

# 다핵방향족탄화수소류에 노출된 페인트 취급 근로자에서 요 중 1-Hydroxypyrene을 이용한 생물학적 모니터링

이종성\* · 김은아 · 이용학 · 문덕환<sup>1</sup> · 김광중

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 ·  
<sup>1</sup>인제대학교 백병원 산업의학과 및 산업의학연구소

## Biological Monitoring of Paint Handling Workers exposed to PAHs using Urinary 1-Hydroxypyrene

Jong-Seong Lee\* · Eun-A Kim · Yong-Hag Lee · Deog-Hwan Moon<sup>1</sup> · Kwang-Jong Kim

*Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency ·  
Institute of Industrial Medicine and Department of Occupational & Environmental Medicine, Paik Hospital,  
Inje University*

To investigate the exposure effect of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), we measured airborne total PAHs as an external dose, urinary 1-hydroxypyrene (1-OHP) as an internal dose of PAHs exposure, and analyzed the relationship between urinary 1-OHP concentration and PAHs exposure. The study population contained 44 workers in steel-pipe coating and paint manufacture industries. The airborne PAHs was obtained during survey day, and urine were sampled at the end of shift. Personal information on age, body weight, height, employment duration, smoking habit, and alcohol consumption was obtained by a structured questionnaire. Airborne PAHs were analyzed by the gas chromatograph with mass selective detector. Urinary 1-OHP levels were analyzed by the high performance liquid chromatograph with ultraviolet wavelength detector. For statistical estimation, t-test,  $\chi^2$ -test, analysis of variance, correlation analysis, and regression analysis were executed by SPSS/PC (Windows version 10). The mean of environmental total PAHs was  $87.8 \pm 7.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The mean concentration ( $526.5 \pm 2.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of workers in steel-pipe coating industries using coal tar enamel was the higher than that ( $17.5 \pm 3.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of workers in

paint manufacture industries using coal tar paint. The mean of urinary 1-OHP concentration ( $51.63 \pm 3.144 \mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine) of workers in steel-pipe coating industries was the higher than that ( $2.33 \pm 4.709 \mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine) of workers in paint manufacture industries. The mean of urinary 1-OHP concentration of smokers was the higher than that of non-smokers. There was significant correlation between the urinary concentration of 1-OHP and the environmental concentration of PAHs ( $r=0.848$ ,  $p<0.001$ ), pyrene( $r=0.859$ ,  $p<0.001$ ), and urinary cotinine ( $r=0.324$ ,  $p<0.05$ ). The regression equation between the urinary concentration of 1-OHP in  $\mu\text{g}/\text{g}$  creatinine ( $C_{1\text{-OHP}}$ ) and airborne concentration of PAHs (or pyrene) in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $C_{\text{PAHs}}$  or  $C_{\text{pyrene}}$ ) is:  $\text{Log}(C_{1\text{-OHP}}) = -0.650 + 0.889 \times \text{Log}(C_{\text{PAHs}})$ , where  $R^2=0.694$  and  $n=38$  for  $p<0.001$ .  $\text{Log}(C_{1\text{-OHP}}) = 1.087 + 0.707 \times \text{Log}(C_{\text{pyrene}})$ , where  $R^2=0.713$  and  $n=38$  for  $p<0.001$ . From the results of stepwise multiple regression analysis about 1-OHP, significant independents were total PAHs and urinary cotinine (adjusted  $R^2=0.743$ ,  $p<0.001$ ). In this study, there were significant correlation between the urinary concentration of 1-OHP and the airborne concentration of PAHs. The

urinary 1-OHP was effective index as a biomarker of airborne PAHs in workplace. But it was influenced by non-occupational PAHs source, smoking.

**Key Words** : Cotinine, Coal-tar, 1-Hydroxypyrene, Polynuclear aromatic hydrocarbons

## I. 서론

다핵방향족탄화수소류(polynuclear aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)는 화석연료의 불완전 연소로 인해 생성되는 혼합물질이다. 일반 생활환경중의 자동차 배기가스, 난방시설, 담배 연기 그리고 콜타르 함유 의약품 등에 의해 노출될 수 있으며, 작업환경 중에는 코크스 제조공정, 흑연전극 제조공정, 콜타르 함유물질 취급공정, 석유화학공정 등에서 PAHs에 노출될 가능성이 높다(Hall 등, 1990; Jongeneelen 등, 1990; Hattner 등, 1991; Buchet 등, 1992; Boogard 등, 1994).

PAHs는 주로 피부암, 폐암, 방광암, 후두암, 신장암 그리고 유방암 등을 유발하는 발암물질로서 보고되고 있으며(Boffetta 등, 1997; Li 등, 2002), 국제 암연구소에서는 PAHs를 함유하고 있는 콜타르, 콜타르 피치, 그을음 등의 물질과 알루미늄, 석탄가스 그리고 코크스를 제조하는 공정을 사람에게 발암성이 있는 Group 1로 규정하고 있다(IARC, 1983). 미국정부산업위생전문가협의회에서는 휘발성 콜타르피치를 사람에서 확인된 발암물질인 A1으로 규정하고 있고(ACGIH, 2001), 우리나라 노동부에서는 benzo(a)pyrene 과 chrysene에 대하여 별도의 노출기준을 정하고 있지는 않지만 발암성 추정물질(A2)로 정하고 있다(노동부, 2002).

PAHs는 호흡기, 피부 그리고 경구 등 다양한 경로를 통해 체내에 흡수

된다. 이와 같이 여러 경로를 통하여 체내에 흡수되는 물질에 대한 노출평가를 위해서는 체내 노출량(internal dose)과 건강영향(health effect)을 반영하는 생물학적 모니터링이 근래에 널리 이용되고 있다. 생물학적 노출지표로는 PAHs의 혼합물질 중 pyrene의 요 중 대사산물인 1-hydroxypyrene(1-OHP)과 생체 내에서 부가체 형태로 존재하는 benzo(a)pyrene의 중간 대사산물인 benzo(a)pyrene-diol-epoxide가 자주 이용되고 있다(Shugart, 1985; Jongeneelen, 1988; Clonfero 등, 1989; Hummelen 등, 1993; Buckley 등, 1995; Pastorelli 등, 1999). PAHs의 생물학적 영향지표로서는 활성산소에 의한 DNA 산화적 손상지표로 알려진 요 중 8-hydroxydeoxyguanosine(8-OHdG) 등이 최근 연구되고 있다(Toraason 등, 2001; Kim 등, 2003; Wu 등, 2003).

그러나 국내에서는 1980년대부터 일반 대기환경 중에서의 PAHs 노출 연구와(박성은 과 정용, 1992; 장재연 등, 1988; 황만식, 1997), 1990년대 후반부터 시작된 작업환경 중의 PAHs 노출과 관련된 연구보고가 있었으나(권은혜 등, 2001; 김현 등, 1999; 이송권 등, 1997), 생물학적 모니터링에 대한 연구문헌은 미흡한 실정이다. 이에 본 연구는 공기 중 PAHs 노출 근로자를 대상으로 공기 중 총 PAHs 농도와 요 중 1-OHP농도를 비교 분석하여, PAHs 노출에 대한 생체노출 지표로서 요 중 1-OHP 농도의 유의성을 검증하고, 비직업적 영향요인을 파악하고자 하였다.

## III. 연구대상 및 방법

### 1. 연구대상

연구 대상자는 페인트 제조업종 5개소와 강관 도포업종 2개소에서 콜타르함유 페인트 및 콜타르 에나멜을 취급한 남자 근로자 44명을 선정하였다(Table 1). 업종별 주요 취급공정은, 페인트 제조업종의 경우 콜타르피치가 함유된 페인트를 제조하는 과정에서 콜타르 함유물질을 첨가하고 혼합하는 공정이었으며, 강관 도포업종은 고체상의 콜타르에나멜을 210~250℃의 온도로 가열하여 용융시킨 후 강관에 도포하는 공정이었다.

연구 대상자에 대하여 실 작업시간 동안 공기 중의 PAHs 농도를 측정하였고, 작업이 종료된 후 소변을 채취하였다. 면담조사를 통하여 연구 대상자의 일반적 특성인 연령, 체중, 신장, 근속년수, 흡연여부, 그리고 음주여부를 조사하였다. 연구 대상자 중에서 작업환경측정을 거부한 6명은 측정 및 분석에서 제외하였다.

### 2. 연구방법

#### 1) 공기 중 PAHs 농도분석

공기 중 시료채취 및 분석은 Leinster 등(1986)과 미국 국립산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법(NIOSH method No. 5515)에 준하여 실시하였다. 시료채취용 여재는 PTFE membrane filter(2 µm, 37 mm)와 XAD-2 tube(100 mg/50 mg)를 이용하였고, 시료채취용 PTFE filter와 tube는 자외선 노출로 인한 PAHs의 광학적 분

접수일 : 2005년 1월 28일, 채택일 : 2005년 7월 27일

† 교신저자 : 이종성(대전광역시 유성구 문지동 104-8 한국산업안전공단 산업안전보건 연구원 화학물질안전보건센터)

Tel: 042-869-0346, Fax: 042-863-8361, E-mail: ljs5075@hanmail.net)

해를 최소화하기 위해 검은색 테이프와 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 두 여재를 시료채취용 펌프(Gilian, U.S.A.)에 연결하여 2L/min의 유속으로 작업자의 호흡영역에서 실 작업시간 동안 측정하였다. 측정이 끝난 후 즉시 PTFE filter를 20 mL 갈색 용기(vial)에 옮기고 XAD-2 흡착관의 양쪽 끝을 마개로 밀봉한 후 냉장 보관하였다. PTFE filter와 XAD-2 흡착관은 각각 사

이클로헥산과 톨루엔 5 mL를 가한 후 30분 동안 초음파처리를 하여 추출하였다. 각각의 추출용액은 syringe filter(0.45 μm, Millex-SR 25 mm, Millipore Co.)로 여과한 후 가스크로마토그래프(gas chromatograph/mass selective detector, GC/MSD, Agilent 6890A/Agilent 5973 MSD, Agilent 사, U.S.A)에 주입하여 Table 2와 같은 조건에서 16 항목의 PAHs를 정량분석 하였다. PTFE filter

와 XAD-2 흡착관으로부터 개별항목의 PAHs 농도와 각각을 합한 총 PAHs 농도를 8시간 시간가중평균치(time weighted average, TWA)로 환산하여 결과를 산출하였다. 각각의 PAHs의 검출한계(limit of detection, LOD)는 NIOSH(1995) 방법에 따라 산출하였다.

2) 요 중 1-OHP 농도분석  
 요중1-OHP 농도는 Jongeneelen(1987)

Table 1. Number of workers sampled for airborne PAHs in workplace, urine, and blood by the type of industries

Industry	Handling material	No. of plants	No. of case	
			Airborne PAHs	Urine
Paints manufacture	coal-tar paint	5	20	20
Steel-pipe coating	coal-tar enamel	2	18	24
Total subjects		7	38	44

Table 2. Analyzing conditions for airborne PAHs in workplace

Parameter	Analytical conditions
Instrument	
Gas Chromatograph	Agilent 6890A/5973 MSD
Column	HP-5MS (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm)
Operating Conditions	
Temperature	
Injector	280 °C
Oven	80 °C(1.5 min) → 220 °C(ramp 20 °C/min), hold 1 min → 290 °C(ramp 3 °C/min), hold 7 min
Interface	280 °C
Carrier gas	Helium 0.5 mL/min
Split ratio	10 : 1
Electron energy	70 eV
Database for searching mass spectrum	Wiley 138 Library

Table 3. Analyzing conditions for the urinary 1-OHP

Parameter	Analytical conditions
Instrument	HPLC, Agilent 1100
Column	YMC J'sphere ODS-H80, 250 x 4.6 mm, 4 μm
Mobile phase	A: acetonitrile, B: deionized water (0 → 16 min) A: 35% B: 65% (16 → 30 min) A: 80% B: 20%
Wavelength	Ex 242 nm, Em 388 nm
Inject Volume	100 μL

과 Kim 등(2001)의 방법을 실험실의 조건에 맞게 일부 변형하여 사용하였다. 요를 폴리에틸렌 병에 채취한 후 분석할 때까지 -80 °C에 보관하였다. 원심분리기용 2 mL 용기에 소변 600 μL를 넣고 2 N sodium acetate 완충액(pH 5.0) 60 μL를 첨가한 후 혼합하였다. β-glucuronidase/sulfatase(100,000 U/mL) 6 μL를 첨가하고 빛을 차단한 후 37 °C에서 16시간동안 가수분해시켰다. 아세트나이트릴 1 mL를 첨가한 후 10초간 진탕하고 4 °C에서 원심 분리(10,000×g, 10분 동안)한 후 상층액을 분취하여 고속액체크로마토그래프(high performance chromatograph, HPLC, Agilent 1100, Agilent 사, U.S.A)에 주입한 후 Table 3의 조건으로 분석하였다. 검량선 작성은 매트릭스 효과를 최소화하기 위해 표준액 첨가법을 사용하여 시료와 같은 방법으로 분석하였다. 1-OHP 농도는 요 중 creatinine으로 보정하여 μmol/mol creatinine으로 표시하였다.

3) 요 중 cotinine 농도분석

요 중 cotinine 농도는 Noriaki 등(1993)의 분석방법을 준용하여 분석하였다. 요 3 mL에 5 N sodium hydroxide 1 mL를 넣고 혼합한 후, 디클로로메탄 3 mL를 넣어 진탕하고 원심 분리(3000 rpm, 10분 동안)하였다. 디클로로

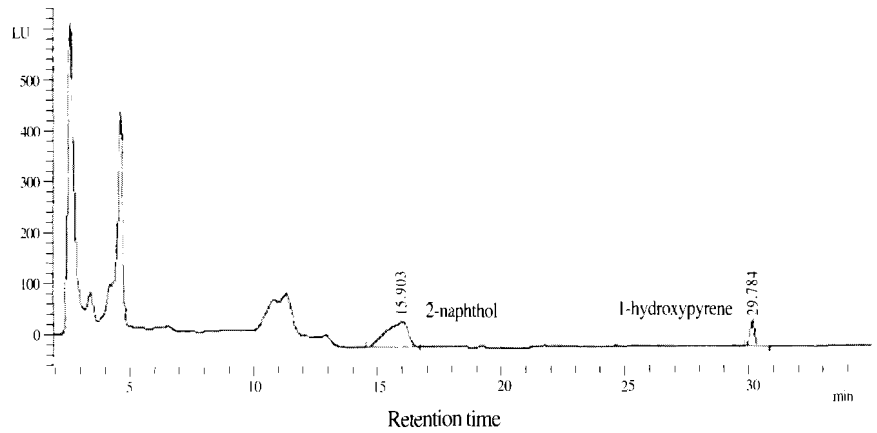


Fig. 1. Chromatogram of 1-hydroxypyrene by HPLC.

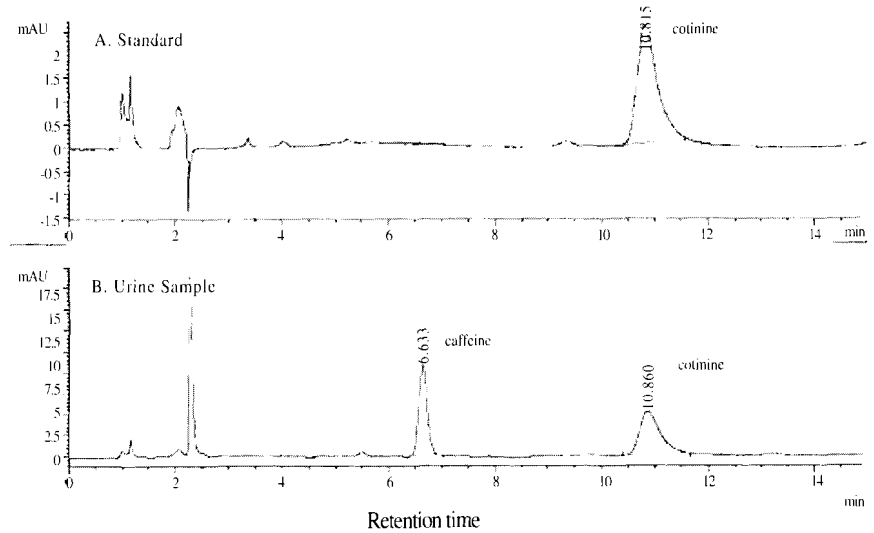


Fig. 2. Chromatogram of cotinine by HPLC. (A) standard, (B) urine sample.

Table 4. Analyzing conditions for the urinary cotinine

Parameter	Analytical conditions
Instrument	HPLC, Agilent 1100
Column	C18, 150 x 4.6 mm, 3.5 μm
Mobile phase	A: acetonitrile B: 3 mM l-decan-sulfonic acid, 20 mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 4.7) A:B = 10/90
Wavelength	260nm
Flow rate	1 mL/min
Inject volume	100 μL

Table 5. General characteristics of the study subjects by the type of industries

	Type of industries	N	Mean	±	SD	Range	p-values
Age (years)	Paint manufacture	20	38.9	±	8.67 <sup>*</sup>	22~54	0.000 <sup>§</sup>
	Steel-pipe coating	24	47.9	±	6.32 <sup>*</sup>	32~58	
BMI (kg/m <sup>2</sup> )	Paint manufacture	20	22.19	±	1.775 <sup>*</sup>	20.10~27.00	0.026 <sup>§</sup>
	Steel-pipe coating	24	23.75	±	2.560 <sup>*</sup>	19.00~29.30	
Work duration (years)	Paint manufacture	20	7.4	±	7.02 <sup>*</sup>	0.1~19.38	0.002 <sup>§</sup>
	Steel-pipe coating	24	16.1	±	9.67 <sup>*</sup>	0.26~28.51	
Smoking (yes)	Paint manufacture	20	14 <sup>†</sup>				0.952
	Steel-pipe coating	24	17 <sup>†</sup>				
Smoking amount <sup>‡</sup> (cigarettes/day)	Paint manufacture	20	6.2	±	6.14 <sup>*</sup>	0~18	0.495 <sup>§</sup>
	Steel-pipe coating	24	7.7	±	7.99 <sup>*</sup>	0~22	
Cotinine (μg/g creatinine)	Paint manufacture	20	69.8	±	8.61 <sup>†</sup>	2.6~4252.6	0.017 <sup>§</sup>
	Steel-pipe coating	24	390.1	±	11.11 <sup>†</sup>	0.8~4364.8	
Drinking (yes)	Paint manufacture	20	18 <sup>†</sup>				0.795
	Steel-pipe coating	24	21 <sup>†</sup>				

\*Arithmetic mean ± Arithmetic standard deviation

†Geometric mean ± Geometric standard deviation

‡Number of smokers; Number of drinkers

§Calculated by t-test

Calculated by  $\chi^2$ -test

‡Amount of cigarette consumption until sampling time of urine for the survey day

Table 6. Concentrations on airborne PAHs according to the type of industries

Type of industries	N	GM*	GSD <sup>†</sup>	Range	t	p-values <sup>*</sup>
Paints manufacture	20	17.5	3.36	2.6 ~ 148.4	9.220	0.000
Steel-pipe coating	18	526.5	2.85	112.1 ~ 6311.3		

\* GM: geometric mean, †GSD: geometric standard deviation

\*p-values: calculated by t-test

unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

메탄 2 mL 용액을 취하여 증발시킨 후, 탈이온수 800  $\mu$ L를 넣어 녹인 후 HPLC에 주입하여 Table 4의 조건으로 분석하였다. 최종농도는 요 중 creatinine으로 보정하여  $\mu$ g/g creatinine으로 표시하였다.

수집된 자료는 SPSS/PC(statistical package for social science; Window Version

10.0)를 이용하여 분석하였다.

## 2. 자료분석

자료분석에 사용된 변수 중에서 연령과 체질량지수는 정규분포를 하였으며 공기 중 PAHs 농도, 요 중 1-OHP 농도, 그리고 요 중 cotinine 농

도는 대수 변환한 후 정규 분포성을 확인하였다. 요 중 1-OHP 농도와 공기 중 PAHs 농도, 요 중 1-OHP 농도, 연령, 체질량지수, 근속년수, 요 중 cotinine, 및 음주여부 간의 관련성은 분산분석, 상관분석 및 회귀분석을 실시하였다.

Table 7. Comparison with the mean concentrations on urinary 1-OHP by age, BMI, work duration, smoking, and drinking unit :  $\mu$ mol/mol creatinine

	N	GM <sup>†</sup>	GSD <sup>†</sup>	Range	F	p-values <sup>†</sup>
Age (years)						
< 40	12	16.01	8.109	0.76 ~ 664.95	0.218	0.643
40 ≤	32	11.55	7.836	0.24 ~ 455.70		
BMI (kg/m <sup>2</sup> )						
< 25	34	10.69	8.52	0.24 ~ 664.95	0.984	0.327
25 ≤	10	22.22	5.27	0.62 ~ 215.83		
Work duration (years)						
< 10	20	13.57	9.413	0.51 ~ 664.95	0.044	0.835
10 ≤	24	11.89	6.823	0.24 ~ 100.68		
Smoking						
Non-smokers	13	4.28	8.53	0.24 ~ 83.0	55.710	0.021
Smokers	31	19.88	6.42	0.62 ~ 664.95		
Drinking						
No	5	4.45	12.33	0.24 ~ 31.85	1.476	0.231
Yes	39	14.43	7.25	0.43 ~ 664.95		

<sup>†</sup>GM: geometric mean, <sup>†</sup>GSD: geometric standard deviation

<sup>†</sup>p-values: calculated by ANOVA test

Table 8. Comparison with the mean concentrations on urinary 1-OHP by the type of industries

	N	GM*	GSD <sup>†</sup>	Range	t	p-values <sup>†</sup>
1-OHP ( $\mu$ mol/mol creatinine)						
Paint manufacture	20	2.33	4.709	0.24-53.77	7.617	0.000
Steel-pipe coating	24	51.63	3.144	7.35-664.95		

<sup>†</sup>GM: geometric mean, <sup>†</sup>GSD: geometric standard deviation

<sup>†</sup>p-values: calculated by t-test

## IV. 연구성적

### 1. 업종별 연구 대상자의 일반적 특성 비교

업종별 연구대상자의 특성을 비교해 보면 강관 도포업종에서 연구대상자의 연령, BMI, 근속년수, 요 중 cotinine 농도의 평균농도는 페인트 제조업종보다 유의하게 높았다( $p < 0.05$ ). 흡연 및 음주여부는 두 업종간 차이가 없었다(Table 5).

### 2. 업종별 작업장 공기 중 PAHs 농도

업종별 공기 중 PAHs 평균농도는 Table 6과 같다. 강관 도포업종의 평균농도는  $526.5 \pm 2.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 페인트 제조업종의  $17.5 \pm 3.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 30배 이상 높았다.

### 3. 요 중 1-OHP 농도 결과

1) 연구 대상자의 일반적 특성별 및 업종 별 요 중 1-OHP 평균농도

일반적 특성별 요 중 1-OHP 평균농도간의 비교 결과는 Table 7과 같다. 흡연 군은 비흡연 군에 비해 요 중 1-OHP의 평균농도가 유의하게 높았고, 근속년수 5년 미만 군은 다른 근속년수 군보다 요 중 1-OHP의 평균농도가 유의하게 높았다. 연령별, BMI별, 근속년수별, 그리고 음주여부별 요 중 1-OHP 평균농도는 유의한 차이가 없었다.

업종별 요 중 1-OHP 평균농도의 차이를 비교한 결과, 강관 도포업종이  $51.63 \mu\text{mol}/\text{mol creatinine}$  으로서 페인트 제조업종보다 22배 이상 높았다(Table 8).

2) 요 중 1-OHP 농도와 관련변수간의 상관관계

요 중 1-OHP 농도는 공기 중 pyrene 농도( $r=0.859, p=0.000$ ) 및 PAHs 농도

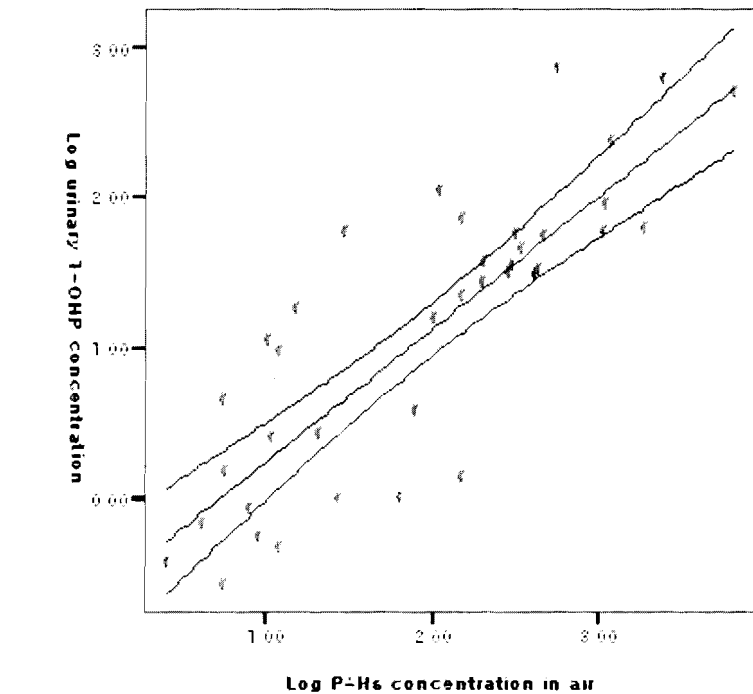


Fig. 3. Scatter diagram between urinary 1-OHP ( $\mu\text{mol}/\text{mol creatinine}$ ) concentration and total PAHs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in air.

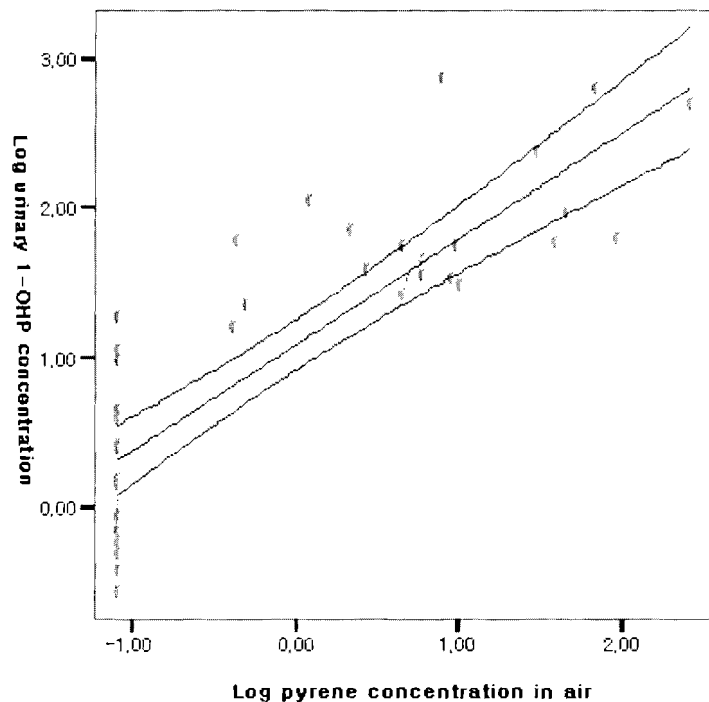


Fig. 4. Scatter diagram between urinary 1-OHP ( $\mu\text{mol}/\text{mol creatinine}$ ) concentration and pyrene ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in air.

( $r=0.848, p=0.000$ )간에 높은 상관성을 보였고, 요 중 cotinine ( $r=0.324, p=0.032$ ) 농도와도 유의한 상관성을 보였다. 연령, BMI 및 근속년수와는 유의한

상관성이 없었다(Table 9).

공기 중 PAHs 농도, pyrene 농도와 요 중 1-OHP 농도간의 회귀분석 결과, 다음과 같은 회귀방정식을 산

Table 9. Correlation coefficient of urinary 1-OHP with associated each variables

Variables	N	Mean	SD	r*	p-values
Age (years) <sup>†</sup>	44	43.8	8.7	0.266	0.081
BMI (kg/m <sup>2</sup> ) <sup>†</sup>	44	23.04	2.35	0.180	0.241
Work duration (years) <sup>†</sup>	44	12.14	9.54	0.104	0.503
Total PAHs (μg/m <sup>3</sup> ) <sup>‡</sup>	38	87.82	7.81	0.848	0.000
Pyrene (μg/m <sup>3</sup> ) <sup>‡</sup>	38	0.97	13.74	0.859	0.000
Cotinine (μg/g creatinine) <sup>‡</sup>	44	178.38	11.35	0.324	0.032

\* Pearson's product moment correlation coefficient

<sup>†</sup>Mean: arithmetic mean, SD: arithmetic standard deviation

<sup>‡</sup>Mean: geometric mean, SD: geometric standard deviation

Table 10. Stepwise multiple regression analysis of log (1-OHP) against associated variables

Variables	B*	SE	β	p-value
Intercept	-1.015	0.210		0.000
PAHs <sup>†</sup>	0.852	0.092	0.798	0.000
Cotinine <sup>†</sup>	0.203	0.078	0.225	0.014
R <sup>2</sup>	0.862			
adjusted R <sup>2</sup>	0.743			
F	50.721 (p=0.000)			

\* B : regression coefficients, SE : standard error, β : standardized B

<sup>†</sup>Log transformed value

Variables not in equation : Age, BMI, Alcohol drinking

출하였다(Fig. 3 - Fig. 4).

Log (1-OHP in urine) = -0.650 + 0.889 ×  
Log (total PAHs in air) (F=81.757, R<sup>2</sup>=0.694,  
n=38)

Log (1-OHP in urine) = 1.087 + 0.707 ×  
Log (pyrene in air), (F=89.469, R<sup>2</sup>=0.713,  
n=38)

(PAHs, pyrene: μg/m<sup>3</sup>, 1-OHP: μmol/mol  
creatinine)

요 중 1-OHP 농도와 이와 관련된  
변수들간에 다중회귀분석(stepwise  
multiple regression analysis) 결과, 요 중  
8-OHP에 대해 공기 중 PAHs와 요 중  
Cotinine 농도가 유의한 영향 변수이

었다(Table 10).

## V. 고찰

공기 중 PAHs 노출평가를 위해 콜  
타르가 함유된 도료를 취급하는 작업



자를 대상으로 공기 중 PAHs와 pyrene의 대사물질인 요 중 1-OHP 농도를 조사하였다. 콜타르(coal tar)는 역청탄을 건류하는 과정에서 발생된 흑색 혹은 진갈색의 액체나 반고형 상태의 혼합물로서, 방수성, 보온성, 부착성 등이 뛰어나 주로 각종 건축물 외벽 및 지붕 등의 방수 및 보온을 목적으로 한 도장재료로 이용되고 있다. 콜타르는 열(200-250°C)을 가하면 액체로 되고 상당량의 탄화수소 계통의 유기용제가 발생하며 다시 냉각시키면 고체로 되는 물리적 특성이 있다. 따라서 열을 가할 때 많은 종류의 발암물질이 포함된 PAHs가 발생하게 된다. 콜타르는 benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, 그리고 chrysene 같은 발암성 추정물질들이 함유되어 있으며, 이로 인해 피부암과 폐암을 일으킬 수 있다(Jacob 등, 1982; Ny 등, 1993). 대부분의 PAHs 용융온도가 210°C 미만이기 때문에 콜타르에나멜을 210~250°C의 고온으로 용융·도포하는 작업 공정의 특성상 고온의 증기와 함께 PAHs의 비산량이 증가할 가능성이 높으며, 고온의 작업환경으로 인해 피부 흡수가 용이하게 되어 체내 흡수량이 증가할 수 있다. 본 연구에서도 강관 도포작업이 페인트 제조업에 비해 PAHs농도가 높았다.

Ny 등(1993)은 Sordenberg 전극공장 근로자에 대하여 공기 중 PAHs를 농도별로 증화하여 요 중 1-OHP 농도를 조사한 결과, 공기 중 PAHs 평균 농도가 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 일 때, 주말의 요 중 1-OHP 평균 농도는 2.6  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine이었고 147  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서는 31  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine이라고 하였다. 본 연구의 페인트 제조업종의 경우는 공기 중 PAHs 농도가 17.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 요 중 1-OHP 농도는 2.33  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine으로서 선행연구와 거의 일치한 결과를 나타냈다.

PAHs의 생체 노출지표로 가장 많

이 이용되는 것은 pyrene의 대사물질인 1-OHP이다(Bukley 와 Lioy, 1992; Jongeneelen 등, 1988). Jongeneelen 등(1990)은 공기 중 총 PAHs와 pyrene 농도간에 유의한 상관성( $r=0.88$ )이 존재한다고 하였다. 또한 Buchet 등(1992)은 탄소전극제조공정에서 pyrene과 총 PAHs와 유의한 상관성( $r=0.83$ )이 존재하며, 요 중 1-OHP도 pyrene( $r=0.67$ ) 농도와 공기 중 PAHs( $r=0.72$ ) 농도간에 높은 상관성이 존재한다고 하였다. VanRooij 등(1993)은 코크스 오븐 작업자에서 호흡기와 피부로의 PAHs 흡수율 연구에서, 총 흡수량의 평균 75%(28%~95%)가 피부로 흡수되었으며, benzo(a)pyrene도 평균 51%(8%~92%)가 피부로 흡수된다고 하였고, VanRooij 등(1993)의 또 다른 연구에서는 해부학적으로 어깨 > 이마, 전완부, 사타구니 > 발목, 손(손바닥 부위) 순으로 피부흡수율이 높았으며, 개인별 흡수율 차이(6%)보다 해부학적인 차이(69%)가 크다고 하였다. Moen 등(1996)은 엔진시험실의 oil 을 취급하는 작업자들에 대한 연구에서 PAHs의 주요한 흡수경로가 피부라고 제안하였다. Ny 등(1993)은 발암성 PAHs가 pyrene과 같은 대사기전을 갖는다면 호흡기와 피부 등 모든 흡수 경로를 반영하는 PAHs의 생체 노출 지표 지표로서 요 중 1-OHP를 측정하는 것이 공기 중 PAHs 보다 효과적이며 PAHs와 관련된 생체의 영향 과도 잘 연관된다고 제안하였다. 본 연구에서 공기 중 pyrene 농도와 공기 중 총 PAHs 농도간에 높은 상관관계( $r=0.930$ )가 있었고, 요 중 1-OHP 농도는 공기 중 pyrene 농도( $r=0.844$ )와 총 PAHs 농도( $r=0.833$ )에 대해 높은 상관성을 보였다. 따라서 pyrene은 총 PAHs와 높은 상관성을 보였고, pyrene의 대사물질인 요 중 1-OHP도 pyrene 뿐만 아니라 총 PAHs와도 비교적 높은 상관관계를 나타내었다는 점으로 볼 때, 총 PAHs의 생체 노출지표로서

1-OHP가 적절하였다.

상관분석에서 요 중 1-OHP 농도와 유의한 상관성을 보였던 변수는 요 중 cotinine 농도이었다. 요 중 1-OHP 농도에 영향을 주는 요인중의 하나가 흡연이다. 담배 한 개비의 주류 연(main stream)에는 pyrene이 0.3~0.5  $\mu\text{g}$ 이 함유되어있으며 발암성 PAHs도 0.1~0.25  $\mu\text{g}$ 이 함유되어있다(Hoffmann, 1997). 국내에서 비노출군에 있어 흡연과 1-OHP와의 관련성 연구를 보면, 황만식(1997)은 흡연자와 비흡연자의 1-OHP의 중앙값이 각각 0.11  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine과 0.04  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine로서 유의한 차이를 보였다고 하며, 평균 흡연량과 1-OHP와의 회귀분석에서 11%( $p=0.03$ )의 설명력을 나타냈다고 하였다. 김은아(2003)는 PAHs의 비노출 군과 노출 군에 대하여 흡연과의 관련성 조사에서, 비노출 군에서 흡연자와 비흡연자의 1-OHP는 각각 0.39  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine와 0.20  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  creatinine으로 흡연자가 유의하게 높았으며, PAHs 노출 군에 있어서도 흡연자가 비흡연자에 비해 유의하게 높았다고 하였다. Jongeneelen 등(1990)과 Burgaz 등(1992)은 노출 군을 대상으로 한 연구에서 흡연량이 증가함에 따라 요 중 1-OHP 농도가 증가한다고 하였고, Jongeneelen 등(1990)은 이러한 증가이유가 흡연이 상기도의 섬모작용을 억제하여 PAHs의 흡수와 재흡수를 증진시키거나 pyrene의 대사과정을 변형시키는 독성학적 기전을 가지기 때문이라고 제안하였다. 본 연구에서 1-OHP 평균농도는 흡연자가 비흡연자에 비해 통계적으로 유의하였고( $p=0.021$ ), 요 중 1-OHP 농도는 요 중 cotinine 농도와 상관성을 나타냈다( $p=0.032$ ). 회귀분석에서도 1-OHP에 대해 공기중 PAHs 농도와 함께 요 중 cotinine 농도는 유의한 영향변수 이었던 점에서 볼 때 흡연이 1-OHP의 배설에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 추정된다.

본 연구의 제한점은 노출 군만을 대상으로 용량반응관계 중심연구로 수행되었기 때문에 향후 비노출 군과의 비교연구가 필요하였다.

## VI. 결론

이 연구는 페인트 제조와 강관 도포 작업장에서 콜타르 함유 페인트 및 콜타르 에나멜을 취급한 남성근로자 44명을 대상으로 공기 중 PAHs에 노출된 근로자에서 요 중 1-OHP 농도와 연령, 근속년수, 흡연, 음주 등의 일반적인 특성 및 공기 중 PAHs 농도간의 상관성을 살펴본 결과, 요 중 1-OHP 농도는 공기 중 PAHs 농도와 매우 높은 상관성을 나타내는 등 체내 노출지표로서 유의하였으나, 비직업적 노출요인인 흡연지표에 의해서도 영향을 받기 때문에 PAHs 노출 평가에 있어 요 중 1-OHP를 적용하는데 주의가 필요하였다.

## REFERENCES

권은혜, 이용학, 오정룡 등. 코크스 오븐 작업자들의 코크스오븐 배출물 및 다핵방향족탄화수소 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회지. 2000;10(2):53-67

김은아. 콜타르도료 취급 근로자에서 다핵방향족탄화수소와 대사산물의 모니터링. 인제대학교 대학원. 박사학위논문, 2003

김현, 임현술, 강종원 등. 직업과 생활습관, 그리고 CYP1, GST1 유전자 다형성이 요 중 1-hydroxypyrene과 2-naphthol 농도에 미치는

영향. 대한산업의학회지, 1999; 11(4):546-556

노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 고시 제 2002-8호. 2002

박성은, 정용. 서울시 대기부유분진의 농도와 다핵방향족 유기오염물질에 의한 발암 위험성, 1992;8(4):247-256

이송권, 남철현, 노병의 등. 요 중 1-OH-pyrene을 이용한 PAH환경 근로자들의 노출평가 및 위생조치에 의한 총 노출량 감소효과. 한국산업위생학회지, 1997; 7(2):264-278

장재연, 김박광, 정용 등. 서울시 대기중 다핵방향족 탄화수소류의 분리 및 동정. 한국대기보전학회지, 1988;4(2):47-56

황만식. 노중 1-hydroxypyrene을 이용한 다핵 방향족 탄화수소류의 인체노출에 관한 연구. 연세대학교 보건대학원. 석사학위논문, 1997

ACGIH. Documentation of then threshold limit values and biological exposure indices. 7th edition. Cincinnati, OH, ACGIH, 2001

Boffetta P, Jourenkova N, Custavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Cancer Causes Control, 1997;8:444-472

Boogard PJ and Sittert NJV. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in petrochemical industries by measurement of urinary 1-hydroxypyrene. Occup Environ Med, 1994;51:250-258

Buchet JP, Gennart JP, Mercado-Calderon F, et al. Evaluation of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a coke production and a graphite electrode manufacturing plant: assessment of urinary excretion of 1-hydroxypyrene as a biological indicator of exposure. Br J Ind Med, 1992;49(11):761-768

Buckley TJ, Liroy PJ. An examination of the time course from human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons to urinary elimination of 1-hydroxypyrene. Br J Ind Med, 1992;49(2):113-124

Buckley TJ, Waldman JM, Dhara R, et al. An assessment a urinary biomarker for total human environmental exposure to benzo(a)pyrene. Int Arch Occup Environ Health, 1995;67:257-266

Burgaz S, Borm PJ, Jongeneelen FJ. Evaluation of urinary excretion of 1-hydroxypyrene and thioethers in workers exposed to bitumen fumes. Int Arch Occup Environ Health, 1992;63(6):397-401

Clonfero E, Zordan M, Venier P, et al. Biological monitoring of human exposure to coal tar. Urinary excretion of total polycyclic aromatic hydrocarbons, 1-hydroxypyrene and mutagens in psoriatic patients. Int Arch Occup Environ Health, 1989;61:363-368

Hall M. and Grover, PL. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolism, activation and tumor initiation. Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis I. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Cooper, CS and Grover; 1990. p 327-372

Hatterer FHA and Trevis CC. Benzo-a-pyrene. Environmental partitioning and human exposure. Toxicol Ind Health, 1991;7:141-157

Hoffmann D. The changing cigarette, 1950-1995. J toxicology and environmental health, 1997;50:307-364

Hummelen PV. Biological markers in PAH exposed workers and control. Mutation Research, 1993;300:231-239

IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Polynuclear aromatic compounds. Part I Vol 32: 1983

- Jacob J, Grimmer G, Raab G, et al. The metabolism of pyrene by rat liver microsomes and the influence of various mono-oxygenase inducers. *Xenobiotica*, 1982;12(1):45-53
- Jongeneelen FJ, Anzion RB, Henderson PT. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. *J Chromatogr*, 1987;413:227-232
- Jongeneelen FJ, Anzion RB, Scheepers PT, et al. 1-Hydroxypyrene in urine as a biological indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in several work environments. *Ann Occup Hyg*, 1988;32(1):35-43
- Jongeneelen FJ, van Leeuwen FE, Oosterink S, et al. Ambient and biological monitoring of cokeoven workers: determinants of the internal dose of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Br J Ind Med*, 1990;47:454-461
- Kim H, Kim YD, Lee H, et al. Assay of 2-naphthol in human urine by high performance liquid chromatography. *J Chromatogr B Biomed Appl*, 1999; 734:211-217
- Kim YD, Lee CH, Nan HM, et al. Effects of genetic polymorphisms in metabolic enzymes on the relationships between 8-hydroxydeoxyguanosine levels in human leukocytes and urinary 1-hydroxypyrene and 2-naphthol concentrations. *J Occup Health*, 2003, 45(3):160-167
- Leinster P, Evans MJ. Factors affecting the sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. *Ann Occup Hyg*, 1986;30(4):481-495
- Li D, Walcott FL, Chang P, et al. Genetic and environmental determinants on tissue response to in vitro carcinogen exposure and risk of breast cancer. *Cancer Research*, 2002;62(16):4566-4570
- Moen BE, Nilsson R, Nordlinder R, et al. Assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in engine rooms by measurement of urinary 1-hydroxypyrene. *Occup Environ Med*. 1996;53(10):692-696
- NIOSH. Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation. DHHA(NIOSH) Pub. No. NIOSH, 1995, p95-117
- Noriaki T, Fumihiko J, Fumiyuki A, et al. Simultaneous determination of cotinine and creatinine by high performance liquid chromatography. *Jpn J Ind Health*, 1993;35:198-199
- Ny ET, Heederik D, Kromhout H, et al. The relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons in air and in urine of workers in a Soderberg potroom. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1993;54(6):277-284
- Pastorelli R, Guanci M, Restano J, et al. Seasonal effect on airborne pyrene, urinary 1-hydroxypyrene, and benzo(a)pyrene diol epoxide-hemoglobin adducts in the general population. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 1999;8(6):561-565
- Shugart L. Quantitating exposure to chemical carcinogens: in vivo alkylation of hemoglobin by benzo(a)pyrene. *Toxicology*, 1985;34:211-220
- Toraason M, Hayden C, Marlow D, et al. DNA strand breaks, oxidative damage, and 1-OH pyrene in roofers with coal-tar pitch dust and/or asphalt fume exposure. *Int Arch Occup Environ Health*, 2001;74:396-404
- VanRooij JG, Bodelier-Bade MM, Jongeneelen FJ. Estimation of individual dermal and respiratory uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in 12 coke oven workers. *Br J Ind Med*, 1993;50(7):623-632
- VanRooij JG, De Roos JH, Bodelier-Bade MM, et al. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons through human skin: differences between anatomical sites and individuals. *J Toxicol Environ Health*, 1993;38(4):355-368
- Wu MT, Pan CH, Huang PJ, et al. Urinary excretion 8-hydroxy-2-deoxyguanosine in coke-oven workers. *Environ Mol Mutagen*. 2003;42:98-105