

석면 대체물질의 종류 및 건강영향 고찰

박승현* · 안정호

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

A Review on the Asbestos Substitutes and Health Hazards

Seung-Hyun Park* · Jungho Ahn

Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI), Korea Occupational Safety and Health Agency(KOSHA)

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study is to provide information in reference to the health hazards of asbestos substitutes.

Methods: This study was conducted by reviewing the literature on the types of asbestos substitutes, product development using alternative materials and the health effects associated with asbestos substitutes.

Results: Synthetic or natural fibers such as synthetic vitreous fiber, polyamide, attapulgite, sepiolite and wollastonite are known as asbestos substitutes. According to the patents data of the United States and Europe since the 1970s, many asbestos-free products have been developed in a variety of industries. Health hazards of some asbestos substitutes including synthetic vitreous fibers have been evaluated by many experts, however, additional researches are required to be carried out in the future.

Conclusions: Alternatives to asbestos are necessary to develop the asbestos-free products. Health hazards for only several asbestos substitutes have been assessed so far and occupational exposure limit has not been established for many asbestos substitutes yet. Therefore, even though workers are handling asbestos-free products, it is recommended to control the working environment well enough in order to minimize the exposure of workers to dusts or fibers caused during the working process.

Key words : asbestos, asbestos substitutes, alternatives to asbestos, asbestos-free products

I. 서 론

석면의 유해성으로 인해 오래전부터 대체물질에 대한 연구개발이 이루어져 왔으며 최근에는 대체물질의 유해성에 대한 관심이 높아지고 있다. 석면 대체물질 개발은 1980년 이전부터 지금까지 꾸준히 이루어져 왔다 (Forte & Mudd, 1975; Bartram, 1980; Tracy et al., 1983; Santaren Rome et al., 1996; Krowl, 2005). 현재까지 널리 알려진 석면 대체물질로는 유리섬유(Glass fiber), 내화세라믹섬유(Refractory ceramic fibers), 파라-아라미드(Para-aramid), 아타플자이트(Attapulgite), 규회석(Wollastonite), 해포석(Sepiolite) 등이 있다. 미국 특허자료에 의하면 Forte & Mudd(1975)는 석면대신 아타플자이트

를 이용하여 건축자재를 개발한 바 있고, Bartram (1980)은 유리섬유, 금속섬유, 광물성유, 세라믹섬유, 실리카섬유, 나무펄프 등을 혼합하여 석면이 함유되지 않은 마찰재를 개발한 바 있으며, Tracy et al.(1983)은 석면대신 아라미드섬유를 구조토, 폐놀수지, 폴리아크릴 라텍스(Polyacrylic latex) 등과 혼합하여 개스킷을 개발한 바 있다. Santaren Rome et al.(1996)은 해포석을 이용하여 섬유강화 건축자재를 제조한 바 있고, Krowl (2005)은 규회석을 시멘트, 실리카, 유기섬유 등과 혼합하여 칼슘실리케이트 단열물질을 제조한 바 있다. 국제사회보장협회(International Social Security Association, ISSA)에서는 석면에 관한 기술보고서를 통해 석면대체는 불가피한 것이며 다음 단계로 석면함유물질의

*Corresponding author: Seung-Hyun Park, Tel: 032-5100-804, E-mail: sh903@kosha.net

Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI), Korea Occupational Safety and Health Agency(KOSHA).
478 Munemi-ro, Bupyeong-gu, Incheon 403-711

Received: August 27, 2013, Revised: September 24, 2013, Accepted: September 26, 2013

제거와 대체를 들었으며 석면이 사용되었던 범주에 따라 가능한 대체물질에 대한 정보를 제시하고 있다(Lep-rince et al., 2007). 동 보고서에 의하면 석면섬유를 대신하여 광물성유, 세라믹섬유 등이 단열재, 흡음재 등에 사용될 수 있고, 액상 또는 반죽형태의 제품에는 석면을 대신하여 석회석, 점토, 셀룰로스 등이 사용될 수 있다. 그리고 석면함유 시트나 보드에 석면대신 인조광물섬유(Man-Made Mineral Fibers, MMMFs or Synthetic Vitreous Fibers, SVFs)나 점토 등이 사용될 수 있고, 석면함유직물에는 석면대신 폴리에틸렌섬유(Polyethylene fiber), 폴리프로필렌섬유(Polypropylene fiber), 폴리아미드섬유(Polyamide fiber), 탄소섬유(Carbon fiber), 유리섬유 등이 사용될 수 있으며, 석면 시멘트 제품에는 석면대신 셀룰로스, 폴리프로필렌섬유, 폴리비닐알코올섬유(Polyvinylalcohol fiber), 아라미드, 유리섬유 등이 사용될 수 있다.

한편 석면 대체섬유의 개발과 함께 그 유해성에 대한 연구도 진행되어 왔다. 광물성 섬유인 에리오나이트(Erionite)는 악성종괴종을 일으키는 물질로 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 group 1(Carcinogenic to humans)로 분류하고 있고, 내화세라믹섬유의 경우는 IARC에서 group 2B(Possibly carcinogenic to humans), 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 A2(Suspected human carcinogen)로 분류하고 있는 물질로 폐섬유화를 일으킬 수 있다(IARC 2002, 2012; ACGIH 2013). 최근 국제사회에서는 석면 대체물질에 대한 유해성 평가에 많은 관심을 가지고 있다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서는 2005년에 실시한 위크숍(섬유상 물질의 발암성 메카니즘과 백석면 대체물질의 평가에 관한 위크숍)을 통해 파라-아라미드, 아타플라이트, 탄소섬유 등 14종의 석면 대체물질에 대한 유해성평가를 실시한 바 있다(UN, 2008). 동 위크숍에서는 폐암, 악성종괴종, 석면폐 등과 관련한 영향을 고려하여 14종의 석면 대체물질의 유해성을 높음(High), 중간(Medium), 낮음(Low)의 3단계로 분류하였다. 그리고 Harrison et al.(1999)은 파라-아라미드, 폴리비닐알코올, 셀룰로스의 건강영향을 백석면과 비교하여 고찰한 바 있다. 동 문헌에 의하면 섬유의 건강영향과 관련한 주요한 특성은 노출량(Dose), 크기(Dimension, 특히 직경), 지속성(Durability)과 관련이 있다. 최근 미국산업안전보건

연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 석면섬유와 기타 가늘고 긴 광물입자(Elongate Mineral Particles, EMPs)의 건강영향에 대한 폭넓은 이해를 위한 연구 로드맵을 발표하였다(NIOSH, 2011). 이 로드맵에서는 석면섬유와 EMPs의 독성영향, 직업적인 노출특성, 측정분석 방법개발 등에 관한 연구가 필요한 것으로 제시하고 있다. 그리고 미국독성물질질병등록청(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)에서는 석면과 인조광물섬유의 건강영향에 관한 전문가 토론회를 통해 섬유상 물질의 건강영향을 검토한 바 있다(ATSDR, 2003). 한편 미국산업위생전문가협회에서는 인조광물섬유 7종에 대해서는 노출기준을 제시하고 있으나 아직 다른 많은 대체물질에 대해서는 기준을 제시하고 있지 않다. 다만 독일재해보험조합중앙회 산하 산업안전보건연구원(Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, IFA)의 데이터베이스에 의하면 일부 유럽국가와 캐나다 등에서 에리오나이트, 파라-아라미드, 규회석, 해포석 등 일부 대체섬유에 대해 노출기준을 설정하고 있다(IFA, 2013).

발암물질인 석면을 대신하여 대체섬유를 이용하여 건축자재, 마찰재 등을 개발하는 것이 필요하다. 그러나 아직 석면 대체물질의 종류, 활용실태, 인체에 미치는 영향 등에 대해 체계적으로 정리된 문헌이 없고 근로자 건강보호를 위해 참고할 수 있는 자료도 제한적인 실정이다. 현재까지 일부 석면 대체물질에 대해서만 그 유해성이 평가된 상태이고 아직 노출기준이 없는 물질도 많이 있다. 본 연구에서는 현재까지 알려진 석면 대체물질의 종류, 제품개발 현황, 건강영향 등에 대해 고찰하여 안전보건 관계자나 관련 산업 종사자 등이 근로자의 건강보호를 위해 활용할 수 있도록 석면 대체물질에 관한 체계적인 정보를 제공하고자 한다.

II. 연구방법

석면 대체물질의 종류 및 특성에 관한 문헌, 석면 대체물질을 이용한 제품 개발에 관한 문헌, 석면 대체물질의 건강영향에 관한 문헌 등을 고찰하였다.

1. 석면 대체물질의 종류에 관한 문헌고찰

석면 대체물질의 종류 및 분류, 물리화학적 특성 등을 확인하기 위해 각국의 전문가들이 참여하여 섬

Table 1. Classification of asbestos fiber substitutes

Synthetic fibers			Natural fibers	
Organic	Inorganic		Organic	Inorganic
	Vitreous	Crystalline		
Polyamides(nylon, aramid)	Glass filament	Alumina(saffil)	Cotton	Attapulgit
Polyolefins	Glass wool	Potassium octatitanate	Hemp	Erionite(zeolite)
Polyester	Refractory ceramic fibers	Silicon carbide		Nemalite(fibrous brucite)
Polyurethane(elastane)	Rock wool	Silicon nitride		Sepiolite
Polyvinyls(PVC)	Slag wool fibers			Wollastonite

유상 물질의 분류, 건강영향, 테스트 방법 등에 대해 정리한 ‘섬유상 입자의 테스트’에 관한 문헌(ILSI, 2005)과 섬유상 물질에 대한 발암성 평가자료(IARC 1997, 2002, 2012), 미국광물학회(Mineralogical Society of America)의 광물편람(Handbook of mineralogy, 2001), 인조 광물섬유에 관한 미국산업위생전문가협회의 TLVs(Threshold Limit Values) 설정 근거에 관한 자료(ACGIH, 2010) 등을 참고하였다.

2. 석면 대체물질을 이용한 제품개발에 관한 문헌고찰

석면 대체물질 개발에 관한 자료는 미국, 유럽의 특허자료를 검토하여 국제적으로 인정받은 석면대체 사례를 확인하였다. 특허자료는 석면을 함유하지 않은 건축자재, 마찰재, 개스킷, 조인트시트, 방직제품 개발에 관한 자료 등으로 구분하여 파악하였다.

3. 석면 대체물질의 유해성에 관한 문헌고찰

석면 대체물질의 유해성평가에 관한 문헌은 최근 세계보건기구에서 전문가 그룹의 워크숍을 통해 마련한 석면 대체물질 유해성평가 보고서(UN, 2008)를 참고하였으며, 석면 대체물질의 발암성 구분에 관한 자료는 국제암연구소의 섬유상 물질에 대한 발암성 평가자료(IARC 1997, 2002, 2012)와 미국산업위생전문가협회의 TLV 설정 근거자료(ACGIH, 2010)를 참고하였고, 노출 기준은 미국산업위생전문가협회의 TLV(ACGIH, 2013)와 독일재해보험조합중앙회 산하 산업안전보건연구원의 데이터베이스를 활용하여 유럽 등에서의 섬유상 물질에 대한 노출기준 현황을 파악하였다(IFA website).

III. 연구결과 및 고찰

1. 석면 대체물질의 종류

현재까지 알려진 석면 대체물질로는 인조광물섬유, 폴리아미드, 규회석, 해포석 등이 있다. 이들 섬유상 물

질은 Table 1과 같이 합성섬유(Synthetic fibers)와 천연 섬유(Natural fibers)로 크게 분류할 수 있으며 폴리아미드, 유리섬유, 내화세라믹섬유 등은 합성섬유에 해당하고, 규회석, 해포석 등은 석면과 같은 천연섬유에 해당된다(ILSI, 2005). Table 1은 모든 섬유상 물질을 포괄하고 있지 않으며 지금까지 알려진 주요 물질들이 분류되어 있다.

합성유기섬유(Synthetic organic fibers)에는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리에스터, 폴리아우레탄, 폴리비닐 섬유 등이 있다. 현재 석면 대체물질로 많이 알려진 파라-아라미드는 나일론 섬유와 함께 폴리아미드 계열의 섬유에 해당된다. 파라-아라미드 섬유는 방향족 고리(C₆H₆)의 1번과 4번 위치에 아미드기(-CONH)가 연속적으로 결합된 폴리아미드로 구성된 섬유형태의 물질을 말한다. 이 물질은 합성 물질의 힘, 강도, 지속성, 열저항성 등을 개선하기 위해 주로 사용되며 가벼운 관계로 항공산업, 스포츠산업 등에서 많이 사용되었고 합성물질, 열가소성물질, 타이어, 고무제품 등에도 섬유강화를 위해 사용되었으며 자동차 마찰재, 개스킷 등의 용도로 석면 대체물질로 사용되었다(IARC, 1997). 인조광물섬유는 유리, 암석, 광물, 슬래그, 가공된 무기산화물 등으로부터 제조된 무기섬유상물질(Inorganic fibrous material)을 말한다(IARC, 2002). 인조광물섬유는 필라멘트(Filament) 섬유와 울(Wool) 섬유로 크게 분류할 수 있으며 필라멘트 섬유로는 장유리섬유(Continuous filament glass fibers)가 있고 울섬유로는 유리면섬유(Glass wool fibers), 암면섬유(Rock wool fibers), 슬래그울섬유, 내화세라믹섬유 등이 있다. 인조광물섬유는 SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, BaO, ZnO, Na₂O, K₂O, B₂O₃, Fe₂O₃, FeO, TiO₂, ZrO₂ 등의 성분으로 구성되는데 각각의 섬유의 종류에 따라 이러한 성분들의 함량에 차이가 있다(IARC, 2002).

합성무기결정질섬유(Synthetic inorganic crystalline fibers)에는 알루미늄(Alumina), 칼륨옥타타타네이트(Po-

tassium octatitanate), 실리콘카바이드(Silicon carbide), 실리콘나이트라이드(Silicon nitride) 등이 있다. 천연 유기섬유(Natural organic fibers)에는 면(Cotton)과 삼베(Hemp)가 있으며, 천연무기섬유(Natural inorganic fibers)에는 아타플자이트(Attapulgit), 에리오나이트(Erionite), 해포석, 규회석 등이 있다(ILSI, 2005).

천연무기섬유의 경우는 건축자재와 마찰재를 위한 석면대체 섬유로 많이 사용되어 왔다(Forte & Mudd, 1975; Mudd, 1983; Washabaugh, 1983; Santaren Rome et al., 1996; Krowl, 2005). 아타플자이트는 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ 의 구조를 가진 수화된 마그네슘 알루미늄 규산염 광물이다(Mineralogical Society of America, 2001). 아타플자이트는 가늘고 긴 형태를 가지고 있고 각섬석 그룹의 광물구조와 유사하다. 광물학적인 용어로는 ‘Palygorskite’이지만 ‘Attapulgit’라는 용어로 많이 사용되고 있다(IARC 1997). 아타플자이트는 풀러토(Fuller's earth)와 같은 점토의 성분으로 주로 사용되었으며 1980년대 미국에서 오일, 유지, 애완동물 배설물 등의 흡착제, 굴착기 냉각을 위한 드릴링 머드(Drilling muds) 등으로 사용되었다. 그리고 석면의 유해성이 알려지면서 건축자재, 마찰재 등에 석면 대체물질로 사용되었다(Forte & Mudd, 1975; Washabaugh, 1983). 해포석은 $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 구조를 가진 점토광물이다. 구조적으로 아타플자이트와 유사하나 아타플자이트 보다 SiO_4 사면체를 하나 더 가지고 있다. 해포석도 아타플자이트와 같이 흡착제, 드릴링 유체 등의 용도로 많이 사용되었으며 이후 석면의 유해성이 알려지면서 건축자재, 마찰재 등에 석면대신 사용되었다(Mudd, 1983; Santaren Rome et al., 1996). 해포석은 가늘고, 길며, Lath-like(가느다란 막대기 형태의) 결정구조를 하고 있다. 섬유의 길이는 채광되는 해포석의 퇴적물의 위치에 따라 다양하다(IARC, 1997). 이러한 해포석의 가늘고 긴 입자 모양은 점성강화제 및 침강방지제로서의 유용성을 높였다. 에리오나이트는 $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 의 구조를 가진 제올라이트(Zeolite)군에 속하는 섬유상의 광물이다. 에리오나이트는 각섬석의 형태와 유사하나 물리화학적 성질은 다르다. 에리오나이트는 섬유형태로 존재하며 많은 섬유로 구성된 섬유다발의 형태로 존재한다(IARC, 2012). 천연 에리오나이트는 1980년대 말부터는 상업적 목적으로 채광되거나 유통되지는 않았고 합성의 비섬유상 제올라이트로 대체되었다. 규회

석은 칼슘실리케이트 광물로 화학적으로 불활성이나 진한 염산에서 분해될 수 있다. 독특한 쪼개짐(Cleavage) 특성으로 인해 분쇄하는 동안 가느다란 막대기 형태나 침상형태의 입자로 부서진다. 규회석은 주로 세라믹, 플라스틱, 고무, 석면대체, 페인트, 코팅 제품 등에 사용되는데 높은 Aspect ratio(10 : 1 to 20 : 1)를 갖는 규회석은 플라스틱과 고무의 강화 및 기능적 충전제, 석면대체물질 등으로 사용된다(IARC, 1997).

2. 석면 대체물질을 이용한 제품개발 현황

그동안 석면이 많이 사용되었던 분야는 건축자재, 자동차 및 산업용 마찰재, 개스킷 및 조인트 시트, 석면방직제품 산업 등으로 크게 나누어 볼 수 있다(OSHRI, 2007). 건축자재로는 시멘트, 펄프, 모래, 석고 등에 석면을 10-20% 정도 혼합하여 슬레이트(Cement corrugated sheet), 시멘트판(Cement flat board), 석고 시멘트판(Cement gypsum board), 압출성형시멘트판(Autoclaved cement extrusion panel) 등을 제조하는데 사용하였다. 그리고 자동차 및 산업용 마찰재로는 합성수지, 금속분말 등에 백석면을 10-20% 혼합하여 브레이크 라이닝(Brake lining), 브레이크 패드(Brake pad), 클러치 라이닝(Clutch lining), 클러치 패이싱(Clutch facing), 철도나 크레인 등에 사용되는 특수브레이크(Special brake) 등의 제조에 사용되었다. 개스킷 및 조인트시트의 경우는 백석면 30-40%가 합성수지, 섬유 등과 혼합되어 사용되었다. 석면방직제품에 있어서는 주로 석면을 이용하여(석면함유량 90% 이상) 석면사(Asbestos yarn), 석면로프(Asbestos rope), 석면테이프(Asbestos tape), 석면패킹(Asbestos packing), 석면포(Asbestos cloth), 석면장갑(Asbestos glove) 등을 제조하였다.

석면의 유해성이 알려지면서 1980년도 이전부터 현재까지 석면 대체물질을 이용한 제품 개발이 꾸준히 이루어지고 있다. 석면 대체물질을 이용한 제품개발 현황을 그동안 석면이 많이 사용되었던 분야별로 구분하여 살펴보면 다음과 같다.

1) 건축자재

석면 대체물질을 이용한 무석면 건축자재 개발 사례를 Table 2에 정리해 놓았다. Forte & Mudd(1975)는 석면대신 아타플자이트 점토(또는 아타플자이트 점토와 폴리아크릴아미드수지의 조합)를 이용하여 무석면의 드라이월조인트컴파운드(Drywall joint com-

Table 2. Patents on asbestos-free building materials

Year	Type	Major composition
1975	Drywall joint compound	Attapulgit, limestone, mica, polyvinylacetate latex binder, polyacrylamide resin
1981	Building boards & sheets	Portland cement, cotton, mineral fiber, bentonite, polypropylene
1983	Fiber reinforced cement	Glass fiber, cement, water
1983	Drywall joint compound	Sepiolite clay, limestone, mica, polyvinylacetate latex binder, polyacrylamide resin
1987	Inorganic sheet component	Silica fume pulp, polyvinyl alcohol fiber, slag wool, flocculant, portland cement
1994	Joint compound	Calcium carbonate filler, talc, latex emulsion binder, hydroxypropyl methylcellulose
1996	Fiber reinforced product	Portland cement, sepiolite, mica, polyvinyl alcohol fiber, cellulose pulp
2005	Insulating material	Portland cement, blast furnace slag cement, organic fiber, siliceous component, wollastonite

Table 3. Patents on asbestos-free friction materials

Year	Type	Major composition
1980	Clutch facing	Metal fiber, glass fiber, mineral wools, silica fiber, ceramic fiber, wood pulp, cotton
1983	Brake lining, clutch lining	Attapulgit, phenolic resin, steel wool, graphite, baryte(barium sulfate) filler
1983	Brake lining, clutch surface	Rubber, phenolic resin, cashew granules, glass fiber, aromatic polyamide fiber
1986	Friction materials	Aramid, phenolic resin, ceramic fiber, metal fiber, carbon fiber
2002	Press pad	Woven fabric(heat-resistant yarn), aromatic polyamide, metal fiber
2002	Brake shoe, brake pad	Unsaturated polyester, polyphenylene sulfide, glass epoxy, phenolic polymer

pound)를 개발한 바 있고, Mudd(1983)는 석면대신 해포석을 이용하여 무석면 드라이월조인트컴파운드를 개발한 바 있다. Harper & Johnson(1981)은 무기결합재와 면섬유 등을 혼합하여 석면을 함유하지 않은 건축용 보드와 시트(Board & sheet)를 개발한 바 있다. 동 특허자료에 의하면 당시 일반적으로 결합재(Binders)와 강화충진제(Reinforcing filler) 등을 이용하여 건축용 보드나 시트를 제조하였는데 결합재로는 포틀랜드시멘트(Portland cement), 칼슘실리케이트(Calcium silicates)가 사용되었었고, 충진제로는 석면섬유가 널리 사용되었었다. Brunt & Thatcher(1983)은 유리섬유, 시멘트, 물을 혼합하여 섬유강화 시멘트를 개발한 바 있다. 그리고 Genba et al.(1987)은 실리카폼펠프, 폴리비닐알코올섬유, 슬래그울, 응집제, 시멘트 등을 혼합하여 석면을 함유하지 않은 건축용 시트를 개발한 바 있다. Attard & Espinoza(1994)는 칼슘카보네이트 충진제(Calcium carbonate filler), 활석(Talc), 라텍스 에멀전결합제(Latex emulsion binder), 히드록시프로필 메틸셀룰로스(Hydroxypropyl methylcellulose) 등을 혼합하여 점토성분과 석면이 포함되어 있지 아니하며 미세한 기포가 없는 조인트컴파운드를 개발하였다. 한편 Santaren Rome et al.(1996)은 석면대신 해포석을 섬유강화 제품 제조에 활용한 바 있다. 또한 Krowl(2005)은 석면이 함유되어

있지 아니하며 내화, 단열, 절연, 내부식성의 견고한 물질이 요구되는 곳에 사용하기 적합한 칼슘실리케이트 단열물질을 개발하였다. 동 특허 자료에 의하면 포틀랜드 시멘트, 규산성분, 규회석, 유기섬유물질 등을 혼합하여 칼슘실리케이트 단열물질을 제조하였다.

2) 마찰재

석면 대체물질을 이용한 무석면 마찰재 개발 사례를 Table 3에 정리하였다. 마찰재 분야는 자동차용 브레이크 라이닝, 기계기구의 클러치, 공작기계용 브레이크패드 등 석면제품의 사용이 많았기 때문에 대체품 개발이 활발하였던 분야 중에 하나이다. Bartram(1980)은 석면함유 마찰재인 클러치 패이싱을 무석면 제품으로 대체하기 위해 금속섬유, 유리섬유, 광물성유, 실리카섬유, 세라믹섬유 등의 무기섬유와 나무펠프 등을 혼합하여 무석면 마찰재를 개발한 바 있다. Washabaugh(1983)는 아타플자이트를 페놀수지, 스틸울(Steel wool), 흑연 등과 혼합하여 클러치 라이닝, 브레이크패드 및 라이닝 등에 사용될 수 있는 무석면 마찰재를 개발한 바 있고, Albertson(1983)은 고무, 페놀수지, 캐슈알갱이(Cashew granules), 유리섬유, 폴리아미드섬유를 혼합하여 마찰재를 개발한 바 있다. Dougherty & Gallagher(1986)는 석면대신 아라미드를 페놀수지, 금속섬유, 세

라믹섬유, 탄소섬유 등과 혼합하여 마찰재를 개발한 바 있다. Bruno Hennecken & Rolf Espe(2002)는 열저항성 직물(Woven fabric), 폴리아미드, 금속섬유 등을 이용하여 프레스용 패드를 개발한 바 있고, Velayyutha(2002)는 불포화폴리에스터, 황화폴리페닐렌(Polyphenylene sulfide), 유리섬유강화에폭시, 페놀수지 등을 이용하여 철도용 브레이크슈, 디스크 브레이크 패드를 개발하였다.

3) 개스킷 및 조인트 시트

석면 대체물질을 이용한 무석면 개스킷 및 조인트 시트 개발 사례를 Table 4에 정리하였다. Limdeman & Andrew(1982)는 페놀섬유, 폴리아미드섬유, 나일론 섬유, 세라믹섬유, 합성고무라텍스, 충전제, 황산알루미늄, 암모니아수 등을 이용하여 무석면 개스킷을 개발한 바 있고, Tracy et al.(1983)은 아라미드섬유, 규조토, 페놀수지, 폴리아크릴 라텍스(Polyacrylic latex), 산화방지제, 안료 등을 무석면 개스킷 개발에 활용한 바 있다. Lancaster & Mckenzie(1985)은 나선형 개스킷(Spiral wound gasket) 제조에 필요한 무석면 시트의 개발을 위해 자토(China clay), 마이카(Mica), 흑연, 셀룰로스 섬유, 유리질섬유, 합성유기폴리머 결합제 등을 사용한 바 있고, Lancaster & Mckenzie(1985)의 또 다른 특허에서는 볼클레이(Ball clay), 높은 특성의 표면적을 가진 칼슘실리케이트, 셀룰로스섬유, 유기폴리머 결합제, 방향족아미드섬유 등을 혼합하여 무석면 개스킷을 개발한 바 있다. Nakao(1995)는 스티렌-부타디엔고무(Styrene-butadiene rubber), 폴리아미드섬유, 황산바륨, 점토, 활석, 황화물 등을 오일 흡착제와 혼합하여 오일 흡수력이 우수한 무석면 개스킷을 개발

한 바 있고, Kusuyama(1995)는 아라미드섬유로 강화된 팽창흑연시트(Expanded graphite sheet)를 개발하였다. 그리고 Itoi et al.(2006)은 기초 섬유성분으로는 폴리아미드를, 충전제로는 흑연을 그리고 결합제로는 아크릴로니트릴-부타디엔고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR)를 이용하여 조인트 시트를 개발한 바 있다.

4) 방직제품 및 기타 대체제품

석면 대체물질을 이용한 무석면 방직제품 및 기타 대체제품 개발 사례를 Table 5에 정리하였다. Fox & Mortimer(1979)는 면섬유(Cotton fiber), 비결정폴리프로필렌, 부틸고무를 무기충진제 및 결합제와 혼합하여 무석면 실런트테이프(Sealant tape)를 개발하였으며, Malcolm & Sunderland(1982)는 용접불티에 대한 저항이 향상된 유리섬유직물(Glass fiber fabrics)을 개발하였다. Pallo & Kotyuk(1986)은 세라믹섬유를 함유하는 종이(Ceramic fiber-containing paper)를 이용하여 로프패킹(Rope packing)을 개발한 바 있고, Wargin(1990)은 마찰재의 원료로 사용되는 석면사(Asbestos yarn)를 대신하여 유리섬유, 아크릴섬유, 금속필라멘트(Metallic filament)가 혼합된 물질을 사용한 바 있다. 그리고 Bauer & Rodel(1990)은 아라미드섬유, 편상흑연(Flake graphite), 탄성중합체(Elastomer), 가류제(Vulcanization agent), 충전제(Fillers) 등을 혼합하여 밀폐(Sealing), 제동(Damping), 분리(Separating)를 위한 무석면 물질을 개발한 바 있다. 그리고 Bauer & Wolfshofe(1995)는 흑연분말(Powdered graphite) 또는 편상흑연, 스티렌-부타디엔고무 결합제, 폴리아라미드, 충

Table 4. Patents on asbestos-free gasket & joint sheet materials

Year	Type	Major composition
1982	Gasket	Phenolic fiber, aromatic polyamide fiber, nylon fiber, ceramic fiber, synthetic rubber latex, filler, aluminum sulfate, ammonia water
1983	Gasket	Aramid fiber, diatomaceous earth, phenolic resin, polyacrylic latex, antioxidants, pigment
1985	Gasket	China clay, mica(or chlorite), graphite, cellulose fiber, vitreous fiber, synthetic organic polymer binder
1985	Gasket	Ball clay, calcium silicate of high specific surface area, cellulose fiber, organic polymer binder, fibrillated poly(aromatic amide) fiber
1995	Gasket	Styrene-butadiene rubber, aromatic polyamide fiber, oil-absorbent agent, barium sulfate, clay, talc, sulfur
1995	Joint sheet	Expanded graphite, acrylonitrile-butadiene rubber(binder), aramid fiber
2006	Joint sheet	Graphite(filler), acrylonitrile-butadiene rubber, aromatic polyamide fiber(base fiber)

Table 5. Patents on asbestos-free fabric and other materials

Year	Type	Major composition
1979	Tape sealant	Cotton fiber, amorphous polypropylene, butyl rubber, inorganic filler, binder
1982	Fabrics	Glass fiber, polyol(sugar, starch or polyhydric alcohol), dehydration agent (ammonium or amine phosphate, or phosphate ester, or borate)
1986	Rope packing	Ceramic fiber-containing paper(strand), texturized fiber glass roving or yarn(carrier insert), acrylic based bonding agent
1990	Yarn	Glass fiber, acrylic fiber, metallic filament
1990	Sealing, damping, separating	Aramid fibers, flake graphite, elastomer, vulcanization agent, fillers(silicic acid, diatomaceous earth, barium sulfate)
1995	Sealing material	Powdered graphite(or flake graphite), styrene-butadiene rubber binder, polyaramide, fillers
1995	Diaphragms (fibrous sheet)	Fluoropolymer binder, polytetrafluoroethylene(PTFE) fiber, inorganic fiber, gel of oxohydroxide
1997	Electroconductive substrate	Carbon fiber(or graphite fiber), polytetrafluoroethylene(PTFE) fiber, inert mineral fiber, fluorinated polymer
1997	Valve packing	Carbon and metallic alloy fiber

진제 등을 혼합하여 밀폐(Sealing) 물질을 개발하였다. Bachot & Stutzmann(1995)은 전해조의 격막에 사용되는 석면섬유시트 대신 불소중합체(Fluoropolymer binder), PTFE(Polytetrafluoroethylene) 섬유 등으로 비석면 격막을 개발한 바 있고, Bachot & Kuntzburger(1997)는 탄소섬유(또는 흑연섬유), PTFE 섬유, 불활성 광물섬유 등을 이용하여 무석면의 미세 다공성전기전도성기판(Microporous electroconductive substrate)을 개발한 바 있다. Latty(1997)는 탄소 및 금속합금 섬유를 이용하여 고온, 고압의 물이나 스팀 밸브에 적용할 수 있는 패킹물질을 개발하였다.

3. 석면 대체물질의 유해성

1) 건강에 영향을 주는 섬유특성

미국독성물질질병등록청의 자료에 의하면 섬유의 독성을 결정하는 주요 인자는 섬유의 크기(Fiber size), 섬유의 지속성(Fiber durability), 섬유의 종류(Fiber type) 등이다(ATSDR, 2001). 섬유의 크기면에서 보면 3 μm 보다 가는 섬유가 하기도(Lower airways)에 도달할 수 있고, 5-10 μm 보다 긴 섬유가 이보다 짧은 섬유보다 폐에 오래 체류할 수 있다. 그리고 대식세포가 제거할 수 있는 섬유의 길이는 약 16~17 μm 이다. 섬유의 지속성 측면에서 살펴보면 섬유는 일반적으로 인체 내에서 절단(Fragmentation, latitudinal breakage)이나 분열(Splitting, longitudinal breakage)의 과정을 겪는다. 절단과 분열 두 경우 모두 섬유 수나 섬유표면적의 증가를 가져올 수 있으나 절단으로 인한 짧은 섬유들은

대식세포에 의해 제거되기가 쉬워진다. 그러나 분열의 경우는 대식세포에 의한 제거 영향에는 변화가 없다. 섬유의 종류에 있어서는 각섬석 석면이 사문석의 백석면보다 폐에서 오래 체류하는 것으로 알려져 있다.

석면 섬유의 크기에 따른 건강영향을 질병별로 구분하여 살펴보면 먼저 석면폐의 경우는 길이가 2 μm 이상, 직경 0.15 μm 이상인 섬유의 면적과 가장 밀접하게 관련이 있었고, 악성중피종의 경우는 길이가 5 μm 이상, 직경 0.1 μm 이하인 섬유의 수와 가장 밀접하게 관련이 있었으며, 폐암의 경우는 길이가 10 μm 이상, 직경 0.15 μm 이상인 섬유의 수와 가장 밀접하게 관련이 있었다(Lippmann, 1990).

2) 석면 대체섬유의 건강영향 평가 사례

세계보건기구에서는 섬유의 발암성 메카니즘 및 석면 대체물질의 평가에 관한 워크숍을 통해 파라-아라미드 등 14종의 석면 대체물질에 대한 유해성 평가를 실시하였다(UN, 2008). 동 워크숍에서는 석면 대체물질의 유해성을 높음, 중간, 낮음의 3단계로 분류하였는데 유해성의 핵심 고려요소는 폐암, 악성중피종, 석면폐와 관련한 건강영향이었다.

세계보건기구에서 실시한 석면 대체물질에 대한 유해성 평가결과는 Table 6과 같다. 파라-아라미드는 발암성 섬유와 유사한 크기의 호흡성섬유가 존재하며, 동물실험에서 폐에 영향이 있었으며, 생체내지속성(Biopersistence)이 있어 유해성이 중간으로 평가되었다. 호흡성 아타플자이트 섬유는 긴 섬유(Long fibers)

Table 6. Hazard assessment on asbestos substitutes as results of evaluation by WHO

Substitutes	Health Effect	Hazard evaluation
para-Aramid	· Release of respirable fibers with dimensions similar to known carcinogenic fibers · Pulmonary effects in animal inhalation study · Biopersistence	Medium
Attapulgate	· Tumours with long fibers; no tumours with short fibers in animal inhalation study	High for long fibers Low for short fibers
Carbon fiber	· Nominal diameter: 5 - 15 μm · Exposure in production and processing: mostly non-respirable fibers	Low
Cellulose	· Most cellulose fibers are not respirable · For respirable fibers, data was insufficient	Low for not respirable, Indeterminate for respirable
Graphite whiskers	· Dimensions: high respirability · Durability: long half time in the lungs · Absence of any further useful information	Indeterminate
Magnesium sulphate whiskers	· No tumours in limited inhalation studies · Quick elimination from lung	Low or Indeterminate
Polyethylene	· Insufficient data	Indeterminate
Polyvinyl chloride	· Insufficient data	Indeterminate
Polyvinyl alcohol fibers	· Insufficient data	Indeterminate
Polypropylene fibers	· Respirable fibers are highly biopersistent, however no fibrosis · Data are sparse	Indeterminate
Potassium octatitanate fibers	· High and partly dose-dependent incidence of mesothelioma after intraperitoneal injection · Genotoxicity, biopersistence	High
Synthetic vitreous fibers	· Wool-like fibers contain respirable fibers · Carcinogenic hazard varies from high to low	High for biopersistent, Low for non-biopersistent
Wollastonite	· Natural wollastonite contains respirable fibers · Exposure is mainly to short fibers · No tumours after intraperitoneal injection	Low
Xonotlite	· No inflammatory or fibrotic reaction · Similar to wollastonite, but more rapidly eliminated from the lung	Low

의 경우는 유해성이 높으나 짧은 섬유는 유해성이 낮은 것으로 평가되었다. 이는 동물을 대상으로 한 흡입실험에서 긴 섬유의 경우는 종양(Tumours)이 발견되었으나 짧은 섬유의 경우는 그렇지 않았기 때문이었다. 탄소섬유(Carbon fiber)는 직경이 5~15 μm 정도로 산업 현장에서의 노출은 주로 비호흡성 섬유의 형태인 관계로 유해성이 낮은 것으로 평가되었으며, 셀룰로스의 경우도 대부분 비호흡성 섬유인 관계로 유해성은 낮은 것으로 평가되었다. 그러나 호흡성 셀룰로스 섬유의 경우는 자료가 충분치 못하여 불확실(Indeterminate)로 평가되었다. 흑연 위스커(Graphite whiskers)의 경우 크기 측면에서 볼 때 높은 호흡성을 보여 주고 폐에서의 긴 반감기를 가지고 있다. 그러나 자료가 충분치 못하여 불확실로 평가되었다. 황산마그네

슘 위스커(Magnesium sulphate whiskers)의 경우는 종양이 발생하지 않았다는 제한된 연구결과가 있고, 폐에서 매우 빠르게 제거된다. 종합적으로 유해성은 낮음 또는 불확실로 평가되었다. 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알코올 섬유의 경우는 자료가 충분치 못하여 불확실로 평가되었다. 한편 폴리프로필렌 섬유의 경우는 생산과정에서 호흡성 섬유의 노출이 가능하고, 기관내 투여실험 결과 높은 생체내지속성이 있었지만 아만성 실험에서 섬유화는 발생되지 않았다. 종합적으로 폴리프로필렌 섬유는 자료가 충분치 못하여 불확실로 평가되었다. 칼륨옥타티타네이트(Potassium octatitanate) 섬유의 경우는 유해성이 높음으로 평가되었다. 이는 산업현장에서 호흡성 섬유의 노출이 있고, 기관내 투여후 악성중피종이 발생되었으며, 유전

독성의 증거가 있고, 생체내지속성이 있었기 때문이다. 표에서 인조광물섬유는 유리면, 광물성유, 특별한 목적의 유리질규산염, 내화세라믹섬유 등을 포괄한다. 이러한 인조광물섬유에 있어서 유해성을 결정하는 주요 요소는 섬유의 크기, 생체내지속성, 물리화학적 성질이다. 인조광물섬유의 유해성은 높음에서 낮음까지 다양하며 생체내지속성이 있는 경우는 유해성이 높고 그렇지 않은 경우는 낮은 것으로 평가되었다. 천연 규회석(Wollastonite)은 호흡성 섬유를 포함하고 있으나 직업적으로는 주로 짧은 섬유에 노출되며, 만성독성 평가에 있어서 종양은 발생되지 않아 유해성은 낮은 것으로 평가되었다. 조노트라이트(Xonotlite)의 경우는 제한적인 연구이지만 종양이 발견되지 않았다. 화학적 구성성분은 규회석과 유사하고 폐로부터 빨리 제거될 수 있어 유해성은 낮은 것으로 평가되었다.

3) 석면 대체섬유의 발암성 구분 및 노출기준

석면 대체섬유에 대한 발암성 평가결과와 노출기준 설정현황은 Table 7과 같다(IARC, 1997, 2002, 2012; ACGIH, 2010, 2013; IFA, 2013). 현재까지 국제암연구소에서 발암성이 평가된 섬유상 물질은 에리오나이트섬유 등 10종 정도이며, 이중 에리오나이트섬유, 내화세라믹섬유, 길이가 5 μm 이상인 아타플자이트섬유에 대해서는 발암성 물질로 분류하고 있다. 에리오나이트섬유는 악성종양을 일으키며 사람에게 충분한 발암성 증거가 있는 물질(Group 1)로 분류하고 있다

(IARC, 2012). 내화세라믹섬유의 경우는 사람에 대한 발암성 증거는 부족하나 쥐에 대한 장기간의 흡입시험 연구에서 폐암과 악성종양의 유의한 증거가 있다. 따라서 내화세라믹섬유에 대해서는 사람에 대한 발암성 증거는 부족하지만 시험동물에서 발암성 증거가 충분히 있는 물질(Group 2B)로 분류하고 있다(IARC, 2002). 한편 아타플자이트의 경우 사람에 대한 발암성 증거는 부족하나 길이가 5 μm 보다 긴 섬유가 포함된 시료에 대한 동물실험 결과 악성종양 및 악성종양이 관찰된 연구가 있다. 그러나 길이가 이보다 짧은 섬유에 대한 동물실험 결과 종양 발생에 있어 유의한 증거를 보이지는 않았다. 국제암연구소에서는 길이가 5 μm 보다 긴 아타플자이트 섬유에 대해서는 사람에 대한 발암성 증거는 부족하지만 시험동물에서 발암성 증거가 충분히 있는 물질(Group 2B)로 분류하고 있다(IARC, 1997).

미국산업위생전문가협회에서는 일부 인조광물섬유에 대해서 발암성을 분류하고 노출기준을 제시하고 있다. 먼저 내화세라믹섬유에 대해서는 사람에 대한 발암성 증거는 제한적이지만 시험동물에서 발암성 증거가 충분히 있는 물질(A2)로 분류하고 있고, 노출기준을 0.2 f/cc로 권고하고 있다. 그리고 유리면섬유(Glass wool fibers), 암면섬유(Rock wool fibers), 슬래그울섬유(Slag wool fibers)에 대해서는 동물실험 결과 발암성이 확인된 물질(A3)로 분류하고, 노출기준은 모두 1 f/cc로 권고하고 있다(ACGIH, 2013).

Table 7. Carcinogenicity and occupational exposure limits of asbestos substitutes

Asbestos substitutes	Carcinogenicity		Occupational exposure limits	
	IARC	ACGIH	ACGIH	Others
Erionite fibers	Group 1	-	-	1 f/cc (Denmark)
Refractory ceramic fibers	Group 2B	A2	0.2 f/cc	0.2 f/cc (Sweden), 0.25 f/cc (Switzerland), etc.
p-Aramid fibers	Group 3	-	-	1 f/cc (Spain, Canada-Quebec)
Continuous filament glass fibers	Group 3	A4	1 f/cc	1 f/cc (Canada-Ontario)
Glass wool fibers	Group 3	A3	1 f/cc	1 f/cc (Denmark, Sweden), etc.
Rock wool fibers	Group 3	A3	1 f/cc	1 f/cc (Denmark, Sweden), etc.
Sepiolite fibers	Group 3	-	-	0.5/cc (Sweden)
Slag wool fibers	Group 3	A3	1 f/cc	1 f/cc (Denmark, France), etc.
Wollastonite fibers	Group 3	-	-	1 f/cc (Denmark, Sweden), etc.
Attapulgit fibers				
- long fibers, > 5 μm	Group 2B	-	-	1 f/cc (Denmark, Canada- Quebec), etc
- short fibers, < 5 μm	Group 3	-	-	
Carbon fibers	-	-	-	2 f/cc (Belgium)

한편 미국산업위생전문가협회에서 노출기준을 설정하고 있지는 않으나 독일재해보험조합중앙회 산하 산업안전보건연구원의 데이터베이스에 의하면 유럽국가 등에서 일부 대체섬유에 대해 노출기준을 설정하고 있다. 에리오나이트섬유의 경우 덴마크에서는 1 f/cc로 관리하고 있고, 파라-아라미드섬유의 경우는 스페인과 캐나다 퀘벡주에서 1 f/cc로 관리하고 있으며, 해포 석섬유의 경우는 스웨덴이 0.5 f/cc로 관리하고 있고, 규회석 섬유는 덴마크와 스웨덴이 1 f/cc로 관리하고 있다. 아타플자이트섬유의 경우는 덴마크와 캐나다 퀘벡주(1 f/cc) 등에서 노출기준을 설정하여 관리하고 있으며, 탄소섬유의 경우는 벨기에가 2 f/cc로 관리하고 있다(IFA, 2013).

IV. 결 론

본 연구에서는 석면 대체물질 취급 산업 종사자에게 석면 대체물질의 종류와 유해성에 관한 정보를 제공하기 위해 문헌 검토를 통해 현재까지 개발된 석면 대체물질의 종류, 대체물질 함유제품 개발 현황, 인체 유해성 등을 고찰하였다.

석면 대체물질은 합성섬유와 천연섬유로 크게 나누어 볼 수 있으며 현재까지 알려진 합성섬유로는 폴리아미드섬유, 폴리올레핀섬유, 폴리에스터섬유, 폴리우레탄섬유, 인조광물섬유 등이 있고, 천연섬유로는 아타플자이트, 규회석, 해포석 등이 있다. 미국과 유럽의 특허자료에 의하면 1970년대부터 현재까지 이들 석면 대체섬유 등을 이용하여 건축자재, 마찰재, 개스킷 등 다양한 석면 대체제품이 개발되었다.

현재까지 이들 석면 대체물질에 대한 유해성 평가 결과 IARC(2012)에서는 에리오나이트섬유는 사람에게 충분한 발암성 증거가 있는 물질(Group 1), 내화세라믹섬유와 길이가 5 μm 보다 긴 아타플자이트 섬유는 사람에게 대한 발암성 증거는 부족하지만 시험동물에서 발암성 증거가 충분히 있는 물질(Group 2B)로 분류하고 있고 나머지 물질에 대해서는 발암성에 대한 증거가 부족하여 발암성 물질로 분류하고 있지 않다. ACGIH(2013)에서는 일부 인조광물섬유에 대해서 발암성을 분류하고 노출기준을 제시하고 있으며 현재까지 내화세라믹섬유에 대해서는 사람에게 대한 발암성 증거는 제한적이지만 시험동물에서 발암성 증거가 충분히 있는 물질(A2)로 분류하고 있다. 최근 WHO

에서는 아타플자이트, 파라-아라미드 등 14종의 석면 대체물질에 대한 유해성 평가를 실시하였으며 평가 결과 아타플자이트의 경우는 섬유의 길이가 긴 경우에는 종양을 일으킬 수 있어 유해성이 높았으며, 칼륨 옥타티타네이트 섬유의 경우는 산업현장에서 호흡성 섬유의 노출이 있고, 동물실험결과 악성중피종이 발생되었으며, 유전독성의 증거가 있고, 생체내지속성 등이 있어 유해성이 높은 것으로 평가되었다. 인조광물섬유의 경우는 생체내지속성이 큰 경우는 유해성이 높은 것으로 평가되었고, 파라-아라미드는 현재까지 발암성이 알려진 섬유의 크기와 유사하며 호흡성 섬유의 노출이 가능하여 중간 정도의 유해성이 있는 것으로 평가되었다. 그리고 탄소섬유, 규회석, 조노트라이트, 짧은 아타플자이트섬유 등은 유해성이 낮은 것으로 평가되었다. 한편 폴리에틸렌섬유, 폴리비닐클로라이드섬유, 폴리프로필렌섬유, 흑연위스커 등은 아직 자료가 불충분하여 평가가 보류되었다. 현재까지 이들 석면 대체물질에 대한 평가는 제한적으로 이루어진 상태이며 향후 추가적인 연구가 필요하였다.

발암물질인 석면을 대신하여 대체물질을 이용하여 건축자재, 마찰재 등의 제품을 개발하는 것이 필요하다. 그러나 석면 대체물질 가운데는 발암성 물질 등 건강에 영향을 줄 수 있는 것으로 추정되는 물질이 존재한다. 현재 일부 대체물질에 대해서만 그 유해성이 평가된 상태이고, 유해성 평가 자료가 충분하지 못한 경우도 있다. 이로 인해 아직 노출기준이 없는 물질이 많이 있다. 따라서 석면을 함유하지 않은 물질이라 하더라도 근로자의 노출수준을 최소화하기 위한 노력이 필요할 것으로 판단된다.

결론적으로 석면의 유해성으로 인해 국제사회에서는 석면 대체물질에 대한 연구개발, 유해성 평가, 대체물질 사용시의 근로자의 건강보호 등에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 우리나라도 석면 대체물질에 대한 관리를 위해서는 대체물질의 독성연구를 비롯하여 대체물질 취급 산업에서의 직업적 노출특성 및 작업환경 관리에 관한 연구, 석면 대체물질의 신뢰성 있는 측정분석 방법 연구 등을 체계적으로 수행하여야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

Agency for Toxic Substances and Disease Registry

- (ATSDR). Report on the expert panel on health effects of asbestos and synthetic vitreous fibers: The influence of fiber length. ATSDR, Atlanta (GA); 2003
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for asbestos. ATSDR, Atlanta (GA); 2001
- Albertson CC, inventor; Borg-Warner Corporation, assignee. Asbestos-free friction material. United States Patent US 4403047. 1983 Sep 6
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Documentations of the threshold limit values and biological exposure indices. 7th ed. ACGIH, Cincinnati (OH); 2010
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. ACGIH, Cincinnati (OH); 2013
- Attard PM, Espinoza TA, inventors; United States gypsum company, assignee. Clay-free, asbestos-free and glass microbubble-free drying type joint compounds. United States Patent US 5336318. 1994 Aug 9
- Bachot J, Kuntzburger F inventors; Rhone-Poulenc Chimie, assignee. Process for the preparation of asbestos-free microporous electroconductive substrate. United States Patent US 5626905. 1997 May 6
- Bachot J, Stutzmann P inventors; Rhone-Poulenc Chimie, assignee. Microporous asbestos-free diaphragms/cathodes for electrolytic cells. United States Patent US 5470449. 1995 Nov 28
- Bartram DT, inventor; Ferodo Ltd., assignee. Asbestos free friction materials. United States Patent US 4197223. 1980 Apr 8
- Bauer G, Rodel R, inventors; Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG, assignee. Asbestos-free material for use as sealing, damping, and/or separating element. United States Patent US 4977205. 1990 Dec 11
- Bauer G, Wolfshofer FE, inventors; Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG, assignee. Soft asbestos-free sealing material. United States Patent US 5437920. 1995 Aug 1
- Bruno Hennecken B, Rolf Espe B, inventors; Rheinische Filztuchfabrik GmbH, assignee. Press pad made of asbestos-free material. United States Patent US 6339032. 2002 Jan 15
- Brunt WH, Thatcher KC, inventors; Tegral technology Ltd., assignee. Methods of making asbestos-free, glass fibre reinforced, cement composite products and the products of such methods. United States Patent US 4389359. 1983 Jun 21
- Dougherty PH, Gallagher JP, inventors; Friction division products Inc., assignee. Aramid containing friction materials and method of producing the same. European Patent EP 0074838 B1. 1986 Dec 3
- Forte WB, Mudd PJ, inventors; National gypsum company, assignee. Asbestos-free drywall joint compound utilizing attapulgitic clay as asbestos substitute. United States Patent US 3907725. 1975 Sep 23
- Fox RA, Mortimer BT, inventors; Standard oil company, assignee. Asbestos-free tape sealant. United States Patent US 4176097. 1979 Nov 27
- Genba T, Mizobe A, Okazaki M, Itadani S, inventors; Kuraray Co., Ltd., assignee. Asbestos-free, hydraulic inorganic material-based sheet products and process for their production. European Patent EP 0225932 A1. 1987 Jun 24
- Harper S, Johnson A. inventors; Cape boards & panels Ltd., assignee. Building boards and sheets, process and composition for producing them. European Patent EP 0033796 A2. 1981 Aug 19
- Harrison PT, Levy LS, Patrick G, Pigott GH, Smith LL. Comparative hazards of chrysotile asbestos and its substitutes: A European perspective. *Environ Health Perspect.* 1999;107(8):607-611
- ILSI(International Life Sciences Institute) risk science institute working group. Testing of fibrous particles: Short-term assays. *Inhal Toxicol.* 2005;17:497-537
- Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung(IFA). GESTIS-International limit values for chemical agents. [cited 2013 Aug 26]; Available from <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/index-2.jsp>
- International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: Arsenic, metals, fibres, and dusts. vol. 100C. IARC, Lyon; 2012
- International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: Man-made vitreous fibres. vol. 81. IARC, Lyon; 2002
- International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. vol. 68. IARC, Lyon; 1997
- Ito K, Kodako K, Saito H, inventors; Nichias Co., Ltd., assignee. Non asbestos gaskets sheet. European Patent EP 1681329 A2. 2006 Jul 19
- Krowl TR, inventor; Bnz Materials, Inc., assignee. Calcium silicate insulating material containing blast furnace slag cement. United States Patent US 6869475 B1. 2005 Mar 22

- Kusuyama T, inventor; Toyo Tanso Co., Ltd., assignee. Production method of expanded graphite sheet and expanded graphite sheet obtained thereby. European Patent EP 0579879 B1. 1995 Oct 11
- Lancaster RA, Mckenzie NC, Hargreaves B, inventors; T&N materials research Ltd., assignee. Asbestos-free sheet material for spiral wound gasket. United States Patent US 4529662. 1985 Jul 16
- Lancaster RA, Mckenzie NC, Hargreaves B, inventors; T&N materials research Ltd., assignee. Flexible asbestos-free gasket material. United States Patent US 4529663. 1985 Jul 16
- Latty CX, Brou C, inventors; Latty International S.A., assignee. Valve stem packing. European Patent EP 0779460 A1. 1997 Jun 18
- Leprince A(National Research and Safety Institute, France), et al. Asbestos: Protecting the future and coping with the past. International Social Security Association (ISSA); 2007. Technical Report No.: 08
- Limdeman CM, Andrew RD, inventors; Armstrong world industries Inc., assignee. Asbestos-free gasket forming compositions. United States Patent US 4330442. 1982 May 18
- Lippmann M. Effects of fiber characteristics on lung deposition, retention, and disease. Environ Health Perspect. 1990;88:311-317
- Malcolm B, Sunderland HL, inventors; TBA Industrial products Ltd., assignee. Improvements in and relating to glass fabrics. European Patent EP 0044614 A2. 1982 Jan 27
- Mineralogical Society of America. Handbook of mineralogy. 2001 [cited 2013 Aug 19]; Available from: URL:<http://www.handbookofmineralogy.com/>
- Mudd PJ, inventor; National gypsum company, assignee. Asbestos-free drywall joint compound utilizing sepiolite clay as asbestos substitute. United States Patent US 4370167. 1983 Jan 25
- Nakao S, inventor; Nippon Reinz Co., Ltd., assignee. Asbestos-free composition for gasket containing an oil absorbent agent and gaskets including the composition. United States Patent US 5443887. 1995 Aug 22
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Asbestos fibers and other elongate mineral particles: State of the science and roadmap for research. NIOSH, Cincinnati (OH); 2011
- Occupational Safety & Health Research Institute(OSHRI). A research for the database construction of asbestos-containing products. OSHRI 2007-37-671
- Pallo JM, Kotyuk BL, inventors; Manville service corporation, assignee. Refractory fiber rope packing. United States Patent US 4581882. 1986 Apr 15
- Santaren Rome J, Alvarez Berenguer A, Guillon RD, inventors; Tolsa S.A, assignee. Use of sepiolite in manufacturing processes of fiber reinforced products containing mica. European Patent EP 0454222 B1. 1996 Jan 3
- Tracy DH, Otto JB, Arnio BM, Callan EL, inventors; Rogers corporation, assignee. Compressible soft asbestos-free gasket material. United States Patent US 4387178. 1983 Jun 7
- United Nations(UN). Report of the World Health Organization workshop on mechanisms of fibre carcinogenesis and assessment of chrysotile asbestos substitutes(8-12 November 2005, Lyon, France). UN, UNEP/FAO/RC/COP.4/INF/16, 2008 Oct 9
- Velayutha R, inventor; Westinghouse Air Brake Co., assignee. Polymer based backing plates for railway brake shoes and disc pads. United States Patent US 6474452. 2002 Nov 5
- Wargin RV, inventor; Fichtel & Sachs AG, assignee. Asbestos free friction element. European Patent EP 0183335 B1. 1990 Aug 22
- Washabaugh FJ, inventor; Engelhard corporation, assignee. Asbestos-free friction materials incorporation attapulgitic clay. United States Patent US 4373037. 1983 Feb 8