 후 반송나무좀 유충, 번데기, 성충, 솔수염하늘소 유충, 번데기는 훈증 완료 72시간 후 조사하였으며, 움직임이 없는 경우 죽은 것으로 판정하였다. LC값은 Probit analysis를 이용하여 분석하였다(Finney 1971).





Figure 3. The desiccator and Figure 4. Termites in the wooden case.

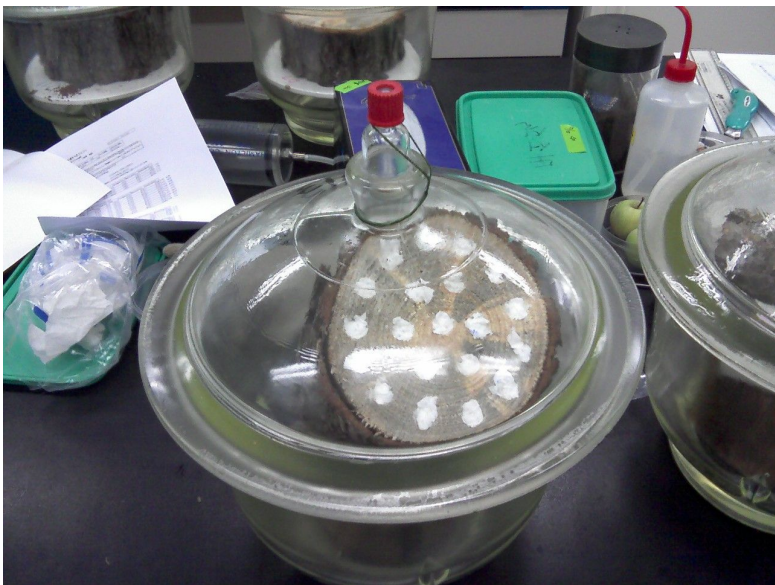


Figure 5. The *Monochamus alternatus* in tested log inside a desiccator.



1.3. 가스 수확 및 적용 시험

1.3.1. 공시재료

공시충으로는 *R. speratus*(흰개미) 성충, *Cryphalus fulvus*(노랑애나무좀) 유충, 성충을 사용하였다. 흰개미는 25 °C, 상대습도 70% 조건에서 누대사육한 종을 목재에 자연 감염시켜 이용하였으며, 노랑애나무좀은 감염목을 야산에서 채취하여 종 동정 후 이용하였다. 소나무 원목을 공시재료로 이용하였으며, 공시재료의 습도는 105 °C에서 24시간 건조시켜 측정하였다.

1.3.2. EDN 훈증

용적을 및 습도 변화에 따른 EDN의 수확 및 해충 살충효과 확인을 위하여 용적에 달리하여 소나무 원목으로 훈증상대를 채웠으며, 원목을 24시간 물에 침지한 후 꺼내어 일정 시간 건조시키는 방법으로 습도를 달리하였다.

야외 훈증조건을 조성하기 위하여 1 m³ 천막훈증상(염화비닐, 두께 0.2 mm)을 소독 훈증상으로 이용하였다(그림 6). 흰개미는 인공감염목을, 노랑애나무좀은 자연감염목으로 훈증상에 넣고 투약하였다. 가스 투약은 분할 포장한 캔을 저울로 칭량하면서 직접 훈증상에 투약하였다.

1.3.3. 살충효과의 확인

공시충은 훈증 완료 후 사육실에서 25 °C, 70% 상대습도 조건하에 보관하였으며, 훈증 완료 24시간 후 살충여부를 조사하였다.





Figure 6. Tapaulin fumigation chamber (1 m³).



2. 오렌지에 대한 HCN 소독 시험

2.1. 수확 및 침투 시험

2.1.1. 공시재료

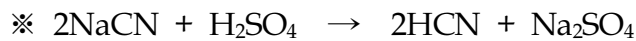
공시충으로는 *Tetranychus urticae*(점박이응애) *Pseudococcus cryptus*(귤애가루깍지벌레), *Pseudococcus citri*(귤가루깍지벌레) 성충을 제주도에서 채집하여 중 동정 후 공시충(지름 10 cm, 높이 10 cm) 용기에 넣어 사용하였다.

공시식물은 미국산 오렌지를 이용하였으며, 공시충 용기를 오렌지 박스 내에 삽입하여 시험에 사용하였다.

2.1.2. 공시약제

물에 진한 황산을 첨가한 용액에 NaCN을 첨가, HCN 발생시켜 투약하였으며, 혼합비율은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{- 투약비율} &= \text{NaCN:H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O} = 1(\text{중량}):1.5(\text{부피}):2(\text{부피}) = \\ &2.2\text{g}/0.5 \text{ m}^3 : 3.3 \text{ ml} : 4.4 \text{ ml} \end{aligned}$$



$$98 \text{ g}(3.6 \text{ g}) \qquad 54\text{g}(2 \text{ g}/\text{m}^3)$$

$$3.6 \text{ g} \times 100/90(\text{NaCN의 순도}) + (3.6 \times 0.1)(90\% \text{ 분해}) = 4.4 \text{ g}/\text{m}^3$$

대조구로 벨기에 미브롬사에서 생산한 순도 98% MB(Net weight 50 kg)를 사용하였다.

2.1.3. HCN 및 MB 혼증

HCN은 공시충 용기를 넣은 오렌지 박스를 0.5 m³ 스테인레스



훈증상에 넣고 다양한 용적율로 오렌지를 채운 후(그림 7), 황산과 NaCN을 혼합하여 투약하였으며, MB는 봄베로부터 가스를 3리터 테들러백에 담아 500ml 시린지로 투약하였다. 투약 완료 후 HCN은 10분간 순환팬을 가동하였으며, 1시간 훈증 중에 가스검지관(HCN용, 드래거)을 이용하여 가스농도를 측정하였으며, MB는 이연계기의 가스농도측정기를 이용하여 측정하였다. HCN은 훈증완료 후에도 2시간 배기하면서 주위의 작업한계농도(10 ppm) 이하로 떨어지는 시간을 조사하였다.

2.1.4. 살충효과 및 약해의 확인

모든 해충은 훈증 완료 후 사육실에서 25 °C, 70% 상대습도 조건하에 보관하였으며, 훈증 완료 24시간 후 살충여부를 조사하였다. 오렌지는 훈증 완료후 훈증상에서 꺼내어 상온(17~20 °C)로 보관하면서 당도, 경도 및 변색여부 등 품질변화 여부를 조사하였다.

2.2. 적용 시험

2.2.1. 공시재료

공시충으로는 *Pseudococcus cryptus*(귤애가루깍지벌레) , *Unaspis yanonensis*(화살깍지벌레) 성충을 제주도에서 채집하여 사용하였다. 공시충은 감염잎 절단면을 물에 적신 솜으로 감싼 감염 귤잎 채 넣었다. 공시식물은 남아공산 오렌지를 이용하였으며, 공시충 용기를 오렌지 박스 내에 삽입하여 시험에 사용하였다.

2.2.2. 공시약제

체코의 Unipetrol사에서 제조한 순도 98%, HCN(Net weight 1.5 kg)을 사용하였으며, 대조구인 MB는 벨기에 미브롬사가 제조한 약제를 이용하였다.



2.2.3. HCN 훈증

실제 훈증조건을 조성하기 위하여 공시충 용기를 넣은 오렌지 박스를 7 m³ 천막훈증상(염화비닐 두께 0.2mm, 2 × 2 × 1.75m)에 넣고 실제 훈증과 유사하게 훈증상내의 빈 공간을 동일한 오렌지로 채웠다(그림 8). 그런 다음 HCN 캔을 개봉하여 투약한 후, 훈증상을 테이프로 밀봉하였다. 투약완료후 10분간 순환팬을 가동하였으며, 훈증 중에는 가스검지관(HCN용, 드래거)을 이용하여 가스농도를 측정하였다. 훈증완료후에는 2시간 배기하여 작업한계농도(10 ppm) 이하로 떨어졌는지 확인 후 오렌지를 훈증상에서 꺼냈다.

대조구로 MB를 사용하였으며, 0.5 m³ 스테인레스 훈증상에 오렌지를 넣고, 투약한 후 가스농도측정기(이연계기 FI-21형)로 훈증중 농도를 측정하였다.

2.2.4. 살충효과 및 약해의 확인

귤가루깍지벌레는 훈증 완료 후 사육실에서 25 °C, 70% 상대습도 조건하에 보관하였으며, 훈증 완료 24시간 후 살충여부를 조사하였다. 움직임이 거의 없는 화살깍지벌레는 훈증완료 7일 후 변색여부로서 살충여부를 판별하였다. 살충율은 Couey & Chew(1986)가 제시한 분석방법을 이용하여 평가하였다.

오렌지는 훈증 완료후 훈증상에서 꺼내어 상온(17 ± 1 °C)로 보관하면서 당도, 경도 및 변색여부 등 품질변화 여부를 조사한 후, 그 결과를 Dunkan 또는 Turkey 사후검정법을 사용하여 분석 평가하였다. 변색은 처리구별 오렌지 10개씩, 3반복으로, 당도 및 경도는 처리구별 오렌지 5개씩, 3반복으로 조사하였다.





그림 7. Stainless chamber and orange (0.5 m³).



Figure 8. Tarpaulin chamber and boxed orange (7 m³).



2.3. 잔류시험

2.3.1 공시약제

체코의 Unipetrol사에서 제조한 순도 98%, HCN(Net weight 1.5 kg)을 사용하였다.

2.3.2. 공시재료

2.1에서 훈증처리한 오렌지를 시간대별로 채취하여 이용하였다.

2.3.3. 시약 및 기구

① 시약

- 암모니아수(Yakuri Pure Chemicals Co. : 일본, 특급, 1 L)
- 요드화칼리움용액 : 2%(W/V)(Yakuri Pure Chemicals Co. : 일본, 특급, 500g)
- 0.1 N-질산은용액(Shinyo Pure Chemicals Co. : 일본, For Volumetric Analysis, 특급, 500 ml, factor=1.000)
- 탄산나트륨·초산연혼합용액 : 탄산나트륨 200 g(Yakuri Pure Chemicals Co. : 일본, 특급, 1 kg)과 초산연 20 g(Katayama Chemicals Co. : 일본, 특급, 500 g, 분자식 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, Lead Acetate)을 각각 물에 용해시켜 이들을 혼합해서 1 L로 희석한다. 사용시에 잘 흔들어 혼합시켜 사용한다.
- 수산화나트륨용액(Shinyo Pure Chemicals Co. : 일본, 특급, 500 g) : 2.5%(w/v)



○ 주석산용액(Junsei Chemicals Co. : 일본, 특급, 500 g, Tartaric acid, 분자식 $\text{COOHCH(OH)CH(OH)COOH}$) : 10%(w/v)

○ 염화나트륨(Junsei Chemicals Co. : 일본, 특급, 500g) : 용량분석용 표준시약

② 실험기구

○ 청산증류장치 : 주문제작(그림 9)

○ 10 ml 마이크로 뷰렛 : 최소눈금 0.02 ml(제조사 독일)

2.3.4. 분석방법 및 계산법(Akiyama 등(1977) 참조)

분쇄한 검체 100 g, 물 250 ml 및 주석산 용액 50 ml를 2 L증류 플라스크에 넣는다. 냉각기를 증류플라스크를 냉각기와 연결하고 2.5% 수산화나트륨 용액 100 ml가 담긴 1 L의 비이커에 넣어 냉각기의 하단이 용액에 잠기도록 한다. 증류플라스크를 가열하여 유출액이 300~350 ml될 때까지 4~7 ml/min의 유출속도로 증류한다. 여기에 잘 진탕 혼합된 탄산나트륨 초산납 혼합용액을 1 ml를 가해 침전이 생기지 않을 경우는 그대로 이것을 시험용액으로 한다. 침전이 생기거나 백택이 있을 때는 여지를 이용하여 여과해서 시험용액으로 한다.

시험용액에 암모니아수 10 ml와 요오드화칼륨 용액 10 ml를 가한 후 10ml의 마이크로뷰렛을 이용하여 0.02N 질산은 용액으로 적정한다.

계산법은 아래와 같다.



$$\text{시료 중 시안의 양 (mg/kg)} = \frac{(A-B) \times N \times 54 \times f \times 106}{\text{시료무게(g)} \times 1,000}$$

A : 시료의 질산은용액 적정값 (ml)

B : 공시험에 있어서의 질산은용액 적정값 (ml)

N : 질산은용액의 농도

f : 질산은용액의 보정계수

주 : 1) 이 실험의 검출한계는 0.2 mg/kg임.





Figure 9. Equipment for sublimation of HCN.



Ⅲ. 결 과

1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과 시험

1.1. 해충별 감수성 시험

21 ± 2 °C에서 흰개미, 소나무좀, 흰불나방 성충에 대한 EDN의 LC50는 각각 0.26, 0.64, 0.19 mg/L로, 소나무좀이 가장 저항성이 큰 것으로 나타났다(표 4).

21 ± 2 °C에서 흰개미의 EDN LC50이 0.26 mg/L인데 비하여, 4±1 °C에서는 0.36 mg/L로 나타나 온도가 낮을수록 약효가 감소됨을 알 수 있었다.

흰개미에 대한 MB의 LC50이 4.83 mg/L인 것을 감안해 볼때, EDN이 MB에 비하여 흰개미에 대한 독성이 강함을 알 수 있었다.

Ren 등(2005)는 흰개미의 일종인 *Coptotemes acinacifomis*, *Coptotemes brevis*, *Mastotermes darwiniensis*의 LC99를 각각 1.61, 3.83, 2.30 mg/L로 보고하였는 바, 본 시험에 사용된 흰개미(*R. speratus*)는 LC99가 0.65 mg/L로 나타나 EDN에 대한 감수성이 더 높은 것으로 나타났다.



Table 4. Toxicity of EDN and MB to adult of wood related pest for 6hr exposure in open cage

Target pest	n	Temp. (°C)	LC50 (95% CI)	LC99 (95% CI)	Slope (±SE) ^a	DF	X ²
EDN <i>R.speratus</i>	1,271	21±2	0.26 (0.23-0.29)	0.65 (0.53-0.92)	5.97 (±0.75)	29	5.64
EDN <i>R.speratus</i>	475	4±2	0.36 (0.34-0.38)	0.57 (0.53-0.69)	8.04 (±0.68)	29	1.00
MB <i>R.speratus</i>	143	21±2	4.83	13.96	3.56 (±2.17)	14	17.3
EDN <i>T.piniperda</i>	115	25±2	0.64 (0.38-0.89)	4.64 (2.66-16.96)	2.70 (±0.42)	11	1.02
EDN <i>H.cunea</i>	40	25±2	0.19 (0.08-0.29)	0.63 (0.46-0.84)	2.70 (±0.65)	11	1.02

SE : Standard Error, Unit : mg/L



1.2. 침투성 및 감수성 시험 결과

1.2.1. 나무상자내 흰개미 살충 시험 결과

나무상자 내 흰개미에 대한 EDN 및 MB의 LC99은 각각 0.62, 38.10 mg/L로, open cage인 경우와 마찬가지로 EDN이 흰개미에 대하여 MB보다 살충능력이 뛰어났다(표 5).

나무상자 내 흰개미에 대한 EDN의 LC99인 0.62 mg/L와 오픈된 상태에서의 LC99인 0.65 mg/L는 유의차가 없었으므로, EDN의 침투성은 매우 큼을 알 수 있었다. 반면 MB는 나무상자 내 흰개미에 대한 MB의 LC99인 31.10 mg/L가 오픈된 상태에서의 LC99 13.96 mg/L보다 약 3배의 크므로, EDN에 비하여 침투성이 낮음을 알 수 있었다.

1.2.2. 원목내 반송나무좀, 솔수염하늘소 태별 감수성 시험

EDN 20.3 mg/L(6hr)의 상온(25 °C) 처리구에서 반송나무좀 유충, 번데기, 성충의 살충율은 각각 90.3, 58.6, 89.5%로 나타나, EDN의 반송나무좀에 대한 효과는 번데기가 가장 작았으며, 유충과 성충은 비슷하였다(표 6).

저온(15 °C) 20.3 mg/L 처리구에서는 유충, 번데기, 성충의 살충율이 각각 91.6, 25.6, 42.3%의 살충율을 보여 저온처리구에서 효과가 감소됨을 알 수 있었다(표 7). 이는 저온(15 °C) 시험 CT적이 13.5, 20.3 mg/L 처리구에서 각각 26.8, 39.8 mg · hr/L로 산출되어, 상온



(25 °C)에서의 CT적, 34.3, 61.2 mg · hr/L에 비하여 낮은 것이 요인으로 보였다.

반송나무좀에 대하여 EDN 훈증 중의 가스농도의 변화는 그림 10, 그림 11와 같다. 최종가스농도가 상온 6.8, 13.5, 20.3 mg/L 처리구에서 1.9, 3.4, 7.2 mg/L였으나, 저온에서는 1.9, 2.8, 6.1 mg/L로 나타나, 저온처리구에서 흡착이 많은 것으로 나타났다.

EDN CT적 89.3 mg · h/L(29.9 mg/L, 6hr, 25 °C 처리)이상 반송나무좀의 모든 태에서 완전 살충되었다.

솔수염하늘소는 34.3 mg/L, 24hr 처리구에서 유충은 100%인데 비하여, 번데기는 25% 불과하여 번데기가 유충보다 저항성이 큰 것을 알 수 있었으며 48.0 mg/L, 24hr(CT적 187.2 mg · hr/L) 처리구에서 100% 살충력을 보였다(표 8).

34.3 mg/L에서 솔수염하늘소 번데기의 살충율이 25%에 불과하여, 20.3 mg/L에서 반송나무좀 번데기의 살충율이 58.6%, 나무상자 내의 흰개미 성충의 살충농도가 1.46 mg/L(LC99의 신뢰수준 상한선)인 것을 감안하면, 해충별 저항성의 크기는 솔수염하늘소>반송나무좀>흰개미 순임을 알 수 있었다.

솔수염하늘소에 대한 EDN 훈증 중의 가스농도의 변화는 그림 12와 같으며, 투약완료 후 5시간동안 가스농도가 급격히 감소하다가, 24시간까지는 서서히 감소하였다.



Table 5. Toxicity of EDN and MB to adult of *R. speratus* with enclosed wooden cube

	Temp. (°C)	n	LC 50 (95% CI)	LC99 (95% CI)	Slope (±SE)^a	DF	X²
EDN	21±2	213	0.38 (0.32-0.47)	0.62 (0.50-1.46)	7.77 (±1.50)	29	2.00
MB	21±2	374	18.37 (4.59-25.39)	38.10 (27.83-110.73)	5.20 (±1.39)	17	7.12

SE : Standard Error, Unit : mg/L



Table 6. Toxicity of EDN to larvae, pupae and adult of *Cyrtogenius lutats* for 6 hr exposure in the logs at 25±2 °C

Stage	concentraion (mg/ℓ)	n	Efficacy ¹	CT product ² (mg hr/L)
Larvae	1.4	80	16.3	5.4
	3.4	54	20.4	8.3
	6.8	80	72.5	17.7
	13.5	29	89.7	34.3
	20.3	31	90.3	61.2
	29.9	295	100.0	89.3
	38.9	227	100.0	154.1
Pupae	3.4	46	43.5	8.3
	6.8	30	46.7	17.7
	20.3	29	58.6	61.2
	29.9	126	100.0	89.3
	38.9	196	100.0	154.1
Adult	1.4	5	0	5.4
	3.4	11	0	8.3
	6.8	6	33.3	17.7
	13.5	21	71.4	34.3
	20.3	38	89.5	61.2
	29.9	72	100.0	89.3
	38.9	75	100.0	154.1
total		1,451		

¹ Corrective mortality=(mortality-control mortality)/(100-control mortality).

² CT product = (T_{n+1}-T_n) * $\sqrt{C_n \times C_{n+1}}$ (T=time, C=concentraion).



Table 7. Toxicity of EDN to larvae, pupae and adult of *Cyrtogenius lutats* for 6 hr exposure in the logs at 15±2 °C

Stage	concentraion (mg/ℓ)	n	Efficacy ¹	CTproduct ² (mg hr/L)
Larvae	6.8	87	33.4	-
	13.5	129	34.6	26.8
	20.3	85	91.6	39.8
Pupae	6.8	48	0	-
	13.5	31	0	26.8
	20.3	26	25.6	39.8
Adult	6.8	111	15.5	-
	13.5	160	15.9	26.8
	20.3	159	42.3	39.8
total		836		

¹ Corrective mortality=(mortality-control mortaliy)/(100-control mortality).

² CT product = (T_{n+1}-T_n)* $\sqrt{C_n \times C_{n+1}}$ (T=time, C=concentraion).



Table 8. Toxicity of EDN to larvae, pupae of *M. alternatus* for 6 hr or 24hr exposure in the logs at 25±2 °C

Stage	concentration (mg/ℓ), hr	n	Efficacy ¹	CTproduct ² (mg hr/L)
Larvae	34.3, 6hr	20	100	66.3
	34.3, 24hr	20	100	111.3
Pupae	34.3, 6hr	20	25	66.3
	34.3, 24hr	20	25	111.3
	48.0, 24hr	20	100	187.2

¹ Corrective mortality=(mortality-control mortality)/(100-control mortality).

² CT product = (T_{n+1}-T_n)* $\sqrt{C_n \times C_{n+1}}$ (T=time, C=concentration).



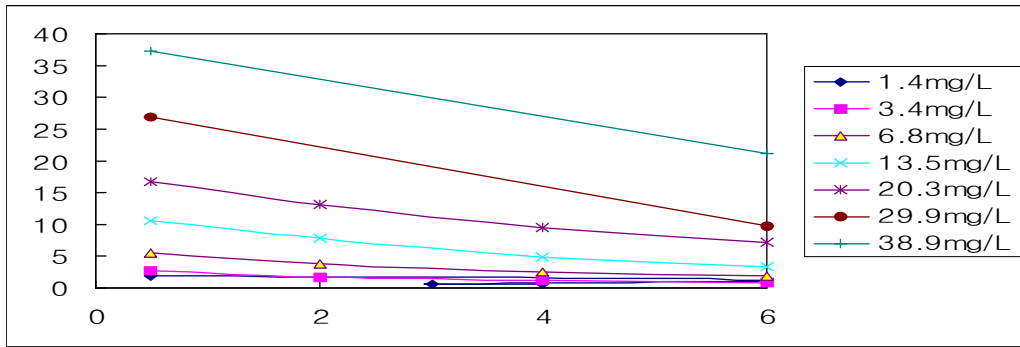


Figure 10. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to *Cyrtogenius lutats* at 25 ± 2 °C.

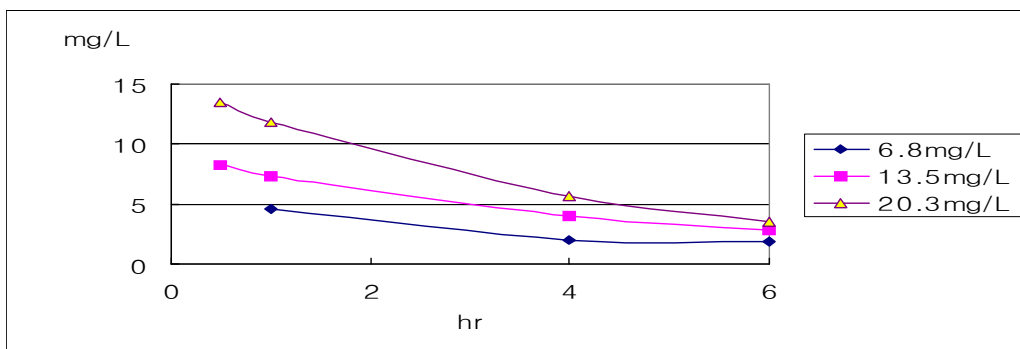


Figure 11. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to *Cyrtogenius lutats* at 15 ± 2 °C.

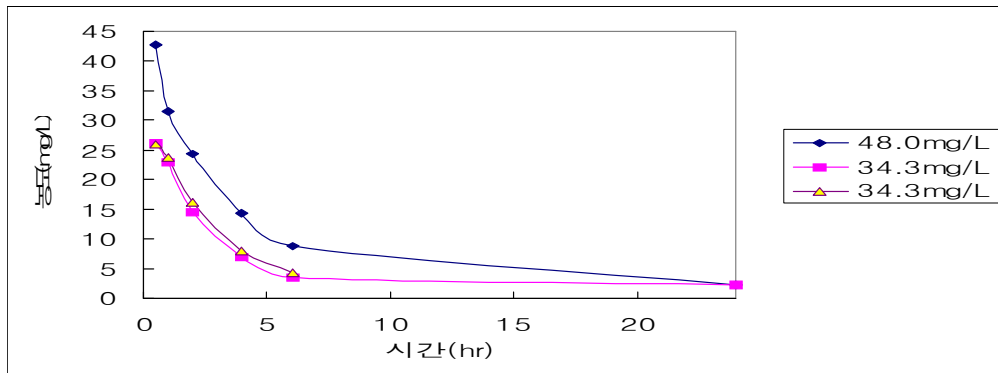


Figure 12. The sorption of EDN during the exposure to different dosage of fumigation to *M. alternatus* at 25 ± 2 °C.



1.3. 가스 수착 및 적용 시험

흰개미, 반송나무좀 등에 대한 감수성 시험 결과 29.9 g/m^3 이상에서 완전 사멸되었으므로, 천막 훈증상을 이용한 수착시험에서는 실험 오차, 가스 누출, 해충 감수성 차이를 감안하여 50 g/m^3 로 높여서 시험을 실시하였다. 이와는 별도로, 24시간으로 연장하여 시험을 실시하였다.

용적율 25% 및 목재 수분 21%, 용적율 25% 및 목재 수분 54%, 용적율 50% 및 목재수분 54% 6시간 처리구의 CT적은 각각 157.2, 171.0, 158.4 $\text{g} \cdot \text{hr/m}^3$ 로 나타났으며, 용적율 25% 및 목재 수분 21%, 용적율 25% 및 목재 수분 54%, 용적율 50% 및 목재수분 54% 24시간 처리구의 CT적은 각각 175.2, 249.7, 146.5 $\text{g} \cdot \text{hr/m}^3$ 로 나타나, EDN의 목재에 대한 수착은 수분이 높을수록 목재 수분(WC)이 적을수록, 용적율(Load factor)이 높을수록 수착이 많아짐을 알 수 있었다 (표 9, 표 10).

흰개미 및 노랑애나무좀 성충은 모든 처리구에서 100% 살충되었다. 실제와 유사한 용적율(50%) 6시간 처리구의 CT적은 $158.4 \text{ g} \cdot \text{hr/m}^3$ 이상으로 반송나무좀 살충 CT적인 $89.3 \text{ g} \cdot \text{hr/m}^3$ 보다 높게 나타나, 천막훈증에 용적율이 높다 할지라도, 50 g/m^3 , 6시간이면 흰개미 및 나무좀류의 사멸은 가능할 것으로 판단된다.



Table 9. CT product of EDN(50 g/m³, 21±3 °C, 6hr)

hr	Filling Ratio 25%		Filling Ratio 50%
	WC 21%	WC 54%	WC 54%
0.5hr	46.1	44.3	49.7
2hr	36.1	35.4	35.7
4hr	22.5	27.5	22.7
6hr	16.7	21.9	16.2
CT product (g×hr/m ³)	157.2	171.0	158.4
Mortality ¹ (%)	100	100	100
Mortality ² (%)	100	100	100

¹) Results of *R.speratus*

²) Results of *C.fulvus*



Table 10. CT product of EDN (50 g/m³, 21±3 °C, 24hr)

hr	Load factor 25%		Load factor 50%
	WC 21%	WC 54%	WC 54%
0.5hr	37.2	59.1	52.9
2hr	24.1	38.7	24.5
4hr	15.6	23.5	11.0
6hr	11.9	18.0	7.2
24hr	1.1	1.0	0.8
CT product (g×hr/m ³)	175.2	249.7	146.5
Mortality ¹⁾ (%)	100	100	100
Mortality ²⁾ (%)	100	100	100

¹⁾ Results of *R.speratus*

²⁾ Results of *C.fulvus*



2. 오렌지에 대한 HCN 소독 시험

2.1. 수확 및 침투 시험

오렌지의 각기 다른 용적율에 대한 경과시간별 가스 수확정도는 그림 13와 같다. 21과 32%의 용적율 처리구(2 g/m^3)는 투약 후 30분 만에 90% HCN의 수확되었다.

용적율별로 점박이용애, 꺾꽂이가루깎지벌레, 꺾가루깎지벌레의 살충율은 그림 14과 같으며, 용적율이 0%인 처리구는 전부 사멸되었으나, 용적율이 11%로 높은 경우는 완전히 사멸되지 않았다.

훈증후 환풍하는 동안의 훈증상내 HCN의 농도는 표 11과 같다. 2시간 환풍 후 훈증상내의 HCN 농도는 작업한계농도(10 ppm) 이하로 유지되었다.

HCN에 대한 오렌지 약해 조사결과는 표 12와 같으며, 개방후 10일째 처리구에 대한 오렌지의 품질변화는 무처리구에 비하여 유의 차를 보이지 않았다.



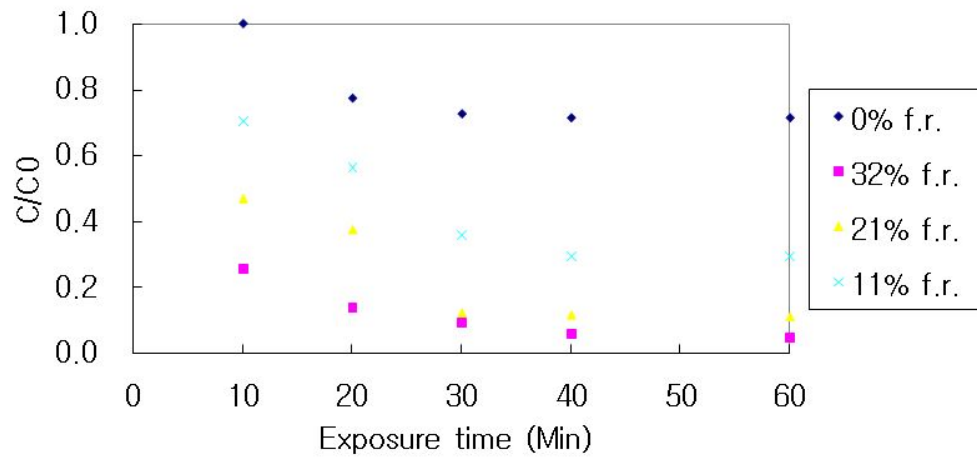


Figure 13. The sorption of HCN during the exposure to different filling ratios (11, 21 and 32 w/v%) of oranges fumigation at 15°C.



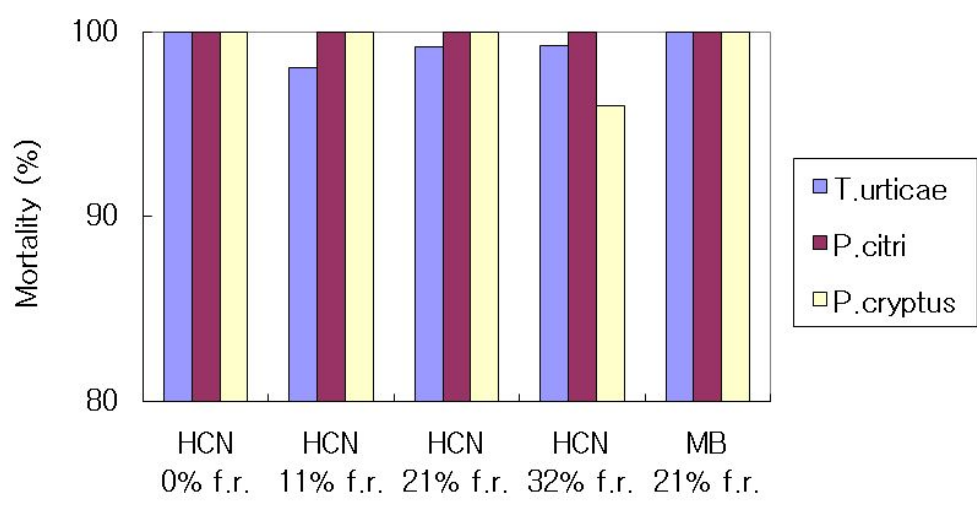


Figure 14. Efficacy of HCN and MB with forced aeration to different filling ratio (11, 21 and 32%) of oranges fumigation HCN (2 g/m³ and 1hr), MB (40.5 g/m³ and 2hr) at 15°C.



Table 11. Concentration of HCN in fumigation chambers at different filling ratio of orange after different period of aeration

Filling ratio(t/m ³)	HCN concentraion(ml/kl) after aeration			
	30min	60min	90min	120min
-	-	-	-	-
0.324	50	19	11	5
0.216	29	11	6	2.5
0.108	20	15	7.5	5
0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.



Table 12. The effect of quality on oranges by treatments was visually evaluated at 1 to 10 days after fumigation

Fumigant	Filling ratio (t/m ³)	The rate of quality effect(%)*				
		1day	3days	5days	7days	10days
control	-	0	0	0	2.7	4.0
MB	0.216	0	0	0	2.7	5.3
HCN I	0.324	0	0	0	0	1.3
HCN II	0.216	1.3	1.3	1.3	1.3	4.0
HCN III	0.108	0	1.3	1.3	1.3	4.0
HCN IV	0	-	-	-	-	-

* Visual evaluation(decay, discolor) was conducted to observe 75 oranges from upper layer of each box.



2.2. 적용 시험 결과

2.2.1. 약효시험결과

2.1.의 HCN의 수확 및 침투시험에서 2 g/m^3 은 살충하는데 부족하다고 판단하여 3 g/m^3 으로 농도를 상향 조정하여 시험을 실시하였다.

꿀애가루각지벌레 및 화살각지벌레에 대한 HCN 3 g/m^3 (1시간) 처리 결과, 100% 사멸되었으며 대조구로 사용한 MB 40 g/m^3 (2시간)에도 100% 사멸되었다(표 13). 가스농도 변화는 표 14와 같았으며, 1시간 배기 이후 작업한계기준 $10 \text{ ppm}(\text{ml}/\text{kl})$ 이하로 검출되었다.

2.2.2. 약해시험결과

HCN 기준량 처리한 오렌지는 7일 후까지 변색 등 약해가 발생되지 않았으나, MB 처리구 및 HCN 배량구에서는 일부 약해가 발생되었으며(그림 15), 약해의 증상으로 오렌지 표피의 변색이 발생되었다(표 15). 개방후 7일째 경도가 무처리구에 비하여 HCN 기준량, 배량, MB 처리구와 유의차를 보였으나, 날짜별로 유의차 추이가 일관적이지 않은 것을 감안해 볼 때 시료의 채취의 편중으로 인한 오차라고 판단되었다.

이는 HCN 투약시 저온에서 보관했다가 상온에서 5시간 경과된 오렌지의 표면에 물방울이 맺힐 정도로 높은 수분을 보유하고 있었으므로, 이에 의해 HCN 배량구에서 일부 약해가 발생된 것으로 추정되었다.

2.3. 잔류 시험 결과

오렌지 시료의 하이드로젠시아나이드(HCN) 회수율은 82~91%이었고 분석법의 검출한계는 $0.216 \text{ ppm}(\text{mg}/\text{kg})$ 이었다(표 16).

개방 2시간 후 오렌지 시료의 평균 HCN 잔류량은 $1.584 \text{ ppm}(\text{mg}/\text{kg})$ 으로 일본환경청 고시 잔류허용기준인 $5 \text{ ppm}(\text{mg}/\text{kg})$ 보다 낮게 나타났다(표 17).



Table 13. Toxicity of HCN, MB(HCN 1hr, MB 2hr, 17.5±1.5 °C)

Treatment	<i>Pseudococcus cryptus</i>		Mortality (%)	Estimated ED**
	n*	No. Dead		
Control	300	0	0	-
HCN 3 g/m ³	300	300	100	99.50
MB 40 g/m ³	300	300	100	99.50

Treatment	<i>Unaspis yanonensis</i>		Mortality (%)	Estimated ED**
	n*	No. Dead		
Control	300	0	0	-
HCN 3 g/m ³	300	300	100	99.50
MB 40 g/m ³	300	300	100	99.50

*Total number of insects is used for this experiment.

** Reference : Couey & Chew 1986.



Table 14. HCN concentration during fumigation

-	Concentration of elapsed duration(min)						airation after 1hr
	15	30	45	60	90	120	
control	-	-	-	-	-	-	-
MB ¹ 40g I	44	43	-	42	41	39	-
MB 40g II	43	42	-	41	39	38	-
MB 40g III	46	45	-	44	42	41	-
HCN ² 3g I	800	1000	1000	800	-	-	<10
HCN 3g II	400	700	1000	1000	-	-	<10
HCN 3g III	1000	1200	1200	1000	-	-	<10
HCN 6g I	2800	2200	2000	1700	-	-	<10
HCN 6g II	1000	1200	1700	1800	-	-	<10
HCN 6g III	1500	1500	1500	1500	-	-	<10

¹ The unit of MB concentration is used g/m^3 (mg/L)

² The unit of HCN concentration is used ml/kl



Table 15. Phytotoxic effect of HCN to orange fumigated for 2hr at 17.5±1.5 °C (storage at 17±1 °C)

	Treatment	1day	3day	5day	7day
Pitting ± SD ¹⁾	Control	0	0	0	0a ²⁾
	MB 40g	0	0	0.1±0.31	0.17±0.53ab
	HCN 3g	0	0	0	0a
	HCN 6g	0	0	0.17±0.25	0.27±0.64b
	Significance(P)	-	-	0.133	0.029
Sugar content ± SD (brix %)	Control	11.83±0.12	12.13±0.21	12.13±0.45a	11.60±0.53
	MB 40g	12.20±0.20	12.00±0.62	12.30±0.17a	11.80±0.36
	HCN 3g	11.63±0.91	11.53±0.29	10.63±0.76b	11.43±0.12
	HCN 6g	12.07±0.51	11.63±0.58	11.43±0.23ab	11.90±1.22
	Significance(P)	0.598	0.382	0.009	0.843
Firmness ± SD (kg or N)	Control	0.77±0.01a	0.80±0.01	0.72±0.08	0.75±0.02a
	MB 40g	0.72±0.01b	0.73±0.07	0.80±0.01	0.79±0.01b
	HCN 3g	0.78±0.01a	0.77±0.01	0.79±0.01	0.78±0.02b
	HCN 6g	0.77±0.02a	0.77±0.02	0.79±0.01	0.79±0.01b
	Significance(P)	0.003	0.287	0.176	0.0001

¹⁾ Damage score: 0(none), 1(slight), 2(moderate), 3(severe).

²⁾ Means in a column followed by the same letter are not significantly different at the 5% level.





Figure 15. The injury of oranges.



Table 16. Recovery and detection limit of the method

Commodity	Injection (mg/kg)	Recovery (%)				Detection limit (mg/kg)
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Average	
orange	5	91	82	86	86	0.216
	10	82	86	86	85	

Table 17. Residue of HCN in oranges

-	Time after Treatment	Residue of HCN in oranges (mg/kg)				Maximum residue limit(mg/kg)
		Rep.1	Rep. 2	Rep. 3	Ave.	
control	-	<0.216	<0.216	<0.216	<0.216	5(Korea, Japan) 50(USA, citrus)
	2hr	1.728	1.512	1.512	1.584	25(Canada, grains)
	4hr	1.296	1.512	1.728	1.512	
Treated	8hr	0.864	0.648	0.648	0.720	
	24hr	0.432	0.432	0.648	0.504	
	48hr	0.432	0.432	0.432	0.432	



IV. 고찰

1. 목재해충에 대한 EDN 살충효과 시험

호주에서 목재류에 대한 메틸브로마이드 대체 소독제로 활용하기 위하여 연구 중에 있는 EDN은 기화점이 낮고, 메틸브로마이드보다 독성이 강할 뿐 아니라 침투성 및 작업자의 안전성 측면에서 우수한 것으로 알려져 있다(Ren et al. 2006). 알에 대한 효과가 떨어지는 SF, 기화점이 높아 겨울철에는 적용하기 어려운 MI, MITC에 비해 겨울철에 목재를 수입해야 하는 국내 실정에 적합한 약제라 판단되어 연구를 수행하게 되었다.

① 오픈된 상태의 해충별 감수성 시험 결과, 21 °C에서 흰개미, 소나무좀, 흰불나방에 대한 EDN의 LC₅₀는 각각 0.26, 0.64, 0.19mg/ℓ로, 소나무좀이 가장 저항성이 큰 것으로 나타났다.

Ren 등(2005)이 흰개미의 일종인 *Coptotemes acinacifomis*, *Coptotemes brevis*, *Mastotermes darwiniensis*을 살충할 수 있는 농도를 각각 1.61, 3.0, 2.3 mg/L로 보고한 것과 비교하면, 본 시험에 사용된 흰개미(*Reticulitermes speratus*)는 이보다 낮은 0.65mg/L에서 사멸되는 것으로 나타나 흰개미류에 대해서는 적은 농도 EDN으로 사멸 가능함을 알 수 있었다.

한편, 흰개미에 대한 MB의 LC₉₉ 13.96 mg/L이 EDN의 LC₉₉ 0.65 mg/L보다 20배정도 큰 결과가 나와, Ren 등(2005)이 메틸브로마이드보다 EDN이 해충에 독성이 강하다고 주장과 일치하였다.

② 가스의 침투능력 및 태별 감수성을 파악하기 위한 시험을 수행



하였다.

나무상자 내 흰개미에 대한 EDN의 LC99인 0.62 mg/L과 오픈된 상태에서의 LC99인 0.65 mg/L는 유의차가 없었으므로, EDN의 침투성은 매우 큼을 알 수 있었다. 반면에, MB는 나무상자 내 흰개미에 대한 MB의 LC99인 31.10 mg/L가 오픈된 상태에서의 LC99 13.96 mg/L보다 약 3배의 크므로, EDN에 비하여 침투성이 낮음을 알 수 있었다. 이 결과의 원인은 EDN이 MB에 비하여 기화점이 낮고 증기압이 강하기 때문이라고 판단된다.

원목내 해충에 대한 태별 감수성 시험 결과, EDN 20.3 mg/L(6hr)의 상온(25 °C) 처리구에서 반송나무좀 유충, 번데기, 성충의 살충율은 각각 90.3, 58.6, 89.5%로 나타나 EDN에 대한 반송나무좀의 저항성은 번데기가 가장 컸으며, EDN 29.9 mg/L(CT적은 89.3 mg·h/L) 처리구에서 모든태가 사멸되었다. 저온(15 °C) 20.3 mg/L 처리구에서는 유충, 번데기, 성충의 살충율이 각각 91.6, 25.6, 42.3%의 살충율을 보여, 저온처리구에서 효과가 감소되었는데, 이는 Monro(1984)가 제시한 바와 같이 저온에서의 가스의 수착율이 고온보다 크다는 사실이 주요한 원인으로 판단된다.

솔수염하늘소의 경우는 34.3 mg/L, 24hr 처리구에서 유충은 100%인데 비하여, 번데기는 25% 불과하여 번데기가 유충보다 저항성이 큰 것을 알 수 있었으며, 48.0 mg/L, 24hr 처리구에서 100% 살충력을 보였다.

Obata(1998)가 해충의 감수성은 호흡률이 적어지는 번데기태에서 감소한다고 제시한 바와 같이 반송나무좀 및 솔수염하늘소도 동일한 경향을 나타내었다.



감수성 실험 결과를 종합해 보면 해충별 저항성의 크기는 솔수염하늘소>반송나무좀>흰개미 순으로 나타나, 유리알락하늘소가 흰개미에 비하여 EDN에 저항성이라는 Ren 등(2005)의 결과와 같은 경향을 보였다.

③ 세 번째로 실제 훈증과 유사한 조건으로 가스 수착 및 적용 시험을 실시하였다. 흰개미, 반송나무좀 등에 대한 감수성 시험 결과 29.9 g/m^3 이상에서 완전 사멸되었으므로, 천막 훈증상을 이용한 수착시험에서는 실험 오차, 가스 누출, 해충 감수성 차이를 감안하여 50 g/m^3 로 높여서 시험을 실시하였다. 또한 24시간으로도 연장하여 시험을 실시하였다.

용적율 및 습도를 달리한 EDN의 수착시험 결과, 목재 수분이 적을수록, 용적율이 높을수록 수착이 많아짐을 알 수 있었으며, 모든 처리구에서 흰개미 및 노랑애나무좀 성충은 100% 살충되었다. 6시간 처리구의 최저 CT적 $158.4 \text{ g} \cdot \text{hr/m}^3$ 은 반송나무좀 살충 CT적인 $89.3 \text{ g} \cdot \text{hr/m}^3$ 보다 높게 나타나, 천막훈증에 용적율이 높다 할지라도, 50 g/m^3 6시간 처리로 흰개미 및 나무좀류의 사멸은 가능할 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합해보면, EDN이 MB에 비하여 독성이 강하고 기화점이 낮으며 피훈증물에 침투성이 좋다는 점에서 목재류에 대하여 MB를 대체할 수 있는 훈증제로 보여진다. 다만, EDN의 경우, 피훈증물에 대한 수착률이 높으므로 실제 적용시 용적율에 주의를 기울여야 할 것이며, EDN을 사용하는 작업자의 매뉴얼 등을 갖추는 등 안전성을 확보되어야 할 것이고, 가장 저항태인 하늘소류에 대한 소독연구가 추가로 이루어져야 할 것이다.



2. 오렌지에 대한 HCN 소독 시험

메틸브로마이드는 오존층파괴물질일 뿐 아니라, 생식물에 약해를 발생시키므로, 대체 소독기법 개발이 시급하다. 특히, 오렌지는 수입량 대부분을 메틸브로마이드로 훈증소독을 하고 있으므로, 대체 소독기법 개발시 환경보호의 효과가 크다 할 것이다. 오렌지의 2007년도 소독량은 75,792톤으로 메틸브로마이드 사용량은 20톤 정도에 달한다(국립식물검역원 2007).

일본의 경우는 생식물에 감염된 각지벌레, 가루이, 진딧물, 총채벌레에 대한 소독약제로 HCN을 이용하고 있으며, 뉴질랜드 역시 바나나, 파인애플에 감염된 각지벌레의 경우 HCN을 이용하고 있다. 다만, 일본은 봄베에 담겨 액화된 HCN을 사용하는 반면, 뉴질랜드는 액체 HCN을 섬유질 디스크에 액침시켜 캔에 제조된 약제를 사용하는 차이점이 있다. 봄베형 액체 HCN은 대용량이므로 보관기간이 짧아, 뉴질랜드에서 활용 중인 소형 캔(1.5kg)의 섬유질 디스크에 액침시킨 HCN을 시험에 이용하였다.

① 오렌지에 대한 HCN의 수착 및 침투성을 조사하였다.

오렌지의 21% 및 32%의 용적을 처리구(2 g/m³)는 투약 후 30분만에 90% HCN이 수착될 정도로 매우 수착율이 높았는데, 이는 용적을 11% 이상의 처리구에서 점박이용애를, 32%이상의 처리구에서 점박이용애, 궤애가루각지벌레를 사멸시키지 못하게 하는 결과를 초래하였다. 이를 통하여 용적율이 클수록 수착이 증가되어 약효가 감소된다는 Monro(1984)의 의견과 일치함을 알 수 있었다. 2시간 환풍 후 훈증상내의 HCN 농도는 작업한계농도(10ppm) 이하로 유지되어 작업의 안정성을 확보할 수 있었다. HCN에 대한 오렌지 약해조사 결과, 개방후 10일째 무처리구에 비하여 모든 처리구에서의 품질변화의 유의차는 보이지 않았다.



② 두 번째로, 오렌지에 대한 HCN 적용시험을 실시하였다.

수작 및 침투시험에서 2 g/m^3 은 살충하는데 부족하다고 판단하여, 3 g/m^3 으로 농도를 상향 조정하여 시험을 실시하였는데 이는 뉴질랜드의 HCN 기준과 유사하다(Biosecurity New Zealand MAF 2005). 꿀애가루깍지벌레 및 화살깍지벌레에 대한 HCN 3 g/m^3 (1시간) 처리 결과 사멸되었으며, 대조구로 사용한 MB 40 g/m^3 (2시간)에도 사멸되었다. 다만, 해충수가 충분하지 않아 Couey & Chew(1986)이 제시한 검역용 약제의 통계적인 살충율 기준 99.9968%는 만족하지 못하였으나 각국에서 사용하는 기준임을 감안하면 동 기준으로 적용가능하다고 판단되었다.

HCN 기준량 처리한 오렌지는 7일후까지 변색 또는 경도의 변화 등 약해가 발생되지 않았으나, MB 처리구 및 HCN 배양구에서는 일부 약해가 발생되었다. 이는 HCN 투약시 오렌지는 저온에서 보관했다가 상온에서 5시간 경과된 것으로 물방울이 오렌지 표면에 맺힐 정도로 높은 수분을 보유하고 있었으므로, HCN 배양구에서 과다한 가스수작으로 일부 약해가 발생된 것으로 추정되었다.

③ 세 번째로, 오렌지에 대한 HCN의 잔류량을 조사하였다.

개방 2시간 후 오렌지 시료의 평균 HCN 잔류량은 1.584ppm으로 국내식약청 및 일본환경청 고시 잔류허용기준인 5ppm보다 낮게 나타나 잔류면에서 안전한 것으로 판명되었으며, 분석법의 하이드로젠시아나이드(HCN) 회수율은 82~91%이었고 검출한계는 0.216ppm이었다.

결론적으로 HCN은 MB에 비하여 독성이 강하고, 오렌지에 약해가 없다는 점에서 Park 등(2006)이 제안한 바와 같이 MB 대체 훈증제로 사용가능하리라 판단된다. 다만, 인체에 매우 고독성 농약이므로 제독 설비가 갖추어진 훈증시설이 갖추어진 곳에서만 사용되어야 할 것이다.



V. 인용문헌

Akiyama, H., N. Kamamoto, and Y. Tsukuda. 1977. Fumigant residues in imported agricultural products fumigated with hydrogen cyanide or aluminum phosphide. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 14: 38-39.

Akagawa, T., H. Kishino, M. Goro, Y. Soma, T. Kato, and F. Kawakami. 1995. Chemical injuries of satsuma mandarin, *Citrus reticulata* Blanco fumigated methyl bromide. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 31: 9-16.

ASEAN Food Handling Bureau. 1989. Fumigation of Grain in the ASEAN region. Part 1.

Barak, A.V., Y. Wang, L. Xu, Z. Rong, X. Hang, and G. Zhan. 2005. Methyl bromide as a quarantine treatment for *Anoplophora glabripennis*(Coleoptera: Cerambycidae) in regulated wood packing material, J. Econ. Entomol. 98 : 1911-1916.

Biosecurity New Zealand MAF. 2005. Approved Biosecurity Treatments for risk goods Directed for Treatment.



Couey, H. M., and V. Chew. 1986. Confidence limits and sample size in quarantine research. J. Econ. Entomol. 79 : 887-890.

Donino, T., and T. Hayashi. 1995. Avoidance of Electron - Irradiation induced injuries of Chrysanthemum cut flowers with preservative. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 31: 95-100.

Donino, T., S. Masaki, T. Takano, and T. Hayashi. 1996. Effects of electron beam irradiation on *Thrips palmi* karny and *Thrips tabaci* lindeman (Thysanoptera : Thripidae). Res. Bull. Pl. Prot. Japan 32: 23-29.

Finney, D. J. 1971. Probit analysis (3rd edition). Cambridge University Press, Cambridge, England

Food Standards Australia New Zealand. 2003. Irradiation of tropical fruits. [http://www.foodstandards.gov.au/newsroom/factsheets/factsheets2003/irradiationoftropica1944.cfm\(06/07/2009\)](http://www.foodstandards.gov.au/newsroom/factsheets/factsheets2003/irradiationoftropica1944.cfm(06/07/2009))

IPPC. 2008. IPPC Recommendation replacement or reduction of The use of methyl bromide as a phytosanitary measure. CPM-3(2008)/REPORT APPENDIX 6

IPPC. 2006. ISPM No. 15. Guidelines for regulating wood



packaging material in international trade(2002) with modifications to annex I (2006)

Kawakami, F., Y. Soma, H. Komatsu, and Y. Matsumoto. 2004.

Effects of some fumigants on pine wood nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* infecting wooden packages 4. Mortality and CT product in methyl bromide fumigation with high loading of wood packing materials. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 40: 7-12.

Kawakami, F., Y. Soma, T. Tsutsumi, T. Sato, T. Yuge, M.

Yamamoto, H. Komatsu, and T. Inoue. 1996. Disinfestation of pests on cut flowers with gas mixtures of methyl bromide, phosphine and carbon dioxide. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 32: 39-46.

Kawakami, F. 1999. Current research of alternatives to methyl

bromide and its reduction in japanese plant quarantine. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 35: 109-120.

Kumagai, M., and T. Dohino. 1995. Electron beam irradiation of

immature stages of leafminer, *liriomyza trifolii* (burgess) (Diptera:Agromyzidae). Res. Bull. Pl. Prot. Japan 31: 83-88.



Matsuoka, I., Y. Soma, T. Misumi, H. Naito, and F. Kawakami.

2002. Disinfestation of export Japanese pears "Nijisseiki" by phosphine fumigation. 1. Tolerance of Japanese pears "Nijisseiki" and Mortality of Kanzawa spider mite. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 38: 5-8.

MBTOC. 2006. Reports of the methyl bromide technical options committee (MBTOC). 2006 Assessment of Alternatives to Methyl Bromide. UNEP, Nairobi.

Mishima, S., T. Sakamoto, Y. Sasaki, Y. Shimizu, Y. Shiki, M.

Irie, D. Shiibashi, and K. Matsumoto. 2004. Studies of injury by HCN gas and methyl bromide fumigation on vegetable plant for transplantation. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 40: 135-139.

Mizobuchi, M., S. Yabuta, H. Kishino, M. Tao, and G.

Takahashi. 1997. Susceptibility of Kanzawa spider mite, *Tetranychus kanzawai*, enter to mixture gas fumigation with methyl bromide and phosphine. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 33: 21-24.

Monro, H.A.U. 1984. Manual of fumigation for Insect control.

FAO.



Naito, H., Y. Soma, I. Matsuoka, T. Misumi, T. Akagawa, M. Mizobuchi, and F. Kawakami. 1999. Effects of methyl isothiocyanate on forest insect pest. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 35: 1-4.

Naito, H., Y. Soma, F. Kswakami, K. Machii, I. Miyamoto, and Wakio Takeo. 2002. Susceptibility of eggs of forest insect pest to low temperature. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 38: 1-4.

Naito, H., M. Goto, N. Ogawa, Y. Soma, and F. Kawakami. 2003. Effects of methyl iodide on mortality of forest insect pests. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 39: 1-6.

Obata, T. 1998. Theory & practice of plant quarantine treatment. Japan plant quarantine association.

Oogita, T., Y. Soma, M. Mizobuchi, Y. Oda, I. Matsuoka, and F. Kawakami. 1997. Mortality tests for forest insect pests by phosphine fumigation. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 33: 17-20.

Park, M., B. Sung, K. Hong, B. Lee, Y. Ren. 2007. The Efficacy of ethanedinitrile to control wood related insect pests. Int. Res. Conf. on Methyl bromide Alternatives and Emissions



Reductions. 129-1 to 129-4. Oct. 29 - Nov. 1. 2007. San Diego. USA.

Park, M., J. Heo, W. Jeong, D. Choi, K. Lee. 2006, HCN with forced aeration in imported oranges., Int. Res. Conf. on Methyl bromide Alternatives and Emissions Reductions. 145-1 to 145-4, Nov.6-Nov.9, 2006. Orlando. USA.

Paull, E. P., and J. W. Armstrong. 1994. Insect pests and fresh horticultural products. CAB international. 69-84. 139-162.

Ren, Y., H. Dowsett, Y. Wang, X. Wang, A.V. Barak. 2005. Toxicity of ethandinitrile (C₂N₂) to timber or wood related insect pests. Proc. 2005. Int. Res. Conf. on Methyl bromide Alternatives and Emissions Reductions, 86-1 to 86-3. Oct.31-Nov. 3. 2005. San Diego. USA.

Ren, Y. and B. Lee. 2008, Ethanedinitrile (C₂N₂) is a potential fumigant for grain, timber and soil. Proceedings of the 8th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products. 732. Sep. 21. - Sep. 26. 2008. Chengdu. China.

RIRDC. 2000. Improved Fumigation for Export Wildflowers. A



report for the Rural Industries Research and Development Corporation.

Scheffrahn, R. H., and N. Y. Su. 1986. Field comparison of sulfuryl fluoride susceptibility among three termite species (Isoptera, Kalotermitidae, Rhinotermitidae) during the structural fumigation. *J. Econ. Entomol.* 79: 903-908.

Soma, Y., M. Mizobuchi, T. Oogita, H. Kishino, T. Akagawa, and F. Kawakami. 1997. Susceptibility of forest insect pests to sulfuryl fluoride 3. susceptibility to to sulfuryl fluoride at 25 °C. *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 33: 25-30.

Soma, Y., I. Matsuoka, H. Naito, Y. Tsuchiya, T. Misumi, and F. Kawakami. 2002. Disinfestation of export Japanese pears "Nijisseiki" by phosphine fumigation. 2. Large scale fumigation of Japanese pears by phosphine from generator. *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 38: 9-12.

Soma, Y., M. Goto, N. Ogawa, T. Ooshima, N. Akiyama, and akira Ariake. 2004. Disinfestation of export Japanese pear "Nijisseki" by phosphine fumigation 3. phosphine residue in fumigated fruit. *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 40: 13-17.



Soma, Y., M. Goto, N. Ogawa, H. Naito, and K. Hirata. 2005.

Effects of some fumigants on pine wood nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* infecting wooden packages 5. Mortality of pine wood nematode and fumigation standards by methyl iodide. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 41: 1-7.

Soma, Y., H. Komatsu, Y. Abe, T. Itabashi, Y. Matsumoto, and F.

Kawakami. 2006. Effects of some fumigants on pine wood nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* infecting wooden packages 7. Fumigation schedules for pine wood nematode by mixture gas of methyl isothiocyanate and sulfuranyl fluoride. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 42: 15-22.

Takano, T., Y. Tsuchiya, T. Sakaguchi, and S. Masaki. 2004.

Irradiation effects on insect pests of cut flowers. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 40: 25-32.

Tanabe, K., and T. Dohino. 1995. Responses of 17 species of cut flowers to electron beam irradiation. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 31: 89-94.

UNEP. 2007. Information provided by the Parties in accordance with Article 7 of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. UNEP/OzL.Pro.19/6. Annex I a



1page.

UNEP. 2008. Proposals, proposed adjustments to the Montreal Protocol, draft decisions and reports of the co-chairs of the contact groups on campaign production and essential uses, destruction and stocks of ozone-depleting substances and replenishment of the Multilateral Fund for the Implementation of the Montreal Protocol. UNEP/OzL.Pro.20/3. 8page.

USDA. 2009. Treatment manual (www.aphis.usda.gov/import_export/plants/manuals)(06/07/2009).

日本熏蒸技術協會. **1987.** 植物檢疫熏蒸作業主任者キスト -熏蒸の理論と實際.

국립식물검역원. **2007.** 식물검역연보.

국립식물검역원. **2006.** 2005년도 훈증약제 사용실적 보고.

박민구, 정우창, 허종영, 성보경, 이병호. **2006.** 검역용 MB 대체물질 연구 현황, 2006년도 한국농약과학회 정기총회 및 추계학술발표회. 56. 2006. 10. 12.-10. 13.

박민구, 허종영, 성보경, 정우창, 이예희 김인수. **2006.** 수입신선농산



물에 대한 청산 적용 확대시험. 2006년도 식물검역 조사연구사업
보고서. 325-351.

박민구, 성보경, 천성호, 김홍두. 2007. 수출입식물에 대한 MB 대체
소독기법 개발. 2007년도 식물검역조사연구사업보고서. 301-337.

박민구, 성보경, 천성호, 최홍보, 전삼영, 남봉우, 오시현. 2008. 수
출입식물에 대한 MB 대체 소독기법 개발. 2008년도 식물검역조
사연구사업보고서. 272-312.

식품의약품안전청. 2007. 식품공전.

전국식물검역협회(일본). 2003. 식물방역관계법령통달집.



감사의 글

바쁜 직장생활과 학교, 두 마리의 토끼를 잡기란 결코 쉬운 일이 아니었지만 무사히 학업을 마치고 졸업할 수 있게 된 것은 그 동안 저를 도와준 많은 분들이 계셨기에 가능했다고 생각합니다. 제한된 지면 때문에 그 분들을 일일이 모두 열거하면서 감사를 드릴 수는 없지만 이 모든 것이 저 혼자만의 힘으로 이루어진 것이 아니었음을 고백하지 않을 수 없습니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 많은 관심과 격려로 따뜻하게 지도해 주신 조기종 교수님께 진심으로 머리 숙여 감사드리며, 논문심사과정을 통하여 기탄없는 지적과 아낌없는 조언을 해 주신 김정규 교수님, 이병호 박사님께 감사드립니다. 또한, 바쁜 생활에도 불구하고 시간을 내어 도움을 준 대학원생 모형호, 손진호, 양난희씨께도 감사드립니다.

직장과 학업을 병행할 수 있도록 배려하여 주신 이기식 전 원장님, 배인태 원장님, 최대휴, 배상두 과장님께 감사의 인사를 드리며, 학업으로 인하여 발생하는 빈자리를 기꺼이 채워주신 최춘태 선생님께 진심으로 감사의 말씀을 올립니다.

같은 부서에서 학업에 전념할 수 있도록 기운을 북돋아 주신 최홍보 서기관님, 정우창, 김흥두 제장님, 손순명, 조규황, 한우혁, 김영혜 선생님께 감사드립니다.



시험수행, 통계처리, 논문수정 등 논문을 작성하는데 물심 양면으로 도와 주신 성보경씨, 천성호 박사님에 대한 감사의 마음은 말로 표현할 수 없으며, 소독시험의 계획 수립, 수행 및 결과 검토에 있어 금과옥조와 같은 의견을 제시하여 주신 허노열, 홍기정 연구관님께 감사의 말씀을 드립니다.

입학때부터 환경생태공학과 수업을 듣고 많은 시간을 같이 한 동기생 김환철 선생님께 감사드리며, 정신적으로도 나태해지거나 혼란해질 때마다 마음을 터놓고 얘기를 할 수 있는 쉼터 같은 역할을 해 준 죽마고우 범명스님, 임병진에게도 감사의 마음을 전합니다.

자주 찾아뵙지도 못하면서 전화 드릴 때마다 공부하느라 고생이 많다며 격려해 주신 아버님, 장인어른, 장모님, 그리고 든든한 후원자이면서 조력자인 형님·처형 내외, 처남, 두 처제와 이 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

끝으로, 귀엽고 사랑스런 아들 박세훈, 딸 박세연에게 학업으로 소홀하였는데도 불구하고 건강하고 밝게 자라주어서 고맙다는 말을 전하며, 이 모든 것을 있게 해 준 아름다운 나의 반려자 신현경에게 이 논문을 바칩니다.

