

Application News

No. SSK-GCMS-2503

Gas Chromatograph-Mass Spectrometer GCMS-QP2020 NX

GC-MS 를 이용한 문신 염료 중 다환방향족탄화수소 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 분석

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tattoo inks using GC-MS

■ 서론

문신은 오랜 시간 동안 시대와 문화에 따라 다양한 목적으로 사용되어 왔다. 현대에 들어서는 미용이나 자기 개성의 표현의 목적 뿐만 아니라 질병이나 외과적 치료 이후 의학적 목적까지 폭넓게 적용되고 있다. 하지만 문신 염료를 피부에 직접 주입하는 방식의 특성 상 문신 염료의 안전성과 위생 관리는 철저하게 다뤄져야 한다.

문신 염료 중 관리 대상 물질 중 하나인 다환방향족탄화수소 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 100여 종 이상의 다양한 화합물로 이루어져 있다. 이는 불완전 연소와 배출가스, 담배연기 등 여러 경로로 인체에 노출되는 성분으로 일부 성분은 발암물질로 지정되어 인체에 축적 시 건강에 유해한 영향을 끼칠 수 있다.

유럽연합은 2022년 1월, REACH 규정 강화를 통해 문신용 및 반영구화장용 염료 중 PAHs를 포함한 약 4000종의 유해물질에 대한 사용을 엄격히 제한하였다.¹⁾ 국내에서 문신 염료는 2025년 6월 이전까지는 환경부의 생활화학제품으로 관리되다가 사용량이나 위험성 등에 대한 우려가 높아지자 이후 식품의약품안전처 (이하 식약처) 관리 품목인 위생용품으로 지정되며 안전 기준이 더욱 강화되었다.²⁾

본 뉴스레터에서는 문신 염료 내 PAHs를 분석하기 위해 식약처 고시 제2025-36호 '위생용품의 기준 및 규격'에 명시된 전 처리법을 이용한 후, GC-MS의 SIM (selected ion monitoring) 모드를 활용해 분석한 결과를 소개하고자 한다.

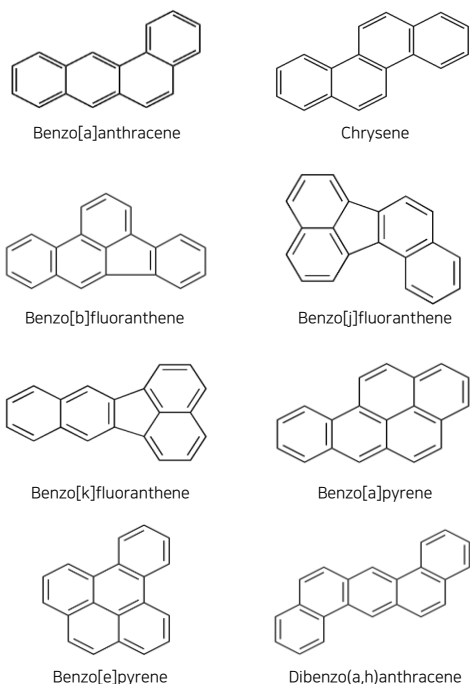


그림 1. 분석 대상 PAHs의 분자구조식



그림 2. AOC™-30i + GCMS-QP2020 NX

■ 분석 조건

문신 염료 중 PAHs 분석을 위해 분석장비는 그림 2의 Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하였으며, PAHs 분석에 대한 기기 및 SIM 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 기기 분석 조건

Gas chromatograph Nexis-GC2030	
Column	: SH-35 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm f.t.)
Column oven temp.	: 90 °C (1 min) → 30 °C/min → 250 °C → 2 °C/min → 280 °C (13 min)
Column flow	: 1.0 mL/min
Flow control mode	: Constant column flow
Injection temp.	: 270 °C
Injection mode	: Splitless
Injection volume	: 1 µL
Mass spectrometer GCMS-QP2020 NX	
Ion source temp.	: 280 °C
Interface temp.	: 230 °C
Acquisition mode	: SIM (m/z)
Benzo[a]anthracene - 228, 229, 226 Chrysene - 228, 226, 229 Benzo[b]fluoranthene - 252, 253, 126 Benzo[j]fluoranthene - 252, 253, 126 Benzo[k]fluoranthene - 252, 253, 126 Benzo[a]pyrene - 252, 253, 126 Benzo[a]pyrene-D12 (ISTD) - 264, 260, 132 Benzo[e]pyrene - 252, 253, 126 Dibenzo(a,h)anthracene - 278, 139, 279	

■ 재료 및 방법

표준용액

표준물질은 분석 대상 성분 PHA 8종이 모두 포함된 혼합 표준원액 1,000 mg/L을 구매하여 사용하였다. 검량선 작성을 위해 해당 혼합 표준원액을 톨루엔으로 희석하여 1 mg/L 농도가 되게 제조하였다.

내부표준물질 용액

내부표준물질 (Internal standard, ISTD)은 Benzo[a]pyrene-d12을 이용하였으며, 이를 톨루엔으로 희석하여 1,000 mg/L의 표준원액을 제조하였다. 이후 톨루엔으로 희석하여 2.5 mg/L 농도 수준으로 제조하였다.

검량선 작성용 표준용액

검량선 작성을 위해 8종의 PAH의 최종 농도가 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mg/L (ISTD 0.005 mg/L)가 되게 표준 용액을 7개 준비하였다. 서로 다른 7 개의 5 mL 정용 플라스크에 혼합 표준원액 1 mg/L을 이용해 최종 농도 수준에 맞게 각각 분취하여 넣은 후 모든 정용 플라스크에 ISTD 2.5 mg/L 10 μ L를 추가한 뒤, 이를 톨루엔으로 정용 하였다.

회수율 평가

분석법의 정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision)를 확인하기 위해 세 개 수준의 농도에서 회수율 시험을 수행하였다. 문신 염료에 PAHs 표준용액을 첨가하여 최종 농도가 각각 0.005 mg/L (저농도), 0.02 mg/L (중간 농도), 0.1 mg/L (고농도)가 되도록 조제한 후, 시료 전처리를 수행하여 GC-MS로 분석하였다. 각 농도 수준에서 5회 반복 분석을 실시했으며, 이를 통해 분석법의 평균 회수율과 상대표준편차(%RSD)를 산출하였다.

문신 염료 전처리

샘플 전처리는 식약처 '위생용품의 기준 및 규격 고시 제2025-36호'를 참고하였다. 시료 1 g을 정밀하게 달아 폴리프로필렌 튜브에 넣고 준비한 내부표준용액 20 μ L를 첨가하고, 톨루엔 10 mL를 추가하여 섞어주었다. 균질하게 섞은 시료를 초음파 추출기를 이용하여 60 °C에서 1시간 동안 추출하였다. 추출물은 XTR-SPE 카트리지(70 mL, 14.5 g)를 이용하여 정제하였다. 먼저 톨루엔 100 mL로 실리카를 씻어주어 카트리지를 활성화시킨 후, 건조되지 않은 상태에서 추출액 10 mL 전량을 모두 카트리지에 로딩하였다. 로딩한 시료가 모두 실리카 내로 스며들도록 한 뒤, 20 mL 톨루엔을 이용해 8회 반복하여 총 160 mL 추출하였다. 정제한 용액 전량을 회전증발농축기를 이용하여 1 mL 수준까지 증발 농축시킨 후 PTFE 재질의 0.45 μ m syringe filter로 여과한 용액을 GC-MS로 분석하였다. (그림 3)

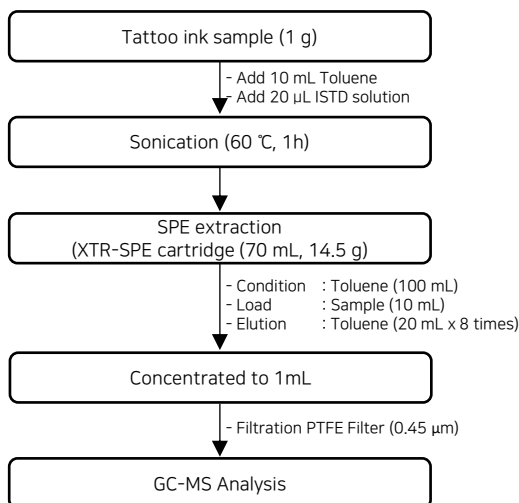


그림 3. 문신 염료 중 PAHs의 분석을 위한 전처리 모식도

■ 결과

직선성

분석법의 직선성(Linearity) 확인을 위해 검량선 작성용 표준용액 7개를 이용해 GC-MS 분석 후 농도 대비 피크면적의 검량선을 작성하였다. 그 결과, 모든 성분의 검량선의 결정계수 (r^2)는 0.999 이상으로 우수한 직선성을 나타냄을 확인하였다 (그림 4).

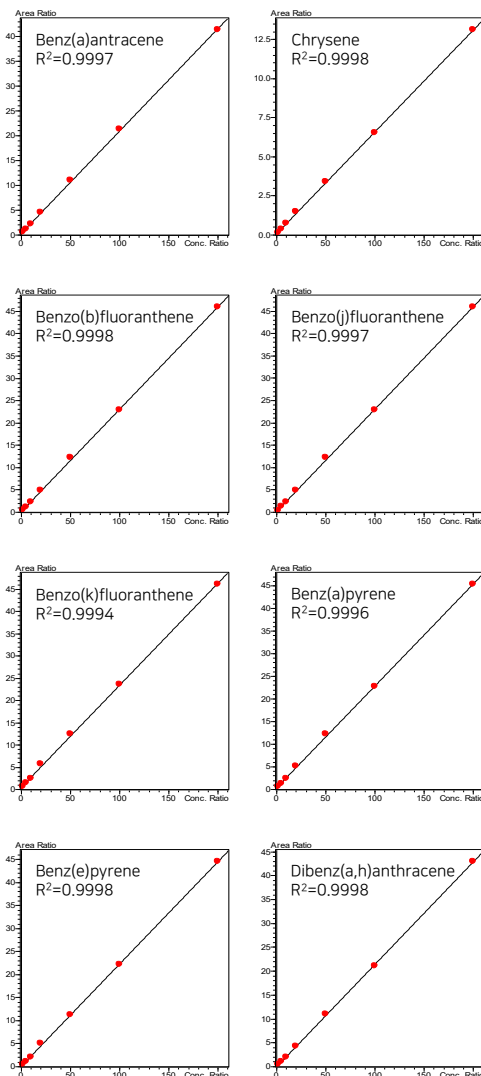


그림 4. PAHs 8종의 검량선

정확도 및 정밀도

분석법의 정확도와 정밀도 평가를 위해 문신 염료 시료에 PAHs 표준용액을 최종 농도가 0.005, 0.02, 0.1 mg/L이 되게 첨가하여 회수율 시험을 수행하였다. 정확도는 각 농도수준에서 평균 회수율로, 정밀도는 상대표준편차(%RSD)를 이용해 평가하였다.

이 중 고농도 회수율 sample의 크로마토그램을 그림 5에 나타냈다.

각 농도 수준에서 5 반복 실험을 수행한 결과를 표 2에서 확인할 수 있다. 저농도, 중농도, 고농도 수준에서 평균 회수율은 각각 91.1-114.6 %, 86.7 - 109.6%, 85.6-101.4 %로 나타났고 이때 %RSD는 각각 0.84-3.13, 0.22-1.37%, 0.11-0.81로 나타나 분석법의 정확도와 정밀도가 우수한 것으로 확인되었다.

저농도 수준에서 다른 농도 수준에 비해 평균 회수율의 %RSD가 다소 크게 나타나는 경향을 확인되었다. 이는 전처리 손실 가능성이나 기기 감도에 대한 영향을 상대적으로 더 크게 받기 때문이며, 회수율 시험에서 흔히 볼 수 있는 현상으로 확인되었다.

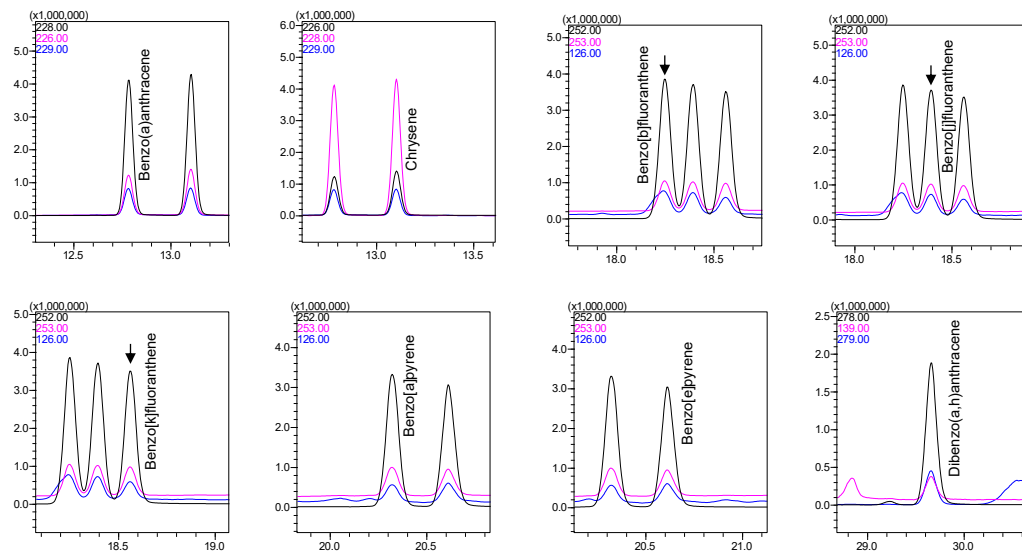


그림 5. PAHs 8종의 SIM 크로마토그램 (고농도 회수율)

표 2. 8종의 PAHs의 회수율 결과 (n=5)

Compounds	Low		Medium		High	
	Recovery (%)	% RSD	Recovery (%)	% RSD	Recovery (%)	% RSD
Benzo(a) Anthracene	91.1	3.13	101.8	0.30	85.6	0.42
Chrysene	92.0	2.98	103.1	1.37	95.5	0.81
Benzo(b) Fluoranthene	111.5	2.49	109.6	0.63	101.4	0.31
Benzo(j) Fluoranthene	112.2	0.84	108.3	0.22	98.1	0.11
Benzo(k) Fluoranthene	81.6	2.25	86.7	0.78	90.6	0.49
Benzo(a) Pyrene	95.5	1.27	97.5	0.29	95.8	0.36
Benzo(e) Pyrene	115.1	1.63	100.7	0.61	90.2	0.46
Dibenzo(a,h) Anthracene	114.6	2.03	97.8	0.23	101.4	0.37

■ 결론

Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하여 문신염료 중 PAHs의 정량 분석을 수행하였다. 전처리 과정은 식약처 '위생용품의 기준 및 규격 고시'에 따른 전처리 방법을 적용하였다. 분석 결과, PAHs 8종 분석 성분 모두에서 결정계수(r^2)가 0.999 이상으로 우수한 직선성을 확인하였다. 회수율 시험에서는 모든 성분의 회수율이 81.6~115.1%의 범위를 보였으며, 이때 상대표준편차(%RSD)는 0.11~3.13%로 나타나 분석법의 정확도와 정밀도가 우수함을 입증하였다. 이상의 결과로부터 GCMS-QP2020 NX는 문신 염료 내 PAHs 분석에 적합한 장비임을 확인할 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) (EU) REACH 2020/2081
- 2) 식품의약품안전처 고시 제2025-36호 '위생용품의 기준 및 규격'