

디젤 연소물질에 노출된 광산 근로자에서 소변 중 1-hydroxypyrene을 이용한 생물학적 모니터링

이종성^{1*} · 최병순¹ · 신재훈¹ · 신용철² · 김기웅³

¹산재의료관리원 직업성폐질환연구소

²인제대학교 보건안전공학과

³한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Biological monitoring of miners exposed to diesel exhaust using urinary 1-hydroxypyrene

Jong Seong Lee^{1*} · Byung-Soon Choi¹ · Jae-Hoon Shin¹ · Yong Chul Shin² · Ki-Woong Kim³

¹Center for Occupational Lung Diseases, Workers Accident Medical Corporation

²Department of Occupational Health and Safety Engineering, Inje University

³Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency,

Diesel vehicles are a significant source of fine carbon particle emissions including polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). Urinary 1-hydroxypyrene (1-OHP) is firmly established as a useful biomarker of PAHs uptake in human. To investigate the exposure effect of PAHs in miners according to using diesel truck which was for transportation of ore, we measured urinary 1-OHP as the PAHs exposure biomarker, and analyzed the relationship between urinary 1-OHP concentration and using diesel truck. The study was performed on 118 workers (56 miners in factories using diesel truck, 62 miners in factories non-using diesel truck) and 21 controls. Urine samples were obtained at the end of shift on the survey day. There was no significance in comparison with the mean concentrations on urinary 1-OHP by age, BMI, work duration, smoking, drinking and ventilation type. But significant difference were found among urinary 1-OHP concentrations on factories according to

using diesel truck ($p=0.000$). The urinary 1-OHP mean concentration on underground miners using diesel truck ($0.54 \mu\text{mol/mol creatinine}$) was higher than those of surface miners using diesel truck ($0.33 \mu\text{mol/mol creatinine}$, $p=0.028$), underground miners non-using diesel truck ($0.32 \mu\text{mol/mol creatinine}$, $p=0.001$) and controls ($0.22 \mu\text{mol/mol creatinine}$, $p=0.000$). In comparison with using status diesel truck, the urinary 1-OHP mean concentration of underground miners using diesel trucks was higher than those of other mine status. The study results would be beneficial to future environmental and biological studies of PAHs exposure to diesel exhaust in mines.

Key Words : Diesel exhaust, 1-Hydroxypyrene, Mine, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons

본 연구는 산업안전보건연구원의 지원에 의하여 연구되었음

접수일 : 2007년 3월 13일, 채택일 : 2007년 6월 18일

* 교신저자 : 이종성 (경기도 안산시 상록구 일동 95번지 산재의료관리원 직업성폐질환연구소

Tel: 031-500-1804, Fax: 031-500-1811, E-mail: ljs5075@hanmail.net)

I. 서론

다핵방향족탄화수소류 (polynuclear aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)는 유기화합물의 연소과정에서 발생하는 혼합물질이다. 일반 및 작업환경 중의 자동차 배기가스, 석탄 혹은 기름연료를 이용한 난방시설 및 산업시설에서 발생되는데, 특히 코크스오븐, 알루미늄 환원공정, 흑연전극 제조공정, 제철소 및 정유공장 등에서 높은 농도의 PAHs가 발생된다 (Jongeneelen, 1988; Hattemer와 Trevis, 1991; Buchet 등, 1992; Jongeneelen, 1992). 디젤차량과 같은 디젤엔진의 연소물질을 구성하는 많은 종류의 화학물질은 일산화탄소, 이산화황, 질소산화물, 여러 가지 알데히드 및 기타 탄화수소 같은 증기상 물질과 PAHs 등이 흡착된 입자상 물질로 나눌 수 있는데 (Schuetzle, 1983; IARC, 1989; Scheepers와 Bos, 1992), 국제암연구소 (IARC)는 전체적인 디젤엔진 연소물질의 발암성에 대해 실험동물에서는 증거가 충분하지만 인체에서는 증거가 제한적이어서 Group 2A (probable carcinogen)라고 하였다 (IARC, 1989).

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, 그을음과 같은 물질과 알루미늄, 석탄가스 그리고 코크스를 제조하는 공정을 사람에게 발암성이 있는 Group 1로 규정하고 있다 (IARC, 1983). 우리나라에서는 benzo(a)pyrene 과 chrysene에 대하여 별도의 노출기준을 정하고 있지는 않지만 발암성 추정물질(A2)로 지정하고 있다 (노동부, 2002).

PAHs는 호흡기, 피부 그리고 경구 등 다양한 경로를 통해 체내에 흡수된다. 이와 같이 여러 경로를 통하여 체내에 흡수되는 물질에 대한 노출평가를 위해서는 체내 노출량 (internal dose)과 건강영향(health effect)을 반영하는 생물학적 모니터링이 최근에 많이 이용되고 있다. 생물학적 노출지표로는 PAHs의 혼합물질 중 pyrene의 소변 중 대사산물인 1-hydroxypyrene(이하 1-OHP)과 생체 내에서 부가체 형태로 존재하는 benzo(a)pyrene의 중간 대사산물인 benzo(a)pyrene-diol-epoxide가 자주 이용되고 있다 (Weistein, 1982; Shugart, 1985; Jongeneelen 등, 1990; Hummelen 등, 1993; Boogard와 Sittert, 1994; Ferreira 등, 1994; Pastorelli 등, 1999; Kwack와 Lee, 2000; Scherer 등, 2000).

디젤 연소물질과 관련한 많은 선행연구에서 PAHs의 생체 노출지표 물질로서 1-OHP의 유용성이 보고되어 왔으나 (Kano 등, 1993; Kuusimaki 등, 2004; Nielsen 등, 1996; Wattana와 Wittayalerpanya, 2004), 국내에서는 일반 대기환경 중에서의 PAHs 노출연구 (장재연 등, 1988)와 일부 작업환경 중의 PAHs 노출연구가 있었으나 (김현 등, 1999; 권은혜 등 2000; 이송권 등, 1997; 이종성^a 등, 2005; 이종성^b 등), 디젤 연소물질에 노출되는 근로자를 대상으로 하는 생물학적 모니터링 연구는 미흡한 실정이며, 특히 작업공간이 밀폐되어 있고 작업특성상 노출평가의 제한점이 많은 광산근로자에 대한 PAHs 노출연구는 거의 보고되지 않았다. 이에 본 연구는 국내 일부 광산근로자를 대상으로 작업장내의 광물운송용 디젤엔진 운반차량(이하 디젤차량)에 의한 디젤연소물질 중의 PAHs 노출여부를 평가하고자 사용광산별 및 작업장소별 소변 중 1-OHP 농도를 비교 분석하였다.

Table 1. General characteristics of surveyed factories

| Groups* | Factories | N [†] | Types of mining | Using diesel truck | Workplaces | Ventilation types |
|---------|-----------|----------------|-----------------|--------------------|-------------|-------------------|
| | Total | 139 | | | | |
| I | A | 12 | Iron ore | Yes | Underground | Natural |
| I | B | 22 | Lime stone | Yes | Underground | Mechanical |
| II | C | 22 | Lime stone | Yes | Surface | Natural |
| III | D | 7 | Mica | No | Underground | Natural |
| III | E | 9 | Lead/Zinc ore | No | Underground | Natural |
| III | F | 17 | Coal | No | Underground | Mechanical |
| III | G | 29 | Coal | No | Underground | Mechanical |
| IV | Control | 21 | | No | Surface | - |

* I. Using diesel truck at the underground workplace;
 II. Using diesel truck at the surface workplace;
 III. No using diesel truck at the underground workplace;
 IV. Control

[†] Number of workers

II. 연구 대상 및 방법

1. 연구 대상

석탄(2개소), 납/아연(1개소), 자철광(1개소), 석회석(2개소), 및 견운모(1개소) 등을 채취하는 국내 7개 광산을 대상으로 광물운반을 위해 작업장내에서 디젤차량을 사용하는 광산 3개소의 56명, 디젤차량 미사용 광산 4개소의 62명 및 사무직 대조군 21명 등 총 139명을 연구대상자로 하였다. 연구대상 7개 광산 중 6개 작업장소는 지하 갱내이었고, 1개 광산은 지상의 노천광산이었다(Table 1). 디젤차량 사용여부와 작업장소에 따라 4개의 연구 집단(I~IV Groups)으로 구분하여 평가하였다. 연구대상자들로부터 1-OHP 분석을 위하여 근무 2일째 이후 작업일자 및 작업 종료시간에 소변을 채취하였다.

면담조사를 통하여 연구 대상자의 나이, 체중, 키, 흡연여부, 근무기간 그리고 음주여부 등 일반적 특성을 조사하였다. 체중(kg)과 키(m)로부터 체질량지수(body mass index,

이하 BMI, kg/m²)를 변환하였다.

2. 소변 중 1-OHP 농도분석

소변 중 1-OHP 농도는 Jongeneelen (1987)과 Kim 등(1999)의 방법을 실험실 조건에 맞게 일부 변형하여 사용하였다. 소변을 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 (Sigma-Aldrich, USA) 100,000 U/mL 6 µL를 첨가하고 빛을 차단한 후 37 °C에서 16시간동안 가수분해시켰다. 아세트니트릴 1 mL를 첨가하여 10초간 진탕한 후 4 °C에서 원심 분리(10,000×g, 10분)하였다. 상층액을 분취하여 고속액체크로마토그래프(high performance chromatograph, HPLC, Agilent 1100, Agilent 사, USA)에 주입한 후 Table 2의 조건으로 분석하였다. 검량선 작성은 매트릭스 효과를 최소화하기 위해 표준액 1-OHP (Janssen, Belgium)를 이용하여 표준액 첨가법을 사용하였으며, 시료와 동일한 방법으로 전처리한 후 분석하였다. 1-OHP 농도는 소변 중

Table 2. Analyzing conditions for the urinary 1-OHP

| Parameters | 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 Volumn | 100 µL |

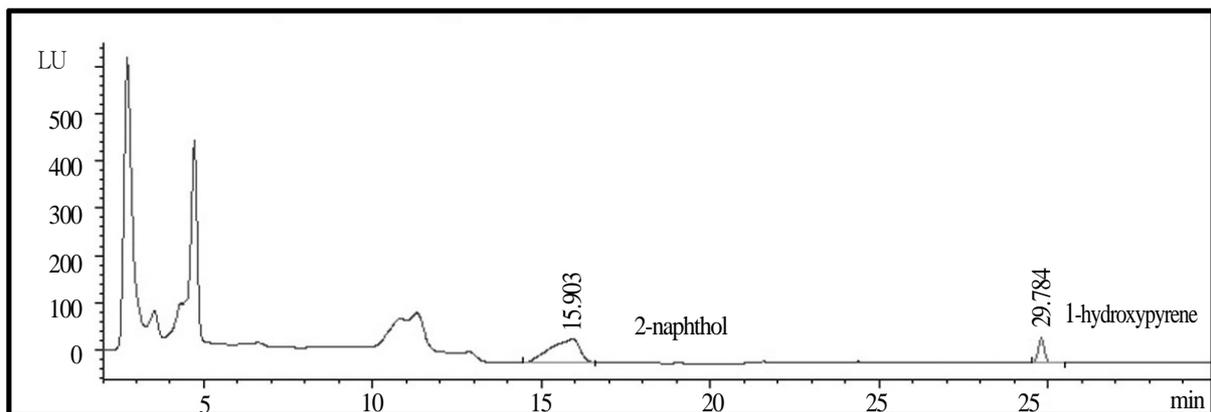


Fig. 1. Chromatogram of 1-hydroxypyrene by HPLC.

크레아티닌(creatinine)으로 보정하여 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 표시하였다.

소변 중 크레아티닌 농도는 John(1982)의 Jaffe반응을 적용한 자동생화학분석기(DADE Behring 사, USA)를 이용하여 분석하였다.

도와 영향변수간의 관련성을 보기위해 분산분석을 실시하였다.

III. 연구성적

3. 자료분석

수집된 자료는 SPSS/PC (statistical package for social science; Windows Version 10.0)를 이용하여 분석하였다.

자료 분석에 사용된 변수 중에서 나이와 BMI는 정규분포를 하였고, 소변 중 1-OHP 농도는 대수 변환하여 정규분포를 확인하였다. 광산에서의 디젤차량에 의한 공기 중 PAHs 노출여부를 평가하기 위해 광산별 디젤차량 사용여부 및 작업장소(지하 및 지상)로 구분하였고, 소변 중 1-OHP 농

1. 일반적 특성

디젤차량 사용여부에 따른 연구대상자의 BMI, 흡연여부, 평균 흡연량 및 음주여부 간에는 차이는 없었으나, 나이는 디젤차량 미사용 광산이 44.5세로서 다른 연구 집단에 비해 높았으며, 근무기간도 디젤차량 미사용 광산이 사용 광산보다 높았다($p<0.05$) (Table 3). 사업장별 나이와 근무기간은 각각 35.4세~53.9세와 2.6년~13.6년이였다. 사업장별 1-OHP 농도가 가장 높았던 곳은 B사업장(디젤차량을 사용하는 지

Table 3. General characteristics of the study subject

| | Using diesel truck | Non-using diesel truck | Control |
|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------|
| Number of workers | 56 | 62 | 21 |
| Age (years)* | 40.0 ± 8.8 | 44.5 ± 7.4 | 35.4 ± 6.8 |
| Work duration (years)* | 4.9 ± 3.7 | 10.9 ± 7.4 | - |
| BMI (kg/m ²)*† | 23.4 ± 3.2 | 24.1 ± 2.8 | 23.7 ± 2.9 |
| Smoking status: | | | |
| Smokers (%)‡ | 39 (69.6%) | 49 (79.0%) | 14 (66.7%) |
| (Smoking amount)*§ | (15.0 ± 7.0) | (16.9 ± 5.7) | (15.9 ± 6.4) |
| Drinkers (%)‡ | 44 (78.6%) | 48 (77.5%) | 19 (90.5%) |

* Arithmetic mean ± Arithmetic standard deviation

† Body mass index: weight (kg) / height (m)²

‡ Number of smokers and drinkers (percentile, %)

§ Amount of cigarette consumption per day

Table 4. Comparison with age, work duration, and urinary 1-OHP according to the factories

| Factories | N | Age (years) | | Work duration (years) | | 1-OHP ($\mu\text{mol/mol creatinine}$) | |
|-----------|----|-------------|------|-----------------------|-----|--|------|
| | | Mean* | SD | Mean | SD | GM† | GSD |
| A | 12 | 39.5 | 11.7 | 4.6 | 2.8 | 0.41 | 1.47 |
| B | 22 | 37.2 | 7.9 | 3.1 | 2.4 | 0.63 | 1.91 |
| C | 22 | 43.1 | 6.9 | 6.9 | 4.3 | 0.33 | 2.49 |
| D | 7 | 53.9 | 5.9 | 9.0 | 5.4 | 0.37 | 1.81 |
| E | 9 | 43.7 | 9.0 | 2.6 | 4.8 | 0.42 | 1.96 |
| F | 17 | 42.8 | 6.0 | 13.6 | 6.7 | 0.37 | 1.88 |
| G | 29 | 43.6 | 6.5 | 12.6 | 7.2 | 0.27 | 1.55 |
| Control | 21 | 35.4 | 6.8 | - | - | 0.22 | 1.71 |
| | | p=0.000‡ | | p=0.000 | | p=0.000 | |

* Mean: arithmetic mean SD: arithmetic standard deviation

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

‡ p-values: calculated by ANOVA test

하작업장)으로 평균 0.63 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 이었고, 가장 낮았던 곳은 대조군으로 0.22 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 이었다(Table 4).

2. 소변 중 1-OHP 농도 비교

1) 디젤차량 사용여부 및 일반적 특성별 비교
소변 중 1-OHP 농도가 연구대상자의 일반적 특성에 의해

영향을 받는지를 보기위해 디젤차량 사용여부별로 구분하여 비교하였다(Table 5). 연구 집단별로 나이, BMI, 흡연여부 및 음주여부에 따른 1-OHP 평균농도의 차이는 없었다. 작업장이 지하 갱내인 광산 중 디젤차량 사용광산의 경우 강제 환기방식을 채택하고 있는 광산의 1-OHP 농도는 0.63 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 로서 자연환기방식의 0.41 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 보다 높았으나($p=0.047$), 디젤 미사용 광산에서는

Table 5. Comparison with the mean concentrations on urinary 1-OHP by age, BMI, work duration, smoking, drinking, and ventilation

| | Using diesel truck | | | | Non-using diesel truck | | | | Control | | | |
|-------------------------------|--------------------|------|------|----------------------|------------------------|------|------|----------------------|---------|------|------|----------------------|
| | N | GM* | GSD | p-value [†] | N | GM | GSD | p-value [†] | N | GM | GSD | p-value [†] |
| Age (years) | | | | | | | | | | | | |
| < 40 | 24 | 0.52 | 2.01 | 0.200 | 19 | 0.30 | 1.88 | 0.518 | 14 | 0.22 | 1.79 | 0.997 |
| 40 ≤ | 32 | 0.40 | 2.25 | | 43 | 0.33 | 1.72 | | 7 | 0.21 | 1.62 | |
| BMI (kg/m ²) | | | | | | | | | | | | |
| < 25 | 43 | 0.47 | 2.29 | 0.304 | 41 | 0.35 | 1.82 | 0.172 | 14 | 0.23 | 1.85 | 0.538 |
| 25 ≤ | 13 | 0.37 | 1.68 | | 21 | 0.28 | 1.61 | | 7 | 0.19 | 1.42 | |
| Work duration (years) | | | | | | | | | | | | |
| < 5 | 20 | 0.58 | 2.02 | 0.045 | 45 | 0.36 | 1.66 | 0.414 | - | | | |
| 5 ≤ | 36 | 0.38 | 2.17 | | 17 | 0.31 | 1.80 | | - | | | |
| Smoking | | | | | | | | | | | | |
| Non-smokers | 17 | 0.42 | 2.19 | 0.782 | 13 | 0.33 | 1.78 | 0.884 | 7 | 0.17 | 1.55 | 0.210 |
| Smokers | 39 | 0.45 | 2.17 | | 49 | 0.32 | 1.77 | | 14 | 0.24 | 1.76 | |
| Drinking | | | | | | | | | | | | |
| No | 11 | 0.33 | 2.29 | 0.169 | 14 | 0.31 | 1.55 | 0.786 | 2 | 0.18 | 1.25 | 0.656 |
| Yes | 44 | 0.48 | 2.13 | | 48 | 0.33 | 1.83 | | 19 | 0.22 | 1.75 | |
| Ventilation type [‡] | | | | | | | | | | | | |
| Natural | 12 | 0.41 | 1.47 | 0.047 | 16 | 0.40 | 1.86 | 0.090 | - | | | |
| Mechanical | 22 | 0.63 | 1.91 | | 46 | 0.30 | 1.71 | | - | | | |

* GM: geometric mean, GSD: geometric standard deviation, Unit: $\mu\text{mol/mol creatinine}$

[†] p-value: calculated by t-test

[‡] Only underground workplace

Table 6. Urinary 1-OHP concentrations on according to workplace status

| Using diesel truck | Workplaces | N | GM* | GSD | p-values of difference [†] | | |
|--------------------|-------------|----|------|---------|-------------------------------------|-------|-------|
| | | | | | II | III | IV |
| I. Yes | underground | 34 | 0.54 | 1.82 | 0.028 | 0.001 | 0.000 |
| II. Yes | Surface | 22 | 0.33 | 2.49 | | 1.000 | 0.202 |
| III. No | underground | 62 | 0.32 | 1.76 | | | 0.075 |
| IV. Control | - | 21 | 0.22 | 1.71 | | | |
| | | | | F=9.682 | (p=0.000) | | |

* GM: geometric mean, GSD: geometric standard deviation, unit: $\mu\text{mol/mol creatinine}$

[†] p-values: calculated by ANOVA (Bonferroni) test

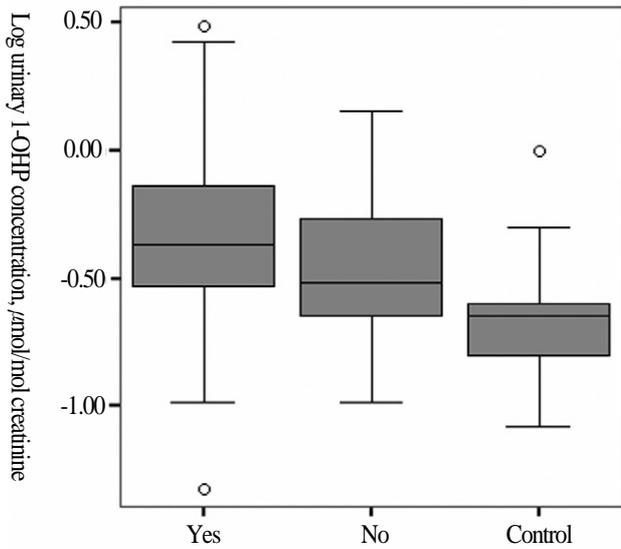


Fig 2. Composition of urinary 1-OHP concentrations by using diesel truck. Using diesel truck, 0.44 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine (N=56); Non-diesel truck, 0.32 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine (N=62); Control, 0.22 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine (N=21). There was a significant difference among the miners using diesel truck ($p=0.000$).

환기방식에 따른 유의한 차이는 없었다($p=0.090$).

2) 디젤차량 사용여부 및 작업장소별 비교

디젤차량 사용여부에 따른 소변 중 1-OHP 평균농도는 디젤차량 사용광산이 0.44 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine으로서 미사용 광산의 0.32 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine 및 대조군의 0.22 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine 보다 유의하게 높았다($p=0.000$) (Figure 2).

작업장소별로 세분하여 비교한 결과, 디젤차량을 사용하는 경우 지하광산의 1-OHP 농도는 0.54 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine으로서 지상의 노천광산 0.33 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine보다 유의하게 높았다($p=0.028$). 또한 지하의 작업장이지만 디젤차량을 사용하지 않는 광산은 소변 중 1-OHP 평균농도가 0.32 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine ($p=0.001$)으로서 사용광산보다 유의하게 낮았다($p=0.000$). 한편, 디젤차량을 사용하는 지상의 노천광산은 디젤차량 미사용 지하광산 및 사무직 대조군과 유의한 차이를 나타내지 않았다(Table 6).

IV. 고찰

1. 일반적 특성

디젤엔진 연소물질은 가스상 물질과 입자상 물질로 구성 되어 있으며, 그 속에 PAHs를 포함한 많은 종류의 화학물질 물질이 포함되어있다. 본 연구는 광산 근로자의 공기 중 PAHs 노출평가를 위해 디젤차량을 이용하여 광물을 운반 하는 광산 작업장의 근로자를 대상으로 pyrene의 대사물질 인 소변 중 1-OHP 농도를 조사하였다. Jongeneelen 등(1990)은 공기 중 총 PAHs와 pyrene 농도 간에 유의한 상관성 ($r=0.88$)이 존재한다고 하였다. 또한 Buchet 등(1992)은 소변 중 1-OHP는 pyrene ($r=0.67$) 농도와 공기 중 PAHs ($r=0.72$) 농도 간의 상관성과, 이중성 등(2005)은 소변 중 1-OHP 평균농도는 pyrene ($r=0.859$) 농도와 공기 중 PAHs ($r=0.848$) 농도 간에 높은 상관성이 존재한다고 하였다. Ny 등(1993)은 발암성 PAHs가 pyrene과 같은 경로의 대사기전을 갖는다면 호흡기와 피부 등 모든 흡수 경로를 반영하는 PAHs의 생체 노출 지표 지표로서 소변 중 1-OHP를 측정하는 것이 공기 중 PAHs 보다 효과적이며 PAHs와 관련된 생체의 영향과도 잘 연관된다고 제안하였다. 따라서 본 연구에서는 공기 중 PAHs의 노출량을 평가하기 위해 소변 중 1-OHP를 이용하였다.

본 연구의 소변 채취는 작업시작 2일째부터 작업이 종료된 후 채취하였는데, Brzeznicki 등(1997)은 사람의 소변 중 1-OHP 반감기가 평균 9.8시간이라고 하였으며 노출 2일후에는 노출량과 배설량의 균형이 이루어진다고 하였고, Ruzgyte 등(2006)의 설치류를 이용한 비임상연구에서 pyrene을 정맥주사 하였을 때 1상 반응에 의한 반감기가 4.1시간 (Sprague-Dawley rats)과 5.1시간(Wistar rats)이라 하였다. 이런 점을 고려하면, 본 연구에 사용된 시료는 채취요일 및 시간에 따른 영향은 없었을 것으로 판단된다. 그러나 Bouchard 등(2002)은 설치류의 1-OHP 반감기가 26.5시간이라고 하였고, Lu 등(2002)은 코크스오븐 작업자들에서 1-OHP의 반감기가 18.6시간이라고하였다는 점을 고려하면, 작업시간에 따라 1-OHP가 누적될 가능성이 있다는 것을 말해준다. 따라서 향후 이러한 점을 고려하여 시료채취 요일에 따른 1-OHP 농도의 변화를 조사하고 가능한 주말의 작업종료 시점에 시료를 채취하여야하는지 여부를 조사할 필요가 있었다.

본 연구에서는 디젤차량 사용광산 근로자들의 1-OHP농도(0.44 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine)는 디젤차량 미사용 광산근로자 (0.32 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine) 및 사무직 대조군(0.22 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine)보다 유의하게 높았다. 작업장소를 고려하여 집단을 구분한 결과, 디젤차량을 사용하는 광산이라 할지라도 지하갱내 작업장의 1-OHP농도 0.54 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine는 지상의 0.33 $\mu\text{mol/mol}$ creatinine에 비해 높았으며, 비록 지하광산이라 할지라도 디젤차량을 사용하지 않는 광산근로자의

1-OHP는 0.32 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 로서 대조군의 0.22 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 와는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 이와 같은 결과로 볼 때 소변 중 1-OHP농도는 디젤차량에서 배출된 디젤연소물질에 의한 것으로 보인다. 이러한 결과는 디젤연소물질과 관련한 Wattana와 Wittayalerpanya (2003)의 노출군 1-OHP 0.37 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 에 비해 지상의 디젤차량 사용광산과는 거의 일치하는 결과를 나타냈으나 지하광산은 약간 높았다. 이는 디젤차량 사용광산의 작업특성상 광물을 운반하는 디젤차량의 경우 일반 화물트럭에 비해 출력이 큰 디젤엔진을 사용하기 때문에 상대적으로 디젤연소물질의 발생량이 높을 수 있고, 배출된 디젤연소물질이 충분히 환기되지 못하는 지하작업장의 특성으로 인한 것으로 보인다. 그러나 이송권 등(1997)의 코크스공장 노출군 1-OHP 평균농도 0.745 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 보다는 낮았다.

담배연기에는 400~500여종의 가스상 물질과 3,500여종의 입자상 물질이 존재하며 이들 입자의 질량과 크기는 400~500 mg과 0.1~1.0 μm (평균 0.25 μm) 정도이다. 특히 담배 한 개비 속의 입자상 물질 중에는 0.3~0.5 μg 의 pyrene과 함께 발암성 PAHs가 0.1~0.25 μg 이 존재하기 때문에 소변 중 1-OHP 농도에 영향을 주는 요인 중의 하나가 흡연이다. 담배 한 개비의 주류 연(main stream)에는 pyrene이 0.3~0.5 μg 이 함유되어있으며 발암성 PAHs도 0.1~0.25 μg 이 함유되어있다(Hoffmann과 Hoffmann, 1997). Burgaz 등(1992)은 노출 군을 대상으로 한 연구에서 흡연량이 증가함에 따라 소변 중 1-OHP 농도가 증가한다고 하였다. 본 연구에서는 모든 연구 집단에서 흡연여부와 1-OHP 농도 간에는 유의한 차이가 없었던 것으로 볼 때, 근로자들의 소변 중 1-OHP 농도는 흡연에 의해 영향을 보이지 않았던 것으로 보인다. 이러한 결과는 이번 흡연여부 결과가 설문조사를 통해 얻어졌기 때문에 실제 흡연 또는 간접 흡연에 의한 영향을 충분히 대별하지 못하였던 것에도 기인한다. Lu 등(2002)은 흡연과 소변 중 1-OHP 농도 간에는 관련성이 없었다고 하였고, Caraballo 등(2001)은 실제 흡연과 자가 기입식 설문조사간의 불일치에 관한 연구에서 니코틴 흡입에 영향을 미치는 흡연습관 및 교육정도 등으로 인해 영향을 받는다고 하였다. 따라서 흡연에 의한 영향을 평가하기 위해서는 소변 중 cotinine과 같은 생체 흡연지표 등을 동시에 분석하여 이용할 필요가 있었다.

디젤차량 사용광산 중 5년 미만 근로자의 소변 중 1-OHP 농도 0.58 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 는 5년 이상 근로자의 0.38 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 보다 유의하게 높은 것으로 나타났는데, 이러한 이유는 소변 중 1-OHP 농도가 가장 높았던 광산 B의 평균 근무기간이 3.1년(1-OHP 0.63 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)으로서 다른 디젤차량 사용광산의 근무기간 4.6년(광산 A, 1-OHP 0.41 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)과 6.9년(광산 C, 1-OHP 0.33 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)보다 짧았기 때문인 것으로 보인다.

디젤차량 사용하는 지하광산에서 강제 환기방법을 채택하고 있는 광산근로자의 소변 중 1-OHP는 0.63 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 자연 환기방법을 채택 광산의 0.41 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 보다 높았으나($p=0.047$), 디젤차량 미사용 광산에서는 강제 환기방법이 0.30 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 이었고 자연 환기방법이 0.40 $\mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 유의한 차이를 보이지는 않았다. 이러한 결과는 디젤차량 사용광산의 경우 환기방식 별로 각각 1개소씩이었기 때문에 충분히 환기방식을 반영하지 못하였거나 비록 강제 환기방식을 채택하고 있을지라도 상대적으로 디젤연소물질의 배출량이 높았을 수 있기 때문에 향후 공기 중 PAHs 노출평가와 함께 영향변수에 대한 조사가 필요하였다.

이번 연구는 여러 가지 연구의 제한점이 있었으나 소변 중 1-OHP 농도는 연구대상자들의 일반적 특성과 유의한 차이를 나타내지 않았고, 디젤차량 사용광산 근로자 특히 지하광산의 근로자에서 소변 중 1-OHP 배설이 높았던 점으로 볼 때, 디젤차량 사용광산의 근로자들이 디젤엔진연소물질에 의한 PAHs에 노출되고 있는 것으로 보인다. 그러나 이번 연구는 생체 노출지표만을 분석하여 평가한 결과이기 때문에 이의 근원적 영향을 확인하기 위해서는 향후 공기 중 PAHs에 대한 노출평가와 함께 생체 흡연지표와 같은 소변 중 1-OHP의 영향변수 평가를 통한 관련성 연구의 필요성이 있었다.

V. 결론

국내 7개 광산을 대상으로 디젤차량 사용 광산근로자 56명, 미사용 광산근로자 62명 및 사무직 대조군 21명 등 총 139명을 대상으로 작업이 종료된 후 소변을 채취하고 1-OHP를 분석한 후, 디젤차량 사용광산별 및 작업장소별 소변 중 1-OHP 농도를 비교한 결과는 다음과 같다.

1. 디젤차량 사용여부별 나이, 흡연, 음주별 1-OHP의 평균 농도는 차이가 없었다.

2. 디젤차량 사용 광산근로자의 1-OHP 평균농도(0.44 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)로서 디젤차량 미사용 광산근로자(0.32 $\mu\text{mol/mol creatinine}$) 및 대조군(0.22 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)보다 유의하게 높았다($p=0.000$).

3. 디젤차량 사용광산 중 지하갱내의 광산근로자의 1-OHP 평균농도(0.54 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)는 디젤차량을 사용하는 지상의 노천광산근로자(0.33 $\mu\text{mol/mol creatinine}$), 디젤차량 미사용 지하광산근로자(0.32 $\mu\text{mol/mol creatinine}$), 및 대조군(0.22 $\mu\text{mol/mol creatinine}$)보다 유의하게 높았다($p=0.000$).

결론적으로 소변 중 1-OHP 농도는 연구대상자들의 일반적인 특성과 유의한 차이가 없었고, 디젤차량 사용여부 및 작업장의 위치에 따라 유의한 차이를 보인 것으로 볼 때, 디젤차량 사용광산의 근로자들이 디젤엔진연소물질에 의한 PAHs에 노출되고 있는 것으로 보인다. 이번 연구결과는 생체시료만을 가지고 평가한 결과임에도 불구하고, 향후 광산 작업 중에 디젤차량에 의한 PAHs 노출평가를 위한 기초 자료로서 유용하였다.

REFERENCES

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

김현, 임현술, 강종원, 이호익, 김용대. 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

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

이종성a, 김은아, 이용학, 문덕환, 김광중. 작업장 공기 중 다핵방향족탄화수소류 노출 근로자에서 요 중 1-hydroxypyrene을 이용한 생물학적 모니터링. 한국산업위생학회지 2005;15(2):124-134

이종성b, 김은아, 이용학, 문덕환, 김광중. 작업장 공기 중 다핵방향족탄화수소류 노출과 근로자에서 요 중 8-hydroxydeoxyguanosine의 관련성. J Exp Biomed Sci 2005;11:143-152

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

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-

Bouchard M, Thuot R, Carrier G, Viau C. Urinary excretion kinetics of 1-hydroxypyrene in rats subchronically exposed to pyrene or polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. J Toxicol Environ Health A 2002;65(16):1195-1209.

Brzeznicki S, Jakubowski M, Czernski B. Elimination of 1-hydroxypyrene after human volunteer exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Int Arch Occup Environ Health 1997;70(4):257-260

Buchet JP, Gennart JP, Mercado-Calderon F, Delavignette JP, Cupers L 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

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

Caraballo RS, Giovino GA, Pechacek TF, and Mowery PD. Factors associated with discrepancies between self-reported on cigarette smoking and measured serum cotinine levels among persons aged 17 years or older. Am J Epidemiol 2001;153(8):807-814

Ferreira JMF, Tas S, dell'Omo M, Goormans G, Buchet JP et al. Determinants of benzo(a)pyrenediol epoxide adducts to haemoglobin in workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. Occup Environ Med 1994;51(7):451-455

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

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

Hummelen PV. Biological markers in PAH exposed workers and controls. Mutat Res 1993;300:231-239

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

IARC. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. Monograph vol. 46. Lyon: IARC;1989

Jongeneelen FJ, Anzion RB, Henderson PT. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. J Chromatogr 1987;413:227-232

Jongeneelen FJ. Airborne concentration, skin contamination, and urinary metabolite excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers exposed to coal tar

- derived road tars. *Am Ind Hyg Assoc J* 1988;49(12):600-607
- Jongeneelen FJ, Anzion RB, Scheepers PT, Bos RP, Henderson 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, Anzion RBM, Loop FVDL 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
- Jongeneelen FJ. Biological exposure limit for occupational exposure to coal tar pitch volatiles at cokeovens. *Int Arch Occup Environ Health* 1992;63:511-516
- Kanoh T, Fukuda M, Onozuka H, Kinouchi T, Ohnishi Y. Urinary 1-hydroxypyrene as a marker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in environment. *Environ Res* 1993;62(2):230-241.
- Kim H, Kim YD, Lee H, Kawamoto T, Yang M et al. Assay of 2-naphthol in human urine by high performance liquid chromatography. *J Chromatogr B Biomed Appl* 1999;734:211-217
- Kuusimaki L, Peltonen Y, Mutanen P, Peltonen K, Savela K. Urinary hydroxy-metabolites of naphthalene, phenanthrene and pyrene as markers of exposure to diesel exhaust. *Int Arch Occup Environ Health* 2004;77(1):23-30
- Kwack SJ and Lee BM. Correlation between DNA or protein adducts and benzo[a]pyrene diol epoxide I-triglyceride adduct detected in vitro and in vivo. *Carcinogenesis* 2000;21(4):629-632
- Li D, Walcott FL, Chang P, Zhang W, Zhu J 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
- Lu PL, Chen ML, Mao IF. Urinary 1-hydroxypyrene levels in workers exposed to coke oven emissions at various locations in a coke oven plant. *Arch Environ Health* 2002;57(3):255-261.
- Nielsen PS, Andreassen A, Farmer PB, Ovrebø S, Austrup H. Biomonitoring of diesel exhaust-exposed workers. DNA and hemoglobin adducts and urinary 1-hydroxypyrene as markers of exposure. *Toxicol Lett* 1996;86(1):27-37.
- Ny ET, Heederik D, Kromhout H, Jongeneelen F. 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, Berri A, Micoli G 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
- Ruzgyte A, Bouchard M, Viau C. Comparison of the urinary excretion time courses of pyrene-1,6-dione, pyrene-1,8-dione and 1-hydroxypyrene in rats intravenously exposed to pyrene. *Biomarkers* 2006;11(5):417-427
- Scheepers PTJ and Bos RP. Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective: I. origin of incomplete combustion products. *Int Arch Occup Environ Health* 1992;64:149-161
- Schuetzle D. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ Health Perspect* 1983;47:65-80
- Scherer G, Frank S, Riedel K, Meger KI, Renner T et al. Biomonitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons of non occupationally exposed persons. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 2000;9:373-380
- Shugart L. Quantitating exposure to chemical carcinogens: in vivo alkylation of hemoglobin by benzo(a)pyrene. *Toxicology* 1985;34:211-220
- Wattana S and Wittayalerpanya S. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure from automobile exhaust fumes using urinary 1-hydroxypyrene level as an index. *J Med Assoc Thai* 2004;87(2):233-238.
- Weinstein, IB. In host factors in human carcinogenesis, Armstrong, B, and Bartsch, H., eds. IARC Sci. Publ. Lyon 1982;39:9-24