



## ORIGINAL ARTICLES

*Allium* 속 작물의 시료 조제 온도 조절에 따른 LC-MS/MS의 매질효과

최정윤 · 김소희 · 은혜란 · 정원태 · 이상협 · 김민석 · 김현우 · 노현호\*

국립농업과학원 잔류화학평가과

Impact of Sample Preparation Temperature on Matrix Effects  
in LC-MS/MS for *Allium* CropsJeong Yoon Choi, So-Hee Kim, Hye-Ran Eun, Won Tae Jeong, Sang Hyeob Lee,  
Min-Seok Kim, Hyun-Woo Kim, and Hyun Ho Noh\*Residual agrochemical assessment division, Department of Agro-food Safety and Crop Protection,  
National Institute of Agricultural Sciences, Wanju, Korea

(Received on March 13, 2025. Revised on March 18, 2025. Accepted on March 18, 2025)

**Abstract** This study aimed to evaluate the impact of sample preparation temperature on matrix effects during LC-MS/MS analysis of pesticides in *Allium* species (onion green onion, and garlic). Four pesticides, namely dimethoate, etofenprox, metconazole, and pydiflumetofen, were analyzed under three different sample preparation conditions: room temperature, dry ice-assisted homogenization, and ultra-low temperature freezing followed by homogenization. Chromatographic analysis revealed significant matrix interference signals at 1 to 1.5 min and 2 to 4 min, with the strongest signals observed during the extraction step. These interference signals decreased during the partitioning and clean-up steps. Notably, samples prepared at room temperature exhibited the highest matrix effects, likely due to enzymatic activation and the subsequent formation of sulfur-like compounds during tissue disruption. In contrast, dry ice-assisted and ultra-low temperature homogenization significantly reduced matrix effects, suggesting that low temperatures effectively inhibit enzyme activity and suppress sulfur-like compound formation. Among the tested pesticides, dimethoate exhibited the strongest matrix effect, likely due to its retention time of 2.46 minutes, overlapping with matrix interference signals, causing ion suppression during electrospray ionization. These findings highlight the critical role of temperature in sample preparation, emphasizing that low-temperature processing is essential to minimize matrix interference and enhance analytical reliability in LC-MS/MS pesticide analysis.

**Key words** *Allium* species, LC-MS/MS, Matrix effect, Pesticide analysis, Temperature

## 서론

*Allium* 속 작물은 약 500여 종으로 구성되며, 대표적으로 양파(*Allium cepa* L.), 파(*Allium fistulosum* L.), 마늘(*Allium sativum* L.) 등이 포함된다. 이들 작물은 풍부한 영양성분과 기능성 물질을 함유하고 있어 전 세계적으로 널리 소비되며, 다양한 생리활성 작용을 나타내는 것으로 보고되고 있다 (Choi et al., 2024; Hawng et al., 2021; Kim et al., 1999;

Lee et al., 2009; Song et al., 2009). 각 종(species)마다 함유된 화합물의 양과 종류는 차이가 있으나, 공통적으로 황 원자를 포함하고 있음이 밝혀졌다(Kim et al., 1999). 이러한 황화합물은 강한 생리활성을 가지며, 항균성, 항암성, 항혈전성, 항산화성과 같은 다양한 기능성을 통해 건강기능식품 및 의약품 소재로 활용되고 있다(Choi et al., 2007; Kim et al., 1999; Song et al., 2009). *Allium* 속 작물의 독특한 향은 황 함유 휘발성 물질에서 기인하며, 절단 과정에서 세포가 파괴됨에 따라 다양한 황화합물이 생성된다. 특히, allin 및 isoallin과 같은 황화합물은 분석 과정에서 간섭물질로 작용할 가능성이 높다(Do et al., 2015; Hawng et al.,

\*Corresponding author  
E-mail: noh1983@korea.kr

2021; Park et al., 2010; Song et al., 2009). 마쇄 과정에서 세포 내 존재하는 allinase 효소의 활성화에 의해 alliin이 thiosulfonates로 전환되며, 이들은 화학적으로 매우 불안정하여 분자 구조의 재배열을 거쳐 allyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide, dimethyl sulfide 등의 다양한 황화합물로 분해된다(Block, 1992; Do et al., 2015; Lanzotti, 2006; Park et al., 2010). 이러한 황화합물들은 농약 성분과 유사한 극성을 가지며, 구조적으로도 비슷하기 때문에 Allium 속 작물 분석 시 농약 성분과 간섭물질이 중첩되거나 근접하여 분석 과정에서 방해 요소로 작용할 가능성이 크다(Do et al., 2015; Michael et al., 2007; Park et al., 2010). 이에 따라, 정확하고 신뢰성 높은 농약 분석을 위해 황화합물과 유사한 매질의 간섭을 최소화할 수 있는 보다 효과적인 방안 마련이 필요하다.

잔류농약 분석 시 Allium 속 작물에서 발생하는 간섭 물질을 제거하기 위한 다양한 연구가 진행되어왔다. Park et al., (2009)은 florisis이 포함된 SPE cartridge에 AgNO<sub>3</sub>를 처리하여 은이온을 흡착시킨 후, 황화합물과 유사한 간섭 물질을 효과적으로 제거하는 방법을 보고하였다(Park et al., 2010). Krueve and Leito (2013)는 LC-MS/MS 분석 시 마늘과 양파에서 발생하는 매질효과(matrix effect)를 최소화하기 위해 매질 보정법, 희석법, 표준물질 첨가법, 내부표준물질 첨가법, post-column법을 비교 분석하여 가장 적절한 방법을 제시하고자 하였다(Krueve and Leito, 2013). 또한, Kwon (2017)은 분쇄 조건과 d-SPE 중 PSA를 활용하여 양파와 마늘의 잔존 불순물 및 매질효과를 비교 분석한 연구를 수행하였다(Kwon, 2017). 그러나 기존 정제방법들은 cartridge 코팅 과정에서 추가적인 시간과 비용이 소요될 수 있으며, 다성분 분석 시 특정 성분이 정제 sorbent에 흡착되어 분석 효율이 저하될 가능성이 있다. 또한 Allium 속 작물의 간섭 물질 제거를 위해 지속적인 정제 단계를 거칠 경우, 분석 대상 성분의 회수율이 낮아질 우려가 있다. 따라서, Allium 속 작물에 간섭 물질로 인식될 수 있는 황화합물로 인한 문제를 해결하기 위해 시료 조제 과정을 살펴볼 필요가 있다. 특히, 절단 및 마쇄 과정에서 효소 활성화로 인해 생성되는 황화합물의 변화를 고려하여, 시료 조제 시 온도 변화를 조절함으로써 생성물질의 변화 양상을 분석하는 것이 중요하다(Schwimmer et al., 1963; Wafler et al., 1994).

이에 본 연구에서는 Allium 속 작물(양파, 대파, 마늘)에 등록된 농약인 dimethoate, etofenprox, metconazole, pydiflumetofen을 대상으로 시료 조제 과정에서 온도 변화가 매질효과에 미치는 영향을 평가하고자 한다. 이를 통해, 온도 조절이 Allium 속 작물에서 발생하는 황화합물의 영향을 줄이고, 농약 성분의 정밀한 분석을 가능하게 하는지 검토하여 신뢰성 높은 분석법 확립을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 기구

시험에 사용된 표준품 dimethoate (99.3%), etofenprox (99.1%), metconazole (99.9%)는 Dr. Ehrenstorfer GmbH. (Augsburg, Germany)사에서 구매하였으며, pydiflumetofen (1000 mg/L)는 AccuStandard Inc. (New Haven, USA)사에서 구매하여 사용하였다. Acetonitrile 및 methanol은 Merck (Darmstadt, Germany)의 HPLC급 제품을 사용하였으며, ammonium formate (97.0%)와 formic acid (95.0%)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사 제품을 사용하였다. 또한 QuEChERS EN 15662 method extraction kit (Magnesium sulfate 4.0 g, sodium chloride 1.0 g, sodium citratetribasic dehydrate 1 g, sodium citrate dibasic sesquihydrate 0.5 g) 및 d-SPE (Primary secondary amine 25 mg, magnesium sulfate 150 mg)는 BEKOlut (Hauptstuhl, Germany)에서 구매하여 사용하였다. 시료 조제 과정 중 온도 측정에 사용된 휴대용 디지털 핀 온도계는 Yiwu Lianyou Commodity Co., Ltd. (Yiwu, China)에서 구매하였으며, 전처리 과정에서 사용된 진탕기는 SPEX SamplePrep (Metuchen, NJ, USA)사를 사용하였으며, 원심분리기는 Hanil Science Co. Ltd. (Incheon, Korea)사 제품을 사용하였다.

### 시료 조제

양파, 대파, 마늘은 세척 후 변질 부위와 뿌리를 제거한 뒤, 시료 전처리 과정에 따른 비교 실험을 위해 실온 시료, 드라이아이스 첨가한 시료, 초저온 냉동고 보관 시료를 준비하였다. 실온의 시료는 구매 후 손질하여 즉시 마쇄하여 분석에 사용하였다. 드라이아이스 첨가 시료는 양파, 대파의 경우 1 kg 당 드라이아이스를 1 kg 첨가하여 마쇄하였으며, 마늘의 경우 드라이아이스 500 g을 추가하여 총 1.5 kg 전량을 사용하여 마쇄하였다. 초저온 냉동고에 동결한 시료는 -70°C 초저온 냉동고에서 24시간 보관한 후 마쇄하여 분석에 사용하였다.

### 표준용액 조제 및 검량선 작성

농약 dimethoate, etofenprox, metconazole, pydiflumetofen의 순도를 고려하여 acetonitrile을 이용하여 1000 mg/L를 조제하였다. 이후 pydiflumetofen를 포함한 500 mg/L 혼합용액을 조제하였으며, acetonitrile로 희석하여 단계적으로 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mg/L를 조제하였다. 이후 검량선은 용매표준용액(solvent standard)과 매질표준용액(matrix matched standard) 만들었다. 용매표준용액은 working solution과 acetonitrile을 1:1로 첨가하여 만들었으며, 매질표준용액은 각각의 무처리 시료와 working solution을 1:1로 첨가하여 만

**Table 1.** LC-MS/MS full scan conditions for detecting interference signals in *Allium* Crops

Instrument	SCIEX Triple Quad™ 5500+		
Column	Kinetex C18 (1.7 µm, 100 × 2.1 mm)		
Column oven	40°C		
	A: 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in water		
	B: 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in methanol		
	Time (min)	A (%)	B (%)
Mobile phase	0.2	95.0	5.0
	0.5	10.0	90.0
	2.5	2.0	98.0
	3.5	2.0	98.0
	3.6	95.0	5.0
	10.0	95.0	5.0
Injection volume	2 µL		
Mass analyzer (m/z)	100~500		

들었다.

#### LC-MS/MS 기기분석 조건

분석기기는 LC-MS/MS를 사용하였으며, LC는 Shimadzu UHPLC system Nexera 40 series (Kyoto, Japan), MS/MS는 AB SCIEX Triple Quad™ 5500+ (SCIEX, Redwood City, CA, USA)사를 사용하였다. 기기분석에 사용된 컬럼은 Kinetex C18 (1.7 µm, 100 × 2.1 mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA)이었으며, 이동상은 0.1% formic acid와 5 mM ammonium formate가 포함된 water와 methanol을 사용하였다. *Allium* 속 작물의 간섭 신호를 확인하기 위해 full scan mode로 분석을 수행하였으며, 해당 분석 조건은 Table 1과 같다. 분석 대상 농약은 이온화 방식으로 ESI (Electrospray ionization)를 적용하였으며, positive mode로 최적화된 MRM (Multiple reaction monitoring) 조건을 확립하였다. 확립된 기기분석 조건은 Table 2와 같다.

**Table 2.** LC-MS/MS condition for dimethoate, etofenprox, metconazole and pydiflumetofen

Instrument	SCIEX Triple Quad™ 5500+		
Column	Kinetex C18 (1.7 µm, 100 × 2.1 mm)		
Column oven	40°C		
	A: 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in water		
	B: 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in methanol		
	Time (min)	A (%)	B (%)
Mobile phase	0.0	95	5
	0.2	95	5
	0.5	10	90
	2.5	2	98
	3.5	2	98
	3.6	95	5
	5.0	95	5
	Injection volume	2 µL	
ESI	(+) (+)		
Curtain (CUR)	30	Temperature (TEM)	350
Collision gas (CAD)	10	Ionsource gas 1 (GS1)	50
Ion spray voltage (IS)	5500	Ionsource gas 2 (GS2)	50
MRM condition			
Pesticide	Precursor ion	Quantifier Qualifier	CE(V)
Dimethoate	230.0	198.9	15
		125.1	30
Etofenprox	394.2	107.0	60
		177.1	25
Metconazole	320.1	70.1	60
		125.0	65
Pyridiflumetofen	426.1	192.9	60
		123.1	100

### 시료 전처리

마쇄된 시료 10 g을 칭량하여 50 mL 원심분리튜브에 넣은 후, acetonitrile 10 mL를 첨가하고 1분간 강하게 흔들어서 혼합하였다. 이후, magnesium sulfate 4.0 g, sodium chloride 1.0 g, sodium citratetribasic dehydrate 1 g, sodium citrate dibasic sesquihydrate 0.5 g를 첨가한 후 1분간 다시 강하게 혼합한 뒤, 3,500 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 이후 상정액을 취하여 magnesium sulfate 150 mg과 primary secondary amine 25 mg이 담긴 2 mL 원심분리튜브에 옮긴 후 30초간 강하게 흔들어서 혼합하였다. 이후 13,000 rpm으로 5분간 원심분리한 후 상정액과 acetonitrile을 1:1로 혼합한 후 LC-MS/MS에 2 µL로 주입하여 분석하였다. 상기 분석 방법을 기준으로 본 연구에서는 acetonitrile 10 mL를 첨가하고 추출한 방법과 QuEChERS kit를 첨가한 후 추출한 방법과 이후 d-SPE를 통해 정제한 방법에 대해 추출, 분배, 정제로 구분하여 실험을 수행하였다.

### 매질효과 산출 및 범위

매질효과(Matrix effect)는 용매표준검량선과 매질표준용액 검량선을 이용하여 아래의 수식 (1)을 통해 산출하였다. 본 연구에서는 시료 조제 방법과 전처리 방법에 따른 매질효과를 확인하고자 하였다. 시료 전처리 방법을 기준으로 acetonitrile로 추출한 방법(추출), QuEChERS kit를 첨가한 방법(분배), d-SPE를 이용하여 정제한 방법(정제)에 대한 검량선을 조제한 후, 3회 반복 분석하여 평균값을 산출하였다.

Matrix effect (%) =

$$\left( \frac{\text{slope of calibration curve in matrix}}{\text{slope of calibration curve in solvent}} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

## 결과 및 고찰

### LC-MS/MS 분석기기의 최적화 및 검증

본 연구에서는 dimethoate, etofenprox, metconazole, pydiflumetofen의 정성 및 정량 분석을 위해 MRM (Multiple reaction monitoring) 조건을 사용하여 각 농약 성분의 최적화된 전구 이온(precursor ion)과 생성 이온(product ion)을 선정하였다. 이때 각 화합물의 머무름 시간(retention time)은 각각 2.46분, 3.76분, 2.91분, 2.95분으로 확인되었다. 이후 매질효과를 평가하기 위해 농약별 표준 검량선과 양과, 대과, 마늘 시료를 활용한 matrix matched 검량선을 비교하였다. 이때 시료는 실온, 드라이아이스 첨가, 초저온 냉동 보관 세 가지 방법으로 전처리하였으며, 분석 결과 모든 검량선의 결정계수( $r^2$ )가 0.99 이상으로 나타났다. 이는 직선성이 우수하여 매질효과 산출을 위한 기울기 값 도출에 적합하다고 판단된다.

### 시료 조제 방법에 따른 작물별 온도 측정 결과

시료 조제 방법에 따른 작물별 온도를 측정하기 위해 22~24°C로 유지된 동일한 실험실에서 실온, 드라이아이스 첨가, 초저온 냉동고 동결의 세 가지 조건으로 시료를 준비하였다. 이후, 마쇄 직후 즉시 휴대용 디지털 핀 온도계를 이용

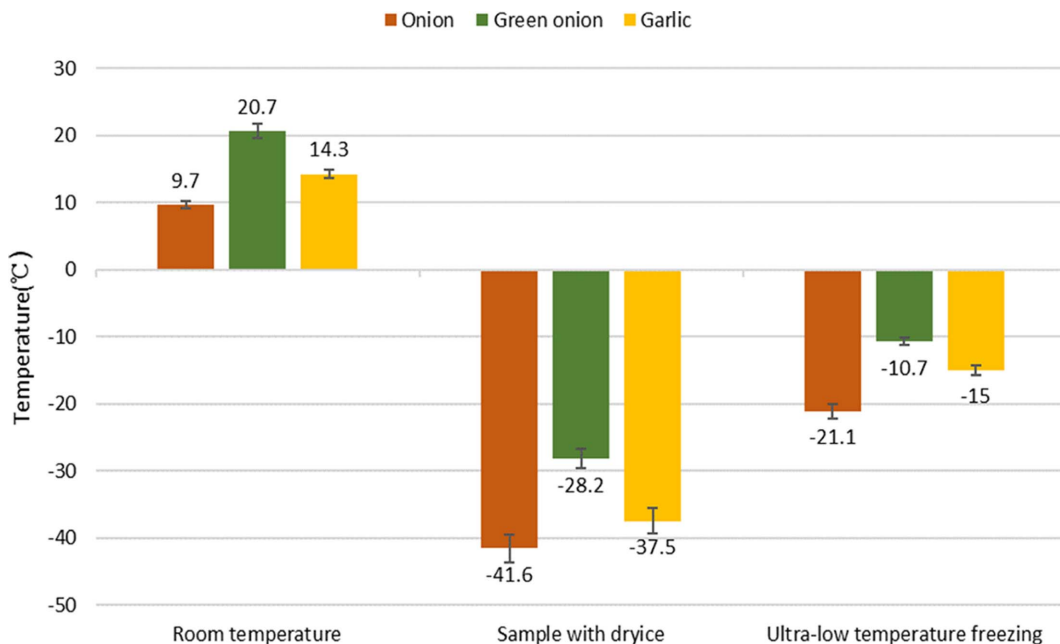
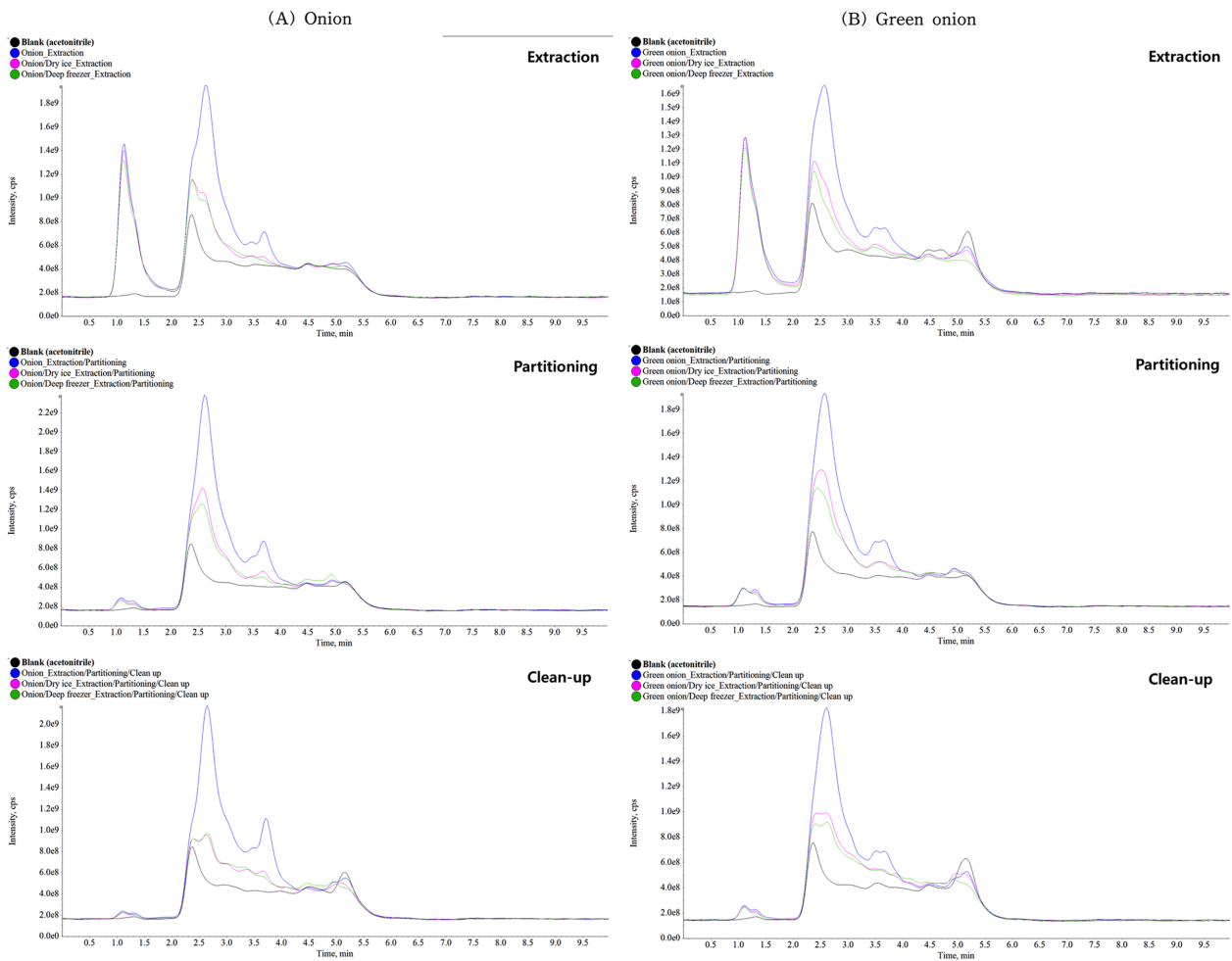


Fig. 1. Temperature by sample preparation method

하여 시료의 온도를 확인하였다. 실온 조건에서 측정된 온도 범위는 양파 8.8~10.6°C, 대파 20.6~21.3°C, 마늘 13.7~15.0°C였으며, 평균 온도는 양파 9.7°C, 대파 20.7°C, 마늘 14.3°C로 나타났다. 드라이아이스를 첨가한 시료는 양파 -43.7~-39.5°C, 대파 -29.9~-26.8°C, 마늘 -41.2~-30.3°C였으며, 평균 온도는 양파 -41.6°C, 대파 -28.2°C, 마늘 -37.5°C였다. 초저온 냉동 상태의 시료는 양파 -21.7~-20.5°C, 대파 -11.6~-10.0°C, 마늘 -16.3~-13.7°C의 온도 범위를 보였으며, 평균 온도는 양파 -21.1°C, 대파 -10.7°C, 마늘 -15.0°C로 확인되었다(Fig. 1). 동일한 시료 조제 방법을 적용하였음에도 불구하고 작물별로 측정된 온도 차이가 존재하였다. 이는 양파와 마늘의 경우 조직이 부드럽고 수분 함량이 높아 쉽게 마쇄되는 반면, 대파는 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스 함량이 양파와 마늘보다 높아 조직 강도가 강해 기계적 가공 시 마찰열이 증가하여 온도가 더 높게 측정된 것으로 판단된다(Choi et al., 2022; Ivanova et al., 2024; Kim et al., 2023).

**시료 조제 과정과 전처리 방법에 따른 크로마토그램 변화**

시료 조제 과정 및 전처리 방법은 분석 대상 성분의 회수율과 정량적 신뢰성에 영향을 미치는 중요한 요소이며, 특히 매질 간섭(matrix interference)을 효과적으로 제거하는 데 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 양파, 대파, 마늘을 대상으로 시료 조제 과정과 전처리 방법이 미치는 영향을 확인하고자 full scan mode로 100~500 m/z의 범위에서 각각의 농약이 처리되지 않은 크로마토그램을 확인하였다(Fig. 2). 그 결과 모든 시료에서 1.0~1.5분 및 2.0~4.0분 사이에 매질 간섭 신호가 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 초반의 검출된 매질 간섭 신호는 추출 과정에서 가장 뚜렷하게 나타났고, 분배 및 정제 과정 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 이는 적절하게 전처리한 시료의 경우 시료 내 불순물이 효과적으로 제거된다는 것을 보여 주었다. 두 번째로 검출된 2.0~4.0분 사이 신호는 시료 조제 과정에 따라 차이를 보였는데, 실온 시료의 경우 가장 높게 나타났으며, 드라이아이스 첨가한 시료 및 동결한 시료에서는 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한



**Fig. 2.** Chromatograms of (A) onion, (B) green onion and (C) garlic according to sample preparation methods.

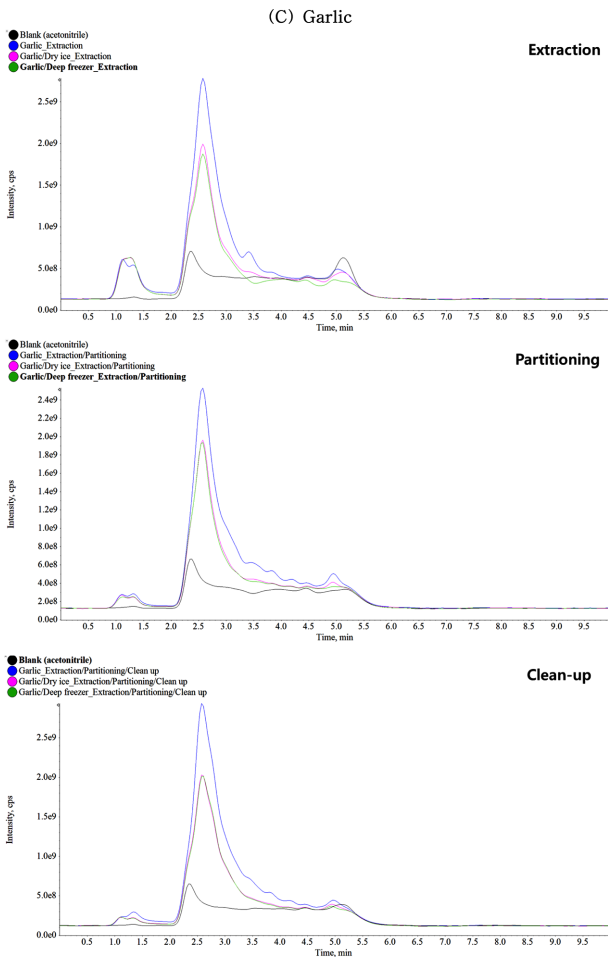


Fig. 2. Continued.

경향은 해당 신호가 Allium 속 작물이 마쇄되는 과정에서 조직 파괴로 인해 활성화된 효소 반응에 의해 생성된 황화합물 (sulfur-containing compounds)과 유사한 간섭 물질 또는 Allium 속 작물로부터 추출된 미지의 물질로 추정된다(Mu et al., 2024; Ramirez et al., 2017). 본 연구에서는 저온 보관

된 시료에서 해당 신호가 감소하는 것은 낮은 온도에서 효소와 기질 간 분자 충돌 빈도가 감소하고 반응 속도가 저하됨에 따라 효소 활성도가 제한되어 황화합물과 유사한 물질의 생성이 억제된 결과로 추측된다(Coolong, 2000; Mu et al., 2024). 따라서 Allium 속 작물의 시료 조제 시 저온 환경을 유지하는 것이 중요하며, 적절한 분배 및 정제 과정이 매질 간섭을 효과적으로 감소시키는 방법이 될 것으로 판단된다.

시료 조제 과정과 전처리 방법에 따른 매질효과 산출 및 변화

양파, 대파, 마늘에서 농약 dimethoate, etofenprox, metconazole, pydiflumetofen의 매질효과를 산출하기 위해 용매 표준검량선과 매질표준용액검량선의 직선성을 확인하였다. 시료 조제 과정과 전처리 방법에 따라 3회 반복 실험을 수행하고, 실험 결과의 평균값과 변동값을 산출하였다. LC-MS/MS의 경우 매질 입자와 분석 대상 농약 성분 간의 이온화 경쟁이 발생하여, 분석 성분의 감응 신호가 감소하는 이온 억제 현상(ion suppression)이 주로 나타나는 것으로 보고되었다(Côté et al., 2009; King et al., 2000). 본 연구에서도 양파, 대파, 마늘에서 분석된 4종의 농약 대부분이 이온 억제 현상을 보였으며, 일부 성분의 경우 이온 상승 현상을 보였다. 이때의 농약 4종의 매질효과 변동값의 최대 범위를 산출한 결과, 양파는 -12~0의 범위를 보였으며, 대파는 -15~0의 범위를 보였고, 마늘은 0~17의 차이를 나타냈다. 3회 반복 실험 결과, 대부분 성분에서 매질효과가 일관되게 나타났으나, 일부 성분에서는 반복 실험에서도 이온 상승 현상 확인되어 변동값에서 차이가 발생하였다. 또한, 매질효과와 평균값을 분석한 결과, 실온에서 매질효과가 가장 크게 나타났고 낮은 온도에서는 매질효과가 감소하는 경향을 확인하였다(Fig. 3). 또한 동일한 시료 조제 과정에서 전처리 방법(추출, 분배, 정제)에 따른 매질효과를 비교한 결과, 전처리 방법과 상관

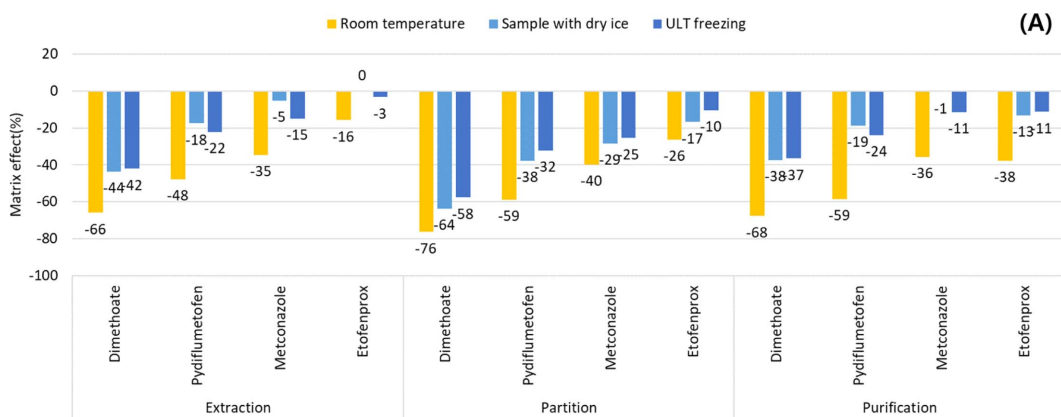


Fig. 3. Matrix effect of four pesticides in Allium species depending on pretreatment and sample preparation temperature conditions. (A) onion, (B) green onion, (C) garlic. \*ULT: Ultra-low temperature

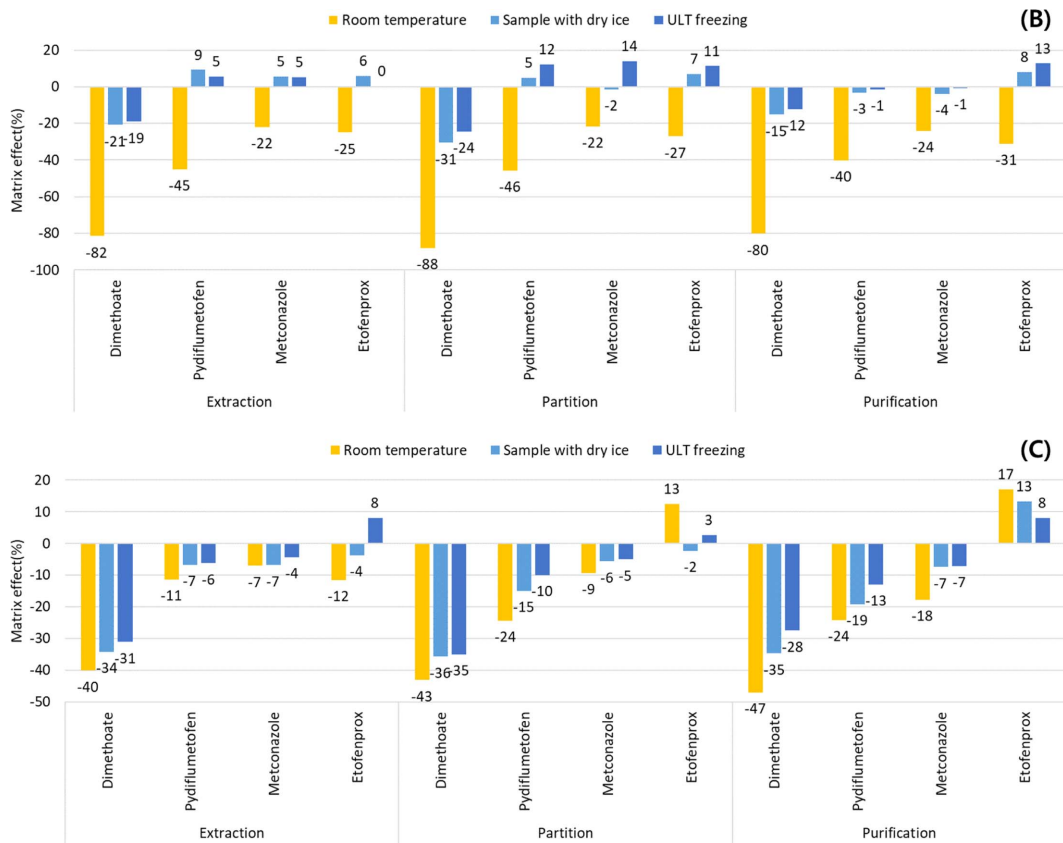


Fig. 3. Continued.

없이 유사한 경향을 보였다. 시료 조제 시 온도에 따른 매질 효과를 비교한 결과, 실온에서 매질효과가 가장 크게 나타난 작물은 대파, 양파, 마늘이었다. 특히, 대파의 경우 잎 조직의 강도가 높아 마쇄 과정에서 마찰열이 증가하고, 이로 인해 온도가 상승하면서 효소가 활성화되어 황화합물과 유사한 물질의 생성이 증가하여 매질효과가 크게 나타난 것으로 추측된다(Schwimmer et al., 1963; Wafler et al., 1994). 반면, 드라이아이스를 첨가하거나 초저온에서 냉동한 시료의 경우 매질효과가 크게 감소하는 경향을 보였다. 이는 낮은 온도에서 효소 활성이 저하되어 황화합물과 유사한 물질의 생성이 억제되었기 때문으로 판단된다(Coolong, 2000). 농약별로 매질효과를 분석한 결과, 4종의 농약 중 모든 작물에서 dimethoate의 매질효과가 가장 크게 나타났다. 이는 크로마토그램에서 약 2.5분에 검출되는 매질 간섭 신호가 분석 대상 성분과 동일한 머무름 시간에 용출되어 이온화 과정에서 경쟁으로 인해 억제 현상으로 판단된다(Rodrigues et al., 2010). 실제 농약 4성분의 머무름 시간은 dimethoate 2.46분, metconazole 2.91분, pydiflumetofen 2.95분, etofenprox 3.76분으로 이 중 dimethoate가 매질 간섭 신호와 가장 근접한 머무름 시간에 위치하여 매질 영향을 가장 크게 받은 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 국립농업과학원 기관고유 연구사업(과제번호: PJ015920)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

### Author Information and Contributions

Jeong Yoon Choi, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Researcher, Conceptualization, Methodology, Writing - Original Draft Preparation, <https://orcid.org/0000-0002-7931-6408>

So-Hee Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Master, Methodology, Investigation, Data Curation, Writing - Original Draft Preparation, <https://orcid.org/0000-0003-3103-1099>

Hye-Ran Eun, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Master, Investigation, <https://orcid.org/0000-0002-7768-0644>

Won Tae Jeong, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Researcher, Writing - Review & Editing, <https://orcid.org/0000-0002-6880-3809>

Sang Hyeob Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Researcher, Writing - Review & Editing, <https://orcid.org/0000-0002-5931-3947>

Min-Seok Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Master student, Investigation, <https://orcid.org/0000-0002-6399-3882>

Hyun-Woo Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Master student, Investigation, <https://orcid.org/0000-0002-5217-2546>

Hyun Ho Noh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Researcher, Conceptualization, Methodology, Writing - Review & Editing, Funding Acquisition, Project Administration, <https://orcid.org/0000-0002-7568-8490>

## 이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

## Literature Cited

- Block E, 1992, The organosulfur chemistry of the genus *Allium*—implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31(9):1135-1178.
- Choi JW, Cho MA, Jung KS, Cho JH, Lee JH, et al., 2024. Effects of packaging method and root trimming on quality of green onion (*Allium fistulosum* L.) during storage. *Food Sci. Preserv.* 31(3):433-443. (In Korean)
- Choi JY, Kim JY, Kim JS, Jeong SE, Gwak DH, et al., 2022. Quality characteristics of dried onion and garlic slices according to thermal and nonthermal treatment methods. *Korean J. Food Preserv.* 29(1):34-48. (In Korean)
- Choi YH, Shim YS, Kim CT, Lee C, Shin DB, 2007. Characteristics of thiosulfonates and volatile sulfur compounds from blanched garlic reacted with Alliinase. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39(6):600-607. (In Korean)
- Coolong TW, 2000. Temperature, nitrogen and sulfur fertility influence the flavor pathway in onion (*Allium cepa* L.). M.Sci. Thesis. Univ. Georgia. Athens. USA.
- Côté C, Bergeron A, Mess JN, Furtado M, Garofolo F, 2009. Matrix effect elimination during LC - MS/MS bioanalytical method development. *Bioanalysis.* 1(7):1243-1257.
- Do JA, Lee MY, Chang MI, Hong JH, Oh JH, 2015. Development of analytical method for cyantraniliprole residues in welsh onion (*Allium* species). *Anal. Sci. Technol.* 28(3):175-181. (In Korean)
- Hawng EJ, Lee YG, Lee HJ, Cho JY, Moon JH, 2021. Major constituents and antioxidant activities of domestic onion (*Allium cepa* L.) cultivars. *Korean J. Food Sci. Technol.* 53(4):434-445. (In Korean)
- Ivanova MI, Baikov AA, Gins EM, Gins VK, Kashleva AI, et al., 2024. Biochemical composition, nutritional values, and calorie content of *Allium* species: a systematic review. *Sabrao J. Breed. Genet.* 56(3):963-972.
- Kim HJ, Chun HS, 1999. Biological functions of organosulfur compounds in *Allium* Vegetables. *Korean J. Soc. Food Sci. Nutr.* 28(6):1412-1423. (In Korean)
- Kim SH, Yoon JB, Han JW, Seo YA, Kang BH, et al., 2023. Green onion (*Allium fistulosum*): an aromatic vegetable crop esteemed for food, nutritional and therapeutic significance. *Foods.* 12(24):4503.
- King R, Bonfiglio R, Fernandez-Metzler C, Miller-Stein C, Olah T, 2000. Mechanistic Investigation of Ionization suppression in electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 11(11):942-950.
- Kruve A, Leito I, 2013. Comparison of different methods aiming to account for/overcome matrix effects in LC/ESI/MS on the example of pesticide analyses. *Anal. methods.* 5:3035-304.
- Kwon HY, 2017. Reduction of matrix effect in QuEChERS-based pesticide residue analytical methods. Ph. Doctor Thesis. Chungbuk national Univ. Cheongju. Korea.
- Lanzotti V. 2006, The analysis of onion and garlic. *J. Chromatogr. A.* 1112(1-2):3-22.
- Lee JO, Kim KH, Lee SA, Hwang HR, Kim MS, et al., 2009. Physicochemical characteristics of native korean *Allium wakegi* Araki according to different seed bulb origins. *J East Asian Soc. Dietary Life.* 19(2):187-194. (In Korean)
- Michael G, Al-Rabiah H, Kadmi R, Al-Mojbel M, 2007. Separation of sulfur compounds from a diesel fraction by ligand exchange chromatography. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 30(11):1577-1601.
- Mu X, Yin S, Su F, Jiang R, Liu Y, et al., 2024. Understanding the onion lachrymatory factor: structure, formation, and flavor implications. *Food Rev. Int.* 40(10):3938-3963.
- Park JW, Moon KM, Choi YM, Lee YG, 2010. Efficiency of silver Ion-silica solid phase extraction for elimination of sulfur compounds during pesticide multiresidue analysis in *Allium* Species. *J. Life Sci.* 20(1):60-65. (In Korean)
- Ramirez DA, Locatelli DA, Gonzalez RE, Cavagnaro PF, Camargo AB, 2017. Analytical methods for bioactive sulfur compounds in *Allium*: An integrated review and future directions. *J. Food Compos. Anal.* 61:4-19.
- Rodrigues SA, Caldas SS, Primel EG, 2010. A simple; efficient and environmentally friendly method for the extraction of pesticides from onion by matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography–tandem mass spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta.* 678(1):82-89.
- Schwimmer S, Mazelis M, 1963. Characterization of alliinase of *Allium cepa* (onion). *Arch. Biochem. Biophys.* 100(1):66-73.



Song HP, Shim SL, Jung IS, Kim DH, Kim KS, 2009. Analysis of volatile organosulfur compounds in Korean *Allium* species. Korean J. Food Preserv. 16(6):929-937. (In Korean)

Wafler U, Shaw ML, Lancaster JE, 1994. Effect of freezing upon alliinase activity in onion extracts and pure enzyme preparations. J. Sci. Food Agric. 64(3):315-318.

● ..... ●  
**Allium 속 작물의 시료 조제 온도 조절에 따른 LC-MS/MS의 매질효과**

최정윤 · 김소희 · 은혜란 · 정원태 · 이상협 · 김민석 · 김현우 · 노현호\*  
국립농업과학원 잔류화학평가과

**요 약** 본 연구는 LC-MS/MS를 이용하여 *Allium* 속 작물(양파, 대파, 마늘)에서 농약 분석 시 시료 조제 및 전처리 과정이 매질효과에 미치는 영향을 평가하고자 수행되었다. 실온, 드라이아이스 첨가, 초저온 냉동 보관의 세 가지 시료 조제 방법을 적용하고, QuEChERS 전처리 기법(추출, 분배, 정제)을 활용하여 매질효과를 분석하였다. 연구 결과, 실온에서 마쇄된 시료는 효소 활성 증가로 인해 황화합물과 유사한 물질의 생성이 촉진되면서 매질 간섭 크게 나타난 반면, 드라이아이스 첨가 및 초저온 냉동 보관을 적용한 시료에서는 이러한 물질의 생성이 억제되면서 매질 간섭이 유의하게 감소하는 경향을 보였다. 또한, 전처리 과정 중 추출 단계에서 매질 간섭이 가장 강하게 나타났으나, 분배 및 정제 단계를 거치면서 해당 간섭이 효과적으로 감소하는 것을 확인하였다. 본 연구를 통해 *Allium* 속 작물 중 농약 분석 시 시료 조제 과정에서 온도가 매질효과 저감에 중요한 역할을 하며, 저온 마쇄 및 적절한 전처리 기법을 적용할 경우 매질 간섭을 최소화하여 보다 신뢰성 높은 분석이 가능하다고 판단된다. 향후 연구에서는 다양한 작물과 농약 성분을 대상으로 시료 조제 및 전처리 방법의 최적화 연구를 수행하여, LC-MS/MS 분석을 통해 황화합물과 유사한 물질로 추정되는 성분의 특성을 구명할 필요가 있다.

**색인어** LC-MS/MS, *Allium* 속 작물, 농약 분석, 매질효과, 온도

