

자동차배기가스 검사소와 소각장 공기 중 PAHs의 구성성분 및 근무자들의 요중 1-Hydroxypyrene과 2-Naphthol 평가

임호섭^{1, 2)} · 양민호²⁾ · 설동근¹⁾ · 홍현호¹⁾ · 이은일^{1, 2)†}

고려대학교 의과대학 예방의학교실 및 유전체 및 단백질체 환경독성과학센터¹⁾ · 고려대학교 대학원 보건학과²⁾

Composition of air polycyclic aromatic hydrocarbons in automobile emission inspection offices and a waste incinerating company and urinary 1-hydroxypyrene and 2-naphthol

Hosub Im^{1, 2)} · Minho Yang²⁾ · Donggeun Sul¹⁾ · Hyunho Hong¹⁾ · Eunil Lee^{1, 2)†}

Department of Preventive Medicine, Medical Research Center for Environmental Toxicogenomics and Proteomics, College of Medicine, Korea University¹⁾ · Postgraduate Studies of Public Health, Korea University²⁾

The composition of air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the urinary 1-hydroxypyrene(1-OHP) and 2-naphthol were compared among workers in automobile emission inspection offices(AO) and a waste incinerating company(WI).

Forty-nine workers from three AO, 26 workers from a WI, and 82 matched unexposed healthy subjects were enrolled in the study. PAHs in air were sampled and analyzed according to a NIOSH method 5515. Urinary 1-OHP and 2-naphthol were analyzed according to the method developed by Kim et al.

The air concentrations of total PAHs in AO and a WI were 1884.35 ± 1662.29 and 6066.21 ± 4011.41 ng/m³, respectively. The main constituents of air PAHs were naphthalene (1753.94 ± 1635.22 ng/m³), acenaphthylene(39.58 ± 55.08 ng/m³), fluorene(15.91 ± 9.68 ng/m³), benzo[ghi]perylene(18.06 ± 23.62 ng/m³) in AO and naphthalene(5054.80 ± 3721.23 ng/m³), ace-

naphthylene(202.39 ± 157.06 ng/m³), acenaphthene(117.94 ± 60.35 ng/m³), phenanthrene(222.50 ± 131.36 ng/m³), in a WI. The mean values of 1-OHP in AO workers, WI workers and control subjects were 0.298 ± 0.212 , 0.531 ± 0.427 , and 0.061 ± 0.094 umol/mol creatinine, respectively. The mean values of 2-naphthol 5.896 ± 4.683 , 8.947 ± 5.931 , and 1.924 ± 3.441 umol/mol creatinine, respectively. The urinary 2-naphthol was increased by smoking and eating roasted meat. The correlation coefficient between urinary 2-naphthol and air naphthalene was 0.43 ($p=0.057$).

The concentration of total PAHs and carcinogenic PAHs was higher in a WI than in AO. 2-naphthol could be a more useful exposure marker than 1-OHP in low PAHs exposure.

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbon, 1-hydroxypyrene, 2-naphthol, automobile emission inspection office, waste incinerating company

I. 서 론

다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic

hydrocarbons, PAHs)는 두개 이상의 방향족 고리가 접합된 여러 개의 고리 형태의 탄화수소화합물로서 1,896종의 이성질체

가 존재하며(Zander, 1983), 100여종 이상의 PAHs가 대기 입자상 물질 및 석탄 연소 부산물에서 확인되고 수 백 여종의 개별 물질이 불완전 연소와 유기물의 열분해로 발생된다(Collins 등, 1991; 김태승과 신선경, 2001). PAHs는 Persistent Organic Pollutants(POPs) 물질의 한 종류로서 피부 및 호흡기 질환을 일으킬 수 있을 뿐 아니

* 연구비지원 : 환경부 통합환경관리기반 구축기술 사업 2002-09001-0019-0 과제
과학기술부 및 한국과학재단 지정 유전체 및 단백질체 환경독성센터의 일부 지원

접수일 : 2003년 11월 26일, 채택일 : 2004년 8월 11일

† 교신저자 : 이은일(서울 성북구 안암동 5가 126-1 고려대학교 의과대학 예방의학교실

Tel : 02-920-6170, E-mail : eunil@korea.ac.kr)

라, 일부 물질들은 폐암, 피부암, 방광암, 후두암, 신장암 등의 발생증가에 관련된 발암 물질로 알려져 있어(Boffetta 등, 1997), International Agency for Research on Cancer(IARC), National Toxicology Program(NTP), Environmental Protection Agency(EPA) 기관 등에서 변이원성 및 발암물질로 선정하였다(문지영, 2001). 그리고 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서는 이중에서 chrysene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene 등을 사람에게 발암이 의심되는 물질인 A2 물질로 분류하여 관리하고 있다(ACGIH, 1995).

PAHs는 산불이나 화산폭발과 같은 자연재해로 인해 공기 중으로 배출되기도 하지만 쓰레기 소각, 목재연소, 가정난방, 산업활동, 흡연, 자동차 배기가스 등의 인간 활동에 의해 배출되고 있다. PAHs의 농도는 지역의 배출원에 따라 영향을 받아 지역적인 분포의 차이점을 나타내고 있다(IARC 32, 1983; IARC 33, 1984; IARC 38, 1986; Hemminki, 1990). 폐기물 소각장, 유해폐기물 처리장, 자동차 밀집 지역에 사는 사람들에게 PAHs가 많이 노출된다는 보고(박찬구, 2002)와 공기 중 거동에 대한 연구 등이 있다(Daisey 등, 1986; Yang 등, 1998). 배출원에 따라 PAHs의 노출 농도가 달라질 뿐 아니라 구성 성분이 달라질 가능성이 많으나 배출원에 따른 PAHs의 구성성분을 비교 평가한 연구보고는 찾아보기 힘들다. PAHs의 직업적 노출이 아닌 환경 노출에 대한 연구들은 자동차로 인한 대기 오염과 연관된 도로 터널(Benner 등, 1989), 자동차 및 지하철 내부(Fromme et al, 1998), 도시 대기(Baek and Perry, 1996) 등에서 PAHs의 구성성분들을 조사하였고 최근에는 중국 가정 부엌에서 노출되는 PAHs 구성 성분을 조사한 것이 있다(Zhu and Wang, 2003). PAHs 직업적 노출에 관한 연구로는 금속가공용 사용시 발생하는 PAHs의 농도에 대한 연구(백남원 등, 1997)와 코크스오븐 근로자의 요증

1-hydroxypyrene(이하 1-OHP)의 농도측정(이송권 등, 1997)에 대한 연구 등이 있지만 PAHs의 발생분포를 조사한 우리나라 연구는 찾을 수가 없었다.

환경, 특히 도시 환경 중에 노출되는 PAHs의 대부분은 차량 연료의 불완전 연소에 의해서 발생되지만, 소각장에서 발생도 문제가 될 수 있다. 소각장은 다이옥신 발생 등이 주된 관심사가 되어 PAHs 발생에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. Li 등(2001)은 충분한 공기 공급으로 소각장에서 발생하는 PAHs양을 줄일 수 있다고 보고 하면서 소각장에서 발생하는 PAHs의 각 구성성분에 대한 자료를 그림으로 제시하였다. 환경 중에 노출되는 PAHs의 주요 배출원인 자동차 배기가스와 소각장에서 발생하는 PAHs의 양과 구성성분 비교는 배출원에 따라 발암 가능성이 높은 PAHs가 얼마나 더 많이 발생하는지, 얼마나 분포 하는지를 알 수 있어 환경 중의 PAHs 노출에 의한 건강위험 평가에 기초 자료로 사용될 수 있다.

개인에 대한 PAHs 노출 평가를 위해 대기 중의 PAHs 농도와 구성성분을 조사하는 것은 비용이 많이 들 뿐 아니라, 식이나 생활습관요인을 통한 노출(Waldman 등, 1991), 호흡기와 소화기, 피부를 통한 인체 흡수를 평가하는데 한계가 있다. 따라서 생물학적 노출지표(Biological Exposure Index, BEI)를 개인 노출평가에 사용하게 되는데(Van Rooij 등, 1994), 이것은 인체 내 노출량에 대한 불확실성을 감소시킬 수 있다는 측면에서 매우 중요하다(Sexton 등, 1995).

PAHs의 생물학적 노출지표는 다양한 종류가 있는데, 소변에서 보는 지표로서는 대사산물로 thioethers, α -naphthol, 2-naphthol, β -naphthylamine, hydroxyphenanthrene, 1-hydroxypyrene(1-OHP) 등이 있으며, 이중 1-OHP과 2-naphthol이 가장 많이 사용되고 있다(산업안전보건연구원, 2002). 1-OHP는 PAHs 구성성분 중 pyrene의 대사산물로 Jongeneelen 등(1987)에 의해 도입된 후 광범위하게 사용되고 있으며 인체에 흡수된 PAHs 양을 민감하

게 반영하는 생물학적 노출지표로 인정되고 있다(Hansen 등, 1992; Jongeneelen, 1997; Jongeneelen, 2001). 그러나 pyrene은 호흡기 뿐 아니라 소화기를 통해서도 흡수되므로 1-OHP는 폭로경로에 따른 PAHs 폭로 정도를 정확하게 반영하지 못한다는 단점이 있다(Kim 등, 1999). 이에 비해 naphthalene은 대부분이 호흡기로 흡수되는 PAHs이므로 naphthalene의 대사산물인 2-naphthol은 호흡기를 통한 PAHs들을 보다 잘 반영하는 것으로 추정하고 있다(Grandjean, 1990; Jongeneelen 등, 1987; Keimig and Horgan, 1986; Kim 등, 1999).

본 연구에서는 PAHs의 주요 발생원인 소각장과 배기가스 검사소를 선정하여 두 곳에서 발생되어지는 공기 중 PAHs 구성성분의 차이를 밝히고, 노출되는 근로자들의 1-OHP과 2-naphthol을 비교 평가하여, 소각장과 자동차 배기가스 관련 산업장에서 발생하는 PAHs 노출에 대한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구 대상

연구 대상은 서울지역 자동차 배기가스 검사소 3곳과 안산지역의 산업 폐기물을 소각하는 소각장을 선정하였다. 자동차 배기가스 검사소에서는 배기가스 측정업무 담당하는 검사원 49명을 대상으로 작업 종료 후 1회 요를 채취하였으며 전원을 대상으로 개인 시료 포집기로 공기 중 시료를 포집하였다. 소각장 근로자들은 사무직을 제외한 26명을 선정하여 작업 종료 후 1회 요를 채취하였고 6명을 대상으로 공기 중 시료를 포집하였다. 조사 기간은 2002년 2월 20일부터 9월 5일까지였다. 대조군으로는 직업적으로 PAHs에 노출되지 않을 것이라 생각되는 서울 소재 K대학 남자 대학생 82명을 선정하여 1회 요를 채취 하였다. 대조군에 대한 조사는 2002년 11월 11일부터 2002년 11월 20일까지 진행하였다.

2. 조사방법

1) 설문조사

설문조사는 노출군과 대조군 모두 자기 기입식 설문지로 조사하였다. 조사내용은 개인의 성별, 나이, 작업부서, 근무기간과 1-OHP와 2-naphthol에 영향을 줄 수 있는 흡연량을 조사하였고 대조군에서는 음식의 섭취에 대한 영향을 확인하기 위해 구운 고기섭취 경과시간, 섭취량, 구운 정도, 고기 종류 등을 조사하였다.

2) 요의 채취 및 보관

소변 중 1-OHP와 2-naphthol의 측정을 위해 개인 요 80ml 이상을 폴리프로필렌 용기에 채취하여 빛에 노출되지 않도록 알루미늄 호일로 봉한 후 얼음을 넣은 아이스박스에 넣어 실험실까지 운반하였다. 운반된 시료는 냉암소를 유지하면서 3,000rpm으로 5분간 원심분리한 후, 일정량씩 분주하여 분석 시까지 -20℃에 보관하면서 30일 이내에 분석하였다.

3) 공기 중 입자상 및 가스상 시료 채취

PAHs의 시료채취 및 분석방법은 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법 5515(NIOSH, 1994)에 준하여 실시하였다. 시료채취 전후에 비누거품법으로 유량 보정한 개인 시료 포집기(personal air sampler, Gilson, USA)에 입자상 물질의 포집용 PTFE 막 여과지(2μm, 37mm, Gelman, USA)와 가스상 물질 포집용 XAD-2 흡착관(SK, USA)을 직렬로 연결하고 작업이 이루어지는 동안 작업자의 호흡기 주변에서 공기 중 시료를 채취하였다. 포집 중 알루미늄 호일로 감싸 빛에 노출되지 않도록 하였으며 유속은 2 lpm로 하였다. 채취 후에는 분석 시까지 필터 및 흡착관을 -70℃에 보관하였다.

3. 분석방법

1) 1-OHP 분석

Kim 등(1999)의 방법은 Joheneelen 등

(1987)의 방법에 비하여 C₁₈ Cartridge에 농축과정 없이 고속액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)로 정량분석이 가능하고, 회수율 검정에서 큰 차이를 보이지 않아 이 방법에 준하여 실험 하였다. 표준시약으로는 1-OHP(36,151-8, Aldrich, USA)를 사용하였고, β-glucuronidase/arylsulfatase(G-0876, SIGMA, USA)를 효소로 사용하였다.

요는 냉암소에서 천천히 해동시킨 다음 잘 섞이도록 혼합 후 3,000rpm에서 5분간 원심분리를 하였다. 상층 요를 3ml 취하여 4M hydrochloric acid로 pH를 5.0으로 조절한 뒤, 0.2M sodium acetate 완충액을 300 μl를 첨가하였다. 그리고 β-glucuronidase/arylsulfatase 30 μl를 첨가하고 rotary shaking water bath에서 37℃를 유지하며 210rpm으로 16시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 시료에 5ml의 acetonitrile을 넣고 진탕한 후 3000rpm에서 10분간 원심분리를 하고 상층액을 고속액체크로마토그래피 분석용 시료로 사용하였다.

전처리가 끝난 시료는 고속액체크로마토그래피(Gilson series, Gilson, France)와 형광검출기(fluorescence detector, FLD, RF-10AXL, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분리관은 역상 C₁₈ (250mm × 4.6mm, 4μm, Synergi4u hydro-RP, Phenomenex, USA)을 사용하였다. 분리관 온도는 30℃, 이동상은 60% acetonitrile을 0.9 lpm으로 흘려주었으며, 시료는 20 μl를 주입하였다. 형광검출기의 파장은 excitation 242nm, 그리고 emission 388 nm를 사용하였다.

PAHs의 노출이 적은 요에 표준물질을 첨가하여 회수율 검점용 시료를 제조하였다. 분석시료와 동일하게 처리하여 분석한 결과 회수율은 96.3±2.1%이었으며 결과보정에 적용하였다.

2) 2-naphthol 분석

Kim 등(1999)의 분석방법에 준하여 1-OHP 측정시 사용한 전처리 방법과 동일하게 실시하였다. 표준시약으로는 2-naphthol(N-1250, SIGMA, USA)을 사용하였다. 전처리가 끝난 시료는 고속액체크

로마토그래피(Gilson series, Gilson, France)와 형광검출기(fluorescence detector, FLD, RF-10AXL, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분리관은 역상 C₁₈ (250mm × 4.6mm, 4μm, J'sphere ODS-H80 reverse phase, YMC, USA)을 사용하였다. 분리관 온도는 30℃, 이동상은 38% acetonitrile을 0.9lpm으로 흘려주었으며, 시료는 20 μl를 주입하였다. 형광검출기의 파장은 excitation 227nm, 그리고 emission 355 nm를 사용하였다.

PAHs의 노출이 적은 요에 표준물질을 첨가하여 회수율 검점용 시료를 제조하였다. 분석시료와 동일하게 처리하여 분석한 결과 회수율은 93.6±1.6%이었으며 결과보정에 적용하였다.

3) Creatinine 분석

요배설량 보정을 위해 1-OHP와 2-naphthol의 측정치는 요중 creatinine 농도로 보정하였다. creatinine은 Jaffe's reaction을 이용하여 자동생화학 분석기(Shimadzu CL700, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다.

4) PAHs 분석

PAHs를 포집한 PTFE 막 여과지와 XAD-2 흡착관을 암실에서 각각 탈착용매로 methylene chloride와 acetonitrile을 2ml씩 가한 후 60분 동안 초음파 추출하여 분석용 시료로 사용하였다. 각 정량 값에 각각의 회수율 및 공시료 값을 보정하였다.

분석은 가스크로마토그래피/질량분석기(gas chromatography/mass selective detector, GC/MSD, Agilent 6890 series II plus/Agilent 5973, Agilent, USA)를 이용하였으며 시료분리에 사용한 분리관은 HP-5 MS(30m×0.25mm I.D.×0.32μm film thickness, Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 운반기체는 헬륨가스를 사용하였고 유속은 1.0 lpm, 시료주입은 분할 주입법(spilt mode, split ratio 10:1)으로 1 μl를 주입하였다. 그리고 표준시료 혼합용액을 GC/MSD(scan mode)에 주입하여 최적 분리 조건과 질량스펙트럼을 얻은 후 분자량 이온과 특성이온을 선택하여 SIM

Table 1. Composition of polycyclic hydrocarbons in the air of automobile emission inspection offices

Compounds	Concentrations (ng/m ³) ¹⁾	Relative amounts (%) ¹⁾
Number of samples	49	
Naphthalene	1753.94±1635.22	88.78±14.12
Acenaphthylene	39.58±55.08	2.89±4.76
Acenaphthene	9.74±9.78	0.74±1.32
Fluorene	15.91±9.68	1.39±1.86
Phenanthrene	15.48±12.02	1.31±1.79
Anthracene	0.11±0.74	0.01±0.04
Fluoranthene	4.34±4.93	0.38±0.68
Pyrene	5.41±3.26	0.47±0.47
Benzo[a]anthracene	1.98±4.44	0.14±0.31
Chrysene	1.43±1.54	0.12±0.18
Benzo[b]fluoranthene	2.69±2.23	0.24±0.27
Benzo[k]fluoranthene	1.07±1.11	0.09±0.11
Benzo[a]pyrene	6.75±7.90	0.99±2.86
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.06±0.26	0.01±0.03
Dibenz[a,h]anthracene	7.79±17.88	0.75±2.27
Benzo[g,h,i]perylene	18.06±23.62	1.69±3.05
Total	1884.35±1662.29	100.00

1) Mean±S.D.

(selected ion monitoring)방법으로 정량분석하였다.

표준시료는 PAHs 표준용액(1,000 ppm in methylene chloride, Supelco, USA)을 단계별로 희석하여 사용하였고 분석대상물질은 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, Chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[g,h,i]perylene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene의 16종이었다.

5) 통계분석

모든 자료의 집계 및 통계분석은 SAS 8.1 통계프로그램을 사용하였다. 세 그룹의 요중 1-OHP과 2-naphthol의 평균값을 비교하기 위해 ANOVA 및 Duncan 방법을 사용하여 세 그룹 평균을 비교하였다. 또한 흡연자와 비흡연자의 차이를 보기 위하여 t-test를 사용하여 비교하였다.

III. 연구결과

분석대상인 16종의 PAHs 화합물중 배기

가스검사소에서 발견된 주요한 PAHs는 naphthalene(1753.94±1635.22ng/m³), acenaphthylene(39.58±55.08ng/m³), fluorene(15.91±9.68ng/m³), phenanthrene(15.48±12.02ng/m³), benzo[g,h,i]perylene(18.06±23.62ng/m³)로서, 전체 1884.35±1662.29ng/m³의 PAHs가 측정되었다(Table 1).

소각장에서 발견되어진 주요 PAHs는 naphthalene(5054.80±3721.23ng/m³), acenaphthylene(202.39±157.06ng/m³), acenaphthene(117.94±60.35ng/m³), phenanthrene(222.50±131.36ng/m³), benzo[a]anthracene(114.88±145.39ng/m³)들로 전체 6066.21±4011.42ng/m³이었다. 전체 PAHs 양은 소각장이 배기가스 검사소 보다 많았고(Table 2), 검출된 PAHs의 많은 부분이 가스상 화합물들이었으며 특히 naphthalene이 83~93 %의 비율을 차지하는 주요물질이었다(Table 1과 2).

소각장에서는 배기가스 검사소와는 달리 phenanthrene이나 benzo[a]anthracene 등이 높은 비율로 발견되었으며 가장 독성이 강한 benzo[a]pyrene의 경우 배기가스 검사소보다 낮은 비율(0.99 % vs 0.24 %)로 발견되었다. IARC에서 분류한 발암성에 따라 분류한 결과 발암가능성이 높은

2A Group의 경우 배기가스에서는 1.89±4.16 %인 반면에 소각장에서는 5.38±7.87 %로서 높은 비율로 나타났으며 그중 Benzo[a]anthracene이 주요구성 물질이었다(Table 3).

자동차 배기가스 검사원들과 소각장 작업자들 그리고 대조군에서 요중 1-OHP와 2-naphthol을 분석한 결과 배기가스 검사원과 소각장 근로자들에게서 측정된 1-OHP의 양은 각기 0.298±0.212 μmol/mol creatinine과 0.531±0.427 μmol/mol creatinine으로 소각장에서 약 1.8배 높게 측정되었다(Table 4). 대학생 대조군의 0.061±0.094 μmol/mol creatinine 1-OHP양과 비교할 때 노출군들은 5배에서 9배에 이르는 높은 양의 1-OHP를 보여주고 있었다. 배기가스 검사소와 소각장 근로자에서 측정되어진 2-naphthol의 농도는 각각 5.896±4.683 μmol/mol creatinine과 8.947±5.931 μmol/mol creatinine으로 1-OHP와 같이 소각장에서 1.5배 높은 비율로 검출이 되었으며 대학생 대조군의 2-naphthol의 1.924±3.441 μmol/mol creatinine에 비하여 3~4.6배에 이르는 2-naphthol의 양을 보여주었다(Table 4).

흡연자와 비 흡연자에 있어서 1-OHP량

Table 2. Composition of polycyclic hydrocarbons in the air of waste incineration company

Compounds	Concentrations (ng/m ³) ¹⁾	Relative amount (%) ¹⁾
Number of samples	6	
Naphthalene	5054.80±3721.23	79.79±8.27
Acenaphthylene	202.39±157.06	2.96±0.99
Acenaphthene	117.94±60.35	2.37±1.19
Fluorene	99.10±84.68	1.62±0.50
Phenanthrene	222.50±131.36	3.96±1.39
Anthracene	23.08±13.42	0.40±0.12
Fluoranthene	53.65±53.17	0.91±0.78
Pyrene	54.54±53.76	0.93±0.78
Benzo[a]anthracene	114.88±145.39	5.11±8.06
Chrysene	24.82±42.99	0.40±0.68
Benzo[b]fluoranthene	30.46±52.75	0.49±0.84
Benzo[k]fluoranthene	10.19±9.19	0.14±0.14
Benzo[a]pyrene	15.27±26.46	0.24±0.42
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	17.20±29.79	0.27±0.47
Dibenz[a,h]anthracene	trace	trace
Benzo[g,h,i]perylene	25.38±43.96	0.40±0.70
Total	6066.21±4011.42	100.00

1) Mean±S.D.

Table 3. Composition of polycyclic hydrocarbons by IARC classification in the automobile emission inspection offices and the waste incineration company

	Relative amount (%)	
	Automobile emission inspection offices (n=46)	Waste incineration company (n=26)
Group 2A	1.88±4.16	5.35±7.87
Group 2B	3.41±4.50	2.65±1.17
Group 3	2.30±2.59	6.88±4.12
Others	92.41±9.77	85.12±8.23

Group 2A : Probably carcinogenic to humans (benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene)

Group 2B : Possibly carcinogenic to humans (fluorene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno [1,2,3-cd]pyrene)

Group 3 : Unclassifiable as to carcinogenicity to humans (phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[g,h,i]perylene)

Other : Not included to groups (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene)

은 배기가스 검사원들이나 대학생 대조군에 있어서는 차이가 없게 나타났으나 소각장 근로자에게 있어서는 흡연자의 경우 비흡연자보다 2배 정도의 높은 1-OHP를 보였다. 반면에 2-naphthol의 경우는 세 군 모두 흡연자가 비흡연자에 비해 통계적으로 높은 수치를 보였다(Table 4). 각 군 흡연자의 일일 평균 흡연량은 소각장 근로자에서 11.57±11.04 개피, 배기가스 검사원 6.67±7.93 개피 그리고 대조군 7.67±7.56 개피로 소각장 근로자가 비교적 높은 양의 흡연량을 보여주고 있었다(Table 4).

대조군 대학생 82명에 있어서 음식 섭취로 인한 요 중 1-OHP와 2-naphthol 농도에 미치는 영향을 조사한 결과 전체 대조군에 1-OHP는 음식 섭취에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않으며 흡연자와 비흡연자에 있어서 1-OHP는 비흡연자에서 더 높은 경향을 보였고, 2-naphthol은 흡연자에서 높은 경향을 보였으나 큰 차이를 보여주고 있지는 않았다. 전체적으로 2-naphthol의 경우 4시간 전에 구운 고기 음식을 섭취한 대조군들에 있어서는 2.56±3.82 μ mol/mol creatinine로 가장 높게 나타났으며 음식 섭취 시간에 따라 감소하는 경향

을 2주전을 제외한 모든 시간에서 보여주고 있었다(Table 5).

IV. 고 찰

대기 중 PAHs의 구성성분 중 어떤 것이 가장 많이 분포하는 가는 연구보고마다 차이가 있다. Fromme 등(1998)이 독일 베를린시 서부에서 조사한 결과 benzo[g,h,i]perylene, benzo[b]fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[a]pyrene, fluoranthene 등의 순이었고, Benner 등(1989)이

Table 4. Mean values of 1-hydroxypyrene(1-OHP) and 2-naphthol in automobile emission inspection workers, waste incineration workers and control subjects

			Automobile emission inspection workers	Waste incineration workers	Control
Total	No. of samples		49	26	82
	1-OHP	AM±ASD	0.298±0.212 ^{b,c}	0.531±0.427 ^{a,c}	0.061±0.094 ^{a,b}
	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.000 - 1.012)	(0.127 - 1.485)	(0.000 - 0.663)
		GM±GSD	0.232±0.003	0.405±0.002	0.034±0.003
	2-Naphthol**	AM±ASD	5.896±4.683 ^{b,c}	8.947±5.931 ^{a,c}	1.924±3.441 ^{a,b}
	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.846 - 20.883)	(0.000 - 23.222)	(0.000 - 17.794)
Smoker		GM±GSD	4.208±0.002	7.484±0.002	0.236±0.023
	No. of samples		25	17	30
	1-OHP	AM±ASD	0.283±0.194 ^{b,c}	*0.655±0.478 ^{a,c}	0.043±0.038 ^{a,b}
	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.001 - 0.742)	(0.127 - 1.485)	(0.000 - 0.142)
		GM±GSD	0.205±0.003	0.494±0.002	0.026±0.003
	2-Naphthol**	AM±ASD	7.657±5.140 ^{b,c}	10.982±6.296 ^{a,c}	3.217±4.687 ^{a,b}
Non-smoker	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.979 - 20.833)	(0.000 - 23.222)	(0.000 - 17.794)
		GM±GSD	5.790±0.02	4.856±0.006	0.572±0.018
	Cigarette per day		6.670±7.930	11.570±11.040	7.670±7.560
	No. of samples		24	9	52
	1-OHP	AM±ASD	0.313±0.233 ^c	*0.282±0.069 ^c	0.071±0.114 ^{a,b}
	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.000 - 1.012)	(0.156 - 0.385)	(0.000 - 0.663)
		GM±GSD	0.266±0.002	0.273±0.001	0.040±0.002
	2-Naphthol**	AM±ASD	4.135±3.463 ^{b,c}	5.894±3.928 ^{a,c}	1.189±2.209 ^{a,b}
	(μ ol/mol creatinine)	(Range)	(0.846 - 14.186)	(1.191 - 11.689)	(0.000 - 17.794)
		GM±GSD	3.058±0.002	4.465±0.002	0.142±0.024

a : Significantly different with automobile emission inspection workers by Duncan test and ANOVA (p<0.0001)

b : Significantly different with waste incineration workers by Duncan test and ANOVA (p<0.0001)

c : Significantly different with control by Duncan test and ANOVA (p<0.0001)

* : Significantly different between smokers and non-smokers in waste incineration workers by t-test

** : Significantly different between smokers and non-smokers in Automobile emission inspection workers and Waste incineration workers and Control by t-test

미국 볼티모오에 위치한 터널에서 조사한 결과 pyrene, 1,3-, 2,10-, 3,9-, and 3,10-dimethylphenanthrene, fluoranthene, cyclopenta[cd]pyrene 등의 순이었다. Brown 등 (1996)이 런던 중심부를 조사한 결과는 phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo[c]phenanthrene, benzo[b]naphthol[1,2-d]-thiophene 등의 순이었는데, Baek와 Perry (1996)가 겨울과 여름에 런던 중심부를 조사한 결과에서는 benzo[g,h,i]perylene, coronene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene 등의 순으로 나타나 조사에 따른 많은 차이가 있음을 보여주었다. Perico 등(2001)이 이탈리아 프로렌스에서 조사한 결과는

pyrene, benzo[g,h,i]perylene, chrysene의 순이었다.

본 연구의 배기가스 검사소 PAHs 구성 성분 조사에서는 naphthalene, acenaphthylene, benzo[g,h,i]perylene, fluorene, phenanthrene 등의 순으로 나타나, 다른 연구들에서 높은 분포를 보이지 않는 naphthalene, acenaphthylene 등이 높은 분포를 보였다 (Table 1). 그 이유는 다른 연구들은 배기가스가 대기 중에서 순환되는 과정에서 휘발성 물질인 naphthalene, acenaphthylene 등이 포집되기 힘들었지만 이 연구에서는 바로 배기가스 검사소에서 시료를 포집하였기 때문에 휘발성 물질들이 많이 포함되었기 때문인 것으로 생각

한다. 휘발유 배기가스 구성성분을 바로 조사한 Schauer 등(2002)의 연구에서, PAHs 중 대기중에서 비교적 구성비가 높은 phenanthrene에 비해 naphthalene은 46배, acenaphthylene은 1.7배 높게 배출되었다. benzo[g,h,i]perylene, fluorene 등은 휘발유 배기가스에서는 phenanthrene에 비해 낮은 농도이지만 이 연구에서는 더 높은 성분비를 보이고 있었다. 이것은 자동차 검사소에 휘발유 차량에서도 엔진 상태, 촉매 장치 등에 따라 배출가스의 구성비가 달라질 수 있고, 디젤 차량 등 여러 종류의 차량들이 있기 때문인 것으로 생각한다.

소각장에서 발생하는 PAHs 구성성분들

Table 5. Change of 1-hydroxypyrene(1-OHP) and 2-naphthol in the urine of control subjects after eating grilled or smoked meats

	1-OHP ($\mu\text{mol/mol creatinine}$)	2-naphthol ($\mu\text{mol/mol creatinine}$)
Total (n=82)		
< 4hrs (n=14)	0.04 \pm 0.03	2.56 \pm 3.82
< 24hrs (n=18)	0.08 \pm 0.14	1.69 \pm 3.79
< 72 hrs (n=24)	0.05 \pm 0.04	1.60 \pm 2.63
one week ago (n=16)	0.07 \pm 0.12	1.23 \pm 1.47
two weeks ago (n=10)	0.08 \pm 0.10	4.22 \pm 6.80
smoker (n=30)		
< 4hrs (n=3)	0.04 \pm 0.01	3.87 \pm 5.11
< 24hrs (n=9)	0.05 \pm 0.03	3.09 \pm 5.29
< 72 hrs (n=7)	0.05 \pm 0.04	2.69 \pm 3.66
one week ago (n=5)	0.04 \pm 0.05	2.29 \pm 2.03
two weeks ago (n=6)	0.05 \pm 0.06	5.81 \pm 8.16
non-smoker (n=52)		
< 4hrs (n=11)	0.04 \pm 0.02	2.31 \pm 3.81
< 24hrs (n=9)	0.12 \pm 0.21	0.44 \pm 0.39
< 72 hrs (n=17)	0.05 \pm 0.04	1.15 \pm 2.05
one week ago (n=11)	0.09 \pm 0.14	0.74 \pm 0.87
two weeks ago (n=4)	0.08 \pm 0.01	0.95 \pm 0.81

은 소각 물질에 따라 다르지만 공통적으로 naphthalene, acenaphthylene 등이 가장 높게 발생하고, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, benzo[e]pyrene 등이 소각 물질에 따라 다르지만 높게 발생하였다(Li 등, 2001). 본 연구에서는 naphthalene, acenaphthylene, phenanthrene, benzo[a]anthracene 등의 순서로 분포되어 유사한 결과를 보였다(Table 2).

PAHs 중에는 발암성이 확인 된 물질들이 있으며(IARC, 1983), IARC의 발암성 분류에 따라 Group 2A(probably carcinogenic to humans)에 속하는 물질들이 benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene 등이며, Group 2B(possibly carcinogenic to humans)에 속한 물질들은 fluorene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene 등이다. 이런 발암성 물질들은 indeno [1,2,3-cd]pyrene을 제외하고는 배기가스 검사소보다 소각장에서 더 많이 발생되며(Table 1, 2), 전체 PAHs 중 발암성 물질이 차지하는 비율도 소각장이 더 높았다(Table 3).

우리나라 대기 중 Group 2A 화합물의 농도는 0.43~8.42ng/m³으로서 소각장의

대기보다는 매우 낮고, 배기가스 검사소의 농도보다는 약간 낮거나 유사한 수준을 보였다(정용 등, 1998). 프랑스 파리의 대기중 PAHs의 농도는 난방의 결과로 계절에 차이를 보여주고 있는데 봄과 겨울의 대기중 PAHs 농도가 여름, 가을에 비하여 상당히 높게 나타났으며 이중에 Group 2A에 속한 3개의 PAHs 화합물들인 benzo[a]pyrene, benzo[a]anthracene, dibenz[a,h]anthracene의 양들은 9.5~78.1ng/m³로 나타나 우리나라 대기보다 높고, 배기가스 검사소보다 높은 수준이었다(Ollivon 등, 2002).

PAHs의 생물학적 모니터링은 모체(parent)가 되는 PAHs 개개물질의 대사물질을 요중에서 측정하거나, 총 PAHs를 대표할 수 있는 하나 또는 그 이상의 대사물질을 이용해서 지표로 삼는 방법이 있으며, 요중의 돌연변이 활성도로써 돌연변이원의 존재를 판단하는 방법이 있다(Clonfero 등, 1995). 또한 노출 영향에 대한 생체지표로서 immuno assay, enzyme linked immunosorbent assay(ELISA), ³²P-postlabelling을 포함한 단백질과 DNA adduct 방법 등이 이용되고 있다(Van

Schooten 등, 1995). 노출평가로서 많이 사용되는 것은 PAHs의 대사물질을 이용한 요중 1-OHP과 2-naphthol 등이다(Jongeneelen, 1997; Kim 등, 1999).

배기가스 검사원 및 소각장 근로자들의 요중 1-OHP과 2-naphthol 등은 대조군에 비해 통계적으로 유의하게 높은 수치를 보였으며, 이런 차이는 흡연자와 비흡연자로 나누어도 대조군과 노출군 사이에 뚜렷한 차이가 있었다(Table 4). 그러나 요중 1-OHP로 대사될 수 있는 공기 중 pyrene계통의 물질과의 상관관계는 통계적으로 유의하지 않았다($p > 0.5$). Zhao 등(1992)은 공기 중 pyrene과 요중 1-OHP의 상관성을 조사한 결과 상관계수가 0.65의 높은 상관성을 보였으며, 이송권 등(1997)은 코크스 오븐의 배출과 1-OHP와의 상관성이 0.5로 비교적 높은 상관성을 보였다. 우리 연구에서 유의한 상관성을 보여주지 못한 것은 공기 중 PAHs 농도가 Zhao 등(1992)이나 이송권 등(1997)의 연구에 비해 상대적으로 낮았기 때문이라고 생각한다. 우리 연구에서 공기 중 pyrene 농도는 수ng/m³ 수준인데 반해, Zhao 등(1992)의 연구에서는 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지의 높

은 농도를 보였다. 이송권 등(1997)등의 연구도 코크스 오븐 배출 공장을 대상으로 한 것이기 때문에 높은 농도의 PAHs에 노출된 사람들을 대상으로 한 것이었다.

요증 2-naphthol과 공기 중 naphthalene과의 상관성도 통계적으로 의미 있는 결과를 보여주지 않았지만 배기가스 검사원 중 비흡연자 22명만을 대상으로 상관성을 조사한 결과 통계적으로 의미 있는 상관성을 보였다($r=0.43$, $p=0.057$). 흡연자의 경우는 공기 중 naphthalene이외에도 흡연에 의한 노출이 영향을 줄 수 있었을 것으로 생각하며, 1-OHP의 경우도 흡연에 의해 상관성이 잘 나타나지 않는 결과를 보였을 것으로 생각한다. 담배연기에는 PAHs를 포함한 수많은 독성물질들을 함유하고 있을 뿐만 아니라(IARC, 1986), cytochrome p-450 enzyme에 영향을 주기 때문에 PAHs의 대사에도 영향을 미쳐 흡연이 1-OHP의 농도를 증가시킨다는 연구 결과도 있고(Jongeneelen 등, 1990; Sherson 등, 1992; Van Rooij 등, 1993), 그 증가량이 유의하지 않다는 연구보고도 있다(Jongeneelen 등, 1990; Zaho 등, 1992, Van Rooij 등, 1993). Scherson 등(1992)의 연구에 의하면 흡연자의 1-OHP농도는 증가하나, 환경 중 담배연기에 의한 수동흡연은 영향을 주지 않는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서 흡연자와 비흡연자의 비교에 있어서의 1-OHP는 소각장에서만 흡연자의 1-OHP 농도가 높음을 보여주었으나 2-naphthol의 경우는 모든 군에서 흡연자가 비흡연자보다 더 높은 농도를 보여주었다(Table 4).

흡연 이외에도 1-OHP과 2-naphthol에 영향을 줄 수 있는 것은 구운 고기 섭취와 같은 음식이 영향을 줄 수 있다(박성은 등, 1997). 우리 연구에서 대조군을 대상으로 구운 고기 음식의 섭취에 따르는 요증 대사물질의 변화는 1-OHP의 경우 시간에 따라 그다지 다르게 나타나지 않았으나 2-naphthol의 경우는 2주전에 섭취한 그룹만을 제외하고는 구운 고기 섭취 후 시간에 따르는 2-naphthol의 감소를 살펴볼 수가 있었다(Table 5). 우리 연구에서의 결과를 살펴 볼 때 PAHs 화합물의 생

체지표로서 2-naphthol의 경우 흡연 상태와 구운 고기음식 섭취상태에 의해 직접적인 연관성이 나타남을 보여주었다. Kim 등(2001)의 연구에서도 흡연 및 음식물 섭취 등이 요증 2-naphthol량에 영향을 주는 것으로 보고 하였다.

요증 1-OHP의 배설이 환경 중 pyrene농도, 흡연, 구운 고기 섭취 등에 비교적 영향을 받지 않는 것은 구운 고기 이외에도 많은 음식에 pyrene이 함유되어 있어 음식 섭취의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 생각한다. Van Rooij 등(1994)은 전체 섭취되는 pyrene양 중에 음식을 통해 섭취되는 비율이 비흡연자의 경우 99%, 흡연자의 경우 53%라고 보고하였고, 구운 고기 이외에도 채소, 생선, 시리얼, 치즈, 맥주, 초콜렛 등 다양한 음식물에 pyrene이 함유하고 있음을 보고하였다. 이와 같이 pyrene이 다양한 음식에 포함되어 있기 때문에 고농도 노출이 아닌 경우 PAHs의 노출 지표로서 1-OHP보다 2-naphthol이 더 의미 있는 지표로 나타났다.

V. 결 론

PAHs는 배출원에 따라 농도와 구성성분이 달라질 수 있어 자동차 배기가스를 검사하는 검사소와 소각장을 대상으로 발생하는 PAHs의 농도 및 구성성분을 비교 평가하였다. 또한 배기가스 검사원과 소각장 근로자들의 요증 1-OHP 및 2-naphthol을 조사하여 이에 미치는 영향을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 배기 가스검사소에서 발견된 주요한 PAHs 요소들은 naphthalene($1753.94 \pm 1635.22 \text{ ng/m}^3$), acenaphthylene($39.58 \pm 55.08 \text{ ng/m}^3$), fluorene($15.91 \pm 9.68 \text{ ng/m}^3$), phenanthrene($15.48 \pm 12.02 \text{ ng/m}^3$), benzo[g,h,i]perylene($18.06 \pm 23.62 \text{ ng/m}^3$)들로서 전체 $1884.35 \pm 1662.29 \text{ ng/m}^3$ 의 PAHs가 측정되었다. 소각장에서 나타나는 주요 PAHs는 naphthalene($5054.80 \pm 3721.23 \text{ ng/m}^3$), acenaphthylene($202.39 \pm 157.06 \text{ ng/m}^3$), acenaphthene($117.94 \pm 60.35 \text{ ng/m}^3$), phenanthrene($222.50 \pm 131.36 \text{ ng/m}^3$), benzo[a]anthracene

($114.88 \pm 145.39 \text{ ng/m}^3$)들로 전체 $6066.21 \pm 4011.42 \text{ ng/m}^3$ 이었다. 소각장이 배기가스 검사소보다 PAHs농도가 높았으며, IARC가 분류한 발암가능성이 높은 2A Group에 해당되는 물질들의 농도는 배기가스에서는 $1.89 \pm 4.16\%$ 인 반면에 소각장에서는 $5.38 \pm 7.87\%$ 로서 높은 비율로 나타났고, 그중 benzo[a]anthracene이 주요 화합물이었다.

2. 자동차 배기가스 검사원들과 소각장 작업자들 그리고 대조군에서 요증 1-OHP를 분석한 결과 각각 0.298 ± 0.212 , 0.531 ± 0.427 , $0.061 \pm 0.094 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 대조군에 비해 노출군이 유의하게 높았고, 소각장 작업자들이 가장 높았다. 또한 배기가스 검사원, 소각장 근로자, 대조군에서 측정되어진 2-naphthol의 농도는 각각 5.896 ± 4.683 , 8.947 ± 5.931 , $1.924 \pm 3.441 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 대조군에 비해 노출군이 유의하게 높았고, 소각장 작업자들이 가장 높았다.

3. 요증 1-OHP과 2-naphthol이 노출군과 대조군 사이에 뚜렷한 차이를 보이지만, 흡연 및 구운 음식 섭취에 의해 2-naphthol은 증가하는 경향이 나타났으며, 대조군에서 4시간 전에 구운 고기를 섭취하였을 때 2-naphthol이 가장 높게 나타났다. 따라서 구운 음식의 섭취 시간이 호기로 흡입되는 PAHs의 농도평가에 영향을 줄 수 있으므로 생물학적 노출평가에서는 식이 대하 조사가 병행되어야 할 것이다. 배기가스 검사원 중 비흡연자의 경우 요증 2-naphthol과 공기 중 naphthalene의 농도가 통계적으로 의미 있는 상관성을 보였다($r=0.43$, $p=0.057$).

4. 소각장에서 발생하는 PAHs는 배기가스 검사소보다 높은 농도이고, 발암성 물질도 높은 비율이며, 저농도 수준의 PAHs 노출에서는 2-naphthol이 대기 중 PAHs 농도를 더 잘 반영해주었다.

REFERENCES

김태승, 신선경. 환경 중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석 현황. 한국

- 분석과학회지 2001;14(4):47-74
- 김현. 조선소 근로자들의 요중 1-hydroxypyrene과 2-naphthol 농도 분포. 충북 의대학술지 1999;9(2):210-218
- 문지영. 환경중 benzo(a)pyrene의 다매체/다경로 인체 노출 예측에 관한 연구. 연세대학교 보건대학원 석사논문, 2001
- 박성은. 대기중 다환방향족 탄화수소류의 오염과 생체모니터링에 따른 발암성 추정에 관한 연구. 연세대학교 대학원 박사논문, 1997
- 박찬구. 서울 지역 대기중 다환방향족 탄화수소류의 발생원별 정량적 기여도 평가. 충북대학교 대학원 박사논문, 2002
- 산업안전보건연구원. 발암성물질 취급사업장의 노출평가에 관한 연구, 2002
- 이송권, 남철현, 노병의, 이영세, 조기현. 요중 1-OH-pyrene을 이용한 PAH 환경근로자들의 노출평가 및 위생조치에 의한 총노출량 감소효과. 한국산업위생학회지 1997;7(2):264-278
- 정용, 박성은, 황만식, 홍지연. 대기 중 다환방향족 탄화수소류의 오염도 변화 특성. Kor J Environ Toxicol 1998; 13(1-2):43-53
- Baek S, Perry R. Distributional characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. Environ Eng Res 1996; 1(1): 43-54
- Benner BA, Gordon GE, Wise SA. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A roadway tunnel study. Environ Sci Technol 1989;23:1269-1278
- Boffetta P, Jourenkova N, Custavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Cancer Causes Control. 1997;8:444-472
- Brown JR, Field RA, Goldstone ME, Lester JN, Perry R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992. The Science of the Total Environment 1996; 177:73-84
- Clonfero EJ, Granella M, MArchioro M, et al. Urinary excretion of mutagens in coke oven workers. Carcinogenesis 1995;16(3):547-554
- Collins JF, Brown JP, Dawson SV, and Marty MA. Risk assessment for benzo(a)pyrene. Regul Toxicol and Pharm 1991;13:170-184
- Daisey JM, Cheney JL, Liroy PJ. Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: Status and needs for receptor source apportionment modeling. Journal of Air Pollution Control Association 1986;36:17-33
- Fromme H, Oddoy A, Piloty M, Krause M, Lahrz T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. The Science of the Total Environment 1998; 217: 165-173
- Grandjean P. skin penetration: Hazardous chemicals at work. London, Taylor & Francis Ltd, 1990
- Hansen ÅM, Poulsen OM, Christensen JM, Hansen SH. Determination of α -naphthol in human urine by high performance liquid chromatography. Journal of liquid chromatography 1992;15(3):479-499
- Hemminki K. Environmental carcinogens. In: Cooper CS, Grover PL (eds) Chemical carcinogenesis and mutagenesis, vol I. Raven Press, New York; 1990. p 33-62
- International Agency for Research on Cancer : IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data, Vol. 32, France, IARC, Lyon, 1983
- International Agency for Research on Cancer : IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds, Part 2: Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes, Vol. 33, France, IARC, Lyon, 1984
- International Agency for Research on Cancer : IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds: Tobacco smoking, Vol. 38, France, IARC, Lyon, 1986
- Jongeneelen FJ, Anzion RBM, Henderson PT. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. J Chromatogr 1987;413:227-232
- Jongeneelen FJ, van Leeuwen FE, Oosterink S, Anzion RB, van der Loop F, Bos RP, van Veen HG. Ambient and biological monitoring of cokeoven workers : determinants of the internal dose of polycyclic aromatic hydrocarbons. Bri J Ind Med 1990;47 (7):454-461
- Jongeneelen FJ. Methods for routine biological monitoring of carcinogenic PAH-mixtures. The science of Total Environment 1997;199:141-149
- Jongeneelen FJ, Anzion RB, Scheebers PT, Bos RP, Henderson PT, Nijenhuis EH, Veenstra SJ, Brouns RM, Winkes A. 1-Hydroxypyrene in urine as a biological indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in several work environments. Ann Occup Hyg. 1998;47(7):454-461
- Jongeneelen FJ. Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Ann Occup Hyg 2001;45(1):3-13
- Keimig SD, Morgan DP. Urinary 1-naphthol as a biological indicator of naphthalene exposure. Appl Ind Hyg 1986;2:61-65
- Kim H, Kim DK, Lee H, Kawamoto T, Yang M, Katoh T. Assay of 2-naphthol

- in human urine by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B* 1999;734:211-217
- Kim H, Cho SH, Kang JW, Kim YD, Nan HM, Lee CH, Lee H, Kawamoto T. Urinary 1-hydroxypyrene and 2-naphthol concentrations in male Koreans. *Int Arch Occup Environ Health* 2001;74:59-62
- Li CT, Zhuang HK, Hsieh LT, Lee WJ, Tsao MC. PAH emission from the incineration of three plastic wastes. *Environ International* 2001; 27: 61-67
- NIOSH. Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC: Method 5515, Issue 2, NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4th ed. DHHS (NIOSH) Publication 1994:94-113
- Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Garban B. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmos Environ* 2002;36:2891-2900
- Perico A, Gottardi M, Boddi V, Bavazzano P, Lanciotti E. Assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in police in Florence, Italy, through personal air sampling and biological monitoring of the urinary metabolite 1-hydroxypyrene. *Archives of Environmental Health* 2001; 56(6): 506-512
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT. Measurement of emission from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ Sci Technol* 2002; 36:1169-1180
- Sherson D, Sigsgaard T, Overgaard E, Loft S, Poulsen HE, Jongeneelen FJ. Interaction of smoking, uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons, and cytochrome P450IA2 activity among foundry workers. *Br J Ind Med* 1992; 49(3):197-202
- Van Rooij JGM, Bodelier-Bade MM, Jongeneelen FJ. Estimation of individual dermal and respiratory uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in coke oven workers. *British J of Industrial Medicine* 1993;50(7):623-632
- Van Rooij JGM, Veeger MMS, Bodelier-Bade MM, Scheepers PTJ. Smoking and dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources of interindividual variability in the baseline excretion of 1-OHP in urine. *Int Arch Occup Environ Health* 1994; 66:55-65
- Van Schooten FJ, Jongeneelen FJ, Hillerbrand MJ, van Leeuwen FE, de Looft AJ, Dijkmans AP, van Rooij JG, den Engelse L, Kriek E. Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in white blood cell DNA and 1-hydroxypyrene in the urine from aluminium workers: Relation with job category and synergistic effect of smoking. *Cancer Epidemiol Biomarkers Pre* 1995
- Waldman JM, Lioy PJ, Greenberg A, Butler JP. Analysis of human exposure to benzo(a)pyrene via inhalation and food ingestion in the Total Human Environmental Exposure Study (THEES). *J Expo Anal Env Epid* 1991;1(2):193-225
- Yang HH, Lee WJ, Chen SJ, Lai SO. PAHs emission from various industrial stacks, *J Hazard Mater* 1998;60:159-174
- Zander M. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Marcel Dekker, New York, 1983, p1-25
- Zhao ZH, Quan WY, Tian DH. The relationship between polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air and 1-hydroxypyrene in human urine. *J Environ Sci Health*. 1992;27(7): 1949-1966.
- Zhu L, Wang J. Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China. *Chemosphere* 2003; 50: 611-618