

KONTAMINACIJA FORMALDEHIDOM

FORMALDEHYD CONTAMINATION

Željko Stapić, dipl. ing.
KŠC “Sv. Pavao”
Zenica

Dr. Nermina Zaimović-Uzunović, v. prof.
Mašinski fakultet u Zenici
Zenica

Ključne riječi: slobodni formaldehid, smanjenje emisije formaldehida, stanje propisa vezanih uz formaldehid

REZIME

Uticao formaldehida na okolinu i ljude nastoji se regulisati propisima u cijelom svijetu. U radu su navedene metode i postupci kao i druge informacije bitne za analizu uticaja formaldehida na okolinu i ljude. Posebnu pažnju treba posvetiti određivanju dozvoljene količine formaldehida u javnim i radnim prostorima. Uticaj formaldehida dovodi do pojave kancerogenih oboljenja ukoliko se boravi u prostorima zagađenim formaldehidom. Nove tehnologije u proizvodnji ploča vlaknatica danas u odnosu na prethodnu generaciju istih proizvoda imaju znatno manju količinu formaldehida. U današnjim istraživanjima cilj je napraviti proizvod sa što manje zagađivača u sebi.

Key words: free formaldehyde, reduced formaldehyde emission, position of regulations linked to formaldehyde

ABSTRACT

The impact of formaldehyde on environment and human beings is regulated by restrictions on the whole world. In this paper there are methods, procedures and information essential for analysis of the impact of formaldehyde on environment and human beings. Particular attention should be paid to determining the permissible amount of formaldehyde in the public and work facilities. Experiments on animals undoubtedly proved that formaldehyde has cancerogenic effects and thus causes malign diseases. It is still not clear to which degree these harmful effects are dangerous for human beings. New technologies in the production of fiber plates compared to previous generations of the same products has considerably reduced the amount of formaldehyde.

1. UVOD

Danas je proizvodnja drvnih ploča izrađenih sa UF-vezivima opterećena nizom zahtjeva, od kojih pored ekonomičnosti, te do sada primarno potenciranih fizikalno-mehaničkih osobina ploča, sve značajniji postaju i ekološki zahtjevi. Osnovni problem sa ekološkog aspekta je izlučivanje formaldehida koji je okarakteriziran kao značajan zagađivač okoline, odnosno svođenje njegove emisije iz drvnih ploča u međunarodne standarde. Problematika emisije slobodnog formaldehida postaje sve više primarni interes naučnih i stručnih radnika iz raznih oblasti (drvena industrija, kemija, medicina). Neosporno je dokazano da formaldehid predstavlja jednog od jačih zagađivača, kako okoline tako i stambenih prostora.

U proizvodnji drvnih ploča primjenjuju se, pored melaminskih i fenolnih smola, prije svih kondenzacioni proizvodi uree i formaldehida tzv. Urea-formaldehidna ljepila (karbamidne smole). Smole mogu izreagirati (umrežiti) pod dejstvom toplote i kiseline (katalizatora) u vi-

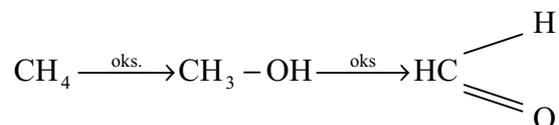
sokomolekularne spojeve izvanrednog kvaliteta, uz mogućnost korigiranja procesa umrežavanja po želji. Pri proizvodnji ploča, odnosno procesu umrežavanja ljepila, otpušta se formaldehid u atmosferu, posebno za vrijeme presovanja, kao i pri nanošenju smjese ljepila na iver ili vlakno. Tome izričito pogoduje fina raspodjela ljepila na vlaknu, odnosno velika površina usitnjenog obljepljenog drveta. Količina formaldehida koja je oslobođena pri proizvodnji zavisi prije svega od tipa ljepila i uslova prerade. Minimalna emisija formaldehida moguća je samo ako je primjenjena smola siromašna formaldehidom i ako su optimalni ostali uslovi prerade.

Principijelno, iz svake drvene ploče povezane karbamidnim ljepilima može se naknadno izlučivati formaldehid (kod melaminskih ljepila odvajanje je manje izraženo). Manji dio pri presanju nastalog formaldehida u gasovitoj formi biva zadržan u ploči i isparen difuzijom u skladištu u prvoj sedmici nakon proizvodnje. Veći je pak dio formaldehida koji se naknadno stvori i izdvoji iz ljepila dejstvom vlage na ploču (hidrolizom). Izlučivanje formaldehida iz drvnih ploča postalo je gotovo limitirajući faktor uspješnog plasmana na Zapadno tržište. Kod nas ovo pitanje nije regulirano propisima, ali se u posljednje vrijeme radi na tome.

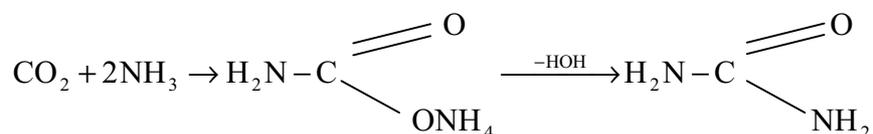
Industrija drvnih ploča zahvaljuje svoj brzi rast razvoju sintetskih smola, posebno duroplasta. Kemijsko umrežavanje duroplasta u gigantske molekule vodi stvaranju čvrstih veza otpornih na udarce, čija stabilnost nadmašuje sva do sada poznata prirodna ljepila. Unutar duroplasta stoje prije svih aminoplasti, gdje vodeću ulogu imaju urea-formaldehidna ljepila. Ovu ulogu u industriji drvnih ploča ove smole su izborile na osnovu njihove povoljne cijene. Osim toga, njih karakterizira brzo otvrdnjavanje toplotom i svijetla boja.

2. KEMIJSKO – FIZIKALNE OSOBINE FORMALDEHIDA I UREE

Formaldehid se dobiva oksidacijom metana, koji je proizvod ugljikova monoksida i vodika:



Formaldehid je prvi član niza aldehida koji je pri normalnim uvjetima (273 K, 760 mmHg) plin, neprijatnog mirisa sa gustinom 0,815 g/cm³ pri 252 K. Eksplozivne granice u zraku su 7-73 vol. % CH₂O. On je visokoreaktivan plin. 40% otopina formaldehida u vodi naziva se formalin. Urea se najčešće dobija reakcijom ugljen-dioksida i amonijaka pri 408-473 K i tlaku (70,9 . 233) · 10⁵ Pa.



Urea je pri normalnim uslovima čvrsta supstanca u obliku bezbojnih kristala koja se topi u vodi i etanolu. Urea je slaba baza i sa kiselinama tvori soli. Urea-formaldehidne smole nastaju reakcijama uree i formaldehida u vodenom rastvoru.

3. FAKTORI KOJI UTIČU NA INTENZITET IZLUČIVANJA FORMALDEHIDA IZ DRVNIH PLOČA VEZANIH UREA-FORMALDEHIDNIM LJEPILIMA

Zadovoljavajuća kvaliteta drvnih ploča u smislu izlučivanja formaldehida vodi smanjenju fizičkih i mehaničkih osobina ploča. Što znači da se mora tražiti kompromis u vrijednosti ovih važnih karakteristika ploča.

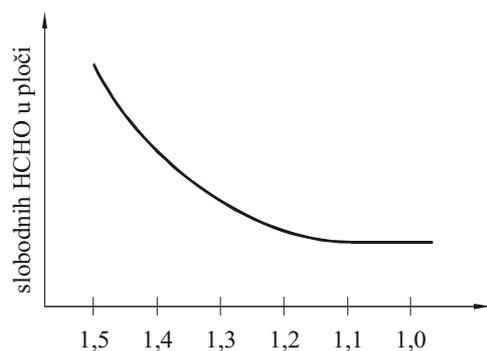
Pri dosadašnjim istraživanjima količina izlučenog formaldehida pri proizvodnji i skladištenju ploča značajno zavisi od sljedećih faktora:

- molarni odnos ljepila (F : U)
- vlažnost obljepljenog ivera
- uticaj količine ljepila
- količina i vrsta otvrdivača (vezujuće supstance)
- vrijeme i temperatura presanja
- uticaj vrste drveta i formaldehida pri termičkoj obradi sirovine
- izlučivanje formaldehida kao posljedica hidrolize ljepila (uslovi skladištenja)
- kondicioniranje ploča

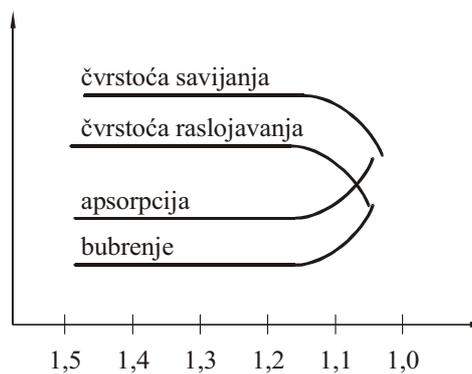
Oslobođeni formaldehid se u fabrici iverica odvodi odsisnim sistemom zajedno sa nešto vodene pare i mnogo vazduha. Pri prosječnoj proizvodnji od 200 m³ na dan, emitira se od 30 do 60 kg formaldehida.

3.1. Molarni odnos ljepila (F : U)

Odnos formaldehida i uree je najvažniji parametar koji utječe na oslobađanje formaldehida tijekom proizvodnje ploča iverica, kao i na naknadno oslobađanje formaldehida iz gotovih proizvoda. Sadržaj slobodnog formaldehida u ploči, izmjeren kao perforatorska vrijednost, neprekidno se smanjuje s molarnim odnosom do 1,1 : 1 (slika 1.) Međutim, to uzrokuje smanjenje fizičkih i mehaničkih svojstava ploče (slika 2.)



Slika 1. Molarni odnos: formaldehid – urea



Slika 2. Molarni odnos: formaldehid - urea

Sa tehnološkog stanovišta najprihvatljiviji je molarni odnos 1,8 : 1 (MDF – ploče). Taj problem se kod proizvođača ljepila u svijetu već dulje vrijeme proučava. Najpovoljnije rješenje, da bi mehaničke i fizičke osobine bile u okviru standarda, a pri tom koncentracija slobodnog formaldehida u ploči bila minimalna, je odnos formaldehida i uree 1,2 : 1.

Smanjenje emisije formaldehida tijekom proizvodnje ploča može se postići još:

1. Prije presovanja:

- dodatak iverju lignoceluloze impregnirane hvatačima prije nanošenja ljepila,
- prskanje iverja kemikalijama koje reagiraju sa formaldehidom prije ili poslije nanošenja ljepila,
- prskanje iverja vodenim rastvorom hvatača i materijalima koji sprječavaju njegovu reakciju sa smolom,
- kombiniranjem različitih tipova smole

2. Poslije presovanja:

- tretiranje ploča hvatačima u čvrstom i tekućem stanju,
- tretiranje ploča hvatačima u plinovitom stanju,
- primjena pokrova,
- oblaganje ploča fizičkim barijerama (laminatima)

Tehnolozi mogu takođe utjecati na neke tehnološke parametre u cilju smanjenja formaldehida u pločama, a to su:

- najmanji mogući sadržaj vode u iverju bez ljepila i u iverju oblijepljenom ljepilom,
- najveću moguću temperaturu presovanja,
- najdulje moguće vrijeme presovanja

3.2. Uticaj vrste drveta pri termičkoj obradi na izlučivanje formaldehida

TABELA 1. ODAVANJE FORMALDEHIDA PRI PRESANJU NEOGULJENOG IVERA OD BUKVE, SMREKE I BORA SA RAZLIČITIM VLAŽNOSTIMA.

Vrsta drveta	Vlažnost prije prese %	Temp. prese °C	Vrijeme presanja min.	Odavanje formaldehida mg/kg
Bukva	64	160	5	0,33
		160	10	0,66
		220	5	1,50
		220	10	4,07
Smreka	60	160	5	0,36
		160	10	0,83
		220	5	0,87
		220	10	2,30
Bor	46	160	5	0,31
		160	10	0,53
		220	5	1,20
		220	10	3,18

3.3. Zaostali formaldehid i uzroci njegova zaostajanja

Dvostruko opterećenje prostorija istim ili različitim proizvodima ne rezultira dvostrukim koncentracijama formaldehida u zraku prostorije. Da bi se provjerila iznesena tvrdnja, posmatrane su ploče iz različitih proizvodnih pogona podijeljene u grupe A i B.

	A+B	B	A
Opterećenje (m^2/m^3)	0,98	0,49	0,49
HCHO (ppm)	0,58	0,41	0,53

Svaka od tih grupa imala je po 5 uzoraka ploča dimenzija 1,22 x 1,22 m koje su u komori davale ukupno opterećenje 0,49 m²/m³. Zatim su te dvije grupe smještene u komru sa sumarnim opterećenjem 0,98 m²/m³. U toku 24 sata određena je koncentracija formaldehida u zraku za kombinaciju A+B od 0,58 ppm. Iz komore su uklonjene ploče iz grupe A, da bi se u naredna 24 sata odredila koncentracija formaldehida samo za grupu B, koja je iznosila 0,41 ppm. To je isto urađeno i sa pločama iz grupe A, a koncentracija je u tom slučaju iznosila 0,53 ppm.

Eksperiment je pokazao da za dvostruko opterećenje komore nisu dobivene dvostruko veće koncentracije formaldehida. Povećanje je iznosilo od 9 do 29%.

Objavljeni radovi (*Newton, Godish, Kanyer, Sundin, Salah*, itd.) sa različitim pločastim materijalima i različitim opterećenjem daju slične rezultate iz kojih se vidi da pojedinačne koncentracije formaldehida nisu aritmetički zbroj kada se primjenjuju kombinirane.

Očita je znatna interakcija između proizvoda od drva koji sadrže formaldehid. Objašnjenja te pojave dali su mnogi autori.

Godish predlaže mehanizam taloženja smatrajući da voda u niskoemisionim izvorima ima ulogu rezervoara za apsorpciju formaldehida. *Sundin* smatra da proizvodi s niskim emisionim potencijalom imaju ulogu medija apsorpcije uzrokujući smanjenje koncentracije za 34 – 72%. Iz tih primjera je jasno da fenomen apsorpcije te vrste može pozitivno utjecati na koncentraciju formaldehida u stambenim sredinama.

4. EMISIONE KLASJE ZA PLOČASTI MATERIJAL I UTICAJ FORMALDEHIDA NA LJUDSKI ORGANIZAM

U nekim zemljama Zapadne Evrope izdani su propisi za nivo slobodnog formaldehida u unutrašnjosti ambijenta.

TABELA 2. EMISIONE KLASJE ZA PLOČASTI MATERIJAL. (PROPISI U NJEMAČKOJ)

Emisione klase	Emisiona vrijednost HCHO u ppm	Perforatorska vrijednost HCHO u mg/100 g aps. suhe ploče
E 1	≤ 0,1	≤10
E 2	> 0,1 do 1,0	> 10 < 30
E 3	> 1,0 do 2,3	> 30 < 60

Primjena suvremenih kemijskih metoda za određivanje formaldehida u materijalima i emisije formaldehida iz materijala omogućuje istraživanja štetnog uticaja formaldehida na ljudski organizam, što je vidljivo iz tabele.

Zadnjih godina započeta su i medicinska ispitivanja uticaja HCHO na metabolizam. Dalja istraživanja usmjerena su na određivanje egzaktno koncentracije slobodnog formaldehida koja utiče na ljudske organe i u kom vremenskom trajanju.

Institute of Technology of USA objavio je sljedeće zaključke:

- 40% zamoraca koji su bili izloženi uticaju HCHO koncentracije 15 ppm u trajanju od 24 mjeseca dobili su karcinom disajnih organa.
- Zamorci izloženi uticaju 6 ppm HCHO pokazivali su postojanje karcinoma u malom postotku.
- Kod koncentracije 2 ppm HCHO nisu zabilježene kancerogene pojave kod miševa odnosno zamoraca.

Iz eksperimenata sa životinjama je vidljivo da formaldehid ima kancerogeno dejstvo i uzrokuje rak, ali se još ne zna koliko je opasan po ljude. Stručnjaci Saveznog ekološkog ureda u

Njemačkoj smatraju da ova kemikalija, u određenoj koncentraciji, može da izazove rak i kod ljudi.

HCHO (ppm)	Trajanje izlaganja	Reakcija i mjesta utjecaja
1 – 11	8 sati/dan	Oči, nos i iritacija grla
13,8	30 minuta	Iritacija očiju i gornjih dišnih puteva
16 – 30	8 sati/dan	Iritacija očiju i grla, reakcija kože
0,9 – 16	8 sati/dan	Očni svrab, suho i gorko grlo, pospanost i žeđ nakon jutarnjeg buđenja
0,3 – 2,7	8 sati/dan	Neugodan miris, konstantno izlučivanje sluzi iz nosa, pospanost, žeđ, suze
0,09 – 5,26	1 sat	Iritiranje očiju i gornjih dišnih puteva, malaksalost
0,9 – 2,7	1 sat	Suzenje očiju, iritacija nosnih kanala (već na početku radnog dana)
2,1 – 8,9	svaki dan	Povećanje već prisutne iritacije dišnih organa

Svjetska javnost sa nestrpljenjem čeka ishod najnovijih ispitivanja i analiza koje stručnjaci i znanstvenici sastavljaju pod unakrsnim pritiskom zainteresiranih kemijskih koncerna i medicinskih ustanova odgovornih za zdravlje.

U svijetu istraživanja se vrše u dva pravca:

- istraživanja na polju proizvodnje i primjene drvnih ploča (podešavanje uslova proizvodnje drvenih ploča, njihove naknadne površinske obrade u cilju smanjenja izlučivanja formaldehida i iznalaženje novih tipova UF ljepila koja nakon učvršćavanja oslobađaju manje HCHO),
- istraživanja medicinskog karaktera (dokazivanje stvarnog stupnja štetnosti HCHO u atmosferi na ljudsko zdravlje).

Malo je vjerovatno da će vladine agencije na Zapadu donijeti krajnje restriktivne mjere vezane za problematiku HCHO, jer bi to pogodilo cjelokupnu industriju organske sinteze a drvenu industriju stavilo pred ogromne probleme zamjene tehnološkog profila većine pomoćnih materijala (ljepila, boje, lakovi, laminati, itd.).

Alarmantan zvaničan stav odgovornih institucija značio je veliki podsticaj ubrzanju istraživačkih radova na djelimičnoj ili potpunoj zamjeni formaldehida drugim jedinjenjima.

Formaldehid ima dvije osobine koje su važne za njegov uticaj na zdravlje i okolinu. Prvo, on je isparljiv. Drugo, on se lako kemijski absorbira u vodi i usljed toga reverzibilno transformira u visokorastvorljive tvari. Prvo podrazumjeva da HCHO lako prelazi u zrak, a drugo, zadržava se na površinama i odupire uklanjanju pri provjetranju. Poznato je da se zbog izlučivanja HCHO u radnu atmosferu radnici u proizvodnji žale na otežane uvjete rada.

5. METODE ZA ODREĐIVANJE FORMALDEHIDA

Na temelju standardnih metoda analitičke kemije, a aktualizacijom problematike formaldehida, razvile su se nove metode za određivanje količine formaldehida u materijalima i emisije iz materijala. Na iskustvima istraživanja izdvojile su se i potvrdile sljedeće metode za određivanje i detekciju formaldehida:

1. za određivanje količine formaldehida u materijalu: perforatorska metoda (*FESYP*)
2. za određivanje emisije formaldehida iz materijala: metoda komore (Njemačka, Danska, Švedska, Finska, USA), plinska metoda (*FESYP*), WKI – metoda (*Wilhelm Klauwitz – Institut für Holz forschung*), eksikatorska metoda (Japan), eksikatorska metoda (USA)

Do danas nije postignuto jedinstvo gledišta kako bi se odabrala metoda koja bi bila standardna na svjetskom nivou.

5.1. Perforator metoda

Perforator metoda je pogodna za određivanje naknadnog izlučivanja formaldehida iz drvnih ploča. Ova metoda se zasniva na ekstrakciji formaldehida pomoću toluena iz ispitivanih uzoraka pri čemu formaldehid prelazi u vodu. Sadržaj HCHO u vodi određuje se jodometrijski.

a) Izrada i priprema uzoraka

Uzorci se uzimaju ravnomjerno po cijeloj širini ohlađene ploče, osim zone široke 500 mm od ruba ploče. Veličina uzorka je 25 x 25 mm x debljina ploče. Za ispitivanje je potrebno oko 400 g uzorka za ekstrakciju i 18 uzoraka za određivanje vlage. Uzorci moraju biti čuvani na sobnoj temperaturi hermetički zatvoreni. Određivanje formaldehida mora biti izvršeno u roku 24 sata od uzimanje uzorka. Radi izražavanja količine HCHO u odnosu na suhu supstancu ploče, prethodno mora biti određena vlaga u uzorcima.

b) Postupak ekstrakcije

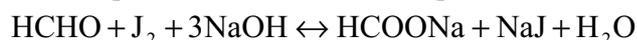
Oko 100 g uzorka odvaga se s tačnošću od 0,1 g i stavi u tikvicu s okruglim dnom od 1 l. Zatim se doda 600 ml toluena. Tikvica se tada stavlja na grijač i sastavlja sa ostalim dijelovima aparature. Pripremljeni toluen mora biti čist i bez vode. Oko 100 ml destilirane vode stavi se u srednji dio aparature, tako da razina vode dopire do 1 – 2 cm ispod preljeva u sifon. Tada se sastave i ostali dijelovi aparature (1, 2, 7), a u tikvicu (8), koja služi za eventualno hvatanje HCHO pobjeglog iz hladila stavi se 100 ml destilirane vode. Poslije sastavljanja aparature uključi se grijanje. Sam postupak ekstrakcije provodi se 2 sata uz mirnu i ravnomjernu ekstrakciju. Početak ekstrakcije računa se od momenta prelijevanja prvih količina toluena preko sifona (poslije 20 – 30 minuta).

Za vrijeme postupka ekstrakcije mora se kontrolirati povratni tok toluena, a treba naročito paziti da destilirana voda iz tikvice (8) ne dospije u tikvicu (6). Dva sata poslije početka ekstrakcije prekine se grijanje i ukloni predložak (8). Sadržaj perforatora, poslije hlađenja do 20 °C, prelije se u odmjerenu tikvicu od 2000 ml, aparatura ispere dva puta sa po 200 ml destilirane vode i zatim doda 100 ml vode iz predloška (8). Iz tikvice se ukloni toluen, a tikvica nadopuni tačno do 2000 ml destiliranom vodom.

c) Titracija otopine formaldehida

Ekstahirani formaldehid se kvantitativno oksidira u alkalnoj otopini sa viškom joda u mravlju kiselinu. Višak joda se tretira sa otopinom tiosulfata. Ostale supstance podložne oksidaciji jodom (etanol, aceton, itd.) ne smiju biti prisutne.

Sljedeće reakcije se odvijaju za vrijeme oksidacije formaldehida:



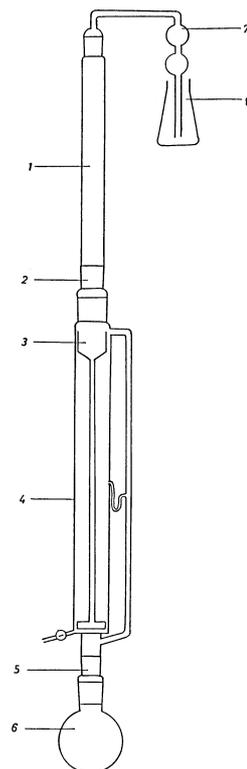
Pribor:

- Erlenmeyer tikvice od 300 ml
- Trbušaste pipete od 10, 20, 50 i 100 ml
- Bireta od 50 ml

Reagensi: 0,01 N J_2 , H_2SO_4 (1:1), 0,01 N $Na_2S_2O_3$, 1 N NaOH, 1 % skrob
Iz tikvice od 2000 ml pipetira se 100 ml otopine i stavi u tikvicu sa NB od 300 ml. Doda se 50 ml 0,01 N J_2 i 20 ml 1 N NaOH. Tikvica se zatvori brušenim čepom i ostavi u mraku 15 minuta. Zatim se doda 10 ml H_2SO_4 , pri čemu se ponovo javlja smeđa boja. Jod se nalazi u višku, titrira se s 0,01 N otopinom $Na_2S_2O_3$ uz skrob kao indikator do svijetloplave boje.

Na sljedećoj slici je šematski prikazana aparatura za perforator ispitivanje koja se sastoji iz sljedećih dijelova:

1. Dimitroth – hladilo, ukupne dužine 400 mm,
2. Konični spojni element,
3. Filter, porozitet 1, promjer zdjelice 60 mm,



4. Perforator 1000 ml,
5. Konični spojni element,
6. 1000 ml tikvica sa okruglim dnom,
7. Jednostruka cijev sa kuglama (dužina 380 mm), 10 mm vanjski promjer, 50 mm promjer kugle, razmak kugle od donjeg kroja cijevi 200 mm, 50 mm između kugli,
8. Predložak (*Erlenmayer* tikvica) 300 ml.

d) Način izračunavanja

Sadržaj vode “u” izračunava se: $u = \frac{G_v - G_s}{G_s} \cdot 100 \%$

G_v – težina vlažnog uzorka

G_s – težina uzorka poslije sušenja na 105 °C

Perforator vrijednosti u % izračunava se po formuli:

$$P_v = \frac{0,3(b_t - a)}{\frac{E_u}{100 + u} \cdot 100} = \frac{0,003 \cdot (b_t - a)(100 + u)}{E_u} \%$$

E_u – težina uzorka prije analize (g)

b_t – utrošak 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu (ml)

a – utrošak 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za uzorak (ml)

u – sadržaj vlage u uzorku (%)

Uobičajeno je da se izvode dvije ekstrakcije uzorka iz ploče, sem ako se vrši interno rutinsko određivanje za šta je dovoljno i jedno određivanje.

6. REFERENCE

- [1] DIN EN 120: Bestimmung von Formaldehyd in Spanplatten, Perforator Methode, 1979.
- [2] Salah E. O.: “Slobodni formaldehid u proizvodnji drvnih pločastih materijala”, 1983. Drvna industrija, str. 303-307.
- [3] Bruči V., Serdić V.: “Određivanje emisije klase ploča iverica”, Bilten ZIDI, Zagreb 5, 1980., str. 47-56.
- [4] Sundin B.: “Formaldehyde concerns in composite products”, XVII IUFRO Svjetski kongres, Ljubljana, 1986., str. 486-498.
- [5] Lenić J., Tišler V.: “Izlučivanje formaldehida iz iverica kao ekološki problem”, 1982., str. 135-138.
- [6] Jahić J.: “Problematika formaldehida u izradi i upotrebi ploča od usitnjenog drva sa područja BiH”, Magistarski rad, 1988., Šumarski fakultet Zagreb.
- [7] Godish T., Kanyer B.: “Formaldehyde source interaction studies”, Forest Products Journal, 1985., str. 13-17.
- [8] Gibson J. E.: “Mechanisms of Formaldehyde Toxicity and Carcinogenicity in Laboratory Animals, 1982., str. 63-70.