

# 수입과실류(바나나, 오렌지, 파인애플)를 대상으로 Methyl Bromide (CH<sub>3</sub>Br)와 Hydrogen Cyanide (HCN) 훈증소독 처리 후 약제 잔류 특성

박민구<sup>1</sup> · 성보경<sup>1</sup> · 조재영<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>국립식물검역원, <sup>2</sup>전북대학교 생물환경화학학과

## Residual Characteristics of Methyl Bromide and Hydrogen Cyanide in Banana, Orange, and Pineapple

Mingoo Park<sup>1</sup>, Bokyoung Sung<sup>1</sup>, and Jaeyoung Cho<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>National Plant Quarantine Service, Anyang 430-757, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Bio-environmental Chemistry, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Republic of Korea

Received July 14, 2011; Accepted August 29, 2011

Fumigant, methyl bromide which is used in most countries for plant quarantine, has been designated and under control as ozone depleting substance. For developing alternative chemicals for methyl bromide, many countries have been intensifying their capacity. This study was carried out to investigate the residue patterns of hydrogen cyanide which is commonly used for plant quarantine. Hydrogen cyanide was treated onto the orange, banana, and pineapple at recommended and double doses and then sampling was done at 1 and 3 day after fumigation treatment. Residue of hydrogen cyanide was found safe because average residue levels on orange, banana, and pineapple after 3 days of fumigation treatment were 0.57±0.05, 0.21±0.17, and 0.41±0.08 ppm, which were lower than the MRLs of Korea (5 ppm), Japan (5 ppm), USA (50 ppm), and Canada (25 ppm). Hydrogen cyanide are expected to be used as alternative chemicals for methyl bromide fumigant for orange, banana, and pineapple.

**Key words:** fumigant, hydrogen cyanide, methyl bromide, plant quarantine, residue

### 서 론

훈증소독제로 널리 사용되고 있는 메틸브로마이드(methyl bromide, CH<sub>3</sub>Br)는 몬트리올 의정서(1992년)에서 오존층 파괴 물질로 지정되었다. 몬트리올 의정서 규제 프로그램에 따르면, 선진국은 2005년 그리고 개발도상국가는 2015년까지 메틸브로마이드의 사용량을 단계적으로 감축하다가 그 이후에는 사용하지 않도록 규정하고 있다(식물검역 용도로의 사용은 예외 조항을 두었음). 살충, 살균 및 채초능력이 우수한 메틸브로마이드는 대부분의 국가에서 토양훈증제로 사용하고 있는 반면, 우리나라에서는 식물검역 현장에서 병해충 소독제로 이용하고 있다. UNEP (United Nations Environment Programme) (2008)에 의하면, 대다수의 국가에서 몬트리올 의정서 규제 프로그램에 따라 메틸브로마이드의 사용량 감축을 추진하였으나, 식물

검역 용도의 예외 조항으로 인해 메틸브로마이드의 사용량이 획기적으로 감축되지 않자 몬트리올 의정서 회원국을 대상으로 검역용 메틸브로마이드의 사용 감축 또는 대체 프로그램을 구축토록 결의문을 채택하였다. 유사하게 IPPC (International Plant Protection Convention) (2008)에서도 식물검역 용도의 메틸브로마이드 사용 감축 또는 대체권고문을 채택하게 되었다.

최근 들어 식물검역 선진국들은 메틸브로마이드가 오존층 파괴물질일 뿐만 아니라 일부 식물체에 대해 약해 발생이 나타나고 있어 대체 훈증제 개발에 집중하고 있다. 식물검역에 응용될 수 있는 안전한 소독방법은 물리적 기법과 화학적 기법으로 대별할 수 있다. 물리적 기법으로는 열처리, 저온처리 및 방사선 처리 등을 예로 들 수 있다. USDA (United States Department of Agriculture) (2009)에 의하면, 열처리는 대상 해충에 대하여 40-50°C에서 10분-8시간 처리하는 증열처리가 주로 이용되고 있다. 저온처리는 과실과리 해충에 대해 1-2°C에서 16-21일 정도 처리하고 있다. 감마선(gamma-ray), 전자선(electron beam) 그리고 X선을 주 방사선원으로 하는 방사선 처리 역시 미국, 일본 그리고 호주 등에서 활발하게 이용하고 있다. 화학적 기법으로는 시안화수소(hydrogen cyanide, HCN)과 인화수소

\*Corresponding author  
Phone: +82-63-270-2547; Fax: +82-63-270-2550  
E-mail: soilcosmos@jbnu.ac.kr

(phosphine, PH<sub>3</sub>)와 같은 소독약제를 이용하고 있다[James, 2000; Sanjeev, 2001]. Soma 등[2002; 2004]에 의하면, 일본에서는 진딧물, 총채벌레, 응애 등의 소독을 위해 시안화수소, 인화수소 또는 혼합가스(PH<sub>3</sub>+MB+CO<sub>2</sub>)를 이용하고 있으며, 뉴질랜드에서는 시안화수소를 바나나 등에 감염된 병해충 소독에 활용하고 있다.

NPQS (National Plant Quarantine Service) (2011)에 의하면, 대한민국의 경우 외국으로부터 수입되는 식물에 대해 수출국 현지에서 저온처리 또는 증열처리 등의 소독처리 조건으로 수입을 허용하는 등 물리적 소독처리를 인정하고 있으나, 국내에서 실제 물리적 소독을 할 수 있는 소독시설은 전무한 실정이다. 화학적 소독방법에 있어서, 바나나 등에 약해를 발생시키는 메틸브로마이드 대체제로서 시안화수소 훈증제를 2000년에 등록하여 다양한 작물을 대상으로 적용시험을 수행한 바 있다. 대표적으로 2001년 5품목(국화, 카네이션, 배추, 단호박, 오이), 2002년 3품목(양배추, 상추, 들깻잎), 2003년 3품목(장미, 백합, 가지), 2005년 3품목(파인애플, 방울토마토, 파프리카)을 대상으로 품목적용 확대시험을 수행하였다[Park, 2009]. 이에, 본 연구에서는 수입 신선농산물에 대한 새로운 식물검역 소독기법을 개발하기 위해 바나나, 오렌지 및 파인애플을 대상으로 메틸브로마이드(대조구)와 시안화수소 처리후 과실내 잔류 양상을 평가하여 시안화수소의 적용가능성을 평가하였다.

## 재료 및 방법

**실험재료.** 본 연구에 사용된 재료는 바나나(product of philippines), 파인애플(product of philippines) 그리고 오렌지(product of USA)로서 모두 한국 델몬트 후레쉬 프로듀스에서 공급받았다. 처리구별(기준량, 배량)로 바나나(13 kg/box), 오렌지(18 kg/box) 그리고 파인애플(12 kg/box)을 각각 1박스씩 3반복 처리하였다.

**훈증처리.** 훈증처리에 사용한 챔버는 50 (W)×125 (L)×80 (H) cm로 용적은 0.5 m<sup>3</sup>였으며, 재질은 스테인레스로 직접 제작하여 실험에 사용하였다. 시안화수소 훈증처리는 물에 황산을 첨가한 수용액에 NaCN을 첨가한 후 HCN 가스를 발생시켜 훈증처리 기준에 따른 기준량과 배량을 처리하였다. 시안화수소 기준량 처리구는(3 g/m<sup>3</sup>)는 NaCN을 3.3 g 처리하였고, 시안화수소 배량 처리구(6 g/m<sup>3</sup>)는 NaCN 6.7 g을 처리하였다. 시안화수소 잔류특성을 비교하기 위한 대조구로서 메틸브로마이드를 이용하였으며, 액체 메틸브로마이드를 기화시켜 훈증처리 기준에 따라 기준량과 배량 처리하였다. 훈증처리후 2시간 동안 환기시킨 후에 시료를 일정량 채취하여 저온냉동고(-20°C)에 보관하면서 분석전에 해동시켜 실험재료로 사용하였다. 보다 상세한 처리내용은 Table 1에 제시되어 있다.

**메틸브로마이드 잔류량 분석.** 메틸브로마이드 분석은 식품공전에 제시된 브롬 이온 분석법으로 수행하였다. 시료 30 g을 도가니에 넣고 0.2 N NaOH 5 mL를 넣어 유리봉으로 잘 섞은 후 무수에탄올 10 mL를 천천히 넣어 주었다. 이를 Hot plate에서 증발 건조하여 탄화시킨 후 뚜껑을 덮어 미리 예열된 회화로부터 회화(500~600°C에서 약 2시간)시켰다. 도가니를 식힌 후

**Table 1. Application of experimental pesticides**

Pesticide	Application dose	Treatment time (h)	Temperature (°C)
CH <sub>3</sub> Br	Recommended (40 g m <sup>3</sup> )	2	15-20
	Double (80 g m <sup>3</sup> )	2	
HCN	Recommended (3 g m <sup>3</sup> )	2	
	Double (6 g m <sup>3</sup> )	2	

잔류물에 0.6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mL를 넣고 잘 녹여 100 mL의 메스플라스크에 옮겼다. 다시 도가니를 acetonitrile 10 mL씩 4회 씻고 이 씻은 액은 메스플라스크에 합쳤다. 이에 4% ethyleneoxide 함유 acetonitrile 10 mL를 넣고 즉시 마개를 막은 후 1분간 심하게 흔들어 섞은 후 15분간 방치하였다. 이 액 10 mL를 미리 ammonium sulfate 2 g을 넣은 25 mL의 실린더에 넣고 15초간 심하게 흔들어 섞은 후 정지하여 acetonitrile을 분리하였다. 이 acetonitrile 5 mL를 sodium sulfate-anhydrous 1 g을 넣은 10 mL의 실린더에 넣고 15초간 심하게 흔들어 섞은 후 하룻밤 방치하여 시험용액으로 하였다. 2-bromo-ethanol을 acetonitrile에 녹여 1,000 ppm (Br ion)의 stock standard solution을 조제하였다. 이 stock standard solution 1,000 ppm을 희석하여 5, 1, 0.5, 0.1 ppm의 working standard solution을 조제후 electron capture detector/gas liquid chromatography (ECD/GLC)에 주입하여 나타난 크로마토그램의 peak area를 기준으로 검량선을 작성하였다. 시험농약의 표준물질을 분석하여 얻은 검량선은 모두 직선성이 양호하였다. 실험에 사용된 기기는 Agilent 6890N Gas chromatography (ECD detector, Santa Clara, CA)로서 column은 DB-5 (0.25 mm×30 m)를 사용하였다. 기기의 온도조건은 column oven: 35→100°C (1.5°C/min), detector block: 310°C, injection port: 250°C였다. Carrier gas는 N<sub>2</sub>였으며, flow rate는 1.5 mL/min, Sample size는 2 µL, retention time은 5 min였다. 최소검출량은 0.5 ng이었으며, 최소검출한계는 0.083 mg/kg으로 나타났다.

**시안화수소 잔류량 분석.** 시안화수소 분석은 식품공정법에 제시된 부피분석법을 적용하였다. 세절된 시료 100 g, 물 250 mL 및 주석산 용액 50 mL를 2 L 증류플라스크에 넣었다. 증류플라스크를 냉각기와 연결하고 2.5% 수산화나트륨 용액 100 mL가 담긴 1 L의 비이커에 넣어 냉각기의 하단이 용액에 잠기도록 하였다. 증류플라스크를 가열하여 유출액이 300~350 mL 될 때까지 4~7 mL/min의 유출속도로 증류하였다. 여기에 잘 진탕 혼합된 탄산나트륨 초산납 혼합용액을 1 mL를 가해 침전이 생기지 않을 경우는 그대로 이것을 시험용액으로 하였다. 침전이 생기거나 백택이 있을 때는 여지를 이용하여 여과해서 시험용액으로 하였다. 시험용액에 암모니아수 10 mL와 요오드화칼륨 용액 10 mL를 가한 후 10 mL의 마이크로뷰렛을 이용하여 0.02 N 질산은 용액으로 적정하였다. 시료에 주석산을 가한 후 증류하여 발생한 시안화수소를 알칼리수에 포집하고 AgNO<sub>3</sub> 용액으로 적정하여 시안의 양을 구하였다. 본 실험법의 시안화수소 검출한계는 0.054 mg/kg으로 나타났다.

**희수율.** 실험대상 파인애플, 오렌지 그리고 바나나 시료 30 g에 methyl bromide 표준용액을 2.5와 5.0 ppm 그리고 시안화

Table 2. Recovery of the analytical methods

Crop	Fortification level (mg/kg)	Recovery $\pm$ SD (%)	
		CH <sub>3</sub> Br	HCN
Orange	2.5	92.7 $\pm$ 5.6	-
	5.0	110.4 $\pm$ 9.2	85.4 $\pm$ 3.2
	10.0	-	95.2 $\pm$ 5.1
Banana	2.5	104.2 $\pm$ 3.8	-
	5.0	87.3 $\pm$ 1.3	101.7 $\pm$ 2.8
	10.0	-	99.3 $\pm$ 3.9
Pineapple	2.5	112.2 $\pm$ 9.1	-
	5.0	91.2 $\pm$ 5.8	103.4 $\pm$ 5.7
	10.0	-	103.9 $\pm$ 6.2

Mean values of triplicates with standard deviation

수소 표준용액을 5.0과 10.0 ppm이 되도록 정확하게 첨가하여 균일하게 혼합하고 30분간 방치후 상기 분석과정을 동일하게 수행하여 회수율을 산정하였다(3반복). 메틸브로마이드 분석법의 회수율은 87.3~112.2%를 그리고 시안화수소는 85.4~103.9%로 나타났다(Table 2).

## 결과 및 고찰

**수입과실류 중 메틸브로마이드 훈증소독 처리후 잔류량 변화.** 대상 과실류 즉, 오렌지, 바나나 그리고 파인애플의 대조구에서는 모두 검출한계 미만으로 메틸브로마이드가 검출되었다. 오렌지 과실을 대상으로 메틸브로마이드 훈증소독 처리후 잔류 특성을 조사한 결과, 메틸브로마이드 기준량 처리시 1일차에서 1.23 $\pm$ 0.16 mg/kg을 나타내다가 3일차에서 0.09 $\pm$ 0.02 mg/kg을 나타내어 거의 대부분 분해 및 소실된 것으로 나타났다. 배량 처리시 1일차에서 2.93 $\pm$ 0.69 mg/kg을 나타내다가 3일차에서 0.16 $\pm$ 0.06 mg/kg을 나타내어 기준량 처리와 동일하게 처리된 메틸브로마이드 대부분이 분해 및 소실된 것으로 나타났다. 바나나의 경우, 메틸브로마이드 기준량 처리시 1일차에서 3.41 $\pm$ 0.09 mg/kg을 나타내다가 3일차에서 0.09 $\pm$ 0.02 mg/kg로, 배량 처리시 1일차에서 4.33 $\pm$ 0.09 mg/kg을 나타내다가 3일차에서

0.72 $\pm$ 0.11 mg/kg을 나타내어 오렌지 보다는 메틸브로마이드 잔류량이 약간 많게 나타났다. 파인애플의 경우, 메틸브로마이드 기준량 처리시 1일차에서 3.18 $\pm$ 0.05 mg/kg을 나타내다가 3일차에서 1.12 $\pm$ 0.01 mg/kg로, 배량 처리시 1일차에서 5.53 $\pm$ 0.15 mg/kg을 나타내다가 3일차에서 1.36 $\pm$ 0.02 mg/kg을 나타내어 훈증소독 처리후 3일차에서 거의 대부분의 메틸브로마이드가 분해 및 소실된 것으로 나타났다(Fig. 1). 그러나 조사대상 과실류별로 메틸브로마이드 잔류량이 차이를 나타냈으며, 파인애플 > 바나나 > 오렌지의 순으로 나타났다. 이같은 결과는 과실류와 훈증소독제의 접촉면적과 과실의 형태별로 메틸브로마이드의 잔류량이 차이를 나타낼 수 있기 때문인 것으로 평가되었다. 메틸브로마이드는 가장 보편적인 훈증제로 알려져 있다. 상온에서는 기체상(비점 3.6°C)으로 분포하기 때문에 압축 액화하여 사용하고 있다. 살충력이 매우 강하고 가스의 확산이 빠른 반면 식물에 의한 흡착이나 흡수는 비교적 적어 품질에 끼치는 영향이 적기 때문에 곡류 및 과실의 해충구제제로 널리 이용되고 있다. 사용량과 훈증시간은 훈증시설, 훈증대상, 용적률 그리고 계절에 따라 다르게 적용되고 있다. 사일로에 저장되는 밀의 경우 24 g/m<sup>3</sup>으로 48시간 훈증, 대두의 경우에는 41 g/m<sup>3</sup>으로 72시간 처리한다. 국제적인 메틸브로마이드의 잔류 허용량은 곡물의 경우 50 mg/kg 수준이지만, 작업원의 안전 확보를 위한 허용한계 농도는 20 ppm으로 설정되어 있다[Park, 2009]. 본 조사에서 나타난 바와 같이, 수입과실류에 대한 메틸브로마이드 훈증소독시 3일차에서 잔류량이 오렌지와 바나나에서는 1 mg/kg 미만 수준이었고, 파인애플의 경우는 1 mg/kg을 조금 상회하는 수준으로 국제적인 잔류 허용 기준치 50 mg/kg을 훨씬 하회하고 있어 메틸브로마이드 잔류로 인한 독성문제는 크게 우려할 수준이 아닌 것으로 평가되었다.

**수입과실류 중 시안화수소 훈증소독 처리후 잔류량 변화.** 메틸브로마이드의 경우 오존층 파괴물질로 지정되어 사용이 중단되는 추세에 있으며, 일부 작물에서 약해가 발생하는 문제점이 발생되고 있다. 메틸브로마이드의 훈증소독 대체제로서 시안화수소의 사용이 점차 확대되는 추세에 있다. 세가지 대상 과실류의 무처리구에서는 모두 검출한계미만으로 나타났다. 오렌지 과실을 대상으로 시안화수소 훈증소독 처리후 잔류성 변화를

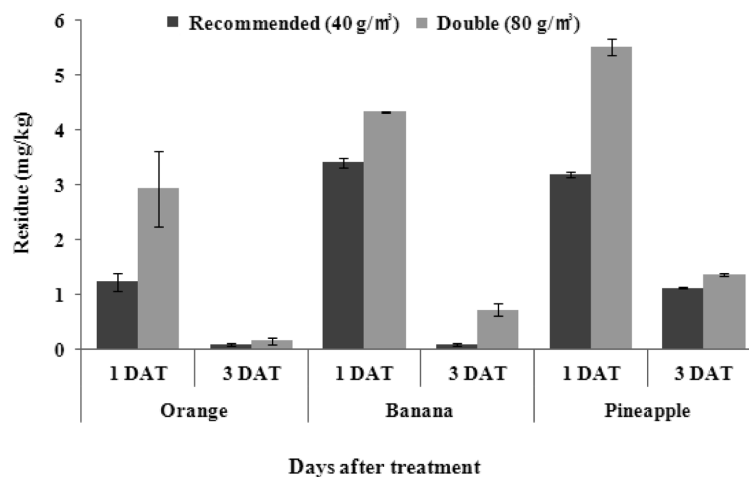


Fig. 1. Patterns of methyl bromide concentration in orange, banana and pineapple after CH<sub>3</sub>Br fumigation treatment.

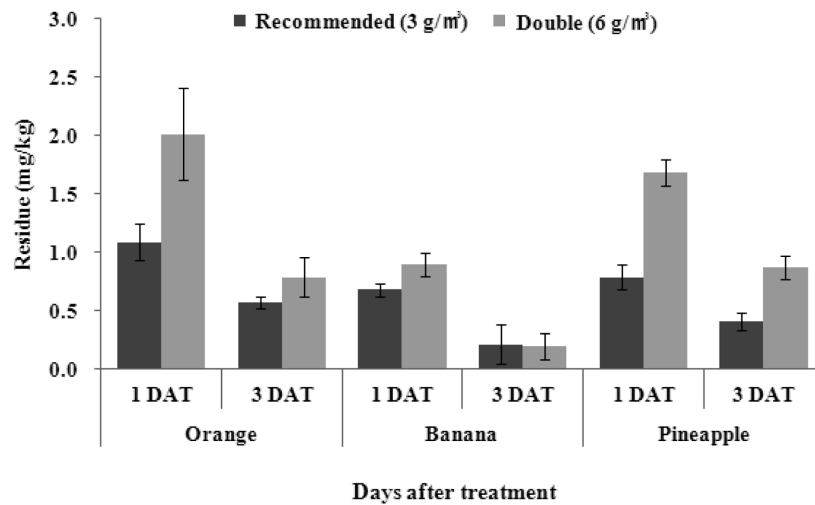


Fig. 2. Patterns of hydrogen cyanide concentration in orange, banana and pineapple after HCN fumigation treatment.

조사한 결과, 시안화수소 기준량 처리시 1일차 1.09±0.16 mg/kg 그리고 3일차 0.57±0.05 mg/kg을 나타내어 평균적으로 50% 분해 및 소실효과가 나타났다. 시안화수소 배량 처리시 1일차 2.01±0.39 mg/kg 그리고 처리후 3일차 0.79±0.17 mg/kg을 나타내어 약 60%의 분해 및 소실효과가 나타났다. 바나나의 경우, 시안화수소 기준량 처리시 1일차 0.68±0.06 mg/kg 그리고 3일차 0.21±0.17 mg/kg을 나타내어 평균적으로 70% 분해 및 소실효과가 나타났다. 시안화수소 배량 처리시 1일차 0.89±0.09 mg/kg 그리고 처리후 3일차 0.20±0.11 mg/kg을 나타내어 약 78%의 분해 및 소실효과가 나타났다. 파인애플의 경우, 시안화수소 기준량 처리시 1일차 0.79±0.11 mg/kg 그리고 3일차 0.41±0.08 mg/kg을 나타내어 평균적으로 48% 분해 및 소실효과가 나타났다. 시안화수소 배량 처리시 1일차 1.69±0.11 mg/kg 그리고 처리후 3일차 0.87±0.10 mg/kg을 나타내어 기준처리량과 유사한 수준의 분해 및 소실효과가 나타났다(Fig. 2). 식품공전 제 2.5.10에는 농산물의 농약 잔류허용기준 중 시안화수소의 바나나 허용기준이 시안화수소로 소독을 실시한 경우에 5 mg/kg으로 규제하고 있다. NPQS (National Plant Quarantine Service) (2011)에 의하면, 일본에서는 곡류에 대한 시안화수소 잔류허용치를 5 mg/kg로, 미국에서는 감귤에 대한 시안화수소 잔류허용치를 50 mg/kg, 그리고 캐나다에서는 곡류에 대한 시안화수소 잔류허용치를 25 mg/kg로 관리하고 있다. 우리나라의 식품공전, 일본, 미국 그리고 캐나다에서 규제하고 있는 시안화수소 잔류허용치와 비교시 본 연구에서 얻어진 시안화수소 잔류량은 매우 낮은 수준으로 평가되었다. 따라서 향후 메틸브로마이드 대체 훈증제로서 시안화수소의 사용을 검토할만한 가치가 있을 것으로 판단된다.

## 초 록

바나나, 오렌지 및 파인애플을 대상으로 시안화수소 처리후 잔류 특성을 평가하여 과실류에 대한 메틸브로마이드 대체 훈

증제 개발 가능성을 조사하였다. 메틸브로마이드 훈증소독시 3일차에서 잔류량이 오렌지와 바나나에서는 1 mg/kg 미만 수준으로 나타났고, 파인애플의 경우에도 1 mg/kg을 조금 상회하는 수준으로 잔류허용 기준치 50 mg/kg을 훨씬 하회하고 있어 메틸브로마이드 잔류로 인한 독성문제는 우려할 수준이 아닌 것으로 평가되었다. 시안화수소 훈증소독의 경우 3일차에서 오렌지 50-60%, 바나나 70-80% 그리고 파인애플 50% 정도 분해 소실된 것으로 나타나, 잔류허용 기준치 5 mg/kg을 하회하는 1 mg/kg 미만 수준으로 나타났다. 이는 향후 메틸브로마이드 대체 훈증제로서 시안화수소의 사용이 가능함을 뒷받침하는 유용한 결과로 판단된다.

**Key words:** 메틸브로마이드, 시안화수소, 식물검역, 잔류특성, 훈증제

## 참고문헌

- James DH, Charles RS, Harold RM, James GL, and Preston LH (2000) Residues in apples and sweet cherries after methyl bromide fumigation. *Pest Manag Sci* **56**, 555-559.
- Park MG (2009) Phytosanitary treatment using methyl bromide alternatives. MS Thesis, Korea University, Seoul, Korea.
- Sanjeev M, Shefali G, Archana J, and Krishna KV (2001) Determination of bromide in fumigated and natural samples by conversion into bromophenols followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* **439**, 115-123.
- Soma Y, Goto M, Ogawa N, Ooshima T, Akiyama N, and Ariake A (2004) Disinfestation of export Japanese pears 'Nijisseiki' by phosphine fumigation. 3. phosphine residue in fumigated fruit. *Res Bull Pl Prot Japan* **40**, 13-17.
- Soma Y, Matsuoka I, Naito H, Tsuchiya Y, Misumi T, and Kawakami F (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.