

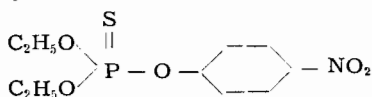
HENRYK MŁODECKI

WPLYW MAŁYCH ILOŚCI PARATIONU I MALATIONU  
NA SZCZURY W DOŚWIADCZENIACH DŁUGOFALOWYCH

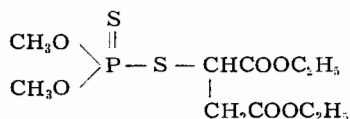
Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

Fakt stosowania w ochronie roślin środków owadobójczych, opartych na toksycznym działaniu związków fosforoorganicznych, jest dla higienisty bardzo niepokojący.

Synteza parationu dokonana przez *Schradera* (1) i następnie wykazanie jego właściwości toksycznych w laboratoriach I.G. Farbenindustrie zapoczątkowały szeroki rozwój preparatów owadobójczych do zastosowania w rolnictwie, opartych na toksykologicznym działaniu związków fosforoorganicznych. W ślad za zastosowaniem tego preparatu w Stanach Zjednoczonych ukazywać zaczęły się coraz to nowe związki o podobnym działaniu. Piśmiennictwo światowe obejmuje niezliczoną ilość pozycji, których w chwili obecnej nie sposób już zebrać. Poglądy na działanie tej grupy związków przedstawiłem już poprzednio (2). Tutaj jednakże chciałbym podkreślić, że paration spowodował już szereg wypadków śmiertelnych (3) i klasyfikowany jest jako jedna z najniebezpieczniejszych trucizn stosowanych w rolnictwie (4, 20). Mniej toksycznym działaniem odznacza się malation, jednakże zmniejszenie toksyczności dla zwierząt ciepłokrwistych przez przebudowanie cząsteczki spowodowało również zmniejszenie toksyczności w stosunku do owadów. W rezultacie stężenie użytkowe tego środka w emulsjach musi być wielokrotnie większe.



paration



malation

Według danych piśmiennictwa  $\text{LD}_{50}$  dla parationu po podaniu doustnym szczurom — samcom wynosi 21—26 mg/kg, a samicom 7 mg/kg (5);  $\text{LD}_{50}$  malationu — 479 mg/kg (6), a wg innych 1845 mg/kg (7). Tak wielka rozbieżność liczb dotyczących malationu jest powodowana prawdopodobnie sposobem podawania. Na sprawę tę zwrócili uwagę *Rosival*, *Selecký* i *Vrbovský* (8), którzy stwierdzili osłabiające działanie olejów podczas zatruwania zwierząt związkami fosforoorganicznymi.

Zwolennicy stosowania związków fosforoorganicznych podkreślają dużą ich skuteczność, niszczenie znacznej ilości szkodliwych owadów i pajęczaków (1) oraz na ich nietrwałość w warunkach polowych, która powoduje stopniowe zanikanie trucizny na opryskiwanych roślinach. Faktem jednak bezspornym jest że związki fosforoorganiczne wnikając do rośliny, zmieniają ich metabolizm przez hamowanie enzymów, przy czym jak to wykazali *Casida* i *Stahmann* (9) w doświadczeniach z OMPA (ośmiometyloczteroamid kwasu pirofosforowego) zahamowaniu w traktowanych roślinach ulega fosfataza i inne enzymy ważne dla życia rośliny. Okres uwalniania się rośliny od związków zatrujących ją zależy od szeregu czynników. Najważniejszą rolę gra tutaj czas. Jego

wpływ wykazał *Kemka* (10) w doświadczeniach polowych na różnych związkach fosforoorganicznych. W tych doświadczeniach rozkład parationu i innych związków fosforoorganicznych jest funkcją logarytmu czasu. Jednakże nie bez wpływu jest również stan wegetatywnego rozwoju traktowanej rośliny.

Różnorodność związków fosforoorganicznych stosowanych dzisiaj w rolnictwie i sadownictwie, ich różnorodna budowa chemiczna, a w związku z tym różnorodność działania toksycznego, stwarza dużą trudność w ocenie higienicznej produktów rolnych, uzyskiwanych z roślin opryskiwanych tymi preparatami. Uwzględniając dotychczasową wiedzę, opartą na wielu doświadczeniach tak laboratoryjnych, jak i polowych, szereg państw, w których stosuje się już w dużych ilościach fosforoorganiczne środki owadobójcze, reguluje te sprawy albo za pomocą specjalnych instrukcji postępowania, uwzględniających czas zbiorów po opryskach (np. Czechosłowacja (11)), albo też określają ich najwyższą dopuszczalną zawartość w produkcie konsumpcyjnym (USA (12)); liczby te ustalone przez Food and Drug Administration wynoszą dla parationu 1 mg, a dla malationu 7—8 mg w 1 kg produktu.

Według opinii, jaką wyrażają *Tostanowska* i *Serebrjanaja* (13), należy główną uwagę zwrócić na ustalenie sposobu stosowania związków fosforoorganicznych, gwarantującego całkowitą nieobecność tych związków w produkcie spożywcym. Według nich rozkład preparatu powinien być tak daleko posunięty, że użytego związku nie można już wykryć czułą reakcją chemiczną. Przeprowadzone przez *Dürra* (24) doświadczenia wskazują, że ilości maksymalne dopuszczone przez FDA dla parationu są wyższe niż występujące przy właściwym stosowaniu, a pozostałości po opryskach giną pod wpływem obróbki termicznej, a więc sposób spożycia tych produktów powinien być również brany pod uwagę.

Oznaczanie zawartości związku fosforoorganicznego metodą chemiczną jest sprawą niezmiernie kłopotliwą. Pierwszą trudnością jest pobranie średniej próbki — jej wielkość i sposób pobrania. Sprawa ta staje się tym bardziej kłopotliwa, jeżeli uwzględni się niejednorodność gleby, powodującą różny rozwój wegetatywny roślin (ważne w przypadku środków układowych), jak również różnorodność masy towarowej, uzyskiwanej w akcji skupu. Drugą sprawą to dobór metody pozwalającej laboratoryjnie wykryć śladowe ilości różnorodnych chemicznie związków toksycznych, niejednokrotnie już przez roślinę przekształconych. Pierwszą trudność można by pokonać przez toksykologiczną ocenę roślin „na pniu”; wtedy użyty środek toksyczny jest znany, a wygląd rośliny ułatwia pobranie średniej próbki; drugą trudność — przez zastąpienie metody chemicznej biologiczną lub biochemiczną. Wszystkie, bowiem, związki fosforoorganiczne posiadają niezmiernie silne działanie toksyczne na owady, nawet w śladowych ilościach; ta właściwość została wykorzystana przez *Kamińskiego* (14) do opracowania ilościowej metody biologicznej. Właściwość hamowania esterazy cholinowej posłużyła *Janokowi* i *Kemce* (15) do opracowania ilościowej metody biochemicznej na oczyszczonych preparatach enzymu, otrzymanego z surowicy krwi końskiej.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Prace omawiające działanie subletalnych ilości parationu i malationu wykazują dużą toksyczność tych związków. Brak jest natomiast danych,

stwierdzających oddziaływanie tych trucizn na organizmy w ilościach nieznacznych, zbliżonych do uznawanych za nie posiadające już znaczenia toksykologicznego. W tym celu postanowiono stwierdzić w doświadczeniach długofalowych oddziaływanie małych ilości związków fosforoorganicznych żywności na organizmy szczurów.

Jako materiał doświadczalny w pracy użyto:

40% -owy Paration „Duphar” }  
Malation „Cela” } preparaty przygotowane do oprysków

### Charakterystyka toksykologiczna preparatów do doświadczeń

Oznaczenia oddziaływania preparatów na owady wykonano wg przepisu Kamińskiego (16). Metoda polega na znalezieniu dla środka owadobójczego stężenia granicznego, powodującego całkowite porażenie użytych do doświadczenia imago mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*). Środowiskiem zatrutym jest skrobia ziemniaczana; do równomiernego rozprowadzenia środka toksycznego służy aceton (odparowany następnie w temperaturze pokojowej). Kontakt owadów ze środkiem toksycznym trwa 24 godziny.

LD<sub>50</sub> tych preparatów oznaczano na szczurach samcach o ciężarze 250 g ( $\pm 10\%$ ) sposobem Kärbera, opisanym przez Jeskego (17).

Wyniki, charakteryzujące toksyczność zastosowanych preparatów, zebrane zostały w tabeli I.

Tabela I

Nazwa preparatu	Stężenie graniczne dla 100%-owej śmiertelności mącznika młynarka — <i>Tenebrio molitor</i>	LD <sub>50</sub>	
		dla szczurów per os mg/kg	rozpuszczalnik
Paration 40%-owy „Duphar“	1 : 68 900	33,76 12,9	Ol. Sojae woda
Malation „Cela“	1 : 5 850	710	bez rozp.

### Doświadczenia

Do doświadczeń użyto szczury o ciężarze ca 175 g z odchyleniami  $\pm 15\%$ . W każdej grupie znalazła się taka sama ilość szczurów lżejszych jak i cięższych od przeciętnej. Zwierzęta podzielono na trzy grupy. Każda grupa zwierząt liczyła po 15 samic i 15 samców. Wszystkie trzy grupy otrzymywały jednakowy pokarm i wodę *ad libitum*.

Skład paszy był następujący:

żyto	4	kg	} z grubego przemiału
pszenica	4	kg	
owies	4	kg	
mączka mięsno-kostna	3	kg	
mleko w proszku	1,5	kg	

kazeina	0,75 kg
tran	0,20 kg
sól kuchenna	0,20 kg
węglan wapnia	0,05 kg

Po zmieszaniu składników stałych, dodawano tran, przy czym: I grupie szczurów rozpuszczano w nim preparat parationu, II grupie preparat malationu; III grupa otrzymywała tran bez jakichkolwiek domieszek. Ogólna zawartość dodanego środka toksycznego w paszy wynosiła: parationu — 2 mg/kg, malationu 15 mg/kg. Pewną wskazówką w doborze ilości trucizny były postanowienia Food and Drug Administration.

Szczury karmione były przez okres 12 i 1/2 miesiąca.

W tym czasie przeprowadzano ogólną obserwację ich zachowania się oraz kontrolowano przyrost ciężaru. Po upływie roku przeprowadzono badanie poziomu esterazy cholinowej w krwi. W tym celu, po odcięciu około 1 cm ogona, pobierano krew i aktywność esterazy cholinowej oznaczano metodą Limperosa i Ronta w modyfikacji Daviesa i Nicholasa (18). Metoda ta polega na pomiarze czasu potrzebnego na rozłożenie dodanej acetylocholinoi i przesunięciu pH mieszaniny pod wpływem wydzielonego kwasu octowego do wartości 6,7 w obecności wskaźnika BTB (zasadowy roztwór błękitu bromotymolowego o pH 7,7).

#### Oznaczenie aktywności esterazy cholinowej

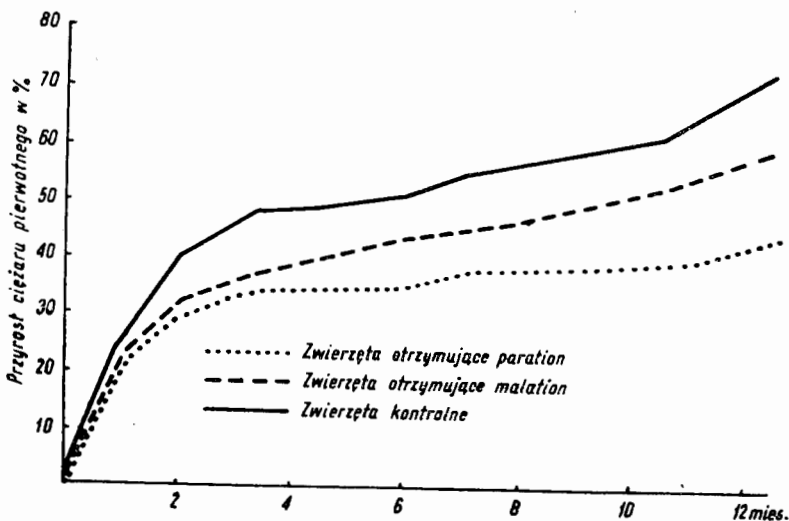
**Odczynniki.** 0,6%-owy roztwór chlorku acetylocholinoi (Roche). Zasadowy roztwór BTB: a) Roztw. podstawowy — przygotowuje się 0,04%-owy roztwór błękitu bromotymolowego, doprowadzając go do pH 7,7 za pomocą 0,05 — n NaOH. b) Roztw. użytkowy — miesza się 2 cz. roztw. podstawowego z 1 cz. wody dest.

**Wykonanie oznaczenia.** 20  $\mu$ l badanej krwi pobiera się za pomocą pipetki i przenosi ilościowo do 1 ml użytkowego roztworu BTB. Do tej mieszaniny dodaje się 0,5 ml 0,6-owego roztw. chlorku acetylocholinoi i mierzy czas potrzebny na przeprowadzenie niebieskiego roztworu do zabarwienia pomarańczowego. Czas ten jest miarą aktywności esterazy cholinowej. Jako roztwór porównawczy przygotowuje się mieszaninę krwi i barwnika w ilościach wyżej podanych dodaje 0,15 ml 0,01-n  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i całość uzupełnia do 1,5 ml. Przygotowana w ten sposób mieszanina posiada pH ca 6,7.

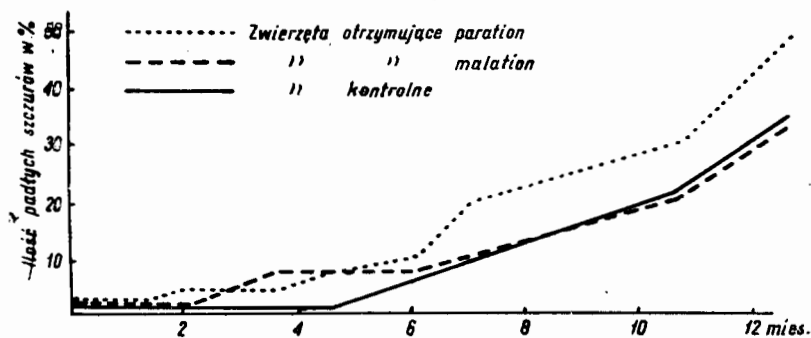
**Wyniki** były następujące:

W grupie szczurów, otrzymujących paszę z dodatkiem parationu, zaobserwowano znaczne ich osłabienie w porównaniu z kontrolnymi (III grupa). Z ogólnego ich wyglądu i zachowania wynikało, że zwierzęta te są fizycznie słabsze i mniej ruchliwe od zwierząt w pozostałych grupach. Średni przyrost ciężaru (ryc. 1.) w porównaniu z kontrolnymi był znacznie niższy. Z 5 samic, pokrytych w ósmym miesiącu doświadczenia, 4 nie wydały potomstwa; potomstwo piątej było tak słabe, że utrzymało się przy życiu przez zaledwie dwie doby. Śmiertelność szczurów (ryc. 2.) była znacznie wyższa niż w grupie kontrolnej. Podczas sekcji nie zaobserwowano wyraźnych zmian w narządach wewnętrznych. Aktywność esterazy cholinowej w krwi po 12 miesiącach trwania doświadczenia (ryc. 3.) była niższa niż aktywność tego enzymu u zwierząt kontrolnych.

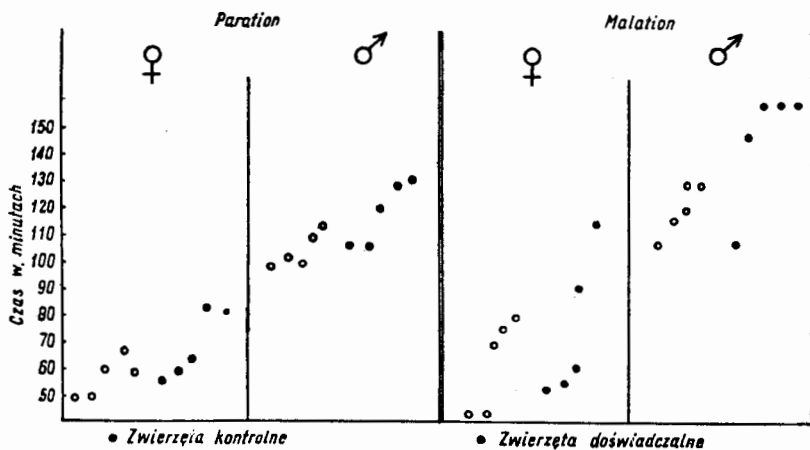
W grupie szczurów otrzymujących paszę z dodatkiem malationu nie zaobserwowano tak znacznego osłabienia zwierząt jak w grupie z dodatkiem parationu. Jednakże średni przyrost ciężaru (ryc. 1.) w porówna-



Ryc. 1. Przyrost ciężaru szczurów.



Ryc. 2. Śmiertelność szczurów.



Ryc. 3. Aktywność esterazy cholinowej w krwi (po 1 roku doświadczenia).

niu z kontrolnymi był niższy, ale wyższy od średniej przyrostu ciężaru zwierząt grupy I. Samice (5 sztuk) pokryte w ósmym miesiącu trwania doświadczenia wydawały potomstwo normalnie rozwijające się. Śmiertelność (ryc. 2.) w tej grupie, z początku również dość duża, nie różniła się w końcu od śmiertelności w grupie zwierząt kontrolnych. Sekcyjnie nie zaobserwowano szczególnych zmian w narządach wewnętrznych. Natomiast aktywność asterazy cholinowej w krwi (ryc. 3.) była znacznie mniejsza od aktywności tego enzymu w porównaniu ze zwierzętami kontrolnymi, jak również ze szczurami grupy I.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Porównanie pod względem toksykologicznym parationu z malationem w ilościach dwukrotnie wyższych od norm amerykańskich wypada na korzyść tego ostatniego, bowiem mimo silnego hamowania esterazy cholinowej malation jest związkiem stosunkowo mniej niebezpiecznym dla stałocieplnych niż paration. Ponieważ hamowanie esterazy cholinowej jest cechą wspólną związków fosforoorganicznych, dlatego wskaźnik aktywności tego enzymu jest dla nich najszerszej stosowaną próbą biologiczną; natomiast zasięg ubocznego działania tych związków jest cechą indywidualną dla każdego z nich. Na podstawie piśmiennictwa, dotyczącego mechanizmu działania nowoczesnych środków owadobójczych, już poprzednio można było wyciągnąć wniosek (2), że mechanizm ten jest jeszcze mało zbadany i nie można wyłącznie hamowaniem działalności esterazy cholinowej wytłumaczyć wszystkich objawów toksycznych powodowanych przez związki fosforoorganiczne. Związki te oprócz silnego działania pobudzającego zakończenia układu przywspółczulnego posiadają właściwości działania ubocznego hamując szereg enzymów ważnych dla życia organizmu (19).

Wyniki otrzymane przez *Spynu* (20), *Rosivala* i *Selecky'ego* (21) dotyczące toksykologicznego działania parationu oraz podobne badania *Vrbčowsky'ego*, *Rosivala* i *Selecky'ego* (22), dotyczące malationu, wskazują, że związki te w dawkach subletalnych działają kumulatywnie w organizmach zwierząt doświadczalnych.

Badania histopatologiczne narządów wewnętrznych u szczurów zatrutowanych chronicznie parationem wykazują zmiany w wątrobie, płucach nerkach i mózgu, a malationem oprócz zmian w ww. narządach zmiany w śledzionie (25). Stwierdzone również zostały zmiany w obrazie krwi (26).

*Joachimoglu* (23), przedkładając na III konferencji grupy roboczej ekspertów zachodnioeuropejskich w sprawie dodatków do żywności wyniki badań na wyspie Korfu, twierdził, że w organizmie ludzkim nie można zaobserwować zwiększającego się reagowania na paration, lecz przeciwnie, po długotrwałym spożywaniu oliwy uzyskanej z opryskiwanych oliwek, reakcja ta jest mniejsza.

Wniosek ten wyciągnięto na podstawie badań aktywności esterazy cholinowej krwi osób spożywających oliwę (zawartość parationu w oliwie wynosiła od 15 do 20 ppm). Jednakże znaczna ilość przebadanych osób spożywających tę oliwę wykazywała w drugim roku badań obniżenie aktywności esterazy cholinowej, a u osób szczególnie wrażliwych, spożywających dużo oliwy zaobserwowano nawet kliniczne objawy zatrucia. Biorąc pod uwagę dużą pozostałość parationu po dezynsekcji,

wyduje się, że autorzy tej pracy zetknęli się z działaniem olejów, osłabiających właściwość hamowania esterazy cholinowej przez związki fosforoorganiczne (8).

Twierdzenie o nieszkodliwości albo małej szkodliwości pozostałości parationu w żywności po długotrwałym jej spożywaniu tylko na podstawie prób wykazujących aktywność esterazy cholinowej jest bardzo ryzykowne; krzywe dotyczące śmiertelności w doświadczeniach wyżej opisanych dopiero od 6.—7. miesiąca bieżącej mniej więcej równoległe do kontrolnej; w pierwszym okresie jednak wzrost śmiertelności jest widoczny. Przyjmując, że pierwszy okres doświadczenia przeżyły organizmy silniejsze, to jednak aktywność esterazy cholinowej krwi (po roku), jak i krzywe średniego przyrostu ciężaru wskazują wyraźnie na zaburzenia w prawidłowej czynności pozostałych przy życiu osobników. Przeprowadzone doświadczenia wykazują dużą szkodliwość na zdrowie małych ilości parationu i malationu, a w związku z tym należy uznać, że normy amerykańskie dotyczące pozostałości tych związków w żywności są bardzo wysokie. Jeżeli ilości tych trucizn w pożywieniu dwukrotnie wyższe posiadają tak olbrzymi wpływ na zdrowie zwierząt, to ilości o połowę mniejsze bezsprzecznie będą niebezpieczne dla zdrowia ludzi, bowiem wrażliwość człowieka, posiadającego wyższy stopień rozwoju układu nerwowego, na związki fosforoorganiczne jest bardzo wielka. Jeżeli zatem warunki ekonomiczne kraju wymagają stosowania tych środków owadobójczych to produkty, pochodzące z roślin traktowanych środkami fosforoorganicznymi lub rosnących w pobliżu nich, muszą być stale kontrolowane. Należy zwrócić uwagę na konieczność ustalenia polskich norm określających dopuszczalną ich końcową zawartość w artykułach żywnościowych oraz na konieczność stałej bieżącej kontroli tej zawartości, prowadzonej przez producentów użytkujących środki owadobójcze tego typu.

#### WNIOSKI

Długotrwałe karmienie szczurów paszą skażoną parationem — 2 mg/kg albo malationem — 15 mg/kg powoduje zaburzenia w prawidłowej czynności organizmu uwidaczniające się:

- obniżeniem aktywności esterazy cholinowej krwi;
- zahamowaniem przeciętnego przyrostu ciężaru;
- zwiększoną śmiertelnością zwierząt doświadczalnych;
- ponadto u szczurów karmionych paszą skażoną parationem niemożliwość rozmnażania się.

#### X. М л о д е ц к и

#### ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ПАРАТИОНА И МАЛАТИОНА НА КРЫСУ ПРИ ИХ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОМ СКАРМЛИВАНИИ

#### С о д е р ж а н и е

Определено было  $LD_{50}$  для крыс, которым подавали per os паратион в водном растворе 12,9 мг/кг, в растительном масле 33,75 мг/кг и малатион непосредственно 710 мг/кг.

Установлено, что препарат паратиона в концентрации 1:6890 и препарат малатиона 1:5850 действуют убийственно в 100%-ых на *Tenebrio molitor*.

Кормление крыс кормом с добавкой (паратиона в количестве 2 мг/кг корма, малатиона 15 мг/кг корма) в продолжении года вызвало неправильную деятельность орга-

лизма, проявляющуюся занижением активности холинэстеразы крови, приостанавливающей средний естественный прирост веса, а также увеличение смертности экспериментальных животных. Кроме того у крыс кормленных кормом смешанным с паратионом констатировано невозможность размножения.

H. M ł o d e c k i

## THE EFFECT OF SMALL QUANTITIES OF PARATHIONE AND MALATHIONE ON RATS IN LONG LASTING EXPERIMENTS

LD<sub>50</sub> for rats was determined by administration per os of insecticide preparations of parathione (in aqueous solution 12.9 mg/kg, in oil solution 33.75 mg/kg) and malathione (directly 710 mg/kg). It was also ascertained that parathione preparation in the concentration of 1:68.900 and malathione preparation 1:5.850 are 100% lethal for *Tenebrio molitor*. In the experiments with feeding the rats with fodder infected by the said preparations (parathione 2 mg/kg of fodder, malathione 15 mg/kg of fodder), there were found disturbances in the normal function of the organism being expressed by lower activity of choline esterase of blood, inhibition of average increase of weight and by increased mortality rate of experimental animals. These experiments lasted 12 months. Moreover in the rats fed by parathione infected fodder there was observed inability to reproduce.

### PIŚMIENNICTWO

1. Schrader G.: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen, Weinheim 1952. — 2. Młodęcki H.: Roczniki PZH, 10, 289, 1959. — 3. Pribille O.: Archiv. Toksikol., 15, 210, 1955. — 4. Schmidt H. W.: Prakt. Tierarzt., nr 5, 116, 1954. — 5. Konst H., Plummer P. J.: Canad. J. Comp. Med., 14, 90, 1950, cyt. wg Perkow W.: Die Insektizide str. 245 — Heidelberg 1956. — 6. Plaot't cyt. wg Perkowa poz. 5. — 7. Tansey R. G.: cyt. wg Perkowa poz. 5. — 8. Rosival L., Selecký F. V., Vrbovský L.: Bratislavské lekárske listy 38, 151, 1958. — 9. Casida J. E., Stahmann M.: Z. Pflanzenkrank. u. Pflanzenschutz, 62, 97, 1955 (tłum. rosyjskie). — 10. Kemka R.: Pol'nohospodarstwo, 4, 998, 1957; Pracovní lékařství rok 1958, str. 144.

11. Ministerstvo Zemědělství a lesního Hospodářství — Pokyny pro používání přípravků na basi sloučenin fosforu a jim podobných látek v ochraně rostlin. — 12. Zeitschrift f. Lebensmittel — Untersuchung und Forschung, 103, 242, 1956; C. A. 50, poz. 524 g, 1956, 50, poz. 8927 i 1956 i poz. 16990 f, 51, 1957. — 13. Tostanowskaja, Serebrjanaja: Woprosy pitanija, 16 nr 6 str. 46 1957. — 14. Kamiński A.: Acta Phis. Pol., 8, 245, 1957. — 15. Janok J., Kemka R.: Chem. zvesti, 10, 177, 1956. — 16. Kamiński A.: Biuletyn DDD, 2, nr 1, str. 96, 1958. — 17. Jeske J.: Farmakologiczne Metody Badania Leków, Warszawa str. 153, 1955. — 18. Davies D. R., Nichols J. D.: Brit. Med. J., str. 1373, 1955. — 19. Aldridge W. N.: Chem. a. Ind., str. 473, 1954, cyt. wg Perkowa poz. 5. — 20. Spynu E. I.: Farmakologija i Toksikologija, 19, nr dodatkowy str. 49, 1956.

21. Rosival L., Selecký F. V.: Pracovní lékařství č 6, 1955. — 22. Vrbovský L., Rosival L., Selecký F. V.: Bratislavské lekárske listy, 38, 518, 1958. — 23. Logaras G., Vassilion A., Karydis N. K 9 Avramidis D.: wg referatu prof. Joachimglu na III konferencji roboczej grupy ekspertów zachodnioeuropejskich w sprawie dodatków do żywności (odbitka) — 24. Dürr H. J. R.: Farm. S. Africa, 29, 231, 1954 cyt. wg Ref. Ž. r. 1955, poz. 12116. — 25. Rosival L., Vrbovský L., Selecký F. V., Kokavec M.: Bratislavské lekárske listy, 37, 339, 1957. — 26. Młodęcki H., Trzaski M.: Roczniki PZH w druku.