

시멘트 중의 미량성분에 대한 고찰

이 승 현

<군산대학교 재료·화학공학부>

1. 머리말

우리나라의 2004년도 시멘트 생산량은 5,500만 톤 정도로 주로 콘크리트 구조물로 사용되었으며, 이러한 시멘트 구조물은 사회기반 구축에 중요한 역할을 수행하여 왔다. 시멘트 산업은 연간 1100만톤 정도의 폐기물을 원료 및 연료로 사용하여 폐기물처리, 자원절약, 에너지절약 등에 크게 기여하여 순환형 사회 구축에 크게 이바지하고 있다. 한편 시멘트 산업은 지구온난화의 원인인 이산화탄소를 다량 배출하는 산업으로 인식되어 환경문제에서는 좋은 점과 나쁜 점을 동시에 가지고 있어 쌍방간의 영향을 정확히 파악할 필요가 있다.

시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료를 주원료로 하고 있지만 자원의 유효이용이라는 관점에서 각종 부산물과 폐기물이 원료 및 연료로 사용되고 있다. 이러한 천연 원료나 연료, 부산물, 폐기물 중에는 시멘트의 주요 구성 성분 외에 미량성분을 함유하고 있으므로 제조과정을 통하여 미량 성분이 최종 시멘트 제품에 포함되게 된다. 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.

본 강연에서는 시멘트 중의 미량성분 중에서 크롬을 중심으로 한 중금속의 영향에 대해서 일본 토목학회와 시멘트협회에서 보고한 내용을

중심으로 설명하여, 현재 진행 중인 시멘트 중의 미량물질 함유 가이드라인 설정에 참고가 되었으면 한다.

2. 시멘트 중의 미량성분 함유량

시멘트는 천연의 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료를 주원료로 하고 있지만 자원의 유효이용이라는 관점에서 각종 부산물과 폐기물이 원료 및 연료로 사용되고 있다. 이러한 천연 원료나 연료, 부산물, 폐기물 중에는 시멘트의 주요 구성 성분 외에 미량성분을 함유하고 있으므로 제조과정을 통하여 미량 성분이 최종 시멘트 제품에 포함되게 된다. 아직 우리나라에서 시멘트 중의 미량성분에 대한 공식적으로 보고한 예는 없다. 일본에서 제조한 보통 포틀랜드 시멘트의 미량성분(일본토목학회 Concrete Library 111)의 예를 <표-1>에 나타냈다. 이 보고서에서는 이러한 시멘트의 미량성분의 물에의 용출량을 알아보기 위하여 토양용출시험방법(일본환경청고시 46호)을 실시하였고, 이 결과를 환경기준값과 비교한 결과 6가 Cr은 높은 값을 나타냈고, Se 및 Pb의 최대값은 환경기준값 0.01mg/L보다 약간 높은 0.017mg/L과 0.013mg/L인 것으로 보고하였다. As 및 Hg 등은 매우 미량 용출되었다.

시멘트 중의 Cr은 원료, 연료, 가마의 내화물 및 불밀의 강구 등에서 유래된다. <표-2>는 우리나라와는 좀 다르겠지만 일본에서 조사한 시멘트 중의 Cr의 함유량을 종류별로 조사한 데이터이다. 이 결과에 의하면 시멘트 중의 Cr의 함유량은 클링커의 원료로부터 가장 많이 들어오

<표 1> 일본에서 제조한 보통포틀랜드시멘트의 미량성분 함유량¹⁾(단위 : mg/kg)

성분	토양	1995년		2001년	
		범위	평균값	범위	평균값
B				32-64	44
F				97-532	315
수용성 6가 Cr	-	<0.4-32.4	10.8	3.0-14.4	8.1
As	0.1-40	3.3-106.3	18.9	3-22	9
Se	0.01-12	-	<1	<0.8-1.1	0.8
Cd	0.01-2	0.7-7.8	2.0	1.6-3.3	2.3
Hg	0.01-0.5	0.002-0.127	0.023	0.0006-0.0245	0.0051
Pb	2-300	7-421	111	16-66	42
Cr	5-1500	52-204	98	53-114	70
Cu	2-250	18-243	140	41-227	136
Zn	1-900	205-1435	511	179-552	323
Mn				39-1320	774
Fe				18000-21600	19300

고, 그 다음에는 내화물에서 유래되는 것으로 나타났다. 의외로 연료에서 기인하는 Cr의 양은 많지 않았다. Cr은 주기율표 제6A족에 속하는 크롬족 원소의 하나로 원자번호 24, 원자량 51.996,

융점 1890℃, 비등점 2482℃, 비중 7.188(20℃)의 성질을 가지고 있다. 또한 Cr은 공기 및 습기에 대해서 매우 안정하며 단단한 증기속으로, 통상 존재하는 화합물로서는 2가에서 6가까지 있지만,

<표 2> 일본에서 시멘트 제조 중에 발생하는 Cr원²⁾

기 원		조사수	Chrome 함유량(mg/시멘트kg)
원료	종 류	클링커 원료	37.5 ~ 107.2
		석회석	3.0 ~ 35.1
		점 토	2.9 ~ 13.7
		제냉 슬래그	0.5 ~ 26.9
		전조 슬래그	6.3 ~ 64.0
		철질 슬래그	0.5 ~ 26.9
		광 재	2.0 ~ 8.1
		실리카질 원료	10.2
		규 석	0.3 ~ 54.8
		기 타	1.3 ~ 41.0
	석 고	0.1 ~ 1.6	
	수쇄 슬래그	0.0 ~ 6.0	
	내화 연화	6	4.0 ~ 10.0
연 료	4	0.0 ~ 0.8	
분쇄 매체	2	4.0	

<표 3> 우리나라에서 시행되는 미량성분 용출시험방법에 대한 개요

항목	토양공정시험법	폐기물공정시험법
시료	2mm 이하의 분쇄물	0.5-5mm의 분쇄물 5mm 미만은 그대로
용출액의 조제	0.1N HCl	순수+HCl(pH=5.8-6.3으로 조정)
고체/액체 비	시료(g) : 용출액(ml)=10 : 50	시료(g) : 용출액(ml)=1 : 10
용출시간	1시간	6시간
용출상태	수평진탕(약 100회/분) 진탕폭 10cm, 30℃, 상압	수평진탕(약 200회/분) 진탕폭 4-5cm, 상온, 상압
검액의 제조	거름종이 5B로 여과	1μm의 유리섬유 여과지로 여과
비고	6가 Cr, Cu, Cd, Pb, As (가용성 함량)	

토양이나 암석 등에서는 대부분 Cr³⁺의 형태로 존재하며 가장 안정하다. Cr 및 그 화합물의 주요 원료인 Cr 철광은 Cr³⁺이며, Cr⁶⁺ 화합물은 크롬산염 및 중크롬산염이 주류를 이루고 있고, 화학적 활성이 높으며 생체에 해를 끼친다. Cr은 비교적 희소한 금속으로 지각 중에 조성원소로서 평균 100ppm정도 존재하며, 토양 중에 약 20ppm 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다.

클링커 원료 중의 Cr의 대부분은 Cr₂O₃(3가)로 존재하고 있으며, 원료 중의 6가 Cr은 극히 적은 것으로 추측된다. 그러나 원료중의 6가 Cr은 미량이지만, 클링커 중에 수 mg/kg의 6가 Cr이 포함되어 있는 것으로 보아, 시멘트 중의 6가 Cr은 클링커의 소성과정 중에서 산화와 고온에서 발생하는 것으로 Firas 등은 발표하였다. 또한 Cr은 클링커 중에서 몇 개의 원자가로 존재한다. 엘라이트(C₃S)와 벨라이트(C₂S) 중의 Cr은 4가와 5가로 Si와 치환하여 고용하고 있다고 한다. 이렇게 클링커 광물에 고용하고 있는 Cr은 수화할 때 3가 또는 6가로 변화되는 것으로 알

려져 있으나, 3가와 6가의 비율에 대해서는 정확하게 알려져 있지 않다. 특히 수용성 6가 Cr은 거의 대부분이 용해도가 높은 Cr산염인 Na₂CrO₄, K₂CrO₄, CaCrO₄가 용해된 것으로 추측되고 있다.

일본 시멘트 업계는 1998년 9월에 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 함유량에 대해서 20mg/kg 이하로 하는 가이드라인을 설정하여, 이것을 기준으로 시멘트 각 사는 Cr의 양을 관리하고 있다. 일본의 시멘트의 6가 크롬의 추이를 보면 1995년까지는 20mg/kg를 넘는 경우도 있었지만, 그 이후에는 평균 10mg/kg 전후로 나타났다.

3. 우리나라에서 미량성분 시험 방법과 기준

우리나라에서 법률로 정해진 용출시험방법의 대표적인 것에는 폐기물공정시험법과 토양공정

<표 4> 우리나라 토양오염우려 기준과 폐기물용출시험 검사기준

분류		Cd	Cu	As	Hg	Pb	6가 Cr
토양오염 우려기준 (mg/kg)	가 지역	1.5	50	6	4	100	4
	나 지역	12	200	20	16	400	12
폐기물 용출시험 검사기준(mg/L)		0.3	3	1.5	0.005	3	1.5

<표 5> 우리나라의 Cr에 대한 각종 기준의 예

규 제 법 령	규 제 기 준 구 분	크롬의 각종 기준
환경정책 기본법	수질환경기준	6가크롬(Cr^{6+}) : 0.05mg/liter이하 (하천, 호소, 해역)
유해화학물질 관리법	유독물	크롬산 염류 및 이를 0.1%이상 함유하는 혼합물질. 다만 크롬산납을 70%이하 함유한 것은 제외
폐기물관리법	광재,분진, 폐주물사, 폐사, 폐내화물, 도자기 편류, 소각잔재물, 안정화 또는 고형화 처리물, 폐촉매, 폐흡착제, 오니 등 지정폐기물의 유해물질함유 기준	6가 크롬화합물 : 1.5mg/liter(용출액)이하
토양환경보전법	토양오염 우려 기준 토양오염 대책 기준	6가 크롬 : 가지역 : 4mg/kg 나지역 : 12mg/kg 6가 크롬 : 가지역 : 10mg/kg 나지역 : 30mg/kg
대기환경보전법	대기오염물질 특정대기 유해물질 배출허용기준	크롬 및 그 화합물 모든 배출시설 : 크롬화합물(Cr로서) 1.0mg/sm ² 이하
수도법	음용수 수질기준	6가 크롬 : 0.05mg/liter 이하
먹는 물 관리법	먹는 물의 수질기준 먹는 샘물의 수질기준	6가 크롬 : 0.05mg/liter 이하 6가 크롬 : 0.05mg/liter 이하
지하수법	지하수 수질기준	6가크롬 : 생활용수 : 0.05mg/liter 이하 농업용수 : 0.05mg/liter 이하 공업용수 : 0.10mg/liter 이하

시험법이 있다. 이 두 시험법에 대한 개요와 기준을 <표 3>와 <표 4>에 나타냈다. 그리고 Cr에 대한 각종 기준을 표<5>에 나타냈다. 토양오염우려 기준에서 가 지역은 지적법에 의한 지목이 전, 답, 대, 과수원, 목장용지, 임야, 학교용지, 하천, 수도용지, 공원체육용지, 유원지, 종교용지 및 사적지인 지역이고, 나 지역은 지적법에 의한 지목이 공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종인 지역이다.

4. 외국에서 시멘트 중의 미량 성분 시험방법과 기준값

4.1. 유럽

네덜란드에서는 콘크리트로부터 미량성분의 용출시험방법으로서 tank leaching 시험방법을 채택하고 있으며 NEN 7345(Leaching characteristics of solid earthy and stony building and wastes materials -Leaching tests- Determination of the leaching behavior of inorganic components from building monolithic waste materials with the diffusion test)에 규정되어 있다. Tank leaching 시험방법이란 분쇄하지 않고 시료 원 형태 그대로 용매에 침적하여 시료로부터 미량성분의 용출량을 조사할 목적으로 시험하는 방법으로 공시체가 시료로 사용되는 경우도 있고, 용매를 교반하지 않고 정치상태로 시험하는 것이 일반적이다.

<표 6> 유럽에서 콘크리트의 tank leaching 시험방법의 개요

	유럽표준화 위원회법(CEN 법)	네덜란드 규격(NEN 7345)
시료	최소크기 : 4cm X 4cm X 4cm	10cm X 10cm X 10cm
용매	탈이온수	증류수에 초산을 가하여 pH=4로 조정
액체/고체 비	4-6(L/L), 단 용매의 액면과 시료의 표면과의 거리는 2cm 이상일 것.	5L/L, 단 시료의 전면이 용매에 침적될 것.
용출시간	(1)0.25일 (2)1.00일 (3)3.25일 (4)7일 (5)14일	(1)0.25일 (2)1.00일 (3)2.25일 (4)4일 (5)9일 (6)16일 (7)36일 (8)64일
용출조작	정치, 18-22℃	정치
검액의 제작	0.45μm membrane filter에서 거름	0.45μm membrane filter에서 거름

*용출시간은 적산시간이고 용매는 각 단계에서 교환한다.

1997년에 간행된 European commission의 bcr information(Development of leaching method for the determination of the environmental quality of concrete, EUR 17869 EN)에서도 tank leaching 시험법이 검토되었다. 보고서 중의 시험결과 및 시험방법에 대해서는 유럽표준 위원방법인 CEN/TC51(Cement and Lime)의 WG12/TG6 (Leaching) 방법과 비교 검토하여 보고하였다. 이 방법은 기본적으로 NEN 7345를 근간으로 작성된 것으로 용매와 용출 시간만이 다르다. 이 두 시험방법의 개요를 <표 6>에 나타냈다.

이와 같은 방법에 의해 콘크리트로부터 미량성분의 유효확산계수가 구해진다. 유효확산계수와 NEN 7341(Leaching characteristics of solid

earthy and stony building and waste materials -Leaching tests- Determination of the leaching availability of inorganic compounds)에서 availability 시험에 의해서 구한 최대 용출량 값을 사용하여 다음 식에 의해 임의의 시간에서의 적산 용출량을 구한다. Availability 시험이란 가혹한 용출 조건하에서 궁극적으로 용출될 수 있는 최대량을 조사하는 것을 목적으로 한 시험을 말한다.

$$E = 2 \cdot d \cdot U_{max} \cdot (D_c \cdot t / \pi)^{1/2}$$

여기서, E : 시간 t에서 적산용출량(mg/m²),

d : 시료의 밀도(kg/m³)

U_{max} : 최대용출량(mg/kg),

D_c : 유효확산계수(m²/s), t : 시간(sec)

<표 7> 네덜란드 건설재료법령에서 규정된 용출량의 기준값

성분	100년간 적산용출량 I (mg/m ²)	성분	100년간 적산용출량 I (mg/m ²)
As	435	Mo	150
Ba	6,300	Ni	525
Cd	12	Sb	39
Cr	1500	Se	15
Co	300	Sn	300
Cu	540	V	2,400
Hg	4.5	Zn	2,100
Pb	1,275		

<표 8> ANSI/NSF 61-1995에서 규정한 모르터 공시체의 자기제에 의한 용출시험방법 개요

시료	(1)모르터 공시체 ASTM C 109(Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, W/C=0.485)에 의해 제작 (2)모르터 공시체의 양생 24시간 탈형 후 재령 28일까지 습한 공기 중에서 양생한다. 그 후 23±2℃, 습도 50±2%에서 7일간 양생한다. (3)선정 용출시험 전에 공시체의 표면을 물을 이용하여 씻는다.
용매	대상이 금속인 경우: pH 5 용액, pH 8 용액, pH 10 용액 3종류 유효염소농도는 2mg/L, 경도는 100mg/L(pH 10의 용액은 규정이 없다.)
액체/고체 비	용매 1L에 대해 시료의 표면적이 50cm ² 을 넘을 것
용출시간	다음과 같은 조건에서 용출시험을 하고 각 단계에서 용매를 교환한다. 또 용출 온도는 목적에 따라 23±2℃, 60±0.5℃ 및 82±0.5℃로 한다. (1)단계 : 24±1시간 (2)단계 : 24±1시간 (3)단계 : 72±2시간
용출조작	정치
검액의 제작	(3)단계 용출한 후의 용액을 검출용액으로 하고 미량성분의 농도를 측정한다.
용출농도의 normalize	평가는 측정된 미량성분 농도에 환산계수를 곱해 그 값을 기준값과 비교한다. (직경이 100mm 이상 일 때를 1로 한다) NF=N1 · N2, N1=(SA _F /SA _L) · (V _L /V _F (static)), N2=V _F (static)/V _F (flow) NF : 환산계수, SA _F : 공용 중의 표면적, SA _L : 용출시험에서의 표면적 V _L : 용출시험에서 용출액의 체적, V _F (static) : 공용 중에서 정치상태에서의 체적, V _F (flow) : 공용 중에서 유량

European Commission의 보고서에서는 적산용출량에 관한 기준값은 표시되어 있지 않지만, 네덜란드의 NEN 7345에서는 건설재료법령(The building materials, Decree)이 1998년 6월 1일부터 시행되어 건설재료로부터 미량성분의 용출량에 관한 기준값이 정해졌다. 기준값을 <표 7>에 나타냈다.

<표 9> ANSI/NSF 61-1995에서 규정된 모르터 공시체에 의한 자기제에 관한 용출시험의 기준값

항목	기준값(mg/L)	항목	기준값(mg/L)
Be	0.0004	Cd	0.0005
Cr	0.01	Sb	0.0006
Ni	0.01	Hg	0.0002
As	0.005	Pb	0.0015
Se	0.005	Tl	0.0002

4.2. 미국

미국의 경우를 보면, ANSI(American National Standard Institute), NSF 61-1995는 음료수에 접촉하는 재료 또는 제품으로부터 미량성분의 용출량에 대해 규정하였다. 이 규정에서 시멘트는 장벽재료(barrier materials), 콘크리트 관 또는 모르터로 라이닝된 강관은 “관(pipes)”으로 분류하였다. 이러한 재료는 각각 정해진 시험방법에 의해 평가된다. 모르터의 용출시험(PCA SP117, Certifying Portland Cement to ANSI/NSF 61 for Use in Drinking Water System Components)의 개요를 <표 8>에 나타냈다. 평가는 <표 9>과 같이 측정된 미량성분 농도에 환산계수를 곱한 값과 기준값을 비교한다.

<표 10> 일본시멘트협회의 시멘트 중의 수용성 크롬(6가) 함유량 시험방법

상태	방법
시료	전처리 없음
용출액	순수
고체/액체 비	시료(g) : 용출액(ml) = 1 : 100 (시료량을 1g, 용출액량을 100ml로 규정)
용출시간	10분간
용출상태	shaker 혹은 stirrer
검액의 제조	여과지 5종B 또는 6종으로 여과, 여과시 세척은 하지 않는다.
측정방법	Diphenylcarbazide 흡광광도법

4.3. 일본

일본에서 시멘트 중의 수용성 6가 크롬의 함유량 측정은 일본시멘트협회 표준시험방법 JCAS I-51-1981(시멘트 및 시멘트 원료 중의 미량성분의 정량방법)으로 시행하고 있다. 다른 미량성분에 대해서는 일본 환경청고시 제46호법(토양오염에 관한 환경기준)에 의해 용출시험을 하는 경우도 있다. 각각의 방법을 <표 10>과 <표 11>에 나타냈다.

시키는 능력을 가지고 있어, 지정 폐기물 중의 유해 중금속을 고정시키는 결합체로서 사용되고 있다. 시멘트에 의한 미량성분의 고화처리는 많은 실증사례와 연구 논문이 보고되고 있다. 기존에 보고된 내용을 중심으로 서술하면 다음과 같다.

시멘트 수화물에 의한 6가 Cr의 고정화 능력의 한 예를 <표 12>에 나타냈다. 일반적으로 시멘트 클링커 구성광물의 비율을 C₃S 50%, C₂S 20%, C₃A 10%, C₄AF 10%로 하고, 완전 수화하였을 때 6가 Cr의 고정화 양을 계산하면 시멘트에 대해서 87.9mg/kg가 된다. 이러한 계산에 의하면 최종적으로 시멘트 중의 거의 모든 6가 Cr은 시멘트 수화물에 고정되어 용출되지 않는다. 일본에서 콘크리트 중의 bleeding 수에 함유한 6가 Cr의 양을 실험하기 위하여, 수용성 6가 Cr

5. 시멘트 수화물에 의한 미량성분의 고정화

시멘트는 경화과정에서 중금속 성분을 고정화

<표 11> 일본 토양오염에 관한 환경기준법에 의한 미량성분 용출시험 방법

상태	방법
시료	2mm 이하로 분쇄
고체/액체 비	시료(g) : 용출액(ml) = 1 : 10
용출액	순수 + HCl(pH를 5.8-6.3ml로 조정)
용출시간	6시간(pH는 제어하지는 않는다)
용출상태	수평진탕(약200회/분), 진탕폭 : 4-5cm 상온(대략 20℃), 상압(대략 1기압)
검액의 제조	약 300rpm에서 20분간 원심분리 후, 상등액을 0.45µm membrane filter를 이용하여 여과
적용	토양의 환경기준과 비교하기 위한 시험방법

<표 12> 시멘트 수화물에 의한 6가 Cr의 고정능력

클링커 광물	생성 수화물	6가Cr첨가량 (mg/광물kg)	재령 (일)	6가 Cr 고정능력(mg/광물kg)
C ₃ S	C-S-H	100	21	97.0
C ₃ A+3CaSO ₄ ·2H ₂ O	Ettringite		14	88.2
C ₃ A+CaSO ₄ ·2H ₂ O	Monosulphate			>99.8
C ₃ A	C ₃ AH ₆			>99.8

이 16.3mg/kg 포함된 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하여 물/시멘트가 0.5, 0.6, slump가 8cm, 18cm인 콘크리트를 조사하였다. 그 결과, 6가 Cr의 농도는 11.2~17.2mg/L이었고, 시간의 변화에 다른 뚜렷한 변화는 없었으며, 물/시멘트비가 적은 쪽이 약간 높은 Cr 농도를 나타냈다. 그러나 bleeding 수는 경화함에 따라 콘크리트에 흡수되므로 bleeding 수 중의 6가 Cr의 대부분은 시멘트 수화물에 고정된다. 그리고, 수용성 6가 Cr의 함유량이 다른 보통 포틀랜드 시멘트 5종류(6가 Cr의 함유량 : 7.4~16.3mg/kg)를 이용하여 모르타 및 콘크리트의 6가 Cr의 용출량을 측정하였다. 측정 결과에 의하면, 모르타나 콘크리트로부터의 6가 Cr의 용출량은 시멘트 중의 함유량, 재령에 관계없이 모든 시멘트가 일본에서의 환경기준값 0.05mg/L값 보다 적었다. 또한 구조물, 옥외폭로 공시체, 콘크리트 제품, 재생 골재 등에 대해서도 조사한 결과, 6가 Cr의 용출량은 0.05mg/L 이하로 나타났다.

Zn은 모르타 침적시험에서 pH가 높을수록 고정화율이 커지고, pH=8-13에서 난용성이 된다. Pb는 pH=12.5 이상에서 부분적으로 용출하지만, pH=7-12.5에서는 시멘트 매트릭스에 고정화된다. 굳지 않은 상태에서 시멘트계의 높은 pH는 미량성분을 수산화물, 수화물 및 탄산염으로 침전시키며, 시멘트 수화물의 표면은 비표면적이 매우 크고, 전하를 띄고 있기 때문에 흡착현상이 발생하여 중금속을 고정화시킨다.

6. Cr이 인체에 미치는 영향

Cr이 인체에 미치는 영향에 대해 보고한 예시(The effects of the trace elements in cement

on the environment, Shigeru Takahashi, Cement · Concrete, No.600, 2000)를 <표 13>에 나타냈다. 인체에 미치는 영향 중에서 시멘트와 연관지어서 논의되고 있는 것이 알레르기성 피부염이다. 알레르기성 피부염은 여러 원인이 있지만 시멘트인 경우에는 시멘트 중에서 용출된 6가 Cr이 영향을 미친다고 추측되고 있다. 시멘트나 굳지 않은 콘크리트를 직접 접촉했을 때, 6가 Cr에 대해 감수성이 예민한 사람에게서 증상이 나타나는 것으로 보고되고 있다. 그러나 알레르기성 피부염을 일으킬 비율은 0.1~1%로 알려져 있다. 일부 국가에서는 제품안전 data sheet 중에 극 미량의 Cr 화합물이 함유되고 있어, 6가 Cr에 대해 민감할 경우에는 알레르기성 피부염을 일으킬 수 있는 가능성이 있다는 것을 표시하여 주의를 환기시키고 있다.

6. 맺는 말

환경보존이라는 입장에서 환경정책기본법에 의거 특정 중금속이나 유기물에 관한 환경기준이 설정되고 있다. 이러한 설정 대상 물질 중의 일부는 시멘트의 미량성분으로서 함유되고 있는 것이 있어, 외국에서는 이에 대한 시험방법과 자체 가이드라인을 설정하여 시멘트 제조관리를 하고 있다. 일본에서는 일본토목학회 콘크리트 위원회에서 “콘크리트로부터 미량성분의 용출”에 대해 2000년 4월부터 2002년 3월까지 2년 동안 연구(위원장 : Sakai Etsuo)를 진행하여 미량 성분 용출시험방법 안을 제시하였다. 우리나라에서도 현재 시멘트에 포함된 중금속 등 미량성분에 대한 발생원인을 파악하고, 시멘트 업계 자율적으로 효과적인 저감방안과 가이드라인 설정에

<표 13> Cr이 인체에 미치는 영향

항목	인체에의 영향	시멘트
급성독성 (치사량)	체중 70kg의 어른의 경우, 수용성 Cr산염의 치사량은 3500~4900mg.	시멘트 10g을 경구로 섭취했다고 가정했을 때 그 중에 수용성 6가 Cr의 양은 최대 0.2mg 정도이고, 치사량의 1/17500 정도이다.
6가 Cr을 함유한 물을 마실 경우의 독성(경구)	EPA(미국환경보호청)은 6가 Cr의 1일 허용 섭취량을 3×10^3 mg/체중kg으로 설정하고 있다. 70kg의 성인이 평균 음료수 섭취량을 2L/일로 계산하면 허용농도는 대략 0.1mg/L이다.	
발암성	일본산업위생학회는 시멘트를 제2종 분진으로 규정하고 있다. 제2종 분진의 허용농도는 총 분진에 대해서는 4mg/m ³ , 흡입성 분진은 1mg/m ³ 이다. 또 일본산업위생학회는 6가 Cr의 허용농도는 0.05mg/m ³ , 6가 Cr 중에서 발암성이 있는 것(CaCrO ₄ , SrCrO ₄ , ZnCrO ₄ 등의 용해도가 낮은 물질)은 0.01mg/m ³ 으로 규정하고 있다.	시멘트의 분진이 4mg/m ³ 의 농도로 존재했을 때, 시멘트 중의 최대 6가 Cr의 함유량을 20mg/kg이라하면, 분진 중의 6가 Cr의 농도는 최대 0.00008mg/m ³ 정도이다. 이같은 허용농도와 비교하여 1/100 이하이다.
알레르기성 피부염	감수성이 강한 사람은 알레르기성 피부염을 일으킨다. 알레르기성 피부염을 일으키는 사람의 비율은 0.1~1%로 알려져 있다. 6가 Cr의 농도가 10mg/L를 넘는 수용액에 직접 접촉하면 알레르기성 피부염을 일으킬 확률이 높아진다. 알레르기성 피부염의 증상은 붉은 반점, 부음 등이다.	물/시멘트비 60%에서 혼련수 중에 평균적으로 6가 Cr의 농도는 17mg/L이다.
비알레르기성 자극성 피부염	6가 Cr을 수백 mg/L 정도 포함한 수용액에 직접 접촉했을 때 발생하는 것으로 알려져 있다.	시멘트 혼련수 중의 6가 Cr의 농도가 수백 mg/L가 되는 경우는 없다. 단, 시멘트 수용액은 알칼리성이므로 알칼리성에 기인하는 자극성 피부염을 일으킬 가능성은 있다.
6가 Cr을 함유한 토양에 접촉했을 때의 독성(허용농도)	EPA는 유해한 화학물질을 허용되는 토양농도 계산방법을 제시하고 있다. 주택지에서 오염토양으로부터 경구 섭취량의 계산식을 이용하여, 체중 15kg의 어린 아이인 경우 허용된 경구 섭취량은 225mg/토양kg이 된다. 또 EPA는 흡입에 의한 발암 위험량의 계산에 의하면, 허용되는 토양 중의 6가 Cr의 농도는 270mg/토양kg이다. 6가 Cr에 의한 알레르기성 피부염 최소발현농도로부터 허용된 토양 중의 6가 Cr의 농도는 계산한 결과 445mg/토양kg이 된다.	실제 개량 토양에서는 대략 1mg/kg 정도로 EPA의 기준(225mg/토양kg)과 비교하여 매우 적은 양이다.

노력을 기울이고 있다.

한편 시멘트는 중금속을 시멘트 수화물에 고화시켜 환경오염확대를 방지하는 우수한 재료이므로 앞으로도 유해물질 처리에 큰 공헌을 할 것이다. 따라서 환경보전에 입각해서 효과적인 시멘트 관리를 할 필요가 있다.

< 참 고 문 헌 >

1. Sakai Etsuo, Leaching of minor elements from concrete, Concrete library 111, Japan Society of Civil Engineering, 2003. 5.
2. Shigeru Takahashi, The effect of the trace elements in cement on the environment, Cement · Concrete, No. 640, pp. 20-29, 2000. 6.
3. M. Firas, Contribution of toxic elements : Hexavalent chromium in materials used in the manufacture of cement, CCR, Vol. 24(3), pp. 553-541, 1994. 3.
4. D. Bones, The present state of the art of immobilization of hazardous heavy metals in cement based materials, Advances in Cement and Concrete, pp. 481-498, 1994.
5. Daimon Masaki, 지구에 친화적인 산업폐기물 이용 시멘트의 내구성 향상 대책에 관한 연구, 연구보고서, 1997. 5.