

## 특별강연

# 친환경 및 미래 소재로서의 시멘트 -시멘트 중의 6가 크롬을 중심으로-

이 승 현

<군산대학교 신소재·나노화학공학부>

시멘트 중의 6가 크롬은 피할 수 없는 미량성분으로서, 인간의 건강에 위해를 끼치므로 시멘트 및 시멘트 경화체 중의 6가 크롬의 현황을 파악하는 것은 환경보존과 인간의 건강유지라는 측면에서 매우 중요하다. 따라서 환경부와 한국양회공업협회와 공동으로 “시멘트 중 중금속 함유실태 조사연구”(05.6-06.5, 주관기관 : 요업기술원, 위탁기관 : 군산대학교)를 실시하여, 국내 시멘트 중의 수용성 6가 크롬 실태를 파악하였다. 이러한 결과를 중심으로 향후 시멘트 중의 6가 크롬에 대한 관리방안이 도출되어 2009년부터는 20mg/kg 이하로 관리될 예정이며, 시멘트 업계에서는 6가 크롬 저감기술 개발, 내화물의 대체, 롤러밀의 사용 확대, 주·부원료의 입고관리 등을 통하여 6가 크롬을 저감시켜 국민들에게 신뢰받을 수 있는 소재로서 거듭나고자 하는 노력을 기울이고 있다.

## 1. 서 론

시멘트는 공업제품으로서 세상에 나온 지 100년 이상의 역사를 가지고 있으며, 콘크리트 구조물을 만드는데 사용되고 있다. 흔히 시멘트의 발명은 획기적이고, 현재의 포틀랜드 시멘트가 완전히 새로운 건설재료로 대체될 가능성은 당분간 없을 것으로 이야기 되고 있다. 시멘트 산업은 그동안 고층 구조물, 도로, 교량, 항만 시설 등 사회기반 시설의 구축에 없어서는 안 되는 싸고 내구성 있는 기초소재를 생산하는 기간산업으로서 인류복지 및 국가발전에 크게 이바지하여 왔다.

선진국에서 1990년대에 들어와서 폐기물 대책이 환경문제로서 크게 대두되어 폐기물의 감량화 및 재자원화를 적극 추진하게 되었다. 이러한 가운데 미국 EPA에서 시멘트 소성로를 이용한 재활용이 2차 오염의 발생 없이 안정적으로 무해화 처리할 수 있다는 것이 인정된 이래 오늘날에는 시멘트산업이 폐기물의 대량처리의 대안으로 유럽, 미국, 일본 등 전 세계적으로 보편화되고 있으며, 시멘트 산업이 순환형 경제사회 구축에 크게 공헌하고 있는 것으로 인정받고 있다. 또한 시멘트는 타 산업에서 발생시키는 유해중금속류 등의 산업폐기물을 고화 처리하여 자연환경의 보존과 생활환경의 정화에도 일익을 담당하고 있다. 이와 같이 시멘트산업은 환경에 관해서 부담과 정화의 양면성을 가지고 있다.

시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석이나 각종 산업부산물 또는 폐기물을 원료로 사용하여 제조되고 있으며 제조과정 중에는 정제라는 공정을 포함하고 있지 않다. 따라서 시멘트 중에는 시멘트 광물을 형성하는 주성분 외에 지구상에 존재하는 각종 원소를 미량함유하고 있다. 미량성분의 함유량은 대체적으로 원소의 지각 존재량에 준하는 것으로 알려져 있다. 미량성분은 생활환경의 보존과 사람의 건강에 영향을 미치므로 환경기준법에 의해 환경기준이 설정되어 있다. 시멘트도 대상이 되는 일부 미량성분을 함유하고 있으므로 시멘트 및 시멘트 경화체가 환경에 미치는 영향을 검토하는 것은 환경보존과 인간의 건강유지라는 측면에서 매우 중요하다.

최근 각종 언론 보도 매체에서 시멘트 중의 6가 크롬에 대한 유해성과 함유량에 대한 기사가

보도되고 있다. 시멘트 중의 중금속에 대해서 유해 가능성을 진지하게 다룬 점에서는 평가할 만 하지만 전체적인 내용 구성에 있어 아쉬운 부분이 많이 있다. 본고에서는 환경부와 한국양회공업협회와 공동으로 추진한 “시멘트 중 중금속 함유실태 조사연구”(05.6-06.5, 주관기관 : 요업기술원, 위탁기관 : 군산대학교) 결과를 중심으로 국내 시멘트의 중의 6가 크롬 실태, 시멘트 중의 6가 크롬에 대한 이해, 각국에서의 현황 및 시멘트 업계에서의 6가 크롬 저감 노력 등에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 크롬의 개요

크롬은 비교적 희소한 금속으로 지각 중에 조성원소로서 100ppm 정도 존재하며, 토양 중에 약 20ppm 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다. 크롬은 사람에게 미량 필수원소로서 당과 지방의 대사에 관여하는 한편 단백질 분해 효소의 한 성분으로 통상 성인은 식품으로부터 크롬을 매일 700-900 $\mu$ g 섭취하는 것으로 알려져 있다. 식품 중 크롬의 함유량은 10-1300 $\mu$ g/kg이 존재하며 육류, 생선, 과일, 채소 등에 높은 함유율을 나타내고 있다. 광석 중에는 2-3000ppm의 크롬이 함유되어 있으며 가장 상업적으로 이용되는 원광석은 크롬광( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ )이다.

크롬과 그 화합물은 상업적으로 널리 이용되며 합금, 안료, 피혁직물공업, 촉매 및 목재 방부제 등에 이용된다. 크롬 금속은 색상이 은백색이며 광택을 나타내며 상온 공기 중에서 안정하며, 물이나 기름에 침식되지 않는다. 통상 존재하는 화합물로서는 2가에서 6가까지 있지만, 토양이나 암석 등에서는 대부분 3가 크롬( $\text{Cr}^{3+}$ )의 형태로 존재하며 가장 안정하다. 6가 크롬( $\text{Cr}^{6+}$ )은 화학적 활성이 높아 생체에 해를 끼쳐 급성중독과 만성중독을 일으키며, 독성은 3가 크롬보다 훨씬 강하며 접촉하거나 흡입하면 피부염이나 궤양을 일으키고 심할 경우에는 생명을 앗아갈 수 있다. 따라서 6가 크롬에 대해서는 각국에서는 환경기준값을 설정해놓고 이 기준에 의거하여 규제를 하고 있다.

## 3. 시멘트 중의 크롬 분류 및 측정방법

크롬은 포틀랜드 시멘트 클링커 제조 중에 원료에 기인되므로 피할 수 없는 미량원소이다. 전 세계적으로 포틀랜드 시멘트 중에는 함유하고 있는 총 크롬(대부분은 3가 크롬)의 양은 100-300ppm 정도로 소성과정 중에 산화와 알칼리 분위기로 인해 원료 중의 3가 크롬의 일부가 6가로 전환된다. 6가 크롬 중에서도 문제가 되는 수용성 6가 크롬의 양은 최대 30ppm정도까지 시멘트에 함유된 것으로 각국 문헌에서도 보고되고 있다. 시멘트 클링커 중의 크롬의 원자가는 3가, 4가, 5가, 6가 상태로 존재하나, 분석에서는 4가와 5가는 3가와 6가로 전환되므로 3가와 6가만이 측정된다. 또한 수화반응 후에는 수화물 내에서 크롬은 안정한 3가와 6가로 존재한다. 수용성 6가 크롬은 거의 대부분이 용해도가 높은 크롬산염인  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ 가 용해된 것으로 추측되고 있다. 3가는 수용액 중에서  $\text{Cr}^{3+}$  양이온으로 존재하고 6가는  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 음이온으로 존재한다.

크롬의 측정방법에는 목적과 용도에 따라 다양한 방법이 규정 및 제시되고 있으며, 측정방법에 따라 시험 값이 다르므로 제시된 값만으로 평가할 경우에는 잘못된 판단을 할 수 있으므로 시험 방법에 대한 이해가 중요하다. 시멘트와 관련하여 크롬의 측정방법은 다음과 같은 것이 있다.

### ① 시멘트 중의 수용성 6가 크롬 측정법

시멘트 중의 수용성 6가 크롬은 시멘트에 물을 첨가하였을 때 빠르게 용출되는 6가 크롬으로 시멘트 중의 인간과 환경에 영향을 주는 크롬이다. 시멘트 중의 6가 크롬은 일반적으로 수용성 6가 크롬을 측정하는 것에 의해 평가를 하고 있으며, 전 세계적으로 통일된 방법은 없다. 시험방법으로는 가장 잘 알려진 것은 EU의 EN 196-10(Determination of the water soluble chromium(VI) content of cement), 일본의 JCAS 1-51-1981(일본시멘트협회 표준시험방법) 등이다. 일본시멘트협회 방법은 전처리과정 없이 칭량한 시료를 탈이온수에 시멘트 1g : 100ml의

비로 10분간 상온, 상압에서 교반하여 여액을 분리한 후 UV-Visible로 측정하여 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 양을 결정한다. EN 196-10은 일본시멘트협회 방법과는 다르게 모르타르(시멘트 : 450g, 표준사 1350g, 물 225g)를 제조하고 최대 10분의 여과를 통하여 최소 15ml의 여과물을 얻어 UV-Visible로 측정하여 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 양을 결정한다.

### ② 시멘트 중의 총 크롬 측정방법

시멘트 중의 총 크롬은 3가부터 6가까지의 크롬의 함유량을 나타낸 것으로 시험방법으로는 산으로 전체 시료를 용해시켜 ICP 등으로 분석하는 것으로 다양한 전처리 방법이 알려져 있다. 본 고에서 측정한 국내 원료 및 시멘트의 총 크롬은 ISO 방법에 의해 다음과 같이 측정하였다. 시료 0.3g을 칭량하여 백금도가니 또는 테프론 용기에 넣고 불산 5-10ml와 질산 5ml를 용기에 넣은 후 시료를 용해하였다. 용해된 용액을 170-200℃에서 완전히 건조시키고, 건조된 시료에 1 : 1 HNO<sub>3</sub> 10-20ml를 넣어 다시 용해시킨 후 증류수를 첨가하여 제조된 용액을 ICP로 분석하였다.

### ③ 6가 크롬 용출시험방법

우리나라 법률로 정해진 고체로부터의 미량성분의 용출시험의 대표적인 것이 토양오염공정시험법과 폐기물용출시험법이 있다. 폐기물용출시험방법(환경부고시 제2002-112호, 2002. 7. 9.)은 지정폐기물의 처리기준 적합여부를 시험 판정하는 용출시험시험방법으로 중금속을 함유한 유해성 슬러지의 경우 처리기준을 초과하는 경우에는 시멘트로 고형화하여 양생된 후 용출시험을 실시하도록 되어 있다. 일반적으로 시멘트 관련 경화체(모르타르, 콘크리트)의 용출시험방법은 폐기물공정시험방법을 채택하고 있다. 시험방법은 칭량한 시료를 탈이온수(pH 5.8-6.3) 용매에 1g : 10ml의 비로 6시간 동안 상온, 상압에서 200rpm으로 수평진탕하고 여과하여 용출된 6가 크롬을 분석한다.

토양오염공정시험방법은 토양오염에 관한 환경기준에 설정되어 있는 용출 시험방법으로, 토양으로부터 용출성분이 환경에 미치는 영향을 조사하기 위해 실시하는 시험법이다. 시멘트와 관련해서는 연약지반을 강화하기 위해 시멘트계 고화제로 처리한 고화 처리토는 토양환경보전법의 기준을 만족해야 한다. 토양오염공정시험법은 칭량한 시료 0.1N HCl 용매에 1g : 5ml의 비로 1시간 동안 30℃, 상압에서 100rpm 속도로 수평진탕을 시킨 다음 여과하여 용출된 6가 크롬을 분석한다.

### ④ 총 6가 크롬 시험법

시멘트 중의 6가크롬은 물에 용해되는 수용성 6가 크롬과 알라이트, 벨라이트 등에 고용되어 있는 크롬이 수화하는 동안에 용해되어 6가 크롬으로 되는 고용체 6가크롬으로 분류할 수 있다. 시멘트 중의 총 6가크롬은 가용성 6가 크롬과 고용체 6가 크롬의 합이다. 시험방법으로는 통일된 방법은 없지만 최근에 보고에 의하면 시멘트를 2N-염산에 완전히 용해시키고, 암모니아수를 첨가하여 간섭물질을 침전시킨 다음, 여과하여 여액에 대해서 Diphenylcarbazide법으로 6가크롬을 측정한다.

## 4. 시멘트 중의 크롬 유입원

시멘트 중의 크롬은 원료, 연료, 가마의 내화물 및 불밀의 강구 등에서 유래되는 것으로 크게 나눌 수 있다. <표 1>과 <표 2>에 시멘트 중의 총 크롬의 함유량에 대해 기원별 조사한 결과를 나타냈다. 우리나라의 경우에는 배합비는 시멘트 공장에서 사용하는 일반적인 배합비에 준하였으며 내화벽돌은 고려하지 않았다. 시멘트 중의 크롬은 클링커의 원료로부터 가장 많이 유입되는 것으로 나왔으며, 원료 중에서도 철질 원료와 석회석으로부터 가장 많이 유입되는 것으로 나타나, 철질 원료에 대한 관리가 필요하다. 그러나 각 원료의 크롬 함유량 범위가 넓어 각 공장마다 어느 원료에서 영향을 받는지는 경우에 따라 다르다. 국내 시멘트 클링커 원료에 대해서 총 크롬의 함량

&lt;표 1&gt; 국내 시멘트 원료의 총 크롬 함량

구 분		총 크롬 함량 (mg/kg-cement)	
원 료	클링커 원료	12.4 ~ 134.4	
	클링커 원료내역	석회석	13.5 ~ 47.3
		점토질 원료	0.0 ~ 17.0
		규석질 원료	0.2 ~ 7.0
		철질 원료	0.0 ~ 68.4
		이외 슬러지류	0.1 ~ 9.6
	석 고	0.0 ~ 1.0	
	수쇄슬래그	0.8 ~ 2.3	
원료(유연탄 등)	3.4 ~ 7.0		

&lt;표 2&gt; 일본 시멘트 원료의 총 크롬 함량

기 원		기원별 T-Cr 함량 (mg/kg-Cement)	
원 료	클링커 원료	37.5 ~ 107.2	
	클링커 원료내역	석회석	3.0 ~ 35.1
		점 토	2.9 ~ 13.7
		서냉슬래그	0.5 ~ 7.5
		전로슬래그	6.3 ~ 64.0
		철 원료	0.5 ~ 26.9
		실리카질 원료	10.2
		규 석	0.3 ~ 54.8
	이 외	1.3 ~ 41.0	
	석 고	0.1 ~ 1.6	
수쇄슬래그	0.0 ~ 6.0		
내 화 벽 돌	4.0 ~ 10.0		
연 료	0.0 ~ 0.8		
분쇄매체	4.0		

은 12.4-134.4mg/kg으로 일본 시멘트 클링커 원료보다 하한값은 낮은 값을 나타냈으나, 상한값은 약간 높은 수준을 나타냈다.

시멘트의 주원료인 석회석의 크롬 함량이 상대적으로 일본보다 높은 수준을 나타냈기

때문인 것으로 생각된다. 우리나라에서는 아직 조사되지 않았지만 일본의 경우에는 내화벽돌에서 유입되는 양도 상당량으로 나타났으나 의외로 연료에서 기인하는 크롬의 양은 많지 않았다.

## 5. 국내 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 함유량

환경부와 한국양회공업협회와 공동으로 추진한 “시멘트 중 중금속 함유실태 조사연구” (05.6-06.5, 주관기관 : 요업기술원, 위탁기관 : 군산대학교) 결과에 의한 우리나라 시멘트 중의 총 크롬과 수용성 6가 크롬의 함유량을 <표 3>에 나타냈다. 참고로 일본에서 보고한 결과도 함께 도시하였다.

우리나라 시멘트는 총 크롬은 35-168mg/kg으로 1995년 생산된 일본 시멘트와 비교하면 적은 편이나 2001년 생산 시멘트보다는 상한값은 54mg/kg, 평균값은 25.2mg/kg 컸다. 수용성 6가 크롬은 총 크롬과는 다르게 우리나라 시멘트가 큰 값을 나타냈다. 일본 시멘트의 경우에는 총 크롬에 대해 수용성 6가 크롬의 비율, 즉 전환율이 11.6%이나 우리나라의 경우에는 26.8%로 2배 이상의 값을 나타냈다. 이러한 원인 중의 하나로는 국내 석회석 중의 크롬 함량이 비교적 높고, 수용성 6가 크롬을 형성하는데 기여하는 Na<sub>2</sub>O나 K<sub>2</sub>O 성분의 함량이 많기 때문인 것으로 생각된다. 현재 시멘트 각사에서는 총 크롬에서 6가 크롬에의 전환율을 낮추려는 노력을 시도하고 있다.

## 6. 국내 시멘트로부터 6가 크롬의 용출량

법률로 정해진 고체로부터 용출시험방법의 대표적인 것에는 폐기물공정시험법과 토양공정시

험법이 있다. 우리나라와 일본의 용출시험방법과 기준을 <표 4>에 나타냈다. <표 4>에서 보듯이 우리나라 폐기물용출시험방법은 일본의 폐기물공정시험방법과 토양오염공정시험방법 유사하며, 6가 크롬 함유 산업폐기물에 관한 판정기준은 1.5mg/L로 같으나, 토양오염기준은 시험법 및 환경기준이 다르다. 국내 시멘트와 일본 시멘트에 대한 6가 크롬 용출량 데이터를 <표 5>에 나타냈다. 국내 시멘트는 앞서 실험한 시멘트를 이용하였고, 일본의 경우는 일본시멘트협회에서 보고한 자료를 인용하였다. 국내 시멘트의 경우 지정폐기물 기준값 1.5mg/L를 초과한 경우가 10개의 시멘트 중에서 6개가 나왔으며, 일본 시멘트도 크롬의 용출농도가 토양오염공정 기준값 0.05mg/L를 넘게 나타났다. 폐기물관리법에 명시된 폐기물의 정의는 “쓰레기, 소각재, 오니, 폐산, 폐알카리, 동물의 사체 등으로 사람의 생활이나 사업 활동에 필요하지 아니하게 된 물질을 말한다.”라고 정의되어 있다. 즉 마이너스의 가치를 갖는 물질, 상품이다. 시멘트는 사람의 생활이나 사업 활동에 필요한 물질이고 플러스의 가치를 갖는 재료이다. 시멘트는 건설용 기초 소재로서, 시멘트 자체만으로는 사용할 수 없고 물이라는 첨가재가 있어야만 기능을 발휘하여 경화체가 되어 구조물에 쓰이게 된다. 따라서 시멘트에 물을 첨가하여 응결하기 전까지는 6가 크롬이 기준값보다 높게 용출되는 경우가 있어 관리에 주의를 기울여야 한다. 이 과정을 거친 후, 대략 6시간 이후에는 6가 크롬의 용출은 0.05mg/l 이하이다. 외국에서도 시멘트 경화체의 용출시험에 대해서는 폐기물용출시험법을 주로 채택하고 있다.

<표 3> 시멘트 중의 크롬의 함유량 (단위 mg/kg)

국가	년도	총 크롬		수용성 6가 크롬		전환율 (%)	시험방법	비고
		평균값	범위	평균값	범위			
한국	2006	95.2	35-168	25.5	7.1-36.3	26.8	일본시멘트협회 표준시험방법	대상시료 10개
일본	1995	98	52-204	10.8	<0.4-32.4	11.1	일본시멘트협회 표준시험방법	
	2001	70	53-114	8.1	3.0-14.4	11.6	일본시멘트협회 표준시험방법	

&lt;표 4&gt; 6가 크롬 용출시험방법의 개요와 환경 기준값

	폐기물용출시험법		토양오염공정시험법	
	한국	일본	한국	일본
시료	0.5-5mm의 분쇄물		2mm이하의 분쇄물	
용출액	순수 + HCl (pH=5.8-6.3 조정)		0.1N HCl	순수 + HCl (pH=5.8-6.3 조정)
고체/ 액체비	시료(g) : 용출액(ml)= 1 : 10		시료(g) : 용출액(ml)= = 1 : 5	시료(g) : 용출액(ml)= 1 : 10
용출 시간	6시간		1시간	6시간
용출 상태	수평진탕(200rpm) 진탕폭 4-5cm 상온, 상압		수평진탕(100rpm) 진탕폭 10cm 30℃, 상압	수평진탕(200rpm) 진탕폭 4-5cm 상온, 상압
검액 제조	1µm의 유리섬유 여과		5B 여과지로 여과	약 300rpm으로 20분간 원심분리한 후 상등액을 0.45µm의 멤브레인 필터로 여과
적용	산업폐기물에 포함되는 유해물질의 검정방법		토양환경기준과 비교하기 위한 시험방법	
기준값	1.5mg/L		가 지역 : 4mg/kg 나 지역 : 12mg/kg	0.05mg/L

현재 유해산업폐기물로서 인정받은 폐기물은 시멘트·콘크리트 등에 의한 고화처리를 행하여 유해물질이 외부 환경으로 유입되지 않도록 격리시킨 후 매립 처분하도록 의무화 되고 있다. 즉 시멘트는 금속 및 유해물질을 유효하게 고정시키는 재료로 규정되어 있어, 중금속을 효과적으로 고정시키는 재료로서 인정되고 있다. 일반적으로 시멘트 클링커 구성광물의 비율을 C<sub>3</sub>S 50%, C<sub>2</sub>S 20%, C<sub>3</sub>A 10%, C<sub>4</sub>AF10%로 하고, 완전 수화하였을 때 6가 크롬의 고정화 양을 계산하면 87.9mg/kg-시멘트가 된다. 이러한 계산에

의하면 최종적으로 시멘트 중의 거의 모든 6가 크롬은 시멘트 수화물에 고정되어 용출되지 않는다.

## 7. 국내 시멘트 모르타르 및 콘크리트 경화체로부터의 6가크롬 용출

시멘트와 물을 혼련했을 때 용출하는 6가 크롬은 수화가 진행됨에 따라 수화물로 고정된다. 모르타르 경화체의 용출특성을 분석하기 위해 모르타르 공시체를 KS L 5105에 따라 제작하였다.

&lt;표 5&gt; 국내 시멘트로부터 용출되는 6가 크롬의 양

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
한국	폐기물용출시험법 (mg/L) 환경기준값 : 1.5mg/L	2.17	2.65	2.33	0.97	2.98	2.76	4.44	0.58	1.04	1.03
	수용성 6가 크롬 (mg/kg)	28.2	15.2	35.8	8.5	35.7	28	51.2	7.1	9.0	36.3
일본	토양오염공정시험법 (mg/L) 환경기준값 : 0.05mg/L	1.34									
	수용성 6가 크롬 (mg/kg)	14.7									

<표 6> 국내 시멘트의 모르타르 용출결과 (단위 : mg/L)

재령	총 크롬								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1일	0.026	0.032	0.022	0.024	0.023	0.031	0.028	0.026	0.033
3일	0.012	0.011	0.015	0.014	0.013	0.010	0.013	0.015	0.011
7일	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.008	0.007	0.006	N.D.	N.D.
28일	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

모르타르 공시체 제작, 24시간 경과 후 성형틀에서 모르타르를 탈형하여 1일 모르타르 공시체는 즉시 증류수로 세정하고 세정한 모르타르를 증류수에 완전히 침적되도록 용출시험을 하였다. 그리고 나머지 모르타르 공시체는 3일, 7일, 28일간 수중에서 양생한 후 모르타르 공시체의 용출시험을 하였다. 용출시험 전 모르타르 공시체의 표면을 증류수를 사용하여 세정하고, 탈이온수와 모르타르 공시체의 비를 5L/L의 비로 고정하여 공시체가 용매에 완전히 침적되도록 PE용기에 24시간동안 정치하였다.

콘크리트의 용출특성을 파악하기 위해 물/시멘트비를 54.3%, 세골재율을 48.5%로 콘크리트 공시체를 제조하였다. 제조한 콘크리트 공시체는 지름 10cm×높이 20cm의 원추형 공시체로 24시간 경과 후 탈형하여 수중 양생을 실시하였다. 용출시험 전 먼저 공시체 표면을 증류수로 세정하고, 탈이온수와 공시체의 액고비를 5L/L로 고정하여, 공시체가 용매에 완전히 침적되도록 하였다.

모르타르 경화체의 용출결과 모든 재령에서 수용성 6가 크롬은 검출되지 않았다. 그러나 <표 6>에서와 같이 1일에서 대부분의 모든 공시체에서 총 크롬이 검출되었으며, 3일에서 검출된 총크롬의 양은 1일보다 감소하였으며 7일

에서는 3개의 공시체에서만 총 크롬이 검출되었다. 28일간 양생된 모든 공시체에서는 총 크롬이 전혀 검출되지 않았다. 또한 크롬을 제외한 중금속들은 모든 재령에서 검출되지 않았다. 공시체의 양생 기간이 증가함에 따라 용출되는 총 크롬의 용출량도 점차 감소함을 알 수 있었다.

콘크리트 경화체에서도 6가 크롬은 검출되지 않았다. 그러나 <표 7>에서와 같이 총 크롬을 분석한 결과 1일 공시체에서는 총 크롬이 대부분 검출되었으며 3일 재령에서는 3개의 공시체에서만 총 크롬이 검출되었다. 나머지 7일과 28일 재령의 모든 공시체에서는 총 크롬이 검출되지 않았다. 또한, 모든 재령에서 크롬을 제외한 다른 중금속들은 검출되지 않았다.

## 8. 시멘트 중의 6가 크롬이 인체에 미치는 영향

### 8.1 시멘트 중의 알칼리 화합물에 의한 자극성 피부염

자극성 피부염은 자극성 물질을 인간의 피부가 직접 접촉했을 때 발병하는 피부염으로 시멘

<표 7> 국내 시멘트를 사용한 콘크리트의 용출결과 (단위 : mg/L)

재령	총 크롬								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1일	0.012	0.006	0.008	0.020	0.010	0.014	N.D.	N.D.	0.014
3일	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.008	0.007	0.006	N.D.	N.D.
7일	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
28일	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

트를 일상적으로 다루는 건설 근로자에게 가장 많이 나타나는 질병이다. 일반적으로 직접 손으로 젖은 시멘트를 다루거나, 장갑을 사용하지 않는 등 빈약한 보호 장비를 착용할 경우에 발생한다. 시멘트가 물하고 접촉하면 불안정한 시멘트 구성광물은  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 용출하여 수용액의 pH는 증가하여 강알카리성인 pH=12.5 정도에 이른다. 젖은 시멘트가 사람의 피부에 접촉하면 사람의 피부는 pH 5.5이므로 강알카리에 의해 피부의 각피층이 침식(화학적 화상)을 입게 된다. 시간이 경과할수록 알카리 화합물이 피부 내부까지 침투하여 피부에 화상을 입힌다. 또한 시멘트 입자는 피부를 연마하고, 피부를 건조시켜 손상을 가중시킨다. 젖은 시멘트는 강한 알카리로 자극성 물질이다. 알카리 화합물에 의한 자극성 피부염은 시멘트 가지는 성질, 즉 알카리 화합물에 의해 발생하는 것으로 피부와의 접촉을 피하는 것이 유일한 방법이다.

알카리 화합물에 의한 자극성 피부염은 시멘트가 가지는 특성에 의해 발생하기 때 유럽, 미국 등 선진국에서는 시멘트를 다루는 사람은 젖은 시멘트와 피부가 접촉하지 않도록 필히 방수장갑, 방수 부츠 등 개인 보호 장비를 갖추어 한다고 규정하고 있다.

## 8.2 수용성 6가 크롬에 의한 알레르기 접촉성 피부염

6가 크롬은 소수의 사람들에게 알레르기 반응을 일으키는 물질로 알려져 왔다. 젖은 시멘트 중에는 6가 크롬이 함유되어 있기 때문에 유럽, 미국, 호주 등 선진국에서는 건설 근로자와 소비자의 건강을 예방하는 차원에서 많은 주의와 노력을 기울여 왔다. 발병과정을 보면 1차적으로 젖은 시멘트의 알카리 화합물 자극성에 의해 피부 각피층이 손상을 입게 되는 자극성 피부염이 발생하고, 2차적으로 젖은 시멘트에 용해된 수용성 6가 크롬이 피부에 침투하여 알레르기 반응을 일으킨다. 따라서 알레르기성 피부염이 발병하기 전에 알카리 화합물에 의한 자극성 피부염이 먼저 발생한다.

6가 크롬에 의한 알레르기 접촉성 피부염은 누적효과에 의해 발병하기 때문에 알레르기 접촉성 피부염이 없던 사람도 어느 시점에서 발병할 수 있으며, 6가 크롬에 의한 알레르기는 일생을 통해 나타나기 때문에 증상이 있는 사람은 생활환경 주위의 크롬 화합물에 피부를 노출하지 말아야 한다. 현재 왜 특정인에게만 크롬 알레르기 반응이 발생하는지에 대해서는 아직 규명이 되지 않고 있다.

젖은 시멘트나 시멘트 제품(모르타르, 그라우트, 플라스터, 콘크리트 등)이 물과 혼합하여 젖은 상태가 되었을 때, 수용성 6가 크롬의 농도가 어느 정도면 안전한가에 대해 정확히 밝혀진 사항은 없다. 그러나 발표된 논문을 근거로 추정하여 알레르기성 접촉성 피부염이 발생하는 비율과 최소발현농도에 대해 고찰하기로 한다.

6가 크롬에 대해 어느 정도의 사람이 피부에 감각반응을 일으키는지에 대해서는 Polten과 Fraki 등의 보고에 의하면 핀란드의 건강한 지원자 812명을 대상으로 삼포시험을 한 결과 1.7%의 사람이 크롬에 민감한 반응을 나타냈다. 일본에서 발표된 문헌에 의하면 알레르기성 피부염을 일으키는 사람의 비율이 0.1-1.0%정도라고 언급하였다. 미국의 Texas Worker's compensation Commission에 의하면 건설근로자의 5-10% 정도가 시멘트에 의해 피부염을 일으킨다고 발표하였으나, 그중에 알레르기성 피부염이 몇 %인지는 언급하지 않았다. 호주의 Worksafe Australia에서 발간한 책자에 의하면 호주에서 알레르기 접촉성 피부염 환자의 정확한 숫자는 파악을 하지 못했다고 언급했다. 우리나라에서는 KBS 환경스페셜(2005. 3. 2)에 의하면 30명의 건설 근로자에 대해서 삼포시험을 한 결과 10명이 양성반응을 나타냈다. 우리나라에서 다른 나라와 다르게 33% 정도로 높게 나타난 것은 개인 보호장비 등 관리 소홀로 젖은 시멘트내지는 작업수가 피부에 직접 접촉하는 경우가 많기 때문으로 생각된다. 이러한 결과를 볼 때 0.1-1.7% 정도의 사람이 6가 크롬에 민감한 것으로 생각할 수 있다.



6가 크롬에 대해 피부 알레르기 반응을 일으키는 환자에 대한 유발 농도에 대해서는 논란이 많이 있지만, Basketter는 대부분 가정용품에 의해 알레르기 반응을 일으킨 17명의 이스라엘 가정주부를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 정상적인 피부를 대상으로 첩포 시험한 결과, 6가 크롬의 농도가 10ppm을 넘는 수용액에 직접 접촉하면 알레르기 접촉성 피부염을 일으킬 가능성이 있는 것으로 보고되었다. 일반적으로 감수성이 강한 사람은 Cr(VI)농도가 10mg/L를 넘는 수용액에 직접 접촉하면 알레르기성 피부염에 걸릴 가능성이 있다고 보고되고 있다.

통상 시멘트 자체를 사용하기보다는 골재가 들어간 콘크리나 모르타르로 사용하기 때문에 실제 수용성 Cr(VI)의 농도는 시멘트 보다 4-5배 정도 희석된다. 따라서 유럽의 일부 국가를 제외한 미국, 일본, 호주, 캐나다 등 선진국의 경우를 종합하여 볼 때, 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 농도를 알레르기 발현농도 10ppm의 2배인 20ppm에서 관리하는 것으로 생각된다.

또한 수용성 6가 크롬은 비알레르기성 피부염을 일으킨다. 그러나 6가 크롬의 농도가 수백 ppm 정도 함유되고 있는 수용액에 피부가 접촉했을 때 비알레르기성 자극성 피부염을 일으키는 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 젖은 시멘트 중의 6가 크롬의 농도가 수백 ppm이 되는 경우는 없기 때문에 시멘트로 인한 비알레르기성 피부염이 발생하기는 어렵다.

### 8.3 시멘트 분진 흡입에 의한 인체의 위험성 (발암성)

일본산업위생학회는 시멘트를 제2종 분진으로 규정하고 있으며, 제2종 분진의 허용 농도는 총분진이 4mg/m<sup>3</sup>, 흡입성 분진은 1mg/m<sup>3</sup>으로 규정하였으며 6가 크롬의 허용농도를 0.05mg/m<sup>3</sup>으로 규정하였고, 6가 크롬 중 발암성이 있는 CaCrO<sub>4</sub>, SrCrO<sub>4</sub>, ZnCrO<sub>4</sub> 등 용해도가 낮은 화합물은 0.01mg/m<sup>3</sup>로 규정하였다. 시멘트 분진이 4mg/m<sup>3</sup>의 농도로 존재했을 때,

시멘트 중의 최대 6가 크롬의 함량을 60mg/kg (국내 최대 함유량은 36.3mg/kg)이라면 분진 중의 6가 크롬의 양은 최대 0.00024mg/m<sup>3</sup>으로 이 값은 허용농도의 1/30 이하이다. 미국 노동안전연구소에 의하면 체중 70kg의 어른인 경우에 수용성 크롬산염의 치사량은 3500-4900mg이다. 시멘트 10g을 경구 섭취했다고 가정하면 그 중에 수용성 6가 크롬의 양은 최대 0.6mg 정도로 치사량의 1/5800 정도로 시멘트 중의 크롬으로 인해 급성독성을 일으킬 위험은 없다.

## 9. 각국에서 시멘트 중의 6가크롬의 규제와 대처방안

시멘트 중의 수용성 Cr(VI)에 의한 알레르기 접촉성 피부염에 대한 대책은 유럽, 미국 등 선진 각국에서는 오래전부터 시행되어 왔으며 일부 법으로 규정하고 있다. 시멘트에 의한 6가 크롬 알레르기성 접촉성 피부염을 방지하는 방법으로 크게 두 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 피부에 젖은 시멘트가 접촉하지 않도록 충분한 보호 장비를 갖추는 등 효과적인 관리와 교육이다. 현재 접촉성 피부염을 방지하는 최선의 방법으로 각국에서는 여기에 대해 엄격한 지침을 두고 있어 건설근로자와 소비자의 건강을 보호하고 있다. 두 번째 방법은 첫 번째 방법을 좀더 보완한 것으로 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 양을 규제하는 것이다. 두 번째 방법의 전제 조건은 첫 번째 방법이 갖추어진 다음에 두 번째 방법이 시행되어야 한다고 강조되고 있다.

① 관리와 교육에 의한 알레르기 피부염 대책  
선진국에서는 시멘트와 시멘트 혼합물로부터 피부를 보호하기 위해서 건설 근로자는 개인 보호장비를 갖추도록 의무화하고 있다. 피부와 눈이 6가 크롬과 접촉이 발생할 수 있는 장소에서는 고용주가 피고용인에게 개인 보호장비를 무상으로 제공해야 하며, 피고용인이 보호장비를 사용할 수 있도록 보장해주어야 한다. 특히 개인보호장비는 마지막 수단이라고 할

수 있을 만큼 수용성 6가 크롬에 의한 알레르기 접촉성 피부염을 방지하는데 최선의 방법으로 인식되고 있다.

## ② 규제에 의한 수용성 6가 크롬의 저감

현재 시멘트 중의 수용성 6가 크롬에 대해 전 세계적으로 공인된 시험방법은 없으며, 몇 개 국가에서는 그 나라에 적합한 시험방법을 채택하고 있다. 따라서 각종 보고된 시멘트 중의 수용성 6가 크롬 값을 동일하게 비교하기에는 약간 무리가 있을 수 있다. 앞서 언급했듯이 유럽연합은 EN-196-10에 시멘트 중의 수용성 6가 크롬 시험방법(압축강도 모르타르 시편을 제조하고 10분 이내에 여과한 액을 분석)을 규정하고 있으며, 일본은 일본시멘트협회 시험방법(JCAS I-51-1981)으로 시멘트 1g에 물 100ml를 10분간 교반한 후 여과액을 분석하고 있으며, 미국은 시멘트에 대해 특별히 규정한 시험방법은 없으나 TCLP 방법으로 추출하고, EPA 7196 방법으로 분석한다. 즉 용출액은 초산을 이용하여 시료와 용매와의 비는 1:10, 용출시간은 18시간으로 되어 있다. 그러나 어느 방법이든 측정장치로는 UV-Visible을 사용하고 있다.

젖은 시멘트 중의 수용성 6가 크롬은  $CrO_4^{2-}$ 나  $Cr_2O_7^{2-}$  이온으로 존재하므로 환원제를 첨가하면 3가 크롬 이온으로 전환하고 수용액 중의  $OH^-$  이온과 결합하여  $Cr(OH)_3$ 로 침전하게 된다. 이러한 원리에 의거하여 덴마크에서는 1983년부터 시멘트 및 시멘트 관련 제품에 환원제(황산제1철)를 첨가하여 시멘트 중의 수용성 Cr(VI)을 2ppm(시험방법 : Danish Standard Method DS 1020, 1984)으로 규제하였다. 유럽소비자 연맹은 2005년부터 1월 17일부터 EU에서 유통되거나 사용되는 시멘트는 환원제(황산제1철)를 첨가하여 수용성 Cr(VI)이 2ppm(시험방법 : EN-196-10)을 초과하지 않도록 지침을 설정하였다.

그러나 환원제 첨가에 대한 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 저감은 실효성에 대해서 많은 의문점과 문제점이 제기되고 있으며, 유럽시멘트협회는 다음과 같은 문제점을 제기하였다.

- I) 환원제의 첨가가 개인 보호장비보다 알레르기 접촉성 피부염을 방지하는데 효과적인 수단이라는 신뢰할 수 있는 통계자료가 없다.
- ii) 환원제의 첨가는 부분적인 해결책으로 시멘트의 본성인 알칼리 화합물에 의한 자극성 피부염은 방지할 수가 없다.
- iii) 환원제는 공기 중에서 매우 불안정하며, 특히 기후에 민감하여 따뜻하고, 습하면 효력을 상실한다.
- iv) 개인 보호장비만이 알레르기성 피부염과 알칼리 자극성 피부염을 동시에 방지할 수 있는 가장 좋은 방법이다.
- v) 환원제의 강제적인 사용은 부작용을 일으킬 수 있다.

미국에서 시멘트 중의 6가 크롬의 규제는 시멘트 자체에 대한 규정은 없고 건설 근로자들의 건강을 고려하여 공기 중의 노출한계로 규정하고 있다. 미국의 노동성 직업안전관리국(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)은 8시간 노출한계를  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 규정하고 있다. 그리고 접촉성 피부염은 시멘트의 알칼리성과 시멘트 입자의 마모성에 의해 기인되며 규정된 보호 장비를 갖출 경우에는 알레르기 접촉성 피부염을 방지할 수 있다고 하였다.

EU 국가 외에 시멘트 중의 수용성 Cr(VI)의 양을 규제하고 있는 나라는 일본으로 시멘트 업계 자체 가이드라인 20mg/kg을 1989년 9월에 설정하여 수용성 Cr(VI)의 양을 관리하고 있다. 그 밖에 호주, 캐나다, 미국 등의 국가는 시멘트 중 수용성 Cr(VI)에 관한 규정내지는 가이드라인은 없지만 인체에 미치는 영향을 고려하여 20ppm 정도를 기준으로 하고 있다.

## 10. 우리나라에서의 대응방안

2005년 3월 이후 시멘트에 함유된 6가 크롬( $Cr^{6+}$ )의 발생원인 규명 및 저감방안에 대해 활발한 논의가 이루어져 환경부를 소관으로 하는 시멘트 민관정책협의회가 구성되었다. 민관정책협의회는 정부와 업계, 학계와 연구기관, 시

민단체 등이 참여하고 있으며, 발생원인, 인체 유해성 규명, 외국의 규제 및 시험방법, 가이드라인 등을 설정하는 것을 목표로 하여 활동하여 왔다. 이러한 활동의 일환으로 환경부와 양회협회가 공동으로 “시멘트 중 중금속 함유 실태 조사연구”를 실시하여, 그 결과를 바탕으로 다음과 같은 대책을 발표하였다.

- I) 시멘트 중의 6가 크롬 시험방법은 용이성, 재현성 등을 고려하여 일본시멘트협회시험법(JCAS I-51)이 적정하고, 함유기준도 일본과 동등한 “20mg/kg 이하”가 타당하다.
- ii) 시멘트 중의 6가 크롬의 함유 기준을 2008년 30mg/kg, 2009년부터 20mg/kg 이하로 단계적으로 설정하여 관리한다.
- iii) 2008년부터 매년 한국양회공업협회와 국립환경과학원 공동으로 6가 크롬의 함유량에 대한 측정결과를 협회 홈페이지에 게재하는 등 공표하여 업계의 자율적인 6가 크롬 저감노력을 유도한다.
- iv) 부원료 등에 함유된 총 크롬의 함유량을 1800mg/kg 이하로 관리하기 위한 가이드라인을 제정한다.
- v) 시멘트 업계의 자율적 관리 기준을 2009년 산업표준화법에 의한 KS 규격 중 “시멘트 화학성분 규격”에 반영하도록 산업자원부에 요청한다.
- vi) 향후 환경부는 시멘트업계 부원료의 총 크롬관리, 6가 크롬 자율관리 기준 준수노력이 계획대로 이행될 수 있도록 철저히 관리해 나가는 한편 보다 선진화된 저감방안이 마련될 수 있도록 관련 저감기술개발을 추진토록 하는 등 업계를 독려한다.

또한 시멘트 업체에서는 킬른 내 내화물을 크롬이 없는 내화물로 대체하거나 불밀을 롤러밀로 대체하고자 하는 계획을 설립·추진 중이다. 또한 분석 장비를 도입하여 자체 분석 기능을 갖추고 관리를 강화하여 입고되는 부원료를 주기적으로 분석하여 시멘트 중 6가 크롬의 함량을 자발적 기준인 20mg/kg으로 이하로 유지하기 위해 부단히 노력하고 있다.

## 11. 결론

시멘트 중의 6가 크롬은 피할 수 없는 미량 성분으로서, 인간의 건강에 위해를 끼치므로 시멘트 및 시멘트 경화체 중의 6가 크롬의 현황을 파악하는 것은 환경보존과 인간의 건강 유지라는 측면에서 매우 중요하다. 따라서 환경부와 한국양회공업협회와 공동으로 “시멘트 중 중금속 함유실태 조사연구”(05.6-06.5, 주관 기관 : 요업기술원, 위탁기관 : 군산대학교)를 실시하여, 국내 시멘트 중의 6가 크롬 실태를 파악하였다. 이러한 결과를 중심으로 향후 시멘트 중의 6가 크롬에 대한 관리방안 이 도출되어 2009년부터는 20mg/kg 이하로 관리될 예정이다. 이것을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 함유기준은 2008년 30mg/kg 이하, 2009년에는 일본 기준인 20mg/kg 이하로 설정되어 관리한다.
- 2) 시멘트 중의 수용성 6가 크롬 함량분석에 사용되는 시험방법의 검토 결과, 시험의 용이성이나 재현성에서 일본시멘트협회시험법(JCAS I-51)이 적정하며, 국내의 시료를 분석한 결과 수용성 6가 크롬의 용출량은 20mg/kg을 상회하는 비율이 60%정도이며 최대용출량은 51.2mg/kg이었으며, 평균은 25.5mg/kg이었다.
- 3) 국내에서 제조되는 시멘트 중의 6가 크롬은 제조에 사용되는 주·부원료 중의 총 크롬에 기인되며, 그 중에서도 철질원료와 석회석에 기인하는 율이 커서 부원료에 함유된 총 크롬의 양을 1800mg/kg이하로 관리하기 위한 가이드라인을 제정하였다.
- 4) 경화된 모르타르 및 콘크리트의 6가 크롬 용출시험에서는 기준치 이하의 극미량의 총 크롬이 용출되었으며, 수용성 6가 크롬의 용출은 발생하지 않아 경화된 콘크리트의 경우 6가 크롬의 영향은 미미하다.

5) 시멘트 업계에서는 6가 크롬 저감기술 개발, 내화물의 대체, 롤러밀의 사용 확대, 주·부원료의 입고관리 등을 통하여 지속적인 저감방안을 추진 할 계획이다.

### < 참고 문 헌 >

- 1) 이종열, 성원경, 차춘수, 안광원, 시멘트산업의 당면과제와 생존전략, 세라미스트, Vol. 7, No. 4, pp. 16-21, 2004.
- 2) 요업기술원, 시멘트 중금속 함량조사 연구 최종보고서, 2006. 5.
- 3) 일본토목학회, Leaching of Minor Elements from Concrete, 2003. 3.
- 4) 일본시멘트협회, 흡광광도법에 의한 시멘트중의 수용성 6가 크롬의 정량방법, JCAS I-51-1981.
- 5) NEN 7345, Leaching characteristics of solid earthly and stony building and waste materials-Leaching test-Determination of the leaching behavior of inorganic components from building monolithic waste materials with the diffusion test.
- 6) S. Takahashi, The Effects of the Trace Elements in Cement on the Environment, Cement · Concrete, No. 640, pp.20-29, 2000.
- 7) T. Ugajin, The Effects of the Trace Elements in Cement on the Environment, Concrete Journal, Vol. 39, No. 4, pp.14-19, 2001.
- 8) M. Frias, M. I. Sanchez de Rojas, N. Garcia and M. P. Luxan, Contribution of Toxic Elements: Hexavalent Chromium in Materials Used in the Manufacture of Cement, Cement and concrete Research, Vol. 24, No. 23, pp.533-541, 1994.
- 9) T. Shirasaka, K. Kobayashi and H. Uchikawa, Influence of Specified Elements in Wastes on the Texture and Elemental Distribution in Four Major Clinker Minerals, The 49th Annual Meeting of JCA, Vol. 49, pp.26-31, 1995.
- 10) CSTEE Opinion On, Risk to Health from Chromium VI in Cement, June 27, 2002
- 11) Cement Dermatitis, Worksafe of Australia, 1993
- 12) L. Peltonen and J. Fraki, Prevalence of dichromate Sensitivity, Contact Dermatitis, Vol. 9, pp.190-194, 1983
- 13) D. Basketter, L. Horev, D. Slodovnik, S. Merimes, A. Trattner and A. Ingber, Investigation of the Threshold for Allergic Reactivity to Chromium, Contact Dermatitis, Vol. 44, pp.70-74, 2001.