

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20231114001

米屹东, 周凌峰, 冯承莲, 等. 氟化物毒性效应与水质基准标准研究进展与展望[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(2): 148-164

Mi Y D, Zhou L F, Feng C L, et al. Toxicity effect, water quality criteria and standards of fluoride: Progress and prospects [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(2): 148-164 (in Chinese)

氟化物毒性效应与水质基准标准研究进展与展望

米屹东^{1,2}, 周凌峰^{1,*}, 冯承莲¹, 苏海磊¹, 陈艳卿¹, 梁为纲^{1,3}, 许子寒^{1,3}, 吴丰昌¹

1. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 河海大学环境学院, 南京 210024

3. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875

收稿日期: 2023-11-14 录用日期: 2024-01-10

摘要: 氟摄入过低或过高, 都会对人体健康产生负面影响, 此外, 水体中的氟化物含量过高也会对水生生物产生危害。本文综述了氟化物的主要来源与分布, 以及氟化物的毒性效应, 从保护人体健康和水生生物 2 个角度分析了国内外氟化物水质基准/标准研究现状, 并针对氟化物人体健康效应的双阈值性、氟化物摄入源地区差异性、氟化物水生生物毒性受温度、硬度和氯离子浓度等影响的特征, 展望了我国氟化物水质基准研究和标准修订的未来发展方向: (1) 深入探讨氟化物保护人体健康的最适区间; (2) 将氟化物总摄入量的地区差异性纳入地方性水质标准制定的考虑范畴; (3) 加强水质参数(如硬度、温度和氯离子浓度等)修正的氟化物水生生物水质基准研究。

关键词: 氟化物; 水质基准; 水质标准; 人体健康; 生态安全

文章编号: 1673-5897(2024)2-148-17 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Toxicity Effect, Water Quality Criteria and Standards of Fluoride: Progress and Prospects

Mi Yidong^{1,2}, Zhou Lingfeng^{1,*}, Feng Chenglian¹, Su Hailei¹, Chen Yanqing¹, Liang Weigang^{1,3}, Xu Zihan^{1,3}, Wu Fengchang¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, China

3. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Received 14 November 2023 accepted 10 January 2024

Abstract: Low or high fluoride intake can affect human health, and high fluoride levels in aquatic environments can also harm aquatic organisms. This article provides a thorough examination of the primary sources and distribution of fluoride in China, elucidating its toxic effects, and summarizing ongoing research on fluoride water quality criteria/standards from the perspectives of protecting human health and sustaining aquatic organisms. Considering the dual threshold effect of fluoride on human health, regional variations in fluoride intake sources, and the influ-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42107425); 国家自然科学基金创新群体项目(41521003)

第一作者: 米屹东(1993—), 男, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学, E-mail: m18363974562@163.com

* 通信作者 (Corresponding author), E-mail: zhoulf@mail.bnu.edu.cn

ence of water quality parameters such as temperature, hardness, and chloride ions' effect on fluoride toxicity in aquatic organisms, this article suggests several potential directions for future research on water quality criteria/standards for fluoride in China. These recommendations include (1) in-depth exploration of fluoride's optimal range for human health; (2) developing local fluoride water quality standards that account for regional differences in sources and distribution; (3) advancing research on fluoride surface water quality criteria by incorporating corrections for water quality parameter such as hardness, temperature, and chloride ion concentration.

Keywords: fluoride; water quality criteria; water quality standard; human health; ecological safety

氟是最活泼的元素之一^[1],在自然界中通常以氟化物的形式存在,地壳中氟化物含量大约为0.06%^[2-4]。饮水、饮食和呼吸是氟进入人体的主要途径,其中饮水为最主要来源^[5]。氟对人体健康具有双阈值性^[6-7],适量的氟摄入有利于人体对钙、磷的吸收,促进骨骼和牙齿的形成和发育^[8]。人体缺氟会导致龋齿发病率上升,摄入过量氟则有可能导致氟斑牙和氟骨病^[4,9]。此外,水体中过量的氟化物还会对水生生物产生危害,如影响藻类和水生植物生长,导致鱼类孵化期推迟、生长发育迟缓等^[10]。

水质基准是在一定环境条件下,水体中的特定污染物对特定保护对象不产生有害影响的最大可接受浓度,按不同保护对象可分为人体健康水质基准和水生生物水质基准^[11-12]。水质基准是评价水体质量和进行水环境管理不可或缺的理论和方法学基础,也是制定水质标准的重要依据^[13-16]。我国是世界上地方性氟病最严重的国家之一,氟暴露引起的健康和环境问题仍然严峻,氟化物水质基准的研究能为水环境中氟化物风险评估和管理提供科学依据^[17]。相较美国、加拿大、欧盟等西方国家和地区,我国在氟化物水质基准方面的研究仍存在一定的滞后性。系统梳理国内外氟化物的毒性效应、水质基准/标准研究现状,对于我国水体氟化物环境基准研究、标准编制/修订具有重要意义。

1 我国水体中氟化物来源与分布 (Sources and distribution of fluoride in water of China)

氟化物主要来源可分为自然过程和人类活动^[4,17-20](图1)。火山岩类、花岗岩类和黄土类岩石等含氟岩石,会通过化学风化、机械风化等方式向水体释放氟化物,土壤淋溶也是氟化物进入水体的重要途径^[4,21]。研究表明,地球表面由化学风化和机械风化所产生的氟通量分别为每年220万t和700万t^[22]。火山喷发、风力扰动、海盐气溶胶和天然生物质燃烧也是环境中氟化物的重要来源,全球每年所

产生的氟通量分别为60~120万t、20~89万t、18~37万t和5~7.6万t^[22]。此外,钢铁、制铝、化学、磷肥、氟化工、萤石开采、饮用水加氟等行业也会产生不同程度的氟污染^[13,22-23],是环境中氟化物的重要人为源。通过这些途径向环境中释放的氟化物一部分会直接进入水体,另一部分会随大气进行扩散,并通过干、湿沉降进入水体,据统计,全球通过大气沉降进入淡水中的氟化物通量为每年240万t^[22]。有研究对我国重点氟污染行业氟排放量进行了统计,2017年,我国电解铝、钢铁、火电和磷肥等重点产业氟排放量分别为1.83万t、7.31万t、0.52万t和3.84万t,是造成我国局部氟污染的重要源头^[23]。

我国各流域地表水氟化物浓度介于0.003~4.45 mg·L⁻¹(表1)。嵇晓燕等^[4]曾对2020年我国十大流域地表水氟化物浓度进行了分析,数据来源于国家地表水环境质量监测网。其中,97.7%的断面氟化物浓度达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水标准(1 mg·L⁻¹)。淮河流域氟化物浓度平均值最高,为0.61 mg·L⁻¹;西南诸河地表水氟化物年平均浓度最低,为0.19 mg·L⁻¹。淮河流域地表水断面氟化物Ⅲ类超标率为7.6%,为各流域最高。除淮河流域、浙闽片河流、珠江流域和西南诸河外,其他流域均存在氟化物浓度超过Ⅴ类标准(1.50 mg·L⁻¹)的情况。

相比于地表水,我国地下水氟污染较为严重。本文统计了刊登在国内外期刊中的我国地下水氟化物浓度数据(表1),目前报道的地下水浓度整体介于0.01~48.15 mg·L⁻¹。高氟地下水可根据成因分为浅层高氟地下水、深层高氟地下水和高氟地热水^[24]。浅层高氟地下水在我国分布最为广泛,东北、西北和华北等地区均有分布。干旱半干旱气候高温高蒸发量,离子交换和地下水流动缓慢是造成浅层地下水氟富集的重要因素^[24-26]。深层高氟地下水主要分布在渤海、黄海沿岸平原,在我国华北和西北分布有浅

层高氟地下水的冲积平原/盆地也有分布。深层高氟地下水中的氟可能来源于古海水或古盐水^[25-26]。高氟地热水主要分布在我国东南部、黄土高原中南部、辽宁东部、西藏南部等地区。高温地热水能增强水岩相互作用,促进含氟矿物的溶解,导致氟化物浓度升高^[24-25]。He等^[24]统计了我国28个省(直辖市、自治区)检测出的最高地下水氟浓度,结果发现高氟地下水广泛分布于我国北部、东北以及西北地区,我国北方大部分盆地/平原均存在高氟地下水^[27]。Wen等^[28]汇总了我国北方干旱半干旱内陆盆地(35°~50°N)高氟地下水氟浓度范围、空间分布和化学组成特征等,结果发现含氟矿物溶解、蒸发蒸腾作用、高氟地热水的补充是造成这些地区地下水高氟的重要因素。

2 氟化物健康与生态效应 (Health and ecological effects of fluoride)

2.1 氟化物人体暴露与健康效应研究进展

2.1.1 氟化物人体暴露研究进展

人体每日氟化物的摄入水平存在显著的地域差

异,摄入量从0.46~5.40 mg·d⁻¹不等^[31]。人体氟化物主要的摄入途径包括饮水、饮食、饮茶、呼吸及口腔护理用品等^[32-33]。饮用水氟浓度对人体总氟摄入量存在显著影响,根据美国和加拿大的研究,当饮用水氟浓度为0.30 mg·L⁻¹,成年人的总氟摄入量为0.30~1 mg·d⁻¹;当饮用水氟浓度为1 mg·L⁻¹时,成年人的总氟摄入量达到1.40~3.40 mg·d⁻¹^[34]。食物中的氟化物也是人体质量要的氟来源,食物中的氟化物含量主要跟农产品的生长环境有关,包括土壤氟本底值、灌溉水氟化物浓度以及农药使用量等^[33]。茶叶能够富集土壤中的氟,在我国一些地区(如西藏等),饮茶也是人体摄入氟的重要途径^[33]。我国《砖茶含氟量》(GB 19965—2005)标准规定砖茶中氟含量不得超过300 mg·kg⁻¹^[35]。此外,氟矿开采和加工以及燃用高氟煤的地区,呼吸也是氟的重要摄入途径^[33]。由于饮食或饮水量少,相比于成人,儿童每日摄入的氟化物总量较低,但是单位质量摄入氟化物量更高^[31]。美国环境保护局研究发现,按照单位体质量计算,婴幼儿所摄入的氟化物强度是成人的3倍~4倍^[36]。

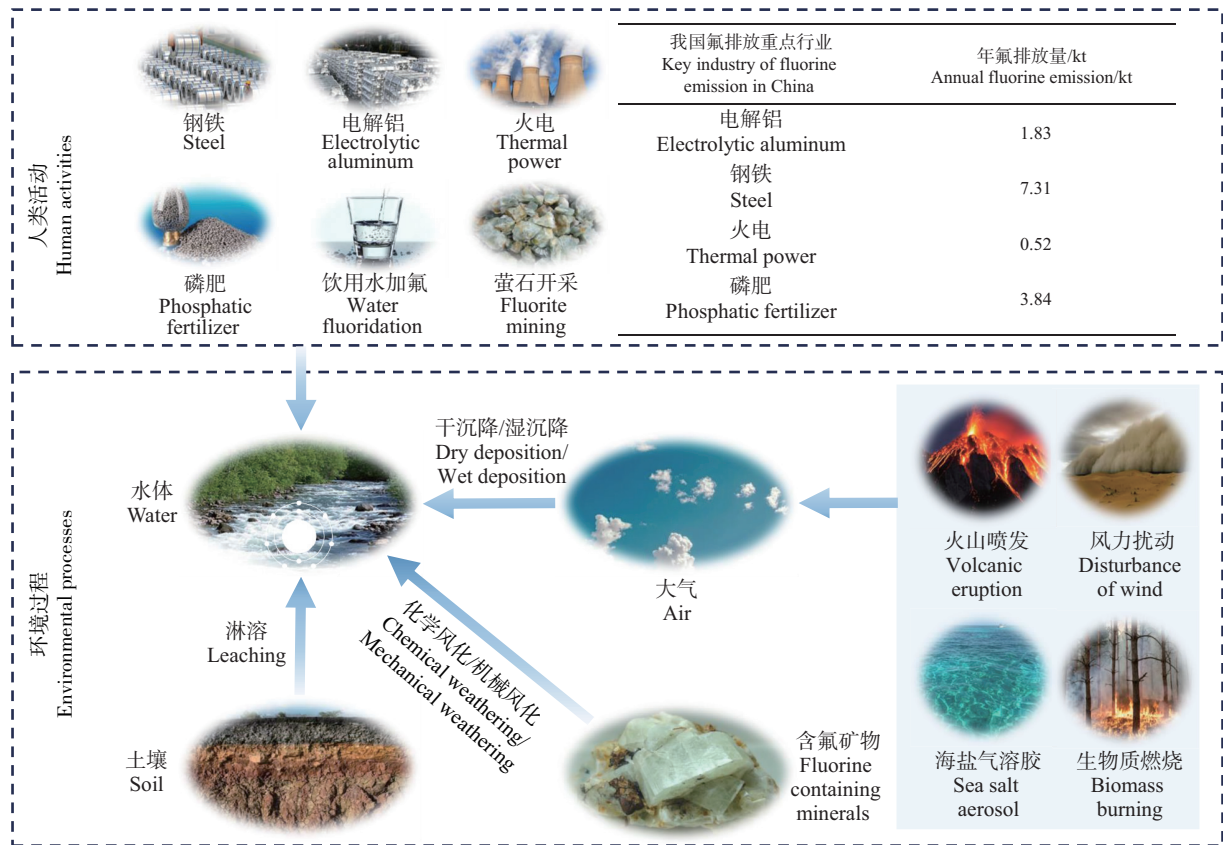


图1 我国水体中氟化物的主要来源

Fig. 1 The main sources of fluoride in water of China

表 1 我国地表水和地下水氟化物分布
Table 1 Distribution of fluoride in surface water and groundwater in China

| 介质 Medium | 地区 Area | 氟化物浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration of fluoride/(mg·L ⁻¹) | | 文献 References | |
|--|--|--|-----------------------------|------------------|--------------|
| | | 平均浓度 Mean concentration | 浓度范围 Concentration range | | |
| 地表水 Surface water | 西北诸河 Rivers in the northwest China | 0.43 | 0.06 ~ 4.45 | [4] | |
| | 黄河流域 Yellow River Basin | 0.50 | 0.09 ~ 3.15 | | |
| | 松花江流域 Songhua River Basin | 0.33 | 0.07 ~ 2.73 | | |
| | 长江流域 Yangtze River Basin | 0.24 | 0.02 ~ 2.39 | | |
| | 海河流域 Haihe River Basin | 0.54 | 0.16 ~ 1.93 | | |
| | 辽河流域 Liaohe River Basin | 0.41 | 0.02 ~ 1.74 | | |
| | 西南诸河 Rivers in the southwest China | 0.19 | 0.003 ~ 1.45 | | |
| | 淮河流域 Huaihe River Basin | 0.61 | 0.12 ~ 1.44 | | |
| | 珠江流域 Pearl River Basin | 0.21 | 0.04 ~ 1.31 | | |
| | 浙闽片河流 Rivers in Zhejiang and Fujian | 0.24 | 0.06 ~ 0.61 | | |
| | 大同盆地 Datong Basin | 2.06 | 0.10 ~ 22.00 | | [27-28] |
| | 地下水 Underground water | 河西走廊 Hexi Corridor | - | | 0.10 ~ 18.80 |
| 运城盆地 Yuncheng Basin | | - | 0.10 ~ 14.10 | | |
| 松嫩平原 Songnen Plain | | - | 0.16 ~ 14.00 | | |
| 呼和浩特盆地 Hohhot Basin | | - | 0.05 ~ 12.70 | | |
| 关中盆地 Guanzhong Basin | | 1.38 | 0.03 ~ 9.52 | | |
| 华北平原 North China Plain | | 0.98 | 0.10 ~ 8.50 | | |
| 淮河平原 Huaihe River Plain | | - | 0.05 ~ 8.47 | | |
| 准噶尔盆地 Junggar Basin | | 4.24 | 2.30 ~ 8.02 | | |
| 太原盆地 Taiyuan Basin | | 1.08 | 0.10 ~ 6.20 | [27-28] | |
| 河套平原 Hetao Plain | | - | 0.30 ~ 6.00 | [28] | |
| 贵德盆地 Guide Basin | | 2.80 | 0.40 ~ 5.70 | [27] | |
| 塔里木盆地 Tarim Basin | | - | 0.20 ~ 5.50 | | |
| 河套盆地 Hetao Basin | | 1.17 | 0.10 ~ 5.15 | | |
| 张掖盆地 Zhangye Basin | | - | 0.20 ~ 3.10 | [28] | |
| 柴达木盆地 Qaidam Basin | | - | 0.20 ~ 2.88 | [27] | |
| 新疆维吾尔自治区 Xinjiang Uygur Autonomous Region | | 浅层地下水 3.23 Shallow groundwater 3.23 | 0.07 ~ 48.15 | [24,29-30] | |
| 广东省 Guangdong Province | | 浅层地下水 2.49 Shallow groundwater 2.49 | 0.16 ~ 25.10 | | |
| 西藏自治区 Xizang Autonomous Region | | 浅层地下水 3.69 Shallow groundwater 3.69 | 0.34 ~ 19.60 | | |
| 辽宁省 Liaoning Province | 浅层地下水 2.41 Shallow groundwater 2.41 | 检测到的最高值 16.00 The highest value detected 16.00 | [24,29] | | |
| 内蒙古自治区 Inner Mongolia Autonomous Region | 浅层地下水 3.06 Shallow groundwater 3.06 | 0.05 ~ 15.50 | [24,29-30] | | |
| 山西省 Shanxi Province | 浅层地下水 2.42 Shallow groundwater 2.42 | 0.10 ~ 14.10 | | | |
| 四川省 Sichuan Province | - | 0.03 ~ 13.60 | | [24,30] | |

续表1

| 介质 Medium | 地区 Area | 氟化物浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration of fluoride/(mg·L ⁻¹) | | 文献 References |
|-----------------------------|---|--|---|------------------|
| | | 平均浓度 Mean concentration | 浓度范围 Concentration range | |
| | | | | |
| 地下水 Underground water | 福建省 Fujian Province | 浅层地下水 3.08 Shallow groundwater 3.08 | 检测到的最高值 13.50 The highest value detected 13.50 | [24,29] |
| | 陕西省 Shaanxi Province | 浅层地下水 3.11 Shallow groundwater 3.11 | 0.05 ~ 11.80 | [24,29-30] |
| | 山东省 Shandong Province | 浅层地下水 2.18 Shallow groundwater 2.18 | 检测到的最高值 11.00 The highest value detected 11.00 | [24,29] |
| | 甘肃省 Gansu Province | 浅层地下水 1.71 Shallow groundwater 1.71 | 0.16 ~ 10.00 | [24,29-30] |
| | 吉林省 Jilin Province | 浅层地下水 3.17 Shallow groundwater 3.17 | 0.10 ~ 10.00 | |
| | 黑龙江省 Heilongjiang Province | - | 0.01 ~ 10.00 | [24,30] |
| | 湖南省 Hunan Province | - | 检测到的最高值 8.40 The highest value detected 8.40 | [24] |
| | 江西省 Jiangxi Province | 浅层地下水 0.02 Shallow groundwater 0.02 | 检测到的最高值 8.20 The highest value detected 8.20 | [24,29] |
| | 北京市 Beijing | 浅层地下水 2.10 Shallow groundwater 2.10 | 检测到的最高值 8.00 The highest value detected 8.00 | |
| | 江苏省 Jiangsu Province | 浅层地下水 3.09 Shallow groundwater 3.09 | 0.42 ~ 7.11 | [24,29-30] |
| | 河北省 Hebei Province | 浅层地下水 3.18 Shallow groundwater 3.18 | 0.13 ~ 7.00 | |
| | 宁夏回族自治区 Ningxia Hui Autonomous Region | 浅层地下水 3.07 Shallow groundwater 3.07 | 0.06 ~ 7.00 | |
| | 云南省 Yunnan Province | 浅层地下水 1.09 Shallow groundwater 1.09 | 检测到的最高值 6.90 The highest value detected 6.90 | [24,29] |
| | 广西壮族自治区 Guangxi Zhuang Autonomous Region | 浅层地下水 3.74 Shallow groundwater 3.74 | 检测到的最高值 5.70 The highest value detected 5.70 | |
| | 安徽省 Anhui Province | 浅层地下水 3.24 Shallow groundwater 3.24 | 0.04 ~ 4.63 | [24,29-30] |
| | 青海省 Qinghai Province | - | 0.32 ~ 4.57 | [24,29] |
| | 重庆市 Chongqing | 浅层地下水 0.59 Shallow groundwater 0.59 | 0.04 ~ 4.46 | [24,29-30] |
| | 天津市 Tianjin | 浅层地下水 3.23 Shallow groundwater 3.23 | 检测到的最高值 4.00 The highest value detected 4.00 | |
| | 河南省 Henan Province | 浅层地下水 2.07 Shallow groundwater 2.07 | 检测到的最高值 4.00 The highest value detected 4.00 | |
| | 湖北省 Hubei Province | - | 0.05 ~ 3.70 | |
| 浙江省 Zhejiang Province | 浅层地下水 1.55 Shallow groundwater 1.55 | 检测到的最高值 3.00 The highest value detected 3.00 | [24,29] | |
| 贵州省 Guizhou Province | - | 0.01 ~ 0.20 | [30] | |

注:-为未收集到相关数据。

Note:- indicates that no relevant data has been collected.

地方性氟中毒(地氟病)是由于长期生活在高氟环境中摄入过量氟而导致的疾病^[37],在许多国家和地区中均有分布^[38]。其中,我国是地氟病区分布最为广泛的国家之一^[39]。我国地氟病主要分为饮水型、饮茶型和燃煤型,其中饮水型地氟病分布最广^[33]。我国有29个省份存在不同程度的饮水型地氟病问题,主要分布在我国东北、华北和西部地区^[40]。截至2020年,全国28个省共监测1041个饮水型地氟病区县,其中91.55%已完全达到控制^[41]。燃煤型氟中毒是我国特有的一种地氟病,主要分布在我国西南地区,其他地区也有少量分布^[40],主要是当地居民采用含氟量高的煤烘烤食物、取暖导致^[33]。截至2020年,全国调查的171个燃煤型病区县地氟病均已得到有效控制或消除^[42]。饮茶型氟中毒主要是由于长期饮用含氟量高的砖茶所致,主要分布在西藏、四川等有长期饮用砖茶习惯的少数民族聚居地区^[40]。有研究表明,在我国部分饮茶型地氟病区,8~15岁儿童每日通过饮茶摄入的氟含量高达3.89 mg,16岁以上的成人为7.80 mg·d⁻¹^[33]。2020年全国饮茶型地氟病监测点砖茶含氟量合格率为15.64%,青海、四川、内蒙古的少数监测村儿童氟斑牙检出率仍超过30%^[43]。

2.1.2 氟化物剂量-效应研究进展

目前已有较多针对氟化物对动物的毒性研究^[44]。氟可以参与钙、磷的代谢,并加速动物骨骼和牙齿中的氟磷灰石形成,增强骨骼和牙齿的强度^[45]。摄入过量氟化物会影响动物骨骼发育,增加骨脆性^[46-47]。此外,还有研究认为氟化物会影响动物生殖系统^[36,48]、免疫系统^[49]、神经系统^[50]、抗氧化系统^[51]等。但是,多数研究表明,氟暴露不会造成肿瘤发病率显著增加^[49]。

对于人体的流行病学研究发现,氟化物浓度在0.50~1.50 mg·L⁻¹时,对人体有诸多益处^[17,44,52]。氟化物在消化道中的吸收良好,可达70%~90%^[36,53]。人体内氟含量过低或过高,都会对人体产生负面影响。低氟可导致龋齿和骨质疏松,高氟则会引起氟斑牙和氟骨病^[54]。此外,有研究认为氟化物暴露会降低儿童智商^[55-57],导致癌症、遗传疾病、肝脏、肾脏疾病、内分泌紊乱等^[1,32,36,58-61],但是这些结论还有待进一步证实。

氟斑牙是由于在牙齿发育阶段长期摄入过量氟化物导致牙齿的病理性改变。牙齿的特征性改变主要发生在牙釉质,包括釉面呈白垩色、黄棕色或缺损

等。氟斑牙发病率以及发病程度已被证明与饮用水中的氟化物浓度相关^[6]。饮用水中氟化物浓度为0.50~2 mg·L⁻¹时,对牙齿具有保护作用^[31,62]。美国国家研究委员会的研究证明了这一点,在水体氟化物低于2 mg·L⁻¹的地区,严重的氟中毒发病率几乎为0;在氟浓度高于2 mg·L⁻¹的地区,氟中毒发病率迅速上升;在水氟浓度接近4 mg·L⁻¹的部分地区,严重的牙釉质中毒发病率接近10%^[6]。欧洲食品安全局认为,水氟浓度为1 mg·L⁻¹时,预防龋齿效果最佳^[53]。但是,也有研究发现,在饮用水浓度在0.90~1.20 mg·L⁻¹之间时,也会导致轻度氟斑牙(发病率在12%~33%)^[63]。我国在1988年开展了全国生活饮用水水质与水性疾病调查,结果显示,在饮用水氟浓度超过1 mg·L⁻¹时,氟斑牙检出率为46%^[64],但是该调查中通过其他途径暴露的氟化物摄入量并不清楚。如果通过其他途径摄入氟化物较多,饮用水氟化物含量低于1.50 mg·L⁻¹也会造成氟中毒^[31]。一般来说,温带地区饮用水氟化物含量介于1.50~2 mg·L⁻¹不会造成氟中毒。但是温度较高的地区,由于饮水量较大,氟斑牙也有可能发生在饮用水氟化物浓度较低的情况^[31]。

氟骨病是由于长期接触氟化物引起的氟慢性中毒,按照症状可分为3个程度:只有临床症状但无关节活动障碍(I度);有骨关节疼痛、功能障碍等典型临床表现(II度);丧失劳动能力的氟骨病患者(III度)^[65]。世界卫生组织认为,饮用水氟化物含量为3~6 mg·L⁻¹,会使骨骼发育受到影响,高于10 mg·L⁻¹则会导致氟骨病^[63]。美国国家科学研究委员会研究发现,暴露于4 mg·L⁻¹饮用水氟化物浓度的人群骨折的概率高于1 mg·L⁻¹的人群^[66]。我国和印度的证据显示,摄入6 mg·d⁻¹以上氟化物,骨骼受到影响的概率将会逐渐增加,摄入14 mg·d⁻¹氟化物,氟骨病和骨折的发病率大幅提高^[32]。Li等^[58]认为骨折发生率与水中氟化物水平呈U形关系,饮用水氟化物含量为1~1.06 mg·L⁻¹的人群骨折发生率最低,且显著低于饮用水氟化物浓度高于4.32 mg·L⁻¹和低于0.34 mg·L⁻¹的人群。也有研究认为,饮用水中氟化物含量超过1.40 mg·L⁻¹就会导致氟骨病发病率增加,在我国一些地区,通过食物摄入的氟化物的量可能远高于饮用水,因此导致氟骨病发病率增加^[31]。由于通过其他途径暴露的氟化物含量未有效考察,因此国际上普遍认为引起氟骨病的饮用水浓度是不确定的^[31]。

尽管普遍认为饮用水氟化物浓度低于 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不会对人体健康产生影响,但现有证据表明氟斑牙和氟骨病发病率与饮用水氟浓度的关系并不清晰。由于氟化物摄入途径多样且相对源贡献存在较大地区差异性,因此饮用水氟化物人体健康阈值尚不能有效定论。为推导氟化物保护人体健康水质基准,必须进一步明确总氟摄入量与人体健康之间的关系,深入研究饮水途径的相对贡献,以及不同摄入途径在不同地区的差异。这些方面的探讨应成为今后研究的重点。

2.2 氟化物水生生物毒性效应研究进展

水体中的过量氟化物不仅影响人体健康,还会在水生生物体内富集,对生态系统造成潜在威胁^[13]。氟化物对藻类的影响研究结果并不一致,氟化物会对有些藻类的生长产生抑制,也会促进一些藻类生长^[66]。目前已知会对藻类产生影响的浓度是 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在这个浓度下蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)的生长被抑制了 37%^[67]。氟化物会影响核苷酸和核酸代谢,从而控制藻类细胞的分裂过程^[68],还会对藻类光合作用产生影响^[69]。水生植物会吸收氟化物,并在细胞和细胞壁中积累,导致水生植物褪绿、叶片扭曲和畸形等^[68,70]。水生动物氟的积累是由氟化物的暴露途径、生物可利用性和摄取/排泄动力学决定的^[70]。氟化物对水生动物的骨骼系统^[71]、消化系统^[72]、神经系统^[73]均有不同程度的毒性,还会引起水生动物肝脏损伤^[74]、发育畸形、烂鳃、死亡^[75-76]。氟化物是一种持久性生物积累物,它不仅会造成鱼类失去平衡、呼吸减弱、焦躁不安等急性中毒症状^[77],而且会导致鱼类亚急性及慢性中毒,并且抑制酶的活性,影响机体代谢功能、阻滞蛋白质的合成,孵化期推迟,生长发育迟缓、鱼骨头氟积累和畸形等^[68]。

氟化物对水生生物的毒性效应还受到水的物理化学性质影响。有研究表明,水的温度、硬度和氯离子含量是影响氟潜在毒性的因子^[68]。氟对水生无脊椎动物和鱼类的毒性随水温的增加而增加,但是会随着水的硬度和氯离子含量的增加而减少^[78-79]。水温会影响水生生物的代谢速率,从而提高氟化物的摄入及危害,水体中的钙、镁离子会与氟形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 CaF_2 和 MgF_2 等难溶化合物,进而影响氟化物的溶解度^[78]。河口和海洋无脊椎动物比淡水无脊椎动物具有更高的氟化物耐受性,这可能跟河口和海水中钙、镁含量较高有关^[80-81]。氯离子对于氟化物毒性的影响则有可能是由于细胞膜外侧

对于氟离子和氯离子的竞争吸附,适当增加氯离子浓度还可能促进水生生物对氟化物的代谢^[82]。

目前,水的温度、硬度以及氯离子含量对氟化物水生生物毒性的影响已受到广泛关注。加强水体硬度、温度和氯离子含量对氟的毒性的研究,对于进一步建立温度、硬度以及氯离子含量修正的氟化物地表水水生生物水质基准值至关重要。

3 国外氟化物水质基准标准研究进展 (Research progress of fluoride water quality criteria/standards abroad)

3.1 国外饮用水氟化物基准/标准限值现状

表 2 汇总了国际上若干国家和地区的现行饮用水氟化物基准/标准限值。美国环境保护局在 1986 年分别提出了饮用水中氟化物的最大污染物浓度目标(MCLG)推荐值($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和二级污染物浓度水平(SMCL)推荐值($2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),用以预防氟骨病和氟斑牙^[36,83],并将 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 设为氟化物饮用水监管标准的最大污染物水平(MCL)^[84]。美国国家科学研究委员会分别在 1993 年和 2006 年重新审查了氟化物的 MCL,考虑到更多的健康效应评估终点和其他途径的总暴露量,论证认为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准值应该降低,但并没有给出新的推荐值^[36]。美国环境保护局在 2018 年发布的饮用水标准和健康建议表中仍然以 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为推荐值,以 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为二级指标^[85]。此外,美国医学研究所将 8 岁以下的儿童氟化物的耐受上限摄入量(UL)确定为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,对于 8 岁以上儿童和成人为 $10 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[62]。美国环境保护局提出, $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 的参考剂量(RfD)可以防止严重氟斑牙,也可以防止成年人骨折和骨骼受到影响^[84]。尽管美国环境保护局在 2000 年颁布了《保护人体健康水质基准推导方法》^[86],但是美国环境保护局制定的氟化物水质推荐值并没有采用这个方法进行推导,而是根据 Mosler 和 Gudjonsson^[87]提出的氟化物最低可见有害影响水平 $20 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$,假设成人每天摄入 2 L 水,采用安全系数为 2.5,最终得出 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MCLG^[36]。

世界卫生组织在 1984 年指出,饮用水中的氟化物浓度超过 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,会导致氟斑牙,超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,会导致骨骼受损,因此,世界卫生组织建议将饮用水氟化物标准定为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[88-90],此后世界卫生组织于 1996 年和 2004 年对此标准进行重新评估,得出结论是没有证据表明应当对其进行修订^[31]。此外,世界卫生组织还强调, $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 只

是一个指导值,各国应该根据当地情况条件(如饮食、饮水量等)制定适合的标准,若其他途径氟摄入量大于 $6 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$,则应考虑低于 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的饮用水氟化物标准^[63]。目前,国际上较多国家均采用 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为饮用水氟化物限值。

欧盟在1998年颁布的理事会指令98/83/EC规定饮用水氟化物含量应低于 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[91],并在2020年颁布的指令2020/2184中重申了这一要求^[92],但是并没有详细给出制定氟化物饮用水标准的依据。欧洲食品安全局研究认为,在氟化物摄入量为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 的儿童,中度氟牙釉质中毒发生率低于5%,考虑到氟对预防龋齿有一定的有益作用,一般认为轻度氟中毒是可以接受的,因此通过体质量计算,1~3岁UL为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$;4~8岁UL为 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[93]。对于8岁以上的儿童和成人,由于氟化物摄入量为 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 时会增加骨折的风险,采用不确定系数5,得出9~14岁UL为 $5 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$;≥15岁UL为 $7 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[93]。

澳大利亚处于热带地区,因此澳大利亚国家健康与医疗研究委员认为保护龋齿所需的饮用水最低含量为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而在温带气候下,则需要大约 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但在 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度之间可能会引起氟斑牙。长期饮用氟化物浓度高于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水则增加氟骨病的风险。肾功能受损的人摄入氟化物的安全范围较低。澳大利亚将氟化物饮用水指导值设定为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,目的是降低儿童氟斑牙的风险,但该指导值不应被视为饮用水加氟的推荐值^[94]。

综上,国外饮用水氟化物水质基准/标准限值整体在 $0.70 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,除美国制定的饮用水氟化物水质标准值较高($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)外,国际上大多数国家/地区均参考世界卫生组织提出的 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 推荐值结合各国情况制定本国的饮用水氟化物标准。例如泰国提出的饮用水氟化物标准为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (最大可接受浓度)和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (最高允许浓度),这是由于泰国处于热带地区,人均饮水量大,因此饮用水氟化物标准较低。世界卫生组织提出的 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 已经过多次论证,并没有证据证明该值需要修订,但也没有系统规范的研究证实该值的科学性。美国国家科学研究委员会已经意识到美国环境保护局在1986年所制定的氟化物MCL($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)可能存在过高问题,但是尚未对该标准进行修订。此外,美国和加拿大各州(省)均会依据国家提出的推荐

值,制定适合当地实际状况的地方标准,这一措施对于我国具有重要的借鉴意义。

表2 国外饮用水氟化物水质基准/标准限值
Table 2 Fluoride water quality criteria/standard limits for drinking water abroad

| 地区/组织 Area/Organization | 基准/标准限值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Criteria/standard limits/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 文献 References |
|---|---|------------------|
| 世界卫生组织 World Health Organization | 1.50 | [31,63] |
| 澳大利亚 Australia | 1.50 | [94] |
| 加拿大 Canada | 1.50 | [95] |
| 加拿大安大略省 Ontario, Canada | 2.40 | [96] |
| 加拿大不列颠哥伦比亚省 British Columbia, Canada | 1(30 d 平均值) 1 (30 day average) 1.50(最大值) 1.50 (Recommended total fluoride level) | [34] |
| 加拿大曼尼托巴省 Manitoba, Canada | 1.50 | [97] |
| 欧盟 European Union | 1.50 | [91-92] |
| 印度 India | 1(可接受限值) 1 (Acceptable limit) 1.50(可允许最大限值) 1.50 (Permissible limit) | [98] |
| 日本 Japan | 0.80 | [99] |
| 韩国 ROK | 1.50 | [100] |
| 新西兰 New Zealand | 1.50 | [101] |
| 俄罗斯 Russia | 0.70 ~ 1.50 | [102] |
| 泰国 Thailand | 0.70(最大可接受浓度) 0.70 (Maximum acceptable concentration) 1(最高允许浓度) 1 (Maximum allowable concentration) | [103] |
| 英国 The United Kingdom | 1.50 | [104-105] |
| 美国 USA | 4(最大污染物浓度目标) 4 (Maximum contaminant level goal) 2(二级污染物浓度水平) 2 (Secondary maximum contaminant level) | [36,85] |
| 美国阿拉斯加州 Alaska, USA | 4 | [106] |
| 美国新泽西州 New Jersey, USA | 4(首要指标) 4 (Primary) 2(二级指标) 2(Secondary) | [107] |

3.2 国外氟化物水生生物水质基准研究进展

国际上常用的水生生物水质基准推导方法主要分为2类:评价因子法(assessment factor method, AFM)和统计外推法,统计外推法又分为毒性百分数排序法(species sensitivity ranking, SSR)和物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD),以及生态毒理模型法^[12,108-110]。其中,SSD法是我国《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022)推荐方法^[108]。该方法主要是利用合适的模型对物种敏感度的分布进行拟合,计算出能保护95%生物的污染物浓度,经评估因子外推后获得基准值。目前,世界上很多国家均已设定了饮用水的氟含量建议值,但是基于保护水生生物的标准并不多(表3)^[78]。

加拿大环境部长理事会在2012年发布了保护水生生物的氟化物水质基准,其中淡水水生生物氟化物水质基准为 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[68]。该值是依据最敏感物种 *Hydropsyche bronta* 的144 h半数致死浓度 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除以安全系数100得到的。由于数据缺乏,加拿大环境部长理事会并没有推导海洋水生生物氟化物水质基准。加拿大不列颠哥伦比亚省参考了 Pimentel 和 Bulkley^[111]对最敏感物种虹鳟鱼(*Salmo gairdneri*)氟化物毒性研究的结果,采用虹鳟鱼的氟化物半致死浓度 $(-51.73+92.57\log_{10}(\text{水的硬度}))$ 除以安全系数100,最终得出当水的硬度小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ 时,氟化物淡水水生生物基准值为 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,当大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ 时,为 $0.01[-51.73+92.57\log_{10}(\text{水的硬度})] \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[34],此外,加拿大不列颠哥伦比亚省还根据未受污染的海水氟化物浓度($1.20 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),将海水水生生物水质基准设定

为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[34]。

欧盟在制定氟化物水生生物水质基准时,主要参考了 Camargo^[78]和 Metcalfe-Smith 等^[112]的综述性文章中汇总的毒理数据,其中选取了最敏感物种 *Grandidierella* sp.的最大无影响浓度(NOEC)值 $2.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除以安全系数10,得到了基于保护水生生物的水质基准 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[38]。

McPherson 等^[113]采用 SSD 法对氟化物的慢性淡水水生生物水质基准进行了推导,共涉及5种鱼类,7种无脊椎动物和4种藻类/水生植物,得出的基准值为 $1.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Parker 等^[114]提出了将基于多元线性回归分析的经验生物利用度模型应用于氟化物水生生物急性和慢性基准值推导,选用水的硬度、碱度和氯离子为毒性修正因子,最终得出的氟化物水生生物急性基准值为 $18 \sim 56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (因水的化学性质而异),慢性基准值为 $3.40 \sim 10.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (因水的化学性质而异),并认为目前国际上提出的水生生物基准值可能过于保守,更多的毒性效应研究有待进一步开展。

现阶段国际上针对氟化物保护淡水水生生物水质基准的研究并不多,不同的基准推导方法得到的推荐值存在较大的差异,保护海水水生生物的基准值尚未见有推导。现有的淡水水生生物水质基准也并未将水的温度、硬度和氯离子含量等影响因子考虑在内,这有可能导致推导出的氟化物保护淡水水生生物水质基准过于保守。加强水生生物氟化物毒性研究,明确水的温度、硬度和氯离子含量的影响是水生生物水质基准推导/标准制定的重要研究方向。

表3 国外水生生物氟化物水质基准值

Table 3 Water quality criteria values of fluoride for protection of aquatic organisms abroad

| 地区/组织 Area/Organization | 基准值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Criteria limits/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 文献 References |
|---|--|------------------|
| 加拿大 Canada | 0.12(淡水水生生物) 0.12 (Freshwater aquatic life) | [68,115] |
| 加拿大不列颠哥伦比亚省 British Columbia, Canada | 0.40(淡水水生生物,当水的硬度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ 时) 0.40 (Freshwater aquatic life, when the hardness of water is $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$) 0.01 $[-51.73+92.57\log_{10}(\text{硬度})]$ (淡水水生生物) 0.01 $[-51.73+92.57\log_{10}(\text{Hardness})]$ (Freshwater aquatic life) | [34] |
| 欧盟 European Union | 1.50(海水水生生物) 1.50 (Marine aquatic life) 0.29(淡水水生生物) 0.29 (Freshwater aquatic life) | [40] |

4 我国氟化物水质基准标准研究进展 (Progress of fluoride water quality criteria/standards in China)

我国现行涉水标准主要有《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[116]、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[117]、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[118]、《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005)^[119]、《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005)^[120]等(表4)。我国生活饮用水水质常规指标及限值规定的氟化物限值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 略低于世界卫生组织、欧盟、澳大利亚、英国、加拿大、新西兰等制定的饮用水水质标准($1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。我国地表水环境质量标准中规定的5类水质标准分别为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (I、II、III类)和 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (IV、V类), 制定依据为:考虑到我国不同地区的天然水中氟的背景值, I类水域标准值定为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 考虑到对人体健康的影响, II、III类采用龋齿和氟斑牙发病率都较低的浓度, 定为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; IV、V类水域根据资料、参考国内外标准, 采用防止氟中毒安全范围的上限值定为

$1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[121]。我国目前尚未单独制定以保护水生生物为目的的地表水水质标准。

目前并没有针对我国氟化物人体健康水质基准值推导的系统性研究。国内研究表明, 适宜的饮水氟浓度在不同地域存在着差异^[122]。保护人体健康最低饮用水氟含量为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[122], 控制龋齿率为35%、30%时的适宜饮水氟含量范围分别为 $0.70 \sim 1.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.90 \sim 1.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[123]。因此, 国内学者对于我国饮用水氟化物最适浓度的建议值多介于 $0.50 \sim 1.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[123-125]。值得注意的是, 低氟与龋齿的发病负相关, 但高浓度氟暴露则会引发多种毒性效应, 龋均指数与水氟浓度在各年龄段都存在双阈值关系^[125]。人体对氟元素有U型剂量效应作用, 浓度过高或过低都会对人体健康产生风险, 有研究表明当水体中氟化物浓度为 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对应最低的人均伤残调整寿命年 (1.60×10^{-6}) DALYs per person-year^[126]。

目前国内氟化物水生生物水质基准的研究不多,

表4 我国现行标准中氟化物的限值

Table 4 The limits of fluoride in the current standard in China

| 标准 Standard | 类别 Category | 限值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Limit/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|---|--|---|
| GB 3838—2002 地表水环境质量标准 GB 3838—2002 Environmental Quality Standards for Surface Water | 地表水环境质量标准基本 项目标准限值(以 F^- 计) | I类 Class I ≤ 1 |
| | Standard limits of basic items of surface water environmental quality standards (in F^-) | II类 Class II ≤ 1 |
| | | III类 Class III ≤ 1 |
| | | IV类 Class IV ≤ 1.50 |
| | | V类 Class V ≤ 1.50 |
| GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准 GB 5749—2022 Standards for Drinking Water Quality | 生活饮用水水质常规指标及限值/毒理指标 Drinking water quality routine index and limit value/toxicological index | ≤ 1 |
| | 小型集中式供水和分散式供水部分水质指标及限值 Partial water quality indexes and limits of small centralized water supply and decentralized water supply | ≤ 1.20 |
| GB/T 14848—2017 地下水质量标准 GB/T 14848—2017 Standard for Groundwater Quality | 地下水质量常规指标及限值/毒理学指标 Groundwater quality routine index and limit value/toxicological index | I类 Class I ≤ 1 |
| | | II类 Class II ≤ 1 |
| | | III类 Class III ≤ 1 |
| | | IV类 Class IV ≤ 2 |
| | | V类 Class V > 2 |
| CJ 94—2005 饮用净水水质标准 CJ 94—2005 Water Quality Standards for Fine Drinking Water | 饮用净水水质标准/毒理学指标 Drinking water quality standard/toxicological indicators | ≤ 1 |
| CJ/T 206—2005 城市供水水质标准 CJ/T 206—2005 Water Quality Standards for Urban Water Supply | 城市供水水质常规检验项目及限值/毒理学指标 Urban water quality routine inspection items and limits/toxicological indicators | ≤ 1 |

郑丽萍等^[13]搜集整理了我国19个属的淡水生物的氟化物急性毒性数据,数据来源主要是2015年5月以前的ECOTOX毒性数据库和国内研究发表的数据,并采用SSR和SSD法进行推算,发现采用SSR法推导出的基准值比SSD法更为保守,基于SSR和SSD法得到的急性基准值和慢性基准值分别为 $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

目前我国已制定涉及地表水、地下水、饮用水等的氟化物标准,但标准制定过程中多考虑对人体健康的影响,对于保护水生生物的考虑不足。目前,我国生活饮用水水质标准规定的氟化物限值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于世界卫生组织建议的饮用水氟化物标准 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,考虑到我国严重的地氟病状况,一个相对保守的饮用水氟化物标准($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)能够有效降低氟化物人体健康风险,但仍需进一步结合我国氟化物分布差异、人体氟化物总暴露量及相对源贡献等研究进展进行更规范系统的推导来证实这一标准的科学性。此外,我国地表水环境质量标准Ⅱ、Ⅲ类标准规定的氟化物限值也为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该值的制定主要考虑了对人体健康的影响,但是由于氟化物水生生物水质基准研究的缺乏,因此该标准是否能有效保护生态系统尚不能有效定论。于人体对氟元素有U型剂量效应,在关注最高限值的同时,对于最低限值的研究也不容忽视。

5 结论与展望(Conclusion and prospect)

本文综述了国内外氟化物水质基准/标准研究进展,从人体健康角度来看,氟化物的人体健康效应具有双阈值性,过高或过低的氟摄入对人体健康都会产生负面影响。氟化物存在多种人体摄入源,且不同摄入源占比在不同地区差异较大。目前,国内外都未按照相关指南对氟化物人体健康水质基准值进行推导。同时,针对氟化物水生生物水质基准的系统研究较少,且基准推荐值存在较大的差异。基于上述研究,对我国氟化物水质基准研究和标准修订提出如下展望。

(1)我国生活饮用水水质标准中的氟化物限值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于世界卫生组织建议的饮用水氟化物标准 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和美国环境保护局提出的氟化物SMCL推荐值 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,由于我国氟化物暴露途径多样,暴露量差异大,该标准的制定能够有效降低氟化物人体健康风险。但是,我国是全球知名的高氟地区,燃煤、饮茶以及食物等不同暴露途径的摄入量以及水体氟化物浓度均存在显著的地域差异,不

同地区应该进一步开展研究,充分考虑氟化物的其他摄入途径带来的影响,并通过制订地方标准来适当调整氟化物水质标准,防止过高或过低的氟摄入对人体的危害。

(2)考虑到氟化物对人体健康的双阈值性,最适饮用水氟化物浓度应当是一个范围而非最高限值。同时,由于氟化物适宜浓度区间较窄,进而导致其标准的制定具有难度。应加强针对氟化物对于人体健康的双阈值研究,避免饮用水氟化物含量过低或过高对人体健康产生的不良影响。

(3)我国目前尚未针对保护水生生物制定氟化物地表水水质标准,现有的地表水水质标准可能会造成对水生生物的保护不足。国际上现有的水生生物基准推荐值差异较大。此外,有研究表明氟的毒性与水的硬度和氯离子浓度呈负相关,与温度呈正相关。然而,目前还没有足够的数据来建立可靠的定量关系。未来应考虑加强相关研究,建立硬度、温度以及氯离子浓度等水质参数修正的氟化物地表水水生生物水质基准值。

通信作者简介:周凌峰(1992—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为环境地球化学与生态毒理。

参考文献(References):

- [1] Solanki Y S, Agarwal M, Gupta A B, et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 807(Pt 1): 150601
- [2] Hem J D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water [R]. Reston: U.S. Geological Survey, 2013
- [3] 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 等. 岱海沉积物氟化物赋存特征及其释放风险[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(4): 1748-1756
Zhang B, Guo Y Y, Chen J Y, et al. Occurrence characteristics and release potential of fluoride in sediment of DaiHai Lake [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(4): 1748-1756 (in Chinese)
- [4] 嵇晓燕, 李波, 杨凯, 等. 中国地表水氟化物时空分布特征初步研究[J]. *地球与环境*, 2022, 50(6): 787-796
Ji X Y, Li B, Yang K, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of fluoride in surface water of China [J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(6): 787-796 (in Chinese)
- [5] 樊芮君, 甘淳丹, 杨金燕. 地氟病区农田土壤中全氟化

- 化合物的组成及污染特征研究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(9): 1177-1182
- Fan R J, Gan C D, Yang J Y. Study on the composition and pollution characteristics of perfluorinated compounds in the farmland soil in an endemic fluorosis area [J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(9): 1177-1182 (in Chinese)
- [6] 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 2020, 48(1): 87-95
- He L L, He S Y, Chen Z Y, et al. Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect [J]. Earth and Environment, 2020, 48(1): 87-95 (in Chinese)
- [7] 李卉, 韩占涛, 刘心哺, 等. 污染土壤中氟的人体胃肠吸收可给性影响因素及健康风险[J]. 中国环境科学, 2021, 41(2): 951-958
- Li H, Han Z T, Liu X B, et al. Influence factors controlling fluorine bioaccessibility in contaminated soils and corresponding health risks [J]. China Environmental Science, 2021, 41(2): 951-958 (in Chinese)
- [8] 孙言凤, 刘俊玲, 王怀记, 等. 2015—2018年武汉市农村饮用水硝酸盐和氟化物浓度水平及健康风险评估[J]. 现代预防医学, 2020, 47(10): 1888-1891
- Sun Y F, Liu J L, Wang H J, et al. Concentrations and human health risk assessment of nitrate and fluoride in rural drinking water of Wuhan from 2015 to 2018 [J]. Modern Preventive Medicine, 2020, 47(10): 1888-1891 (in Chinese)
- [9] Ali S, Thakur S K, Sarkar A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride [J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 291-315
- [10] Percy K, Elphick J, Burnett-Seidel C. Toxicity of fluoride to aquatic species and evaluation of toxicity modifying factors [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2015, 34(7): 1642-1648
- [11] 夏鹏, 巢铸, 司静宜, 等. 中国铊的淡水水生生物水质基准研究初探[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(10): 19-26
- Xia P, Chao Z, Si J Y, et al. Preliminary study on water quality criteria for freshwater aquatic organisms of thallium in China [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(10): 19-26 (in Chinese)
- [12] 吴丰昌, 罗吉, 黄梅. 水质基准理论与方法学导论[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2020: 1-4
- [13] 郑雨萍, 龙涛, 邓绍坡, 等. 我国氟化物的淡水水生生物基准研究[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(6): 923-927
- Zheng L P, Long T, Deng S P, et al. Biological criteria of fluoride for freshwater hydrobiont in China [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015, 31(6): 923-927 (in Chinese)
- [14] 苏海磊, 郭飞, 魏源, 等. 中国保护水生生物的甲基汞水质标准制订初探[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(3): 512-516
- Su H L, Guo F, Wei Y, et al. Study on methylmercury water quality standards for aquatic life protection in China [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(3): 512-516 (in Chinese)
- [15] 吴丰昌. 中国环境基准体系中长期路线图(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 3-6
- [16] Zhao X L, Wang H, Tang Z, et al. Amendment of water quality standards in China: Viewpoint on strategic considerations [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(4): 3078-3092
- [17] 李凤嫣, 蒋天宇, 余涛, 等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 793-807
- Li F Y, Jiang T Y, Yu T, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 793-807 (in Chinese)
- [18] 范基姣, 佟元清, 李金英, 等. 我国高氟水形成特点的主要影响因子及降氟方法[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(1): 14-16
- Fan J J, Tong Y Q, Li J Y, et al. Affecting factors of high-fluorine water in our country and scheme to avoid fluorosis [J]. Safety and Environmental Engineering, 2008, 15(1): 14-16 (in Chinese)
- [19] 国家环境保护局主持, 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 23
- [20] Bowen H J M. Environmental Chemistry of the Elements [M]. London: Academic Press, 1979: 155-185
- [21] 刘东生, 陈庆沐, 余志成, 等. 我国地方性氟病的地球化学问题[J]. 地球化学, 1980, 9(1): 13-22
- Liu D S, Chen Q M, Yu Z C, et al. Geochemical environment problems concerning the endemic fluorine disease in China [J]. Geochimica, 1980, 9(1): 13-22 (in Chinese)
- [22] Schlesinger W H, Klein E M, Vengosh A. Global biogeochemical cycle of fluorine [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2020, 34(12): e2020GB006722
- [23] 郭书海, 高鹏, 吴波, 等. 我国重点氟污染行业排放清单与土壤氟浓度估算[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 1-9
- Guo S H, Gao P, Wu B, et al. Fluorine emission list of China's key industries and soil fluorine concentration estimation [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(1): 1-9 (in Chinese)
- [24] He X D, Li P Y, Ji Y J, et al. Groundwater arsenic and

- fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: Occurrence, distribution and management [J]. *Exposure and Health*, 2020, 12(3): 355-368
- [25] Wang Y X, Zheng C M, Ma R. Review: Safe and sustainable groundwater supply in China [J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(5): 1301-1324
- [26] 李祥志, 曹文庚, 李英, 等. 含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J/OL]. *中国地质*, 2023, 50: 1-33 <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230711.2101.002.html>
- Li X Z, Cao W G, Li Y, et al. Harmfulness of fluorine-bearing groundwater and its current situation and progress of treatment technology [J/OL]. *Geology in China*, 2023, 50: 1-33 <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230711.2101.002.html> (in Chinese)
- [27] Jia Y F, Xi B D, Jiang Y H, et al. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 643: 967-993
- [28] Wen D G, Zhang F C, Zhang E Y, et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 1-21
- [29] Zhao P, Zhang S H, Xu K J, et al. Fluorine in shallow groundwater in China: A review of distribution, occurrence and environmental effects [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2023, 10: 1084890
- [30] Cao H L, Xie X J, Wang Y X, et al. Predicting geogenic groundwater fluoride contamination throughout China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022, 115: 140-148
- [31] World Health Organization. Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality [R]. Geneva: World Health Organization, 2004
- [32] World Health Organization. Inadequate or excess fluoride: A major health concern [R]. Geneva: World Health Organization, 2019
- [33] 陈媛, 熊传龙, 张琦, 等. 氟中毒暴露途径及健康效应研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(1): 84-87
- Chen Y, Xiong C L, Zhang Q, et al. Multi-route fluoride exposure and health effects: A review of recent studies [J]. *Journal of Environment and Health*, 2016, 33(1): 84-87 (in Chinese)
- [34] Ministry of Environment, Victoria, USA. Water quality. Ambient water quality criteria for fluoride [S]. Victoria: Ministry of Environment, 1990
- [35] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 砖茶含氟量: GB 19965—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [36] National Research Council of the National Academies, USA. Fluoride in drinking water: A scientific review of EPA's standards [R]. Washington D C: The National Academies Press, 2006
- [37] 姜爽, 陈庆先, 张海涛. 地方性氟中毒近10年发病机制研究概况[J]. *中国地方病防治*, 2021, 36(2): 130-131, 200
- Jiang S, Chen Q X, Zhang H T. A survey of pathogenesis of endemic fluorosis in recent 10 years [J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Diseases*, 2021, 36(2): 130-131, 200 (in Chinese)
- [38] Scientific Committee on Health and Environmental Risks. Critical review of any new evidence on the hazard profile, health effects, and human exposure to fluoride and the fluoridating agents of drinking water [R]. Brussels: Scientific Committee on Health and Environmental Risk, 2010
- [39] 范淑玲. “十三五”期间我国地方性氟中毒防制现状[J]. *环境与职业医学*, 2020, 37(12): 1219-1223
- Fan S L. Current prevention and control of endemic fluorosis during the Thirteenth Five-Year Plan in China [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2020, 37(12): 1219-1223 (in Chinese)
- [40] 陈志. 我国地方性氟中毒的分布状况[J]. *中国公共卫生*, 1997, 13(3): 133-134
- Chen Z. Distribution of endemic fluorosis in China [J]. *Chinese Journal of Public Health*, 1997, 13(3): 133-134 (in Chinese)
- [41] 中国疾病预防控制中心地方病控制中心. 2020年度全国饮水型地方性氟中毒监测报告[R]. 哈尔滨: 中国疾病预防控制中心地方病控制中心, 2020
- [42] 中国疾病预防控制中心地方病控制中心. 2020年度全国燃煤污染型地方性氟中毒监测报告[R]. 哈尔滨: 中国疾病预防控制中心地方病控制中心, 2020
- [43] 中国疾病预防控制中心地方病控制中心. 2020年度全国饮茶型地氟病监测报告[R]. 哈尔滨: 中国疾病预防控制中心地方病控制中心, 2020
- [44] Sharma D, Singh A, Verma K, et al. Fluoride: A review of pre-clinical and clinical studies [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 56: 297-313
- [45] 龚翔, 彭吾训. 氟、砷对骨的影响研究现状[J]. *医学综述*, 2013, 19(8): 1426-1429
- Gong X, Peng W X. Research status of influence of fluorine and arsenic on skeleton [J]. *Medical Recapitulate*, 2013, 19(8): 1426-1429 (in Chinese)
- [46] Kakei M, Yoshikawa M. Fluoride exposure may accelerate the osteoporotic change in postmenopausal women: Animal model of fluoride-induced osteoporosis [J]. *Ad-*

- vanced Techniques in Biology & Medicine, 2015, 4(1): 170
- [47] World Health Organization. Environmental health criteria 227. Fluoride [R]. Geneva: World Health Organization, 2002
- [48] Wei R F, Luo G Y, Sun Z L, et al. Chronic fluoride exposure-induced testicular toxicity is associated with inflammatory response in mice [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 419-425
- [49] Shi Z Y, Zhan Y Q, Zhao J X, et al. Effects of fluoride on the expression of p38MAPK signaling pathway-related genes and proteins in spleen lymphocytes of mice [J]. *Biological Trace Element Research*, 2016, 173(2): 333-338
- [50] Güner Ş, Uyar-Bozkurt S, Haznedaroğlu E, et al. Dental fluorosis and catalase immunoreactivity of the brain tissues in rats exposed to high fluoride pre- and postnatally [J]. *Biological Trace Element Research*, 2016, 174 (1): 150-157
- [51] Chauhan S S, Ojha S, Mahmood A. Effects of fluoride and ethanol administration on lipid peroxidation systems in rat brain [J]. *Indian Journal of Experimental Biology*, 2013, 51(3): 249-255
- [52] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. *微量元素与健康研究*, 2006, 23(6): 66-67
- Zhang X L, He K, Ma J H. Influence of fluorine on human health [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2006, 23(6): 66-67 (in Chinese)
- [53] European Food Safety Authority. Scientific opinion on dietary reference values for fluoride [J]. *EFSA Journal*, 2013, 11(8): 3332
- [54] Alarcón-Herrera M T, Martín-Alarcón D A, Gutiérrez M, et al. Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134168
- [55] Kundu H S, Basavaraj P, Singla A, et al. Effect of fluoride in drinking water on children's intelligence in high and low fluoride areas of Delhi [J]. *Journal of Indian Association of Public Health Dentistry*, 2015, 13(2): 116
- [56] Veneri F, Vinceti M, Generali L, et al. Fluoride exposure and cognitive neurodevelopment: Systematic review and dose-response meta-analysis [J]. *Environmental Research*, 2023, 221: 115239
- [57] Till C, Green R. Controversy: The evolving science of fluoride: When new evidence doesn't conform with existing beliefs [J]. *Pediatric Research*, 2021, 90(5): 1093-1095
- [58] Li Y, Liang C, Slemenda C W, et al. Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures [J]. *Journal of Bone and Mineral Research*, 2001, 16(5): 932-939
- [59] Skórka-Majewicz M, Goschorska M, Żwieręło W, et al. Effect of fluoride on endocrine tissues and their secretory functions: Review [J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127565
- [60] Wu L W, Fan C L, Zhang Z H, et al. Association between fluoride exposure and kidney function in adults: A cross-sectional study based on endemic fluorosis area in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 225: 112735
- [61] Yadav K K, Kumar S, Pham Q B, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109362
- [62] Nielsen F H. *Nonessential Trace Minerals [M]//Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 2017: 527-537
- [63] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality fourth edition in incorporating the first addendum [R]. Geneva: World Health Organization, 2017
- [64] 陈昌杰, 黄承武, 王子石, 等. 全国生活饮用水水质与水性疾病调查[J]. *中国公共卫生学报*, 1990, 9(1): 7-9
- Chen C J, Huang C W, Wang Z S, et al. Nationwide survey on drinking water quality and waterborne diseases [J]. *Chinese Journal of Public Health*, 1990, 9(1): 7-9 (in Chinese)
- [65] 上官存民, 王蔚青. 地方性氟骨症临床分度诊断国家标准的研究[J]. *地方病通报*, 1995, 10(1): 62-63
- Shangguan C M, Wang W Q. The research for the national standard of clinical gradation diagnosis of endemic skeletal fluorosis [J]. *Bulletin of Disease Control & Prevention (China)*, 1995, 10(1): 62-63 (in Chinese)
- [66] Fleiss S. Review of fluoride toxicity to aquatic organisms and its toxicity contribution in Volvo wastewater [D]. Gothenburg: University of Gothenburg, 2011: 13
- [67] Groth E. An evaluation of the potential for ecological damage by chronic low-level environmental pollution by fluoride [J]. *Fluoride*, 1975, 8(4): 227-240
- [68] Canadian Council of Ministers of the Environment. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Inorganic Fluorides [S]*. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002
- [69] Chae Y, Kim D, An Y J. Effect of fluoride on the cell viability, cell organelle potential, and photosynthetic capacity of freshwater and soil algae [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex)*, 2016, 219: 359-367
- [70] 吴庆庆. 无机氟化物的水生生态效应研究[D]. 南昌: 南

- 昌航空大学, 2015: 11-12
- Wu Q Q. Researching ecological effects of inorganic fluoride on aquatic ecosystem [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015: 11-12 (in Chinese)
- [71] Bezerra de Menezes L M, Volpato M C, Rosalen P L, et al. Bone as a biomarker of acute fluoride toxicity [J]. Forensic Science International, 2003, 137(2-3): 209-214
- [72] Zhan X A, Wang M, Xu Z R, et al. Effects of fluoride on hepatic antioxidant system and transcription of *Cu/Zn SOD* gene in young pigs [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS), 2006, 20(2): 83-87
- [73] Long Y G, Wang Y N, Chen J, et al. Chronic fluoride toxicity decreases the number of nicotinic acetylcholine receptors in rat brain [J]. Neurotoxicology and Teratology, 2002, 24(6): 751-757
- [74] Cao J L, Chen J J, Wang J D, et al. Effects of fluoride on liver apoptosis and Bcl-2, Bax protein expression in freshwater teleost, *Cyprinus carpio* [J]. Chemosphere, 2013, 91(8): 1203-1212
- [75] Sehgal N, Goswami S V. Vitellogenin exists as charge isomers in the Indian freshwater murrel, *Channa punctatus* (Bloch) [J]. General and Comparative Endocrinology, 2005, 141(1): 12-21
- [76] Goh E H, Neff A W. Effects of fluoride on *Xenopus* embryo development [J]. Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2003, 41(11): 1501-1508
- [77] 庄平, 王瑞芳, 石小涛, 等. 氟对西伯利亚鲟仔鱼的急性毒性及安全浓度评价[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3): 440-445
- Zhuang P, Wang R F, Shi X T, et al. Acute toxicity and safety assessment of fluoride to larval Siberian sturgeon *Acipenser baeri* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(3): 440-445 (in Chinese)
- [78] Camargo J A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: A review [J]. Chemosphere, 2003, 50(3): 251-264
- [79] Shamsollahi H R, Zolghadr Z, Mahvi A H, et al. The effect of temperature, water hardness, and exposure time on fluoride toxicity in the aquatic environment [J]. Fluoride, 2015, 48(4): 338-344
- [80] Philip J R. Travel times from buried and surface infiltration point sources [J]. Water Resources Research, 1984, 20(7): 990-994
- [81] Connell A D, Airey D D. The chronic effects of fluoride on the estuarine amphipods *Grandidierella lutosa* and *G. lignorum* [J]. Water Research, 1982, 16(8): 1313-1317
- [82] Camargo J A. Effects of body size and sodium chloride on the tolerance of net-spinning caddisfly larvae to fluoride toxicity [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72(3): 579-585
- [83] Office of Water. New fluoride risk assessment and relative source contribution documents [R]. Washington D C: Office of Water, U. S. Environmental Protection Agency, 2011
- [84] U.S. Environmental Protection Agency. Questions and answers on fluoride [R]. Washington D C: U.S. Environmental Protection Agency, 2011
- [85] U.S. Environmental Protection Agency. EPA 822-F-18-001, 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories [S]. Washington D C: U.S. Environmental Protection Agency, 2018
- [86] U.S. Environmental Protection Agency. EPA-822-B-00-004, Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health (2000) [S]. Washington D C: U.S. Environmental Protection Agency, 2000
- [87] Mosler P F, Gudjonsson S V. Massive fluorosis of bones and ligaments [J]. Acta Radiologica, 1932, 13(3/4): 269-294
- [88] World Health Organization. Guidelines for drinking water quality [R]. Geneva: World Health Organization, 1984
- [89] World Health Organization. Environmental health criteria 36. Fluorine and fluorides [R]. Geneva: World Health Organization, 1984
- [90] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (second edition) [R]. Geneva: World Health Organization, 1993
- [91] European Union. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption [R]. Brussels: European Communities, 1998
- [92] European Union. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption [R]. Brussels: European Communities, 2020
- [93] European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies (NDA) on a request from the commission related to the tolerable upper intake level of fluoride [J]. EFSA Journal, 2005, 3(3):192
- [94] National Health and Medical Research Council, Canada. Australian Drinking Water Guidelines 6 [S]. Canberra: National Health and Medical Research Council, Canada, 2011
- [95] Government of Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality [S]. Ottawa: Government of Canada, 2022

- [96] Ontario Regulation. Ontario Regulation 169/03, Ontario Drinking Water Quality Standards [S]. Toronto: Ontario Regulation, 2002
- [97] Manitoba Conservation, Canada. Manitoba Water Quality Standards, Objectives, and Guidelines [S]. Winnipeg: Manitoba Conservation, Canada, 2002
- [98] Bureau of Indian Standards. IS 10500: 2012, Indian Standard. Drinking Water-specification (Second Revision) [S]. New Delhi: Bureau of Indian Standards, 2012
- [99] Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. Revision of Drinking Water Quality Standards in Japan [S]. Tokyo: Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2008
- [100] Ministry of Environment of ROK. Management of Drinking Water Quality [S]. Sejong-si: Ministry of Environment of ROK, 2015
- [101] Ministry of Health, New Zealand. Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008) [S]. Wellington: Ministry of Health, New Zealand, 2008
- [102] 张扬, 国冬梅, 涂莹燕, 等. 我国与俄罗斯水质标准对比分析研究[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(3): 42-46
Zhang Y, Guo D M, Tu Y Y, et al. Comparative analysis on Chinese and Russian water quality standards [J]. Environment and Sustainable Development, 2017, 42(3): 42-46 (in Chinese)
- [103] Pollution Control Department, Thailand. Drinking Water Quality Standards [S]. Bangkok: Pollution Control Department, Thailand, 2021
- [104] Foundation for Water Research, UK. Drinking Water Standards and Guidelines [S]. Marlow: Foundation for Water Research, UK, 2007
- [105] Drinking Water Inspectorate, UK. Drinking Water Standards and Regulations [S]. London: Drinking Water Inspectorate, UK, 2021
- [106] State of Alaska, USA. Alaska Water Quality Criteria Manual for Toxic and Other Deleterious Organic and Inorganic Substances [S]. Juneau: State of Alaska, USA, 2022
- [107] New Jersey Department of Environmental Protection, USA. Drinking Water Quality Standards [S]. Trenton: New Jersey Department of Environmental Protection, USA, 2009
- [108] 中华人民共和国生态环境部. 淡水生物水质基准推导技术指南: HJ 831—2022[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical Guideline for Deriving Water Quality Criteria for Freshwater Organisms: HJ 831—2022 [S]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2022 (in Chinese)
- [109] 冯承莲, 赵晓丽, 侯红, 等. 中国环境基准理论与方法学研究进展及主要科学问题[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(1): 2-17
Feng C L, Zhao X L, Hou H, et al. Research progress and main scientific problems of theory and methodology of China's environmental quality criteria [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 2-17 (in Chinese)
- [110] 王业耀, 张铃松, 孟凡生, 等. 水生生物水质基准研究进展及建立我国氨氮水质基准的探讨[J]. 南水北调与水利科技, 2012, 10(5): 108-113
Wang Y Y, Zhang L S, Meng F S, et al. Research progress on water quality criteria for aquatic life and establishment of water quality criteria of ammonia nitrogen in China [J]. South-to-North Water Diversion and Water Science & Technology, 2012, 10(5): 108-113 (in Chinese)
- [111] Pimentel R, Bulkley R V. Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1983, 2(4): 381-386
- [112] Metcalfe-Smith J L, Holtze K E, Sirota G R, et al. Toxicity of aqueous and sediment-associated fluoride to freshwater organisms [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(1): 161-166
- [113] McPherson C A, Lee D H Y, Chapman P M. Development of a fluoride chronic effects benchmark for aquatic life in freshwater [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(11): 2621-2627
- [114] Parker S P, Wilkes A E, Long G R, et al. Development of fluoride protective values for aquatic life using empirical bioavailability models [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2022, 41(2): 396-409
- [115] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Environmental Quality Guidelines [S]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001
- [116] 中国国家环境保护总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental Quality Standards for Surface Water: GB 3838—2002 [S]. Beijing: State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, 2002 (in Chinese)
- [117] 中国国家疾病预防控制中心. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022
- [118] 中国地质调查局. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [119] 中华人民共和国建设部. 饮用净水水质标准: CJ 94—2005[S]. 北京: 中华人民共和国建设部, 2005
Ministry of Construction of the People's Republic of Chi-

- na. Water Quality Standards for Fine Drinking Water: CJ 94—2005 [S]. Beijing: Ministry of Construction of the People's Republic of China, 2005 (in Chinese)
- [120] 中华人民共和国建设部. 城市供水水质标准: CJ/T 206—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005
Ministry of Construction of the People's Republic of China. Water Quality Standards for Urban Water Supply: CJ/T 206—2005 [S]. Beijing: Ministry of Construction of the People's Republic of China, 2005 (in Chinese)
- [121] 夏青, 陈艳卿, 刘宪兵. 水质基准与水质标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 43-45
- [122] 马聪丽, 王红梅, 焦玉国, 等. 氟暴露及健康效应的研究[J]. 职业与健康, 2013, 29(15): 1950-1953
Ma C L, Wang H M, Jiao Y G, et al. Research on fluorine exposure and health effect [J]. Occupation and Health, 2013, 29(15): 1950-1953 (in Chinese)
- [123] 潘申龄, 安伟, 李红岩, 等. 饮水氟含量与龋齿率的剂量-效应关系的 Meta 回归分析[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(8): 703-706
Pan S L, An W, Li H Y, et al. Meta-regression on dose-response relationship of fluoride content in drinking water and dental caries rate [J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30(8): 703-706 (in Chinese)
- [124] 侯鹏飞, 舒为群. 饮用水氟浓度与儿童健康的剂量效应关系[J]. 职业与健康, 2017, 33(9): 1289-1293
Hou P F, Shu W Q. Dose-effect relationship between children's health and fluoride concentration in drinking water [J]. Occupation and Health, 2017, 33(9): 1289-1293 (in Chinese)
- [125] 王滨滨, 郑宝山, 王鸿颖, 等. 我国部分城市和地区居民龋均与饮用水氟含量的关系研究[J]. 地球与环境, 2004, 32(S1): 72-76
Wang B B, Zheng B S, Wang H Y, et al. Research on the relation between DMFT of residents in some Chinese cities and areas and fluorine concentrations in drinking water [J]. Earth and Environment, 2004, 32(S1): 72-76 (in Chinese)
- [126] 何纳轮, 安伟, 杨敏. 具有 U 型剂量响应化学物质累计风险评估方法研究: 以饮用水氟为例[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 197-206
He N L, An W, Yang M. Study on the cumulative risk assessment method of chemical substances with U-type dose response: Take drinking water fluoride as example [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 197-206 (in Chinese) ◆