

מינהל המחקר החקלאי
המכון לקרקע ומים
בית דגן

הערכת הרכוז המותר של פלואורידים במי קולחין בישראל

ב. בר-יוסף

דו"ח על פרויקט

301-0256-96 (הסכם 369.95)

מוגש להתאחדות התעשיינים

אוגוסט 1996

הערכת הרכוז המותר של פלואורידים במי קולחין בישראל

ב. בר-יוסף

המכון לקרקע ומים, מינהל המחקר החקלאי, בית דגן
פרויקט 301-0256-96 (הסכם 369.95)

תקציר

קרקעות ישראל מועמסות בהתמדה בפלואור שמקורו באבק בתי חרושת למלט ואלומיניום, חומרי הדברה, סופר-פוספאט וגבס זרחתי. מקור נוסף שעלול לזהם את הקרקע בפלואור הוא תעשיית השבבים, המבקשת לערבב את מי השפכים שלה במערכות קולחין אזוריות המשמשות להשקייה. מטרת הסקר הנוכחי היא לסכם את הידע הקיים בנושאי הצטברות פלואור בצמחי מאכל ותנועת F בקרקע, ולהציע קריטריונים לקביעת ערך סף בטוח של רכוז F במי השקייה תוך התחשבות בתכונות הקרקע והגידול. הערכת הקריטריונים מבוססת על העובדות, התהליכים וההנחות הבאות:

I. צריכה יומית מומלצת של F: 2 מג' F לאדם מבוגר ליום. נתון זה דורש אימות ובדיקה מצד פזיולוגים סביבתיים ורופאים.

II. מג' אחד של F נכנס לגוף במי שתיה (1 ליטר ברכוז מקובל של 1 מג' F/ל'), השאר במזון מוצק. בהנחה של צריכת 1 קג' חומר צמחי טרי לאדם ליום, ו-10% ח.י., רכוז F ממוצע מותר בחומר היבש הנאכל הוא 10 מיקרוגרם F/ג'.

III. מכיון שרכוז F בחלק הנאכל (פרי) קטן מאשר בנוף, הנחת העבודה היא שהרכוז הממוצע המותר של F בצמח השלם (Q_{FC}) הוא 40 מיקרוגרם F/ג'.

IV. קצב הקליטה היומי של F על ידי צמחים $(\Delta U_F / \Delta t)$:

$$\Delta U_F / \Delta t = S J_{\max} C_F / (K_{mF} + C_F) \quad [i]$$

כאשר S = משקל השורשים לצמח, J_{\max} ו- K_{mF} הם קבועי מיכאליס-מנטן ו- C_F הוא רכוז F בתמיסת הקרקע (או המזון). הקבועים במשוואה זאת הוערכו עבור תירס ועגבניה מתוך נתוני הספרות.

V. התנאי שרכוז F בצמח ימצא מתחת לרמת הסף (Q_{FC}):

$$Q_{FC} < (\Delta U / \Delta t) / (\Delta W / \Delta t) \quad [ii]$$

כאשר $\Delta W / \Delta t$ שווה לקצב ייצור החומר היבש על ידי הצמח.

VI. בהצבת [ii] ב- [iii] מקבלים את C_F המותר בתמיסת הקרקע (C_r):

$$C_r \leq (\Delta W / \Delta t) Q_{FC} K_{mF} / (J_{\max} S - Q_{FC} [\Delta W / \Delta t]) \quad [iii]$$

VII. הרכוז התאורטי לפי שקולי מסיסות פלואוריד (CaF_2) בקרקע הוא 0.1 mM (כ-2 מג' F/ל').

VIII. הקינטיקה של העלמות F מתמיסות קרקע תוארה בספרות בעזרת משוואת Elovich:

$$C_t = (C_0 - a) - b \ln t \quad [iv]$$

בשעה הראשונה הרכוז יורד ל-20%-10 מערכו ההתחלתי (C_0) ומגיע לערך שווה משקל עם מינרלי F בקרקע לאחר כחודשיים. הראקציה המהירה היא ספיחה והאיטית שקיעה. השפעת גורמים קרקעיים על המקדמים ב- [4] לא נחקרה לפי שעה.

IX. בתמיסה הדומה בהרכבה הכימי לשפכי חברת אינטל, בהנחה של pH 7, 10% מכלל ה-F קשור ל-Al (בעיקר AlF_3^0). ב-pH 8 רכוז הקומפלקסים עם Al זניח, ו-3-4% מכלל ה-F בתמיסה נמצאים כ- MgF^+ . כתוצאה מכך הנחנו במודלים העוסקים בספיחה, תנועה וקליטה בקרקעות ישראל שרק F משתתף בתהליכים אלה.

X. מודל לנגמיר [v] מתאר היטב ספיחת F לקרקעות ישראל:

$$A = T K_F C_F / (1 + K_F C_F) \quad [v]$$

מכסימום הספיחה האפשרי T ($mmol F/kg soil$) וקבוע האפיניות של F לשטח הסופח K_F (L/mol) נמצאים במתאם טוב עם מספר תכונות קרקע (טבלה 4). המתאמים מאפשרים אומדן של ספיחת F לקרקעות שלא נבחנו עד כה באופן נסיוני, בתנאי שה-pH שלהן < 7.

XI. הכמות המותרת המירבית של F זמין בקרקע ($APF, mmol F/plant$) מוגדרת ככמות הספוחה הנמצאת בשווי משקל עם C_r ([30]), כפול נפח בית השורשים של צמח בודד, כפול המשקל הסגולי

של הקרקע ρ (g/cm³):

$$APF = \rho V T K_F C_r^* / (1 + K_F C_r^*) \quad [vi]$$

במשוואה זאת $C_r^* = C_r \cdot 1000$

XII. כמות F מסיים שמותר להוסיף לקרקע (דרך המים או כ-KF המוסף לקרקע כמוצק) (PFA, ג' F/מ²) שווה ל- APF פחות הכמות הספוחה הנמצאת בשווי משקל עם הרכוז התחילי של F בתמיסת הקרקע. הרכוז התחילי הערך כ- 0.1 mMF. המעבר מתוספת F לצמח לתוספת F ל דונם תלוי במספר הצמחים לדונם.

XIII. מניחים על סמך [iv] ש-F מסיים שמוסף לקרקע ולא נקלט ע"י הצמח עובר לאחר עונה למאגר המינרלים של F בקרקע.

XIV. אומדן של כמויות F שמותר להוסיף לקרקעות שונות בארץ בלי לגרום להצטברות F העולה על $Q_{FC} = 40$ מג' F/קג (PFA) חושב עבור שתי מערכות שורשים בעגבניה ובתירס, המייצגות את טווח הנתונים שפורסמו בספרות. במקרה אחד (ציור 7א) הנחנו משקל שורשים של 50 ו- 26 ג' ח.י., בשני הגידולים, בהתאמה, ובמקרה השני (ציור 7ב) 150 ו- 78 ג' ח.י. לצמח. במקרה השני הנחנו גם שהשורשים מרוכזים ב- 20 הס"מ העליונים של הקרקע, לעומת 30 ס"מ במקרה הראשון. במקרה של מערכת השורשים הקטנה, כמות ה-F שניתן להוסיף לתירס נעה בין 15 קג'ד' לעונה בקרקע חולית (בשור) ל- 308 קג' D/F בקרקע בעלת כושר ספיחה גבוה (גולן). בעגבניה העומס המותר נע בין 12 ל- 170 קג' D/F, בהתאמה (ציור 7א). בצמחים בעלי משקל שורשים גדול פי שלושה ההעמסה המותרת בתירס היא 7 עד 114 קג' D/F לעונה ובעגבניה בין 3 ל- 45 קג' D/F לעונה. לשם השוואה, במנת מים של 560 מ"מ וברכוז 6.5 מג' F/ל', מנת F המסיים המוספת לקרקע היא 3.6 קג' D/F.

XV. מודל הטרנספורט מאפשר לחשב את תנועת F בקרקע ואת קליטתו על ידי הצמחים. המודל מניח תנועה חד-מימדית בדיפוסיה-קונבקציה, קרקע הומוגנית, ספיחת F לפי לנגמיר, גידול פוטנציאלי של הצמח לפי משוואה לוגיסטית עם 10% מהחומר היבש מופנים לשורשים, קליטת מים על ידי הצמח, קליטת F לפי מיכאליס-מנטן. הקלט כולל קבועי קרקע וצמח וכן מהלך השקיייה ורכוז F במים. ידיעת משקל החומר היבש מאפשרת לחשב את הרכוז הממוצע של F בצמח. לא הערכה ההשפעה של התכונות ההידראוליות של הקרקע על תנועת F, והפונקציות המייצגות הן אלו של קרקע גילת.

המודל חוזה שבמקרים ריאליים (6.5 מג' F/ל' ו-560 מ"מ מים לעונה) תנועת F בקרקעות הארץ מוגבלת במקרה הגרוע לעומק של כ- 60 ס"מ לעונה. הכמות שהגיעה לעומק זה תשקע עם הזמן ותוסף למלאי הגדול של מינרלי ה-F הקיים באופן טבעי בקרקעות ישראל. אומדן עומק התנועה לא הביא בחשבון אפשרות של תנועת F בסדקים ובמסלולי תנועה מועדפים אחרים. קליטת F שחושבה ע"י המודל במקרים הריאליים הנ"ל נמצאת בהתאמה טובה עם הקליטה שחושבה לפי המודל הקודם ואינה משנה את המסקנות העיקריות הקשורות להצטברות F בצמחים שהוסקו למעלה.

הגדרת הבעיה

קרקעות ישראל מועמסות בהתמדה בפלואור שמקורו באבק בתי חרושת למלט ואלומיניום, חומרי הדברה, סופר-פוספאט וגבס זרחתי. תעשיית האלקטרוניקה, במיוחד זו העוסקת ביצור שבבי מחשב, צורכת פלואור ומים בכמויות גדולות. רכוז הפלואור במי שפכים של מפעלים כגון אינטל וטאואר עלול להגיע ל-12 מג' F לליטר, ונפח השפכים שלהם נע בין כ-30 ל-170 אלף קוב לחודש. נפח השפכים של חברת אינטל, למשל, שווה לנפח הקולחים של קרית גת (איתן, 1995). במיחול 1:1 של שפכי אינטל על ידי קולחי קרית גת, ובהנחה שרכוזי הפלואור בשפכים ובקולחין עומדים על 12 ו-1 מג' F/L', בהתאמה, נקבל במים המהולים רכוז של 6.5 מג' F/ליטר. רכוז זה גבוה פי 6.5 מהרכוז המותר של F בקולחי ישראל, ופי ארבעה לערך מהרכוז המותר במי שתיה. הרכוז המותר של פלואור בקולחי הארץ נמוך מהסף המותר בארצות אחרות בעולם היות והמים בארץ מיועדים להשקייה, בעוד שבארצות אחרות המים מסולקים לים.

לפי שעה לא נעשה מאמץ לכמת את הנזקים הצפויים מנוכחות עודפי פלואור בקרקעות שונות בארץ. הסיכונים הפוטנציאליים הם זיהום מי התהום והגדלת רכוז F בשרשרת המזון. שני התהליכים עלולים לגרום להצטברות גבוהה מהמותר של F בגוף האדם, דבר הכרוך בסכנות בריאותיות חמורות.

הסקר הנוכחי בא לסכם את הידע הקיים בנושאי הצטברות פלואור בצמחי מאכל ותנועת F בקרקע, ולהציע קריטריונים לקביעת ערך סף בטוח של רכוז F במי השקייה תוך התחשבות בתכונות הקרקע והגידול.

הידע הקיים

1. רכוזים מותרים של F בגוף האדם ובצמחים

תחום הרכוזים הרצוי של F בגוף האדם צר למדי. רכוז נמוך מהאופטימום מזיק לשיניים ולעצמות. רכוז גבוה מהמיטבי גורם לסרטן עצמות, אי סדרים בפעולת כרומוזומים ובעיות בסינטזה של DNA (Committee of Toxicity, 1993; Whitford, 1989). קצב הצריכה הרצוי של F ע"י בני אדם (במים ובמזון מוצק) תלוי ברכוז הדרוש של F בגוף האדם ובשעור הפרשת הפלואור ע"י השתן. לפי ה- Committee of Toxicity (1993) אחוז ה-F המופרש בשתן נע בין 75 ל-90% מהכמות הנקלטת. מכיון שהרכוז הדרוש בגוף ושעור ההפרשה אינם ידועים בדיוק, קצב הצריכה המיטבי של F אינו ידוע אף הוא. לפי Valach and Sedlacek (1990) התצרוכת היומית המומלצת היא כ-2 מג' F לאדם ליום. בהנחה ש-90% מכמות זאת מופרשת החוצה בשתן, הכמות שתצטרך בגוף האדם במשך 20 שנה תהיה 1.5 ג' F. אם משקל האדם שווה ל-75 קג', הרכוז הממוצע בגוף יהיה כ-20 מג' F/קג', וקצב הצריכה היומי הממוצע לתקופה יהיה כ-27 $\mu\text{g F/kg day}$. לפי גרינפלסט (199), כמות פלואור העולה על 2 ג' F בגוף אדם מבוגר נחשבת למזיקה. ערך גבולי זה יושג, לפי ההנחות שלמעלה, לאחר כ-30 שנות צריכת F בשעור יומי של 2 מג' F ליום (Valach and Sedlacek, 1990). בהסתמך על המלצת (Valach and Sedlacek, 1990) וההתאמה לממצא המצוטט ע"י גרינפלסט (199) הנחנו בהמשך העבודה שהתצרוכת היומית המומלצת של F על ידי בני אדם היא 2 מג' F ליום.

אם מניחים שאדם שותה 1 ל' מים ליום ורכוז F במים הוא 1 מג' L', הרי שהתוספת המותרת של F במזון מוצק היא 1 מג' F לאדם ליום. כמות זאת תתקבל בצריכה יומית של 1 ק"ג מזון צמחי טרי (10% חומר יבש), שרכוז F בו 10 מג' L/ק"ג ח.י. אם מניחים שרכוז F בפרי קטן פי ארבעה מזה שבנוף (Leone, 1956), שמשקל הנוף גדול פי כמה ממשקל הפירות ושבירב המקרים הפרי הוא האיבר הנאכל, הרי שהרכוז המותר של F בצמח השלם יכול להיות גבוה יותר ולהגיע לכ-40 מג' F/קג'. רכוז זה גבוה פי חמישה עד פי עשרה מהרכוז הנורמלי של F בגידולים שונים בארץ (Bar Yosef et al, 1986). כקרוי ראשון נניח בהמשך העבודה, שהרכוז המותר של F בצמח (Q_{Fc})

שווה ל- 40 מג' F/ק"ג ח.י...
 בתנאים של זיהום אטמוספרי וקרקעי בפלואור נמצאו בגידולים שונים רכוזי F גבוהים מערך הסף הנ"ל. בקובה, למשל, נמצאו בזרעי דגניים רכוזי F שנעו בין 50 ל- 120 מג' F/ק"ג, בירקות בין 60 ל- 2000 ובפירות בין 10 ל- 250 מג' F/ק"ג (Vallejo et al, 1992)
 רכוז F בצמח הגורם לעכוב קצב ההתפתחות שלו גבוה ב- 50 עד 200% מרכז הסף שהוגדר לעיל (Bar-Yosef et al, 1988). הרכוז המזיק לצמח רלבנטי לכן רק בגידולים בלתי נאכלים, החשוב ביניהם כותנה. הערך הקריטי לכותנה לא הוגדר לפי שעה בספרות. יגנו ממליצים להשתמש כאומדן ראשון בערך של 60 מג' F/ק"ג ח.י...

2. רכוזי F בתמיסות קרקע

רכוזים אפשריים של F בשווי משקל עם מספר מינרלים נפוצים בקרקע ב-pH שונים מוצגים בטבלה 1. לפי (Elrashidi and Lindsay, 1985) הרכוז המתקיים בשווי משקל עם CaF_2 ורכוז Ca אופייני לקרקעות הוא 1.9 מג' F/L' והוא מתאר היטב את רכוזי הפלואורידים בתמיסות קרקע בתנאי שדה בתחום רחב של pH. רכוז זה נמוך מהרכוז התאורטי במערכת $\text{CaF}_2\text{-CaCO}_3$ (7.6 מג' F/L') וגבוה מרכוזי F שנמצאו במיצויי קרקע ב- 0.01 M CaCl_2 ב- 109 קרקעות במקומות שונים בארה"ב (Elrashidi and Lindsay, 1985). תחום הרכוזים שנמצא במיצויים הנ"ל נע בין $10^{-4.18}$ (1.2) mg F/L ל- $10^{-6.79}$ ($3.1 \mu\text{gF/L}$), עם ממוצע של $10^{-5.24}$ (0.11 mgF/L). תוצאות דומות של רכוזי F במיצויי קרקעות שונות התקבלו גם במחקרים אחרים המצוטטים בעבודת Elrashidi and Lindsay, 1985.

רכוזי F שנמצאו בתשטיפים של קרקעות שונות בארץ בניסוי עמודות בו הוסף CaF_2 בראש העמודה מסוכמים בטבלה 2 (Bar-Yosef et al, 1989). בקרקעות ללא תוספת F, רכוז F בתשטיפ לאחר הזרמת 10 נפחי נקובים של תמיסת CaCl_2 נע בין 0.1 ל- 0.7 mg F/L , ועלה עם עלית אחוז החרסית בקרקע. בתוספת F (45 gF/m^2 , מעורבבים בס"מ העליון של הקרקע) הרכוזים נעו בין 0.57 ל- 0.80 mg F/L . תחום רכוזים זה דומה לתוצאות (Lindsay and Elrashidi, 1985) שצוטטו לעיל.

בניסוי עציצים שנערך עם אותן קרקעות לאחר ערבובן עם כמויות שונות של CaF_2 (100, 200, 1000 מג' F/ק"ג קרקע) נעו רכוזי F בנקזים בין $0.27 \pm 0.03 \text{ mgF/L}$ בקרקעות בשור וגילת ל- 0.20 mgF/L בקרקע עכו. שטיפת הקרקע נעשתה חודשיים לאחר הוספת הפלואוריד לקרקע, ושעור ההוספה של ה- CaF_2 לא השפיע על רכוז הפלואור בתשטיפים (Bar-Yosef and Lindsay, 1986). כאשר פלואוריד הוסף לקרקע חמרה חרסיתית בארה"ב (1.3% חומר אורגני, 6.4% גיר ו- 7.5 pH) בצורת HF דרך המים (0, 100, 400 ו- 1000 מג' F/ק"ג קרקע) ונשטף לאחר מכן בתמיסת 0.01 M CaCl_2 , רכוזי F בנקזים 40 עד 60 יום לאחר הוספת הפלואור לקרקע היו 0.6, 4.3, 7.3 ו- 12.2 מג' F/L', בהתאמה (Bar-Yosef and Lindsay, 1986).

כסכום ביניים ניתן לומר, שרכוזי F בתמיסת הקרקע (C_f) תלוי בסוג תרכובת הפלואור המוספת ובתכונות הכימיות של הקרקע. כאשר מוספת תרכובת מסיסה דרך המים, C_f תלוי ברמה המוספת ובזמן שלאחר ההוספה. דיון בקינטיקה של העלמות F מתמיסות יערך בהמשך.

טבלה 1. רכוזי F^- בשווי משקל עם מינרלים נפוצים בקרקעות בעלות pH שונה.

System	pH	Equil. conc. M F^-	Comments
$AlF_3-Al(OH)_3$	< 4.5	< 10^{-4}	Acid soils
$Ca_5(PO_4)_3F$ - soil-Fe [#]	5.6	$\sim 10^{-10}$	
CaF_2 -soil	4.5-7.4	$10^{-3.96}$	Predicts reasonably well F^- conc. in soil solutions
CaF_2-CaCO_3	7.5-8.0	$10^{-3.4}$	
$KMg_3AlSi_3O_{10}F_2-CaCO_3$	7.0-8.0	10^{-6}	

[#] Soil-Fe and soil-Ca estimated according to Lindsay (1975).

טבלה 2. רכוזי F בתשטיפי עמודות קרקע עם ובלי תוספת CaF_2 בראש העמודה.⁺

Soil	CaF_2 g/column [#]	Leachate pH	Leachate F^- μM	mg/L
Besor sandy soil	0	7.6	5	0.10
	0.130	7.7	40	0.76
Akko clay soil	0	7.8	38	0.72
	0.130	7.8	42	0.80
Bet Dagan clay soil	0	7.8	27	0.51
	0.130	7.9	30	0.57
Gilat loess soil	0	7.9	19	0.32

⁺ Data refer to the 10th pore volume of $CaCl_2$ 0.01 M. Data taken for 5 cm high columns from Bar-Yosef et al (1987).

[#] 0.130 g CaF_2 /column (mixed in the top 1 cm soil layer) correspond to 4.5 mg F/cm².

3. חלוקת F בין הפאזה המוצקה והפאזה הנוזלית בקרקע

א. צורני F בתמיסות קרקע ובשפכי אינטל קבועי שווי משקל של קומפלקסים של F⁻ עם מתכות שונות, וקבועי מכפלת מסיסות של מינרלים נפוצים של F בקרקע ידועים זה מכבר בספרות (Lindsay and Elrashidi, 1985). בקרקעות בעלות pH נמוך מ-5, שבהן ריכוז ה-Al³⁺ גבוה יחסית ונקבע ע"י מסיסות גיבסיט או מונטמורילוניט, הצורן העיקרי של F הוא AIF₃⁰, ואחריו AIF₄⁻ ו-AIF₂⁺. בקרקעות בעלות pH ≤ 6 הצורן העיקרי הוא F⁻, וצורות יוניות אחרות אינן תורמות באופן משמעותי לריכוז הכללי של F (Elrashidi and Lindsay, 1985).

ריכוז צורנים שונים של F בתמיסה מימית הדומה בהרכבה הכימי לשפכים של חברת אינטל ניתן בטבלה 3. החישוב נעשה עבור מספר ערכי pH על מנת לכסות תחום מצבים שעשוי להתקבל בתנאי השקיייה-דישון שונים בשדה. עד pH 7 כ-10% מכלל ה-F המוסף קשור ל-Al, כאשר הצמד היוני הדומיננטי הוא AIF₃⁰ (טבלה 3). ב-pH 8 ריכוז הקומפלקסים עם Al זניח, והצמד היוני MgF⁺ מהווה 3-4% מכלל ה-F המוסף.

טבלה 3. חישוב האקטיביות של צורנים שונים של F בתמיסה[#] הדומה בהרכבה הכימי⁺ לשפכי חברת אינטל, כתלות ב-pH.

Species	pH			
	6	7	8	9
	Activity (μmol/L)			
F ⁻	222.4	245.6	267.1	268.4
AIF ₂ ⁺	0.15	0.06	~ 0	~ 0
AIF ₂ ⁺	14.3	6.38	0.0099	~ 0
AIF ₃ ⁰	35.8	17.6	0.029	~ 0
AIF ₄ ⁻	1.9	1.03	0.0019	~ 0
HF ⁰	0.04	0.004	0.0004	~ 0
CaF ⁺	1.8	1.98	2.11	1.9
MgF ⁺	9.7	10.5	11.2	10.2

[#] FeF₂⁺, FeF₂⁺, FeF₃⁰ were also taken into account in the speciation program, but their activities were in all studied cases practically zero, and they were not included therefore in the Table.

⁺ Solution total element concentrations: T Ca (total Ca conc.) 1500 μmol/L; T Mg 1500; T P 158; T F 330 μmol/L; T Al 55; T Fe(II) 36; T C 5000; T S 5000 μmol/L. The EC was 1.99 dS/m (provided by INTEL).

ג. ספיחת F לקרקע

קיים מודל ספיחה כימי-אלקטרוסטטי המתאר ספיחת F על ידי תחמוצות בחל, מינרלי חרסית וקרקעות כתלות ברכוז F, pH, עוצמה יונית ורכוז יונים מתחרים בתמיסה (Bowden et al, 1977). חסרון המודל הוא במספר הפרמטרים הרב המופיע בו ובעובדה שלא ניתן לשלבו במשוואות טרנספורט. מודל פשוט יותר [1] מבוסס על מודל לנגמיר תחרותי וגם הוא מאפשר התחשבות בהשפעות pH על הספיחה (A, mmol/kg). המודל התחרותי חזה היטב ספיחת F על מונטמורילוניט וקאוליניט, וניתן לשלבו במודלים של תנועה (Bar-Yosef et al, 1988). הפרמטרים במודל כוללים את מקסימום הספיחה האפשרית T (mmol/kg) ואת קבועי האפיניות K_i (L/mol) של צורנים שונים של F לשטח הסופח.

$$A = \frac{T \sum (K_i C_{F_i})}{1 + \sum (K_i C_{F_i}) + K_{OH} C_{OH}} \quad [1]$$

בעבודה שתארה את ספיחת F לקרקעות ישראל הניחו Bar-Yosef et al (1989) ש-pH הקרקע היא תכונה קבועה, שקשירת F אינה משפיעה על ה-pH, ושקבועי הספיחה של קומפלקסים של F קטנים מאד יחסית ל- K_F . בתנאים אלה [1] הופכת למשוואת לנגמיר רגילה [2]:

$$A = T K_F C_F / (1 + K_F C_F) \quad [2]$$

הפרמטרים T ו- K_F ב- [2] עבור קרקעות שונות בארץ, ומשוואות מתאם בין T מחד ו- K_F מאידך ובין מספר תכונות קרקע, מסוכמים בטבלה 4. מודל לנגמיר [2] נמצא מתאים גם לתאור קשירת F לקרקעות גירניות בשווייץ (Fluhler et al, 1982).

נבחי שכמות F שהוספה לקרקע באמצעות מנת מים בעומד d ס"מ ורכוז נתון של F, C_{in} (mg/L), נספחה (A, mg F/kg soil) תוך שווי משקל עם C_{in} בנפח קרקע בעל עומק h (ס"מ) וצפיפות ρ (קג/ל'). חוק שמור החומר מחייב:

$$C_{in} d = A h \rho + C_{in} h \theta \quad [3]$$

בהצבת A ממשוואה [2] מקבלים:

$$h = d (1 + K_F C_{in}) / (\rho K_F T + \theta [1 + K_F C_{in}]) \quad [4]$$

דוגמא: בהוספת 56 ס"מ תמיסה המכילה 10 מג' F/ל' לקרקע גילת ($\rho = 1.25 \text{ kg/L}$ ו- $\theta = 0.25$), חזית הרכוז של F (h) תמצא בעומק 13.5 ס"מ. לשם יחידות הומר T ו- K_F שבטבלה 4 ל-247 mg F/kg, ול-0.0144 L/mg F, בהתאמה. במצב של חוסר ספיחה ($T = 0$), חזית הרכוז תמצא בעומק 224 ס"מ. בתנאים מציאותיים, פרופיל הרכוז משתנה באופן הדרגתי עם העומק, כפי שניתן לחזות באמצעות משוואת הטרנספורט של F בקרקע (ראה בהמשך).

קיימת היסטריזה בספיחת F לקרקעות (Fluhler et al, 1982). בכל המקרים שדווחו, עקום השחרור היה תלול מעקום הספיחה, אולם הבדיקות נעשו בתחום רכוזים גבוה וכנראה שהיו מעורבים גם תהליכי שקיעה. ממדידות שנעשו ביונים אחרים, ידוע, שמידת ההיסטרזה תלויה בשיטת הדסורפציה של היון מפני השטח. למרות ש-Kan et al (1996) הציעו מודל המתאר שחרור F, נראה לנו שהנחה של ספיחה רוורדיבלית טובה דייה בהשוואה להנחות אחרות הנעשות בתאור תהליכי ותנועת F בקרקע.

טבלה 4. קבועי לנגמיר (משוואה [2]) לספיחת F במספר קרקעות בישראל, ומתאמים בין קבועים אלה ומספר תכונות קרקע.

Soil	HW	Clay	Lime	OM ²	CEC ³	pH ⁴	EC ⁵	T	K _F
	----	----	g/kg	----	mmol kg ⁻¹		dS/m	mmol kg ⁻¹	L/mol
Besor	10	43	34	2.0	42	8.8	0.2	3	6171
Gilat	23	130	205	10.7	120	7.9	1.0	13	273
Eden	62	370	390	26.7	270	8.1	1.2	40	308
Akko	95	610	15	13.1	556	7.7	0.6	38	425
Newe-llan	75	550	55	70.0	550	7.7	1.0	33	893
Golan	50	330	0	13.6	266	6.6	0.2	57	2705
Kiriat ⁺ Gat	-	430	220	10	400	7.5	0.8	41	1825

¹ Hygroscopic water; ² Organic matter; ³ Cation exchange capacity; ⁴ In saturated paste, except Besor in 1:1 soil:water extract. ⁵ Electrical conductivity in same soil extracts.

Equilibration time = 24 h; electrolyte concentration = 0.01 M.

⁺ HW assumed 80; T and K estimated according to following regressions:

$$T = 0.444 \cdot HW + 0.040 \text{ LIME} - 3.66 \quad (R^2 = 0.99, P = 0.02)$$

$$K_F = -131175 \cdot pH + 8252 \cdot (pH)^2 + 521434 \quad (R^2 = .99, P = 0.05).$$

ג. הקינטיקה של העלמות F מתמיסת הקרקע

בניסוי שנערך בזמנו בקרקע גילת נבדקה הירידה ברכוז F בתמיסת הקרקע כפונקציה של הזמן. הפלואור הוסף כ-KF בשעור של 26.3 mmol F/kg soil (= 500 mg/kg). הירידה ברכוז F בתמיסת הקרקע (C_t , mM F) (ביחס תמיסה:קרקע = 1:1) היתה מהירה מאד בשעות הראשונות והתמתנה לאחר מכן. הרכוז כפונקציה של הזמן בוטא בעזרת משוואת Elovich:

$$C_t = (C_0 - 20.8) - 0.72 \cdot \ln t \quad (5)$$

המקדמים 0.72 ו-20.8 שבמשוואה ספציפיים לקרקע גילת, ו- C_0 הוא הרכוז התחילי בתמיסת הקרקע. ניתן ללמוד שתוך 1 ש' מרגע הוספת ה-KF לקרקע, הרכוז ירד מ-26.3 ל-5.5 mM F; לאחר 24 ו-1440 ש' הרכוז ירד ל-4.2 ו-0.26 mM F (= כ-5 מג F/ל'), בהתאמה. התוצאות מלמדות, שגם לאחר 60 יום, רכוז F בתמיסת הקרקע היה רווי ביתר יחסית לרכוז הנשלט ע"י CaF₂ בקרקע. הראקציה המהירה מיוחסת לתהליכי ספיחה והראקציה האיטית לתהליכי שקיעה. הקינטיקה של העלמות F מתמיסת הקרקע לא נלמדה בקרקעות אחרות בישראל, אך סביר להניח

שגם בהן ראקצית הספיחה מהירה. הספיחה המהירה והתנועה האיטית של F בקרקע מאפשרים להניח במשוואות התנועה שהספיחה מיידית. למשל- במהירות זרימה בקרקע גילת במצב קבול שדה (כ- 0.15 מ"מ/ש'), משך הזמן בו נמצאת התמיסה במקטע קרקע בן 1 ס"מ הוא כ- 65 ש' ובמצב זה ההנחה הנ"ל מבוססת למדי.

4. תנועת F בקרקע

המודלים המכניסטיים לתאור התנועה מבוססים על משוואת הקונבקציה-דיפוסיה (6):

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho A)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D_s(\theta, q) \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial(qC)}{\partial z} + S_N(t, z) \quad [6]$$

משוואה זאת מביאה בחשבון ספיחה (A), במקרה שלנו משוואת לנגמיר) ופונקצית מבלע-מקור ל-F (S =) קליטה ע"י שורשי הצמח ותהליכי שקיעה תלויים בזמן). פרמטרים אחרים במשוואה- θ = רטיבות נפחית, ρ = צפיפות הקרקע, D_s = מקדם דיפוסיה-דיספרסיה, q = מהירות התנועה של התמיסה בנקובי הקרקע. מקובל להניח שהיון היחיד שנע הוא F, כיון שהמוביליות שלו גדולה בהרבה מהמוביליות של הקומפלקסים של F עם קטיונים בקרקע, שמטענם חיובי (Kan et al, 1996). המודל בו נשתמש בהמשך (Feng and Bar-Yosef, 1995) כולל פונקצית גידול שורשים וקליטת מים ע"י הגידול. קליטת המים משפיעה על רכוז היונים בפני השורש (להבדיל מרכוז הממוצע בתמיסת הקרקע), על קצב גידול השורשים ועל מקדם הדיפוסיה האפקטיבי של F בקרקע.

5. קליטת F ע"י צמחים

א. שטפי קליטה כתלות ברכוז F בתמיסה
בתחום רכוזים (C) של 0 עד כ- 60 מג' F/L שטף קליטת F ($J, \mu\text{mol g}^{-1}\text{day}^{-1}$) ע"י תירס ועגבניה תואר בעזרת המשוואה $J = a \cdot C^b$, כאשר C מבוטא ב- $\mu\text{mol F/L}$ (Bar-Yosef et al, 1988). משוואה זאת אינה ניתנת לאקסטרפולציה בגלל אופייה המעריכי, ולכן הנקודות הניסיוניות בעבודה הנ"ל הותאמו למודל מיכאליס-מנטן [7]:

$$J = \frac{J_{\max} C}{K_m + C} \quad (7)$$

הערכים המותאמים של שטף הקליטה המכסימלי (J_{\max}) ומקדם האפיניות לשורש (K_m) מסוכמים בטבלה 5. ערכי הרכוז במשוואה ניתנים ב-mM.

טבלה 5. מקדמי משוואת מיכאליס-מנטן [7] עבור עגבניה ותירס. הנתונים התקבלו מהנקודות הנסייניות בעבודת Bar-Yosef et al., (1988).

הגידול	K_m mM F	J_{max} $\mu\text{mol F g root}^{-1} \text{d}^{-1}$
תירס	1.5	0.6
עגבניה	1.8	1.2

ערכי J_{max} ו- K_m מאפשרים הערכה של קליטת F ע"י צמחים שמסת השורשים הפעילים שלהם ופירוסם בקרקע ידועים. קיימים מודלים לחיזוי פרוס השורשים בקרקע כתלות במסת הנוף, רטיבות הקרקע והזמן (למשל - Bar-Yosef et al., 1982). פרוס מסת השורשים ומשוואת מיכאליס-מנטן יחדיו מהווים את המבלע S במשוואת התנועה [6].

על מנת להעריך את ההתאמה של קבועי מיכאליס-מנטן כפרמטרים בחיזוי קליטת F ע"י צמחים, בוצעה סימולציה פשוטה לתאור תוצאות ניסיוניות של קליטת F (Bar-Yosef et al., 1986). בניסוי הנ"ל עורבבו מספר קרקעות עם CaF_2 (מ-100 ועד ל-1000 $\text{mg CaF}_2/\text{kg soil}$). הקרקעות נארוזו בעציצים וגודלו בהם תירס ועגבניה. בניסוי נקבע המשקל היבש של הנוף ורכוז F בו לאחר 30 ימי גידול. הסימולציה הניחה עקום גידול סיגמואיד אופייני לגידולים אלה, משקל שורשים רגעי השווה ל-10% ממשקל הנוף, שטף קליטה לפי מיכאליס-מנטן (טבלה 5) ורכוז F בתמיסת הקרקע הנמצא בשווי משקל עם $\text{CaF}_2 - \text{CaCO}_3$ (טבלה 3, pH 7.5-8, 7.8 mg F/L). התוצאות הניסיוניות והמחושבות מסוכמות בטבלה 6.

טבלה 6. השוואה בין כמות F מדודה* ומחושבת** בצמחי תירס ועגבניה בקרקע גילת.

עגבניה	תירס	
0.2	2	אומדן משקל שורשים ^{&} (ג' ח.י./צמח)
10.0	5.2	רכוז F בצמח (מג'/קג ח.י.): מדוד
8.6	4.8	מחושב

* לאחר 30 ימי גידול בעציצים. F הוסף כ- CaF_2 בשעור של 200 מג F/קג קרקע.
 ** אינטגרציה של שטף קליטת F כפול משקל השורשים עם הזמן בהנחה של רכוז F קבוע ואחיד בכל נפח הכלי. רכוז F בתמיסת הקרקע הוערך כ- 8 מג' F/ל' (טבלה 1).
 & משקל השורשים = 10% ממשקל הנוף (ערך סופי מדוד).

בחרנו במערכת $\text{CaF}_2 - \text{CaCO}_3$ מכיון שרכוז ה- Ca בתשטיפי העציצים היה נמוך באופן ניכר מאשר בקרקע הטבעית ונשלט ע"י מסיסות הגיר. ההתאמה הטובה בין הרכוז הניסיוני והמחושב של F בצמח התקבלה גם בקרקעות אחרות, ומחזקת את הגישה המוצעת לחישוב קליטת F בעזרת קבועי מיכאליס מנטן הנקבעים בתמיסות. הנתונים שבטבלה 6 מדגישים את ההבדלים בקליטת F בין שני הגידולים שנבחנו, למרות שתנאי הגידול היו שווים.

הרכוזים המירביים של F שנמצאו בניסוי העציצים הנ"ל הגיעו ל- 77 mgF/kg d.m. (עגבניה, קרקע חולית בשור), כאשר F הוסף כגבס זרחתי המכיל 3.5% F. במצב זה רכוז F במי הנקז היה גבוה פי 15 לערך מהרכוז ששימש לחישוב בקרקע גילת. תוצאה זאת מדגישה את ההשפעה השלילית

של גבס זרחתי על הצטברות F בשרשרת המזון.

בניסוי העיצים של Bar-Yosef et al. (1986) נמצא מתאם מובהק בין רכוז F בתשטוף (CFD, $\mu\text{mol F/L}$) ורכוז F בצמח (mg F/kg d.m.):

$$\begin{aligned} \text{FP}_{\text{corn}} &= 6.33 + 0.027 \text{ CFD} \quad (R^2 = 0.65, F = 17.2, P < 0.01) \\ \text{FP}_{\text{tomato}} &= 5.53 + 0.190 \text{ CFD} \quad (R^2 = 0.74, F = 69.5, P < 0.001) \end{aligned}$$

לפי משוואות אלו ניתן להעריך את CFD שבעטיו יתקבל בצמח רכוז הסף העליון המותר של F (40 מג' F/קג). הרכוזים שהוערכו בתירס ובעגבניה בתנאי גידול אלה (מערכות שורשים מצומצמות) היו 1.2 ו-0.2 mMF, בהתאמה.

שעורה נמצאה כקולטת F בכמות רבה (Bar-Yosef et al, 1986, p. 181). בגידול עיצים בקרקע חמוצה (pH 4.5) שהועמסה ב-400 mg F/kg soil, רכוז F בצמח היה 400-700 mg F/kg d.m. בעוד שבקרקע גירנית עם אותה תוספת F הרכוז בצמח היה 40-50 mg F/kg d.m. בקרקעות חמוצות העלאת רמת F בקרקע הכפילה ואף שילשה את קליטת ה-Al ע"י הצמח (Bar-Yosef et al., 1986), בגלל יצירת קומפלקסים Al-F שהגדילו את מוביליות ה-Al לעבר השורשים. בקרקע גירנית (pH 7.5) לא נמצאה השפעה של F על קליטת Al על ידי שעורה.

בקרקעות הלס שבנגב משתמשים בגבס זרחתי (F 3.5%) לטיוב הקרקע. בחיטה שגדלה בקרקע שטובה במשך 10 שנים ע"י 1000 קג' גבס/דונם שנה (כמות מצטברת של 350 קג' F/דונם), רכוז F בנוף ובשבולים היה 40 ו-15 מג' F/קג ח.י., בהתאמה, לעומת 18 ו-13 מג' F/קג ללא טיוב בגבס זרחתי. רכוז F במיצוי קרקע ב-0.01M CaCl_2 עלה מ-0.6 mg F/L בקרקע בקורת ל-2.9 mg F/L בקרקע המטויבת והסביר בכך את העליה בקליטת F ע"י הצמחים (Bar-Yosef et al 1986).

6. קריטריון צמחי-קרקעי להעמסה מירבית של קרקעות ב-F

הקריטריון צריך להבטיח שקליטת F על ידי הצמח לא תיצור רכוז F ברקמות שיעלה על רכוז הסף המותר, Q_{FC} (mmol F/kg d.m.): לשם קיום תנאי זה קצב קליטת F ($\Delta U_F/\Delta t$) ($\mu\text{mol F pl}^{-1} \text{d}^{-1}$) חלקי קצב ייצור החומר היבש באותו זמן ($\Delta W/\Delta t$) ($\text{g d.m. pl}^{-1} \text{d}^{-1}$) צריך להיות קטן מ- Q_{FC} :

$$Q_{FC} \leq \frac{\Delta U_F}{\Delta t} / \frac{\Delta W}{\Delta t} \quad [8]$$

מכיון ש- $\Delta U_F/\Delta t = J_F S$ (משקל השורשים הפעילים בקליטה, ג לצמח), J_F מוגדר במשוואה [7], ניתן להציב קשרים אלה במשוואה [8], ולקבל את הרכוז המותר בתמיסת הקרקע (mmol C_i , F/L), שמעליו רכוז F בצמח יעלה על Q_{FC} :

$$C_i \leq \frac{\Delta W}{\Delta t} \cdot \frac{Q_{FC} K_m}{J_{\max} S - \frac{\Delta W}{\Delta t} Q_{FC}} \quad [9]$$

הכמות הספוחה של F (A , mmol F/kg soil) הנמצאת בשווי משקל עם C_i ניתנת להערכה מתוך משוואת לנגמיר [2]. אם מניחים רכוז F אחיד בנפח קרקע נתון (V , סמ"ק לצמח) ושורשים במשקל ידוע (S , ג' לצמח) המפוזרים בו בצורה אחידה, הרי שהכמות המותרת המירבית של F בנפח קרקע

זה, FPA, $(\mu\text{mol F/pl})$, היא:

$$APF = \rho V \frac{TK_F C_r^*}{1 + K_F \cdot C_r^*} \quad [10]$$

כאשר $C_r^* = C_r \cdot 10^{-3}$ והערכים של T ו- K_F עבור קרקעות שונות מופיעים בטבלה 6. את ערכי S ו- V ניתן לאמוד מהספרות.

כדוגמא נאמוד את העומס המותר ב- F בקרקע גילת, המיוצגת ע"י הנתונים הבאים:

$$\begin{aligned} \Delta W/\Delta t &= 10 \text{ g d.m. pl}^{-1} \text{ d}^{-1}; & Q_{FC} &= 2 \mu\text{mol F/g d.m.}; & K_m &= 1.5 \text{ mmol F/L}; \\ S &= 325 \text{ g root pl}^{-1}; & J_{\max} &= 0.6 \mu\text{mol F g root}^{-1} \text{ d}^{-1}; \\ \rho &= 1.5 \text{ g cm}^{-3}; & V &= 30000 \text{ cm}^3 (1500 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm deep}); \\ & & K_F &= 6171 \text{ L/mol}, & T &= 3 \text{ mmol F/kg}; \end{aligned}$$

בהצבת הנתונים הנ"ל במשוואות [9] ו- [10] מקבלים שהכמות המירבית המותרת של F (APF) היא 69 mmol F/pl . לשם קבלת הכמות המותרת של F לדונם יש לכפול את APF במספר הצמחים לדונם (7000), כך שמקבלים 483 mol F/dunam , או 9.2 ק"ג F לדונם . כמות F הנמצאת בצמחים (Q_{FC}) כפול משקל החומר היבש, השווה לכ- 2 טון לדונם) קטנה: כ- 80 ג' לדונם, וזניחה יחסית לתכולת F בקרקע.

לקבלת כמות F שמותר להוסיף לקרקע יש להחסיר מהכמות המותרת בקרקע את כמות הפלואור הזמינה הנמצאת באופן טבעי בקרקע. הכמות הזמינה הטבעית מוגדרת ככמות הספוחה הנמצאת בשווי משקל עם הרכוז הטבעי של F בתמיסת הקרקע, כפי שנקבע על ידי מינרלי ה-F הנמצאים בה. בהנחה שהרכוז הטבעי $= 0.1 \text{ mM F}$ (מערכת soil - CaF_2 , טבלה 3), הכמות הספוחה הטבעית בקרקע גילת שווה ל- 51.5 mmol F/pl , ובחישוב לדונם 6.8 kg F . ההעמסה המותרת תהיה לכן: $(9.2 - 6.8) = 2.4 \text{ kg F/du}$. אם רכוז F במים הוא 10 g F/m^3 , מנת ההשקיה המותרת במים שכאלה היא 233 מ"מ לעונה .

הנתונים על הקינטיקה של העלמות F מתמיסות קרקע, שהובאו לעיל, מאפשרים להניח ש-F שלא נקלט על ידי הצמחים במהלך עונת גידול אחת יתגבש עד תחילת העונה הבאה ויכנס למאגר המינרלים מכילי F בקרקע. נקודת ההתחלה לצורך חישוב ההעמסה המותרת בעונה הבאה תהיה, שוב, הרכוז המתקבל במערכת soil- CaF_2 .

בדיקת תרחישים

1. אומדנים המבוססים על משוואת הדיפוסיה-קונבקציה ([6])

כל התרחישים המתוארים להלן חושבו עבור עקום תאחיזת המים ופונקצית המוליכות ההידראולית של קרקע גילת (Feng and Bar-Yosef, 1995) בהנחה של מדיום הומוגני ותנועה דארסיית בלבד, ועבור משטר השקיה של אחת ל- 10 ימים בהמטרה, בכמות מים כללית של 560 מ"מ לעונה . מקדמי הספיחה וקבועי קליטת F ע"י השורשים השתנו בהתאם לבעיה. יש לזכור, שהגידולים היחידים עבורם קיימים מקדמי קליטה בספרות הם תירס ועגבניה. מנת המים שנבחרה אופיינית למשטרי השקיה בגידולי שדה באזור קרקעות הלס בדרום הארץ.

1א. תנועת F לעומק הקרקע

נבדקו שני מקרים: א. ספיחה חלשה המיוצגת ע"י קרקע גילת. ב. ספיחה חזקה, המיוצגת ע"י קרקע גולן (טבלה 4). איזוטרמות הספיחה של קרקעות אלו והאיזוטרמה המקורבת של קרקע קרית גת מוצגות בציור 1. הרכוז התחילי בקרקע ב- 20 הס"מ העליונים מייצג את רכוז F בתמיסת הקרקע במערכת CaF₂-soil והוא יורד עם העומק בגלל מעבר לתרכובות F יציבות יותר. רכוז F במים היה 6.5 מג' F/ל' (בדומה לרכוז הצפוי בקולחי קרית גת לאחר ערבובם עם שפכי אינטל) ותכולת הרטיבות התחילית היתה קבול שדה (22% v/v). הסימולציה נמשכה 100 יום, הצמחים הגיעו למשקל 180 ג' למ² והאבפן-טרנספירציה החזויה המצטברת היתה 300 מ"מ. עודף ההשקייה על הצריכה הביא להצטברות מים בפרופיל (ציור 2א) ולדליפת מים של כ- 180 מ"מ מתחת לעומק 2 מ' (לא מוצג). פרופיל השורשים בסוף התקופה הראה רכוז שיא בעומק 20 ס"מ, מחצית רכוז השיא בעומק 35 ס"מ ורכוז שורשים זניח בעומק 60 ס"מ (ציור 2א). לפי ההנחות במודל פירוס המים והשורשים בקרקע לא הושפעו ע"י רכוז F בקרקע.

רכוזי ה-F כפונקציה של עומק הקרקע בסוף התקופה היו תלויים, כצפוי, בעוצמת הספיחה לקרקע (ציור 2ב). בקרקע גילת, תנועת ה-F היתה מוגבלת לעומק של כ- 30 ס"מ (ציור 2ב). לשם השוואה, עומק שכבת הקרקע בגילת הדרוש לשם ספיחת כל כמות ה-F המוספת במי ההשקייה (3.6 קג'/ד') בשווי משקל עם רכוז ה-F במי ההשקייה (6.5 מג' F/ל') הוא 13.5 ס"מ (משוואה [4]), בהנחה שהרכוז התחילי של F בתמיסת הקרקע שווה ל-0. עומק שכבת הקרקע בהנחה שרכוז שווי המשקל הוא 2 מג' F/ל' שווה ל- 41 ס"מ.

בקרקע גולן תנועת ה-F הוגבלה, לפי מודל הקונבקציה-דיפוסיה, לכ- 5 ס"מ. בהנחה של ספיחה תוך שווי משקל עם רכוז F במי ההשקייה, העומק הצפוי של חזית הרכוז הוא כ- 1.5 ס"מ בלבד. בשתי הקרקעות ההבדל בעומק התנועה המחושב לפי המודל בנוכחות עגבניה או תירס היה בלתי משמעותי.

תוצאות הסימולציה מראות, שבתרחיש שנלמד הסכנה של שטיפת F לעבר מי התהום קטנה אפילו בקרקע בעלת כושר ספיחה קטן לפלואור. העובדה שהפלואוריד המסיס מתגבש לאחר סיום העונה למינרל קשה תמס מונעת הצטברות רב שנתית מסוכנת של היון בתמיסת הקרקע, כפי שקיים בחנקות למשל. המודל שנבחר לחיזוי תנועת הפלואור הוא חד-מימדי, בעוד שההשקיה בקולחין היא בדרך כלל בטפטוף ובתדירות השקייה של אחת ל- 3, 4 ימים. על מנת להעריך את ההבדל הצפוי בין התנועה בהשקייה חד-מימדית וממקור נקודתי, ניתן להשתמש בנתוני תנועה של זרחן, הנספח בדומה לפלואור, ושנבחן בשתי המערכות. נתוני הזרחן מלמדים על עומק תנועה גדול יותר בטפטוף מאשר בהמטרה, אולם ההבדל אינו עולה על כ- 50% ואין בכוחו כדי לשנות את המסקנה שתנועת F לעומק פרופיל הקרקע אינה מהווה סכנה מוחשית לסביבה.

2. קליטת F

מהלך הקליטה של הפלואור ע"י צמח עגבניה בתנאי התרחיש שהוגדרו למעלה מתואר בציור 3. הקליטה החזויה בקרקע גילת הגיעה לאחר 100 ימי גידול לכ- 0.004 מג' F/סמ², ובקרקע גולן לכ- 0.003 מג' F/סמ². משקל הצמח היה בשני המקרים 180 מג ח.י. /סמ², כך שהרכוזים הממוצעים של F בצמח היו כ- 22 ו- 17 מג' F/קג ח.י. בהתאמה. בתירס מתוק הקליטה המצטברת המחושבת בשתי הקרקעות היתה 0.0025 ו- 0.0018 מג' F/סמ² והרכוזים הממוצעים בצמח היו 14 ו- 10 מג' F/קג ח.י., בהתאמה. רכוזים אלה נמוכים מה- Q_{fc} שהוגדר למעלה (40 מג' F.קג'). סימולציה נוספת בקרקע גילת באה לתאר מצב בו רכוז F במים שווה ל- 10 מג' F/ל' ורכוז ה-F ההתחלתי בתמיסת הקרקע בשכבות 0-20, 20-40, 40-60 ס"מ היה 10, 6, ו- 3 מג' F/ל'. הקליטה המצטברת המחושבת בעגבניה במקרה זה היתה 0.017 מג' F/סמ², ועומק תנועת F הגיע ל- 80 ס"מ. במקרה זה רכוז ה-F בצמח היה 94 מג' F/קג ח.י., כפול לערך מ-Q_{fc} (תוצאות מפורטות של חישוב זה אינן מוצגות).

2. אומדנים המתקבלים בעזרת המודל הסטטי

כמות ה-F שניתן להוסיף לקרקע מסוימת (PFA) לפני שרכוז F בצמח יעלה על המותר (Q_{FC}) חושבה בעזרת משוואה [10]. על מנת להעריך את חשיבותם היחסית של הפרמטרים במודל זה, בוצע מבחן רגישות של המשוואה עבור תנאי הייחוס הבאים: רכוז טבעי של F בתמיסת הקרקע $mMF 0.1$; כמות שורשים 325 ג' / צמח; $Q_{FC} = 40$ מג' / קג'; קצב ייצור חומר יבש 10 ג' / (צמח יום); קבועי מיכאליס מנטן כמו בטבלה 5. תוצאות המבחן הראו, שככל שיעילות הקליטה עולה (J_{max}) PFA יורד (ציור 4). בקרקע גולן, שהיא בעלת כושר בופר גדול יותר ביחס ל-F, ניתן להוסיף יותר F מסיס מאשר בקרקע גילת. בצמחים בלתי יעילים בקליטה (J_{max} נמוך) כמויות ה-F שניתן להוסיף לשתי הקרקעות שוות ל-80 ול-5 קג' / דונם (ציור 5). בצמחים יעילים מאד בקליטה, אסור להוסיף F לקרקע בכלל, ובקרקע גולן עלולה להיות לפי תרחיש זה הצטברות F בצמח גם במצב הטבעי בקרקע (ציור 5). הגדלת Q_{FC} מעלה את PFA, אולם התועלת השולית יורדת עם עליית Q_{FC} (ציור 5).

משקל השורשים לצמח הוא פרמטר רגיש מאד בקביעת PFA (ציור 6). בספרות חסרים נתונים על מערכות שורשים ואלה הקיימים לא תמיד אמינים. מתוך נתוני ספרות קיימים, משקל השורשים בצמחי מאכל יכול לנוע בין 25 לכ-300 ג' ח.י. לצמח. בתחום זה, טעות בהערכת המשקל עלולה להשפיע בצורה משמעותית על PFA (ציור 6).

האמדן של כמויות F שמותר להוסיף לקרקעות שונות בארץ בלי לגרום להצטברות F העולה על $Q_{FC} = 40$ מג' / קג' (PFA) חושב עבור שתי מערכות שורשים לכל גידול (עגבניה ותירס), המייצגות את טווח הנתונים שפורסמו בספרות. במקרה הראשון (ציור 7א) הנחנו משקל שורשים של 50 ו-26 ג' ח.י. עבור עגבניה ותירס, בהתאמה, ובמקרה השני (ציור 7ב) 150 ו-78 ג' ח.י. לצמח, בהתאמה. במקרה השני הנחנו גם שהשורשים מרוכזים ב-20 הס"מ העליונים של הקרקע, לעומת 30 ס"מ במקרה הראשון. בחישוב שהניח קיום מערכת השורשים הקטנה יותר, כמות ה-F שניתן היה להוסיף לתירס נעה בין 15 קג' / ד' לעונה בקרקע חולית (בשור) ל-308 קג' / ד' בקרקע בעלת כושר ספיחה גבוה (גולן). בעגבניה העומס המותר נע בין 12 ל-170 קג' / ד', בהתאמה (ציור 7א). במקרה של מערכת השורשים הגדולה, ההעמסה המותרת בתירס היתה 7 עד 114 קג' / ד' לעונה ובעגבניה בין 3 ל-45 קג' / ד' לעונה. לשם השוואה, במנת מים של 560 מ"מ לעונה וברכוז 6.5 מג' / ל', מנת ה-F המסיס המוספת לקרקע היא 3.6 קג' / ד' בלבד.

נתון התרחישים כלל שני גידולים בלבד, כירק לגבי אלה נמצאו בספרות ערכים נסיוניים של קבועי מיכאליס-מנטן. כקרום ראשון, ובהעדר ערכים אמינים יותר, ניתן להתייחס לעגבניה כמייצגת של כלל הסולניים, ותירס כמייצג דגניים אחרים. תגובת עצי מטע לפלואור והצטברות פלואורידים בפרי נשאות שאלות פתוחות לפי שעה. הוא הדין לגבי גידולים רגילים במיוחד לפלואור, כגון מספר סוגי פרחים הגדלים בחממות. השימוש במי השקייה מכילי פלואור בחממות עלול להיות מסוכן בגלל העליה הצפויה ברכוז עקב הדיות, בעיקר במצעים בעלי כושר הספיחה נמוך.

המלצות

ההעמסה המותרת ב-F מסיס במספר קרקעות בארץ ניתנת במונחים של רכוז F מותר במים בהנחה של השקייה בשעור של 600 מ"מ לעונה. העומס המותר תלוי בגידול, אולם מכיון שמדובר באזור נרחב שיושקה במים ממקור יחיד, וסביר להניח שגודלו בו באותו זמן גם דגניים וגם סולניים, הרכוז המותר במים יכתב ע"י העגבניה. ההמלצה משקללת את תוצאות החישובים שהוצגו למעלה וסכונים הנובעים מאי הודאות במספר הנחות בסיסיות שנידונו קודם לכן. ההמלצה אינה מביאה בחשבון מקורות זיהום נוספים בפלואור, כגון טיוב קרקעות בגבס זרחתי או קרבה לבתי חרושת למלט. במקרים אלה הזהירות מחייבת איסור הוספת F למי ההשקייה. ההעמסה המותרת במקורות פלואור שאינם

מוספים דרך המים אינה ידועה לפי שעה ומחייבת לימוד נוסף של השפעת מקורות אלה על רכוז ה-F בתמיסת הקרקע עם הזמן. העבודה הנסיונית שנעשתה בארץ עם גבס זרחתי ושצוטטה בפרקים הקודמים, תומכת בהמלצה הזמנית שלא להוסיף לקרקעות הלס המטויבות (200 עד 1000 ק"ג גבס זרחתי לדונם אחת לשנה עד שלוש שנים) פלואור מסיס דרך המים ברכוז העולה על זה שבמים שפירים.

ההמלצות מסוכמות בטבלה 7.

טבלה 7. המלצות לרכוז המירבי המותר של F במי השקייה בקרקעות שונות בארץ, בשתי קבוצות גידולים.

קבוצת הגידולים		הקרקע	
סולניים	דגניים	תכונות*	טפוסית לאזור
(מג' F/ל')	רכוז מותר במים		
2	3	חולית גרית	בשור
2	3	לאסית	גילת
4	5	חמרה חרסיתית	קרית גת
3	4	חרסיתית גרית	בית שאן
3	4	טררוסה	נוה אילן
5-6	6-7	בזלתית	גולן

* התכונות הכימיות של הקרקעות מסוכמות בטבלה 4.

- איתן, ג. 1995. סקר איסוף, טפול וניצול שפכים-1994. משרד החקלאות, נציבות המים, ירושלים.
- גריןפלסט, ב. 199. הפלרת מי שתיה. פרסום משרד הבריאות.
- פייגין, ע., נ. זליגמן, י. עופר, ב. שגיב. 1975. השפעת אספסת הגדלה במחזור פלחה-מרעה על מתכונת החנקן הזמין בקרקע. בולטין מס' 155. המחלקה לפרסומים מדעיים, בית-דגן.
- Bowden, J.M., A.M. Posner and J.P. Quirk. 1977. Ionic adsorption by variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.* 15:121-136.
- Bar-Yosef, B., J.R. Lambert and D.N. Baker. 1982. RHIZOS: a simulation of root growth and soil processes: sensitivity analysis and validation for cotton. *Trans. ASAE* 25:1268-1273.
- Bar-Yosef, B. and W.L. Lindsay. 1986. Reactions, chemical equilibria and mobility of fluorine in soils and uptake by plants. Final Report to BARD, Bet Dagan, Israel.
- Bar-Yosef, B., I. Afik and R. Rosenberg. 1988. Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Soil Sci.* 145:194-200.
- Bar-Yosef, B. and R. Rosenberg. 1988. Response of corn and tomato plants to fluoride concentration in solution culture. *Agron. J.* 80:173-177.
- Bar-Yosef, B., I. Afik and R. Rosenberg. 1989. Fluoride sorption and mobility in reactive porous media. In: Bar-Yosef, B., N.J. Barrow and J. Goldshmid (eds). *Inorganic contaminants in the vadose zone*. pp 75-88. Ecological Studies, Springer-Verlag, London.
- Committee of Toxicity. 1993. Health effects of ingested fluorides. National Academy Press. Washington DC.
- Elrashidi, M.A. and W.L. Lindsay. 1985. Solubility relationships of fluorine minerals in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1133-1136.
- Feng, S. and B. Bar-Yosef. 1995. Simulation of long-term nitrogen behavior in agricultural soils. Report submitted to the International Cooperation Center, Ministry of Foreign Affairs, State of Israel.
- Fluhler, H., J. Polomski and P. Blaser. 1982. Retention and movement of fluoride in soils. *J. Environ. Qual.* 11:461-468.
- Kan, Smith and Binning. 1996. Fluoride retention by kaolinite clay lines in waste storages. *J. Contam. Hydrol* (in press).

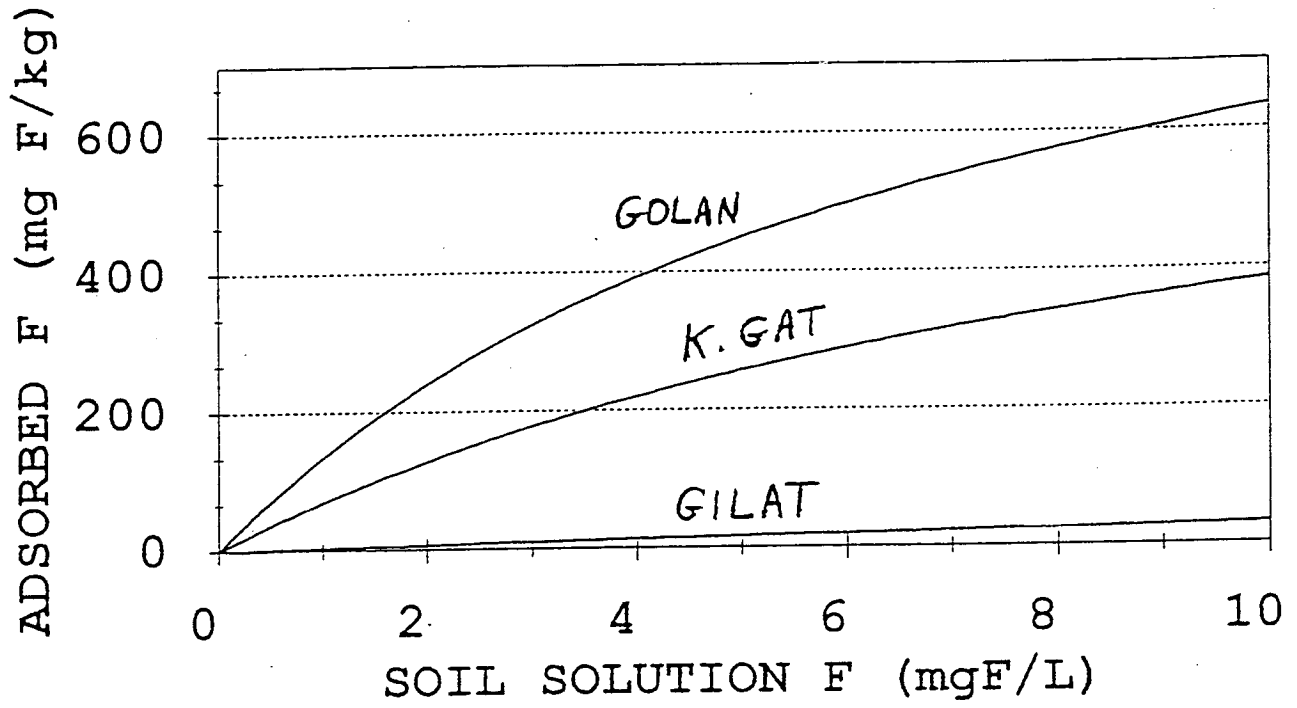
Leone, I.A., E.G. Brennan and R.H. Daines. 1956. Atmospheric fluoride: its uptake and distribution in tomato and corn plants. *Pl. Physiol.* 31:329-333.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley. New York.

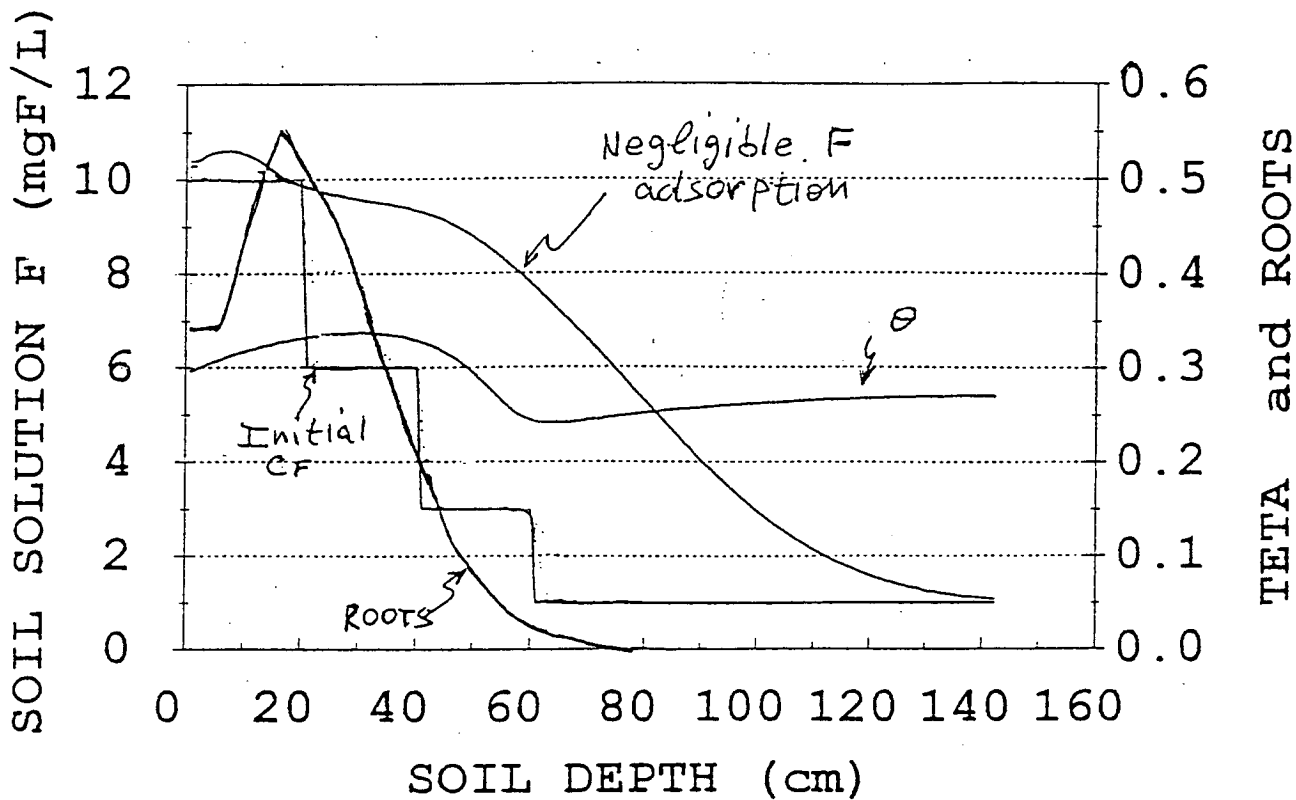
Valach, R and F. Sedlacek. 1990. Changes in the intake of biologically active fluorides and some of their consequences. *Casopis-Lekaru-Ceskych* 129:25,769-777.

Vallejo, R.V., Z. Diaz, E. Moreira and O. Castro. 1992. Fluoride levels in foods consumed in Cuba. *Alimentaria* 28:235, 47-50.

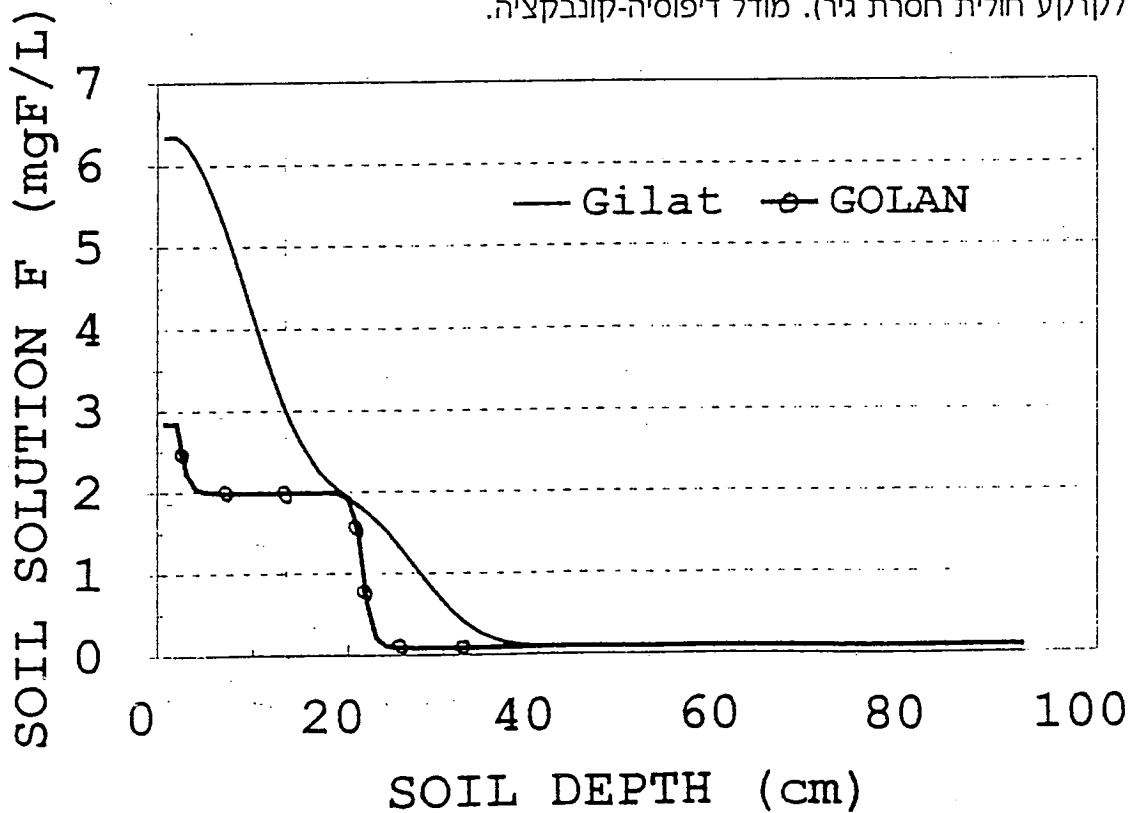
Whitford, G.M. 1989. *The Metabolism and Toxicity of Fluoride*. Karger. New York.



ציור 1. איזטרמות ספיחה של F לשלוש קרקעות מייצגות לפי לנגמיר. המקדמים מסוכמים בטבלה 4. הפרמטרים של קרקע קרית גת הוערכו לפי משוואות המתאם שבטבלה.

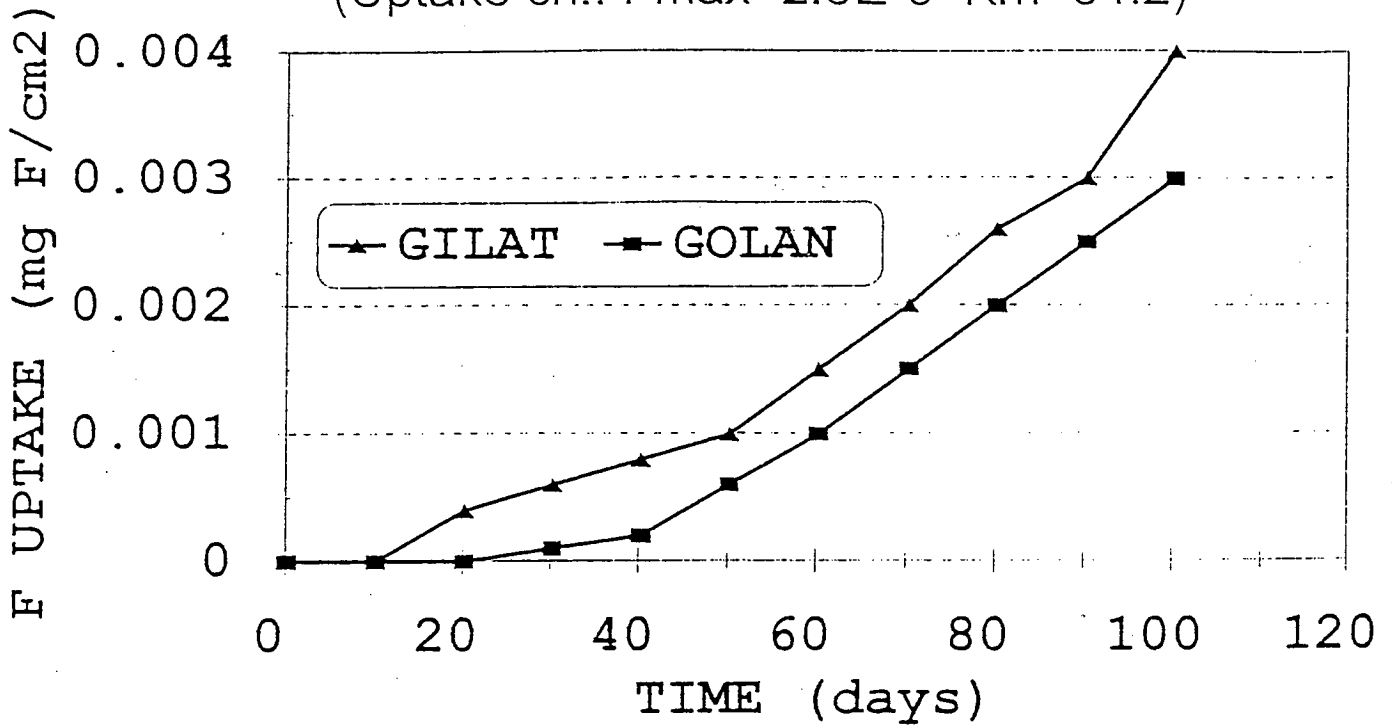


ציור 2א. פירוס מים ושורשים בקרקע לאחר 100 ימי גידול, ופירוס F בתנאים של ספיחה חלשה (לקרקע חולית חסרת גיר). מודל דיפוסיה-קונבקציה.



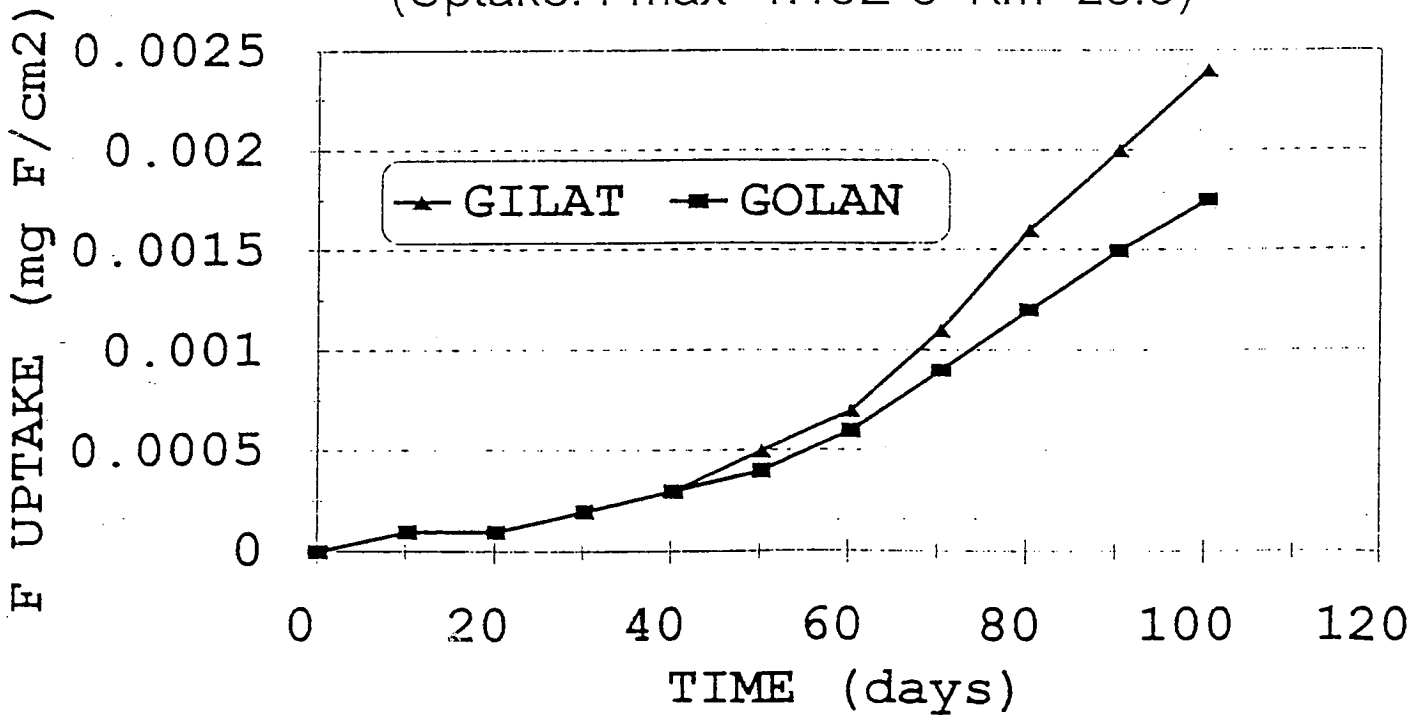
ציור 2ב. פירוס F בקרקע לאחר 100 ימי גידול בקרקע גילת (ספיחה חלשה עד בינונית) וגולן (ספיחה חזקה מאד). מודל דיפוסיה-קונבקציה.

REAL PROBLEM- TOMATO
(Uptake ch.: $F_{max}=2.3E-5$ $K_m=34.2$)



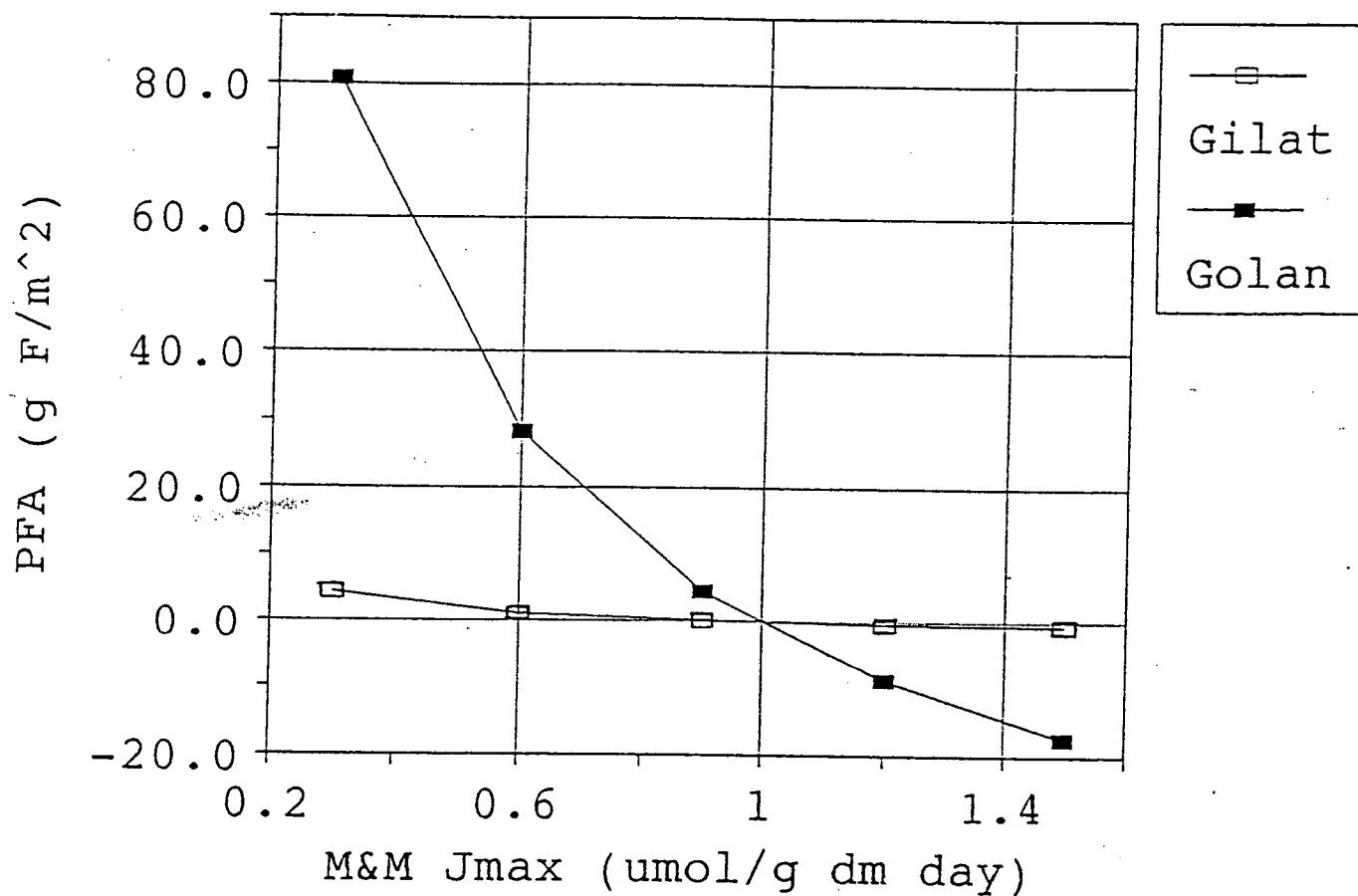
ציור 3א. קליטת F ע"י צמחי עגבניה בשתי קרקעות: גילת (ספיחה חלשה עד בינונית) וגולן (ספיחה חזקה מאד). מודל דיפוסיה-קונבקציה.

REAL PROBLEM- SWEET CORN
(Uptake: $F_{max}=1.15E-5$ $K_m=28.5$)

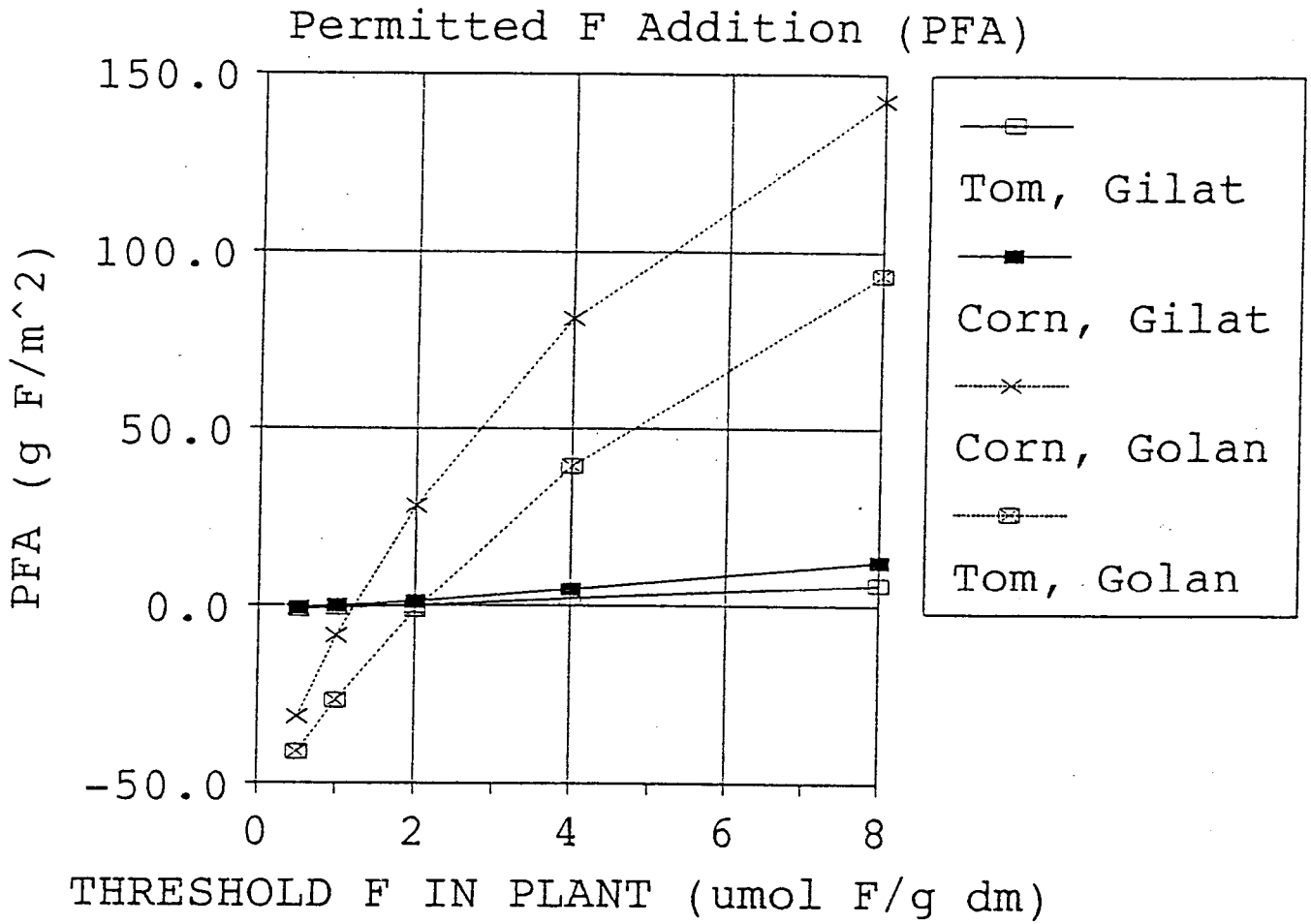


ציור 3ב. קליטת F ע"י צמחי תירס מתוק בשתי קרקעות. מודל דיפוסיה-קונבקציה.

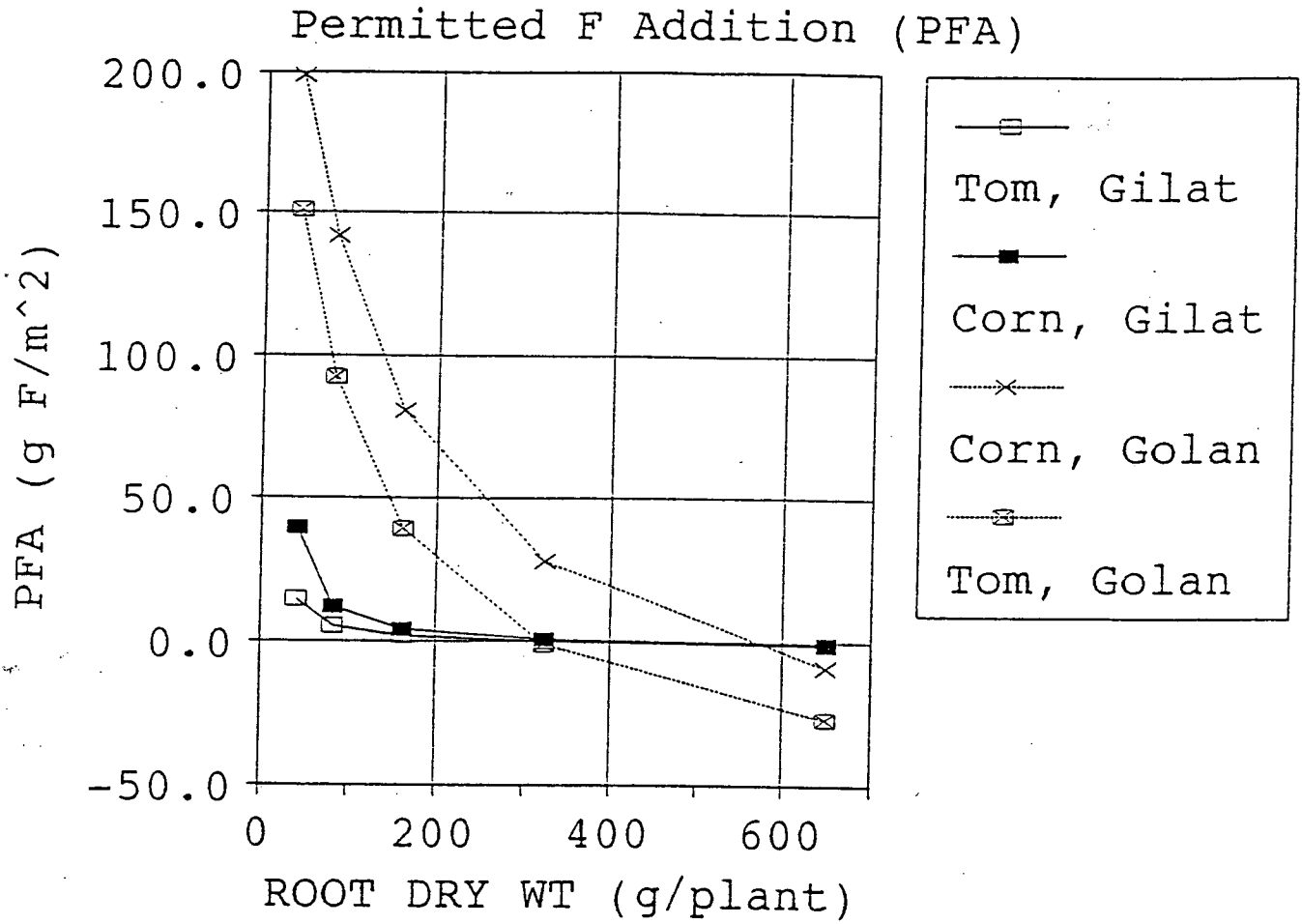
Permitted F Addition (PFA) - CORN



צור 4. כמות F שמותר להוסיף לקרקע כתלות בקבוע שטף הקליטה המירבי של מיכאליס-מנטן בקרקעות גילת וגולן. רכוז תחילי של F בתמיסת הקרקע 0.1 מילימולר. מודל סטטי.

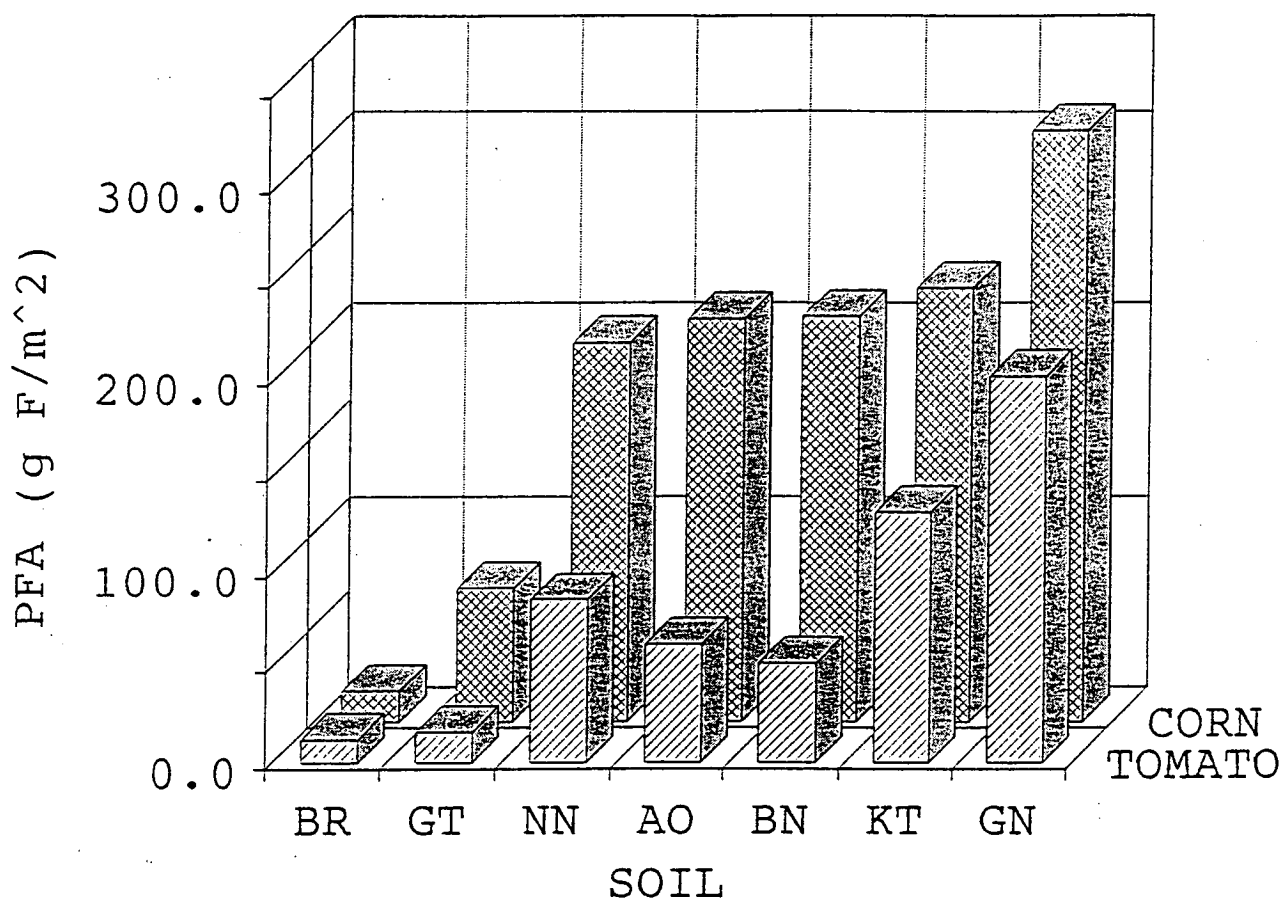


ציור 5. כמות F שמותר להוסיף לקרקע כתלות בריכוז הסף של F בתירס מתוק ובעגבניה, בשתי קרקעות. ריכוז תחילי של F 0.1 מילימולר. משקל שורשים לצמח 325 ג'. מודל סטטי.

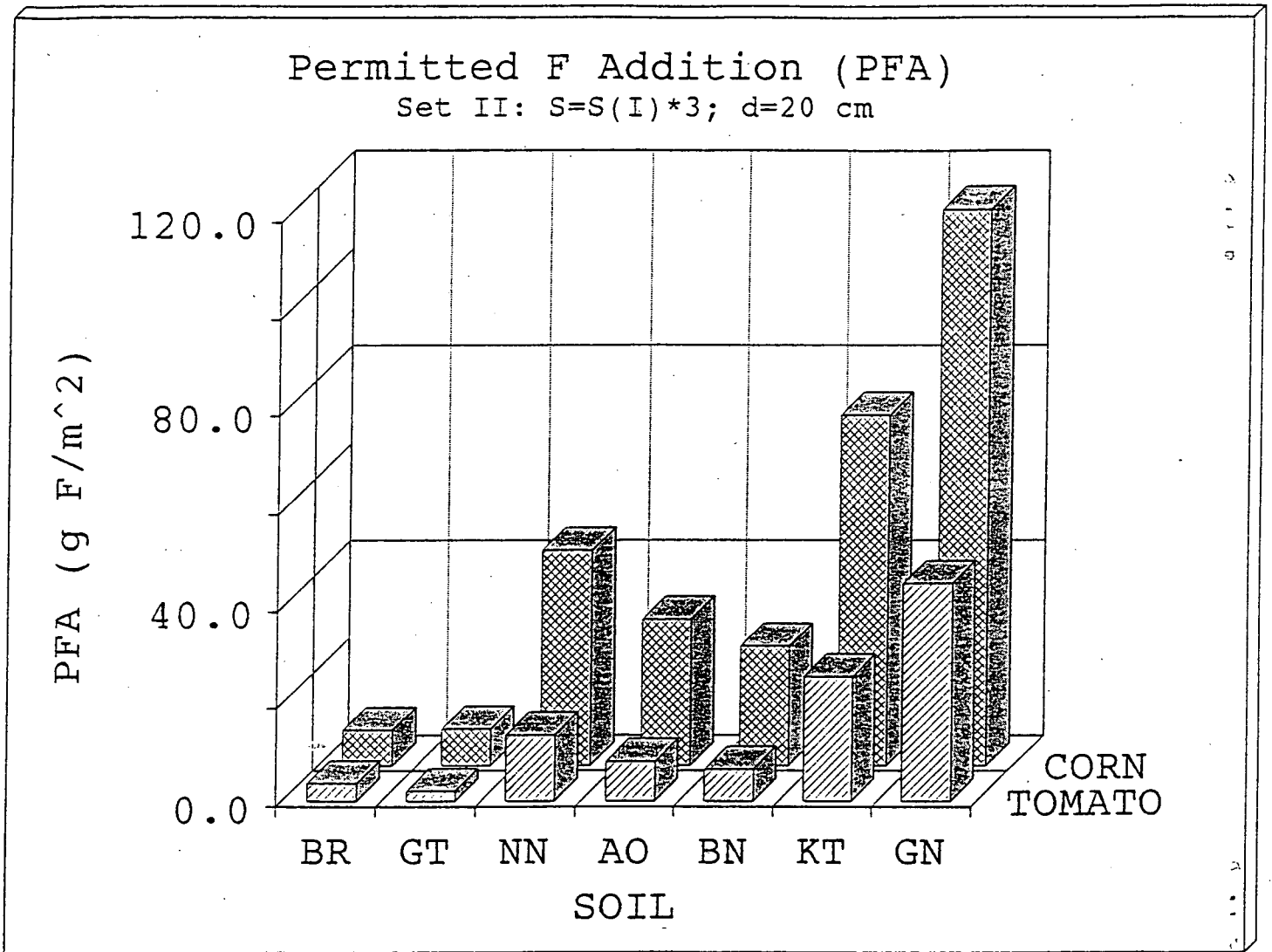


ציר 6. כמות F שמותר להוסיף לקרקע כתלות במשקל השורשים לצמח. נבחנו שתי קרקעות, כל אחת עם תירס ועגבניה. רכוז תחילי של 0.1 F מילימולר.

Permitted F Addition (PFA)
Set I



ציר 7 א. כמות F שמותר להוסיף לשבע קרקעות שונות בארץ. משקל השורשים לצמח בודד: תירס 26 ג'. עגבניה 50 ג' חומר יבש. רכוז תהילי של F: 0.1 מילימולר. BR = בשור, GT = גילת, NN = נוה אילן, AO = עכו, BN = בית שאן, KT = קרית גת, GN = גולן.



ציור 27. כמו ציור 7א, אלא עבור משקל שורשים גדול פי שלושה.