

친환경 및 미래 소재로서의 시멘트

-시멘트 중의 6가 크롬을 중심으로-

2006. 11. 17

군산대학교 이 승 현



목 차

1. 경과 및 개요

2. 크롬의 노출 정도가 인체에 미치는 영향

3. 시험방법

4. 국내 시멘트 중의 크롬 함유량 평가

5. 사용 원료에 대한 평가

6. 개선 방향 및 제언

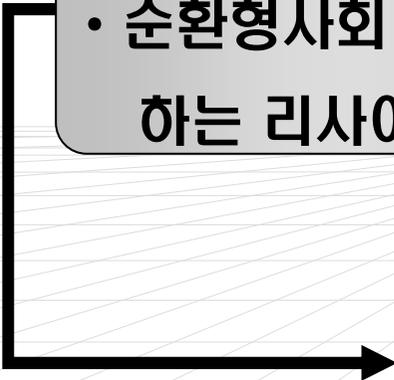
시멘트 소재의 발전 방향



- 쾌적한 환경과 건강성
- 순환형사회 구축 기여하는 리사이클 산업



- 장수명 고내구성 콘크리트용 시멘트
- 신뢰성 있는 시멘트



크롬에 대한 올바른 이해와 전파가 필요

추진 경과

- 04. 12 : **업계 「시멘트 중 Cr(VI) 자율관리 동의서」 제출**
 - 관리 기준을 일본 수준으로 목표 설정
 - 분석장비 도입, 자체 현황 파악**
 - 입고관리(고 크롬 함유 폐.부산물 사용 중단)
- 05. 04 : **정부 시멘트 민·관 정책협의회 구성**
 - 정부, 시멘트 업계, 학계, 연구기관, 시민단체 (17명)
 - 실태조사, 제도개선, 대책마련 등의 기능
- 05. 05 : **시멘트 중 중금속 함유량 조사 (05. 06 ~ 06. 05)**
 - 주관 : 요업기술원, 위탁 : 군산대학교
- 06. 09 : **시멘트의 Cr(VI)관리 방안 발표**
 - 2009년부터 20mg/kg 이하
 - 시험방법은 일본시멘트협회 방법

각종 물질 및 소재의 크롬 함유량



루 비
 $Al_2O_3 \leftarrow Cr_2O_3$
200mg/kg



암석 $\leftarrow Cr$
2-1500ppm

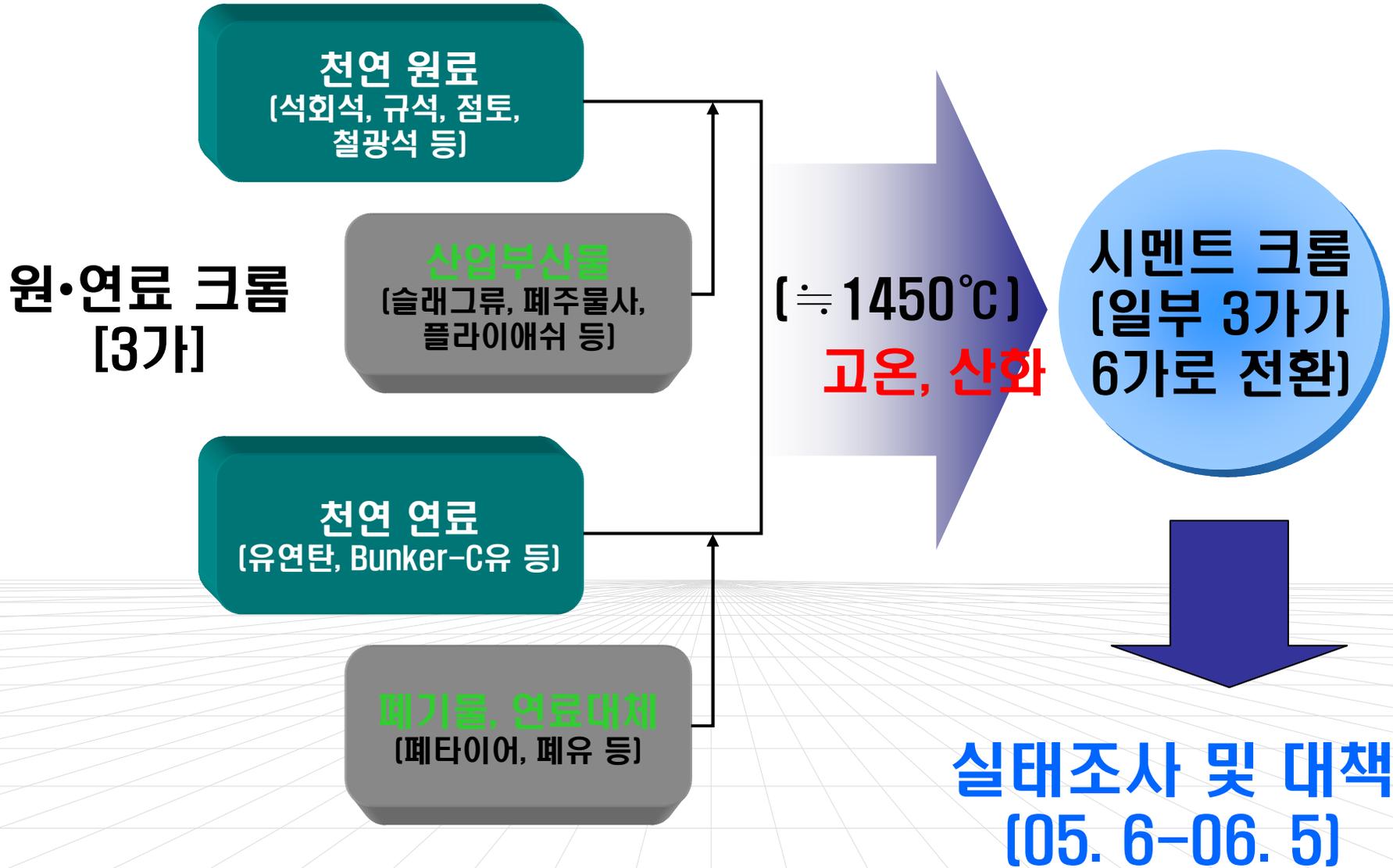


흙 $\leftarrow Cr$
10-150ppm



시멘트 $\leftarrow Cr$
100-300ppm, 6가 크롬 0-30ppm

시멘트 중에서 6가 크롬의 생성



실태조사 결과 발표

- 크롬 함량이 많다.(60%)

- *엄청나게...? , 다량의 표현보다는 인체의 유해성과 관련하여 정확하게 표현해야 함

- 크롬 다량 함유 폐기물 사용이 주된 원인

- *정확한 이해가 필요, 기존 데이터가 부재

- 시험방법은 일본 시멘트 협회 시험법 적용

- 함유기준은 일본과 동등한 수준인 20 mg/kg 이하 설정

- *2009년부터 적용

6가 크롬의 함량과 인체의 유해와의 관계

치사량
[급성독성]

3500~4900mg(체중 70kg 기준)
[미국노동안전연구소 NIOSH, RTECS]

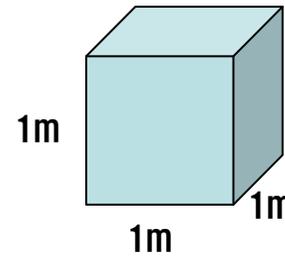
시멘트 10g 섭취

- 수용성 Cr(VI) 0.2mg 정도
- 치사량의 1/17500 정도

발암성
[분진흡입]

충분진 4 mg/m³ 허용농도
[일본위생학회 시멘트 2종분진]
Cr(VI)의 노출한계 0.05 mg/m³
[일본위생학회]

시멘트가 4mg/m³ 존재



- 수용성 Cr(VI) 20mg/kg 존재한계
- 함유량 0.00008 mg/kg [허용농도 1/100]

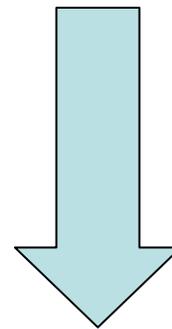
알레르기
접촉성피부염

유발농도 10mg/l
특정인 : 0.1-1%정도

물/시멘트 = 0.6 일때 혼련수 중
평균 Cr(VI)농도 17 mg/l

인간 섭취량

3×10^{-3} mg/kg·체중
[EPA]

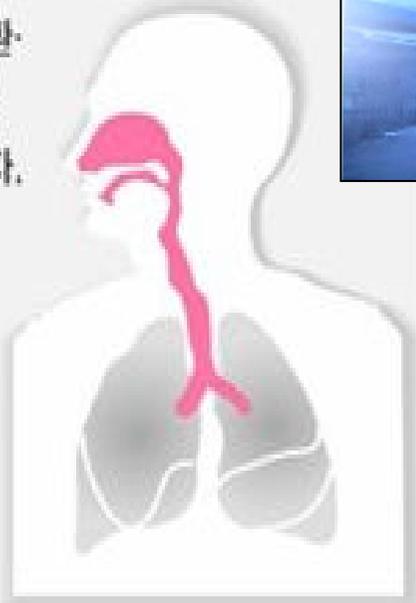


6가 크롬의 양

시멘트 중의 6가 크롬 범위

정확한 이해가 필요

- 아토피 등 피부질환·폐암·위암 등 원인
- 시멘트 공장 노동자, 주변 주민, 공사장 노동자 직접 피해
- 시멘트 구조물 파손·분진 등으로 국민 모두 잠재적 피해



콘크리트 파손 · 노화 먼 노출...“암까지 일으켜”

국내산 시멘트의 상당량은 유해 발암물질인 6가크롬을 다량 함유한 것으로 드러났다. 6가크롬은 사람의 피부에 닿거나 몸에 들어가 쌓이면 가려움증을 수반하는 알레르기성 피부질환(아토피 등)은 물론 각종 암까지 일으키는 유해 중금속이다.



Dry cutting generates high levels of dust



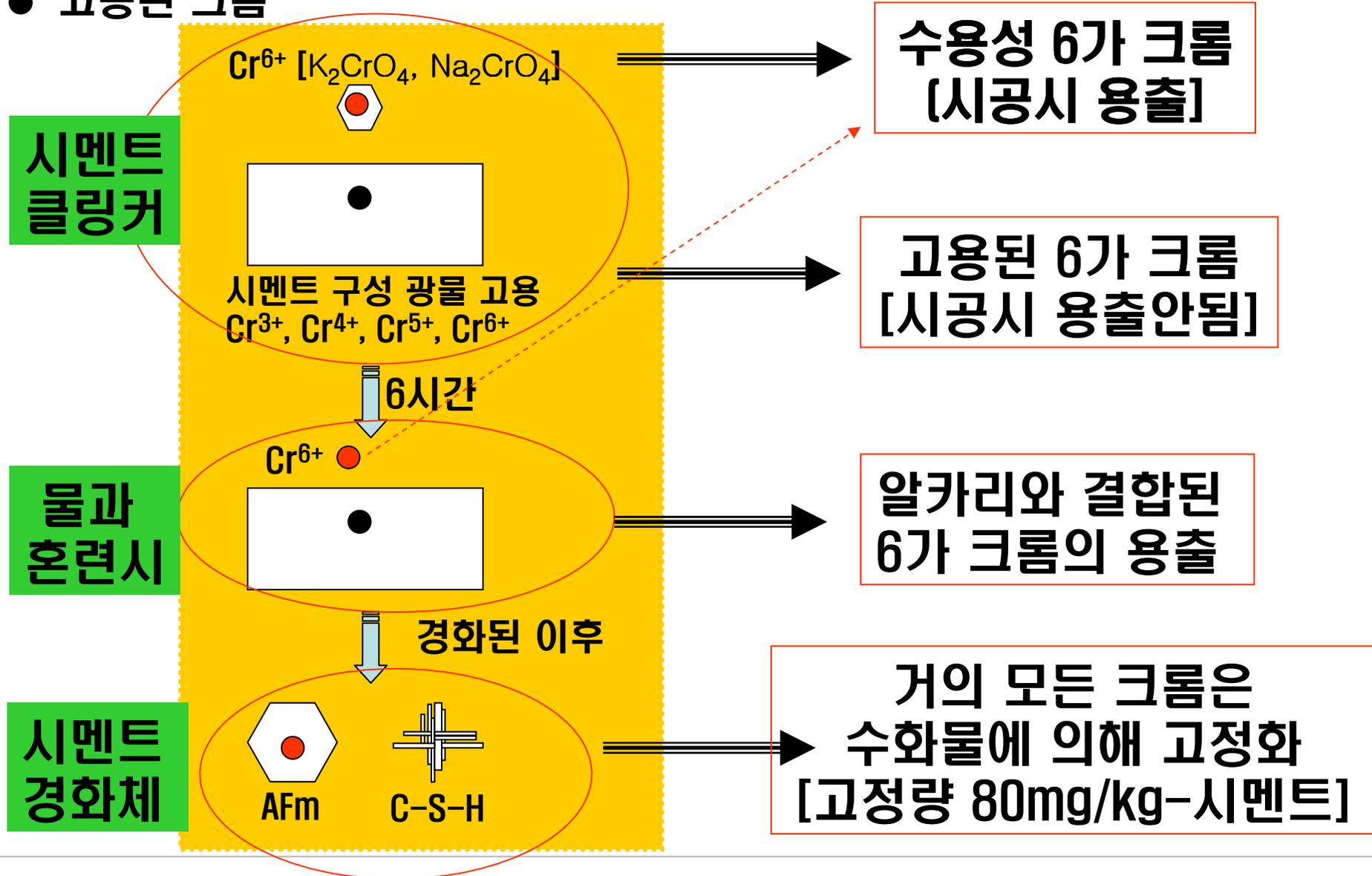
Limit all skin contact with wet cement or wet cement products

6가 크롬에 의한 알레르기 접촉성 피부염 보고

년도	국가	보고자	내용	출처
1983	네덜란드	P.J. Coenraads	Prevalence of hand eczema, Association with occupational exposure, especially in construction workers	Groningen 대학학위논문
1989	덴마크	C. Avnstorp	Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement	Contact Dermatitis
1992	호주	A.R. Halbert	Prognosis of occupational chromate dermatitis	Contact Dermatitis
1996	스위스	F. Hunkeler	Chrom in Zement. Technische Forschung und Beratungsstelle der schweizerischen Zementindustrie	Wildeg
1996	싱가폴	C.L. G.H	Change in Cement manufacturing process, a cause for decline in chromate allergy	Contact Dermatitis
1998	미국	J.D. Kanfman	Occupational skin diseases in Washington state	Am J Public Health
1999	대만	Y.L. Guo	Dermatoses in cement workers in Southern Taiwan	Contact dermatitis
2001	이스라엘	Basketter	Investigation of the threshold for allergic reactivity to chromium	Contact Dermatitis
2005	한국	KBS	30명의 건설 근로자 중 10명이 첩포검사 양성반응	환경스페셜
2003		유럽 시멘트협회	Norwegian National Institute of Occupational Health	

시멘트 중의 크롬의 상태

- 알칼리와 결합된 6가 크롬
- 고정된 크롬



시험방법이 중요하고 통일할 필요가 있음

“국내 시멘트 내 6가 크롬 함량은 EU 기준 대비 최고 45배 이상으로 분석”

→ 완전히 용해시켜 6가 크롬 측정,

EU 시험법(모르타르 제조시 물에 용출된 수용성 6가 크롬 양)

“산업폐기물을 사용하지 않은 중국산보다 무려 170배 높은 양이 나타났다”

→ 시험법 : NIOSH(미국국립직업안전보건처) 2% NaOH, 3% Na₂CO₃

비교 : 국내 최고 51.2 mg/kg, 중국산 0.3 mg/kg

어떤 시험방법 ?

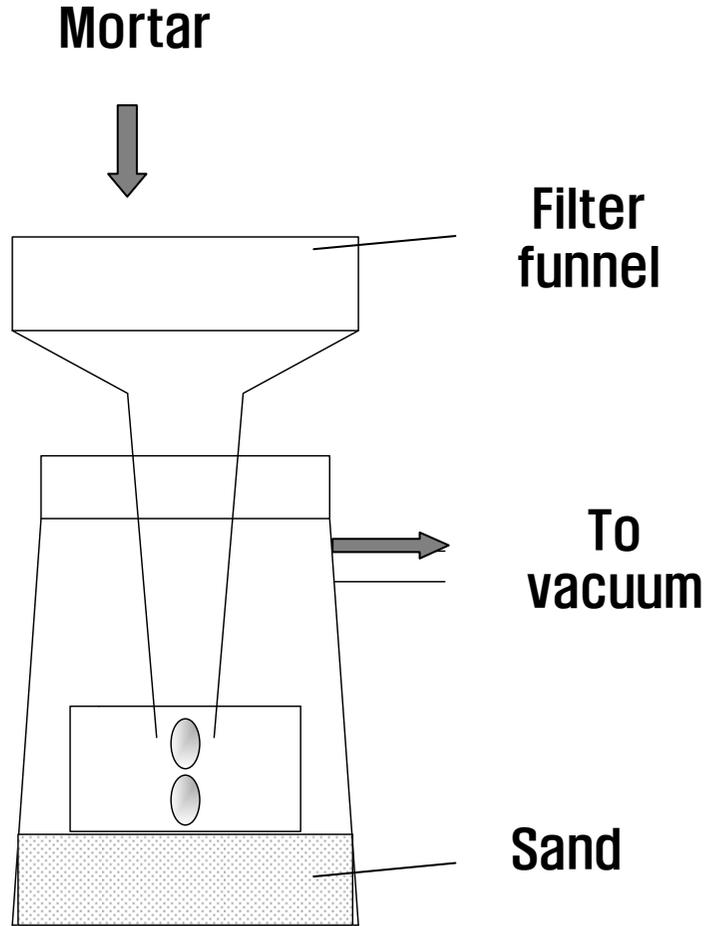


젖은 시멘트를 만지는 작업
근로자의 알레르기 접촉성 피부염

시멘트 중의 수용성 6가 크롬 시험 방법

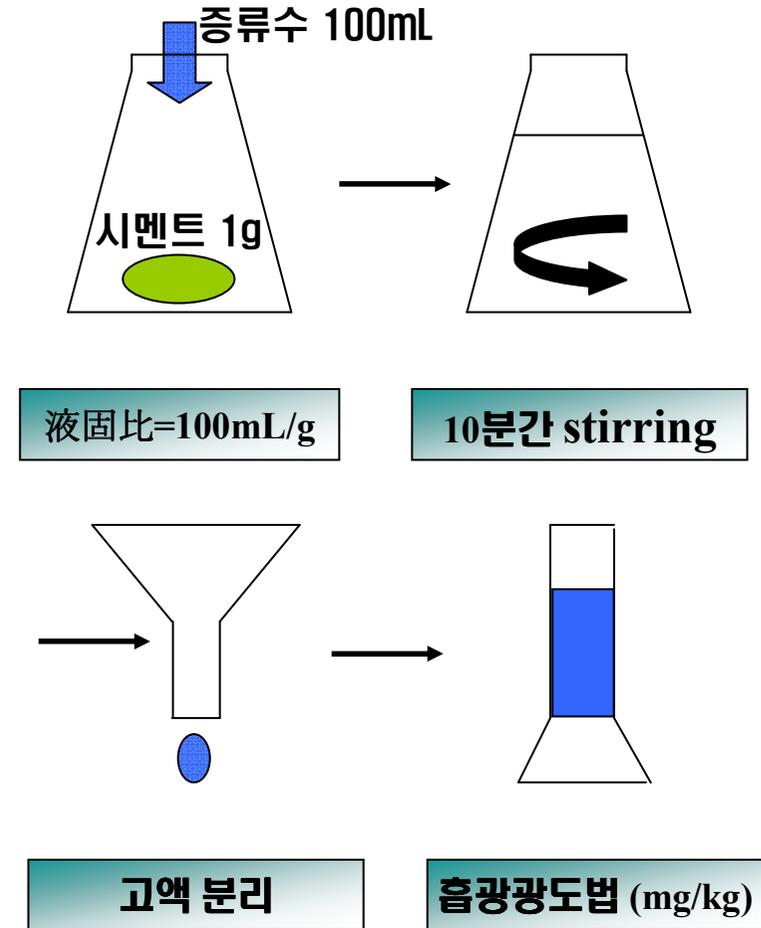
국가별	시험법	규제일자	기준 (mg/kg)	법령
EU	EN 196-10 “ Determination of the water-soluble chromium(VI) content of cement ”	2005. 01. 17	2	EUROPEAN DIRECTIVE 2003/53/EU (2003.02.20)
일본	일본시멘트협회 표준시험방법 JCAS -51-1981	1989. 09	20	자율규정

유럽 (EN 196-10)



1. Mortar를 제작한다. (W/C=0.5)
2. 여과장비를 이용하여 15mL 이상 여과

일본시멘트협회 시험법



용이성과 재현성

우리나라 시멘트 중 수용성 6가 크롬 함유량

● 국내 시멘트 10개

단위 : mg/kg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	평균
Total Cr	87	74	156	48	107	96	168	69	35	112	95.2
일본시멘트 협회	28.2	15.2	35.8	8.5	35.7	28	51.2	7.1	9.0	36.3	25.5
EN-196-10	0.88		1.6								
전환율	32.4	20.5	22.9	17.7	33.4	29.2	30.5	10.3	25.7	32.4	25.5

● 일본 시멘트와의 비교

국가	년도	총 크롬		수용성 6가 크롬		전환율 [%]
		평균값	범위	평균값	범위	
한국	2006	95.2	35-168	25.5	7.1-51.2	26.8
일본	1995	98	52-204	10.8	<0.4-32.4	11.1
	2001	70	53-114	8.1	3.0-14.4	11.6

국내 원료 크롬 분석

구분		한국	일본	
		크롬함량 (mg/kg·cement)	크롬함량 (mg/kg·cement)	
원료	클링커 원료		12.4~134.4	37.5~107.2
	클링커 원료 내역	석회석	13.5~47.3	3.0~35.1
		점토질 원료	0.0~17.0	2.9~13.7
		규석질 원료	0.2~7.0	0.3~54.8
		철질 원료	0.0~68.4	0.5~64.0
		이외	0.1~9.6	1.3~41.0
	석고		0.0~1.0	0.1~1.6
	수쇄 슬래그		0.8~2.3	0.0~6.0
연료		3.4~7.0	0.0~0.8	

- 비고 (1) 조사 원료수 : 한국 103건, 일본 91건
 (2) 콘크리트로부터 미량성분 용출에 관한 현상과 과제,
 일본 토목학회(2003.5.)에서 발췌
 (3) 석회석 : 1235kg, 점토 : 214kg, 규석 : 62kg, 철광석 : 36kg

국내 원료 분석 (Total-Cr)

원료별 세부 분석

구 분		크롬 함량 (mg/kg·material)
규석질 원료	규 석	10 ~ 15
	폐 주물사	20 ~ 350
철 질 원료	Jarosite	25 ~ 100
	Goethite	70
	전로 슬래그	1,165 ~ 1,180
	메탈/Cu 슬래그, 분철 등	0 ~ 3,420
점토질 원료	경석 / 남석	25 ~ 340
	플라이 애쉬 / 제지 애쉬 등	0 ~ 310
폐수 / 정수장 오니 등		10 ~ 955

외국 A사의 폐기물 사용 전후의 6가 크롬의 변화

사용 전

단위 : mg/kg

	1987			1994		
	평균	최대	최소	평균	최대	최소
총 Cr				86	168	40
수용성 6가 Cr	7.4	32.3	5.3	12.7	26.5	5.4

사용 후

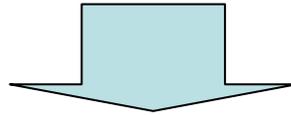
	1999			2001			2003		
	평균	최대	최소	평균	최대	최소	평균	최대	최소
총 Cr	86	130	62	83	116	67	74	110	44
수용성 6가 Cr	8.4	13.3	4.5	8.1	10.1	5.9	7.6	11.0	4.4

- 폐·부산물 사용으로 6가 크롬 양은 증가하지 않았고
- 미량 성분 관리 체제가 확립되어 편차나 최대값이 줄어 들었음

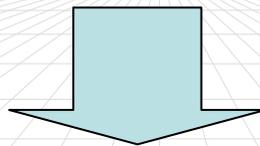
개선 방향

- 함유기준 2008년 : 30 mg/kg, 2009년 : 20mg/kg 설정
-업계자율 규정
- 부원료 중 총크롬 함유량 1,800 mg/kg 이하인 것만 사용
- 한국양회공업협회와 국립환경연구원 공동으로 측정결과를 홈페이지에 게재
- 09년 KS 규격 중 「시멘트 화학성분 규격」에 반영
- 환경부는 지도 관리하고, 업계는 저감 기술 개발에 노력

**최근 언론에서 시멘트의 유해성 논란에 대해 문제제기라는
측면에서는 바람직하나 일부 자극적이고
과장된 보도는 국민들에게
시멘트와 콘크리트에 대해 부정적인 이미지를 심어 줌**



- **올바른 정보 제공과 이미지를 개선시키는 프로그램이 필요**
- **선진화된 저감기술 개발을 통해 지속적인 유해물질 저감 노력이 필요**
- **시멘트, 콘크리트 관련 종사자들이 국민 건강과 환경을 위해 노력하고 개선하는 모습을 보여주는 것이 요구됨**



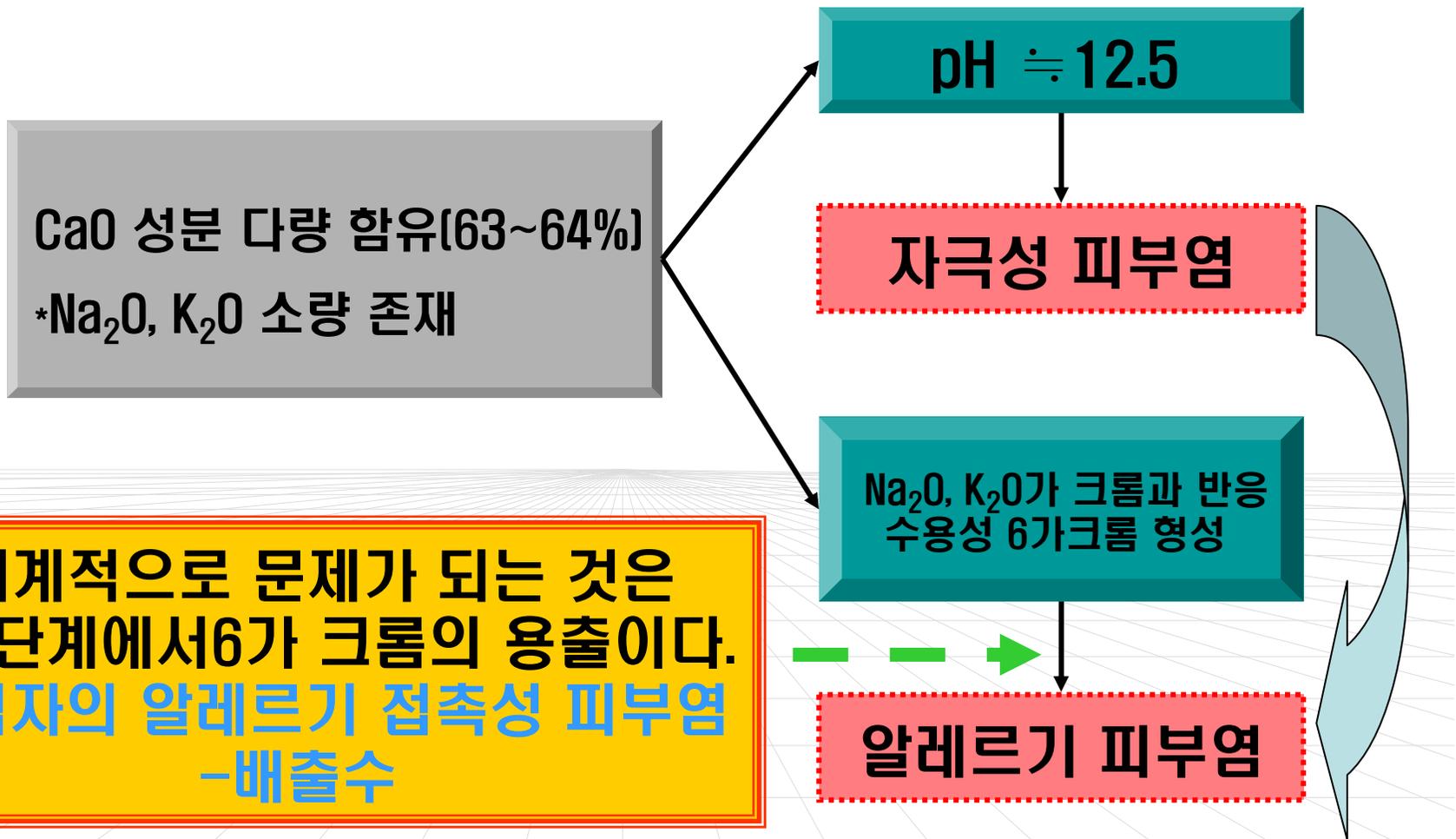
**시멘트 산업이 순환형사회 구축에 기여하는
리사이클 산업으로서의 이미지를 확립**

감사합니다.



시멘트 중의 6가 크롬이 인체에 미치는 영향은

- 시멘트는 pH 12.5로 자극성 피부염을 일으킨다. (본성)
- 시멘트 중의 6가 크롬의 접촉은 알레르기 접촉성 피부염



국내외 6가 크롬 분석방법 일예

구 분	한국 토양오염 공정 시험법	한국 폐기물 용출 시험법 (일본토양용 출시험법)	미국 TCLP	일본시멘트협회 시험법	ISO시험법 (ISO 3613)	유럽용출시험 법
용출액 조제	0.1N HCl (pH1)	탈이온수 (pH5.8-6.3)	0.1N acetic acid (pH2.93)	탈이온수 (pH5.8-6.3)	0.05N NaOH (pH 12.7)	탈이온수 (pH5.8-6.3)
고/액체 비	시료(g):용매(ml) 1:5	시료(g):용매(ml) 1:10	시료(g):용매(ml) 1:20	시료(g):용매(ml) 1:100	시료(g):용매(ml) 1:100	시료(g):용매(ml) 1:10
용출시간	1시간	6시간	18시간	10분	1시간	24시간
용출상태	수평진탕 (100rpm) 30°C, 상압	수평진탕 (200rpm) 상온, 상압	roller-table (30rpm) 상온, 상압	Stirring 상온, 상압	Boiling	roller-table (10rpm) 상온, 상압
검액제조	거름종이 5B로 여과	1 μ m 유리섬유 여과	0.6~0.8 μ m Membrane filter	거름종이 5B로 여과	여과	0.45 μ m Membrane filter

건설산업에서 6가 크롬의 규제

1800mg/kg : Cr

