

Anna Stogiera, Jadwiga Buczkowska-Radlińska

Antropogeniczne źródła fluoru – wpływ na otaczające środowisko i stan zdrowia człowieka – przegląd piśmiennictwa

Anthropogenic sources of fluorine – the impact on the environment and human health – a literature review

Katedra i Zakład Stomatologii Zachowawczej i Endodoncji,
Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie

Streszczenie

Fluor jest pierwiastkiem niezwykle aktywnym chemicznie i ma ogromny wpływ na cały ekosystem. Jego oddziaływanie jest zarówno korzystne, jak i szkodliwe. W niniejszej pracy omówiono znaczenie biologiczne fluoru. Wskazano jego źródła w środowisku, ze zwróceniem szczególnej uwagi na rolę, jaką pełnią w tym względzie zakłady chemiczne, produkujące kwas i nawozy fosforowe. Artykuł zawiera wyniki wybranych badań, dotyczących: monitoringu zanieczyszczenia związkami fluoru powietrza oraz wód opadowych, wpływu fluoru i jego związków na rośliny, zwierzęta i człowieka, przeprowadzonych na obszarze oddziaływania Zakładów Chemicznych „Police” S.A. W artykule przedstawiono również opis skutków, jakie niesie ze sobą nadmierna podaż tego pierwiastka.

Słowa kluczowe: fluor, emisja fluoru, zanieczyszczenie środowiska, toksyczność, zakłady chemiczne.

Abstract

Fluorine is an extremely chemically active element, which has a considerable impact on the entire ecosystem. Its influence may be both beneficial and harmful. This paper describes the biological significance of fluorine. It points out the sources of fluorine in the environment, paying particular attention to the part played by chemical plants producing phosphoric acid and phosphate fertilizers. The article contains the results of selected research, carried out on the area of impact of Zakłady Chemiczne "Police" S.A, concerning the following items: the monitoring of air and rainwater pollution by fluorine compounds, as well as the impact of fluorine and its compounds on plants, animals and human beings. The article also presents the effects posed by excess supply of this element.

Keywords: fluorine, fluorine emission, environmental pollution, toxicity, chemical plant.

Działalność przemysłowa człowieka, jak również postępująca industrializacja mają znaczący wpływ na otaczające nas środowisko. Wśród podmiotów, które w znacznym stopniu zanieczyszczają środowisko naturalne groźnymi substancjami chemicznymi czołowe miejsce zajmują zakłady chemiczne. Indukują one zmiany we florze i faunie poprzez zanieczyszczanie wody, gleby i powietrza, co prowadzi do dewastacji okolicznych terenów. Wśród groźnych związków, zatruwających środowisko często wymieniany jest fluor, który jak podaje Dutkiewicz, zajmuje piąte miejsce w hierarchii trucizn środowiskowych [1].

Znaczenie biologiczne

Fluor jest biopierwiastkiem, zarówno niezbędnym, jak i toksycznym dla organizmów żywych.

Szereg prac poświęconych jest korzystnemu oddziaływaniu fluoru na stan zdrowia człowieka. Wymienić należy tutaj: fluorkowane leki [2], profilaktykę fluorkową w stomatologii [3] czy też

aktywacje wybranych enzymów [4]. Obok prac opisujących korzystny wpływ fluoru istnieje wiele publikacji, mówiących o jego negatywnym wpływie na stan zdrowia ludzi i otaczające środowisko. Przykładem może być między innymi: ostra i przewlekła toksyczność [5] oraz możliwość powstawania fluorozy zębów i szkieletu [6]. Fluorki mogą również hamować aktywność niektórych enzymów [4], wpływać na procesy bioenergetyczne [7] oraz oddychanie tkankowe [8], a także przyspieszać procesy starzenia [9]. W czasie ciąży fluor może działać niekorzystnie na rozwój płodu, powodując obniżenie masy urodzeniowej i zaburzenia rozwojowe, przedwczesne porody oraz obniżenie wskaźnika płodności [10]. Z innych, niekorzystnych oddziaływań fluoru należy wymienić: działanie mutagenne, związek z nowotworami kości i występowaniem zespołu Downa [11], aberracje chromosomalne a także zmniejszenie średniego współczynnika inteligencji IQ [12].

Źródła fluoru

Ilość fluoru i jego związków w środowisku jest pochodną źródeł naturalnych i antropogenicznych. Naturalnymi źródłami fluoru są fluorowe związki nieorganiczne, gazy i pyły wulkaniczne oraz morskie aerozole. Fluor znajduje się również w morzach i oceanach. Znaczne jego ilości możemy znaleźć w glebach powulkanicznych. Istnieją tereny, gdzie wody powierzchniowe i gruntowe odznaczają się ponad normalną zawartością fluoru 1,5 mg·kg⁻¹ np. w: Kenii, Mongolii czy Chinach [13], a w Polsce: Ciechocinek, Cieplice, Łądek Zdrój, Świeradów, Czerniawa, Długopole i Szczawno posiadają naturalnie podwyższoną zawartość fluoru w wodzie.

Działalność człowieka sprawiła, iż źródło antropogeniczne fluoru w środowisku nabrało ogromnego znaczenia. Głównymi źródłami fluoru w środowisku naturalnym, będącymi skutkiem industrializacji, są: emisje przemysłowe, pochodzące z fabryk nawozów i kwasu fosforowego, hut aluminium, szkła, ceramiki użytkowej i żelaza, a także z cegielni i cementowni [14]. Duże znaczenie ma komunalne i przemysłowe spalanie węgla [15]. Dodatkowym źródłem fluoru są materiały używane do wypełnień oraz środki stosowane w profilaktyce próchnicy, takie jak: pasty, lakiery czy płukanki, których resztki trafiają do wody [16]. Zakłady chemiczne, ze względu na specyfikę produkcji, stosowane materiały, technologie oraz powstające produkty uboczne, mogą w znaczny sposób zmienić warunki egzystencji biosfery. Jest to związane między innymi z nadmierną podażą związków fluoru. Fosforyty to skały osadowe o chemicznym lub organicznym pochodzeniu, wykorzystywane przy produkcji nawozów. Większość fosforytów zawiera w swoim składzie 0,38–6,4% fluoru. Gotowy produkt – superfosfat zawiera go około 1,0–2,6% [17]. W czasie produkcji superfosfatu uwalniają się znaczne ilości toksycznych związków fluoru, głównie w postaci fluorowodoru. W latach 1981–1991 Zakłady Chemiczne „Police” SA emitowały rocznie 12,8–97,0 ton związków fluoru. Najwyższa emisja miała miejsce w latach 1983–1985, zaś najniższa w latach 1989–1991 [18]. Stałym produktem ubocznym, w procesie produkcji kwasu fosforowego metodą moką, jest fosfogips. Przy

produkcji 1 tony gotowego kwasu fosforowego wytwarza się od 4 do 5 ton fosfogipsu. Fosforyty zawierają szereg zanieczyszczeń, takich jak: pierwiastki radioaktywne (między innymi uran, którego zawartość dochodzi nawet do 0,018%), całą gamę metali ciężkich oraz fluor. Zanieczyszczenia te rozkładają się pomiędzy gotowym kwasem a siarczanem wapnia, czyli fosfogipsem. Składowisko fosfogipsu należące do ZCHP eksploatowane jest od 1969 roku. Zajmuje ono powierzchnię 270 ha, z czego pod składowanie przeznaczone jest 180 ha. Ze względu na ilość przyjmowanego odpadu (rocznie około 2,5 miliona ton fosfogipsu) składowisko to jest jednym z największych składowisk przemysłowych chemii nieorganicznej. Niebezpieczeństwo skażenia środowiska wiąże się z powstawaniem odcieków, które mogą przedostać się do wód podziemnych, z pyleniem wierzchniej, wysuszonej warstwy hałdy oraz z emisją szkodliwych gazów. Hałda emituje do środowiska bardzo duże ilości znajdujących się w fosfogipsach zanieczyszczeń, w tym przede wszystkim związków fluoru, pierwiastków promieniotwórczych i metali ciężkich.

Fluor w powietrzu i opadach

Powietrze jest głównym nośnikiem fluoru i wraz z nim jest rozprawdzany do wszystkich elementów środowiska naturalnego, gdzie może dochościć do jego kumulacji. Lata 80. wykazały, że ilości związków fluoru, emitowanych przez ZCHP, znacznie przekraczały obowiązujące normy [18]. Związki fluoru, obok CS₂ i H₂S, są w aglomeracji szczecińskiej zanieczyszczeniami specyficznymi. Obliczone, na podstawie danych z 1983 r., rozkłady stężeń wykazały, że w tym czasie na obszarze odległym o około 8 km od ZCHP stężenie chwilowe związków fluoru w powietrzu wynosiło 877 µg/m³. Było ono około 30-krotnie wyższe od stężenia dopuszczalnego. Stężenie średnioroczne wynosiło wówczas 16 µg/m³ i było 10-krotnie wyższe od dopuszczalnego. W latach następnych, pod naciskiem opinii publicznej, ZCHP podjęty szereg działań, mających na celu ograniczenie emisji związków fluoru. W 1992 r. ich maksymalne stężenie chwilowe w rejonie Polic było już tylko trzykrotnie, zaś średnioroczne dwukrotnie wyższe od dopuszczalnego [19]. W ostatnich latach, dzięki

Tabela 1. Średni roczny poziom emisji fluoru, w wybranych latach, w stacjach pomiarowych ZCHP

Table 1. Annual mean level of fluorine immission in given years in measurements locations

Nazwa stacji	Imisja zanieczyszczeń gazowych F [µg/m ³]											
	1991	1994	1997	1999	2001	2002	2007	2008	2010	2011	2012	2013
Jasienica	0,35	0,29	0,23	0,26	0,15	0,15	0,21	0,07	0,05	0,12	0,04	0,04
Tatynia	0,41	0,13	0,20	0,25	0,17	0,21	0,29	0,14	0,09	0,08	0,02	0,03
Stadion	0,94	0,11	0,32	0,28	0,25	0,38	0,30	0,12	0,07	0,05	0,01	0,05
WPKM	0,32	0,16	0,27	0,24	0,22	0,26						

poczynionym inwestycjom proekologicznym, poziom emisji i imisji fluoru wokół zakładów jest stabilny i niższy od wartości dopuszczalnych, czyli $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w ciągu roku – zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 r. w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Dz.U. 1998, nr 55, poz. 355). Badania poziomu imisji fluoru w latach 90. wokół ZCHP były początkowo prowadzone w czterech stacjach pomiarowych. Obecnie są to trzy stacje (**Tabela 1**).

Podobne obserwacje dotyczyły zawartości fluoru w opadach. Na obszarze oddziaływań ZCHP badania zawartości fluoru w opadach prowadzono w wieloletnim okresie 1977–1996. W latach 1981–1988 była ona dwukrotnie, zaś od 1989 do 1996 blisko trzykrotnie mniejsza niż zawartość fluoru w opadach notowana w latach 1978–1980 (wynosiła ona wówczas średnio $589 \text{ kg}/\text{km}^2/\text{rok}$). Zawartość fluoru, stwierdzona w opadach, zwiększała się wraz ze zmniejszeniem się odległości od źródła emisji [18].

Rośliny

Rośliny są jednym z bioindykatorów kumulacji fluoru w poszczególnych elementach łańcucha troficznego. Do roślin bardzo wrażliwych na fluor należą m.in.: mietki, tulipany, frezje, krokusy, dziurawiec, śliwa, morela, sosna, modrzew. Bioindykatorami mogą być również gatunki roślin zielonych runa leśnego, jak i porosty. Stężenie fluoru wynoszące od 0,02 do 0,8 mg F/100g suchej masy uważane jest jeszcze za fizjologiczne. Ogólnie ustalono, że rośliny bardzo wrażliwe na fluor wykazują zmiany nekrotyczne w liściach przy zawartości poniżej 50 mg F/100 g [14].

Badania, prowadzone w latach 1976–1980 przez Borowiec i wsp., wykazały, że w ciągu tego okresu poszerzyła się strefa oddziaływania zanieczyszczeń emitowanych przez ZCHP oraz zwiększyła się intensywność ich oddziaływania w obrębie tej strefy. Wokół Zakładów całkowicie wyginęły porosty. Doszło tam do powstania „pustyni porostowej”, poszerzającej się z roku na rok. Degradacja środowiska przejawiała się również: obumieraniem drzewostanów sosnowych, nekrozami liści gladioli oraz zwiększoną akumulacją fluoru w materiale roślinnym, pochodzącym z tego obszaru [20, 21]. Dalsze badania prowadzone były w latach 1981–1982 przez Borowiec i wsp. na materiale w postaci mchów oraz szpilek sosny. Materiał ten był pobierany w bezpośrednim sąsiedztwie ZCHP na terenie Puszczy Wkrzańskiej (0,8–20,4 km od emitora) oraz na terenie Puszczy Goleniowskiej (6,0–18,8 km od emitora). Obszar, o podwyższonej zawartości fluoru w mchach i szpilkach sosny, pokrywał się ze strefą uszkodzeń drzewostanów według danych Okręgowego Zarządu Lasów Państwowych w Szczecinie oraz

ze strefą przekroczeń dopuszczalnych stężeń fluorowodoru [22]. Dalsze badania wykazały ograniczenie emisji związków fluoru. Jak donoszą Borowiec i Zabłocki [21] w latach 1988–1992, w wyniku uruchomienia stacji podwójnej absorpcji fluoru oraz znacznego ograniczenia produkcji, doszło do 2,5-krotnego zmniejszenia średniej zawartości fluoru w opadach i 2-krotnego w materiale roślinnym. Jednak mimo, że akumulacja fluoru zmalała nawet 7,2-krotnie, to i tak zawartość fluoru w badanych roślinach była wyraźnie wyższa, w stosunku do roślin z grupy kontrolnej. Jeszcze większy spadek zawartości fluoru w powietrzu, opadach i roślinach wskaźnikowych stwierdzono w latach 1993–1996 [18].

Nadmiar fluoru w powietrzu, glebie i roślinach sprawia, że trafia on do kolejnego ogniwa łańcucha troficznego, jakim są zwierzęta i człowiek.

Zwierzęta

Skażone fluorem powietrze może wywierać toksyczny wpływ na zwierzęta. Bezpośrednio – poprzez wdychanie gazów i pyłów lub pośrednio – poprzez pobieranie skażonej paszy lub wody. Dzięki użyciu zwierząt do biomonitoringu skażenia środowiska fluorem można określić jego wpływ, zarówno w czasie, jak i w przestrzeni [23]. Do badań wykorzystywane są m.in. ryby, ptaki i ssaki.

Związki fluoru w dużych ilościach kumulują się w tkankach twardych, dlatego ich stężenie oznaczane jest przede wszystkim w silnie zmineralizowanym materiale biologicznym, takim jak poroża, kości i zęby. W latach 2002–2004, w okolicy Szczecina, prowadzono badania dotyczące stężenia fluoru i wapnia w kościach grzywaczy [24]. Na ich podstawie stwierdzono, że wraz z wiekiem ptaków następowała kumulacja fluoru w tkance kostnej. Jego ilość odzwierciedlała stan zanieczyszczenia środowiska fluorem, którego zasadniczym źródłem w okolicy Szczecina są ZCHP. Oprócz kości ptaków, jako materiał badawczy wykorzystywano również skorupki jaj. Badania z wykorzystaniem skorupki jaj kurzych wykonano z terenów wokół ZCHP w latach 90. [25]. Wykazały one, że materiał ten zawierał prawie pięć razy więcej fluoru niż skorupki jaj z terenów niezanieczyszczonych. Najwyższy poziom fluoru (9,58 ppm) w skorupkach jaj zanotowano w miejscowościach położonych w bliskiej odległości od zakładów (1 km). W miarę oddalania się od źródła, zawartość fluoru w skorupkach jaj malała. W końcu lat 80. obserwowano wyraźne pogorszenie stanu zdrowia owiec na terenie Pomorza Zachodniego oraz gwałtowne zmniejszenie się liczebności owczarni. Badania wykonane z krwi obwodowej zwierząt hodowlanych, z terenów narażonych na działanie fluoru, wykazały jego podwyższony poziom w surowicy krwi, obniżenie poziomu hemoglobiny i hematokrytu oraz zmiany

w aktywności niektórych enzymów [26]. W ocenie weterynaryjnej stan kliniczny narażonych owiec był bardzo zły, notowano bardzo dużą liczbę upadków [26, 27]. Przewlekła fluorozą u zwierząt, przy dużym zaawansowaniu zmian, prowadzi bowiem do sztywności i kulawienia, spadku masy ciała, utraty apetytu i apatii [27]. Powstają wyrośla kostne, zgrubienia kości długich, żuchwy i żeber oraz gębczenie kości w częściach przynasadowych. Świadczy to o zaburzeniach w gospodarce wapniowo-fosforanowej. W ciężkich przypadkach fluorozą dochodzi do uszkodzenia wątroby, nerek, gruczołów dokrewnych, mięśnia sercowego, zapalenia jelit i żołądka. Jak podają Żyluk i Machoy, największą wrażliwość na fluor wśród zwierząt hodowlanych wykazuje bydło mleczne [14]. W ocenie skażenia środowiska wokół ZCHP wykorzystano również ssaki kopytne [28]. Badania, przeprowadzone na przestrzeni końca lat 80., wykazały szybki wzrost kumulacji związków fluoru w kościach zwierzyny płowej na obszarze Pomorza Zachodniego, z dwoma centrami skażenia; w nadleśnictwie Police i Chojna [28]. Kumulacja fluoru w kościach zwierzyny nie była jednak na tyle duża, aby rozpoznać fluorozę. Natomiast zawartość ta była prawie 10-krotnie wyższa niż u zwierząt z grupy kontrolnej. Zaobserwowano szereg niepożądanych objawów, związanych z nieprawidłową mineralizacją kośćca, na takich jak niedorozwój orzęza, kruchość szabel, słabo rozwinięte poroże, niedorozwinięte porostki [28]. Monitoring związków fluoru w materiale biologicznym powinien być prowadzony w sposób ciągły ze względu na dużą toksyczność oraz powolny, długotrwały spadek ich zawartości w skażonym środowisku.

Człowiek

Fluor charakteryzuje się wąskim marginesem pomiędzy dawką tolerowaną a toksyczną, dlatego niezmiernie ważne jest określenie poziomu jego zawartości w organizmie człowieka. Oznaczenie kumulacji fluoru u człowieka jest trudne, ze względu na to, że odkłada się on nierównomiernie w różnych tkankach i narządach. Płyny ustrojowe, dzięki sprawnie działającym systemom regulacyjnym, wykazują raczej stały poziom fluoru. Bilans wprowadzanych i wydalanych fluorków nie jest precyzyjny, ponieważ tylko częściowo są one wydalane z moczem. Reszta zostaje wbudowana do kości, zębów oraz narządów miękkich. Jednym z najlepszych sposobów określenia poziomu fluoru w organizmie ludzkim jest analiza składu mineralnego kości. Przyżyciowo biopsja kości jest zabiegiem zbyt agresywnym i nie nadaje się do badań profilaktycznych. Materiałem łatwo dostępnym i zawierającym stosunkowo dużo fluoru są paznokcie [29]. Badanie poziomu fluoru w paznokciach pracowników ZCHP, którzy byli bezpośrednio narażeni na gazowe związki flu-

oru, wykonano trzykrotnie, w latach: 1985, 1987, 1989. Wykazało ono wielokrotne zwiększenie jego zawartości w stosunku do grupy kontrolnej [30]. Podobne wyniki uzyskane zostały podczas badania mieszkańców Polic w latach osiemdziesiątych. Paznokcie pobrano od osób w sześciu grupach wiekowych: 9–11 lat, 20–30 lat, 30–40 lat, 40–50 lat, 50–60 lat oraz 60–70 lat. Stosunkowo wysoka zawartość fluorków w paznokciach (średnio 8,2 ppm) w porównaniu z grupą kontrolną (średnio 5,2 ppm) występowała u dzieci. Wśród osób w wieku 20–30 lat obserwowano niższą zawartość fluorków (średnio 3,3 ppm) w stosunku do grupy kontrolnej. W pozostałych grupach wiekowych zawartość fluorków była wyższa niż w grupie kontrolnej. W grupach tych obserwowano wyższy poziom fluorków, równoległe wraz ze wzrostem wieku mieszkańców. Średnia zawartość fluorków w paznokciach dla tych osób wynosiła odpowiednio: 30–40 lat – 7,7 ppm, 40–50 lat – 8,2 ppm, 50–60 lat – 9,1 ppm, 60–70 lat – 14,2 ppm [31]. W latach 1976–1978 przeprowadzono badania celowane u pracowników ZCHP, narażonych na działanie związków fluoru. Wykonano laboratoryjną ocenę gospodarki wapniowo-fosforowej, przemiany glukozy oraz badanie czynności wydzielniczej żołądka. Ponadto przeprowadzono ukierunkowane wywiady i ocenę stanu przedmiotowego układu ruchu, funkcji tarczycy i układu pokarmowego. Badania przeprowadzono u 147 pracowników i ich wyniki porównano z grupą kontrolną. Stwierdzone odchylenia, w oznaczeniach wskaźników biochemicznych i w ocenie klinicznej badanych pracowników, na ogół nie przekraczały częstości występowania podobnych zaburzeń w przeciętnej populacji [32]. Na podstawie badań prowadzonych przez Kompf i wsp. w latach 80., którymi objęto 118 pracowników przewlekłe narażonych na działanie związków fluoru, stwierdzono badaniem klinicznym i radiologicznym u 62 osób (52%) zmiany, świadczące o niekorzystnym wpływie fluoru. W badaniu przedmiotowym zauważono ograniczenie ruchomości kręgosłupa i stawów, bolesność uciskową kości i mięśni, zanik mięśni kończyn, parastezje, osłabienie odruchów ścięgnowych. Objawy te są charakterystyczne dla przewlekłej fluorozą. Na podstawie badania radiologicznego stwierdzono znamienne wzrost średnich wartości wskaźników korowych kości piszczelowej o 11,68%, kości promieniowej o 5,53% oraz kości łokciowej o 3,23% w stosunku do wartości prawidłowych. Inne obserwowane zmiany w obrazie radiologicznym, takie jak: wyrośla kostne, odczyny okostnowe, kostnienie przyczepów mięśni i więzadeł, przemawiały za postępowaniem procesów proliferacyjnych kości badanych osób. W badaniu laboratoryjnym stwierdzono wyższą aktywność enzymów, takich jak: fosfataza, glikozaminoglikany, hydroksyl prolina w stosunku do ogólnie przyjętych norm, co

oznacza pobudzenie czynności osteoblastycznej kości i przyspieszenie jej metabolizmu. Również wzrost wydalania fluoru, w stosunku do ogólnie przyjętych norm, świadczy o przekroczeniu zapotrzebowania fizjologicznego na ten pierwiastek [33]. Jak wynika z przytoczonych prac ekspozycja zawodowa na związki fluoru niesie ze sobą wiele zagrożeń dla zdrowia, a nawet życia ludzi. Należy stale kontrolować poziom związków fluoru w ekosystemie i dążyć, wykorzystując najnowsze rozwiązania technologiczne, do maksymalnego zredukowania jego podaży.

Podsumowanie

Fluor ma ogromny wpływ na zdrowie ludzi i zwierząt. Jest pierwiastkiem zarówno niezbędnym, jak i toksycznym dla ssaków, a różnica między stężeniem korzystnym i szkodliwym jest bardzo mała. Zapotrzebowanie organizmu człowieka na ten pierwiastek jest niewielkie.

Wśród podmiotów, które w znacznym stopniu zanieczyszczają środowisko naturalne groźnymi substancjami chemicznymi czołowe miejsce zajmują zakłady chemiczne. Ze względu na to, że długotrwałe skażenie związkami fluoru, nawet gdy jest ono minimalne poniżej normy, ale utrzymuje się w sposób ciągły, jest czynnikiem skażającym na długi okres czasu, niezbędne zatem jest stałe monitorowanie ich poziomu w środowisku. Konieczne jest też prowadzenie badań nad rozwiązaniami technologicznymi, które w zasadniczy sposób ogranicząby skażenie środowiska tym pierwiastkiem, a w sposób ciągły powinny być prowadzone badania, dotyczące wpływu fluoru i jego związków na stan zdrowia ludzi i otaczające środowisko.

Piśmiennictwo

- [1] Dutkiewicz T. Formy ekspozycji człowieka na działanie czynników środowiska. W: Karski JB, Pawlak J. (red.). Środowisko i zdrowie. Warszawa: Centrum Organizacji i Ekonomiki Ochrony Zdrowia. 1995:107–113.
- [2] Marciniak B, Dettlaff K, Bafeltowska J. Wpływ podstawnika fluorowego na trwałość radiochemiczną niektórych leków pochodnych steroidów i azoli. *Met Fluoru*. 2004;11:44–45.
- [3] Kaczmarek U. Mechanizmy kariostatyczne fluoru. *Czas Stomatol*. 2005;58(6):404–414.
- [4] Chlubek D, Machoy Z. Znaczenie wpływu wielkości dawki fluoru na aktywność enzymów w badaniach in vivo oraz in vitro. *Bromat Chem Toksykol*. 1989;22:235–245.
- [5] Markiewicz J, Sadlik J. Przypadki ostrych, śmiertelnych zatruc związkami fluoru w praktyce Instytutu Ekspertyz Sądowych. *Met Fluoru*. 1988;4:17–20.
- [6] Vierra AP, Mousnyh M, Maia R, Hancoch R, Everett ET, Grznpas MD. Assessment of teeth as biomarkers for skeletal fluoride exposure. *Osteoporosis Int*. 2005;16:1576–1582.
- [7] Gumińska M. Wpływ fluorków na gospodarkę energetyczną in vitro i in vivo oraz związane z tym efekty biologiczne. *Met Fluoru*. 1994;6:9–12.
- [8] Ogoński T. Wpływ fluorków na oddychanie mitochondrialne. *Met Fluoru*. 1999;9:99–105.
- [9] Machoy-Mokrzyńska A. Fluor czynnikiem przedwczesnego starzenia. *Met Fluoru*. 2004;11:15–17.
- [10] Jendryczko A, Szpyrka G, Tomala J, Kossowski P, Kozowicz M. Stężenie fluoru w tkance łożyska ludzkiego a masa urodzeniowa i obwód główki noworodka. *Bromat Chem Toksykol*. 1993;26(1):13–15.
- [11] Takahashi K. Fluoride – Linded – Down Syndrome births and their estimated occurrence due to water fluoridation. *Fluoride*. 1998;31(2):61–73.
- [12] Waldbott G, Burgstahler A, Mc Kinnay U. Fluoridation – the great dilemma. Coronado Press Inc. 1978.
- [13] Xu RQ, Wu DQ, Xu RY. Relation between environment and endemic fluorosis in hohnot region, Inner Mongolia, *Fluoride*. 1997;30:26–28.
- [14] Żyłuk B, Machoy Z. Wrażliwość gatunkowa organizmów żywych na toksyczne działanie związków fluoru. *Bromat Chem Toksykol*. 1988;21(1):56–60.
- [15] Machoy-Mokrzyńska A. Znaczenie toksyczności wziewnej związków Fluoru w Polsce. *Bromat Chem Toksykol*. 2000;33(2):133–136.
- [16] Kaczmarek U, Kosior P. Uwalnianie jonów fluorkowych z wybranych materiałów do wypełnień. *Met Fluoru*. 2002;9:63–68.
- [17] Dmuchowski W, Molski B. Wpływ fluoru na szatę roślinną. *Wiadomości Botaniczne*. 1974;18(4):59–71.
- [18] Zabłocki Z. Zmiany zawartości fluoru w niektórych komponentach środowiska na obszarze oddziaływania emisji Zakładów Chemicznych „Police” w latach. 1977–1996. *Met Fluoru*. 1998;1:16–23.
- [19] Straszko J, Fidecka M, Paulo LA. Ocena jakości powietrza w regionach przemysłowych. *Ochrona Środowiska*. 1996;4(63):45–48.
- [20] Marska B. Wpływ emisji przemysłowych na porosty *Hypogymnia physodes* /L./ Nyl eksponowany w tablicach wokół Zakładów Chemicznych Police. *Zeszyty Naukowe AR*. 1982;95:79–87.
- [21] Borowiec S, Zabłocki Z. Porównanie akumulacji fluoru w roślinach wskaźnikowych na obszarze Zakładów Chemicznych „Police”. Oddziaływanie emisji Zakładów Chemicznych Police w latach. 1983–1985 oraz. 1989–1991. *Met Fluoru*. 1992;27:113–115.
- [22] Borowiec S, Zabłocki Z. Zawartość siarki i fluoru w roślinach w strefie oddziaływania Zakładów Chemicznych Police. *Zeszyty Naukowe AR w Szczecinie*. 1984;34(107):9–20.
- [23] Telesińska A, Śmieszek M. Bioindykatory zanieczyszczenia środowiska naturalnego fluorem. *Bromat Chem Toksykol*. 2009;42(4):1148–1154.
- [24] Salicki W, Kalasińska E. Stężenie fluoru i wapnia w kościach grzywacza z okolic Szczecina. *Ann Acad Med Stetin*. 2006;52(Suppl 1):89–95.
- [25] Machaliński B, Samujło D. Próba oceny skażenia środowiska na podstawie zawartości fluorków w skorupkach jaj kurzych. *Met Fluoru*. 1992;25:108–110.
- [26] Zakrzewska H, Machoy Z. Ocena biologicznego zagrożenia owiec związkami fluoru z terenów Pomorza Zachodniego na podstawie analizy krwi. *Met Fluoru*. 1994;12:65–67.
- [27] Hłyńczak AJ, Urbańska A. Wskaźniki biochemiczne krwi zwierząt hodowlanych narażonych na działanie związków fluoru w środowisku. *Folia Medica Cracoviensia*. 1987;28:89–96.
- [28] Machoy Z. Biologiczne zagrożenia zwierzyny płowej związkami fluoru na terenach przyszłego Parku Nadodrzańskiego. *Met Fluoru*. 1992;1:9–11.
- [29] Machoy-Mokrzyńska A. Poziom fluorków w paznokciach u ludzi i jego znaczenie. *Ann Acad Med Stetin*. 1990;36:49–60.
- [30] Dąbkowska E, Machoy Z, Mandat A, Bielecki D, Starzyńska T. Zawartość fluorków w paznokciach u pracowników Zakładów Chemicznych Police. *Bromat Chem Tokstkol*. 1993;26(1):1–4.
- [31] Niewiarowska-Pawlus A, Durda A, Nocoń I, Machoy A, Szcześniak W, Lembas M. Porównanie oznaczenia zawartości fluoru w paznokciach u mieszkańców Polic. *Folia Medica Cracoviensia*. 1987;28:83–87.

- [32] Szymańska H, Mandat A, Jaroszewicz-Heigelmann H, Szymański Z, Holicki M, Neuman Z, Ruszkowska A. Wyniki badań celowanych przeprowadzonych u pracowników narażonych na działanie nieorganicznych związków fluoru. W: *Metabolizm Fluoru* (red.) Z. Machoy, Warszawa PWN. 1982;96–102.
- [33] Kompf B, Wilamowski K, Królewski J, Tereszczuk T. Wpływ przewlekłego działania związków fluoru na narząd ruchu pracowników Zakładów Chemicznych Police W: *Metabolizm Fluoru* (red.) Z. Machoy, Warszawa PWN. 1982;159–162.