

시멘트 및 콘크리트공시체 중의 중금속 용출 및 함량 분석

폐기물공학팀

김진아 · 배일상 · 정숙녀 · 최금숙 · 최용석 · 김홍제 · 윤중섭 · 엄석원

Leaching and Total Content Analysis of Heavy Metals in Cements and Concretes

Waste Engineering Team

**Jin-a Kim, Il-sang Bae, Sook-nye Chung, Keam-suk Choi,
Yong-suk Choi, Hong-jae Kim, Jung-seop Yun and Seok-won Eom**

Abstract

In Korea, raw and secondary waste materials have been used in cement since the new waste recycling policy of the Ministry of Environment came into effect. In 2007, however, it was reported that hazardous heavy metals from cement, and associated materials, cause many social problems; therefore, in-depth studies were conducted on the leaching stability of cement and concrete. According to the results of the leaching tests, using the KSLP(Korean Standard Leaching Procedure) and TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) methods, the concentrations of 7 heavy metals(Pb, Cu, Cd, As, Hg, Cr⁶⁺ and T-Cr) in cement and concrete samples were much lower than those in the waste standards. In addition, the result of a total content test, using the EPA (Environmental Protection Agency) 3051 method, showed that the heavy metal concentrations of domestic cement samples were higher than those of foreign samples, while the result from the Cr⁶⁺ leaching test, using the JCA(The Japan Cement Association) method, was also less than 30 mg/kg, which is the Korean criterion for all cements. As a result, a leaching test, using the ANSI(American National Standards Institute) method(61-2007a), showed that the concentrations of 6 heavy metals(Pb, Cu, Cd, As, Hg and T-Cr) in a concrete cube were much lower than the ANSI concentration standard.

Key words : cement, concrete, heavy metal, KSLP, EPA 3051, ANSI 61-2007a

서론

인류가 석회를 사용하기 시작한 기원은 매우 오래되었다. 이집트인들은 피라미드 축조시 석회와 석고를 혼합한 시멘트를 사용하였고 고대 로마인들은 석회와 화산재를 혼합하여 사용하였다. 오늘날 시멘트는 상상할 수도 없을 만큼 우리에게 필수불가결한 존재가 되었다. 흔히 시멘트로 불리는 것은 포틀랜드 시멘트인데 주원료인 석회석과 부원료인 점토, 규석, 철강석을 섞은 뒤 보조연료인 유연탄을 넣어 섭씨 1,450도의 고온소성로에서 제조된다(그림 1).

그러나 최근 들어 시멘트 제조시 사용되는 부원료나 보조원료 중의 유해물질로 인해 시멘트와 시멘트제품의 안전성에 대한 우려가 야기되고 있다. 1990년대에 들어와 그 동안 매립 및 소각에 의존하던 폐기물 처리가 여러 가지 환경 문제점이 대두됨에 따라 감량화, 재이용, 재활용으로 변경되었으며, 1992년 미국 EPA(Environmental Protection Agency)가 시멘트 소성로를 우수한 폐기물 처리시설로 고시한 이후 소각처리되는 폐기물의 33%가 시멘트 소성로에서 열원으로 재활용되고 있다. 일본의 경우 연료와 원료로 사용되는 폐기물의 양이 일본 전체에서 재활용되는 폐기물의

20% 정도에 이르고 있으며, 주로 매립, 소각처리되는 하수슬러지, 도시쓰레기, 폐플라스틱 등도 그 사용기술의 개발로 재활용 되고 있다(1).

우리나라에서는 1997년 페타이어를 소성로 보조연료로 사용할수 있도록 허용되었으며, 이후 재활용신고만으로 석탄재, 철강슬래그, 슬러지류 등 부원료 및 보조연료로 폐기물의 사용이 확대되었다. 그 외에도 각종 산업계에서 발생하는 폐주물사, 공정슬러지, 폐합성고무 등 산업폐기물 사용이 증가하고 있는 추세이다(2).

2007년 10월 폐기물 재활용 시멘트가 언론에 보도됨에 따라 시멘트와 콘크리트 제품자체에 포함된 중금속의 유해성, 소성로의 오염물질 배출로 인한 환경오염, 지역주민 건강영향 등의 문제가 대두되어 유해성 논란과 더불어 시민들의 불안이 가중되고 있다. 또한 그에 따른 문제해결 방법에도 시멘트 및 콘크리트공시체등의 중금속에 대한 국내 시험방법 및 관리기준의 부재로 논란을 겪고 있다. 따라서 이에 대한 정확한 정보와 대책마련을 위해 2007년 12월에 국내산 시멘트와 외국산 시멘트, 콘크리트 공시체에 대한 중금속 함량 및 용출을 조사하였고, 이 중 국내산 시멘트제품을 2008년도 분기별로 연속적인 모니터링검사를 통하여 신뢰성 있는 자료를 확보하고자 조사연구하였다.

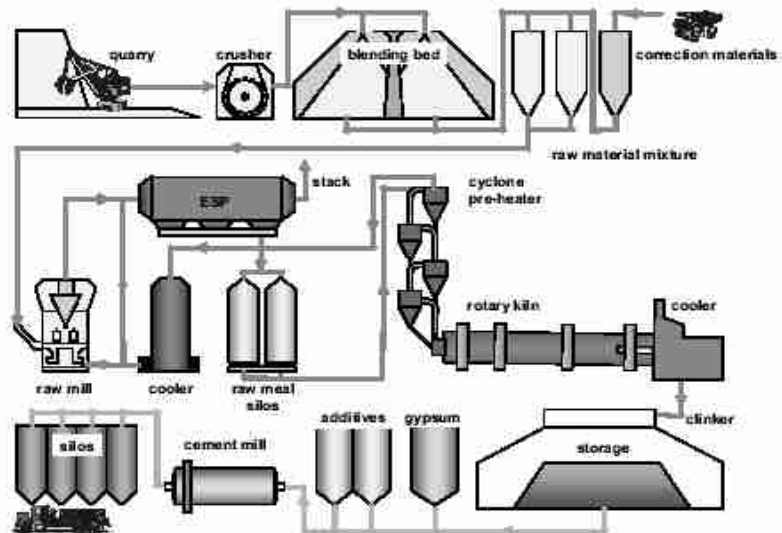


Fig. 1. Schematic representation of cement production.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 국내산 시멘트는 시중에서 판매되고 있는 10개 제품(2007, 2008년)과 외국산(일본, 중국, 미국, 인도, 2007년) 10개 제품이었으며, 콘크리트 공시체(이하 콘크리트)는 SH공사의 협조를 받아 레미콘 10개사 제품으로 신축공동주택건설시 압축강도용으로 사용되는 시료를 사용하였다. 이 중 5×5×5 cm 입방체는 NSF/ANSI 61-2007a 방법에 의한 콘크리트 용출시험용으로 사용하였다. 시멘트는 분말 형태로 사용하였으며, 콘크리트는 함량 및 용출시험을 위하여 10×20 cm 공시체를 파쇄한 후 0.5~4.75 mm 체를 통과시켰고, ANSI 61-2007a법에 의한 용출시험은 5×5×5 cm 입방체를 파쇄하지 않고 사용하였다. 2008년도에는 국내산 시멘트 10개 제품만을 분석하였으며, 3월, 6월, 9월 3회에 걸쳐 시료를 채취한 후 분석하였다. 시료 채취방법을 표 1에 정리하였다.

2. 실험방법

현재 국내에는 시멘트와 콘크리트에 대한 분석방법이 규정되어 있지 않다. 본 연구는 한국 KSLP(폐기물공정시험법), 미국 TCLP(Toxicity

Characteristic Leaching Procedure)법, NSF/ANSI 61-2007a(미국 음용수 관련법) 및 EPA 3051법에 의해 각각 중금속에 대하여 용출 및 함량시험을 실시하였고, 이 중 Cr⁶⁺은 JCA 1-51(The Japan Cement Association)법으로 분석하였다. 분석대상 중금속은 T-Cr, Cr⁶⁺, Pb, Cu, Cd, As, Hg 등 7항목을 선정하였다. 시멘트 및 콘크리트의 함량시험은 EPA 3051법에 의하여 시료 0.5 g에 질산 10 mL를 넣고 microwave로 중금속을 가열분해하여 ICP와 AAs 로 분석하였다. 중금속 항목중 Cr⁶⁺은 JCA 1-51법으로 분석하였으며, 시멘트 1 g에 증류수 100 mL를 넣고 10분간 교반한 후 5B여과지로 여과하여 spectrophotometer로 흡광도를 측정하였다. 또한 콘크리트는 음용수 자재의 인체 유해영향을 관리하는 미국 먹는물 관련 콘크리트 자재관리 기준의 시험법인 ANSI(American National Standards Institute) 61-2007a 법에 의해 전처리하고 ICP/MS로 분석하였다. 61-2007a 방법은 모르타르 공시체 제작 후 24시간 경과시 탈형하고 28일간 수중 양생 후, 용출시험전에 200 mg/L 염소용액으로 컨디셔닝한다. 그 후 공시체의 비표면적이 최소 50 cm²/L 이 되도록 노출시키고 23±2°C에서 4일간 3회 반복하여 담갔다가 용출수를 버린 후, 마지막 1일간 용출시켜 용출된 중금속을 분석하는 방법이다.

Table 1. Samples of domestic, foreign cement and concrete

Domestic cement			Foreign cement		Concrete		
Sample	Sampled date		Sample	Date	Sample	Sampled date	Constructed site
A	2007.12	2008.3/6/9	China-1	2007.12	CA	2007.10.14	Gangil district 1,3
B	2007.12	2008.3/6/9	China-2	2007.12	CB	2007.10.05	Gangil district 5,7
C	2007.12	2008.3/6/9	India-1	2007.12	CC	2007.10.09	Gangil district 6,8
D	2007.12	2008.3/6/9	India-2	2007.12	CD	2007.10.08	Gangil district 5,7
E	2007.12	2008.3/6/9	Japan-1	2007.12	CE	2007.10.17	Gangil district 9,10
F	2007.12	2008.3/6/9	Japan-2	2007.12	CF	2007.10.14	Gangil ditrict 9,10
G	2007.12	2008.3/6/9	Japan-3	2007.12	CG	2007.10.09	Gangil ditrict 2,4
H	2007.12	2008.3/6/9	America-1	2007.12	CH	2007.10.13	Gangil ditrict 1,3
I	2007.12	2008.3/6/9	America-2	2007.12	CI	2007.10.14	Gangil ditrict 2,4
J	2007.12	2008.3/6/9	America-3	2007.12	CJ	2007.10.10	Gangil ditrict 6,8

표 2와 3에 용출 및 함량시험을 위한 중금속 분석방법을 나타내었다. 그림 2는 각각의 시험방법별 시험장치들을 나타내고 있다.



Fig. 2. Setup of leaching test methods.

3. 회수율 측정

분석의 정확성을 위하여 표준시료(SRM) 0.5 g (1 mg/kg)을 시료와 동일한 실험방법을 통해 As, Pb, Cu, Cd의 회수율을 측정하였다. T-Cr은 포틀랜드 시멘트 자체 함량이 72 mg/kg이므로 별도

Table 2. Analytical methods of heavy metals for leaching and content tests

	Cement	Concrete
Leaching Test	KSLP	KSLP
	TCLP	TCLP
	-	NSF/ANSI 61-2007a
Content Test	EPA 3051	EPA 3051
	JCA 1-51	-

로 첨가하지 않았다. 또한 표준액(0.5 mg/L)을 이용한 정밀도, 정확도, 회수율 측정결과 표 4, 5와 같이 양호한 결과를 나타냈다.

결과 및 고찰

1. EPA 3051법에 의한 중금속함량시험 결과

시멘트 및 콘크리트의 중금속함량을 조사한 결과를 표 6에 나타내었다. 국내산 시멘트는 중금속 7항목 모두 국외산보다 중금속함량이 높은 것으로 나타났다. 중금속함량 평균농도(mg/kg)는 국내산 시멘트에서 T-Cr은 51.91 mg/kg, Cr⁺⁶ 13.47 mg/kg로 국외산 시멘트에서는 T-Cr 45.04 mg/

Table 3. Leaching test methods and conditions employed in the present study

	KSLP	TCLP	JCA 1-51	NSF/ANSI 61-2007a
Leaching solution	deionized water (pH 5.8~6.3)	0.1 N Acetic acid (pH 2.93)	deionized water (pH 5.8~6.3)	pH 5 & pH 9 water
Sample	≤ 5 mm	≤ 5 mm	cement powder	5 × 5 × 5 cm
Sample / solution	1 g : 10 mL	1 g : 20 mL	1 g : 100 mL	SA/V 50 cm ² /L >
Leaching time	6 hr	18 hr	10 min	24 hr
Leaching condition	horizontally shaking (200 rpm)	roller-table (30 rpm)	stirring	
Filtering	1 μm glassfiber filter	membrane filter(0.6~0.8 μm)	5 B filter	-

kg, Cr⁺⁶ 4.14 mg/kg로 나타났다. 건설근로자의 피부 알레르기 원인의 하나인 Cr⁺⁶은 국내, 국외 산 시멘트에서 모두 국내 자율기준(30 mg/kg) 이하였으나, D사의 경우 유일하게 26.65 mg/kg로 일본자율기준(20 mg/kg)을 초과하였다. 일본에서는 6가크롬만 20 mg/kg 이하로 시멘트 업계에서 자율 관리를 하고 있으며, 이에 우리나라도 연도별로 업계 자율관리추진으로 '08년 30 mg/kg, '09년 20 mg/kg이하로 관리 계획하고 있다(3). 일반적으로 시멘트 원료중의 Cr⁺⁶은 미량이지만 클링커에 수십 mg/kg의 Cr⁺⁶이 함유되어 있기 때문에, 시멘트중의 Cr⁺⁶은 클링커의 소성과정 중에서

산화와 고온에 의해서 발생하는 것으로 보고되고 있다(4). 시멘트에서 항목별 중금속 함량농도(mg/kg)는 Pb > Cu > T-Cr > As > Cr⁺⁶ > Cd > Hg순이었으며, Pb가 58.89~789.21 mg/kg농도로 가장 높았다. 특이적으로 Pb가 높은 제품이 있었으며 평균치의 5배 정도의 농도를 나타내었다.

Table 4. Recoveries of heavy metals by SRM

	T-Cr	As	Pb	Cu	Cd
Recovery rate(%)	103.05	108.20	113.900	95.306	92.625

Table 5. Recoveries of heavy metals by standard solution

	n	Detection limit μg/L ¹⁾	Precision Mean(mg/L)±SD(RSD%)	Accuracy %	Recovery rate Mean(%)±SD
As	6	50(0.025)	0.49±0.02(4.27)	2.3	93.0±5.1
Pb	6	40(0.005)	0.51±0.01(2.16)	-2.6	99.3±8.0
Cu	6	8(0.004)	0.48±0.01(2.29)	4.4	99.7±5.6
Cr	6	7(0.04)	0.50±0.00(0.62)	0.5	98.6±8.3
Cd	6	4(0.006)	0.51±0.00(0.57)	-1.3	98.4±8.4

¹⁾ () : Detection limit of ICP/MS.

Table 6. Total content of heavy metals by EPA 3051 method

(Unit : mg/kg)

		T-Cr	Cr ⁺⁶	Cu	Pb	As	Cd	Hg
domestic (n=10)	Average	51.9	13.5	133.0	218.2	23.6	5.2	0.020
	range	30.25~122.89	7.62~26.65	28.45~257.37	58.89~789.21	5.56~57.94	2.60~10.83	0.002~0.054
Cement foreign (n=10)	Average	45.0	4.1	64.6	94.6	11.9	2.1	0.007
	range	23.49~76.10	ND ¹⁾ ~11.11	25.37~214.91	19.62~261.53	1.66~44.0	0.73~3.34	0.0004~0.167
Concrete (n=10)	Average	41.7	-	34.4	68.1	5.9	2.7	0.018
	range	17.67~60.25	-	15.18~60.49	31.29~137.85	0.98~15.89	1.25~4.24	0.009~0.0336

¹⁾ ND : Not detected.

콘크리트에서는 모든 중금속항목에서 시멘트 자체보다 낮은 결과를 보였는데 이는 몰타르 제조시 자갈 및 모래 등이 혼합되어 시멘트의 중금속 함량이 낮아진 것으로 보인다. 콘크리트에서도 시멘트와 같이 Pb가 68.1 mg/kg로 가장 높았으며, pb > Cu > T-Cr > As > Cd > Hg순으로 나타났다.

2. 각 시험방법별 중금속용출시험결과

한국의 KSLP, 미국의 TCLP, 일본의 JCA, 미국 음용수 관련 ANSI법으로 분석한 결과 대부분의 중금속은 지정폐기물의 기준 이내로 나타났다. 시험방법별 중금속용출농도를 표 7, 8, 9에 나타내었다. 시멘트나 콘크리트에서 대부분 용출되는 중금속은 T-Cr과 Cr⁺⁶이었으며, Cu, Pb도 미량 검출되었다. 시멘트의 중금속 용출 평균농도(KSLP 법, mg/L)는 국내산의 경우 T-Cr 1.16 mg/L,

Cr⁺⁶ 1.07 mg/L, 국외산은 T-Cr 0.49 mg/L, Cr⁺⁶ 0.50 mg/L으로 국내산이 비교적 높았고, 나머지 중금속은 불검출수준의 매우 낮은 농도로 나타났다. 콘크리트에서는 시멘트보다 모두 불검출 수준으로 매우 낮은 농도를 보였다. 또한 ANSI 61-2007a법에 따라 산(pH 5), 알칼리(pH 10)의 액성조건으로 용출시험한 결과, 산 및 알칼리 조건 모두 불검출 수준으로 조사되어 신축공동주택에 사용된 콘크리트는 안전한 것으로 평가되었다.

3. 각 시험방법별 용출농도 비교

전반적으로 시멘트에서 시험방법에 따른 중금속의 용출율은 한국 KSLP > 미국 TCLP > 일본 JCA 순으로 나타났으며 한국의 KSLP방법이 타 방법에 비해 다소 높게 용출되었다. 그러나 각각의 시험방법은 시료와 용매의 비가 다르기 때문에 이를

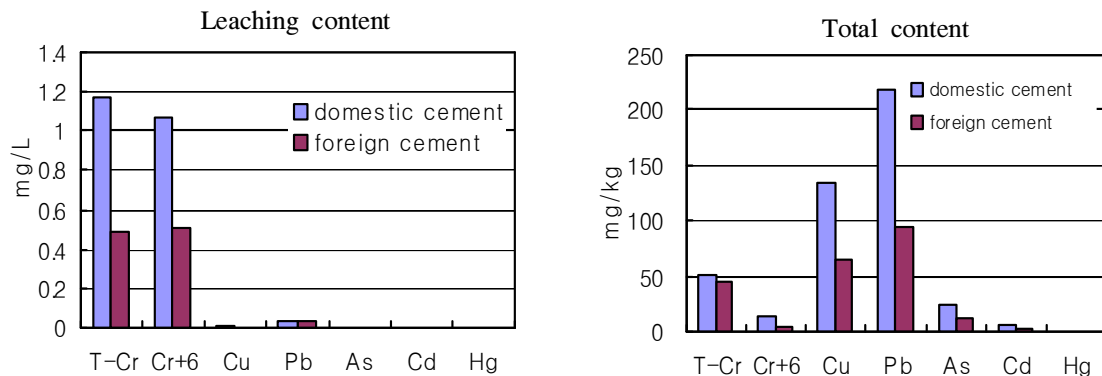


Fig. 3. Comparison of heavy metal concentrations in domestic and foreign cements.

Table 7. Results of leaching tests on the heavy metals by the KSLP method

		(Unit : mg/L)						
		T-Cr	Cr ⁺⁶	Cu	Pb	As	Cd	Hg
Waste standards(mg/L)		-	1.5	3	3	1.5	0.3	0.005
Cement	domestic(n=10)	0.63~2.50 (1.16) ¹⁾	0.47~2.44 (1.07)	ND~0.05 (0.01)	ND~0.22 (0.04)	ND	ND	ND
	foreign(n=10)	0.11~1.00 (0.49)	0.12~1.04 (0.50)	ND~0.02	ND~0.34	ND	ND	ND
Concrete(n=10)		ND ²⁾ ~0.03 (0.01)	ND~0.03	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾ () : Average.

²⁾ ND : Not detected.

Table 8. Results of leaching tests on the heavy metals by the TCLP method (Unit : mg/L)

	T-Cr	Cr ⁺⁶	Cu	Pb	As	Cd	Hg
Waste standards(mg/L)	-	1.5	3	3	1.5	0.3	0.005
Cement	domestic(n=10)	0.344~1.688(0.69) ¹⁾	0.03~1.52(0.58)	ND~0.01	ND~0.08	ND	ND
	foreign(n=10)	0.264~1.211(0.54)	0.06~0.92(0.45)	ND~0.056	ND	ND	ND
Concrete(n=10)	ND ²⁾ ~0.143(0.03)	ND~0.05(0.01)	ND~0.047	ND	ND	ND~0.011	ND

¹⁾ () : Average.

²⁾ ND : Not detected.

Table 9. Results of leaching tests on the heavy metals by the ANSI 61-2007a method (Unit : mg/L)

	T-Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg
ANSI standards(mg/L)	0.01	0.13	0.0015	0.001	0.0005	0.0002
Drinking water standards(mg/L)	(Cr ⁺⁶) 0.05	1	0.05	0.05	0.005	0.001
Concrete (n=10)	pH 5	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND
	pH 10	ND~0.0014	ND	ND	ND	ND

¹⁾ ND : Not detected.

고려하여 Cr⁺⁶의 용출 농도단위를 mg/L에서 mg/kg으로 환산하여 용출율을 비교하면 JCA > TCLP > KSLP 시험방법 순으로 나타났다. 시멘트에서 용출되는 대부분의 중금속은 T-Cr과 Cr⁺⁶이었으며, KSLP와 TCLP 시험방법에서 Cu, Pb도 미량 검출되었다. 시멘트 용출에서 Cr⁺⁶ 농도는 나라별 시험방법에 상관없이 T-Cr 농도와 유사했으며, 시멘트에서 용출되는 T-Cr의 대부분은 Cr⁺⁶이었다. 본 실험결과 KSLP, TCLP, JCA 시험방법에서 Cr⁺⁶ 용출농도(평균값)는 각각 10.9 mg/kg, 11.6 mg/kg, 16.0 mg/kg으로 모두 20 mg/kg 이하였다. 한편 콘크리트의 T-Cr 용출농도는 KSLP와 ANSI 시험방법에서 각각 0.01 mg/L과 0.0005 mg/L으로 ANSI법이 매우 낮게 나타났는데, 이는 분석법의 차이(KSLP법은 0.5~4.75 mm, ANSI법은 5×5×5 cm 입방체)에 의한 비표면적이 상대적으로 작기 때문으로 사료된다. TCLP 법에서 T-Cr과 Cr⁺⁶ 농도는 각각 0.03 mg/L과 0.01 mg/L이었으며 기타 중금속은 검출되지 않았다. 표 10에 용출농도(평균값)을 비교하였다.

Table 10. Comparison of leaching content on heavy metals in cement and concrete samples.

	Cement(mg/L)			
	T-Cr	Cr ⁺⁶	Cu	Pb
KSLP	1.16	1.09(10.9) ¹⁾	0.01	0.04
TCLP	0.70	0.58(11.6)	N.D ²⁾	0.01
JCA	0.15	0.16(16.0)	N.D	N.D
	Concrete(mg/L)			
KSLP	0.01	N.D.	N.D.	N.D.
TCLP	0.03	0.01	N.D.	N.D.
JCA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ANSI(pH5)	N.D.	-	N.D.	N.D.
ANSI(pH10)	0.0005	-	N.D.	N.D.

¹⁾ () : mg/kg.

²⁾ ND : Not detected.

4. 시멘트 및 콘크리트 용출률 비교

표 11은 한국의 KSLP 방법에 따라 10종의 시멘트제품에 대해 함량과 용출농도를 각각 나타내었다. 시멘트에 가장 많이 함유되어 있는 중금속으로는 Pb로써 평균 218.16 mg/kg이었으며, 그 다음이 Cu 132.98 mg/kg, T-Cr 51.86 mg/kg, As 23.62 mg/kg, Cd 5.18 mg/kg, Hg 0.0207 mg/kg 순으로 나타났다. 각 항목별 시멘트 용출률은 T-Cr 2.24%, Pb 0.02%, Cu 0.01%로써 T-Cr의 용출률이 가장 높았다.

표 12는 KSLP 방법에 따라 10종의 콘크리트에 대한 함량과 용출농도를 각각 나타내었다. 콘크리트에서 T-Cr 용출농도는 0.01 mg/L이었으며, 용출율은 0.02%이었다. 그 외 중금속은 용출되지 않았으며, 이는 수산화칼슘의 높은 완충능력이 콘크리트 미량원소의 방출을 막으며, 중금속의 이동성을 매우 적게 하기 때문이다(5).

5. 국내산 시멘트제품 모니터링검사

2008년도에 생산된 국내시멘트를 생산일자별로 3차례에 걸쳐 시료를 채취하여 용출시험과 함량시험을 실시하였다. 용출시험과 함량시험값은 표 13

과 같고, T-Cr 과 Cr⁺⁶의 2007, 2008년 농도비교는 그림 4에 나타냈다.

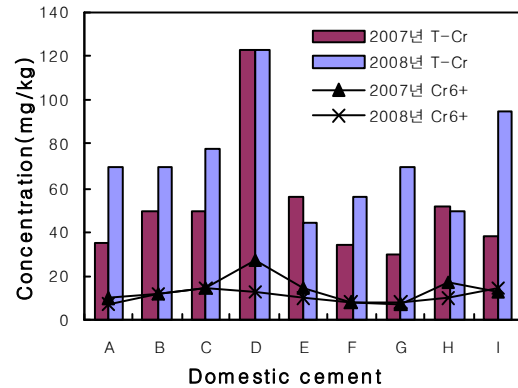


Fig. 4. Total contents of Cr⁶⁺ and T-Cr by the EPA 3051 method in domestic cements.

이번 분석에는 시멘트중의 폐기물공정시험방법과 EPA 3051법만을 이용해 중금속농도를 분석하였다. 시멘트의 중금속 용출평균값(mg/L)을 2007년 12월 분석결과와 비교해보면, T-Cr는 0.83, Cr⁺⁶ 0.69로 각각 1.16, 1.07 보다 낮은 농도를 보였으나, 지정폐기물기준 Cr⁺⁶ 1.5 mg/L을 초과하는 제품이 이번에도 동일한 회사(D사/1.883, H

Table 11. Leaching rate in different kinds of cement by the KSLP Method

Content	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Ave.	Leaching rate(%)	
T-Cr	Leaching(mg/L)	0.99	0.88	0.98	1.12	2.50	1.19	0.68	0.63	1.56	1.11	1.16	2.24
	Total(mg/kg)	51.58	35.56	49.43	49.57	122.89	55.75	34.29	30.25	51.40	38.37	51.86	
Cu	Leaching(mg/L)	0.88	0.01	0.12	N.D	N.D	0.02	N.D	0.05	0.01	N.D	0.01	0.02
	Total(mg/kg)	35.56	130.76	420.37	25.52	8.32	164.37	91.89	126.81	257.37	28.45	132.98	
Pb	Leaching(mg/L)	0.98	0.98	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	N.D	N.D	0.22	N.D	0.04	0
	Total(mg/kg)	49.43	49.43	117.78	15.14	3.24	166.23	58.89	214.00	789.21	78.70	218.16	
As	Leaching(mg/L)	1.12	N.D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0
	Total(mg/kg)	49.57	211.62	113.48	22.32	3.17	21.91	6.95	13.85	32.41	5.56	23.62	
Cd	Leaching(mg/L)	2.50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0
	Total(mg/kg)	122.89	72.98	70.51	34.55	3.06	5.19	2.84	6.52	10.83	2.60	5.18	
Hg	Leaching(mg/L)	1.19	0.02	0.04	N.D.	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0
	Total(mg/kg)	55.75	164.37	166.23	21.91	5.19	0.048	0.0536	0.0073	0.005	0.0123	0.0207	

Table 12. Leaching rate in different kinds of concrete by KSLP Method

	Content	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Ave.	Leaching rate(%)
T-Cr	Leaching(mg/L)	N.D.	0.03	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02
	Total(mg/kg)	26.43	59.15	42.72	32.43	37.46	59.96	17.67	38.98	41.84	60.25	41.69	
Cu	Leaching(mg/L)	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
	Total(mg/kg)	27.11	57.10	21.94	27.29	15.18	30.86	40.08	36.33	60.49	27.71	34.41	
Pb	Leaching(mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
	Total(mg/kg)	51.00	57.44	102.87	84.45	31.29	37.90	80.10	61.85	137.85	36.96	68.17	
As	Leaching(mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
	Total(mg/kg)	5.67	5.27	5.80	5.22	0.98	2.56	8.80	7.77	15.89	1.27	5.92	
Cd	Leaching(mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
	Total(mg/kg)	3.74	2.64	2.88	2.89	1.25	2.22	2.11	2.50	4.24	2.21	2.67	
Hg	Leaching(mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
	Total(mg/kg)	0.0336	0.0229	0.0196	0.0124	0.0120	0.0090	0.0107	0.0273	0.0134	0.0189	0.0180	

Table 13. Result of heavy metals by KSLP & EPA 3051 method(2008)

Domestic cement (n=9)	T-Cr	Cr ⁺⁶	Cu	Pb	As	Cd	Hg
KSLP (mg/L)	Average	0.83	0.69	0.03	0.09	N.D.	N.D.
	Range	0.5~1.66	0.4~1.17	0.01~0.04	0.05~0.14	N.D.	N.D.
EPA 3051 (mg/kg)	Average	72.70	10.75	275.24	286.20	30.67	9.99
	Range	44.41~122.60	7.66~14.35	126.69~687.28	118.28~1035.47	5.88~71.47	6.86~18.84

사/1.735)제품에서 각각 1 제품씩 나타났다.

2008년에 생산된 국내시멘트의 EPA법에 의한 함량분석에서는 전체적으로 Cr⁺⁶을 제외한 모든 항목에서는 더 높은 수치를 보였는데, T-Cr는 72.70로 51.91보다 높은 수치를 나타냈으며, Cr⁺⁶은 10.75로 13.47보다 낮은 농도를 보였다.

이번 분석에서도 10개 제품 모두에서 Cr⁺⁶은 국내 자율기준인 30 mg/kg 이하로 나타났으며, 강화된 2009년 20 mg/kg 자율기준보다도 낮은 값을 보였다. 항목별 중금속 함량농도(평균값 mg/kg)는 Cu > Pb > T-Cr > As > Cr⁺⁶ > Cd > Hg순으로 나타났다. Cu가 275.24 mg/kg, Pb가 286.20 mg/kg로 가장 높았다. 이번조사에서도 H사제품

에서 Pb의 평균값이 5배의 농도를 보였다.

결론

산업폐기물을 원료 및 연료로 사용해 만든 국내산 '폐기물 재활용시멘트'의 유해성 중금속 함유량을 파악하기 위해 시판중인 시멘트와 콘크리트공시체중의 중금속을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 2007년도에 생산된 국내산 시멘트 8개사 10 제품과 국외산 10제품(중국 2, 일본 3, 미국 3, 인도 2)중 중금속 7항목(T-Cr, Cr⁺⁶,

Pb, Cu, Cd, As)을 EPA 3051법으로 함량을 시험한 결과 중금속 7항목 모두 국내산 시멘트가 국외산보다 중금속함량이 높은 것으로 나타났다. 이는 국산 시멘트 제조시 fly ash 등의 지정폐기물을 원료 및 보조 연료로 사용하기 때문으로 보인다. 특히 Cr⁺⁶은 국내산 시멘트가 국외산 시멘트보다 약 30.7% 정도 높게 나타났으며, 국내·국외산 시멘트 모두 2008년 국내 자율기준(30 mg/kg) 이하였다. 한편 콘크리트에서는 모든 중금속항목에서 시멘트 자체보다 최저 25%(As)~최고 80%(T-Cr)의 낮은 결과를 보였는데 이는 모르타르 제조시 자갈 및 모래 등이 혼합되어 시멘트의 중금속 함량이 낮아진 것으로 보인다.

2. 한국 KSLP법, 미국 TCLP법, 일본 JCA 1-51법으로 용출시험한 결과 대부분의 중금속은 지정폐기물의 기준 이내로 나타났다. Cr⁺⁶은 국내산 시멘트가 국외산 시멘트보다 약 46.7%정도 높게 나타났다. ANSI 61-2007a법에 따라 신축공동주택의 콘크리트를 분석한 결과 중금속 7항목 모두 미국 음용수 콘크리트 자체기준 이내로 나타났다.
3. 시멘트에서 용출되는 각 시험방법별 중금속 농도는 한국 KSLP > 미국 TCLP > 일본 JCA 순으로 나타났으며, 시멘트에서 용출되는 T-Cr의 대부분은 Cr⁺⁶이며, 각 항목별 시멘트 용출률은 T-Cr 2.24%, Pb 0.02%, Cu 0.01%로서 T-Cr의 용출률이 가장 높았다. 콘크리트에서 T-Cr(0.01 mg/L)를 제외한 다른 중금속은 용출되지 않았으며, T-Cr의 용출율은 0.02%였다.
4. 2008년도에 생산된 국내시멘트 10개 제품을 시기별로 KSLP법과 EPA 3051법으로 분석

한 결과, 용출시험시 T-Cr 과 Cr⁺⁶ 평균값 (mg/L)은 2007년 12월 분석결과보다 낮은 농도를 보였다. 함량시험시 Cr⁺⁶을 제외한 모든 항목에서 전반적으로 더 높은 수치를 나타냈고, Cr⁺⁶은 이번 분석에서도 10개 제품 모두에서 국내 자율기준인 30 mg/kg이하로 나타났다.

참고문헌

1. 이종열, 전병용 : 시멘트 산업과 환경. 세라미스트, 9(3), 2006.
2. 이종열, 차춘수, 전병용 : 시멘트 산업에서의 환경보전 노력. Cement, 158:4~9, 2003.
3. 환경부 : 시멘트 소성로 관리개선 대책보고. 2007.
4. Frias M, Sanchez de Rojas MI, Gaecia N and Luxan MP : Contribution of Toxic Elements, Hexavalent Chromium in Materials used in the Manufacture of Cement. Cement and Concrete Research, 24(23):533~541, 1994.
5. Brautigam KR : 독일의 시멘트/콘크리트 중금속 거동연구 및 시멘트 제조시 산업폐기물의 환경영향. 시멘트소성로 환경관리개선 국제심포지움, 2008.
6. 환경부 : 폐기물관리법 제 46조. 2007.
7. 일본시멘트협회 : 흡광광도법에 의한 시멘트중의 수용성 6가 크롬의 정량방법. JCAS I-51-1981.
8. 요업기술원 : 시멘트 산업에서의 산업폐기물 재활용 기술. 한·일 시멘트/콘크리트 세미나, p169~215, 2000.
9. Takahashi S : The Effects of the Trace Elements in Cement on the Environment. Concrete Journal, 39:14~19, 2001.