

· 论著 · 系统性疾病 ·

离子色谱法测定饮用水中氟化物含量及其流行病学意义

杨玉青^{1,*} 薛洪滨²

1.平顶山市卫东区疾病预防控制中心检验科(河南 平顶山 467000)

2.平顶山市疾病预防控制中心检验科(河南 平顶山 467000)

【摘要】目的 采用离子色谱法测定河南省平顶山市卫东区饮用水中氟化物(F⁻)含量,分析不同季节、供水环节及城乡用水间的差异,评价区域饮用水氟化物水平及其流行病学意义,为地方饮水安全与防龋策略提供依据。方法 2024年对10个行政村分6轮采样,采集农村水样120份;对21个城市单位丰、枯水期各采样1次,采集城市水样42份。样品经滤膜过滤后,以离子色谱法外标法定量,按GB 5749-2022判定达标。结果 全年F⁻浓度范围0.10~0.80mg/L,其中98%样品分布于该区间;总体中位数0.32mg/L(IQR:0.24~0.46mg/L),达标率100%。农村出厂水与末梢水差异无统计学意义(P>0.05)。农村样品枯水期中位数高于丰水期(0.35 vs 0.29mg/L, P=0.042)。城市龙头水单位枯、丰水期分别为0.37mg/L与0.31mg/L,差异无统计学意义(P>0.05)。结论 卫东区城乡饮用水氟水平总体偏低且稳定,符合国标,饮水型氟中毒风险极低,但水氟群体性防龋保护有限。建议持续固定点监测,以含氟牙膏、儿童涂氟等非水源性措施为主要防龋策略。

【关键词】离子色谱法;氟化物;饮用水;流行病学意义

【中图分类号】R18

【文献标识码】A

DOI:10.3969/j.issn.1009-3257.2026.4.068

Determination of Fluoride Content in Drinking Water by Ion Chromatography and Its Epidemiological Significance

YANG Yu-qing^{1,*}, XUE Hong-bin².

1. Department of Laboratory Medicine, Weidong District Center of Pingdingshan for Disease Control and Prevention, Pingdingshan 467000, Henan Province, China

2. Department of Laboratory, Pingdingshan Center for Disease Control and Prevention, Pingdingshan 467000, Henan Province, China

Abstract: Objective To determine fluoride (F⁻) levels in drinking water in Weidong District, Pingdingshan, using ion chromatography, analyze seasonal and supply-stage variations between urban and rural water, and evaluate the epidemiological significance of fluoride levels for local water safety and caries prevention strategies. **Methods** In 2024, samples were collected in 6 rounds from 10 administrative villages, yielding a total of 120 rural water samples. Twenty-one urban sites were sampled once each in the wet season and dry season, resulting in 42 urban water samples. All samples were filtered through a membrane, quantified by ion chromatography using the external standard method, and compliance was assessed according to GB 5749-2022. **Results** Annual F⁻ concentrations ranged 0.10~0.80mg/L, with 98% of samples within this range; the overall median was 0.32mg/L (IQR 0.24-0.46), and the compliance rate was 100%. No significant difference was observed between finished and terminal water (P>0.05). In rural samples, the dry season exceeded the wet season (0.35 vs 0.29mg/L, P=0.042). In city units, dry and wet seasons were 0.37 and 0.31mg/L, respectively (P>0.05). **Conclusion** Fluoride levels in drinking water in urban and rural Weidong District are generally low and stable, meeting national standards, with an extremely low risk of drinking-water fluorosis. However, the population-level protective effect of water fluoride against dental caries is limited. Continuous fixed-site monitoring is recommended, and non-water-based measures such as fluoridated toothpaste, topical fluoride application for children, and pit-and-fissure sealants should be the primary strategies for caries prevention.

Keywords: Ion Chromatography; Fluoride; Drinking Water; Epidemiological Significance

氟化物(F⁻)是天然水体中常见的微量阴离子,其健康效应具有“双刃剑”特征:适宜浓度可促进羟磷灰石向氟磷灰石转化、提高釉质抗酸脱矿能力,从而降低龋病发生;而长期摄入过量则可能导致牙氟斑、累积性骨骼氟中毒等不良结局^[1]。国际上多以生活饮用水中F⁻为主要暴露来源进行人群风险管理。我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)规定F⁻限值为≤1.0mg/L,既强调高氟危害防控,也兼顾我国不同地区水文地质差异及供水保障实际^[2]。开展常态化、可比性良好的F⁻监测,是判断水源暴露水平、识别季节与工艺影响以及支撑基层口腔与公共卫生决策的重要前提。多种检测方法中,离子色谱法凭借分离度高、灵敏度高、抗干扰能力强等特点,已成为饮用水中阴离子检测的重要手段之一^[3]。该方法通过阴离子交换柱实现F⁻与Cl⁻、

NO₃⁻、SO₄²⁻等阴离子的有效分离,再经抑制电导检测器定量测定,可在微量水平下获得高精度结果。与离子选择电极法相比,离子色谱法不依赖化学掩蔽剂或离子强度缓冲液,能有效消除Al³⁺、Fe³⁺等多价离子的干扰,对复杂水样具有更好的准确性与可重复性,尤其适合承担区域性或科研型饮用水监测任务^[4]。

平顶山市卫东区长期实行固定点、分季度并覆盖枯水期与丰水期的饮用水监测策略,监测对象包括农村集中式供水和市里指定的龙头水单位。该设计既能反映不同供水环节的输配影响,也有助于识别季节性水文变化对F⁻水平的作用,并为“低/高水氟—人群口腔健康干预取向”的流行病学判读提供科学依据。基于此,本研究采用离子色谱法对卫东区2024年饮用水中氟化物进行全年6轮监测与分析,比较出厂水与末梢水、枯水期与丰水

【第一作者】杨玉青,女,副主任技师,主要研究方向:理化检验。E-mail: yyqokm@126.com

【通讯作者】杨玉青

期及季度差异,评估与国家标准的一致性,并探讨其流行病学意义,为地方饮水安全和防龋策略制定提供数据支持。

1 资料与方法

1.1 一般资料 本研究为描绘性监测研究,监测范围覆盖河南省平顶山市卫东区10个行政村的农村集中式供水点及21个城市龙头水单位,旨在掌握区域饮用水中氟化物(F^-)浓度分布特征及季节性变化趋势,为地方水质安全与防龋防病策略提供科学依据。农村监测点共10个行政村,按固定点布设并保持全年连续性。采样频次为四个季度加丰、枯水期共6次,共6轮监测;每轮每村采集出厂水与末梢水各1份,每轮共20份样品,全年农村理化样品120份。城市龙头水监测覆盖区内主要公共供水管网末端、学校、机关及居民小区等21个单位,兼顾不同区域与用水类型。于丰、枯水期各采样1轮,每轮各21份,共计42份理化样品。

所有水样均按《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.5-2023)及《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)执行。采样采用预酸洗聚乙烯瓶,于现场以待测水冲洗3次后取样,避光冷藏($4^{\circ}C$)保存,48h内完成检测。采样过程中同步记录采样日期、地点、供水方式、余氯、pH、浊度、天气状况及异常情况等信息,确保监测数据的可追溯性与代表性。

1.2 方法 (1)仪器设备与试剂:采用 Thermo Fisher ICS-1100 离子色谱仪,配阴离子分析柱(IonPac AS11, 4×250 mm); RFC-30淋洗液自动发生装置; AS-DV自动进样器; Dionex ASRS 4mm阴离子电再生抑制器;抑制型电导检测器(基线噪声 $\leq 0.02 \mu S/cm$); $0.22 \mu m$ 微孔滤膜; Chromeleon 7.2 SR4色谱工作站。

主要试剂包括:氟化钠标准储备液($1000 mg/L$, 国家标准物质 GB(E)080187),按比例配制 0.20 、 0.40 、 0.80 、 1.00 、 $2.00 mg/L$ 工作标准液;淋洗液:氢氧化钾(KOH)溶液,采用 RFC-30淋洗液自动发生器在线电解制备,电解电流为 $30 mA$,浓度为 $30 mmol/L$;实验用水为超纯水:电阻率 $\geq 18.2 M\Omega \cdot cm$,经 $0.22 \mu m$ 滤膜过滤并脱气后使用。

(2)方法学原理:经过预处理的水样经阴离子交换柱分离后, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子依次洗脱。以 $30 mmol/L$ KOH为淋洗液,经阴离子电再生抑制器转化为低电导水相,显著降低背景电导,被测离子转化为高电导酸,从而提高检测灵敏度。电导检测器在各离子特征保留时间记录信号峰值,以外标法定量。该法以“分离—抑制—电导检测”为核心流程,不依赖离子强度调节或络合掩蔽剂,可有效消除 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等多价离子的干扰,适用于饮用水中 $0.10 \sim 2.00 mg/L$ 范围内氟化物的高灵敏度测定。

(3)操作步骤:①仪器校准:在 $30^{\circ}C$ 条件下,以 ≥ 5 个浓度梯度(0.1 、 0.40 、 0.80 、 1.00 、 $2.00 mg/L$)建立工作曲线,计算回归方程及相关系数($R^2 \geq 0.999$)。②样品预处理:样品经 $0.22 \mu m$ 滤膜过滤,必要时稀释使浓度落入线性范围。③测定条件:流动相为 $30 mmol/L$ KOH,流速 $1.0 mL/min$,柱温 $30^{\circ}C$,进样量 $25 \mu L$,ASRS 4mm阴离子电再生抑制器抑制电流 $75 mA$ 。④进样检测:依次进样空白、标准、样品及质控样,检测电导信号峰面积。 F^- 保留时间约为 $3.07 min$ (随柱型微调)。⑤平行复测:每份样品平行测定一次;平行结果相对偏差(RPD) $> 10\%$ 时复测或重采。

(4)标准曲线与方法学验证:取氟化钠标准溶液配制 0.20 、 0.40 、 0.80 、 1.00 、 $2.00 mg/L$ 五个工作标准液,以外标法测定峰面积。结果显示在 $0.20 \sim 2.00 mg/L$ 范围内线性关系良好,回归方程为: $y = 0.5746x + 0.0390$, $R^2 = 0.9999$ (以2024年6月11日检测结果

为例)可满足生活饮用水中氟离子的定量检测需求。按照基线信噪比($S/N = 3$ 和 $S/N = 10$)测定,该方法对氟离子的检出限(LOD)为 $0.02 mg/L$,定量限(LOQ)为 $0.10 mg/L$ 。标准曲线如图1所示。

(5)典型阴离子色谱图:典型阴离子标准溶液色谱图见图1。 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的保留时间分别为 3.074 、 3.774 、 4.654 、 $5.467 min$,峰形对称、分离良好、基线平稳,符合系统适用性要求。

1.3 观察指标及评价标准 (1) F^- 浓度:详细统计出厂水与末梢水的 F^- 浓度;统计枯水期、丰水期的 F^- 浓度;并统计不同季节的 F^- 浓度;统计市里指定龙头水单位:枯/丰各11份。(2)达标判定:依据 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》氟化物 $\leq 1.0 mg/L$ 判定合格。(3)流行病学暴露分层(用于解释):按 F^- 浓度划分 < 0.30 、 $0.30 \sim < 0.50$ 、 $0.50 \sim 0.80$ 、 $> 0.80 \sim 1.00$ 、 $> 1.00 mg/L$ 五档。

1.4 统计学方法 建立监测数据库,连续型数据以中位数(四分位距, IQR)为主要统计量,并辅以均值 \pm 标准差(SD)作描述。正态性采用 Shapiro-Wilk 检验评估;依据分布与样本量,预设以非参数检验为主:两组比较采用 Mann-Whitney U 检验(双侧);四组比较采用 Kruskal-Wallis H 检验;若总体差异有统计学意义,行 Dunn-Bonferroni 事后两两比较计数资料(如达标率)以例数/百分比表示,必要时采用 χ^2 检验。检验水准 $\alpha = 0.05$ (双侧);P值保留三位小数($P < 0.001$)。

1.5 质量控制 研究按离子色谱法QC执行:(1)校准与线性:每日以 ≥ 5 点标准($0.10 \sim 2.00 mg/L$)建立工作曲线, $R^2 \geq 0.999$;校准残差呈随机分布。(2)系统适用性(SST): F^- 保留时间日内漂移 $\leq 2.0\%$;峰对称因子 $0.8 \sim 1.5$;低/中/高三个水平的重复进样(各 $n \geq 5$)峰面积RSD $\leq 5\%$ 。(3)空白与记忆效应:流动相空白与进样瓶空白不得检出或低于LOD;穿插空白验证无携带。(4)精密度与准确度:平行样比例 $\geq 10\%$,RPD $\leq 10\%$ 为合格;每批至少1份加标回收(0.20 或 $0.50 mg/L$),回收率 $85\% \sim 115\%$ 为合格。(5)方法学性能:实验室验证LOD $\leq 0.02 mg/L$ 、LOQ $\leq 0.01 mg/L$;线性范围覆盖 $0.10 \sim 2.00 mg/L$ 。(6)数据有效性:任一关键QC(线性、SST、回收、平行)不合格,则该批相关数据判为无效;查因后重校与复测,必要时重采。

2 结果

2.1 样本构成与质控 全年共采集并检测饮用水样品162份,其中农村集中供水样品120份(10村 \times 6轮 \times 出厂/末梢各1份),城市龙头水样品42份(21个单位,丰、枯水期各1轮)。所有样品均在采样后48h内检测完毕,样品保存和运输过程符合 GB/T 5750.5-2023 要求,检测率100%。

2.2 全年总体水平与达标情况 所有样品 F^- 浓度均符合 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中 $\leq 1.0 mg/L$ 的限值要求,达标率100%。农村出厂水与末梢水 F^- 浓度差异无统计学意义($P > 0.05$)。见表1。

2.3 枯水期与丰水期比较 枯水期 F^- 浓度略高于丰水期,差异具有统计学意义(Mann-Whitney U检验, $P = 0.042$)。见表2。

2.4 季度变化趋势 季度间总体差异无统计学意义(Kruskal-Wallis H检验, $P > 0.05$)。见表3。

2.5 暴露分层分析 按全年样品 F^- 浓度分布分层统计: $< 0.30 mg/L$: 58份(35.8%); $0.30 \sim < 0.50 mg/L$: 92份(56.8%); $0.50 \sim 0.80 mg/L$: 12份(7.4%); $0.80 mg/L$: 0份(0%)。总体98%样品处于 $0.10 \sim 0.80 mg/L$ 区间,无超标样品。

表1 全年饮用水F⁻水平与达标情况

组别	n	范围(mg/L)	均值±SD(mg/L)	中位数(IQR)(mg/L)	达标率
全部样品	162	0.10~0.80	0.34±0.12	0.32(0.24~0.46)	100%
农村样品	120	0.10~0.78	0.33±0.11	0.31(0.23~0.44)	100%
出厂水	60	0.11~0.77	0.33±0.12	0.30(0.23~0.44)	100%
末梢水	60	0.10~0.78	0.32±0.11	0.31(0.24~0.43)	100%
龙头水样品	42	0.12~0.80	0.36±0.13	0.34(0.25~0.48)	100%

表2 农村枯/丰水期F⁻比较

季节	n	范围(mg/L)	均值±SD(mg/L)	中位数(IQR)(mg/L)
枯水期	20	0.18~0.80	0.36±0.13	0.35(0.27~0.48)*
丰水期	20	0.10~0.66	0.31±0.10	0.29(0.21~0.38)

注：*与丰水期比较，P<0.05(双侧)。

表3 农村不同季度F⁻水平

季度	n	范围(mg/L)	均值±SD(mg/L)	中位数(IQR)(mg/L)
Q1	20	0.10~0.70	0.32±0.11	0.30(0.22~0.40)
Q2	20	0.12~0.76	0.33±0.12	0.32(0.24~0.43)
Q3	20	0.13~0.80	0.34±0.12	0.33(0.25~0.44)
Q4	20	0.14~0.78	0.35±0.11	0.34(0.26~0.45)

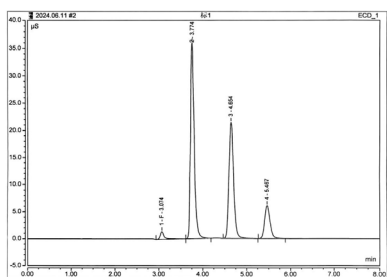


图1 典型阴离子标准溶液色谱图。

3 讨论

本研究基于离子色谱法对卫东区饮用水中氟化物(F⁻)进行了为期一年的系统监测，结果显示：全年F⁻浓度范围为0.10~0.80mg/L，中位数0.32mg/L(IQR: 0.24~0.46)，达标率100%，总体处于低氟—中低水平且年内波动小。这表明卫东区饮用水氟化物水平稳定、安全，长期暴露风险较低。其主要原因在于研究区供水水源以浅层地下水和经调配的地表水为主，含氟矿物(如萤石、白云石)赋存量有限，水岩作用释放的可溶性氟较少；同时，当地集中供水系统运行规范，出厂工艺包括混凝、沉淀、过滤与消毒，无加氟或除氟环节，能较真实反映原水特征^[5]。加之监测点地质条件相对稳定、取样频率均匀，减少了因季节或工艺变化造成的系统性偏差，从而使结果表现出较好的时空一致性^[6]。

季节性分析显示，枯水期F⁻浓度(0.35mg/L)略高于丰水期(0.29mg/L)，差异具有统计学意义(P=0.042)。该规律符合区域水文地球化学特征：枯水期降水少、蒸发强、地下水占比上升，导致可溶性氟富集；丰水期降雨量大、地表径流补给多，氟离子被稀释^[7]。虽然枯水期略有升高，但总体仍处于安全范围内，无需额外除氟措施。建议继续保持固定点、分季度及丰枯期采样制度，并在极端干旱或非正常调水期间加密监测，以及时识别潜在波动。农村出厂水与末梢水F⁻浓度差异无统计学意义(P>0.05)，说明输配系统中F⁻保持稳定，无明显吸附或沉积损失。氟离子在中性至微碱性水体中主要以游离阴离子形式存在，对聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等管材吸附弱，加之供水系统循环良好、水龄短，浓度保持一致性高^[8]。

本研究所有样品F⁻浓度均符合国家标准(≤1.0mg/L)，98%的样品处于0.10~0.80mg/L区间，未见超标。说明该地区饮水型氟

中毒风险极低。但从流行病学角度看，饮水氟含量与龋病防护呈U形关系，低于0.5mg/L的水氟难以产生显著防龋作用^[9]。

此外，本研究验证了离子色谱法在基层饮用水监测中的适用性。该方法分离度高、灵敏度强，能有效消除多价离子干扰，对低浓度样品重复性优良，适用于常态化区域监测。与离子选择电极法相比，离子色谱法不依赖化学掩蔽剂或缓冲液，检出限更低、结果更稳定，特别适合多阴离子共存的复杂水样环境^[10]。

综上所述，卫东区饮用水氟化物水平总体安全且年内稳定，枯水期小幅升高符合区域水文特征，输配环节对F⁻浓度影响可忽略。

参考文献

- [1] 曲秋玲, 焦欣伟, 陈学明, 等. 离子色谱法测定PVC生产水中阴离子含量[J]. 聚氯乙烯, 2024, 52(12): 32-34.
- [2] 张燕娣, 蒋才斌. 离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐方法研究[J]. 山西化工, 2024, 44(11): 106-108, 112.
- [3] 吕玉容, 梁敏聪, 徐丽繁. 超声提取-离子色谱法测定土壤中水溶性氟化物的方法优化[J]. 环境监控与预警, 2025, 17(3): 65-69, 113.
- [4] 苗俊. 紫外分光光度法和离子色谱法测定水中硝酸盐氮的比对分析[J]. 山西化工, 2024, 44(10): 89-90, 104.
- [5] 谭智敏. 过硫酸钾消解-离子色谱法同时检测水中氯化物、总磷和总氮[J]. 品牌与标准化, 2024, (6): 13-15.
- [6] Taher K M, Momoli F, Go J, et al. Systematic review of epidemiological and toxicological evidence on health effects of fluoride in drinking water. [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2024, 54(1): 31-33.
- [7] 李胜南, 牛莹莹, 李彤, 等. 波长扫描联合氟组合试剂分光光度法检测生活饮用水中氟化物[J]. 中国地方病防治, 2023, 38(5): 393-395.
- [8] 王文瑾. 新疆生产建设兵团饮用水中氟化物空间分布特征及其对6~24岁学生的健康风险评估[D]. 石河子大学, 2023.
- [9] 王永香, 夏铭德, 袁琳娜. 生活饮用水输配水设备及防护材料中氟化物测定方法比较分析[J]. 上海化工, 2021, 46(6): 64-66.
- [10] J.M M, Steffany C, Elías M, et al. Status of the epidemiological surveillance systems for salt and water fluoridation programs in Latin America and the Caribbean[J]. Universitas Odontologica, 2019, 38(80).

(收稿日期: 2024-05-30)

(校对编辑: 韩敏求)

(排版编辑: 刘淮嘉)