

## Badania azbestu i materiałów zawierających azbest w obecności fosforytów ze złóż Syrii i Tunezji

*Ludwik Domka, Magdalena Jałoszyńska, Anna Kozak  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*

### 1. Wstęp

Azbest (od greckiego słowa *asbestos*) oznacza niezniszczalny, nieugaszony. Jest to nazwa handlowa odnosząca się do grupy sześciu minerałów o budowie włóknistej, odpornych na działanie kwasów i zasad, ogniotrwałych, nieprzewodzących ciepła i elektryczności. Są to uwodnione krzemiany należące do dwóch grup minerałów: serpentynitów oraz amfiboli [1].

Minerały z grupy serpentynitu charakteryzują się łańcuchową budową gdzie n anionów  $[\text{SiO}_3]$  powtarza się przez cały kryształ wzdłuż pojedynczego łańcucha w kierunku osi. Jedynym przedstawicielem tej grupy jest chryzotyl zwany także azbestem białym. Należy do najczęściej stosowanej odmiany azbestu. Szacuje się, że stanowi on 95% światowego wydobycia. Chryzotyl jest krzemianem warstwowym, który jest zbudowany z tetraedrów krzemowo-tlenowych połączonych ze sobą narożami leżącymi w jednej płaszczyźnie, pokrytych warstwą brucytu. W wyniku strukturalnych niedopasowań, włókna chryzotyłu przyjmują postać długiej i pustej rurki będącej składnikiem wiązki włókien chryzotyłu [2]. Włókna chryzotyłu są długie (od 1 do 20mm, wyjątkowo do 100mm), elastyczne oraz zakrzywione [3].

Minerały z grupy amfibolu mają wstęgowy typ budowy, powstającej w wyniku nałożenia się łańcuchów tetraedrów krzemowo-tlenowych. Łańcuchy te połączone są między sobą wiązaniami wtrąconych kationów. Do głównych kationów wchodzących skład amfibol należą: sód, magnez, żelazo oraz wapń [3]. Przedstawicielami amfiboli są: Krokydolit (azbest niebieski) stanowiący około 4% światowego wydobycia. Jego skład jest niestały- zależny od miejsca powstania. Jest to krzemian sodowo- żelazowy występujący w skałach zasob-

nych w żelazo. Jego cechą charakterystyczną jest to, że posiada on krótsze włókna od pozostałych minerałów tej grupy. Termolit i aktynolit rzadko występujące pod postacią azbestu, często stanowią zanieczyszczenie innych odmian azbestu. Azbest aktynolitowy często zanieczyszcza złoża amosytu, natomiast złoża talku i chryzotyłu są zanieczyszczane przez azbest termoliowy.

Klasyfikacje mineralogiczną azbestów opiera się na odmiennych właściwościach fizykochemicznych poszczególnych minerałów (barwa, gęstość, temperatura rozkładu i topnienia), oraz różnym składzie chemicznym (w szczególności zawartość  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

## 2. Podział i zastosowanie wyrobów azbestowych

Azbest był znany i wykorzystywany w Finlandii ponad 4000lat temu do produkcji ceramiki. Starożytni Grecy wykorzystywali go także do ubierania zmarłych dostojników, robili z niego knoty do lamp oliwnych, obrusy. Od tamtych czasów rozwinęło się wiele technik, które pozwoliły na jeszcze większe wykorzystywanie azbestu w przemyśle. Szacuje się, że w roku 1983 światowe roczne wydobycie azbestu wynosiło 4100 000 ton, z którego produkowano ponad 100 różnych wyrobów [3]. Od XIX wieku obserwowano wzrost zastosowania materiałów azbestowych w gospodarce, głównie jako materiałów izolacyjnych, oraz w przemyśle budowniczym. Wyroby te wykorzystywane były w krajach zachodnich do lat 70-tych XX wieku, natomiast w Polsce do lat 80-tych [4]. Tak szerokie zastosowanie azbestu w przemyśle umożliwiały pewne właściwości chemiczno- fizyczne azbestu to jest: dobra odporność na kwasy i zasady, dobra, odporność na rozciąganie, dźwiękochłonność, niska przewodność cieplna, niepalność, dobra odporność mikrobiologiczna, elastyczność w temperaturze powyżej  $350^\circ\text{C}$  [5].

Na podstawie takich kryteriów jak: zawartość azbestu, rodzaj stosowanego środka wiążącego oraz gęstość objętościowa, wyróżniamy dwie klasy materiałów zawierających azbest.

### ➤ Klasa I – azbest „miękki”

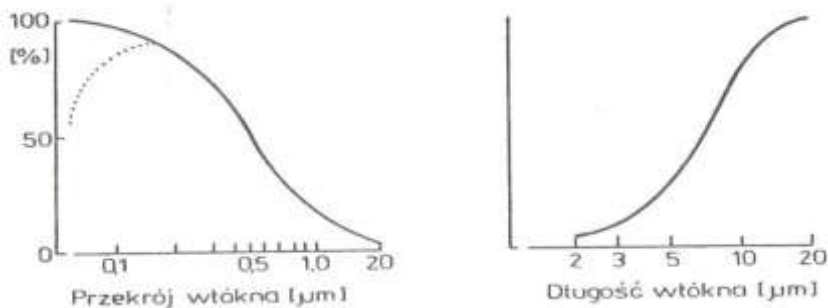
Wyroby o gęstości objętościowej mniejszej niż  $1000 \text{ kg/ m}^3$ , zawierające powyżej 20% azbestu, oraz posiadające małą ilość lepiszcza. Stanowią szczególnie zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, ponieważ łatwo ulegają zniszczeniu, co powoduje znaczną emisję włókien azbestowych do atmosfery [7]. Do takich materiałów zaliczamy między innymi: sznury, płótna oraz tkaniny, płyty i uszczelki (wykorzystywane w ciepłownictwie), płyty i tektury, miękkie płyty ogniochronne.

➤ Klasa II – azbest „twardy”

Wyroby o gęstości objętościowej powyżej  $1000 \text{ kg/m}^3$ , w których zawartość azbestu jest mniejsza niż 20%. Wyroby te nie stanowią tak dużego zagrożenia zdrowotnego dla człowieka, ponieważ włókna związane są ze sobą mocno. Do tej klasy zaliczamy m.in. następujące wyroby: płyty azbestowo-cementowe faliste, płyty azbestowo cementowe płaskie prasowane, rury azbestowo cementowe, płaszcze azbestowo cementowe (wykorzystywane jako izolatory w ciepłownictwie) [5, 7].

### 3. Oddziaływanie azbestu na człowieka

Początkowo azbest był traktowany jako substancja nieszkodliwa. Dopiero w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku odpowiednie służby zajęły konkretne stanowisko w sprawie szkodliwości azbestu na zdrowie ludzkie i środowisko naturalne [8]. Badania udowadniające ponad wszelką wątpliwość szkodliwość włókien azbestu na zdrowie ludzkie miały miejsce we wczesnych latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Od tamtego czasu zaczęto wycofywać azbest z produkcji i rozpoczęto żmudny i kosztowny proces usuwania materiałów zawierających azbest [32]. Pierwsze wzmianki w polskim prawodawstwie na temat szkodliwości azbest znalazły się dopiero w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 roku w sprawie substancji chemicznych stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia (Dz. U. Nr 105, poz. 671). Obecnie zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem, azbest zakwalifikowany został jako substancja o udowodnionym działaniu kancerogennym, stanowiąca poważne zagrożenie zdrowia w następstwie narażenia na długotrwałe oddziaływanie na drogi oddechowe. Badania wykazały, że największe właściwości kancerogenne w stosunku do organizmu ludzkiego wykazują tzw. włókna respirabilne. Ich cechą charakterystyczną jest średnica mniejsza od  $3 \mu\text{m}$ , długość przekraczająca  $5 \mu\text{m}$  i stosunek długości do grubości większy od 3:1 [4]. Przy czym najbardziej rakotwórcze działanie wywierają włókna o długości powyżej  $10 \mu\text{m}$  i przekroju mniejszym niż  $0,5 \mu\text{m}$  [4]. Zależność tą przedstawia wykres na rysunku 1. Szacując potencjalne ryzyko rakotwórcze oprócz wymiarów fizycznych należy wziąć pod uwagę także skład chemiczny.



**Rys. 1.** Hipoteza dotycząca współzależności między działaniem rakotwórczym włókien azbestowych a ich przekrojem i długością (wg Potta) [4]

**Fig. 1.** The hypothesis relating to correlations between the carcinogenic influence of asbestos filaments and their diameter and length (according to Pott)

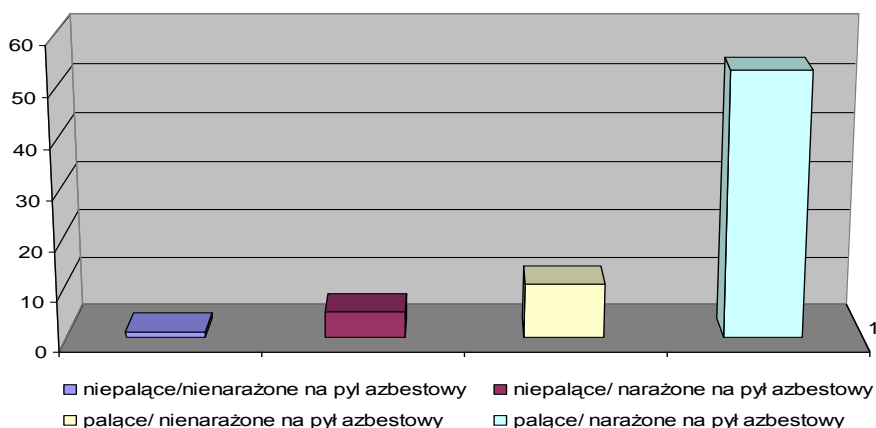
W Polsce zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 10 października 2005 r. (Dz. U. Nr 212, poz. 1796) zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, dla pyłów zawierających azbest (jeden lub więcej z pośród następujących: aktynolit, amozyt, chryzotyl, antofilit, termolit, krokydolit) najwyższe dopuszczalne stężenie wynosi: NDN dla pyłu całkowitego:  $0,5 \text{ mg/m}^3$ , NDN dla włókien respilabilnych:  $0,1 \text{ włókien/cm}^2$ .

Najistotniejszą drogą przedostawania się włókien azbestowych do organizmu ludzkiego stanowią drogi oddechowe, wchłanianie włókien azbestowych na drodze pokarmowej nie ma istotnego znaczenia. Biologiczna agresywność pyłu azbestowego zależy od stopnia penetracji i ilości włókien azbestowych w dolnej części układu oddechowego. Włókna cieńsze (średnica poniżej  $3 \mu\text{m}$ ) przenoszone są łatwiej niż te grubsze, przez co łatwiej odkładają się w dolnym odcinku układu oddechowego. Istotną rolę w miejscu osiadania włókien w układzie oddechowym odgrywa także kształt pojedynczego włókna. Skręcone włókna chryzotyli nie będą przenoszone w głąb układu oddechowego, przeciwnie będą osiadać ja jego początku. Natomiast włókna amfibolowe mające kształt igłowaty bez problemu będą docierać do obrzeży płuc. Zawodowa ekspozycja na pył azbestowy może doprowadzić do następujących chorób: *Azbestoza* czyli śródmiąższowe zwłóknienie tkanki płucnej związane z obecnością włókien azbestowych. Stanowi on główną chorobę zawodową robotników mających kontakt z pyłem azbestowym. Do literatury słowo azbestoza wprowadził w 1927 angiłk Cook, natomiast po raz pierwszy w 1933 Gloyne'y opisał zmiany patomorfologiczne płuc wywołane azbestozą. W tkance płuc włókna azbestowe mogą zalegać bardzo długo, dlatego proces zwłóknienia może ujawnić się po

wielu latach od momentu zakończenia ekspozycji na pył azbestowy. Rozpoznanie wczesnych stadiów azbestozy jest bardzo trudne, ponieważ brak jest jednoznacznych objawów klinicznych. Największą wartość identyfikacyjną stanowi jednak obraz radiologiczny płuc, na którym widoczne są zmiany w postaci nieregularnych cienistych linii umiejscowionych na dole po obu stronach płuc [4]. W 1997 roku w Helsinkach, grupa ośmiu międzynarodowych ekspertów opracowała dokument określający cechy chorób azbestozależnych oraz kryteria ich diagnozowania. *Zmiany opłucnowe*: zmiany opłucnowe na skutek zawodowej ekspozycji na pył azbestowy mogą przyjmować postać blaszek, zgrubień i odczynów wysiękowych [4]. Ostre i przewlekłe zmiany opłucnej trzewnej są skutkiem zawodowego narażenia na pył azbestowy i często towarzyszą pylicy azbestowej. Natomiast zgrubienia opłucnej ściennej są wynikiem środowiskowej ekspozycji i nie są przeważnie związane z azbestozą [3]. *Rak płuc* jest najpowszechniejszą chorobą nowotworową powodowaną przez azbest [3]. Pierwsze głosy głoszące korelacje między zachorowaniami na raka płuc, a zawodową ekspozycją na azbest, miały miejsce 50 lat po zastosowaniu azbestu na skale przemysłową. Do roku 1955 związek między rakiem a ekspozycją na azbest był traktowany jako prawdopodobna hipoteza. W tym to roku Doll udowodnił w swoim badaniu epidemiologicznym, związek przyczynowy między ekspozycją na działanie pyłu azbestowego, a występowaniem rak płuc [3]. Pod względem patomorfologicznym i klinicznym rak płuc powodowany przez azbest nie różni się niczym od nowotworów występującymi w populacji ludzkiej generalnie. Jednak azbestowe zmiany nowotworowe mają tendencje do umiejscawiania się w dolnej części pola płucnego, w przeciwieństwie do zmian nowotworowych nie wywołanych przez azbest. Badania dowodzą, że wszystkie rodzaje włókien azbestowych powodują rak płuc. Nie stwierdzono jednak jednoznacznie, czy azbest ułatwia i przyspiesza rozwój raka, czy jest jego głównym sprawcą. W obrębie populacji zawodowo narażonych na pył azbestowy ryzyko zachorowania na raka płuc jest różne w zależności od warunków towarzyszących. Wykres na rysunku 2 przedstawia zależność między ilością zgonów na raka płuc, a czynnikami dodatkowymi takimi jak palenie papierosów oraz narażenie na pył azbestowy [3÷5].

Jak pokazuje wykres, największe ryzyko zgonu z powodu raka płuc występuje u populacji zawodowo narażonych na pył azbestowy oraz nałogowo palących papierosy. W porównaniu do populacji narażonych zawodowo na pył azbestowy, ale nie palących papierosów ryzyko zgonu jest większe pięciokrotnie. Badanie wykazują, że największe ryzyko wystąpienia raka płuc jest największe w populacjach palących, zawodowo narażonych na mieszaninę pyłu chryzotylowego, krokydolu oraz amozytu występujących w dużym stężeniu. Czyli najbardziej narażoną grupą, są robotnicy pracujący przy demontażu starych instalacji izolacyjnych, lub podczas prac izolacyjnych na statkach. 14-15

krotnie większe ryzyko zachorowania na rak płuc w porównaniu z populacją referencyjną, występuje u grup zawodowo narażonych na pył azbestowy pracujących w przemyśle tekstylnym. Ma to związek z bardzo długim okresem narażenia na pył azbestowy zawierający duży odsetek włókien respirabilnych, które powstają w wyniku mielenia surowca w przemyśle tekstylnym [3].



**Rys. 2.** Zależność między ilością zgonów na raka płuc, a czynnikami dodatkowymi takimi jak palenie papierosów oraz narażenie na pył azbestowy

**Fig. 2.** Dependence between quantity of deceases on lung cancer, and additional factors such as smoking and exposure to asbestos dust

Nie można jednoznacznie stwierdzić, jaki jest okres latencji raka płuc – czyli liczbę lat upływającą od czasu pierwszej ekspozycji do zgonu spowodowanego nowotworem. Naukowcy podtrzymują pogląd, że okres utajenia nowotwory zależy od dawki, im niższa dawka tym dłuższy okres latencji nowotworu. Niezwykle ważny jest także wiek osoby narażonej na pył azbestowy. U osób powyżej 45 roku życia narażonych po raz pierwszy na pył azbestowy, okres utajenia choroby znacznie się skraca [3]. *Międzybloniak opłucnej* jest to rzadko występujący nowotwór złośliwy, jednak zostało udowodnione, że jego występowania ma związek z zawodowym jaki i środowiskowym narażeniem na pył azbestowy [3]. Nowotwory te charakteryzują się dużą śmiertelnością, oraz krótkim czasem przeżywania wynoszącym około 1,5 roku od momentu wystąpienia objawów klinicznych. Do typowych objawów klinicznych należy: kaszel, wysięk z opłucnej, bóle w klatce piersiowej. Badania zapoczątkowane już w latach 60-tych, dotyczące związku przyczynowego między zachorowaniem na międzybloniaka, a ekspozycją na pył azbestowy pokazują, że około 80% przypadków zachorowania na międzybloniaka opłucnej związane jest z ekspozycją śro-

dowiskową i zawodową na azbest niebieski czyli krokydolit. Badania nie stwierdziły natomiast związku przyczynowego między występowaniem miedzybloniaa a paleniem papierosów [3].

W Polsce kilka ośrodków zajmuje się badaniami nad możliwością neutralizacji i przeróbki azbestu. Do tych ośrodków niewątpliwie należy zaliczyć resortowy Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach oraz Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. W tym zakresie wiodące prace prowadzą odpowiednio zespoły dr Bronisława Treflera (Gliwice) oraz dr Adama Pawelczyka (Wrocław). Przy czym obydwaj badacze blisko ze sobą współpracują, wykonując wiele wspólnych badań i mają też wiele wspólnych publikacji m.in. [11÷23].

Trefler i Pawelczyk opracowali m.in. technologie neutralizacji i przeróbki głównie chemicznej azbestu i eternitu wspomagając ją procesami mechanicznymi (np. rozdrabnianie i klasyfikacja ziarnowa).

Autorzy wskazali m.in. na fakt, że w wyniku rozkładu azbestu różnymi ilościami kwasu fosforowego przy stechiometrycznym stosunku masy reagentów, stężenie  $P_2O_5$  po osiągnięciu najwyższego poziomu w roztworze poreakcyjnym z upływem czasu następuje stopniowe jego mętnienie i wydzielanie osadu. Powyższe opisali Trefler i Pawelczyk reakcją dysproporcjonowania fosforanów jednozasadowych, przy niskiej kwasowości i podwyższonej temperaturze. W podobnych badaniach reaktywności eternitu autorzy wykazali, że substancja wiążąca azbest w tych wyrobach to jest cement poddany działu kwasu fosforowego szybko i całkowicie ulega rozkładowi.

Trefler i Pawelczyk stwierdzili, że fosforany jedno i dwuzasadowe otrzymane przez neutralizację odpowiednio, nadmiaru kwasu fosforowego lub wodorofosforanowe w roztworach po utylizacji azbestu i eternitu mogą z powodzeniem być stosowane jako magnezowe lub wapniowo-magnezowe fosforany paszowe; nie zawierają bowiem żadnego składnika toksycznego (metale ciężkie, fluor), przekraczającego dopuszczalne granice zawartości. Mogą też być, bez żadnych ograniczeń stosowane do celów nawozowych.

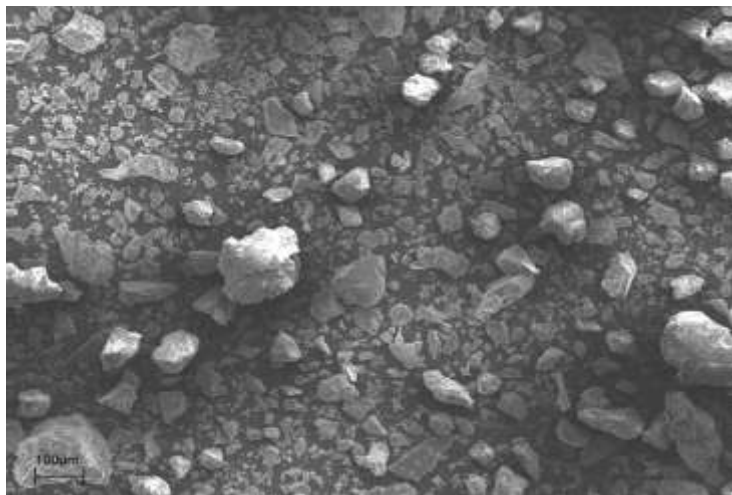
#### **4. Badania azbestu i wyrobów azbestowych w obecności fosforytów ze złóż w Syrii i Tunezji**

Fosforyty należą do skał osadowych. Składają się przede wszystkim z fosforanów (do 40%  $P_2O_5$ ) i kwarcu (do 30-40%), w mniejszych ilościach występuje także substancja organiczna (miejscami do 20%) i glaukonit (<10%).

W przeprowadzanych badaniach próbki azbestu wraz z fosforytem napromieniowano polem mikrofalowym o mocy 80 W, a następnie stapiano je w piecu muflowym przez 2 godziny w temperaturze 1000°C w obecności  $KHSO_4$  jako topnika. Drugą serię próbek będącą mieszaniną azbestu i fosforytu

poddano tylko działaniu pola mikrofalowego o mocy 80 W. Wyniki obu serii śledzono w skaningowym mikroskopie-elektronowym SEM oraz na podstawie wyników analizy derywatywicznej i rentgenowskiej.

Fot. 1 przedstawia mieszaninę azbestu, fosforytu oraz kwaśnego siarczanu potasu po napromieniowaniu mikrofalami i po stąpieniu w piecu muflowym.



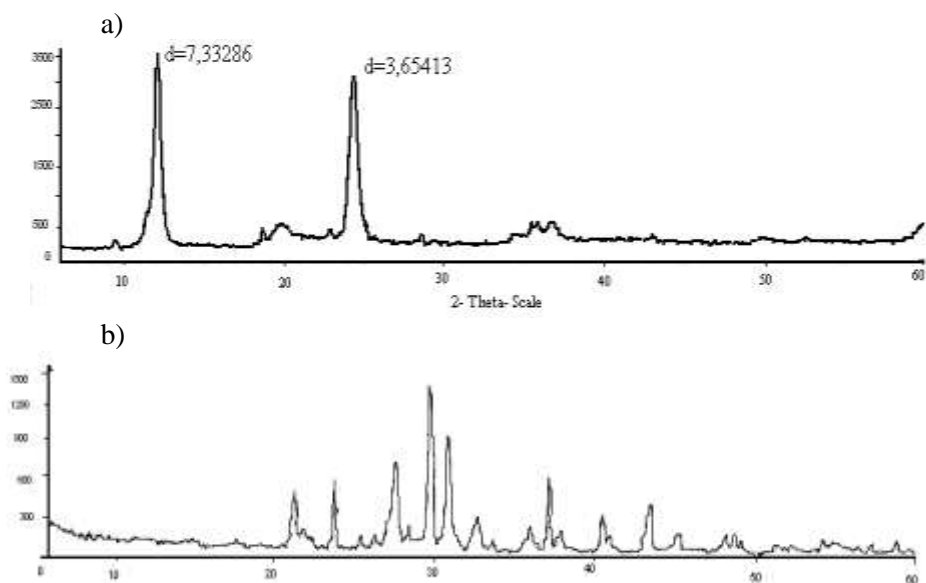
**Fot. 1.** Mikrofotografia elektronowa mieszaniny azbestu, fosforytu i  $\text{KHSO}_4$  po mikrofalach i prażeniu

**Phot. 1.** The electron microphotography of asbestos, phosphorite and  $\text{KHSO}_4$  mixture after microwaves and roasting

Fotografie mikroskopowo-elektronowe mieszaniny azbestu, fosforytu i  $\text{KHSO}_4$  po działaniu mikrofal i po prażeniu nie wykazuje obecności włókien azbestowych. Na zdjęciu widoczne są jedynie cząstki fosforytu użytego do utylizacji. Dla tej samej próbki po napromieniowaniu mikrofalami i prażeniu w piecu muflowym wykonano dodatkowo badanie rentgenograficzne. Wyniki tego badania zostały zamieszczone na rysunku 3.

Porównanie dyfraktogramu azbestu po próbie utylizacji z próbką odniesienia tj. dyfraktogramem czystego azbestu wskazuje na to, iż w próbce po utylizacji nie ma włókien azbestowych. W dyfraktogramie czystego azbestu występują dwa charakterystyczne piki jeden o intensywności 100% przy kącie  $12,060^\circ$ , oraz o intensywności 88,7% przy kącie  $24,339^\circ$ . W obrazie dyfraktogramu próbki po próbie utylizacji nie zaobserwowano występowanie tych dwóch charakterystycznych dla azbestu pików. Zaobserwowano za to szereg pików o dość dużej intensywności nie obserwowanych w dyfraktogramie czystego azbestu.



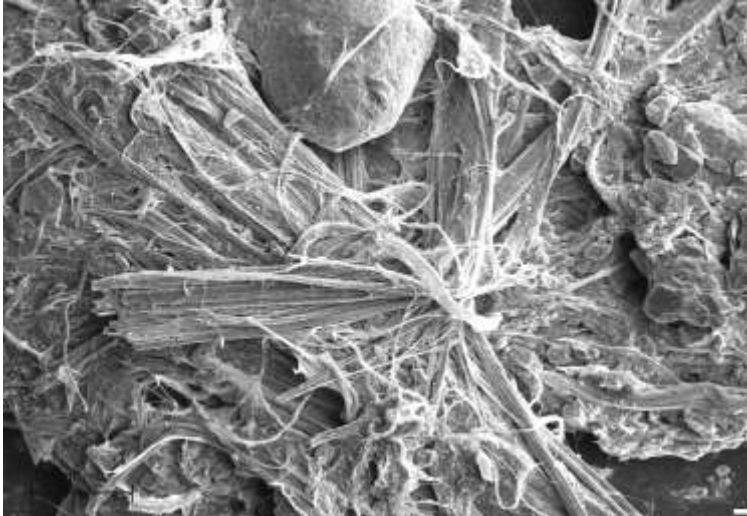


**Rys. 3.** Dyfraktogram czystego azbestu chemicznego (a) oraz produktów stapiania azbestu, fosforytu i  $\text{KHSO}_4$  po uprzednim napromieniowaniu mikrofalami (b)  
**Fig. 3.** Diffraction pattern of pure chemical asbestos (a) and products of asbestos, phosphorite and  $\text{KHSO}_4$  melting after previous irradiating with microwaves (b)

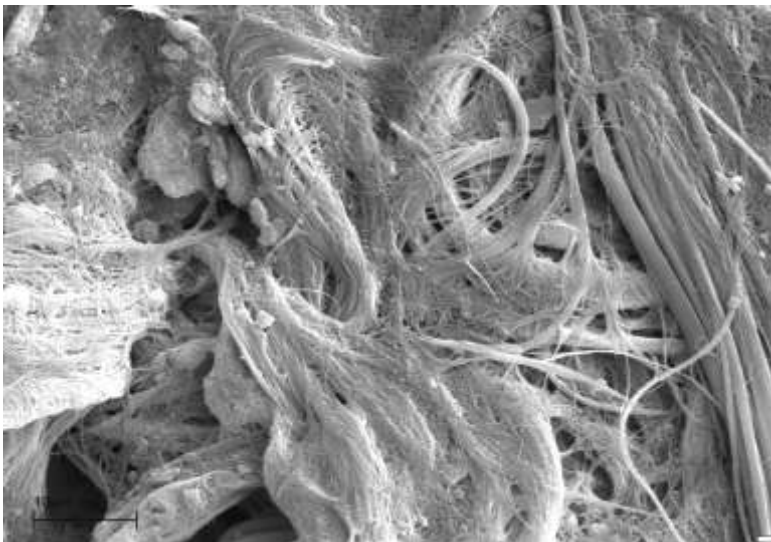
Wykonano także analizę chemiczną przesączu pochodzącego z rozpuszczania efektów stapiania tej próbki w 15% kwasie solnym. W przesączu wykryto obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$   $\sim 0,100 \text{ mg/dm}^3$  oraz jonów  $\text{Mg}^{2+} = 0,208 \text{ mg/dm}^3$ . Wykryte jony wapnia i magnezu pochodzą z sieci krystalicznej azbestu, a co za tym idzie potwierdzają zniszczenia sieci krystalicznej azbestu czyli jego neutralizację.

Do badania przemian zachodzących podczas napromieniowywani polem mikrofalowym o mocy 80 W próbek drugiej serii tj. mieszaniny azbestu i fosforytu, wykorzystano zdjęcia mikroskopowo-elektronowe. Na fot. 2 widoczne są efekty napromieniowania jednym cyklem mikrofal (6 minut grzania w polu o mocy 80 W i 5 minut studzenia). Na fot. 3 przedstawiono efekty przemian po 10 cyklach napromieniowania mikrofalami gdzie 1 cykl to 6 minut grzania w polu o mocy 80 W i 5 minut studzenia.

Zarówno w przypadku traktowania próbek jednym i dziesięcioma cyklami mikrofal na zdjęciach mikroskopowo- elektronowych widać wyraźną zmianę struktury próbki. W obu przypadkach włókna uległy zlepieniu w jedną całość (fot. 2 i 3). Fot. 3 próbki poddanej działaniu dziesięciu cyklom mikrofal pokazuje dodatkowo zmianę struktury próbki z włóknistej na bezpostaciową.



**Fot. 2.** Azbest i fosforyt po 1 cyklu mikrofal  
**Phot. 2.** Asbestos and phosphorite after one cycle of microwaves



**Fot. 3.** Azbest i fosforyt po 10 cyklach mikrofal  
**Phot. 3.** Asbestos and phosphorite after ten cycles of microwaves

## 5. Resume

W świetle badań naukowych [4, 5] najniebezpieczniejsze dla organizmu człowieka są luźne włókna azbestowe o średnicy mniejszej od 3  $\mu\text{m}$  oraz długość przekraczająca 5  $\mu\text{m}$ . Na zdjęciach 2 i 3 nie ma luźnych włókien azbestowych, dlatego efekt napromieniowywania azbestu mikrofalami w obecności fosforytów daje substancję amorficzną, pozbawiony jest właściwości kancerogennych.

## Literatura

1. Program usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest na terytorium Polski z 14 maja 2002 roku, przyjęty przez Radę ministrów Rzeczypospolitej Polskiej Warszawa (2002).
2. **Mottana A., Crespi R., Liberio G.:** *Minerały i skały przewodnik do rozpoznawania*. Oficyna Wydawnicza Muctico, Warszawa 1998.
3. Asbestos and other natural mineral fibres. Environmental Health Criteria, No. 53, WHO, Geneva. Polskie tłumaczenie: Kryteria Zdrowotne Środowiska, tom 53. Azbest i inne naturalne włókna mineralne. PZWL, Warszawa 1990.
4. **Szczenina-Dąbrowska N.:** *Azbest: ekspozycja zawodowa i środowiskowa: skutki i profilaktyka*. Oficyna wydawnicza IMP im. Prof. J. Nofera, Łódź 2004.
5. **Korona L., Zamoyska H.:** *Zagrożenia związane z obecnością azbestu w wyrobach budowlanych*. Ekologia i technika. Vol. X, nr 6, 178- 184, 2002.
6. **Domka L.:** *Azbest nadal groźny*. Przyroda i człowiek Zeszyt 11, 2002.
7. **Domka L., Kozak M., Kozak A.:** *Unieszkodliwianie odpadów azbestowych*. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej, unieszkodliwianie i utylizacja komunalnych odpadów niebezpiecznych, Wisła, s. 143- 154 wyd. Abrys, Poznań 2000.
8. **Chamer R.:** *Niebezpieczne i do odzysku*. Ekoprofit Nr 3(19) s. 14-18, 1998.
9. **Jalosińska M.:** *Badanie procesów zachodzących podczas prób utylizacji azbestu w obecności fosforytów ze złóż w Syrii oraz Tunezji*. Poznań 2007. (praca magisterska).
10. **Domka L., Kozak M., Kozak A.:** *Changes in the fibrous structure of chrysotile asbestos as a result of chemical treatment in Chemical products in agriculture and environment*. Ed. Czech.Pol-Trade, Prague, Brussels, Stockholm 2002. vol. 3, 131÷134
11. **Pawelczyk A., Trefler B.:** *Asbestos environmental hazard and new prospects for asbestos waste neutralization*. Chemistry for Agriculture., Ed. by H. Górecki, Z. Dobrzański & P. Kafarski, CZECH-POL TRADE, Prague-Bruxelles-Stockholm 2003, vol. 4, pp. 491÷496.
12. **Pawelczyk A., Czarny A., Trefler B., Zaczyńska E.:** *Effect of products obtained in the process of chemical neutralization of asbestos wastes on human lung cells*. Chemistry for Agriculture., Ed. by H. Górecki, Z. Dobrzański & P. Kafarski, CZECH-POL TRADE, Prague-Bauelles-Stockholm, 2003, vol. 4. pp. 522÷527

13. **Trefler B., Pawelczyk A., Steininger M.:** *Distribution of impurities in the dihydrate wet process phosphoric acid production from different phosphate raw materials.* W: Chemical products in agriculture and environment. Ed. by Henryk Górecki and Zbigniew Dobrzański. Prague - Bruxelles - Stockholm, CZECH-POL TRADE, cop. 2002, s. 30÷41.
14. **Trefler B., Pawelczyk A., Steininger M.:** *Effect of phosphorite mineral impurities on properties of the products obtained in the dihydrate process wet phosphoric acid conducted in the presence of ozone.* W; Chemistry s. 183÷188.
15. **Trefler B., Steininger M., Pawelczyk A.:** *Effect of ozone on the organic impurities of the Tunisian phosphorite in the dihydrate process of the phosphoric acid extraction.* W: Chemistry for agriculture-vol.2. Pollution control in agriculture and fertilizer industry. Ed. by H. Górecki and J. Zwoździak. CZECH.-POL. TRADE, cop. 2001, s. 282÷286.
16. **Trefler B., Pisarska B., Wójcik D., Nowak M.:** *Aktywacja sorbentu w procesie odsiarczania spalin.* Mater. VIII Międzynar. Konf.: "Popioły z energetyki". Wyd. Biuro Inf. Gosp. 2001. s. 245÷250.
17. **Trefler B., Steininger M., Pawelczyk A.:** *Destrukcja zanieczyszczeń organicznych fosforytów spowodowana działaniem ozonu w procesie ekstrakcji.* XXVI Międzynarodowe Seminarium Techniczne "Nauka, Przemysł, Technologia, Marketing" Wrocław, Velke Losiny 2000. s. 5÷8.
18. **Trefler B.:** *Ocena przydatności różnych fosforytów do produkcji kwasu fosforowego.* Trzy opracowania wykonane na zamówienie ZCh "Police" S.A., marzec-listopad 2000.
19. **Trefler B., Bunikowska B., Nowak M.:** *A method of phosphoric acid production with the application of ozone for extraction process.* International Scientific-research Seminar "Chemistry for Agriculture, Science, Industry, Technology, Marketing". Czech Republic 1999. p 21÷41.
20. **Trefler B.:** *Prace nad dezodoryzacją procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.* Etap I i II., Badania wykonane na zamówienie ZCh "Police" S.A., marzec-sierpień 1998.
21. **Trefler B., Pawelczyk A., Zwoździak J., Nowak M., Paszek A., Czarny A.:** *Sposób bezodpadowej utylizacji azbestu i wyrobów zawierających azbest.* zgł. pat. w UP RP nr P-359958, 5.05.2003.
22. **Trefler B., Folek St., Łach K., Marszałek J., Masztalerz P., Sosnowski J., Sowa J., Tomaszewski Z., Wysocki A.:** *Sposób otrzymywania kwasu fosforowego.* RP nr 318706, USA nr 6365117, Egipt nr 21405, Australia nr 733232, Maroko nr 24486. Jordania nr 2005, Algieria nr 980044.
23. **Trefler B., Kolodziejczyk J., Jaszczak D., Marszałek J.:** *Sposób wytwarzania nawozów mineralnych z produktów ubocznych procesu produkcji fosforanów sodu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.* RP nr-320 180.