

다양한 통계기법을 이용한 대전 1, 2 공단지역의 미량금속원소의 특성 연구

A Study on the Characteristics of Airborne Trace Metal Elements using Diverse Statistical Approaches in the Daejeon 1st and 2nd Industrial Complex Area

이 진 흥*·장 미 숙·임 종 명

충남대학교 환경공학과 대기오염연구실

(2002년 1월 10일 접수, 2002년 3월 12일 채택)

Jin-Hong Lee*, Mi-Suk Jang and Joung-Myung Lim

Air Pollution Lab., Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

(Received 10 January 2002; accepted 12 March 2002)

Abstract

A precision analysis was conducted for the quantification of trace metal levels in airborne particulates using ICP-MS. According to our study the quantitative analysis using Whatman grade 41 filters produces more precise and representative values of metal concentrations than that using EPM 2000 filters. The mean concentration of PM 10 analyzed during 1998 ~ 2000 was $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentrations of human carcinogens such as As and Cr were 8.65 and $25.87 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectively, while those of probable human carcinogens such as Cd and Pb were 3.13 and $219.46 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectively.

Time-weighted mean concentration, calculated using surface wind speed and direction, indicated that there were differences between metals of crustal origin and metals of anthropogenic origin. The sectorial concentrations of anthropogenic metals and PM 10 were higher for north-west sector with calm or low wind speed conditions than for any other sector with high wind speed conditions. On the contrary, the sectorial concentrations of crustal metals were high with high wind speed. In addition, the sectorial concentrations of crustal metals were more affected by south-west wind directions, which were compared with those of anthropogenic metals. The enrichment factor (EF) values of many anthropogenic metals were higher than 50, while those of crustal metals were lower than 3, respectively. The concentrations of Cr and Ni in Daejeon industrial complex area were 11 times higher than those in the background site of Kuopio in Finland, while that of Pb in the complex area was 22 times higher, respectively.

Key words : trace metals, industrial complex, precision, time-weighted mean concentration, pollution rose, enrichment factor

* Corresponding author

Tel : +82-(0)42-823-7546, E-mail : jinlee@cnu.ac.kr

1. 서 론

지금까지 대기 분진 시료의 미량금속 분석에는 FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry), GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), ICP-MS/AES (Inductively Coupled Plasma -Mass/Atomic Emission Spectrometry) 등 주로 파괴 분석법이 많이 이용되었다. 이 중 ICP-MS는 다른 분석 방법에 비해 검출한계가 낮고, 따라서 저농도 분석에 적합하며, 동시에 여러 가지 원소를 분석할 수 있기 때문에, 파괴분석법 중 가장 유용한 방법으로 평가 받고 있다(ORD, 1999). 그러나, 복잡하고 번거로운 화학적 처리과정을 통해 미량 금속을 추출해내는 전처리 과정을 수반함으로써 휘발성 성분의 손실이라는 문제를 안고 있기 때문에 최근에는 신속하고, 밀폐용기의 이용으로 시료 손실의 우려가 거의 없는 microwave digestion 전처리 방법에 대한 관심이 증대되고 있다(ORD, 1999; USEPA, 1998a). Microwave digestion 전처리 방법은 기존의 hot plate 방법에 비해 시료의 오염이 적고, 휘발성성분의 손실이 최소일 뿐 아니라 짧은 시간에 여러 개의 시료를 동시에 추출해 낼 수 있어 파괴분석법의 전처리로 지금까지 알려진 방법 중 가장 효과적인 방법이다(ORD, 1999; USEPA, 1998a). 실제로 최근의 연구들을 살펴 보면, microwave digestion 방법은 공인된 hot plate 방법에 비해 시간이 절약될 뿐만 아니라 회수율, 특히 휘발성 물질에 대한 회수율이 높은 것으로(이병규 등, 2001; Link and Kingston, 2000) 평가 받고 있다. 한편, 분석된 농도 자료의 정도 관리는 필수적인데, 이를 통하여 정확한 평가 및 적절한 개선 대책이 수립될 수 있기 때문이다. 정도 관리는 반복 분석시 자료의 변동 크기를 나타내는 정밀도(precision)와 분석치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 정확도(accuracy)로 나누어지며 정밀도는 변동계수(coefficient of variation)로, 정확도는 회수율(% recovery) 및 bias로 표현된다(NIOSH, 1995; Taylor, 1987).

이러한 추세에 따라, 본 연구는 대전 1, 2 공단 지역의 PM 10 중 미량금속의 오염원 평가 및 인체 위해도 평가를 위한 자료 구축에 목적을 두고 1998년부터 2000년까지 3년 동안, microwave digestion 전

처리 방법과 ICP-MS 분석방법을 이용하여 대기 분진 중 미량 금속을 분석하였다. 또한, 여기에 대한 분석 농도의 정밀도와 특이치 영향을 평가하여 측정값의 정밀도와 신뢰성을 확보하고자 하였다. 이 연구를 통한 장기간의 자료 구축과 신뢰성 있는 측정값은 차후 오염원 및 인체 위해도 평가 연구에서 유용하게 사용될 것이다.

한편, 기상상태는 확산, 유동, 혼합고, 세정(wash-out) 등과 관련되어 실제로 그 지역의 오염농도에 직접적인 영향을 미치게 되는데 특히, 풍속과 풍향은 지역의 오염원 추정에 중요한 변수가 된다. 따라서, 본 연구에서는 풍속에 따른 오염물질 농도 및 풍향을 고려한 pollution rose(Eleftheriadis *et al.*, 1998; Harrison and Williams, 1982)를 통해 기상조건과 오염물질 농도의 관련성을 분석했으며, 상관분석 및 enrichment factor 분석을 통해 대상 지역의 오염원을 개괄적으로 추정하였다.

2. 연 구 방 법

2. 1 시료채취방법

본 연구의 대상지역은 대전광역시 대덕구에 위치한 대전 1, 2 공단지역으로 소규모의 금속, 기계, 고무/플라스틱, 화학제품 관련 업체를 비롯하여, 대규모의 비누, 화장품 생산 업체 등 100여개 이상의 생산업체가 밀집되어 있는 지역으로 대전지역의 대기

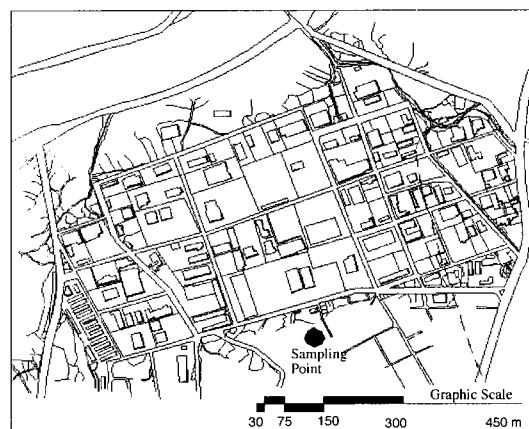


Fig. 1. Study area and sampling site.

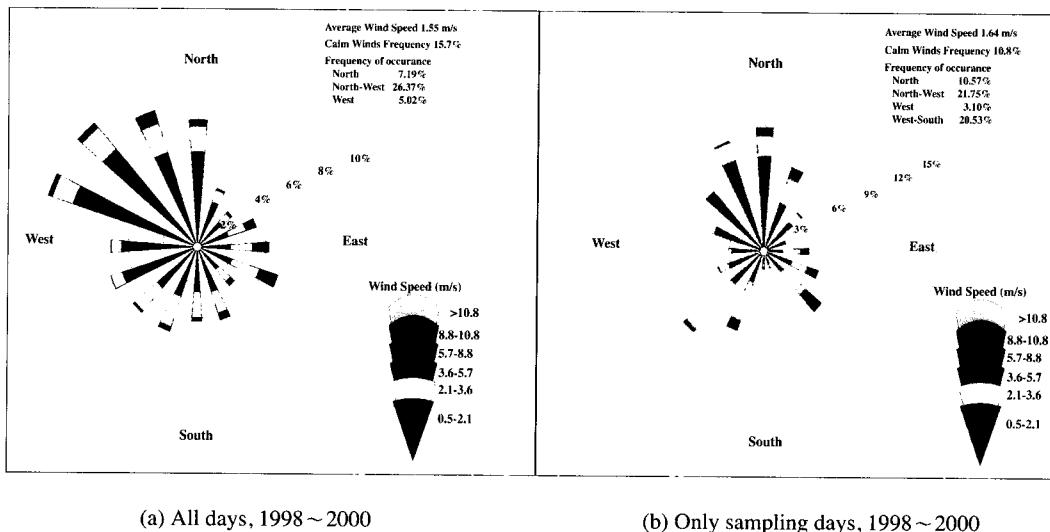


Fig. 2. Wind speed and direction in Daejeon.

중 독성금속의 농도가 높을 것으로 예상되는 지역 중 한 곳이다(대전 1, 2 공단 관리 사무소, 1999).

시료는 그림 1과 같이, 공단지역의 남쪽 하단에 위치한 대화동사무소 건물 옥상(지상 약 6.5 m)에 설치한 high-volume air sampler (Graseby Andersen SAUV-10H Model)를 0.85 m³/min으로 운전하여 시료 당 공기량이 약 1,200 m³가 유지되도록 하여 채취하였다. 1998~2000년의 기상자료(대전기상청 기후자료, 1998~2000) 분석 결과, 그림 2에서 보듯이 연구대상지역의 주풍향이 북서풍 계열로 나타났으며, 따라서 공단의 남쪽 하단에 위치한 시료 채취 지점인 대화동사무소는 적절한 채취 지점임을 알 수 있다. 그러나, 시료 채취일 만을 고려하면 북서풍과 남서풍의 빈도가 20% 정도로 비슷하게 나타나고 있는데, 그럼에도 불구하고 채취 지점의 풍상에 해당하는 북풍과 북서풍 및 북동풍의 빈도가 남서풍과 남동풍의 빈도 보다는 많다. 또한, 채취 지점 남쪽에는 단지 주거 단지만이 접해 있기 때문에 선정된 채취 지점은 공단 지역의 오염도를 평가하는 대표지점으로 적절한 것으로 판단된다.

여지는 대량공기채취기에 의한 PM 10 채취에 적당한 QM-A (Quartz), EPM 2000 (Glass), Whatman grade 41 (Cellulose) 여지 (ORD, 1999; Schroeder *et al.*, 1987)를 사용하였고 1998년부터 2000년까지 매

주 주중에 각 여지 당 24시간씩 총 129개의 시료를 채취하였으며 채취된 여지는 실험실에서 건조시켜 평량하고 무게를 쟁 후, 시료 분석 전까지 데시케이터에 보관하였다.

2. 2 분석방법

미량금속은 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)를 이용하여 분석되었다. ICP-MS 분석을 위한 전처리는 고순도의 질산(HNO₃)과 과염소산(HClO₄)을 4 : 1로 혼합한 산에 의한 microwave digestion (MLS-MEGA model)방법을 이용하였다 (Milestone, 1994). USEPA (1998a)는 중금속 연구에 혼합산으로 질산-염산을 권장하고 있지만, 자체 오염원 평가 결과 soil/crust 관련 오염원이 크게 작용하는 것으로 나타나 Milestone (1994)에서 오염된 토양재에 대하여 추천하는 질산-과염소산을 혼합산으로 사용하였다. 전처리조건은 시료필터를 테플론 용기에 넣고 혼합산 5 ml를 가하여 12분간 출력력을 단계적으로 올려 650 W에서 6분간 유지한 후, 다시 떨어뜨리면서 마이크로웨이브로 분해시켰다.

분석 기기는 충남대학교 공동 실습관이 보유한 ICP-MS (Perkins Elmer ELAN-6000)와 기초과학지원연구소가 보유한 ICP-MS (FISONS PQ3 STE),

ICP-AES (SHIMADZU ICPS 1000-III)를 이용하였으며, 독성금속 약 14종을 포함하여 22종을 분석하였다. ICP-MS 분석을 위한 분진 시료는 시료의 균질도 및 대표성을 높이기 위해 여지의 1/2 중 가운데 부분에서 절단하였으며, 절단시 금속 오염을 최소화하기 위해 아크릴 가위를 사용하였다. 모든 작업은 시료의 오염을 억제하기 위해 clean hood에서 진행되었고, 실험에 사용되는 모든 재료는 염산 및 질산에 담근 후 초순수로 여러 번 헹구어 건조 시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 분석 농도의 정도 관리 (QA/QC)

3. 1. 1 ICP-MS에 대한 여지와 분석 원소의 정밀도 평가
ICP-MS에 대한 정확도는 기초과학지원연구소 및 충남대학교 공동실습관의 자체의 회수율 시험을 통해 정확도가 확보된 상태로, 분석원소에 대한 검량선이 0.9999 이상으로 양호한 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 10 ppt 이하였다. ICP-MS에 대한 여지와 분석 원소의 정밀도는 변동계수(Coefficient of Variation, CV)의 백분율 값인 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)개념(이병규 등, 2001; NIOSH, 1995; Taylor, 1987)을 이용하여 평가된다. 각 시료에 대한 원소별 RSD와 여지에 대한 각 원소의 overall RSD (RSD-pooled)는 다음의 식으로 산출되며 값이 작을수록 측정값의 정밀도는 높다.

$$RSD = \frac{\text{Arithmetic Standard Deviation}}{\text{Arithmetic Mean Concentration}} \quad (1)$$

$$RSD - \text{pooled} = \sqrt{\frac{(DF_1 \times RSD_1) + \dots + (DF_n \times RSD_n)}{DF_1 + \dots + DF_n}} \quad (2)$$

where DF is degree of freedom

여기서, 산술평균과 산술표준편차는 시료용액을 ICP-MS에 3회 반복 주입한 후 얻어진 농도에 대한 통계량이다.

RSD 값의 평가에 있어 기존의 연구를 살펴보면, 정도 관리의 목표를 보통 10~15% (OAQPS, 2000; RTI, 1999; USEPA, 1998b)로 하고 있으며, 5% (USEPA, 2001)를 목표로 하는 경우도 있다. 또한,

적용 분야에 따라 최대 30% (USEPA, 1999) 까지도 허용하고 있다. 본 논문에서는 연구결과가 인체 위해도 및 오염원 평가에 이용되는 점을 감안하여 RSD-pooled 값의 목표를 5% 이내로 하였다. RSD에 의한 평가는 동일한 기기에 대해 서로 다른 여지의 측정 자료가 있는 충남대학교 공동실습관에서 측정한 자료를 이용하였다. EPM 2000 여지와 Whatman 41 여지에 대한 평가 결과는 표 1과 같다.

표 1을 살펴 보면, EPM 2000 여지를 이용하여 PM 10을 채취하고 ICP-MS로 분석한 자료에 대한 RSD 분석 결과 Be과 Se은 전체 시료의 각각 97% 와 90%에 해당하는 자료의 RSD 값이 5%를 초과하는 것으로 나타나 정밀도가 상당히 낮았다. Cd, Sb, V은 10~15%에 해당하는 자료가 5%를 초과하는 RSD 값을 보여 다소 낮은 정밀도를 보여주었다. 그러나 As, Co, Cu, Ti, Zn는 단지 3~6%만이 5%를 초과하는 RSD 값을 나타내어 분석농도에 대한 정밀도가 상당히 높았다. 또한, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb는 RSD 값이 모두 5% 이하로 정밀도가 아주 높았다. 한편, Be의 RSD-pooled 값은 53%, Se은 25%로 상당히 높았지만 나머지 원소들은 모두 5% 이하의 RSD-pooled 값을 보여 분석농도의 정밀도가 확보되었다. EPM 2000 여지로 채취된 PM 10 분진 중 준금속인 Si, 알칼리 금속인 Na과 K, 알칼리 토금속인 Ca 및 경금속인 Mg과 Al은 여지내 바탕농도가 상당히 높기 때문에 분석하지 않는다는 점도 참고할 필요가 있다.

한편, Whatman 41 여지를 이용한 경우에는 Be은 77%, Se은 36%에 해당하는 자료가 RSD 값이 5%를 초과하는 것으로 나타나 정밀도가 낮았지만, EPM 2000 여지에 비해 Se은 정밀도가 상당히 향상된 것을 알 수 있다. 그리고 Sb는 11%, Cd과 Ti은 9%, Co는 7%, Cr과 V은 6%로 모두 11% 이하의 자료가 5%를 초과하는 RSD 값을 나타내고, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn는 RSD 값이 모두 5% 이하로 나타나 EPM 2000 여지에 비해 향상된 정밀도를 보여주었다. 그러나 Be의 RSD-pooled 값은 125.8%로 상당히 높은데, 이는 바탕값의 높은 RSD에 기인한 것이다. 바탕값 자료를 제외하면 RSD-pooled 값은 27.7%로 EPM 2000 여지의 정밀도 보다 두 배 정도 향상되지만, 여전히 목표인 5%를 크게 넘어서고 있다. 반면, Se은 RSD-pooled 값이 7.1%로 5%를 약

간 초과하였으나 EPM 2000 여지의 정밀도 보다는 3배 이상 향상된 것으로 조사되었다. 나머지 원소들은 모두 목표인 5% 이하로 높은 정밀도를 보였다. 한편, 준금속인 Si와 알칼리금속인 K의 RSD 값은 각각 11%와 4%의 자료가 5%를 초과하였지만, 대체적으로 RSD 값이 낮아 RSD-pooled 값은 모두 5% 이하로 Whatman 41 여지는 알칼리금속과 알칼리토금속 및 경금속류에 대해서도 높은 분석 정밀도를 보여 주는 것을 알 수 있다.

결과적으로, Be의 경우는 EPM 2000과 Whatman 41 여지 모두에서 ICP-MS 분석시 70% 이상의 분석 농도에 대한 정밀도가 낮았으며, Se은 Whatman 41 여지에서 다소 정밀도가 향상되는 것으로 나타났지만 여전히 30% 이상의 자료가 낮은 정밀도를 보여 ICP-MS 분석에 의한 Be과 Se의 정밀도는 상당히 떨어지는 것으로 조사되었다. 그리고 비록 Cr과 Ti이 EPM 2000 여지에서 다소 낮은 RSD-pooled 값을 보인다고 하더라도, 대부분의 금속성분에 대해 Whatman 41 여지에서 다소 더 정밀한 분

석치를 보여 주기 때문에 ICP-MS를 이용한 대기 분진시료 분석시에는 Whatman 41 여지의 사용으로 더 정밀한 농도 자료를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 더우기 전술한 바와 같이, Whatman 41 여지를 사용하여 ICP-MS로 분석하는 경우에는 5% 이하의 RSD-pooled 값을 갖는 정밀도로 알칼리금속과 알칼리토금속 및 경금속류도 함께 분석할 수 있음을 알 수 있다.

3. 2 선별과정을 통한 분석 농도의 대표성 평가

분석된 농도 자료를 대상으로 분석 결과의 신뢰성을 높이기 위해 net-to-blank 및 3SD (standard deviation)에 의한 두 단계의 농도 자료 선별작업을 시도하였다 (Kim et al., 2002). 선별과정을 살펴보면, 1차적으로 측정시료의 농도가 아주 낮을 경우 바탕 농도에 기인한 오차를 최소화하기 위해 net-to-blank가 2 보다 작은 시료는 제거하였다. 1차 선별 후 남은 자료를 대상으로 소수의 극단적인 자료들이 전체 결과를 왜곡하는 것을 방지하기 위해, 평균

Table 1. Precision test of filter papers and elements for ICP-MS by RSD.

Element	EPM 2000 ¹⁾			Whatman 41		
	No. of samples	No. of RSD > 5%	RSD-pooled (%)	No. of samples	No. of RSD > 5%	RSD-pooled (%)
As	35	1	2.27	54	0	1.30
Be	35	34	53.40	53 ²⁾	41	125.80 ³⁾
Cd	35	5	3.56	54	5	2.33
Co	35	2	2.09	54	4	1.27
Cr	35	0	1.65	54	3	1.89
Cu	35	1	1.62	53 ²⁾	0	0.90
Fe	35	0	1.69	54	0	0.96
Mn	35	0	1.58	54	0	1.10
Ni	35	0	1.72	54	0	0.94
Pb	35	0	1.23	54	0	0.84
Sb	35	5	2.13	54	6	1.02
Se	30 ²⁾	27	25.35	42 ²⁾	15	7.08
Ti	35	1	1.87	54	5	2.99
V	35	4	2.78	54	3	1.89
Zn	35	1	1.86	54	0	0.85
Al				54	0	1.17
Ba				54	0	0.68
Ca				54	0	1.15
K				54	2	1.15
Mg				54	0	2.99
Na				54	0	1.89
Si				54	6	0.85

¹⁾ Metals of crustal origin were not analyzed for EPM 2000 filters

²⁾ Number of data after removing ND

³⁾ Result from the high RSD of filter blank; RSD-pooled without filter blank was 27.7%

으로부터 표준편차의 3배 이상을 벗어나 있는 자료를 outlier로 간주하고 2차적으로 제거하였다. $\pm 3SD$ 에 의해 선별된 자료는 정규분포를 가정할 경우 전체 자료의 99.7%를 포함한다. Outlier를 선별하는 방법은 Rule of the huge error, Dioxin test, Grubbs test 등 (Taylor, 1987)이 있는데, 이 중 가장 간단한 방법은 Rule of the huge error 방법으로 outlier로 의심되는 자료를 제외한 산술평균 (mean)과 산술표준편차 (SD)을 계산하고, 이들의 mean+4SD 값을 의심되는 자료의 농도와 비교하는 방법이다. 이는 정규분포일 경우 4SD 이하의 자료는 전체 100%의 자료를 포함한다는 점에 착안한 방법이다. 그러나 이 방법은 어느 정도의 농도를 outlier로 할지에 대한 정확한 정보가 없다면, 여러 번의 번거로운 과정을 반복해야만 outlier를 선별할 수 있다는 문제가 있다. 본 연구에서는 Kim *et al.* (2002)과 Taylor (1987) 방법을 비교한 결과, 거의 동일한 결

과를 얻었고, As, Co, Sb 이외의 성분들은 전자의 방법에 의해 선별된 자료가 후자에 의해 선별된 자료를 포함하는 것으로 나타나, 전자의 방법에 의해 outlier를 선별하여 제거하였다. 선별 결과는 표 2와 같다. 두 단계의 선별과정 중 net-to-blank에 의한 1단계 선별과정에서 많은 자료가 유실되었는데, As, Be, Cr, Ti, V, Zn는 40개 이상이 제거되어 30% 이상의 유실율을 보였고 특히, As, Cr, Zn의 유실율이 큰 것을 볼 수 있다. 또한 Na은 63개의 자료가 1단계 선별과정에서 제거되어 70% 이상의 유실율을 보였으며, 따라서 최종 20개의 자료로는 3년간의 농도에 대한 대표성을 얻을 수 없다. 휘발성 성분인 Se은 실험과정 중 자료 유실이 가장 많은 성분으로 23%의 자료가 실험과정 중에 유실되었다. 실험과정과 선별과정을 통해 가장 많은 자료가 유실된 성분은 Na으로 76.2%가 유실되었고, Si 52.4%, As 60.5%, Zn 50.4%, Cr 48.8%, V 45.7%, Be 42.6%, Ti 39.5%,

Table 2. Data loss of each element by both experimental process and two-step screening.

Element	Initial	Experimental ND ¹⁾	Number of samples		Final	Data loss (%)		
			Screening ²⁾					
			Step 1	Step 2				
PM 10	129							
As	129	9	67	2	51	60.47		
Be	129	9	45	1	74	42.64		
Cd	129	1	9	0	119	7.75		
Co	129	1	17	1	110	14.73		
Cr	129	5	56	2	66	48.84		
Cu	129	3	12	2	112	13.18		
Fe	129	1	13	1	114	11.63		
Mn	129	0	3	4	122	5.43		
Ni	129	1	29	0	99	23.26		
Pb	129	3	7	1	118	8.53		
Sb	129	5	14	2	108	16.28		
Se	129	30	12	2	85	34.11		
Ti	129	9	40	2	78	39.53		
V	129	11	48	0	70	45.74		
Zn	129	15	49	1	64	50.39		
Al	84	0	1	1	82	2.38		
Ba	84	0	8	2	74	11.90		
Ca	84	0	14	1	69	17.86		
K	84	0	1	1	82	2.38		
Mg	84	0	0	1	83	1.19		
Na	84 ³⁾	1	63	0	20	76.19		
Si	84	0	6	1	40	52.38		

¹⁾ ND : not detected²⁾ Step 1 : screened on the basis of net-to-blank ratio of 2; Step 2 : screened on the basis of $\pm 3 SD$ from the mean³⁾ Not analyzed in 1999

Se 34.1% 순으로 높은 자료 유실율을 보였다. 따라서, 이러한 원소들은 다른 원소들에 비해 통계적 특성의 대표성이 떨어지리라 사료되고, 대표성이 확보된 원소들에서 나타나는 공통적인 성질이 나타나지 않을지도 모른다라는 가설이 제기될 수 있다.

3.3 공단지역의 PM 10 및 미량금속의 특성

3.3.1 연도별 추이 및 계절적 변화

PM 10과 미량금속의 연도별 추이 및 계절적 변화를 파악하기 위해 ICP-MS를 사용하여 3년 동안 분석한 농도 자료를 대상으로 전술한 두 가지 선별 과정을 거쳐 최종 평가된 농도자료를 이용하였다. 그림 3은 대전 1, 2 공단지역의 3년간 PM 10과 독성금속의 농도 추이를 보여준다. 월평균 추이(곡선)를 살펴 보면, PM 10의 농도는 여름철의 강우와 겨울철의 난방 및 1월에서 4월 사이의 황사 등의 영향을 받아 여름에는 낮고 겨울에는 높은 전형적인 하저동고 형을 보여주고 있다. 선형회귀직선을 살펴 보면 PM 10의 농도는 지속적으로 조금씩 감소하는 추세를 보였지만, 단기 대기환경기준인 24시간 평균치, $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (대전시의 대기환경기준은 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하는 경우도 여전히 나타나고 있어 더욱더 엄격한 관리가 요청된다. 국내 및 대전시의 단기 대기환경기준을 초과한 경우는(측정된 총 129개의 PM 10 시료 중) 각각 3%와 24%였다. PM 10의 3년 간의 평균 농도는 $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.

알칼리금속과 알칼리토금속 및 경금속류의 경우 1999년에는 측정되지 않았기 때문에 그림 3에는 포함되지 않았지만, PM 10과 거의 유사한 추이를 보였다. 독성금속에 대한 월평균 농도(곡선)를 살펴 보면, PM 10과 마찬가지로 하저동고 형을 보이고 있지만, 주로 인위적 기원으로 알려진 이러한 독성 금속들은 그 추이가 PM 10에 비해 상당히 약하다. 선형회귀선을 보면, As, Co, Ni, Zn의 농도는 감소하는 경향을 보이고 있는 반면 Cr, Cu, Sb, V은 증가 추이를 보였다. 그러나, Be, Cd, Mn, Pb, Se은 변화가 미세하였고 전반적으로 비슷한 추이를 보여 주었다.

한편, 독성금속 중 Pb만이 대기환경기준물질로 정해져 있는데, 그림 3의 Pb 도표에 점선으로 표시한 부분이 국내의 연평균 규제치인 $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이다.

그림에서 보듯이 3년간 Pb의 연도별 평균은 각각 $202 \text{ ng}/\text{m}^3$, $181 \text{ ng}/\text{m}^3$, $261 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 모두 기준치를 만족하지만, 24시간 평균치의 6% 정도가 연평균 기준치를 초과하고 있는 것으로 조사되었다.

그리고 인체 발암물질(human carcinogen)로 알려진 As과 Cr의 농도는 각각 $8.65 \pm 4.38 \text{ ng}/\text{m}^3$ 와 $25.87 \pm 16.87 \text{ ng}/\text{m}^3$ 였고, 인체에 유력한 발암물질(probable human carcinogen)인 Cd와 Pb의 농도는 각각 $3.13 \pm 2.16 \text{ ng}/\text{m}^3$ 과 $219.46 \pm 142.20 \text{ ng}/\text{m}^3$ 였다. 발암 및 비발암 금속의 대기환경기준은 아직 마련되지 않았으므로 기준치와의 직접적인 비교는 불가능하다. 따라서 IRIS(Integrated Risk Information System)의 unit risk(IRIS, 2001)를 이용하여 대략적으로 근사해 보았는데, 허용 위해도를 10^{-5} (USEPA, 1990)으로 할 경우 As, Cd, Cr의 허용 농도는 각각 $2.33 \text{ ng}/\text{m}^3$, $5.56 \text{ ng}/\text{m}^3$, $8.33 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 산출되었다. 근사된 허용 농도는 그림 3에 점선으로 표시하였다. 3년간 측정된 농도 자료를 이러한 허용 농도와 비교하면, 인체 발암 물질인 As과 Cr은 허용 농도보다 각각 3.7배와 3.1배로 높게 나타나 대전 1, 2 공단지역의 발암물질에 대한 대책이 시급함을 알 수 있다. 그리고 As, Cd, Cr은 3년간의 24시간 평균 농도자료 중 각각 98%, 14.3%, 95.5%에 해당하는 농도자료가 근사된 허용 농도를 초과하였다.

3.3.2 풍속 및 풍향의 영향

PM 10과 미량금속의 풍속 및 풍향별 평균 농도는 식(3)을 이용하여 24시간 평균 농도를 해당 풍속(6등급) 및 풍향(16방위)의 발생 시간수에 대하여 가중 평균하여 산출하였다(Eleftheriadis *et al.*, 1998; Harrison and Williams, 1982).

$$(TWMC)_n = \frac{\sum (t_{i,n} \times c_i)}{\sum t_{i,n}} \quad (3)$$

where $(TWMC)_n$ = time-weighted mean concentration for the nth case,

$t_{i,n}$ = the number of hours during period i that wind is in speed class n or in sector n,

c_i = the 24h concentration during period i.

풍속은 Beaufort scale 0 (calm) ~ VI (strong breeze) 계급을 사용하였는데, VI(11.32 m/s 이상) 계급은 단지 전체 시료체취시간의 0.2%만을 차지하는 것으로

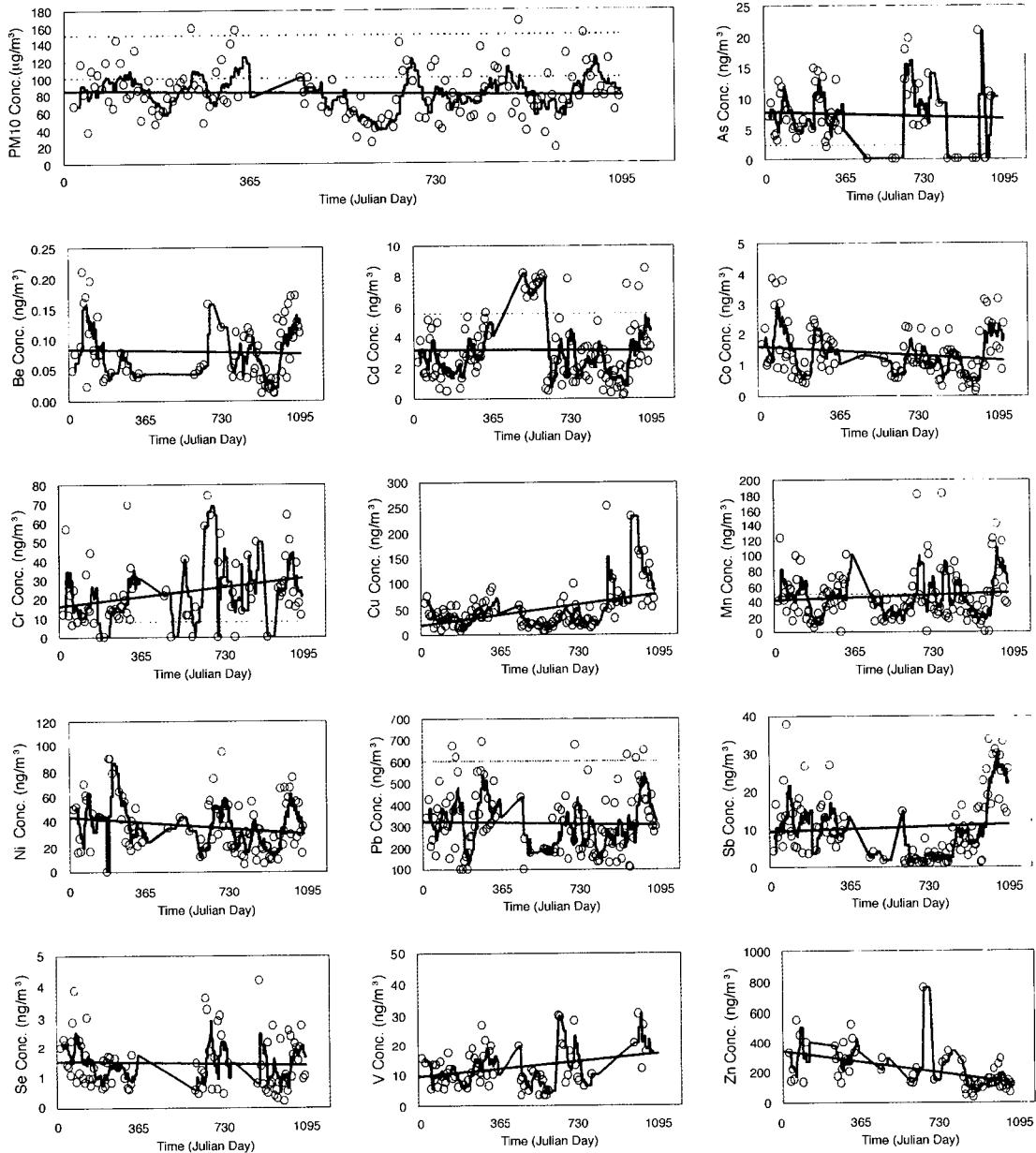
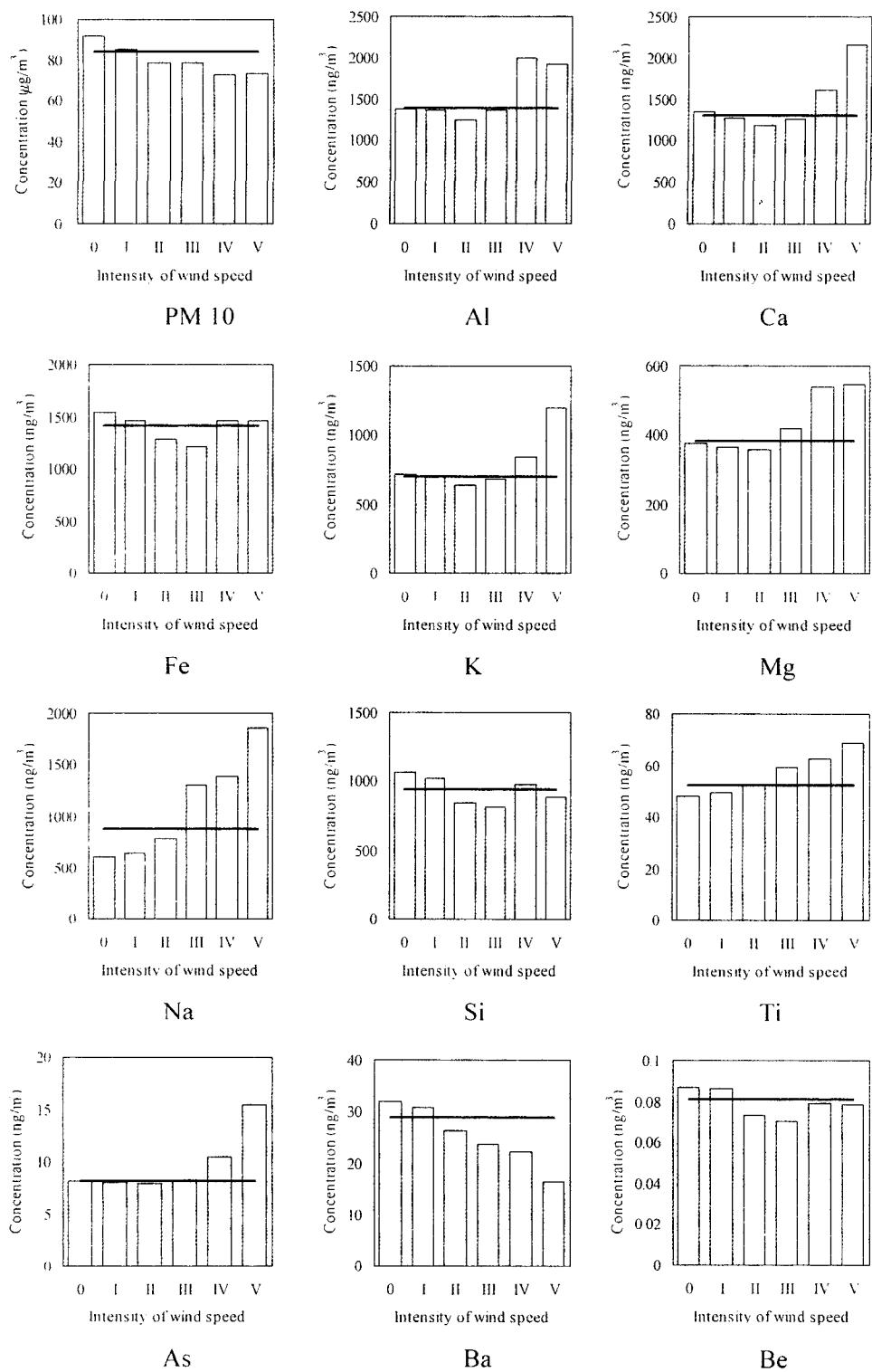


Fig. 3. Variation of PM 10 and metal concentrations analyzed by ICP-MS during sampling period, 1998~2000.

로 나타나 V 계급에 포함하여 평가하였다. 그림 4는 풍속을 6등급으로 구분하고 각 풍속의 발생시간수를 기준 평균한 풍속별 농도이다. 농도 자료는 두 단계의 선별과정 후 얻어진 자료를 이용하였다.

PM 10의 경우 무풍 상태 및 0.5~2 m/s 이하의

저풍속에서 평균 농도가 가장 높게 나타나 고풍속의 유동에 의한 원거리 오염원 보다는 확산에 의한 근거리 오염원의 영향이 다소 크게 작용하였음을 확인하였다. 이러한 경향은 독성금속의 추이와 비슷한데, 기존의 연구(Lee et al., 2001)를 살펴보면 산업



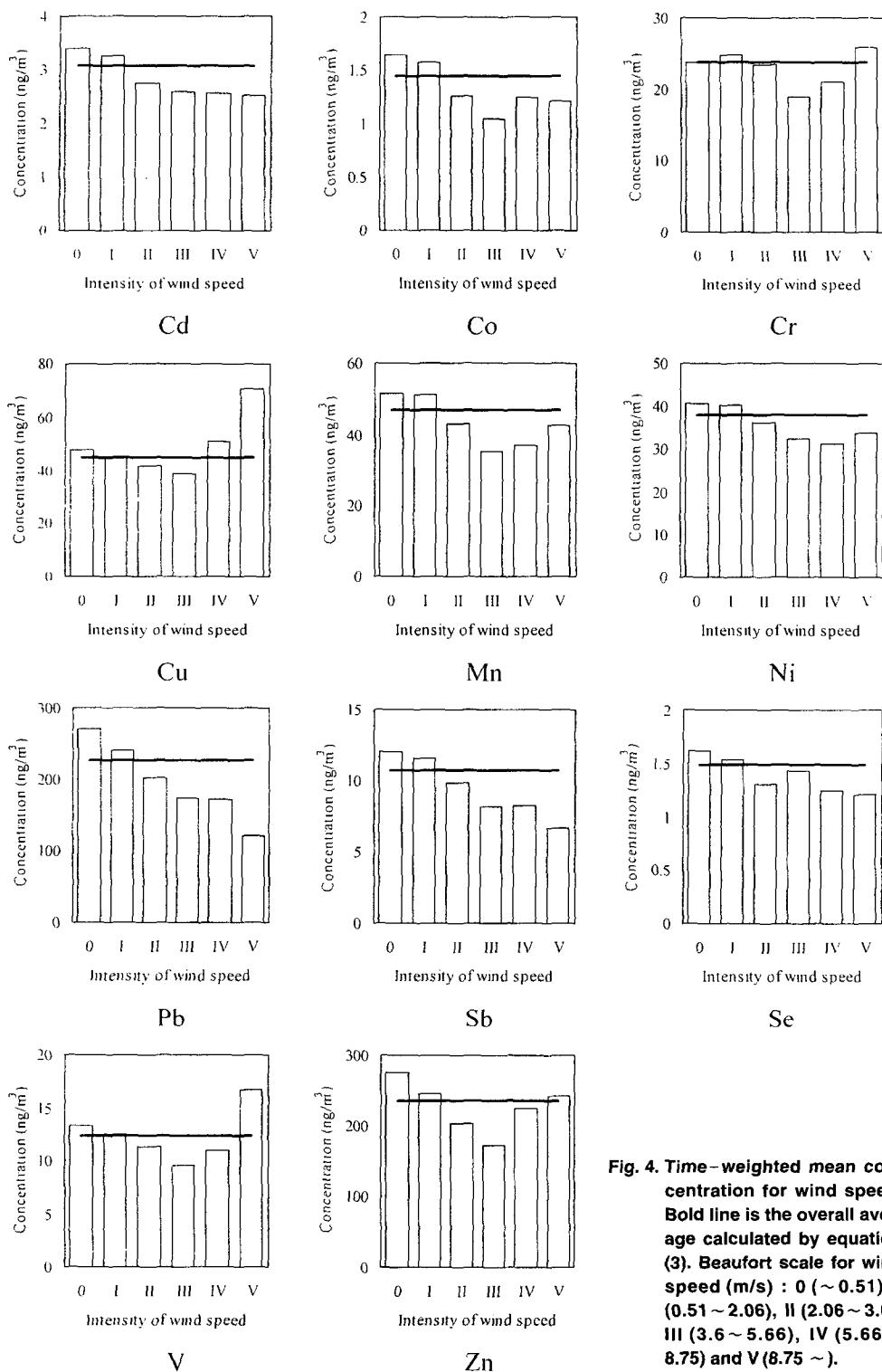
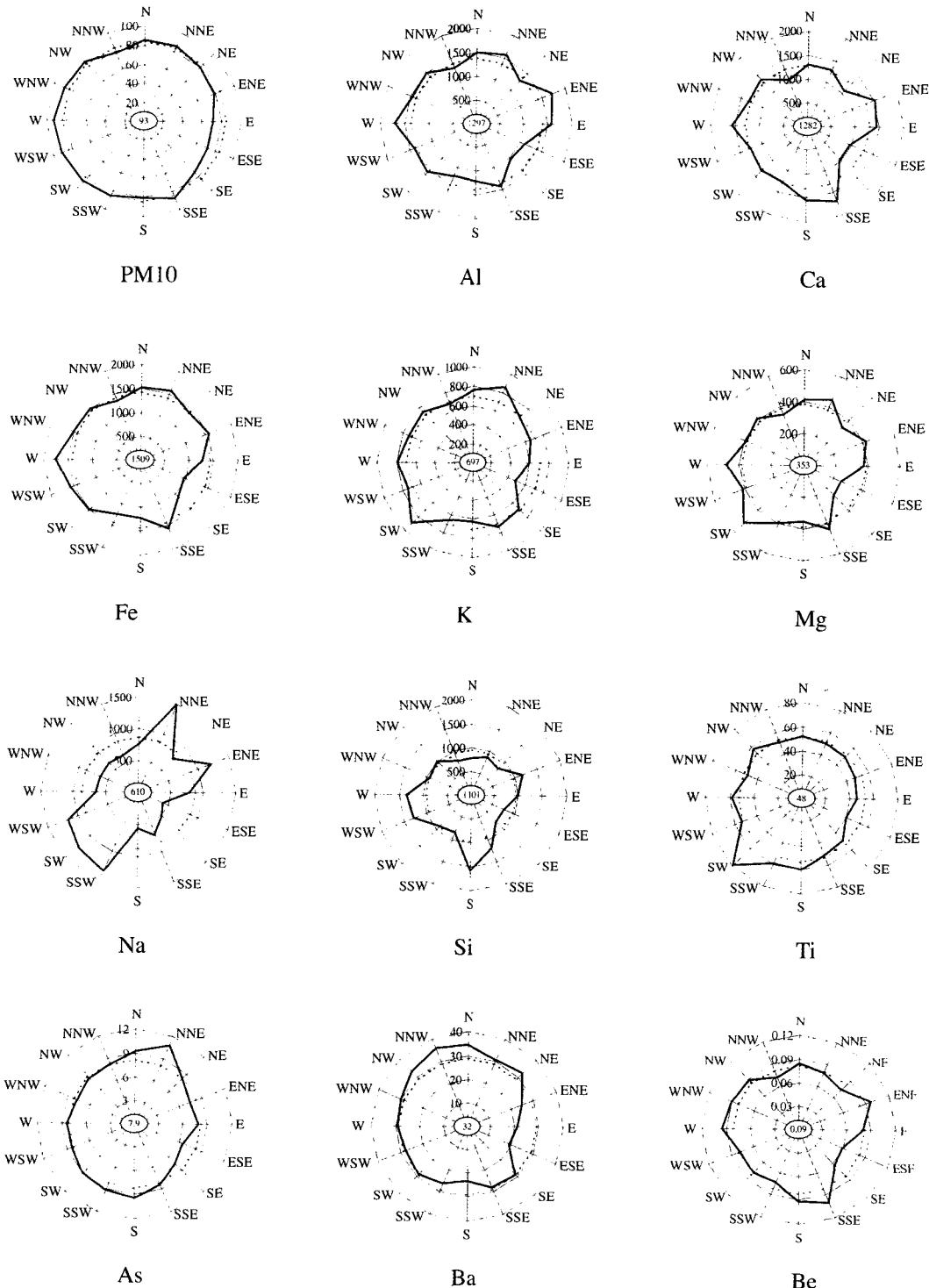


Fig. 4. Time-weighted mean concentration for wind speed. Bold line is the overall average calculated by equation (3). Beaufort scale for wind speed (m/s) : 0 (~ 0.51), I ($0.51 \sim 2.06$), II ($2.06 \sim 3.6$), III ($3.6 \sim 5.66$), IV ($5.66 \sim 8.75$) and V ($8.75 \sim$).



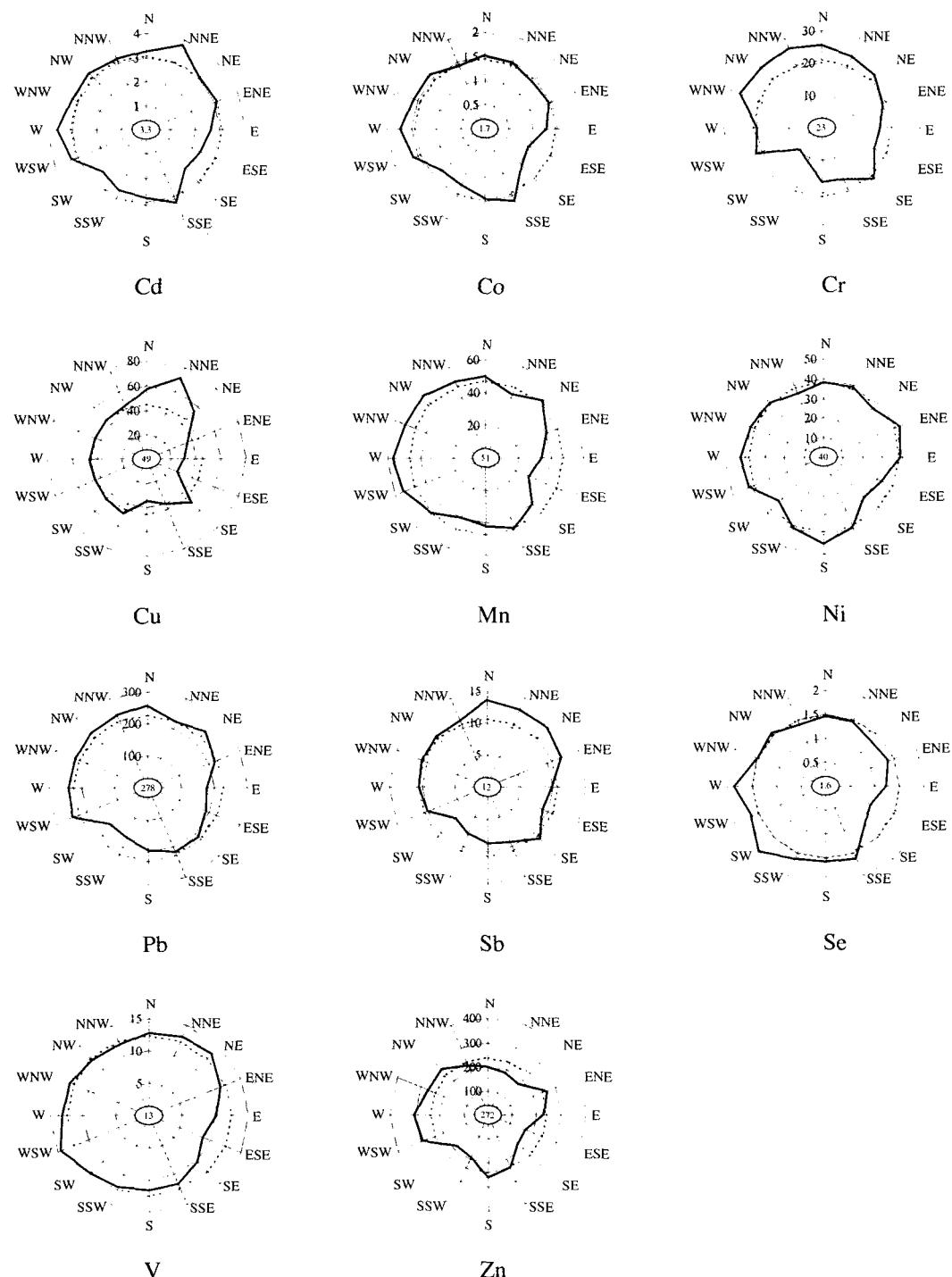


Fig. 5. Pollution roses of time-weighted mean concentration for 16 wind direction. Dot line is the overall average calculated by equation (3).

지역에서 PM 2.5/PM 10의 비는 0.73으로 도로변 0.51, 배경지역 0.58에 비해 상당히 높고, 따라서 산업지역은 PM 10 농도의 상당부분이 PM 2.5이고, 이는 주로 근거리의 인위적인 오염원에서 배출된 독성금속과 관련된다는 설명이 가능하다.

토양 및 해양기원 금속 중 실험과정과 선별과정에서 50% 이상의 자료 유실을 보인 Na과 Si를 제외하고 고찰하면, 알칼리금속인 Al과 알칼리토금속인 Ca, K, Mg, 경금속인 Ti은 고풍속에서 높은 농도를 보여 고풍속에 의해 대기중으로 재부유된 토양/도로 먼지(resuspended soil/road dust)의 영향이 큰 것으로 나타났다. 반면, 독성금속 중 Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sb 등 인위적 오염원에서 주로 배출되는 성분은 저풍속 및 무풍 상태에서 농도가 높게 나타나 공단지역의 오염을 잘 보여 주고 있다. 이러한 경향성을 보이지 않는 As, Be, Cr, Cu, V, Zn 성분 중 Cu를 제외한 모든 성분들이 실험과정 및 선별과정에서 40% 이상의 자료가 유실된 성분이라는 사실은 특기할 만하다. Cu의 경우 sampler의 motor brush에 의해 오염될 가능성이 있는 원소이기 때문에 농도의 대표성이 떨어지는 성분이다.

그림 5는 풍향을 16 방위로 구분하고 각 풍향의 발생시간수를 기준 평균한 풍향별 농도이다. 분석 결과는 풍속별 농도 분석과 유사한 결과를 보이고 있다. 40% 이상의 자료가 유실된 성분들을 제외하고 고찰해보면, 공단 오염원에 의한 영향일 것으로 추정된 Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sb 성분은 북풍, 북서풍 및 서풍 계열에서 높게 나타났다. 또한 이러한 성분들은 무풍 상태 및 저풍속 조건에서 높게 나타났는데, 이는 시료 채취지점의 북쪽 및 서쪽에 위치한 공단의 영향이 크게 작용한 것임을 알 수 있다. 한편, 고풍속에 의해 대기중으로 재부유된 토양/도로 먼지의 영향을 받는 것으로 추정된 Ca, K, Mg, Ti 성분들은 서풍 또는 북풍 계열의 영향도 받고 있지만, 남서풍 또는 남풍 계열의 영향이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 시료채취지점의 남서쪽은 밭이고 남쪽은 저층 주택 단지인 반면, 남동쪽은 15층 이상의 고층 아파트 단지들이 들어서 있어 재부유된 토양/도로 먼지의 영향이 남동쪽에 의해 상대적으로 다소 크게 작용한 것으로 판단된다.

풍향과 풍속에 따른 시간가중 평균농도를 분석한 결과, 실험과정 및 선별과정에서 자료 유실이 많아

대표성이 덜 확보된 Na, Si와 As, Cr, V, Zn는 위와 같은 성질을 나타내지 않았고, 비교적 자료 유실이 적었던 Be과 Se은 공통성을 따르지만 그 정도는 약하였다.

3.3.3 상관도 및 EF 분석에 의한 오염원 평가

표 3은 분석 대상 금속 성분간의 상관 관계를 보여준다. 표 3을 살펴 보면, PM 10과의 상관이 유의 수준 0.05 또는 0.01에서 상관을 보이지 않는 성분은 자료 유실율이 매우 높은 As과 Si 뿐으로써, 거의 모든 금속과 높은 상관을 보여 주고 있다. 주로 자연적 기원에서 나타나는 Al, Ca, Fe와 Mg은 서로의 상관이 0.8 이상($p<0.01$)으로 상당히 높은 반면, K은 Fe과 0.77($p<0.01$)로 상관이 가장 높고 자연적 기원의 금속 뿐만 아니라 Cd, Mn 등 독성금속과의 상관도 0.6 이상($p<0.01$)을 보여 인위적 오염의 가능성도 보여주고 있다. 한편, 독성금속이고 자료 유실율이 적어 대표성이 확보된 Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sb는 자연적 기원의 금속과의 상관에 의해 상호간의 상관성이 높은 것을 볼 수 있다.

금속성분의 분포 특성을 비교한 과거의 연구들을 보면 주로 부화계수(Enrichment Factor: EF)를 사용하여 오염의 정도를 비교한 것을 볼 수 있다. EF는 Taylor와 McLennan(1985)이 발표한 지표 토양권역을 대표하는 개별 원소 성분의 포괄적 농도 자료를 이용하여 Al, Fe, Si와 같이 지각을 구성하는 주요 성분과 관심 대상 물질(X)의 상대적인 농도 비를 아래의 식(4)와 같이 나타낸 값으로써, EF 값을 이용하면 오염원을 개괄적으로 판단할 수 있다.

$$EF = \frac{\{X/\text{Major crust metal}\}_{\text{sample}}}{\{X/\text{Major crust metal}\}_{\text{crust}}} \quad (4)$$

표 3에서 보면 Fe의 경우 Al, Ca, Mg 등 지표토양권역 금속 및 PM 10과의 상관이 높기는 하지만, Ba, Co, Mn와 같은 인위적 오염원에서 발생하는 성분과의 상관 역시 0.6 이상($p<0.01$)을 보이고 있으므로 기준 성분으로 선택하는 것은 부적절하다. 또한, Si는 비록 Al에 비해 농도가 높게 분석되었지만, 선별과정에서 자료 유실이 많아 농도의 대표성이 상당히 낮기 때문에 역시, 기준 성분으로 선택하는 것은 부적절하다. 따라서, 본 연구에서는 지표토양권역 금속과의 상관이 높으며 주변의 인위적 오염원

Table 3. Correlation analysis of combined data set.

* and ** denote the cases whose probabilities of no correlation are less than 0.05 and 0.01, respectively.

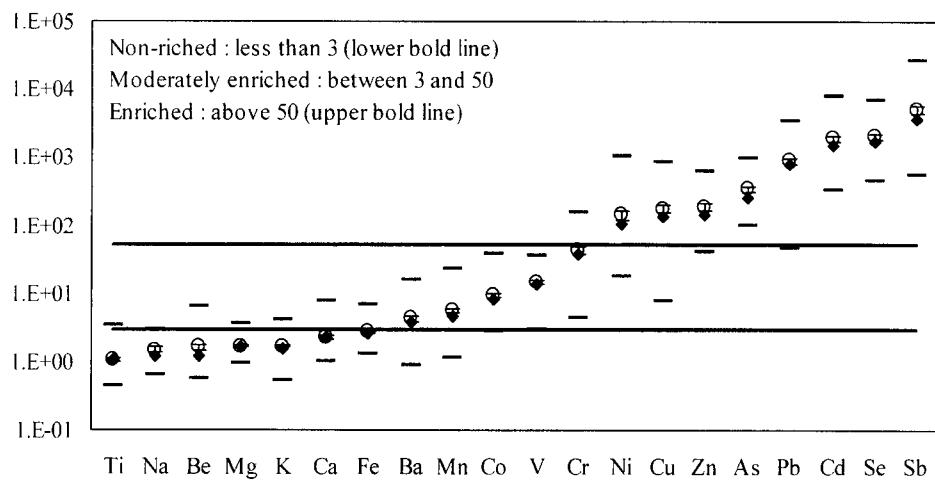


Fig. 6. Enrichment factor graph. The lower bold line is $EF = 3$, while the upper bold line is $EF = 50$, respectively. The empty circle is the arithmetic mean concentration and the black dot is the median. And the upper and lower bars are the maximum and minimum. The error bar in the empty circle is the standard error.

이 없는 AI을 기준 성분으로 하여 EF 값을 산출하였으며 결과는 그림 6과 같다.

그림 6에서 금은 실선은 표 3의 상관 계수를 서로 비교한 후, 인위적 기원 ($EF > 50$)과 자연 기원 ($EF < 3$)의 금속, 그리고 인위적 및 자연적 기원에서 동시에 나타날 수 있는 금속들을 서로 구분한 것이다. 이러한 구분은 Biegalski *et al.* (1998)의 연구에서 도 확인할 수 있다. 그림 7에서 보듯이 선별과정에서 자료의 유실이 적어 대표성이 확보된 Cd, Ni, Pb, Sb, Se 등은 EF 값이 50을 초과하고 있으므로 주로 인위적 오염원에서 발생한 것으로 판단되며, Ba, Co, Mn는 자연적 및 인위적 기원 모두에서 발생한 것으로 보인다. 자료의 대표성이 덜 확보되었지만 As, Cr, Zn는 인위적 오염원에서 발생한 것으로 판단된다.

3.3.4 공단지역의 오염도 평가

표 4는 비교적 오염이 적은 배경지역과 시골지역과의 비교표이다. 비교지역은 핀란드의 Kuopio (Jari *et al.*, 1999) 지역이며, 이 도시의 거주인구는 85,000 명으로 상당히 작은 도시이다. 대전 1, 2 공단이 위치한 대전시 대덕구의 인구는 1998년 209,369명에서 2000년 231,377명으로 꾸준히 증가하여 2001년 10월 31일 현재 231,606명 (대덕구청 인구자료,

2001)으로 조사되었으며, Kuopio 지역 보다 약 3배 정도 많은 인구수를 보이고 있다. Kuopio 지역의 PM 10 내 미량 금속의 농도는 1994년 1월에서 3월 까지 ICP-MS로 분석된 자료이다.

두 지역의 PM 10 및 미량금속 농도를 비교한 결과, PM 10의 농도는 대전 공단지역에서 3배 정도 높게 나타났다. Kuopio 지역에서 높게 조사된 성분은 지각 및 토양 성분의 하나인 Si와 Ti으로 특히, Si의 경우는 대전 공단지역에 비해 3.5배 정도 높았다 (여기서 Si는 플루오르화수소산-질산의 혼합산 및 수산화알칼리용액에서 쉽게 녹아 정량분석이 용이한 물질로 Kuopio 지역의 연구에서는 플루오르화수소산-질산의 혼합산을 이용한 반면, 본 연구에서는 질산-과염소산 혼합산 추출방법을 이용하였으므로 완전하게 분석되지 않았을 가능성이 있다). 그러나, 대부분의 미량금속의 농도는 대전 공단지역이 Kuopio 지역 보다 높게 나타났다. 금속 성분별로 농도를 살펴 보면, 자연적 기원의 금속류는 2배 이하의 높은 농도를 보인 반면, 인위적 기원의 독성금속들 예를 들어, Cr, Ni, Zn는 11배 이상의 높은 농도를 보였으며 특히, Pb는 22배 이상의 상당히 높은 농도를 보였다. 독성금속 중 인체 발암물질인 As과, 인체에 유력한 발암물질인 Cd은 Kuopio 지역에

Table 4. Comparison of metal concentrations determined during our study relative to those measured in other remote and rural sites.

	Industrial complex ¹⁾			Industrial to- Kuipio	Kuopio in Finland ²⁾			Range ³⁾	
	Average (ng/m ³)	Standard deviation	No. of samples		Average (ng/m ³)	Standard deviation	No. of samples	Remote (ng/m ³)	Rural (ng/m ³)
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	82.15	29.94	129	3.02	27.2	29.2	38		
As	8.65	4.38	51					0.007~1.9	1.0~28
Ba	31.00	20.08	74	2.58	12.0	23.0	38		
Be	0.08	0.05	74						
Cd	3.13	2.16	119					0.003~1.1	0.4~1000
Co	1.37	0.79	110					0.001~0.9	0.08~10.1
Cr	25.87	16.87	66	10.78	2.4	2.9	38	0.005~11.2	1.1~44
Cu	46.96	41.78	112	1.57	30.0	25.0	38	0.029~12	3~280
Mn	47.25	32.98	122	2.25	21.0	27.0	38	0.01~16.7	0.3~07~99
Ni	35.94	20.51	99	10.89	3.3	1.9	38	0.01~60	0.6~78
Pb	219.50	142.20	118	21.95	10.0	6.5	38	0.007~64	2~1700
Sb	10.34	8.82	108						
Se	1.46	0.87	85					0.0056~0.19	0.01~3.0
Ti	50.83	35.41	78	0.79	64.0	150.0	38	0.0008~1.19	0.6~7
V	12.49	6.82	70	2.15	5.8	5.1	38	0.001~14	2.7~9.7
Zn	212.20	134.90	64	11.79	18.0	16.0	38	0.03~460	11~403
Al	1406.9	1030.2	82	1.50	940	2000	38		
Ca	1230.7	849.0	69	1.89	650	1200	38		
Fe	1407.4	870.9	114	1.68	840	1700	38	0.62~4160	55~14530
K	714.7	387.6	82	2.86	250	430	38		
Mg	386.8	319.0	83	1.21	320	630	38		
Na	875.3	691.9	20	2.24	390	510	38		
Si	845.1	623.4	40	0.29	2900	5700	38		

¹⁾ Analyzed by ICP-MS using QM-A (1998), EPM 2000 (1999), and Whatman 41 (2000) filters²⁾ Analyzed by ICP-MS using Teflon filters (Jari *et al.*, 1998)³⁾ Trace elements associated with particulate matter in the atmosphere reported over the last 10 to 15 years for a large number of locations throughout the world (Shroeder *et al.*, 1987)

서 분석되지 않아 비교되지 않았다. 그러나, 과거 10년~15년에 걸쳐 전 세계 각지에서 수행된 대기분진에 대한 연구사례를 정리한 자료 (Schroeder *et al.*, 1987)를 살펴보면 remote site의 As과 Cd의 농도는 각각 0.007~1.9 ng/m³와 0.003~1.1 ng/m³로 조사되었고, 대전 공단지역은 이러한 지역의 최대 농도보다도 각각 4.5배와 2.8배 높게 나타났다. 따라서, 대전 1, 2 공단지역에 대한 미량금속의 농도 조사 및 오염도 평가는 지속적으로 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구는 1998년부터 2000년까지 대전 1, 2 공단 지역에서 서로 다른 여지에 의해 채취한 PM 10 내

의 미량금속의 농도를 ICP-MS로 분석하고 자료의 대표성을 평가한 후, 기상자료와 통계적기법을 이용하여 각 미량금속의 특성을 살펴 보았다. 3년 동안 채취된 PM 10의 평균 농도는 82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였는데, 국내 및 대전시의 단기 대기 환경기준인 24시간 평균치를 초과한 경우는 총 129개의 PM 10 시료 중 각각 3%와 24%였다. 미량금속의 농도는 알칼리 토금속류가 10²~10³ ng/m³로 가장 높은 농도 분포를 보였다. 인체 발암물질인 As과 Cr의 농도는 각각 8.65 ng/m³와 25.87 ng/m³였으며 인체에 유력한 발암 물질인 Be, Cd, Pb의 농도는 각각 0.08 ng/m³, 3.13 ng/m³, 219.46 ng/m³로 나타났다. 그 밖의 결론을 요약하면 아래와 같다.

1. 분석여지와 분석원소의 정밀도 분석 결과, Whatman grade 41 여지는 EPM 2000 여지에 비해

더 정밀한 분석치를 얻는 것으로 조사되었다. 실험 과정과 선별과정에 의한 자료의 유실율은 Na이 76.2%로 가장 높았고, As, Be, Cr, Si, Ti, V, Zn의 자료 유실율이 높아 자료의 대표성이 비교적 떨어진다.

2. 풍향 및 풍속별 시간가중 평균농도를 평가한 결과, 자연적 기원의 성분들은 공단 주변지역의 재부유된 토양/도로 먼지의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 인위적 기원의 독성금속들은 주로 공단 오염원의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

3. 상관성 및 enrichment factor를 분석한 결과, 독성금속들은 상호 상관성이 높았고 Cd, Ni, Pb, Sb, Se 등은 EF 값이 50을 초과하고 있으므로 주로 인위적 오염원에서 발생한 것으로 판단되었다. 자연적 기원의 금속들도 상호 상관성이 높았고 EF 값은 3 이하로 나타났다.

4. 오염도가 낮은 배경 지역(핀란드의 Kuopio 지역)과 비교한 결과, 대전 공단지역의 오염도는 인체 발암물질인 Cr과 Ni은 11배 이상, 인체에 유력한 발암물질인 Pb은 22배 이상의 상당히 높은 농도를 보였다.

사 사

본 연구의 일부는 과학기술부의 원자력중장기사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 대덕구청(2001) 인구자료.
 대전기상청(1998~2000) 기후자료.
 대전 1,2 공단 관리 사무소(1999) 입주업체 현황자료.
 이병규, 이지태, 신용철(2001) 도금공정 크롬시료 분석을 위한 microwave oven digestion/atomic absorption spectrophotometry 방법의 정확도 및 정밀도 평가, 한국산업위생학회지, 11(1), 48~55.
 Biegalski, S.R., S. Landsberger, and R.M. Hoff(1998) Source-receptor modeling using trace metals in aerosols collected at three rural Canadian Great Lakes sampling stations, Air & Waste Management Association, 48, 227~237.
 Eleftheriadis, K., D. Balis, I.C. Ziomas, I. Colbeck, and M. Nikolaos(1998) Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece, Atmospheric Environment, 32(12), 2183~2191.
 Harrison, R.M. and C.R. Williams(1982) Airborne cadmium, lead and zinc at rural and urban sites in north-west England, Atmospheric Environment, 16(11), 2669~2681.
 IRIS(2001) CASRN 7440-38-2, 04/10/1998, CASRN 7440-41-7, 04/03/1998, CASRN 7440-43-9, 02/01/1994, CASRN 18540-29-9, 09/03/1998, CASRN 12035-72-2, 01/01/1991, CASRN 7439-96-5, 05/01/1996, CASRN 7439-92-1, 11/01/1993, USEPA Integrated Risk Information System.
 Jari Hoosiokangas, J. Ruuskanen, and J. Pekkanen(1999) Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM10 particles in Kuopio, Finland, Atmospheric Environment, 33, 3821~3829.
 Kim, K.H., J.H. Lee, and M.S. Jang(2002) Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea, Environ. Pollut., 118(1), 41~51.
 Lee, S.C., K.F. Ho, and S.C. Zou(2001) Supersite monitoring program for the investigation of PM10/PM2.5 in Hong Kong, 12th World Clean Air & Environment Congress and Exhibition, Seoul, Korea, 26~31 August., Proceedings.
 Link, D.D. and H.M. Kingston(2000) Use of Microwave-assisted evaporation for the complete recovery of volatile species of inorganic trace analytes, Anal. Chem., 72(13), 2908~2913.
 Milestone(1994) MLS software report, code 216.
 NIOSH(1995) Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) publication No. 85-117.
 OAQPS(2000) Quality assurance report calendar year 1999, The PM2.5 ambient air monitoring program, EPA-454/R-00-041, USEPA, Office of Air Quality Planning and Standards, p. 8.
 ORD(1999) Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Center for Environmental Research Information, USEPA, Office of Research and Development.
 RTI(1999) Environmental technology verification test method, General Ventilation Filters, USEPA, Rese-

- arch Triangle Institute, p. 10.
- Schroeder, W.H., M. Dobson, D.M. Kane, and N.D. Johnson (1987) Toxic trace elements associated with air-borne particulate matter: a review, JAPCA, 37(11), 1267–1285.
- Taylor, J.K. (1987) *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Inc., pp. 7–39.
- Taylor, S.R. and S.M. McLennan (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Sci., Cambridge, Mass, p. 46.
- US EPA (1990) National oil and hazardous substances pollution contingency plan, Final rule, 40 CFR 300: 55 Federal Register, 8666–8865.
- US EPA (1998a) Method 3015A, Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- US EPA (1998b) Quality assurance guidance document 2.12, monitoring PM 2.5 in ambient air using designated reference or class I equivalent methods, Human Exposure and Atmospheric Sciences Division, Chapter 10.0 Performance Evaluation Procedures.
- US EPA (1999) Catalog documentation, EMAP-Estuaries program level database Louisianian province 1991 – 1994, Fish/Invertebrate Tissue Chemistry, Chapter 9.1. Measurement Quality Objectives.
- US EPA (2001) The official version of the rule for purposes of public comment, Federal Register, p. 1065–22.