

Jolanta Surgiewicz

OCENA ZAGROZEŃ ORGANICZNYMI ZWIĄZKAMI METALI W PRZEMYSŁOWYCH PROCESACH PRODUKCJI I PRZETWARZANIA POLICHLORKU WINYLU

ASSESSMENT OF HAZARDS POSED BY METALLO-ORGANIC COMPOUNDS
IN INDUSTRIAL PRODUCTION AND PROCESSING OF POLYVINYL CHLORIDE

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection –
National Research Institute, Warszawa, Poland

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical Aerosols and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: W polskim przemyśle procesy produkcji i przetwarzania polichlorku winylu (polyvinyl chloride – PVC) stanowią znaczący dział produkcji przemysłowej. Rocznie produkuje się ponad 400 tys. ton czystego PVC. Pracownicy zatrudnieni w przemyśle PVC są narażeni na wiele organicznych związków, w tym na organiczne związki metali: cyny, baru, wapnia, cynku i ołowiu, dodawane do PVC jako stabilizatory. W Polsce nie prowadzono dotąd badań dotyczących zagrożeń organicznymi związkami metali w środowisku pracy. **Materiał i metody:** Badaniami objęto 22 stanowiska pracy w 5 zakładach przemysłowych. Próbkę powietrza pobierano na próbnik pozwalający na pochłanianie organicznych związków metali. Organiczne związki metali zawarte w powietrzu oznaczano jako metale: cynę ołów i bar – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją (electrothermal atomic absorption spectrometry – ET-AAS), a wapń i cynk – z atomizacją w płomieniu (flame atomic absorption spectrometry – F-AAS). **Wyniki:** Największe stężenia związków metali – cyny i ołowiu – stwierdzono w procesach przygotowania masy tworzywa, np. przy odważaniu i zasypywaniu naważek stabilizatorów. Wysokie stężenia związków cyny stwierdzono także w procesach przetwarzania mieszanek tworzywa, np. przy kalandrowaniu folii. Najniższe stężenia organicznych związków metali stwierdzono w procesach wytłaczania i wtryskiwania, a także końcowej obróbki PVC. **Wnioski:** Na stanowiskach pracy objętych badaniami stwierdzono bardzo duże zróżnicowanie stężeń organicznych związków metali. Na jednych oznaczono wysokie stężenia metali, przekraczające wartości normatywnych higienicznych, a na innych stężenia były niskie i nie stanowiły zagrożenia dla pracowników. Emisja organicznych związków metali w zasadniczy sposób zależy od rodzaju prowadzonego procesu i sposobu jego realizacji, postaci stosowanych stabilizatorów, a także od natężenia wykonywanych prac. Konieczna jest więc kontrola wielkości stężeń tych związków na stanowiskach pracy. Med. Pr. 2012;63(4):419–429

Słowa kluczowe: emisja organicznych związków metali, powietrze stanowisk pracy, produkcja i przetwarzanie PVC

ABSTRACT

Background: In Poland, the production and processing of polyvinyl chloride (PVC) are a significant part of industrial output. Yearly over 400 thousand tons of pure PVC are manufactured. Workers in the PVC industry are exposed to several organic compounds, including organic compounds of tin, barium, calcium, zinc and lead that are used as PVC stabilizers. In Poland there has been no research on the hazard posed by metallo-organic compounds in the work environment. **Material and Methods:** Twenty-two workstations in five industrial plants were studied. Air was sampled with a sampler that absorbed organometallic compounds. The metallo-organic compounds were determined as metals, tin, lead, barium, with atomic absorption spectrometry (AAS) with electrothermal atomization (ET-AAS). Calcium and zinc were determined with flame atomization (F-AAS). **Results:** The highest concentrations of lead and tin were found in processes of preparing plastic, e.g., when backfilling surplus of weight stabilizers were weighed. High concentrations of tin were also found in processing plastic mixtures, e.g., during foil calendaring. The lowest concentration of metallo-organic compounds was found in extrusion molding and in injection molding in PVC finishing. **Conclusions:** The concentration of metallo-organic compounds varied at the studied workstations. At some it was high – exceeding standard values, whereas at others it was low and the workers were not at risk. The emission of organic metallic compounds significantly depends on the process, the form of the stabilizers and the intensity of work. Thus it is necessary to check the levels of the concentration of those compounds at workstations. Med Pr 2012;63(4):419–429

Key words: emission of metallo-organic compounds, workplace air, processes of production and processing of PVC

Adres autorki: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych,
Centralny Instytut Ochrony Pracy – PIB, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: josur@ciop.pl
Nadesłano: 12 kwietnia 2012, zatwierdzono: 1 czerwca 2012

WSTĘP

Polichlorek winylu (polyvinyl chloride – PVC) ze względu na swoje właściwości znajduje zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Tworzywo to jest szeroko wykorzystywane w budownictwie – do produkcji pokryć zewnętrznych budynków, profili okiennych, rur wodnych, kanalizacyjnych oraz ciśnieniowych, folii izolacyjnych, technicznych, biurowych i spożywczych. Ponadto PVC stosuje się do wytwarzania opakowań, płyt, tapet, tkanin powlekanych i sztucznych skór. Z PVC produkowane są także wyroby dla elektroniki (kanały i korytka kabli, rurki elektroinstalacyjne, przełączniki, gniazda i wtyczki), a także przedmioty codziennego użytku (np. butelki czy różnego rodzaju pojemniki i naczynia).

Na terenie całego kraju jest ponad 300 zakładów produkujących i przetwarzających PVC. Są to zarówno duże, średnie, jak i małe zakłady pracy.

W trakcie procesów wytwarzania masy tworzywa PVC i jego przetwarzania powstaje wiele szkodliwych związków chemicznych. W powietrzu na stanowiskach pracy mogą występować węglowodory alifatyczne i aromatyczne, pochodne fenoli i aldehydy, ketony, alkohole i estry oraz związki nieorganiczne, takie jak chlorowodór, tlenek węgla, a także monomer chloru winylu (1). Znaczącą grupę toksycznych związków stanowią stabilizatory dodawane do tworzywa. Stabilizatory chronią polimer przed rozkładem i umożliwiają jego przetwarzanie, a także chronią produkt końcowy przed rozkładem w trakcie użytkowania. Zazwyczaj są to związki metali w postaci połączeń organicznych (2). Jako stabilizatory dodawane do PVC stosowane są obecnie organiczne związki cyny, ołowiu, baru, cynku, kadmu, a także inne związki, np. pochodne mocznika, związki epoksydowe. Często używane są one w postaci preparatów stanowiących mieszaniny organicznych związków metali, np. baru i cynku. Obecnie szeroko stosowane są stabilizatory cynowe, które nadają tworzywu bardzo dobrą stabilność termiczną, stabilność barwy oraz umożliwiają wytwarzanie produktów o dużej przezroczystości. Stosowane są do produkcji folii, butelek, płyt, rur, pojemników i opakowań. Niektóre z organicznych związków cyny są uznane za rakotwórcze (3,4). Organiczne związki ołowiu mimo swoich zalet muszą być sukcesywnie wycofywane i zastępowane stabilizatorami mniej toksycznymi (5). Obecnie stosowane są jeszcze w takich produktach, jak profile budowlane, kable, kształtki i rury.

Obecność organicznych związków metali i ich emisja przy produkcji i przetwarzaniu PVC w polskim prze-

myśle nie była dotychczas badana i jej wielkość nie została rozpoznana. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki pomiarów stężeń organicznych związków metali znajdujących się w powietrzu, na różnych stanowiskach pracy, w różnych procesach technologicznych. Uzyskane wyniki pozwalają na ocenę wielkości zagrożeń występujących w środowisku pracy w przemyśle PVC.

W Polsce nie ma jednak wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) dla większości organicznych związków metali, które biorą udział w tego rodzaju procesach. Jedynie w przypadku organicznych związków cyny zatwierdzono wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia dla związków tributylowy (IV) na poziomie 0,002 mg/m³ (6), jednak związki z tej grupy nie występowały na stanowiskach pracy objętych niniejszymi badaniami. Z tego powodu do interpretacji większości uzyskanych wyników wykorzystano wartości normatywów przyjęte w innych państwach (7–9). W przypadku stosowania związków organicznych łącznie ze związkami nieorganicznymi jak w przypadku ołowiu uwzględniono wartości NDS ustanowione w kraju dla związków nieorganicznych (6).

MATERIAŁ I METODY

Oceny wielkości zagrożeń organicznymi związkami metali dokonano dla 3 rodzajów procesów przemysłowych – przygotowania masy tworzywa PVC do przetwarzania, przetwarzania mieszanek tworzywa i jego końcowej obróbki.

Do oznaczania organicznych związków metali zastosowano metodę, w której optymalizowano sposób pobierania próbki powietrza do analizy ze stanowisk pracy w różnych procesach produkcyjnych, opracowano sposób przygotowania próbki do analizy ilościowej i optymalizowano parametry metody analizy instrumentalnej.

Do pobierania próbek powietrza z przemysłowych stanowisk pracy zastosowano metodę umożliwiającą pobranie zarówno pyłów, jak i par organicznych związków metali. Metoda polega na zastosowaniu próbnika składającego się z filtra nitrocelulozowego o porach wielkości 0,8 µm (10), połączonego w szereg z próbnikiem zawierającym filtr szklany i sorbent stały XAD-7 (11). Próbkę powietrza w warunkach przemysłowych pobierano przez 6 godzin, stosując strumień o objętości 0,5 l/min i 1 l/min. Objętość pobieranego powietrza wynosiła więc odpowiednio: 180 l i 360 l. W przypadkach, które uznano za celowe, pobierano próbki chwilowe, 15-minutowe, o objętości 15 l.

Przygotowanie próbki do analizy polegało na mineralizacji filtra nitrocelulozowego, wymywaniu związków z filtra szklanego oraz desorpcji związków z sorbentu. Filtry nitrocelulozowe mineralizowano za pomocą stężonych kwasów: HNO_3 , mieszaniny HNO_3 i H_2SO_4 (2:1) lub HClO_4 i HNO_3 (2:1). Roztwór do analizy sporządzano na bazie roztworu cytrynianu diamonowego ($c = 0,1\%$). Związki z filtrów szklanych wymywano za pomocą heksanu i acetonitrylu z dodatkiem 0,1-procentowego kwasu octowego, na łaźni ultradźwiękowej, a ekstrakt po odparowaniu rozpuszczalnika mineralizowano jak filtry nitrocelulozowe. Próbki pobrane na sorbent stały – dwie warstwy XAD-7 – desorbowano 2-krotnie za pomocą metanolu lub heksanu i acetonitrylu z dodatkiem 0,1-procentowego kwasu octowego, z zastosowaniem łaźni ultradźwiękowej (12), a następnie roztwór mineralizowano jak filtry nitrocelulozowe.

Cynę, bar i ołów w próbkach oznaczano z wykorzystaniem metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją (electrothermal atomic

absorption spectrometry – ET-AAS). Optymalizacja parametrów metody ET-AAS obejmowała badania wpływu modyfikatorów i warunków atomizacji – temperatury rozkładu termicznego, temperatury atomizacji, czasu trwania różnych etapów cyklu temperaturowego na czułość i precyzję oznaczania. Wapń i cynk oznaczano z wykorzystaniem metody płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (flame atomic absorption spectrometry – F-AAS) w płomieniu acetylen-powietrze i podtlenek azotu-acetylen. Optymalizację parametrów metod analitycznych przeprowadzono dla wybranych organicznych związków metali oraz preparatów stosowanych w przemyśle jako dodatki do PVC, np. Egroterm, Advastab, Tinstab i Lankromark. Oznaczenia ilościowe przeprowadzono metodą krzywej wzorcowej, z kontrolą stężenia charakterystycznego i współczynnika zgodności. Granicę oznaczalności metali wyznaczono na poziomie 10σ zerowej.

Parametry stosowanych metod i szczególnie analityczne oznaczania metali przedstawiono w tabeli 1. i 2.

Tabela 1. Parametry analityczne oznaczania Sn (w postaci organicznego związku cyny – tlenku bis(tributylocyny)), Ba i Pb w postaci stearynianów metodą ET-AAS

Table 1. Analytical parameters of determining Sn (as organotin compounds – bis(tributyltin) oxide), Ba and Pb as stearates by ET-AAS method

Parametry analityczne ET-AAS Analytical parameters of ET-AAS	Metal Metal		
	Sn	Ba	Pb
Długość fali / Wavelength [nm]	286,3	553,6	283,3
Temperatura spopielenia / Ash temperature [°C]	1 100	1 200	800
Temperatura atomizacji / Atomization temperature [°C]	2 450	2 400	2 100
Korekcja tła / Background correction	Zeemana	Zeemana	Zeemana
Modyfikator / Modifier	Pd	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Pd i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Zakres stężeń / Range of concentration [$\mu\text{g/l}$]	10–100	10–100	10–100
Granica oznaczania ilościowego / Limit of determination [$\mu\text{g/l}$]	0,83	4,74	2,25

ET-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z elektrotermiczną atomizacją / electrothermal atomic absorption spectrometry. Sn – cyna / tin, Ba – bar / barium, Pb – ołów / lead.

Tabela 2. Parametry analityczne oznaczania Ca i Zn (w postaci stearynianów) metodą F-AAS

Table 2. Analytical parameters of determining Ca and Zn (as stearates) by F-AAS method

Parametry analityczne F-AAS Analytical parameters of F-AAS	Metal Metal	
	Ca	Zn
Długość fali / Wavelength [nm]	422,70	239,90
Płomień / Flame	acetylen-podtlenek azotu / nitrous oxide-acetylene	acetylen-powietrze / air-acetylene
Skład płomienia / Flame chemistry	stechiometryczny / stoichiometric	ubogi / lean
Wysokość palnika / Height of burner [mm]	11	7
Korekcja tła / Background correction	deuterowa / deuterium	deuterowa / deuterium
Zakres stężeń / Range of concentration [mg/l]	0,25–1,0	0,1–1,0
Granica oznaczania ilościowego / Limit of determination [mg/l]	0,009	0,003

F-AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu / flame atomic absorption spectrometry. Ca – wapń / calcium, Zn – cynk / zinc.

Stosowana aparatura

W badaniach użyto następującej aparatury:

- Spektrofotometr absorpcji atomowej AAnalyst 300 (prod. Perkin Elmer, USA – wyposażony w: atomizer elektrotermiczny, lampy z katodą wnąkową do oznaczania metali (Pb, Ba, Sn), autosampler AS-72 i komputer z oprogramowaniem WinLab V.3.
- Spektrofotometr AA Solaar M (prod. Thermo Electron Corporation, USA) – wyposażony w palnik do oznaczania metali w płomieniu acetylen-powietrze i podtlenek azotu-acetylen wraz z oprogramowaniem Solaar 2000, z deuterową korekcją tła i lampami do oznaczania Ca i Zn.
- Aspiratory indywidualne AP-2 (prod. TWO-MED, Polska) oraz GiLAir (prod. Gilian, USA).
- Łażnia ultradźwiękowa Branson 1210 (prod. Branson Ultrasonics Corporation, USA).

Stanowiska pracy objęte badaniami

Badaniami objęto 22 stanowiska pracy w 5 zakładach przemysłowych, w których prowadzone są procesy produkcji i przetwarzania PVC. Pomiar organicznych związków metali zawartych w powietrzu przeprowadzono na:

- 10 stanowiskach produkcji granulatu i mieszanek,
- 3 stanowiskach wytwarzania folii,
- 2 stanowiskach wytłaczania rur i rynien,
- 1 stanowisku wtryskiwania,
- 6 stanowiskach zgrzewania profili okiennych, rur i rynien.

Wybrane procesy charakteryzuje różnorodność technologii wytwarzania i przetwarzania PVC, co jest uzależnione od produktu końcowego. Operatorzy procesów przemysłowych w dużej mierze uczestniczą w sterowanych komputerowo i wysoce zmechanizowanych technologiach. Część czynności jest jednak wykonywana ręcznie w bezpośrednim kontakcie ze składnikami tworzywa lub rozgrzanym tworzywem. W procesach tych związki metali występują najczęściej w postaci pyłu (w czasie komponowania masy tworzywa) lub w postaci par (w procesach termicznych przetwarzania i obróbki końcowej tworzywa).

Próbki powietrza na stanowiskach pracy pobierano z wykorzystaniem dozymetrii indywidualnej, zgodnie z zasadami przyjętymi i opisanymi w Polskiej Normie (13). Przeprowadzono 2 serie pomiarów.

Poniżej opisano procesy, w których przeprowadzono badania na wybranych przemysłowych stanowiskach pracy. Wykaz stanowisk podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów stężeń organicznych związków metali i nieorganicznych związków ołowiu (oznaczonych jako metale) w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach przygotowania masy tworzywa do przetwarzania, przetwarzania mieszanek tworzywa i końcowej obróbki tworzywa

Table 3. Results of organometallic compounds and inorganic lead compounds (determined as metals) measurements in workplace air during processes of plastic preparing to be processed, mixtures processing and finishing

Nr stanowiska Workplace No.	Procesy Processes	Stanowisko Workstation	Metal Metal	Oznaczony zakres stężeń Determined range of concentration [mg/m ³]	Krotność normatywu higienicznego (wartość maksymalna) Multiplicity of hygiene standard (maximum value)
Procesy przygotowania masy tworzywa PVC do przetwarzania / Processes of preparing plastic to be processed					
1	produkcja granulatu / granulated product production	mieszalnikowy / / mixing operator	Ba	0,010–0,017	0,03
			Ca	0,503–0,786	1,19
			Zn	0,009–0,018	0,02
2	produkcja granulatu / granulated product production	mieszalnikowy / / mixing operator	Ba	0,012–0,022	0,04
			Ca	0,581–1,182	1,79
			Zn	0,008–0,024	0,02
3	produkcja granulatu / granulated product production	mieszalnikowy / / mixing operator	Ba	0,008–0,012	0,02
			Ca	0,630–1,277	1,93
			Zn	0,022–0,038	0,04
4	produkcja granulatu / granulated product production	mieszalnikowy / / mixing operator	Ba	0,006–0,012	0,02
			Ca	0,615–0,630	0,95
			Zn	0,009–0,020	0,02

Tabela 3. Wyniki pomiarów stężeń organicznych związków metali i nieorganicznych związków ołowiu (oznaczonych jako metale) w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach przygotowania masy tworzywa do przetwarzania, przetwarzania mieszanek tworzywa i końcowej obróbki tworzywa – cd.

Table 3. Results of organometallic compounds and inorganic lead compounds (determined as metals) measurements in workplace air during processes of plastic preparing to be processed, mixtures processing and finishing – cont.

Nr stanowiska Workplace No.	Procesy Processes	Stanowisko Workstation	Metal Metal	Oznaczony zakres stężeń Determined range of concentration [mg/m ³]	Krotność normatywu higienicznego (wartość maksymalna) Multiplicity of hygiene standard (maximum value)
5	wytwarzanie mieszanek do wylączarki / production of mixtures for an extruder	zetalacz mieszanek / / solidifying operator	Sn	0,004–0,007	0,01
6	produkcja granulatu do produkcji paneli / production of granulated product for panels	mieszalnikowy / / mixing operator	Pb	0,338–0,625	12,50*
7	przygotowanie materiałów / preparation of materials	operator procesu / / process operator	Sn Pb Ba	0,007–0,010 0,005–0,007 0,004–0,014	0,10 1,40 0,03
8	zasypywanie naważek / backfilling surplus of weight	pomocnik operatora / / operator's assistant	Sn Pb Ba	0,006–0,009 0,038–0,040 0,007–0,008	0,09 0,80* 0,02
9	przygotowanie materiałów / preparation of materials	operator procesu / / process operator	Sn Pb	0,001–0,003 0,004–0,008	0,03 0,16*
10	zasypywanie naważek / backfilling surplus of weight	pomocnik operatora / / operator's assistant	Sn Pb	0,500–0,711 0,041–0,053	7,11 1,06*
Procesy przetwarzania mieszanek tworzywa / Processing plastic mixtures					
11	wytwarzanie folii technicznej / production of technical foil	operator wylączarki / / extrusion operator	Sn	0,025–0,032	0,32
12	wytwarzanie bezbarwnej folii / production of colorless foil	kalandrowy / calender operator	Sn	0,029–0,032	0,32
13	wytwarzanie bezbarwnej folii / production of colorless foil	kalandrowy / calender operator	Sn	0,275–0,280	2,80
14	wyłaczanie rur do kanalizacji zewnętrznej / extrusion of pipes for outside sewers	operator wylączarki / / extrusion molding operator	Sn Pb	0,000–0,001 0,069–0,083	0,01 16,60
15	wyłaczanie rynien / extrusion molding drainpipes	operator wylączarki / / extrusion molding operator	Sn Pb	0,035–0,065 0,002–0,006	0,65 1,20
16	wtryskiwanie kształtek do rynien / injection of molding drainpipes	prace w okolicy wtryskarki / work by an injection molding machine	Sn	0,001–0,002	0,02
Procesy końcowej obróbki tworzywa / Processes of finishing plastics					
17	zgrzewanie profili okiennych białych / welding white window sections	operator procesu zgrzewania / welding process operator	Sn Pb Ba Ca Zn	0,000 0,003–0,004 0,008–0,013 0,185 0,018	– 0,80 0,03 0,28 0,02

Tabela 3. Wyniki pomiarów stężeń organicznych związków metali i nieorganicznych związków ołowiu (oznaczonych jako metale) w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach przygotowania masy tworzywa do przetwarzania, przetwarzania mieszanek tworzywa i końcowej obróbki tworzywa – cd.

Table 3. Results of organometallic compounds and inorganic lead compounds (determined as metals) measurements in workplace air during processes of plastic preparing to be processed, mixtures processing and finishing – cont.

Nr stanowiska / Work-place No.	Procesy / Processes	Stanowisko / Workstation	Metal / Metal	Oznaczony zakres stężeń / Determined range of concentration [mg/m ³]	Krotność normatywu higienicznego (wartość maksymalna) / Multiplicity of hygiene standard (maximum value)
18	zgrzewanie profili okiennych białych / welding white window sections	operator procesu zgrzewania / welding process operator	Sn	0,000	–
			Pb	0,003–0,004	0,80
			Ba	0,013	0,03
			Ca	0,216	0,33
			Zn	0,012–0,020	0,02
19	zgrzewanie profili okiennych białych i kolorowych / welding white and color window sections	operator procesu zgrzewania / welding process operator	Pb	0,003–0,005	1,00
			Ba	0,000–0,0001	0,0002
			Ca	0,117	0,18
			Zn	0,021–0,033	0,03
20	zgrzewanie profili okiennych białych i kolorowych / welding white and color window sections	operator procesu zgrzewania / welding process operator	Pb	0,002–0,006	0,12
			Ba	0,000	–
			Ca	0,098	0,15
21	przygotowanie redukcji do rynien / preparing reductions for drainpipes	operator kształtek ręcznych / molder operator	Sn	0,000–0,002	0,02
			Pb	0,001–0,005	1,00
			Ba	0,021–0,073	0,14
			Ca	0,078–0,202	0,31
22	przygotowanie rur do montażu kratak ściekowych / preparing pipes for installing floor drains	operator kształtek ręcznych / molder operator	Sn	0,000–0,001	0,01
			Pb	0,001–0,003	0,60
			Ba	0,015–0,046	0,09
			Ca	0,002–0,003	0,01
			Zn	0,060–0,229	0,22

Objaśnienia skrótów jak w tabeli 1 i 2 / Abbreviations as in Table 1 and 2.

Krotność normatywu higienicznego obliczono, przyjmując następujące wielkości: / Multiplicity of hygiene standard was calculated using the following values:

- Sn – 0,1 mg/m³ – wartość normatywu higienicznego dla organicznych związków cyny, jako cyny, USA-ACGIH / USA-ACGIH, TWA, value for organic compounds as tin;
- Pb – 0,005 mg/m³ – wartość NDS dla tetroetyloplumban (ołowiu czterotylek) / Polish MAC value for tetroetyloplumban;
- Pb – 0,05 mg/m³ – wartość NDS dla ołowiu i jego związków nieorganicznych, porównanie z tą wielkością zaznaczono gwiazdką “*” / Polish MAC value for lead and its inorganic compounds, a comparison with this value has been marked with an asterisk “*”;
- Ba – 0,5 mg/m³ – NDS dla baru i jego rozpuszczalnych związków / Polish MAC value for barium and its soluble compounds;
- Ca – 10 mg/m³ – wartość normatywu higienicznego dla stearynianu wapnia, USA-ACGIH / USA-ACGIH, TWA, value for calcium stearate;
- Zn – 10 mg/m³ – wartość normatywu higienicznego dla stearynianu cynku, USA-OSHA / USA-OSHA, TWA, value for zinc stearate.

Procesy przygotowania masy tworzywa PVC do przetwarzania

Przygotowanie masy tworzywa polega na wytworzeniu mieszanek tworzywa ze wszystkimi dodatkami, które umożliwiają jego dalsze przetwarzanie, a także z dodatkami nadającymi tworzywu wymagane właściwości. Taki dodatkami są: środki antyadhezyjne, antyblokingowe, rozdzielające, barwiące, antyelektrostatyki, modyfikatory udarowości, plastyfikatory, środki spieniające oraz stosowane jako stabilizatory organiczne związki metali cyny, baru, wapnia, cynku i ołowiu (również związki nieorganiczne), dodawane najczęściej do PVC w postaci preparatów handlowych. Preparaty stabilizatorów oprócz

organicznych związków metali zawierają inne organiczne związki, np. fenole, związki siarki czy wyższe alkohole.

Prace prowadzone w celu przygotowania masy tworzywa polegają na odważaniu i dozowaniu stabilizatorów w postaci proszków, granulatów, płatków lub cieczy oraz innych dodatków do mieszalników zawierających PVC, a następnie wytworzeniu w podwyższonej temperaturze (np. 120°C) tworzywa w postaci masy do dalszego przetwarzania (np. wyciarki lub granulatu jako produktu końcowego).

Czynności przygotowania masy tworzywa do przetwarzania realizowane były na stanowiskach nr 1–10 (tab. 3), na których stosowano:

- stanowisko nr 1 – preparat Lankromark 248 w postaci oleistej cieczy, zawierający: benzoesan baru, oleinian baru, t-butylobenzoesan baru i 2-etyloheksanian cynku;
- stanowisko nr 2 – preparat w postaci proszku, Akropan 2530 PX zawierający stearynian wapnia i cynku;
- stanowiska nr 3 i 4 – preparat Akropan 2513 PX w postaci proszku, zawierający stearynian wapnia i cynku;
- stanowisko nr 5 – ciekły preparat Advastab 181-FS, zawierający: bis(2-etyloheksylotiodietanol) dimetylocyny i tris(2-etyloheksylotiodietanol);
- stanowisko nr 6 – preparat stabilizator Akropan 5133 FX, zawierający stearynian ołowiu i dwuzasadowy fosforyn ołowiu, w postaci płatków;
- stanowisko nr 7 – preparat Baerostab MS w postaci proszku, zawierający jako stabilizator maleinian dibutylocyny i Stabilox EP 1032-33 w postaci granulatu;
- stanowisko nr 8 – stabilizator ołowiowy Naftomix 40074/9 i Stabilox EP 1032-33 w postaci granulatu, zawierający stabilizator ołowiowy;
- stanowisko nr 9 i 10 – preparaty w postaci proszku – Allstab LFD 0284 i Baerostab MS, zawierające dwuzasadowy fosforyn ołowiu i neutralny stearynian ołowiu oraz maleinian dibutylocyny.

Procesy przetwarzania mieszanek tworzywa PVC

Procesy przetwarzania tworzywa PVC, które objęto badaniami, to: wytłaczanie, kalandrowanie i wtryskiwanie. Są one prowadzone w stosunkowo wysokich temperaturach. W tych warunkach organiczne związki metali mogą być emitowane do powietrza w postaci par.

Wytłaczanie polegało na ciągłym topieniu masy tworzywa do formowania, transportowaniu masy, nadawaniu kształtu przez odpowiednie dysze i jednoczesnym chłodzeniu. Przy wytłaczaniu rur i profili pustych strumień rozgrzanej masy PVC formowany był na rdzeniu umieszczonym centrycznie w obudowie narzędzia formującego oraz w dyszy do postaci gotowego elementu. Za pomocą wytłaczania produkowane były rury wodne i kanalizacyjne oraz profile okienne. W procesie kalandrowania z tworzywa rozprowadzonego na szeregu walców grzewczych o dużej powierzchni wytwarzana była cienka warstwa tworzywa – różnego rodzaju folia. Kalandrowanie poprzedzone było odważaniem i mieszaniem, a następnie plastyfikowaniem w ugniatarkach ślimakowych i walcarkach o działaniu ciągłym w temperaturach dochodzących do 210°C. Za pomocą kalandrowania produkowano folie o różnych zastosowaniach. Na stanowiskach objętych badaniami

tworzywo kształtowano również metodą wtrysku. Masę wtryskową najczęściej w postaci granulatu doprowadzano z leja zasypowego do gorącego, obracającego się ślimaka. Porcja stopionej masy wydzielona na końcu ślimaka była wtryskiwana do gorącej formy, w której ciśnienie osiągało wartość powyżej 100 barów. Za pomocą wtrysku uzyskiwano gotowe kształtki wtryskowe – kolanka rur.

Procesy przetwarzania tworzywa były realizowane na stanowiskach nr 11–16 (tab. 3), na których stosowano:

- stanowiska nr 11–13 – tworzywo zawierające preparat Advastab TM-181-FS: bis(2-etyloheksylotiodietanol) dimetylocyny i tris(2-etyloheksylotiodietanol) metylocyny;
- stanowisko nr 14 – tworzywo zawierające stabilizator ołowiowy Stabilox EP 1032-33;
- stanowisko nr 15 – tworzywo zawierające nieznanego stabilizator cynowy;
- stanowisko nr 16 – stabilizator Bareostab MS (organiczny związek cyny).

Procesy końcowej obróbki tworzywa

Do osiągnięcia ostatecznego kształtu produktu z PVC konieczne jest zastosowanie operacji kształtowania wtórnego, łączenia i procesu zgrzewania. Są to również procesy termiczne prowadzone w temperaturach 180–300°C. W tych warunkach organiczne związki metali w postaci par mogą być emitowane z tworzywa do powietrza stanowisk pracy.

Na stanowiskach objętych badaniami powierzchnie PVC były nagrzewane, a po wytworzeniu płynnego zgrubienia elementy były łączone szybko – ciśnieniowo. W ten sposób łączono profile okienne, rynny, rury z kształtkami i wspawano elementy do rur.

Wymienione sposoby prowadzenia obróbki końcowej realizowane były na stanowiskach nr 17–22 (tab. 3):

- stanowiska nr 17 i 18 – obróbka tworzywa zawierającego nieznanego związki stabilizatorów,
- stanowiska nr 19–20 – obróbka tworzywa zawierającego związki wapnia,
- stanowiska nr 21 i 22 – obróbka tworzywa zawierającego stabilizator ołowiu Stabilox EP 1032.

WYNIKI

Wyniki pomiarów stężeń związków organicznych metali zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach produkcji i przetwarzania PVC przedstawiono w tabeli 3. Wyszczególniono w niej procesy przemysłowe i stanowiska wybrane do badań. Ponadto wyróżnio-

no metale zawarte w organicznych związkach lub mieszaninach związków mogące występować na badanym stanowisku. Ich obecność w powietrzu zależy od profilu produkcji i wynika z rodzaju stosowanych preparatów handlowych. Uwzględniono również bliskie położenie stanowisk, na których stosowano inne organiczne związki metali. Informacje o preparatach handlowych i związkach wchodzących w ich skład zamieszczono w części niniejszego artykułu zatytułowanej „Stanowiska pracy objęte badaniami”.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Duża trudność w interpretacji uzyskiwanych wyników pomiarów wynika z braku ustanowionych w Polsce wartości NDS i najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) dla organicznych związków metali, które występują w procesach produkcji i przetwarzania PVC. W przypadku organicznych związków ołowiu wartości NDS i NDSch przyjęto jedynie dla tetraetylku ołowiu, które wynoszą odpowiednio: 0,05 mg/m³ i 0,1 mg/m³. Ze względu jednak na zasadniczo różne właściwości chemiczne tetraetylku ołowiu od właściwości związków stosowanych jako stabilizatory wartości te można przyjąć do interpretacji wyników jedynie jako orientacyjne.

W niektórych przypadkach, gdy preparat jest mieszaniną organicznych i nieorganicznych związków ołowiu, oznaczone stężenia można porównywać z NDS dla ołowiu i jego związków nieorganicznych, które wynosi 0,05 mg/m³ (w przeliczeniu na ołów) (6). Dla innych organicznych związków metali oznaczone poziomy stężenia tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy można porównywać z wartościami normatywów przyjętych w innych państwach. Dla organicznych związków cyny (w przeliczeniu na cynę) przyjęto NDS na poziomie 0,1 mg/m³ (8). Wartość ta wydaje się właściwa do interpretacji wyników, ponieważ obejmuje dużą grupę związków organicznych cyny (w definicji normatywu: „organotin compounds as tin”). Jest to korzystne, ponieważ metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej organiczne związki cyny oznaczano jako cynę. Obecnie w Polsce zatwierdzono NDS dla związków tributyllocyny(IV) na poziomie 0,002 mg/m³ (6), jednak ta wartość dotyczy grupy związków, które nie występowały na stanowiskach pracy objętych niniejszymi badaniami.

Wartości normatywów higienicznych dla organicznych związków wapnia oraz cynku Amerykańska Konferencja Państwowych Higienistów Przemysłowych (American Conference of Governmental Industrial

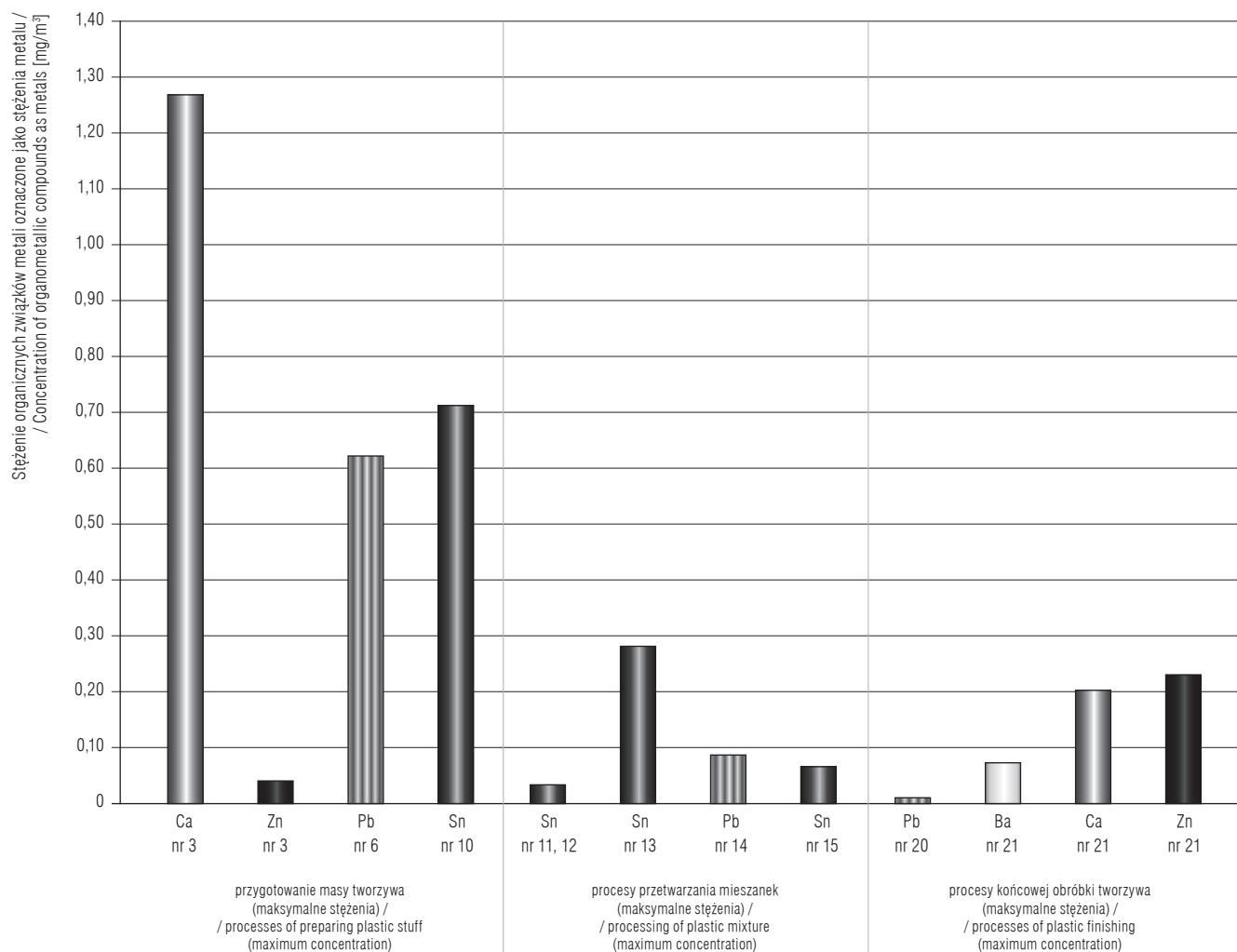
Hygienists – ACGIH) ustanowiła dla konkretnych związków tych metali – stearynianu wapnia i stearynianu cynku – i wynoszą one 10 mg/m³. Organiczne związki baru w ogóle nie mają określonych wartości normatywów higienicznych. W Polsce przyjęto dla baru i jego związków rozpuszczalnych (w przeliczeniu na bar) wartość NDS wynoszącą 0,5 mg/m³ (6).

Podane powyżej wartości normatywów higienicznych przyjęto jako wartości odniesienia do oceny zagrożenia w wybranych procesach na stanowiskach pracy. Oznaczone wartości stężeń metalu porównano z wartościami normatywu higienicznego i wyrażono jako krotność normatywu (patrz tab. 2).

Na stanowiskach pracy objętych badaniami stężenia organicznych związków metali oznaczonych jako metale były bardzo zróżnicowane. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwyższe stężenia metali występowały w procesach przygotowania masy tworzywa do przetwarzania, szczególnie przy sporządzaniu dodatków do PVC, ich odważaniu i dozowaniu do mieszalnika. Stanowiska, na których oznaczono wysokie stężenia metali, to mieszalnikowy (stanowiska nr 3 i 6) i pomocnik operatora procesu (stanowisko nr 10) (ryc. 1).

W procesach tych najwyższe stężenia ołowiu występowały na stanowisku produkcji granulatu do produkcji paneli – 0,625 mg/m³ (stanowisko nr 6). W tym przypadku oznaczana była sumaryczna zawartość organicznych i nieorganicznych związków ołowiu. Stężenie to – wynoszące 0,05 mg/m³ – znacznie przekraczało NDS dla ołowiu i jego nieorganicznych związków. W innym procesie odważania i zasypywania stabilizatora cynowego (stanowisko nr 10) oznaczono bardzo wysokie stężenie cyny – 0,711 mg/m³. Na tym samym stanowisku stężenie ołowiu (związki organiczne i nieorganiczne) było również stosunkowo wysokie i wynosiło 0,053 mg/m³.

Wysokie stężenie wapnia – 1,28 mg/m³ – oznaczono przy produkcji granulatu (stanowisko nr 3). Wartość ta w przeliczeniu na stearynian stanowi 1,9 wartości normatywu higienicznego. Zbliżone wartości stężeń wapnia – 1,18 mg/m³ i 0,63 mg/m³ – oznaczono również na innych stanowiskach produkcji granulatu (stanowiska nr 2 i 4). Oznaczone stężenia wapnia, również w przeliczeniu na stearynian wapnia, stanowią odpowiednio: 1,8 i 0,95 wartości normatywu. W procesach produkcji granulatu oznaczano także cynk – na niskim poziomie stężeń. Najwyższe stężenie cynku – 0,038 mg/m³ – oznaczono na stanowisku nr 3. W przeliczeniu na stearynian stanowi to jedynie niewielki ułamek (0,04) wartości normatywu higienicznego.



Wybrane stanowiska pracy w procesach produkcji i przetwarzania PVC / Chosen workstations for PVC production and processing

Nr 3, 6, 10–15, 20, 21 – numery stanowisk / workplaces numbers.

Objaśnienia skrótów jak w tabeli 1 i 2 / Abbreviations as in Table 1 and 2.

Ryc. 1. Największe oznaczone stężenia organicznych związków metali (oznaczonych jako metale) w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach przygotowania masy tworzywa do przetwarzania, przetwarzania mieszanek tworzywa i końcowej obróbki tworzywa
Fig. 1. The highest determined concentration of metalloorganic compounds (determined as metals) in workplace air at workstations for plastic preparing to be processed, mixtures processing and finishing

W procesach, w których jako stabilizatora do wytworzenia granulatu PVC stosowano preparat zawierający bar i cynk (Ba-Zn), maksymalne oznaczone stężenie Ba wynosiło 0,017 mg/m³ (tab. 3, stanowisko nr 1). Porównywalne poziomy stężenie oznaczono na położonym w pobliżu stanowisku nr 2. Na tej hali preparaty stabilizatorów Ba-Zn stosowane były wymiennie z preparatami zawierającymi wapń i cynk (Ca-Zn). W pozostałych procesach przy przygotowaniu masy tworzywa do przetwarzania na stanowiskach nr 7, 8 i 9 (operator procesu i pomocnik operatora) stężenia ołowiu i cyny były dużo

niższe, choć wykonywane czynności były podobne do czynności wykonywanych na stanowisku nr 10. Dużo niższe stężenia cyny oznaczono w procesach, w których stabilizator w postaci cieczy krążył w obiegu zamkniętym i był dozowany za pomocą pomp bezpośrednio do mieszalnika (np. na stanowisku nr 5). Oznaczone w tym przypadku stężenia organicznych związków cyny były niskie i maksymalnie wynosiły 0,007 mg/m³.

W procesach przetwarzania mieszanek najwyższe stężenia organicznych związków oznaczano przy kalandrowaniu folii. Maksymalne stężenie organicznych

związków cyny ($0,280 \text{ mg/m}^3$) oznaczono w procesie kalandrowania folii, na stanowisku nr 13 (ryc. 1). Wartość ta prawie 3-krotnie przekracza wartość normatywu higienicznego dla organicznych związków cyny. Jednocześnie przy obsłudze kalandrów (stanowiska nr 11 i 12) oznaczono także niższe stężenia – maksymalnie do $0,032 \text{ mg/m}^3$. Badane stanowiska kalandrowania folii różniły się zakresem prac wykonywanych przez pracownika. Największe stężenia oznaczono w przypadku większości prac wykonywanych w pobliżu rozgrzanego walca kalandra. W innym procesie przetwarzania mieszanek tworzywa – przy wytłaczaniu rur do kanalizacji zewnętrznej – oznaczono dość wysokie stężenia ołowiu. Na stanowisku nr 14 stwierdzono $0,083 \text{ mg/m}^3$ ołowiu. Wartość ta przekracza nawet NDS dla ołowiu i jego związków nieorganicznych. Ponadto stosunkowo wysokie stężenia związków cyny ($0,065 \text{ mg/m}^3$) oznaczono w procesie wytłaczania rynien (stanowisko nr 15). Jest to wartość zbliżona do wartości normatywu higienicznego dla organicznych związków cyny ($0,1 \text{ mg/m}^3$). Jednocześnie nie została przekroczona na tym stanowisku dopuszczalna wartość chwilowa (NDSCh) wynosząca $0,2 \text{ mg/m}^3$ dla organicznych związków cyny – najwyższe oznaczone stężenie wynosiło $0,007 \text{ mg/m}^3$. Najniższe stężenia związków cyny oznaczano przy wtryskarkach (stanowisko nr 16) przy konfekcjonowaniu produktów.

W procesach końcowej obróbki tworzywa, takich jak zgrzewanie profili czy przygotowanie rynien do redukcji lub rur do montażu krętek ściekowych, oznaczone poziomy stężenie organicznych związków metali były niższe niż we wcześniej wymienionych grupach procesów (ryc. 1). Dużą rolę odgrywa tu powierzchnia topionego PVC. Jest ona mała w porównaniu z powierzchnią np. kalandrowanej folii. Przy zgrzewaniu profili zawierających stabilizator ołowiu stwierdzono w powietrzu niewielkie stężenia ołowiu – maksymalne oznaczone stężenie organicznych związków ołowiu wynosiło ok. $0,006 \text{ mg/m}^3$ (stanowisko nr 20). Na stanowiskach zgrzewania stwierdzono większe stężenia wapnia i cynku. Po przeliczeniu wartości uzyskanych stężeń metali na stearyniany stężenia związków zawarte w powietrzu są nieistotne w porównaniu z wysoką wartością normatywu higienicznego (10 mg/m^3). Największe stężenie wapnia ($0,216 \text{ mg/m}^3$) stwierdzono w procesie zgrzewania profili (stanowisko nr 18), a największe stężenie cynku ($0,229 \text{ mg/m}^3$) – przy nagrzewaniu rur do montażu krętek ściekowych (stanowisko nr 22). Na stanowiskach zgrzewania stwierdzono większe niż na wszystkich innych badanych stanowiskach stężenia baru, wynoszące ok. $0,072 \text{ mg/m}^3$ (stanowisko nr 21) (ryc. 1).

WNIOSKI

W produkcji i przetwarzaniu PVC niezbędne jest stosowanie preparatów zawierających stabilizatory tworzywa w postaci organicznych związków metali. Badania dotyczące zawartości tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach produkcji i przetwarzania PVC nie były dotychczas prowadzone w Polsce. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano poniższe wnioski:

1. Wyniki pomiarów świadczą o tym, że organiczne związki metali mogą powodować zagrożenie na stanowiskach pracy w przemyśle. Wielkość tego zagrożenia jest zróżnicowana i zależy od rodzaju prowadzonego procesu przemysłowego. Poza tym każde badane stanowisko pracy związane z tym procesem ma swoją specyfikę, różni się wielkością emisji i rodzajem związków emitowanych do środowiska pracy.
2. Największe zagrożenie organicznymi związkami metali niosą procesy przygotowania masy tworzywa PVC do przetwarzania (sporządzania mieszanek PVC i produkcji granulatu). Najbardziej narażeni są pracownicy wykonujący naważki i dozowanie preparatów stabilizatorów. Mniejsze narażenie zagraża operatorom tych procesów produkcyjnych, którzy część prac wykonują z poziomu pulpitu sterowniczego.
3. Zagrożenie organicznymi związkami metali w istotny sposób zależy od fizycznej postaci związków stosowanych w produkcji. Jeżeli preparaty zawierające stabilizatory występują w postaci proszku, w powietrzu można spodziewać się znaczącej ilości pyłu. W celu ograniczenia tego zagrożenia niekiedy stosowane są stabilizatory w postaci granulatu czy płatków. Czynnikiem decydującym o występowaniu niebezpiecznej ilości związku w powietrzu jest jednak duże natężenie prac i brak odpowiedniej wentylacji miejscowej. Mniejsze zagrożenie stanowią stabilizatory w postaci cieczy, które najczęściej krążą w obiegu zamkniętym i mają ograniczony kontakt ze środowiskiem pracy.
4. Bardzo zróżnicowane zagrożenie obserwowano również w procesach termicznego przetwarzania PVC i jego końcowej obróbki, w których emitowane związki mogą występować w postaci par. Ponieważ tworzywo już wcześniej zostało zestalone z dodatkami, emisja organicznych związków metali zależy od wielkości nagrzewanej powierzchni. Duże stężenia emitowanych związków obserwowano w przypadku bardzo dużej powierzchni przetwarzanego tworzywa, np. przy produkcji folii. Dodatko-

- wym elementem zwiększonego zagrożenia jest duża intensywność prac w bezpośrednim kontakcie pracownika z rozgrzanym PVC. Jest to czynnik, który może istotnie różnicować podobne stanowiska pracy pod względem zagrożenia.
5. W zakładach pracy, w których przeprowadzono badania, ograniczenie zagrożeń organicznymi związkami metali sprowadza się w dużej mierze do stosowania ochron zbiorowych w postaci wentylacji ogólnej lub miejscowej. Oprócz nich pracownicy używają środków ochrony indywidualnej. W miarę możliwości stosowane są też rozwiązania techniczne ograniczające kontakt pracownika z toksycznymi preparatami. W większości przypadków, ze względu na brak ustanowionych wartości NDS, kontakt z organicznymi związkami metali nie podlega jednak ocenie narażenia.
 6. Na stanowiskach pracy w przemyśle PVC konieczna jest kontrola wielkości stężeń organicznych związków stosowanych jako stabilizatory tworzywa. Istotne byłoby również podjęcie prac związanych z ustanowieniem poziomów dopuszczalnych stężeń dla szczególnie toksycznych organicznych związków metali stosowanych przy produkcji i przetwarzaniu PVC.
 5. Commission of the European Communities. Green Paper. Environmental issues of PVC. Commission, Brussels 2000
 6. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2002 r. nr 217, poz. 1833 z późn. zm. (DzU z 2005 r. nr 212, poz. 1769; DzU z 2007 r. nr 161, poz. 1142; DzU z 2009 r. nr 105, poz. 873; DzU z 2010 r. nr 141, poz. 950; DzU z 2011 r. nr 274, poz. 1621)
 7. International Labour Office. Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances. ILO, Geneva 1991
 8. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of The Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. Sixth Edition. Vol. 1: Tin, Organic Compounds. ACGIH, Cincinnati, OH (USA) 2002
 9. Department of Health and Human Services of National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication no. 2005-151. NIOSH, Cincinnati, OH (USA) 2005
 10. Occupational Safety and Health Administration: Analytical Chemical Method. Method no. ID222SG: Tributyltin Benzoate. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication no. 2005-151. NIOSH, Cincinnati, OH (USA) 2005
 11. Occupational Safety and Health Administration: Analytical Chemical Method. Method no. 111: Tetramethyltin. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication no. 2005-151. NIOSH, Cincinnati, OH (USA) 2005
 12. National Institute for Occupational Safety and Health: Manual of Analytical Method. Method no. 5504: Organotin Compounds (as Sn). NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication no. 2005-151. NIOSH, Cincinnati, OH (USA) 2005
 13. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2004

PIŚMIENNICTWO

1. Pośniak M. [red.]: Zagrożenia chemiczne w wybranych procesach technologicznych. Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa 1999, ss. 11–44
2. Surgiewicz J.: Zagrożenia organicznymi związkami metali w procesach produkcji i przetwarzania polichlorku winylu. *Bezpiecz. Pracy* 2006;5:28–30
3. World Health Organization. Environmental Health Criteria. Tin and Organotin Compounds. No. 15. WHO, Geneva 1980
4. Seńczuk W. [red.]: Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2002