

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 Feng – yan, JIANG Tian – yu, YU Tao, et al. Review on Sources of Fluorine in the Environment and Health Risk Assessment[J].
Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 793 – 807. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202109290133】

环境中氟的来源及健康风险评估研究进展

李凤嫣¹, 蒋天宇¹, 余涛^{1,2,*}, 杨忠芳^{2,3}, 侯青叶^{2,3}, 王凌霄¹

- (1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083;
2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;
3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 氟是存在于自然环境中的一种人体必需的微量元素,其在环境中的缺乏或过剩可能导致健康问题。本文综述了氟在自然界如大气、岩石、土壤、水体、植物中的来源,分析了其形态及含量受环境影响的因素如地形、雨水淋溶、土壤母质、土壤酸碱度、土壤有机质等。氟的来源广泛,目前全球超过 2.6 亿人受氟带来的环境问题影响,因此开展健康风险评估具有重要意义。氟的健康风险评估常用的风险评估模型有危害系数(Hazard Quotient)、危害指数(Hazard Index),概率方法也常运用于风险分析中,目前还出现应用多途径暴露评估法对氟进行评估,不确定性和灵敏度的研究对于评估模型尤为关键。本文比较了传统模型的可行性和局限性,认为确定氟富集的途径,完善复合暴露评估的模式,考虑氟摄入的生物有效性,对于氟的健康风险评估十分必要;氟的健康风险评估下一步的研究还可以趋向于使用模型对氟的风险进行预测;对于氟的来源、赋存状态、迁移途径以及含量影响因素等仍然需要深入了解,全面评估其带来的健康风险。

关键词: 氟; 大气; 岩石; 土壤; 水体; 影响因素; 健康风险评估

要点:

- (1) 氟元素因地球化学行为分布不均,引起健康问题的氟主要为自然来源造成。
(2) 土壤中氟含量受成土母质、土壤理化性质和地貌条件等影响。
(3) 氟的健康风险评估模型的综合运用及模型预测风险是研究趋势。

中图分类号: X820.4 **文献标识码:** A

氟(F)元素电负性最强^[1],可形成氧化形态F⁻,也能与其他电子形成共价键^[2]。岩石或矿物的淋溶、淋滤等过程使氟进入地表水或地下水系统,生产磷酸盐化肥、溶解铝和玻璃制品、烧砖及炼钢等人为工业生产也会向环境中释放氟元素^[1,3]。在十九世纪晚期,人们首次发现氟和人体健康之间的联系。氟化物暴露率在 0.5 ~ 1.5mg/L 可以促进骨骼和牙齿的发育,氟化物还有治疗微生物感染、炎症、癌症、肾结石等益处^[4]。当土壤环境中的氟含量低于或超过临界值时会对人体健康造成危害,氟化物暴露

率<0.5mg/L 会导致龋齿,暴露率在 1.5 ~ 4mg/L 会引起牙齿氟中毒,超过 4mg/L 会导致骨骼氟中毒,摄入过多的氟化物也会使儿童智力下降^[5-7]。氟中毒是由于人体摄入过多氟化物而引起的一种慢性全身性疾病。氟化物除了对神经系统有明显危害,还会导致记忆障碍、注意力不集中和睡眠等问题^[8],也会损害心、肝、肾、肺等器官以及造血系统。氟化物暴露率超过 10mg/L 时会引起严重的氟中毒,甚至致癌,过量摄入也会引起不孕、流产和高血压^[9-10]。全球地方性氟中毒 65% 的原因是饮水中

收稿日期: 2021 – 09 – 29; 修回日期: 2021 – 11 – 04; 接受日期: 2021 – 11 – 12
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20211414); 科技部重点研发计划项目(2017YFD0800304); 中国地质大学(北京)地质调查成果转化基金(202001)
第一作者: 李凤嫣,硕士研究生,材料与化工专业,主要从事地球化学健康风险评估方面的研究。E – mail: leefy@cugb.edu.cn。
通信作者: 余涛,博士,副研究员,硕士生导师,主要从事环境化学、生态地球化学的教学与科研。E – mail: yutao@cugb.edu.cn。

的氟污染所致^[11]。迄今为止,氟引起的人体中毒问题已涉及全球 50 多个国家,有报道称全球有超过 2.6 亿人受到氟中毒的影响,中国约有 2200 万至 4500 万人口受氟中毒影响^[12-14]。

Raju^[15]研究了印度北方的地下水氟化物地理分布、成因、地球化学和健康危害的机制,结果表明含氟矿物的高风化作用、碱性水文地质环境、高温、低降雨、蒸发蒸腾和离子交换作用是影响地下水中氟含量的主要因素。张杰等^[16-19]研究了新疆叶尔羌地区、鲁西北阳谷地区、鲁北等地的高氟地下水的空间分布和化学特征,从水文地球化学特征、地质背景、气候条件及地形地貌等影响因素进行高氟水的成因分析研究。Wen 等^[20]根据中国北方半干旱和干旱内陆盆地的地质背景,讨论了导致氟富集的水文地球化学机制,研究氟释放到地下水中的过程,并对未来水资源管理提出建议。为有效控制高氟水带来的影响,可对饮用水除氟处理^[21],水源改造是最常用的方法。中国自 20 世纪 60 年代逐步实施了除氟项目^[22],成功地改善了饮用水的质量^[23],但据 2017 年中国卫生与计划生育事业发展统计公报显示,中国仍有 1287 个县为氟中毒病区,其中氟斑牙患者有 2710.9 万人,氟骨病患者有 22.81 万人^[24]。

面对依然严峻的氟暴露引起的健康问题,研究环境中氟的来源和空间分布规律,分析其影响因素,开展健康风险评估,进而有效调控环境中氟含量,从根本上防治氟中毒的发生,具有十分重要的意义。评估氟带来的健康风险也是关注氟污染重要的一环,评估方法、暴露参数的选用直接影响着评估的准确性。本文综述了氟的来源与分布,分析了其形态及含量受环境影响的因素;概括了氟的健康风险评估研究进展,指出现有模型的可行性和局限性,并展望了健康地质纳入氟等微量元素健康风险评估的意义,以及下一步氟的健康风险评估趋势。

1 氟的自然来源

虽然人为氟源会造成人类健康问题,但绝大多数导致健康问题的氟化物是从自然来源摄入。自然界中的氟,以化合物的形式存在于大气、岩石、土壤、水和植物中,环境中氟的来源及循环过程如图 1 所示,富氟岩石或矿物中的氟离子释放到地下水及土壤中,其他如火山喷发等自然来源及人为来源的氟化物被人或动植物吸收,一部分排放到大气中,最终进入人体或动植物体内,其余部分进入地表水,流经地下水或是作用于富氟岩石,从而完成其地球化学循环。

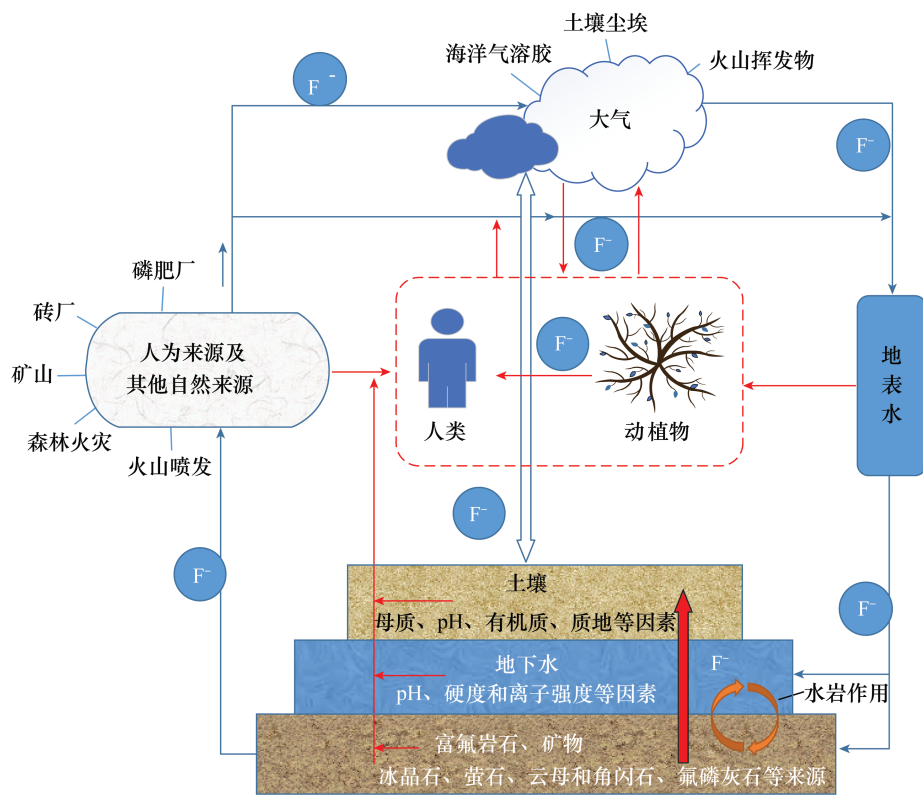


图1 环境中氟的来源、影响因素及循环

Fig. 1 Sources, influencing factors and geochemical cycle of fluorine in the environment

1.1 大气中的氟

氟的自然沉降来源包括海洋气溶胶、火山气体排放和空气中的土壤尘埃。研究发现,不受火山排放影响的降水,氟含量通常小于 0.08mg/L^[25]。

火山爆发产生的 HF 气体通过干湿沉降在对流层迅速耗尽,对大气化学只有局部和短暂的影响。直到发现被火山灰和其他微粒覆盖的牧场上的动物出现急性、慢性氟中毒的病例^[26],大气中的氟化物才与人体健康问题联系在一起。大气中氟的主要人为来源是工业气溶胶,这些污染源以气态(如 HF、SiF₄、F₂和 H₂SiF₄)和粒状(如 CaF₂、NaF 和 Na₂SiF₆)形式向环境释放^[27],全氟烷基化合物也是大气中常见的污染物^[28]。被工业排放污染的降雨中氟化物的浓度可能超过 1mg/L^[29],因此居住在工业氟排放源附近的人群面临着重大的健康风险。

1.2 岩石中的氟

氟在地壳中含量较高,平均含量为 625mg/kg,氟在不同类型的岩石中其含量差异很大(表 1)。环境中最常见的含氟矿物有冰晶石(Na₃AlF₆)、萤石(CaF₂)、云母和角闪石、氟磷灰石[Ca₅(PO₄)₃F]、绒毛石(NaF)、黄玉[(Al₂(SiO₄)F₂]和某些黏土^[30]。氟对硅酸盐熔体的亲和力高于固相,大多数干旱和半干旱环境中的高氟地区都位于沉积含水层之上。沉积物和沉积岩中的氟是来自母岩、火山灰、富含氟的黏土和氟磷灰石的含氟矿物^[31]。pH 值较高的苏打水中常伴有高溶解氟化物^[30,32]。

表 1 不同类型岩石中的氟化物含量
Table1 Fluoride concentration in different types of rocks

岩石类型	岩石类别	氟化物含量 (mg/kg)	文献来源
变质岩	板岩	1873	Singh 等(2018) ^[33] Kabir(2020) ^[34]
	片岩	1703	
	片麻岩	1563	
	花岗岩	1043	
	玄武岩	360	
	硅石岩	982	
沉积岩	砾岩	963	Singh 等(2018) ^[33] Kabir(2020) ^[34]
	磷灰石	31000	
	石灰石	1200	
	砂岩	903	Mukherjee 等(2018) ^[6]
	页岩	800	
	海相页岩	1300	Apambire 等(1997) ^[35]
火山岩	-	2000	Apambire 等(1997) ^[35]
碱性火成岩	-	1300	Apambire 等(1997) ^[35]
超镁铁质岩石 和石灰岩	-	100	Apambire 等(1997) ^[35]
煤(灰)	-	80	Mukherjee 等(2018) ^[6]

注:“-”表示无更小的类别。

1.3 土壤中的氟

土壤中氟的含量一般在 20 ~ 500mg/kg 之间^[36],全球不同类型土壤中氟化物平均含量见表 2。土壤中氟一般存在于矿物质中,或被黏土和氢氧化物吸附。土壤中氟的迁移主要依赖于土壤的吸附能力,吸附能力受到土壤的 pH 值、吸附剂的种类和土壤盐分的影响^[37]。pH 为 6.0 ~ 6.5 时,土壤中氟的迁移率最低;pH > 6.5 时,OH⁻ 浓度增大,取代胶体表面吸附的氟;pH < 6 时,阳离子 AlF²⁺ 和其复合物会抑制吸附,高盐度通过增加氟化物形成和增加土壤吸附位置的离子数量,影响氟的迁移^[38]。

表 2 全球不同土壤中的氟化物平均值
Table 2 Fluoride concentration in different soils from worldwide

土壤类型	氟化物含量平均值 (mg/kg)	文献来源
全球	200	Fuge, et al(2019) ^[39]
全球 - 灰壤	130	
全球 - 始成土	385	
全球 - 石灰土	360	
全球 - 栗钙土和黑钙土	550	
全球 - 有机土	220	
中国土壤背景值	453	易春瑶等(2013) ^[40]

1.4 水体中的氟

水体中的氟主要来源于水与岩石、水与土壤之间的相互作用^[41]。大多数饮用水中(TDS < 500 mg/L)检测的氟浓度小于 1mg/L^[42],F⁻ 占氟化物的 95% 以上,其次是以镁 - 氟化物复合物(MgF⁺)的形式存在^[25]。氟化物的溶解度主要受来源矿物的种类、停留时间和气候的影响。整体水质(如 pH、硬度和离子强度)也影响了矿物的溶解度、络合和吸附/交换反应^[35]。氟化物从云母和角闪石中的羟基位置优先释放,有效地影响了氟化物的溶解^[43]。高氟地下水(氟含量 > 1.0mg/L)是广泛分布于中国北方干旱 - 半干旱地区的一种典型的劣质水源,长期饮用高氟地下水是导致地方性氟中毒的主要原因。全球超过 25 个国家面临着饮用水中高氟的影响^[44]。统一定义饮用水中氟的限值较困难,因其取决于许多影响因素,如气候、营养状况、人口特征和其他可能的接触源。表 3 是一些国家饮用水中氟化物浓度的限值,大部分国家在 1.0 ~ 1.5mg/L,世界卫生组织饮用水中氟化物的限值是 1.5mg/L^[45]。

表 3 不同国家的饮用水中氟化物限值

Table 3 Recommendations for fluoride limits in drinking water in different countries

国家	饮用水中氟化物限值 (mg/L)	文献来源
中国	1.0	Wang 等(2013) ^[46]
美国	0.7~1.2	Li 等(2001) ^[47]
加拿大	0.8~1.0	Li 等(2001) ^[47]
马拉维	6.0	Addison 等(2020) ^[48]
墨西哥	<1.5	Guzmán 等(2016) ^[49]
印度	1.0~1.5	Kashyap 等(2021) ^[50]
巴基斯坦	≤1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
新加坡	1.0	Lacson 等(2021) ^[51]
澳大利亚	1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
意大利	1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
蒙古	0.7~1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
尼泊尔	0.5~1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
波兰	<1.5	Lacson 等(2021) ^[51]
越南	1.5	Lacson 等(2021) ^[51]

1.5 植物中的氟

植物中氟的累积量取决于土壤理化性质、F⁻ 的浓度和形态及植物种类。植物一般通过空气、水、土壤暴露于 F⁻ 中,氟化物可以从大气中通过叶子的气孔进入植物体内^[33]。有研究发现植物中的氟含量与土壤中的水溶性氟之间存在显著相关性^[52],土壤中的氟被植物根系吸收,在根系中通过共质体或质外体途径运输,或通过木质部流动。F⁻ 进入植物有两条途径:质外体运输系统和阴离子通道。氟通过改变一系列代谢途径而具有植物毒性^[53],植物中的氟化物的毒性通常表现为叶片边缘坏死,并且氟化物强烈抑制光合作用等过程,光合作用、气孔导度、叶绿素含量等参数也会随着氟化物的增加而显著降低^[54]。F 与 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 形成类似氟磷酸镁复合物的物质,干扰植物的生理行为并抑制酶的活性^[55]。不同植物中氟化物含量差异很大(表 4),主要粮食以及蔬菜中氟化物含量一般较低,常见水果中氟化物含量也很低,而紫花苜蓿的氟含量甚至超过了众所周知的氟化物含量较高的茶叶。

2 全球范围氟化物分布带

由于氟的地球化学行为,氟在自然环境中的分布非常不均匀。根据不同的气候、土壤类型及氟污染原因,全球有几个公认的受氟影响严重的连续区域,被称为“氟化带”。全球氟化带分布国家及相关构造区见表 5,这些地区报告的氟中毒病例很多,地下水氟化物含量也比较高。“氟化 1 带”人口氟中

表 4 不同植物中的氟化物含量

Table 4 Fluoride concentration in different plant species

植物名称	氟化物含量 (mg/kg)	文献来源
玉米	5.60	Yadav 等(2019) ^[56]
小麦	0.51~14.53	
大麦	0.45~3.65	
水稻	0.012~0.031	
苹果	5.70	Kabir 等(2020) ^[34]
芒果	3.70	
葡萄	4.50	
香蕉	0.02	
卷心菜	3.30	Mumtaz 等(2015) ^[57]
番茄	3.40	
黄瓜	4.10	
胡萝卜	4.10	
茶叶	39.8~112	Singh 等(2018) ^[33]
紫花苜蓿	130	
洋葱	10.5±0.09	
马铃薯	11.95±0.53	
红薯	3.20	

表 5 全球五大氟化带的不同国家和地区及其与全球构造带的关系^[58-59]

Table 5 The five major fluoride belts in the world and their relationship with the global tectonic belts^[58-59]

氟化带	分布国家	相关构造地区
1 带	土耳其,叙利亚,约旦,埃及,苏丹,索马里,埃塞俄比亚,坦桑尼亚,肯尼亚,莫桑比克,南非	沿着非洲裂谷带
2 带	埃及,利比亚,阿尔及利亚,摩洛哥,西撒哈拉,毛里塔尼亚	沿着西非移动带
3 带	土耳其,伊拉克,伊朗,阿富汗,巴基斯坦,印度,泰国北部,中国	古地中海的活动带
4 带	洛基山,墨西,中美洲,哥伦比亚,秘鲁,玻利维亚,安第斯山脉	火山带
5 带	日本,菲律宾,印度尼西亚	火山带

毒主要是由于地下水问题。岩石类型和水岩相互作用导致“氟化 1 带”各国地下水氟化物含量升高。该带的大多数国家气候干旱,地势高,气候主要是热带沙漠和温带沙漠气候,土壤类型主要为旱成土。“氟化 2 带”的花岗岩和前寒武纪基底片麻岩是导致地下水氟化物含量升高的主要地质原因之一^[58]。该带属荒漠温带气候,土壤类型为旱地土。“氟化 3 带”中石膏、火山岩、钙碱性岩的风化和溶蚀是导致伊拉克和伊朗地下水氟化物含量升高的主要原因,气候干旱进一步加剧了氟中毒。巴基斯坦的半干旱气候增强了氟化物矿物的风化,其碱性水促进了含

氟化物矿物的溶解。由于印度地理范围大,地貌变化大,导致地下水氟化物含量升高的因素很多。在中国和泰国北部,含氟地下水与温泉有关。该带属沙漠温带气候,土壤类型从旱地土到新成土各不相同。“氟化 4 带”中地下水氟化物的富集主要是由活火山、火山灰和酸雨引起的。温泉、火山坑和地下水温度是导致南美哥伦比亚氟化物高浓度的原因,在内华达山脉和玻利维亚,花岗岩含水层是造成氟化物浓度高的主要原因。该带属热带沙漠气候,主要土壤类型为黄土高原。在“氟化 5 带”,日本和印度尼西亚的火山岩、火山灰导致地下水中氟化物含量高。活跃的火山活动和温泉使菲律宾的地下水的氟化物浓度高。这一地带气候温和湿润,以火山灰土为主。

上述分区,均强烈显示出氟中毒与地理环境之间密不可分的关系,因此从健康地质角度,客观分析大气圈、岩石圈、土壤圈、水圈和生物圈的相互关系和相互影响,从而可以有效控制相关不利地理条件对人体健康的影响。

3 环境中氟含量的影响因素

土壤是生物圈中氟的来源之一,也与大气中氟的沉降、植物体内的氟、含水层的氟富集相关。土壤的氟含量反映了土壤的母质,其生物有效性受土壤 pH 影响。土壤中氟的形态较为复杂,一般可分为:水溶态、可氧化态、可还原态、离子交换态和残余态等^[60],氟含量也能反映其黏土矿物的含量。影响土壤中氟的赋存状态的因素很多^[61],土壤中氟的含量一般受土壤母质、酸碱度(pH 值)、有机质、土壤质地、地形等因素影响。

3.1 土壤母质

岩石的风化是土壤中氟形成的根本原因,氟是亲石元素,不同成土母质形成的土壤,其含氟量有较大差异。自然界中含氟矿物很多^[62],常见的有氟石、氟镁石、氟铝石、冰晶石、硅酸镁等。各类岩石中酸性岩浆岩的平均含氟量位列之首,其次是沉积岩和中性岩浆岩,基性及超基性岩浆岩含量最少。火山灰和火山气体中的 HF、CaF₂、MgF₂ 等物质,通过风化、分解之后在土壤中累积,提升土壤中氟的含量。氟的含量随浆岩中 SiO₂ 含量减少而减少。土壤中存在与于矿质颗粒晶格内的多数为残余态氟。何锦等^[63]对中国黄土和古土壤层进行了研究,发现其中含有云母、角闪石、电气石等含氟矿物质。

3.2 土壤酸碱度(pH 值)

土壤的 pH 值在一定程度上决定着土壤中氟的

生物有效性。F⁻ 和 OH⁻ 离子半径的相似性是控制岩石地球化学的主要因素,在成岩矿物中,F⁻ 很容易取代 OH⁻ 离子^[39]。在碱性条件下,游离的 OH⁻ 离子与 Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等离子生成沉淀,减少了 F⁻ 产生沉淀的机会,于是增加了土壤中氟的生物有效性;在酸性条件下,F⁻ 易与 Fe³⁺、Al³⁺ 等金属离子生成稳定的络合物,这样则降低了氟的毒性。pH 值为 5.5~6.5 时,土壤中氟的生物有效性通常较低^[39],土壤吸附氟的能力从酸性土壤向碱性土壤减弱^[62]。

3.3 土壤有机质

土壤中的全氟及水溶态氟与有机质含量之间存在显著相关关系。在有机质含量高的土壤中,全氟含量高而水溶态氟含量低;在有机质含量低的土壤中,则相反。土壤有机质含有腐植酸,土壤中矿物和有机质结合的键在氟化物作用下易断裂,使得难溶的腐植酸转化,水溶性有机质增加。腐植酸连接的 Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等阳离子,可以为氟提供吸附位。有机质含量低的土壤水溶态氟迁移作用强,使氟易渗入深层土壤和地下水。

3.4 土壤质地

不同土壤中氟含量不同,一般颗粒细、比表面积大的土壤氟含量高^[64]。氟主要富集在土壤黏化层,土壤中含黏土矿物和非晶质矿物越多的层位,氟含量越高^[65]。同一地区土壤类型不同导致氟含量不同,土壤颗粒越粗,透水性能越好,氟含量越低;土壤颗粒越细,透水性能越差,则氟含量越高。砂性土壤一般供氟不足,且氟离子迁移性能强,导致氟含量较低,脱氟性能强。黏质土壤中含氟量与黏粒含量呈正相关,黏粒对阴离子均有很强的吸附固定能力,吸氟性能和保氟性能都比较强,不同质地土壤中粗砂的氟含量最低,其余土壤种类中氟含量见图 2^[66],最高的为黏土类^[67]。

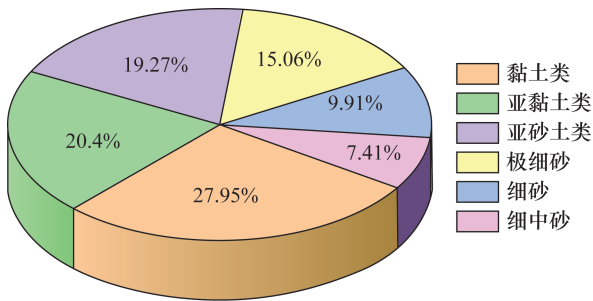


图 2 不同质地土壤中氟的分布情况

Fig. 2 Distribution of fluorine content in different soils texture

3.5 地形、雨水淋溶及土壤地球化学分区

各地土壤中氟含量因地区、气候不同差别较大。含氟矿物在水的溶滤、溶解作用随水温增高而增加。同一地区的温泉或地下热水中氟含量比一般温度的地下水中氟含量高。陈劲松等^[68]研究发现在地下水水力梯度较大的地区地下水径流较好,循环快,不利于氟的聚集,而在水力梯度较小的地区地下水氟聚集,导致氟含量较高。降雨强度大的地区地下径流通畅,因此在降雨充沛的地区地下水中的氟含量不高。干旱—半干旱地区则相反。地下水流经风化岩石时,含氟矿物溶解释放F⁻,导致地下水中的氟离子浓度高于地表水^[69]。龚子同等^[70]根据生物气候条件和土壤地球化学类型的分布和组合特点,将中国划分为盐渍土区、碳酸盐土区、硅铝土区、铁铝土区4个土壤地球化学区,分布及基本特征如图3所示,不同土壤地球化学区的土壤类型及黏土矿物各不相同,其中硅铝土区占中国土地面积最高,达30%,土壤全氟均值最高的则是铁铝土区,达519mg/kg。

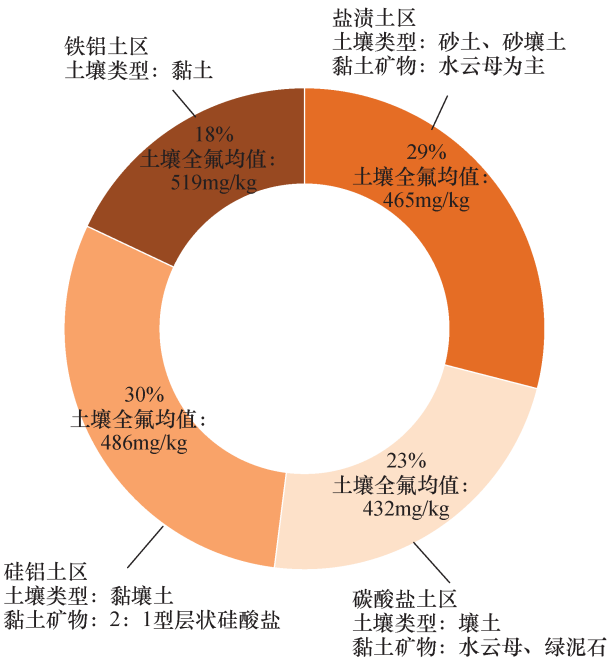


图3 中国土壤地球化学区基本特征与土壤氟含量

Fig. 3 Basic characteristics of soil geochemical regions and soil fluorine concentration in China

4 氟的健康风险评估

如前所述,氟在自然界来源广泛,受其地球化学因素等影响分布不均,考虑其摄入量对人体带来的风险,对氟元素引起的人体健康风险评估较为重要。

本节概述了氟的健康风险评估相关方法以及现有模型的有效性,阐述了评估工具对于提高氟健康风险评估的准确性至关重要。

4.1 人体健康风险评估

美国环境保护署(US EPA)使用风险评估来描述环境中的化学污染物等压力源对人类和生态造成的健康风险的性质及其程度^[71]。人体健康风险评估(Human Health Risk Assessments, HHRA)用于估计暴露于受污染环境介质中的人类不良健康影响。人体健康风险评估包括4个基本步骤:危险源识别、剂量反应评估、暴露评估和风险表征。国际上对健康风险评估的研究始于20世纪30年代,定性分析一些急性毒性和风险性较大的健康影响;50年代提出安全系数法,用于估算人群的可接受摄入量;70~80年代健康风险评价体系基本形成。中国的健康风险评估工作开始于20世纪90年代^[72]。

4.2 暴露评估

暴露评估是健康风险评估重要的一环,评估工具有三种分类(图4)。人体健康风险评估已有一套完整的暴露途径评估,如吸入接触、皮肤接触、摄入接触等。根据健康风险评估的要求不同,暴露参数的类型选择不同。暴露参数分为呼吸暴露参数、饮水暴露参数、饮食暴露参数、土壤暴露参数、皮肤暴露参数、基本暴露参数^[73]。所选的暴露参数值越接近于被评价目标人群的真实暴露情况,暴露剂量的评价越准确,健康风险评价的结果也更贴近实际。在暴露评估方面的研究还有很多地方需要完善,目前中国很多健康风险评估研究都是建立在引用国外暴露系数的基础上^[74]。段小丽等^[75-76]开展了北方涉水暴露参数的研究,并对比了国内外暴露参数,现有的数据还不能完全代表中国居民的暴露特征。该学者通过参数实测对水中重金属进行健康风险评估,发现基于实际测量的暴露参数可以提高风险评价的准确性^[77]。王宗爽等^[78]对中国居民暴露参数进行探讨,得出一些符合中国居民特点的暴露参数,中国居民与美国居民的暴露参数相差2.5%~33.3%。

4.3 氟的健康风险评估方法

F⁻在人体中的累积受暴露途径、饮食习惯、消化道pH值等影响,其摄取、代谢、分布途径如图5所示,F⁻摄入途径有胃肠道、呼吸道、皮肤和黏膜,主要摄入途径是胃肠道,摄入的F⁻以血液为载体分布在身体各个部位,其余的通过粪便、尿液、唾液和汗水排出。氟化物可以通过饮用水、食品、药品、空

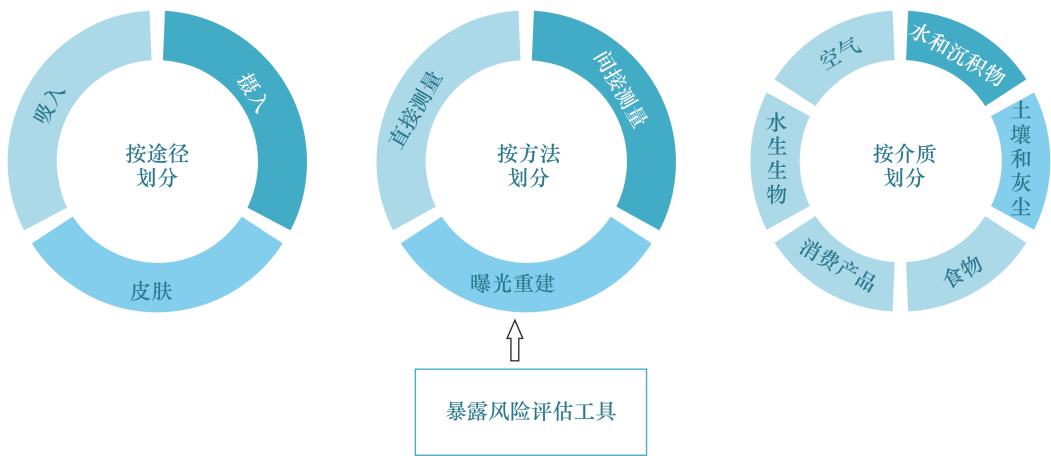


图 4 暴露风险评估工具的划分

Fig.4 Classification of exposure risk assessment tools

气进入人体^[79],空气中的氟通常低于其他来源的氟含量,对每日氟摄入量的影响很小,可忽略不计,大多数研究都将重点关注从水中摄入或职业接触的氟摄入^[11]。一般来说,饮水这个暴露途径对人体健康的影响高于皮肤接触途径^[80-81],有报道指出人体内的氟 65% 来自饮用水^[82]。

氟化物有毒性但非致癌^[83],因此,评估氟引起的健康风险通常采用非致癌物风险评估模型。评估常用的方法有危害系数及危害指数、概率法及多途径暴露评估法,其优缺点见表 6。危害系数和危害指数目前应用最广,但不确定性较高;概率法评价结果更贴近实际,但比危害系数与危害指数评估方法复杂;多途径暴露法涉及途径较全面。

表 6 氟的不同风险评估方法优缺点的比较

Table 6 Comparison of different fluoride risk assessment methods

氟健康风险评估方法		优点	缺点
危害系数法、危害指数法	应用广泛,数据及专业要求较低,评估简单高效		不确定性高
概率法	最小化评估中的误差和干扰,更贴近实际结果		数据及专业要求较高
多途径暴露评估法	考虑多种暴露途径,评估结果更全面		未考虑摄入氟化物的有效性,仅单纯累加

4.3.1 危害系数和危害指数

非致癌风险评估通常基于危害系数 (Hazard Quotient, HQ) 来使用。HQ 为需要评估的剂量与参考剂量的比值,当 HQ > 1 提示非癌风险可能发生,而

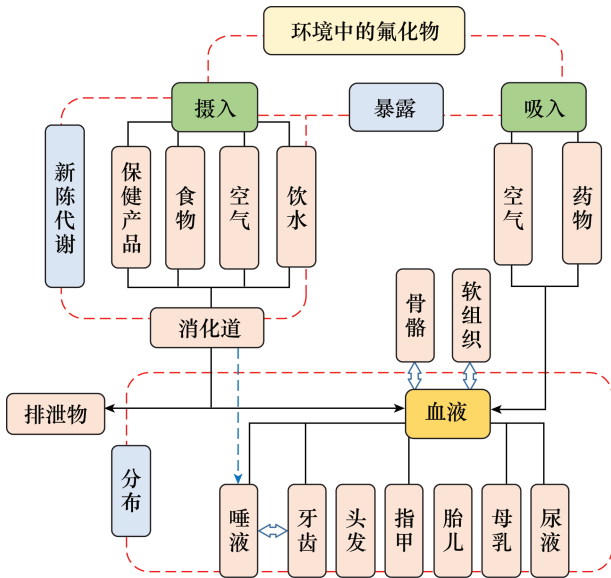


图 5 氟的摄入和迁移途径^[34]

Fig. 5 Intake and migration pathways of fluoride^[34]

HQ < 1 提示非癌风险不可能发生^[84-85]。Li 等^[86]评估了中国西北地区流域的玉米籽粒中的氟对成人和儿童的健康风险,结果的 HQ 值 < 1,说明个体风险不明显。Rahman 等^[87]用此法评估了孟加拉国沿海地区饮用水途径的氟化物的健康危害,分不同年龄组,结果表明青少年和成年人的平均非致癌风险值可以忽略不计,婴儿和儿童受饮用水氟化物风险影响较大。Enalou 等^[88]对法尔斯省南部地方性氟中毒地区进行评估,通过比较成人、儿童、婴儿三个不同人群饮用水摄入氟化物的 HQ 值,结果表明成人和儿童饮用水相关的 HQ 值 > 1 居多,因此很容易患氟牙症和氟骨症,而大多数婴儿因饮水量过低, HQ 值 < 1。Liu 等^[89]使用 HQ 值评估了中国鲁西南平原地下水

氟在旱季、雨季对儿童、成人的人体健康风险,结果表明高氟地下水对儿童的健康风险高于成人,旱季 HQ 的平均值超过雨季 HQ 的平均值。He 等^[90]对贵州废弃铝厂周围氟污染蔬菜和土壤以及不同接触途径进行健康评估,经口摄入的污染土壤对人体,尤其是对儿童造成更多危害,土壤氟对儿童的潜在风险更高。

危害指数 (Hazard Index, HI) 用于评估元素及混合物对健康造成不利影响的潜在风险^[91]。与 HQ 值相似,HI > 1 表示可能发生非致癌风险,而 HI < 1 表示不可能发生非致癌风险。HI 值定义为个别 HQ 值之和^[86]。Brahman 等^[92]在巴基斯坦纳加尔帕卡尔通过计算水和谷物暴露的氟化物不同地点不同年龄组的 HI 值,HI > 1,测试饮用水地点的农村人口面临着氟的严重慢性毒性风险。Li 等^[93]对中国矿山造成的土壤重金属污染进行了健康风险评估,除煤矿的 HI 值 < 1,铅、锌、锰、钨、铜、金、铁矿的 HI 值均 > 1,说明这些矿区对周围人群具有非致癌风险。HQ 模型及 HI 模型是进行健康风险评估最直接的方法,其对数据处理及专业要求低,评估简单高效,是目前氟的健康风险评估中使用最为广泛的模型。其中暴露参数类型随着评估要求的不同而发生变化,暴露参数值的选择影响着评估结果^[94]。

4.3.2 概率法

不同于 HQ 模型及 HI 模型这种基于输入数据的确定值的方法进行评估,概率法也运用到风险分析中,如蒙特卡罗模拟。前者的数值通常为需要评估的平均值或者最大值,往往会低估或高估了实际风险^[95],而在蒙特卡罗模拟中,从每个参数的概率分布中重复选择随机值,以获得更符合实际的结果分布,其常用于解释不确定性,并将干扰和误差最小化,蒙特卡罗模拟已广泛用于评估各种环境中的潜在风险。Li 等^[96]用此方法对山西省因土地利用引起地下水中氟和砷的变化而导致的人类健康风险进行评估;Zhang 等^[23]采用概率法对中国居民改良饮用水中氟的暴露进行健康风险评估,用蒙特卡罗模拟和灵敏度分析对风险估计中的不确定性进行量化。敏感性分析也在 HQ 模型的基础上进行使用,用来表明哪些途径和变量影响风险评估,Ali 等^[97]对阿格拉市的居民从地下水中摄入氟进行概率风险评估、敏感性分析和不确定性分析。

4.3.3 多途径暴露评估法

以往对于氟的健康风险评估通常是单途径暴露的,但其他的氟来源也会增加 HQ 值,如茶叶、海产品和牙膏^[52]。不同的暴露途径会增加氟的健康风

险,因此单项的暴露往往不足以确定氟暴露下的健康风险,在评估日累积氟剂量时,考虑所有可能的氟暴露途径对于评估氟的健康风险十分重要。目前已有多媒体及多途径导致氟暴露的健康风险评估的研究,对氟通过各途径(摄食、吸入和皮肤接触)的总暴露量之和,以及从每种环境介质,如土壤、水、作物和环境空气中获得的氟暴露量之和进行评估,Yu 等^[98]采用此法对比氟的多重暴露评估与单途径暴露的结果后发现,单途径的结果显示儿童对于氟的暴露风险高于成人,而多重暴露途径结果表明成人对氟的暴露风险高于儿童。

目前也有一些新方法用于氟的风险评估,如Cao 等^[99]利用人工神经网络对中国各地地下水含氟浓度与气候、地质等环境变量的关系进行模拟,绘制了全国高氟地下水预测风险图。现在也有研究避免以总含量估算毒性,引入了用生物有效性评估污染物带来风险的方法。如 Yu 等^[100]采用仿生全消化-等离子体体外法测定了肥料中氟的生物有效性,该方法首次用于检测氟生物有效性在整个消化系统和血浆中的行为,以更准确地评估氟引起的健康风险。另外,氟化物通过土壤、水、空气被食物和饲料吸收,由于食用受污染的蔬菜或牲畜产品,最终进入人体内,这种由于食物链引起的安全风险,相关的文献和研究还很少^[101],评估食物链中氟化物污染程度亟需进一步深入研究^[102]。

5 结论与研究展望

氟作为人体必需的微量元素,摄入量过多或过少均会对健康产生影响。氟在环境中的自然来源及途径较多,主要有大气、植物、土壤、地下水及富氟岩石等。受氟污染影响的区域分布在全球,根据不同的气候、土壤类型及氟污染原因,主要分为 5 个氟化带。氟的形态及含量受环境因素变化较大,其在土壤中的形态主要受土壤母质、酸碱度 (pH 值)、有机质、土壤质地、地形等因素影响。本文总结了目前氟的风险评估方法,对比评价了现有方法存在的问题及趋势如下。

(1) 传统模型简单,但是有局限性。某些暴露参数因没有制定符合中国居民的标准而参照美国居民的暴露参数,因人种、生活习惯、饮食习惯、行为活动等差异,会对评估结果造成偏差。另外,个体与个体之间也存在差异性,如体重、暴露时间等类似的参数使用的是平均值,针对个体的误差会增大,不确定性也会变高。

(2) 中国对暴露参数的不确定性研究较多,在全国多区域暴露参数调查的工作中也取得了不少进展;但基于传统模型的限制,对评估模型的不确定性和灵敏度的研究十分重要,评估模型的不确定性仍是健康风险评估的研究重点。

(3) 近几年氟的健康风险评估的模式已经开始向多介质及多途径引起的氟暴露发展,未来也将会是风险评估的主要方向,确定氟富集的其他途径,完善复合暴露评估的模式也是新的研究趋势。

(4) 除了叠加健康风险的曝光途径,还应考虑氟污染物进入人体内的生物有效性,使用总含量会引起风险评估结果偏高,氟在食物链中引起的毒性也是风险评估下一步的研究趋势,现在相关的研究还较为鲜有。

(5) 除了对现在已知的氟污染进行风险评估,还可以利用模型预测氟污染引起的风险,有助于了解整体的风险情况,从而为实施除氟等治理措施提供合理建议。因此,对氟健康风险的预测也将是氟健康风险评估的下一个发展方向。

6 参考文献

[1] Choubisa S L, Choubisa D, Wong M, et al. Status of industrial fluoride pollution and its diverse adverse health effects in man and domestic animals in India [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23(8) : 7244 – 7254.

[2] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应 [J]. 环境科学进展, 1999, 7(2) : 41 – 54.

Xie Z M, Wu W H, Xu J M. Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects [J]. Advances in Environmental Science, 1999, 7(2) : 41 – 54.

[3] 李仪, 桂腾越, 燕倩, 等. 贵阳市主要饮用水源地水中氟化物含量与健康风险评价 [J]. 贵州师范学院学报, 2019, 35(6) : 10 – 14.

Li Y, Gui T Y, Yan Q, et al. Assessment of the fluoride content and health risk in the water of main drinking water sources of Guiyang City [J]. Journal of Guizhou Education University, 2019, 35(6) : 10 – 14.

[4] 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.

[5] 李静, 谢正苗, 徐建明. 我国氟的土壤环境质量指标与人体健康关系的研究概况 [J]. 土壤通报, 2006, 37(1) : 194 – 199.

Li J, Xie Z M, Xu J M. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and human health in China [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(1) : 194 – 199.

[6] Mukherjee I, Singh U K. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: A review on Indian context [J]. Environ Geochem Health, 2018, 40(6) : 2259 – 2301.

[7] 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]. Science of the Total Environment, 2020, 698: 134168.

[8] Skórka – Majewicz M, Goschorska M, Żwiercho W, et al. Effect of fluoride on endocrine tissues and their secretory functions—Review [J]. Chemosphere, 2020, 260: 127565.

[9] Adeyeye O A, Xiao C, Zhang Z, et al. Groundwater fluoride chemistry and health risk assessment of multi – aquifers in Jilin Qianan, northeastern China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 211: 111926.

[10] Wu L, Fan C, Zhang Z, 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.

[11] Amalraj A, Pius A. Health risk from fluoride exposure of a population in selected areas of Tamil Nadu South India [J]. Food Science and Human Wellness, 2013, 2(2) : 75 – 86.

[12] 王根绪, 程国栋. 西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征 [J]. 地理科学, 2000, 20(2) : 153 – 159.

Wang G X, Cheng G D. The distributing regularity of fluorine and its environmental characteristics in arid area of northwest China [J]. Scientia Geographica Sinica, 2000, 20(2) : 153 – 159.

[13] Amini M, Mueller K, Abbaspour K C, et al. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(10) : 3662 – 3668.

[14] Mukherjee I, Singh U K. Exploring a variance decomposition approach integrated with the Monte Carlo method to evaluate groundwater fluoride exposure on the residents of a typical fluorosis endemic semi – arid tract of India [J]. Environmental Research, 2022, 203: 111697.

[15] Raju N J. Prevalence of fluorosis in the fluoride enriched groundwater in semi – arid parts of eastern India: Geochemistry and health implications [J]. Quaternary

- International, 2017, 443: 265 – 278.
- [16] 张杰, 周金龙, 乃尉华, 等. 叶尔羌河流域平原区高氟地下水成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(4): 100 – 106.
Zhang J, Zhou J L, Nai W H, et al. Characteristics of high fluoride groundwater in plain of Yarkant River Basin in Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(4): 100 – 106.
- [17] 郝启勇, 徐晓天, 张心彬, 等. 鲁西北阳谷地区浅层高氟地下水化学特征及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2020, 42(5): 668 – 677.
Hao Q Y, Xu X T, Zhang X B, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of high – flourine shallow groundwater in Yanggu area of the northwestern Shandong, China [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2020, 42(5): 668 – 677.
- [18] 刘春华, 王威, 卫政润, 等. 微山湖流域高氟地下水的成因分析[J]. 地球学报, 2018, 39(3): 351 – 357.
Liu C H, Wang W, Wei Z R, et al. Distribution characteristics and genesis of high fluoride groundwater in Weishan Lake watershed [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2018, 39(3): 351 – 357.
- [19] 杨振宇. 鲁北高氟地下水形成的水化学及水循环演化作用分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
Yang Z N. The influence of hydrochemistry and water cycle for the formation of high fluorosis groundwater in northern plain of Shandong Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [20] Wen D, Zhang F, Zhang E, et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 135: 1 – 21.
- [21] Meenakshi, Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 456 – 463.
- [22] 赵艳, 刘开泰, 薛茜. 我国饮水型氟中毒预防措施效果评价[J]. 中国地方病学杂志, 2006, 25(2): 222 – 224.
Zhao Y, Liu K T, Xue Q. Evaluation the effect of preventive measures on drinking – water – type fluorosis in China[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2006, 25(2): 222 – 224.
- [23] Zhang L, Huang D, Yang J, et al. Probabilistic risk assessment of Chinese residents' exposure to fluoride in improved drinking water in endemic fluorosis areas[J]. Environmental Pollution, 2017, 222: 118 – 125.
- [24] 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.
- [25] Ozsvath L D. Fluoride and environmental health: A review [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2009, 8(1): 59 – 79.
- [26] Cronin S J, Neall V E, Lecointre J A, et al. Environmental hazards of fluoride in volcanic ash: A case study from Ruapehu Volcano, New Zealand [J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2003, 121(3 – 4): 271 – 291.
- [27] Rezaei M, Nikbakht M, Shakeri A. Geochemistry and sources of fluoride and nitrate contamination of groundwater in Lar area, South Iran [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(18): 15471 – 15487.
- [28] 杨朔, 陈辉伦, 盖楠, 等. 北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的粒径分布特征[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 549 – 557.
Yang S, Chen H L, Gai N, et al. Particle size distribution of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 549 – 557.
- [29] Feng Y W, Ogura N, Feng Z W, et al. The concentrations and sources of fluoride in atmospheric depositions in Beijing, China [J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 145(1): 95 – 107.
- [30] Chae G, Yun S, Mayer B, et al. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea [J]. Science of the Total Environment, 2007, 385(1 – 3): 272 – 283.
- [31] Ozsvath, L D. Fluoride concentrations in a crystalline bedrock aquifer Marathon County, Wisconsin [J]. Environmental Geology, 2006, 50(1): 132 – 138.
- [32] Yang Q, Jung H B, Culbertson C W, et al. Spatial pattern of groundwater arsenic occurrence and association with bedrock geology in greater Augusta, maine [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2714 – 2719.
- [33] Singh G, Kumari B, Sinam G, et al. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective—A review [J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 95 – 108.
- [34] Kabir H, Gupta A K, Tripathy S. Fluoride and human health: Systematic appraisal of sources, exposures, metabolism, and toxicity [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, 50(11): 1116 – 1193.
- [35] Apambire W B, Boyle D R, Michel F A. Geochemistry,

- genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana [J]. *Environmental Geology*, 1997, 33(1): 13–24.
- [36] Obst M, Schmid G. 3D chemical mapping: Application of scanning transmission (soft) X-ray microscopy (STXM) in combination with angle-scan tomography in bio-, geo-, and environmental sciences [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2014, 1117: 757–781.
- [37] Cronin S J, Manoharan V, Hedley M J, et al. Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand [J]. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2000, 43(3): 295–321.
- [38] Lv L, He J, Wei M, et al. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1–3): 119–128.
- [39] Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 393–406.
- [40] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 水-土-植物系统中氟迁移转化规律的研究进展 [J]. *安全与环境工程*, 2013, 20(6): 59–64.
- Yi C Y, Wang B G, Jin M G. Research progress of migration and transformation laws of fluoride in groundwater-soil-plant system [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2013, 20(6): 59–64.
- [41] 范晨子, 刘永兵, 赵文博, 等. 云南安宁水系沉积污染物分布特征与风险评价 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 570–582.
- Fan C Z, Liu Y B, Zhao W B, et al. Pollution distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the river sediments in Anning, Yunnan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 570–582.
- [42] Sarkar M, Banerjee A, Pramanick P P, et al. Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(2): 432–441.
- [43] Li Z L, Tainosho Y, Shiraishi K, et al. Chemical characteristics of fluorine-bearing biotite of early Paleozoic plutonic rocks from the Sor Rondane Mountains, East Antarctica [J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37(2): 145–161.
- [44] 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]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150601.
- [45] Ali S, Fakhri Y, Golbini M, et al. Concentration of fluoride in groundwater of India: A systematic review, meta-analysis and risk assessment [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, 9: 100224.
- [46] Wang B Y, Chen Z L, Zhu J, et al. Pilot-scale fluoride-containing wastewater treatment by the ballasted flocculation process [J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(1): 134–143.
- [47] Li Y M, Liang C K, 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.
- [48] Addison M J, Rivett M O, Robinson H, et al. Fluoride occurrence in the lower East African Rift System, Southern Malawi [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136260.
- [49] Guzmán A, Nava J L, Coreño O, et al. Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2113–2120.
- [50] Kashyap S J, Sankannavar R, Madhu G M. Fluoride sources, toxicity and fluorosis management techniques—A brief review [J]. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2021, 2: 100033.
- [51] Lacson C F Z, Lu M, Huang Y. Fluoride-containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management—An overview [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124236.
- [52] Chavoshi E, Afyuni M, Hajabbasi M A, et al. Health risk assessment of fluoride exposure in soil, plants, and water at Isfahan, Iran [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2011, 17(2): 414–430.
- [53] Elloumi N, Ben Abdallah F, Mezghani I, et al. Effect of fluoride on almond seedlings in culture solution [J]. *Fluoride*, 2005, 38(3): 193–198.
- [54] Ruan J Y, Ma L F, Shi Y Z, et al. The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plants (*Camellia sinensis* L.) [J]. *Annals of Botany*, 2004, 93(1): 97–105.
- [55] Barbier O, Arreola-Mendoza L, Maria Del Razo L. Molecular mechanisms of fluoride toxicity [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2010, 188: 319–333.
- [56] Yadav K K, Kumar S, Quoc B P, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182.
- [57] Mumtaz N, Pandey G, Labhasetwar P K. Global fluoride occurrence, available technologies for fluoride removal

- and electrolytic defluoridation: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45 (21): 2357 – 2389.
- [58] Tanouayi G, Gnandi K, Ouro – Sama K, et al. Distribution of fluoride in the phosphorite mining area of Hahotoe—Kpogame (Togo) [J]. *Journal of Health & Pollution*, 2016, 6 (10): 84 – 94.
- [59] Chowdhury A, Adak M K, Mukherjee A, et al. A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 333 – 359.
- [60] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 等. 土壤中氟的形态分析 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27 (4): 284 – 286.
- Gui J Y, Han Z T, Zhang X Y, et al. Rock and mineral analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27: 284 – 286.
- [61] 王滨滨, 郑宝山, 廖昂. 氟在土壤中的富集与淋滤 [J]. *矿物学报*, 2010, 30 (4): 496 – 500.
- Wang B B, Zheng B S, Liao A. Fluoride enrichment and leaching in the soil: A review [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30 (4): 496 – 500.
- [62] 焦有, 宝德俊, 尹川芬. 氟的土壤地球化学 [J]. *土壤通报*, 2000, 31 (6): 251 – 254.
- Jiao Y, Bao D J, Yin C F. Geochemistry of fluorine [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31 (6): 251 – 254.
- [63] 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析 [J]. *中国地质*, 2010, 37 (3): 621 – 626.
- He J, Zhang F C, Han S B, et al. The distribution and genetic types of high – fluoride groundwater in northern China [J]. *Geology in China*, 2010, 37 (3): 621 – 626.
- [64] 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 松嫩平原氟中毒区地下水氟分布规律和成因研究 [J]. *中国地质*, 2010, 37 (3): 614 – 620.
- Tang J, Bian J M, Li Z Y, et al. The distribution regularity and causes of fluoride in groundwater of the fluorosis area, Songnen Plain [J]. *Geology in China*, 2010, 37 (3): 614 – 620.
- [65] 孟伟, 潘自平, 何邵麟, 等. 西南氟病区典型高氟土壤的地球化学特征及氟富集原因 [J]. *地球与环境*, 2012, 40 (2): 144 – 147.
- Meng W, Pan Z P, He S L, et al. Element geochemistry and fluoride enrichment mechanism in high – fluoride soils of endemic fluorosis – affected areas in southwest china [J]. *Earth and Environment*, 2012, 40 (2): 144 – 147.
- [66] 何世春. 氟的富集规律 [J]. *东华理工大学学报 (自然科学版)*, 1990, 13 (1): 88 – 97.
- He S C. The concentrate law of flouride [J]. *Journal of East China College of Geology (Natural Science)*, 1990, 13 (1): 88 – 97.
- [67] 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 等. 土壤氟形态与氟污染土壤修复 [J]. *应用生态学报*, 2019, 30 (1): 10 – 20.
- Yuan L Z, Wang J N, Ma C Y, et al. Fluorine speciation in soil and the remediation of fluorine contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30 (1): 10 – 20.
- [68] 陈劲松, 周金龙, 陈云飞, 等. 新疆喀什地区地下水氟的空间分布规律及其富集因素分析 [J]. *环境化学*, 2020, 39 (7): 1800 – 1808.
- Chen J S, Zhou J L, Chen Y F, et al. Spatial distribution and enrichment factors of groundwater fluoride in Kashgar Region, Xinjiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39 (7): 1800 – 1808.
- [69] 刘海燕, 刘茂涵, 张卫民, 等. 华北平原高氟地下水中稀土元素分布和分异特征 [J]. *地学前缘*, 2021: 1 – 16.
- Liu H Y, Liu M H, Zhang W M, et al. Distribution and fractionation of rare earth elements in high – fluoride groundwater from the North China Plain [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021: 1 – 16.
- [70] 龚子同, 黄标. 土壤中硒、氟、碘元素的空间分异与人类健康 [J]. *土壤学进展*, 1994, 22 (5): 1 – 12.
- Gong Z T, Huang B. Spatial distribution of selenium, fluorine and iodine in soil for human health [J]. *Progress in Soil Science*, 1994, 22 (5): 1 – 12.
- [71] 杨彦, 陆晓松, 李定龙. 我国环境健康风险评估研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31 (4): 357 – 363.
- Yang Y, Lu X S, Li D L. Research progress of environmental health risk assessment in China [J]. *Journal of Environment and Health*, 2014, 31 (4): 357 – 363.
- [72] 赵庆令, 李清彩, 谢江坤, 等. 鲁中南地区双村岩溶水系统地下水中化学致癌物和非致癌物的健康风险评估 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (1): 90 – 97.
- Zhao Q L, Li Q C, Xie J K, et al. Health risk assessment of carcinogenic and non – carcinogenic substances in underground water from the Shuangcun karst system of central southern Shandong Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (1): 90 – 97.
- [73] 侯捷, 曲艳慧, 宁大亮, 等. 我国居民暴露参数特征及其对风险评估的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37 (8): 179 – 187.
- Hou J, Qu Y H, Ning D L, et al. Characteristics of human exposure factors in China and their uncertainty

- analysis in health risk assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(8): 179–187.
- [74] 张映映,冯流,刘征涛.长江口区域水体半挥发性有机污染物健康风险评价[J].*环境科学研究*, 2007, 20(1): 18–23.
Zhang Y Y, Feng L, Liu Z T. Health risk assessment on semivolatile organic compounds in water of Yangtze Estuary area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 18–23.
- [75] 段小丽,王宗爽,王贝贝,等.我国北方某地区居民饮水暴露参数研究[J].*环境科学研究*, 2010, 23(9): 1216–1220.
Duan X L, Wang Z S, Wang B B, et al. Drinking water – related exposure factors in a typical area of northern China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(9): 1216–1220.
- [76] 段小丽,黄楠,王贝贝,等.国内外环境健康风险评价中的暴露参数比较[J].*环境与健康杂志*, 2012, 29(2): 99–104.
Duan X L, Huang N, Wang B B, et al. Development of exposure factors research methods in environmental health risk assessment [J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(2): 99–104.
- [77] 段小丽,王宗爽,李琴,等.基于参数实测的水中重金属暴露的健康风险研究[J].*环境科学*, 2011, 32(5): 1329–1339.
Duan X L, Wang Z S, Li Q, et al. Health risk assessment of heavy metals in drinking water based on field measurement of exposure factors of Chinese people [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(5): 1329–1339.
- [78] 王宗爽,段小丽,刘平,等.环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨[J].*环境科学研究*, 2009, 22(10): 1164–1170.
Wang Z S, Duan X L, Liu P, et al. Human exposure factors of Chinese people in environmental health risk assessment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(10): 1164–1170.
- [79] Jha S K, Nayak A K, Sharma Y K. Potential fluoride contamination in the drinking water of Marks Nagar, Unnao District, Uttar Pradesh, India [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(3): 217–226.
- [80] Hu Y, You M, Liu G, et al. Spatial distribution and potential health risk of fluoride in drinking groundwater sources of Huaibei, Anhui Province [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 8371.
- [81] Narsimha A, Hui Q, Nandan M J M. Groundwater chemistry integrating the pollution index of groundwater and evaluation of potential human health risk: A case study from hard rock terrain of South India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206: 111217.
- [82] 赵锁志,王喜宽,黄增芳,等.内蒙古河套地区高氟水成因分析[J].*岩矿测试*, 2007, 26(4): 320–324.
Zhao S Z, Wang X K, Huang Z F, et al. Study on formation causes of high fluorine groundwater in Hetao area of Inner Mongolia [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4): 320–324.
- [83] Musah S Z, Emmanuel D S, Mahamuda A, et al. Hydro – geochemical controls and human health risk assessment of groundwater fluoride and boron in the semi – arid North East region of Ghana [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 207: 106363.
- [84] Zang F, Wang S, Nan Z, et al. Accumulation, spatio – temporal distribution, and risk assessment of heavy metals in the soil – corn system around a polymetallic mining area from the Loess Plateau, northwest China [J]. *Geoderma*, 2017, 305: 188–196.
- [85] Ahada C P S, Suthar S. Assessment of human health risk associated with high groundwater fluoride intake in southern districts of Punjab, India [J]. *Exposure and Health*, 2019, 11(4): 267–275.
- [86] Li Y, Wang S, Nan Z, et al. Accumulation, fractionation and health risk assessment of fluoride and heavy metals in soil – crop systems in northwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 307–314.
- [87] Rahman M M, Bodrud – Doza M, Siddiqua M T, et al. Spatiotemporal distribution of fluoride in drinking water and associated probabilistic human health risk appraisal in the coastal region, Bangladesh [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138316.
- [88] Enalou H B, Moore F, Keshavarzi B, et al. Source apportionment and health risk assessment of fluoride in water resources, south of Fars province, Iran; Stable isotopes ($\delta O-18$ and δD) and geochemical modeling approaches [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 98: 197–205.
- [89] Liu J, Peng Y, Li C, et al. A characterization of groundwater fluoride, influencing factors and risk to human health in the southwest plain of Shandong Province, North China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207.
- [90] He L, Tu C, He S, et al. Fluorine enrichment of vegetables and soil around an abandoned aluminium plant and its risk to human health [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(3): 1137–1154.
- [91] Fan Y, Zhu T, Li M, et al. Heavy metal contamination in soil and brown rice and human health risk assessment

- near three mining areas in central China[J]. Journal of Healthcare Engineering, 2017, 2017. doi. org/10. 1155/2017/4124302.
- [92] Brahman K D, Kazi T G, Baig J A, et al. Fluoride and arsenic exposure through water and grain crops in Nagarparkar, Pakistan [J]. Chemosphere, 2014, 100: 182 – 189.
- [93] Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China; Pollution and health risk assessment [J]. Science of The Total Environment, 2014, 468: 843 – 853.
- [94] 李梦莹, 王成尘, 毕珏, 等. 食品中重金属的人体健康风险评估方法研究进展[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2021, 50(1): 1 – 9.
Li M Y, Wang C C, Bi Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in food; A review[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2021, 50: 1 – 9.
- [95] Giovanni L, Francesca Z. Probabilistic health risk assessment of carcinogenic emissions from a MSW gasification plant [J]. Environment International, 2012, 44: 80 – 91.
- [96] Li Y, Bi Y, Mi W, et al. Land – use change caused by anthropogenic activities increase fluoride and arsenic pollution in groundwater and human health risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124337.
- [97] Ali S, Ali H, Pakdel M, et al. Spatial analysis and probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in drinking water using GIS and Monte Carlo simulation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021.
- [98] Yu Y, Cui S, Fan R, et al. Distribution and superposed health risk assessment of fluorine co – effect in phosphorous chemical industrial and agricultural sources [J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114249.
- [99] Cao H, Xie X, Wang Y, et al. Predicting geogenic ground – water fluoride contamination throughout China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 115: 140 – 148.
- [100] Yu Y Q, Yang J Y. Health risk assessment of fluorine in fertilizers from a fluorine contaminated region based on the oral bioaccessibility determined by Biomimetic Whole Digestion – Plasma in – vitro Method (BWDPM) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121 – 124.
- [101] Rizzu M, Tanda A, Canu L, et al. Fluoride uptake and translocation in food crops grown in fluoride – rich soils [J]. Journal of The Science of Food and Agriculture, 2020, 100(15): 5498 – 5509.
- [102] Rizzu M, Tanda A, Cappai C, et al. Impacts of soil and water fluoride contamination on the safety and productivity of food and feed crops; A systematic review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 787: 147650.

Review on Sources of Fluorine in the Environment and Health Risk Assessment

LI Feng – yan¹, JIANG Tian – yu¹, YU Tao^{1,2*}, YANG Zhong – fang^{2,3}, HOU Qing – ye^{2,3},
WANG ling – xiao¹

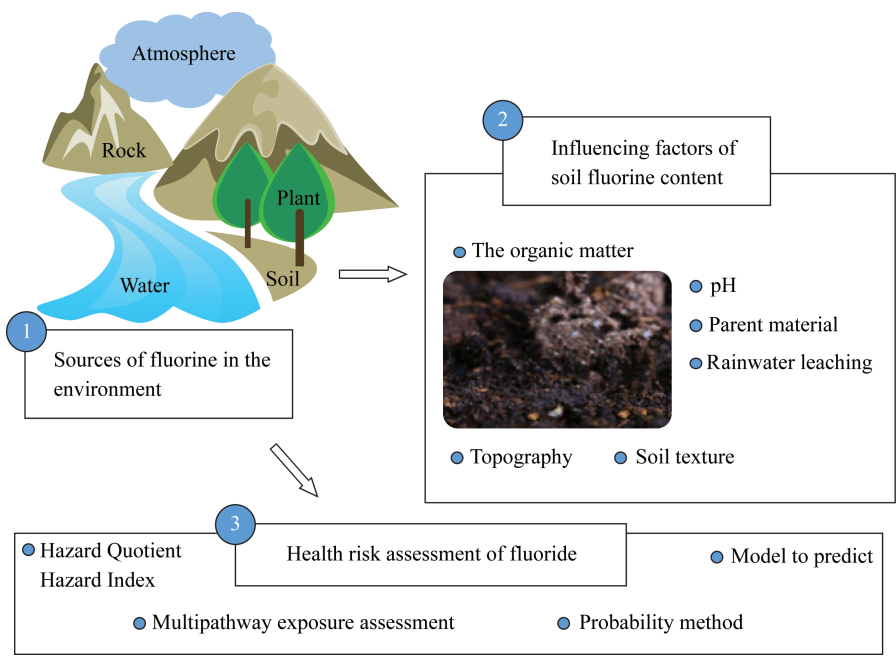
(1. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Ecogeochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China;

3. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Fluorine is unevenly distributed due to the geochemical behavior, and natural sources mainly cause fluorine health problems.
- (2) The fluorine content in the soil is affected by parent material, physical and chemical properties, and landform conditions of the soil.
- (3) The comprehensive application of the health risk assessment and fluorine risk prediction models are a target for future research.



ABSTRACT

BACKGROUND: Fluorine is an essential trace element that exists in the natural environment, and its deficiency or excess in the environment can cause health problems.

OBJECTIVES: To summarize the research progress of sources of fluorine in the environment and to assess the risk to health.

METHODS: The sources of fluorine in the natural atmosphere, rocks, soils, water, and plants, were reviewed, and the factors affecting its form and content by the environment were analyzed, such as topography, rain leaching, soil parent material, soil pH, soil organic matter and geochemical behavior.

RESULTS: Fluorine has a wide range of sources. At present, more than 260 million people in the world have been affected by environmental problems caused by fluorine. Therefore, it is of great significance to carry out a health risk assessment. The common health risk assessment models of fluorine include Hazard Quotient and Hazard Index. Probabilistic methods are often used in risk analysis. At present, there are also applications of multi – channel exposure assessment methods to assess fluorine. The feasibility and limitations of traditional models were compared.

CONCLUSIONS: It is necessary to consider the uncertainty and sensitivity of the health risk assessment models, determine the fluorine enrichment pathway, improve the combined exposure assessment models, and consider the bioavailability of fluorine intake for health risk assessment of fluorine. The next step of research on health risk assessment of fluorine can use models to predict the risks of fluorine. It is still necessary to have a deep understanding of the source, occurrences, migration path and content influencing factors of fluorine to assess the health risks.

KEY WORDS: fluorine; atmosphere; rock; soil; water; influencing factors; health risk assessment