

TEADUSTÖÖD

FLUOR MULLAS JA TAIMEDES

H. Kärblane

Taimede ja loomade elus on fluoril (F) väga suur tähtsus, sest ta on neile hädavajalikuks ja asendamatuks elemendiks. Fluori leidub inimese ja loomade kõikides organites, kõige enam aga luudes ja hammastes. Ilma selle elemendita ei saa luud ja hambad normaalselt areneda. Hammastes sisaldub fluori kuni 0,02 % (Taube, Rudenko, 1966). Fluori vähesus põhjustab hammaste lagunemist ehk kaariest. Inimesele on minimaalseks toidu ja joogiga saadavaks fluorikoguseks, mis hoiab ära kaarieste tekke, 2,5...3,5 mg ööpäevas (Aleksejev, 1978). Normaalselt töötades on täiskasvanud inimese optimaalseks ööpäevas saadavaks fluorikoguseks 8...10 mg (Rozen, 1968).

Organismi sattunud liigne fluor põhjustab haigestumist fluuroosi. Selle haiguse puhul söövitud hambad ja muutuvad hapraks. Hammaste vaap kattub tumedate täppidega ja nad murduvad kergesti. Fluori liia puhul toimub kudedes, eriti veresoonte seintel, kaltsiumiühendite sadenemine, mis muudab nad rabedaks.

Sööda suur fluorisisaldus alandab loomade produktiivsust, pidurdab nende kasvu ja võib põhjustada mürgistusi. Loomadele ja lindudele on päevas ratsioonis lubatud fluori järgmises koguses: kanad kuni 150, kalkunid 100, hobused 90, sead 70, lambad ja veised kuni 30 mg kilogrammi kehamassi kohta (Ursu, Sinkevits, 1988).

Fluori füsioloogilist rolli taimede elutegevuses on vähe uuritud. On aga selgunud, et fluor mõjutab fermentatiivseid protsesse taimedes (Beljakova, 1977).

Fluori sisaldub kõikjal – kivimites, mullas, taimedes, hüdrofääris ja atmosfääris. Inim- ja loomorganismi satub ta koos toidu ja joogiveega või atmosfäärist hingamiselundite kaudu.

Viimasel ajal on täheldatud F-sisalduse suurenemist mullas ja kohati ka õhus. Iseloomustamaks elukeskkonna fluoriga saastumise olukorda, peatume järgnevalt F-sisaldusel mullas, vees, õhus ja taimedes.

Fluor mullas

Taimed omastavad fluori peamiselt mullast, vähesel määral ka atmosfäärist. Tavaliselt on fluori mullas kogustes, mis katab taimede vajaduse, kuid mitte niipalju, et see taimedele toksiliselt mõjuks.

Maakoore keskmiseks F-sisalduseks loetakse 625 mg/kg (Issikova, Kobajasi, 1982), mis on seega keemiliste elementide klarkilise sisalduse poolest litosfääris 12. kohal. Maakoore leidub rohkem kui 100 fluori sisaldavat mineraali, neist F-rikkamateks on krüsoliit (54,3 % F) ja fluoriit (48,7 % F). Vähemal määral sisaldub teda aga fluorapatiidis, biotiidis ja maskoviidis. Superfosfaadi valmistamiseks kasutatavas Koola apatiidis sisaldub fluori 3,4 %.

Tardkivimites varieerub F-sisaldus 300...850 mg/kg vahel. Seejuures on happelised tardkivimid (graniit, gneiss) aluselistest (basalt, garbo) F-rikkamad, sest esimestes sisaldub 520...850, teistes aga 300...500 mg F/kg. Laiades piirides varieerub F-sisaldus ka settekivimites. F-vaesemateks osutuvad liiva- (50...270) ja lubjakivid (50...350 mg/kg), -rikkamateks aga savisetted, millistes võib F-sisaldus ulatuda kuni 800 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Mulla F-sisaldus kõigub suuresti, sõltudes selle sisaldusest lähtekivimites, mullatektingimustest ja inimtegevuse mõjutustest. Seejuures paistab silma, et varem avaldatud andmetel sisaldus fluori mullas vähem kui hilisematel andmetel. Nii annab

Vinogradov (1957), aga ka Minejev (1990), kes viitab Vinogradovi uurimustele, mulla F-sisalduseks 30...320 mg/kg, keskmiseks sisalduseks peavad nad aga 200 mg/kg. Enamvähem samasuguseid andmeid on esitanud Heinisch jt. (1976). Kuid hilisemate aastate uurimustest (Sadimenko, 1983; Kabata-Pendias, 1989; Gladuško, 1991) selgub, et mulla fluorisaldus on vahepeal suurenenud ja praegu loetakse mulla keskmiseks F-sisalduseks 320 mg/kg, varieerudes saastamata muldades 20...400 mg/kg vahel. Saastatud alade mullas võib teda sisalduda aga üle 1000 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Saastamata muldade F-sisaldus sõltub eeskätt lähtekivimi iseloomust, mulla lõimisest ja reaktsioonist. Et savisetted kui ka savimineraalid sisaldavad rikkalikult fluori, on ka raskema lõimiseiga mullad kergetest muldadest F-rikkamad (Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Mulla F-sisaldus sõltub ka mulla reaktsioonist. Rohkem sisaldub seda neutraalsetes, vähem aga happelistes muldades. Põhjuseks on asjaolu, et happeliste muldade F-ühendid lahustuvad kergemini ja nad uhutakse välja (Pašova, 1980).

Fluori satub mulda ka vulkaaniliste gaaside ja tolmu ning gaasiliste ja tolmsete tööstusheitmetega. Sellest tingituna on vulkaaniliste piirkondade ja ka mõnede tööstusettevõtete ümbruse mullad F-rikkad, kusjuures fluori üldsisaldus võib ulatuda kuni mitme tuhande mg-ni/kg (Vinogradov, 1957; Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Eesti muldade fluoriga varustatus sõltub samuti mulla lähtekivimist, lõimisest, reaktsioonist ja mõnede tööstusettevõtete, eeskätt superfosfaaditehase asukohast. Saastamata aladel varieerub mulla fluori üldsisaldus tavaliselt 16...200 mg/kg vahel, olles Lõuna-Eesti kerge lõimisega leetmuldades väiksem (tavaliselt alla 50 mg/kg) ja Põhja-Eesti kamar-karbonaatmuldades suurem (üle 40 mg/kg). Näiteks sisaldub fluori Antsla katsejaama liivase kamar-leetmulla huumushorisondis ainult 21, Saku katseaia liivsavise kamar-karbonaat-mulla omas aga 62 mg/kg. Rohkesti fluori sisaldub aga Maardu ümbruse muldades. Superfosfaaditehase lähedusest (lõuna suunas) võetud mullaproovides sisaldus fluori järgmiselt: vahetult tehase läheduses – 1165, 1 km kaugusel – 672 ja 4 km kaugusel – 80 mg/kg.

Et saastatud aladel leostub fluor mullast kergesti, siis huumushorisondis sõltub F-sisaldus ka proovivõtu ajast ja sellele eelnevatest ilmastikutingimustest. Tavaliselt on fluori kevadeti ja suurematele vihmaperioodidele järgnevatel aegadel mullas vähem kui suvel põuaperioodil. Näiteks Maardu järvest 200 m lõuna suunas 1982. aasta aprilli alguses huumushorisondist võetud proovis sisaldus fluori 135, juunis samast kohast võetud proovis aga 152 mg/kg. Analoogilise seaduspärasuse leidis ka Litvinovitš (1992).

Järelikult mõjutavad tehnogeenselt saastatud aladel F-sisaldust huumushorisondi mullas kaks vastassuunalist protsessi: 1) mulla pindmise kihi rikastamine F-ühenditega, s.o. fluori kogunemine ehk akumulatsioon mullas ja 2) väljauhtumine ehk migratsioon. Mulla saastatus F-ühenditega sõltub nimetatud protsesside omavahelisest suhtest. Litvinovitš (1992) leidis isegi, et migreerunud fluori hulk korreleerub mullast läbinõrgunud veehulgaga.

Jälgides F-sisaldust mullaprofiili ulatuses, selgub, et enamikus muldades suureneb see sügavuse suunas. Erandi selles osas moodustavad kamar-leetmullad, kus huumushorisondis sisaldub fluori rohkem kui leethorisondis (Vinogradov, 1957).

Fluor väetistes

Väetistest on F-rikkamad fosforväetised. F-sisaldus sõltub neis peamiselt selle sisaldusest väetise valmistamisel kasutatud toormes ja fosforväetise valmistamise tehnoloogiast. Fosforväetiste toormes võib sisalduda kuni 5 % fluori (Sdobnikova, Sušenitsa, 1991). Koola apatiidi kontsentraadis sisaldub seda 3 % piirides ja Eesti fosforiidikontsentraadis 2,3... 2,8 % (Veiderma, Viisimaa, 1989).

Sõltuvalt fosforväetise valmistamise tehnoloogiast jääb toormes sisalduvast fluorist 50...80 % väetisesse (Minejev, 1990). Lihtsuperfosfaadi valmistamisel utiliseerub 20...25 % toormes sisalduvast fluorist (Fokina, Pokrovskaja, 1983). Tingituna sellest sisaldubki lihtsuperfosfaadis 0,9...1,2 % fluori (Potatujeva, Kapajeva, 1978). Maardus Koola apatiidist valmistatud lihtsuperfosfaadis varieerub F-sisaldus 0,8 %-st 1,1 %-ni. Topeltsuperfosfaadis sisaldub teda 1,1...1,5 %.

Kompleksväetiste valmistamisel utiliseerub fluor vähemas ulatuses, millest tingituna on nad ka F-rikkamad. Ammofossis sisaldub 3...5 % (Potatujeva, Kapajeva, 1978; Minejev, 1990) ja Usbekistanis valmistatud nitrofoskas 3,6...3,9 % fluori (Litvinovitš, 1992).

Märkima peab sedagi, et kui toormetes on fluor raskestilahustuvate ühenditena, siis väetistes esineb ta valdavalt hästilahustuval kujul.

On välja töötatud tehnoloogia fluorivabade (defluoreeritud e. fluorärastatud) fosfaatide tootmiseks. Viimaseid kasutatakse peamiselt aga söödafosfaatidena.

Lämmastik- ja kaaliumväetised fluori praktiliselt ei sisalda. Vähesel määral sisaldub teda lubiväetisena kasutatavas tolmpõlevkivituhas – keskmiselt 0,0084 % (Mutovkina, Špinkova, 1984).

Sõnniku kuivaines sisaldub fluori keskmiselt 7 mg/kg.

Väetamise mõju mulla fluorisisaldusele

Et mitmed väetised, eriti fosforväetised, sisaldavad arvestatavalt fluori, siis võib väetamisel mulla F-sisaldus suurenda. Fluori üldsisalduse muutuse ulatus mullas oleneb väetamisel kasutatud väetiskogusest, F-sisaldusest väetises, mulla omadustest ja mitmetest muudest teguritest ning võib varieeruda laiades piirides. Kirjanduses võib leida andmeid (Minejev jt., 1987), mis näitavad, et fosforväetiste tagasihoidlikum kasutamine ei muuda arvestatavalt mulla fluori üldsisaldust. Kuid turvasmulla superfosfaadiga süstemaatilisel väetamisel suurenes mulla F-sisaldus kuni 28 % võrra (Baranovski, Pankrutskaja, 1992). Pikaajalistes väetuskatsetes on fosforväetised mulla fluori üldsisaldust suurendanud valdavalt 3...7 % võrra (Fokina, Pokrovskaja, 1983; Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Ka Eesti Maaviljeluse Instituudi pikaajalistes väetuskatsetes, kus 18 aasta vältel anti aastas hektarile kas 250 või 375 kg lihtsuperfosfaati, suurenes fluori üldsisaldus mullas 4...6 % võrra. Näiteks Olustvere katsejaamas liivsavi lõimisega kamar-leetmullal korraldatud katses suurenes fluori üldsisaldus 250-kg aastase superfosfaadikoguse kasutamisel 121-lt 126-le mg/kg, s.o. 4,1 % võrra.

On ka leitud (Pašova, 1980; Ursu, Sinkevits, 1988), et fosforväetistega süstemaatilisel väetamisel ei suurene mulla F-sisaldus mitte ainult huumushorisondis, vaid ka sügavamates mullahorisontides.

Märksa enam kui fluori üldsisaldus muutub väetamisel liikuvate F-ühendite sisaldus mullas. On leitud, et isegi juhul, kui väetamisel fluori üldsisaldus ei muutunud, suurenes liikuvate F-ühendite sisaldus mullas (Kudzin, Pašova, 1978).

Mineraalmuldade fosforväetistega süstemaatilisel väetamisel on vees lahustuvate F-ühendite sisaldus mullas suurenenud 10...50 % võrra (Sedova jt., 1984), mitmes katses (Semendjajeva, Zeronkina, 1988) on aga pikaajalisel väetamisel vees lahustuva fluori sisaldus mullas isegi mitmekordistunud.

Väetistega mulda viidud F-ühendite lahustuvuse määr sõltub mulla omadustest. Vähem jääb neid kergestilahustuvasse vormi raskema lõimisega huumuserikastes muldades, sest nii raua- kui ka alumiiniumühendid ja mulla orgaaniline aine sorbeerivad tugevasti F-ühendeid (Pašova, 1980; Sedova jt., 1984). Et aga poolteisthapendite ja orgaanilise aine poolt seotud F-ühendid lahustuvad happelises keskkonnas paremini kui neutraalses, siis ongi vees lahustuvasse olekusse jäävate F-ühendite osatähtsus happelistes muldades suurem. Rohkesti jääb väetistega mulda viidud F-ühenditest vees lahustuvasse olekusse ka soolakmuldadel (Sedova jt., 1984).

Mulla orgaaniline aine võib väetistega mulda sattunud F-ühendeid siduda aga niivõrd tugevalt, et vaatamata turvasmulla fluori üldsisalduse suurenemisele fosforväetistega väetamisel fluori üldsisaldus vees lahustuvate F-ühendite sisaldus seal tavaliselt ei suurene (Baranovski, Pankrutskaja, 1992).

Väetiste toimet vees lahustuvate F-ühendite sisalduse muutusele väetatavas mullas jälgiti ka Eesti Maaviljeluse Instituudi pikaajalistes väetuskatsetes. 18 aastat kestnud väetuskatses, kus ühes katsevariandis fosforväetisi ei kasutatud, teistes variantides anti külvikorra keskmisena aastas hektarile kas 250 või 375 kg superfosfaati või 250 kg superfosfaati koos

10 tonni sõnnikuga, võeti kolmanda rotatsiooni lõpul väetamata ja väetatud katselappidelt mullaproovid ja määrati neis vees lahustuva fluori sisaldus. Analüüsi tulemused on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Vees lahustuva fluori sisalduse muutus väetamisel / Change of the content of water-soluble fluorine as result of fertilization

| Aasta keskmisena superfosfaati, kg/ha Average amount of superphosphate per year, kg/ha | Katse koht ja mulla lõimis ning huumusesisaldus Place of experiment, humus content of soils | | | | | |
|--|--|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------|
| | Antsla liiv / sand | Olustvere liivsavi sand-gley | Simuna liivsavi sand-gley | Kuusiku liivsavi sand-gley | Tori savi / clay | Kuusiku liiv / sand |
| | 1,2 % | 2,0 % | 2,0 % | 2,7 % | 3,2 % | 8,0 % |
| 0 | 4,1 | 3,0 | 2,5 | 2,1 | 1,0 | 1,8 |
| 250 | 4,8 | 3,4 | 2,8 | 2,3 | 1,0 | 1,8 |
| 375 | 5,0 | 3,5 | 2,9 | 2,5 | 1,1 | 1,9 |
| 250+10 t/ha sõnnikut /manure | 4,6 | 3,2 | 2,6 | 2,2 | 1,0 | 1,8 |
| PD _{0,05} / LSD _{0,05} | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

Selgus, et kui pikaajalises väetuskatses anti aastas 250 kg superfosfaati hektarile, suurenes vees lahustuva fluori sisaldus ainult huumusvaesemates (alla 3 %) muldades. Andes aastas hektarile 375 kg superfosfaati suurenes vees lahustuva fluori sisaldus kõigi katsekohtade muldades, seejuures huumusvaestes muldades märksa rohkem kui huumusrikkamates muldades. Samuti selgus, et sõnnikuga väetamine vähendas huumusvaesemates muldades superfosfaadiga väetamisest tingitud F-sisalduse tõusu mullas.

Kuid mitte üheski katses ei ole pikaajaline superfosfaadiga väetamine suurendanud vees lahustuva fluori sisaldust mullas sedavõrd, et see ületaks lubatud piirkontsentratsiooni (LPK), milleks loetakse 10 mg/kg (Baranovski, Pankrutskaja, 1992). Minejevi ja ta kaas-töötajate (Minejev jt., 1987) uurimustest selgub, et vees lahustuva fluori sisaldus mullas ületab LPK-d juhul, kui pidevalt kasutatakse väga suuri (400 kg P₂O₅/ha) fosforväetiste annuseid. Seda aga meil praktikas ei kasutata.

Sakus, kamar-karbonaatmullal korraldatud pikaajalises väetuskatses jälgiti erinevate väetiste mõju vees lahustuva fluori sisaldusele mullas. Selles 12 aastat kestnud katses kasutati N-, P- ja K-väetisi erinevates annustes ja vahetades. Katses kasutati lämmastikväetisena ammooniumsalpeetrit, fosforväetisena superfosfaati ja kaaliumväetisena kaaliumkloriidi. 12 aasta jooksul anti summaarselt hektarile N-väetise ühekordse annusega 2436, kahekordse annusega 3936 ja neljakordse annusega 6948 kg ammooniumsalpeetrit. Sama ajavahemiku jooksul anti summaarselt hektarile, sõltuvalt väetisannusest, kas 3348, 6696 või 13 392 kg superfosfaati ja 1500, 3000 või 6000 kg kaaliumkloriidi.

Seda, kuidas pikaajaline väetamine mõjutab vees lahustuva fluori sisaldust mullas, iseloomustavad tabelis 2 toodud andmed.

Esitatud andmetest selgub, et ammooniumsalpeetri ja kaaliumkloriidiga väetamine ei ole vees lahustuva fluori sisaldust mullas suurendanud, pigem vähendanud. Superfosfaadiga väetamisel on mulla F-sisaldus aga suurenenud. Seejuures on vees lahustuva fluori sisaldus mullas seda suurem, mida suuremaid superfosfaadiannuseid on kasutatud ja mida väiksem on olnud NK-väetiste foon.

Tabel 2. Väetusvariantide mõju vees lahustuva fluori sisaldusele mullas / Influence of fertilization treatments on the content of water soluble fluorine in soil

| Väetusvariant | Mulla veeslahustuva fluori sisaldus, mg/kg | Väetusvariant | Mulla veeslahustuva fluori sisaldus, mg/kg |
|---------------|---|---------------|---|
|---------------|---|---------------|---|

| Treatment | Content of water soluble fluorine in soil, mg/kg | Treatment | Content of water soluble fluorine in soil, mg/kg |
|-----------|--|---|--|
| 0 | 1,2 | 4P4K | 1,8 |
| PK | 1,5 | 4P4K + 1 N | 1,4 |
| PK + 1 N | 1,4 | + 2 N | 1,3 |
| + 2 N | 1,1 | + 4 N | 1,3 |
| + 4 N | 0,7 | 4N4K | 0,8 |
| NK | 1,0 | 4N4K + 1 N | 1,0 |
| NK + 1 N | 1,4 | + 2 N | 1,2 |
| + 2 N | 1,9 | + 4 N | 1,3 |
| + 4 N | 2,3 | 4N4P | 1,8 |
| NP | 1,5 | 4N4P + 1 N | 1,5 |
| NP + 1 N | 1,4 | + 2 N | 1,7 |
| + 2 N | 1,1 | + 4 N | 1,3 |
| + 4 N | 1,3 | PD _{0,05} /LSD _{0,05} | 0,2 |

PK-väetiste foonil ammoniumsalpeetriga väetamisel on vees lahustuva fluori sisaldus mullas vähenenud. Seejuures, mida suurem on olnud kasutatud N-väetiste annus, seda enam on alanenud vees lahustuva fluori sisaldus mullas. Sellise nähte üheks põhjuseks on see, et N-väetised suurendasid oluliselt külvikorras kasvatatud põllukultuuride saake. Mida suurem on olnud saak, seda enam on saagiga mullast eemaldatud liikuvaid ehk kergesti omastata-vaid F-ühendeid ning seda vähem on neid jäänud mulda.

NP-väetiste foonil kaaliumkloriidiga väetamisel vähenes mulla vees lahustuvate F-ühendite sisaldus, kuid vähenemine oli siin väiksem kui N-väetistega väetamisel.

Fluoriühendite lahustuvus ja liikuvus mullas ning nende leostumine

Fluor esineb mullas mitmesuguste ühenditena, mille lahustuvus ja liikuvus on erinevad. Valdavalt on fluor raskesti lahustuv ja taimede poolt halvasti omastatav.

Fluori üldsisalduse määramiseks on mitmeid meetodeid, nagu väljatõmmete tegemine kangete hapetega, fluori eraldamine mullast tugeval (1120° C) kuumutamisel, mulla eelnev kuumutamine 900° C juures ning seejärel soolhappeleotise tegemine jne. (Sedova jt., 1984). Metoodiliselt lihtsam ja seetõttu ka kasutatavam on fluori üldsisalduse määramine keeva H₂SO₄ või HCl väljatõmbest. Pärast F-ühendite lahustamist ühel või teisel meetodil määratakse väljatõmbe ehk lahuse F-sisaldus kas spektrofotomeetriliselt või potentsiomeetriliselt meetodil.

Et seos mulla ja taimede fluori üldsisalduse vahel sageli puudub, siis ei piisa ainult fluori üldsisalduse määramisest, vaid tuleb määrata ka paremini lahustuvate F-ühendite sisaldust.

Kergestilahustuvate ehk liikuvate F-ühendite määramiseks tehakse väljatõmbed mitmesuguste lahustega, nagu 0,03 N K₂SO₄, 0,006 N HCl (Kudzin, Pašova, 1978) või 0,01 M CaCl₂-lahusega (Sedova jt., 1984). Väga laialt kasutatakse veeväljatõmmet. Vees lahustuva fluori osatähtsus on väike, moodustades tavaliselt 0,2...0,5 % üldsisaldusest. Ainult vahetult F-sisaldavate väetistega väetamise järel on mulla vees lahustuva fluori osatähtsus suurem, ulatudes kuni 10 %-ni selle üldsisaldusest. Üldse on vees lahustuvate F-ühendite osatähtsus kergetes muldades raskete muldade omast suurem.

Ukraina mustmuldade fluori fooniliseks sisalduseks loetakse 340 mg/kg, 0,2 M HCl-s lahustuva fluori keskmiseks sisalduseks 22,8 ja vees lahustuva fluori sisalduseks 1,74 mg/kg (Gogolev, Trigub, 1990). Seega moodustab Ukraina mustmuldades 0,2 M HCl-s lahustuv fluor 6,7 ja vees lahustuv fluor 0,5 % üldsisaldusest.

F-ühendite lahustuvus, liikuvus ja omastatavus sõltuvad mulla mitmetest omadustest, näiteks lõimisest, reaktsioonist ja kaltsiumi ning fosfori kontsentratsioonist mullas. Alumiiniumi ja orgaanilise ainega kompleksis olevad F-ühendid lahustuvad happelises

keskkonnas paremini kui neutraalses (Pašova, 1980). Minejev ja ta kaastöötajad (Minejev jt., 1987) leidsid, et muld seob F-ühendeid kõige tugevamini pH 5,6...6,5 juures. Mulla happesemaks muutumisel muutuvad F-ühendid mullas järjest lahustuvamateks ja liikuvamateks. Kuid ka karbonaatses keskkonnas suureneb F-ühendite lahustuvus mõnevõrra.

Arvukatest katsetest (Ilkun, 1978; Sedova jt., 1984) selgub, et fluori akumulatsioon muudab mulla füüsikalisi-keemilisi omadusi ja seda struktuuri halvenemise suunas. See aga põhjustab mulla veeläbilaskvuse ja fluori leostumise vähenemist. Nii leidis Ilkun (Ilkun, 1978), et fluori muldaviimisel vähenes vee läbilaskvus mustmullal kaks korda ja kamarleetmullal isegi kuni neli korda. Samavõrd vähenes ka F-ühendite migratsioon.

F-ühendite lahustuvus mõjutab ka nende migratsiooni ja leostuvust. Mida rohkem on mullas lahustuvaid F-ühendeid, seda enam neid ka leostub. Seega kõik mulla omadused ja tegurid, mis mõjutavad F-ühendite lahustuvust, mõjutavad ka fluori väljauhtumise ulatust.

Mulda viidud F-ühendite leostumist mõjutab kõige tugevamini mulla lõimis: raskel mullal leostub neid vähem, kergemal rohkem. Kuid fluori leostumise ulatust mõjutab ka see, millise ühendina on ta mulda viidud. On selgunud, et NaF-na mulda viidud fluor leostub ulatuslikumalt kui HF-na mulda viidu (Ilkun, 1978). Sama autori uurimustest selgus ka, et mida rohkem nõrgus mullast vett läbi, seda rohkem leostus ka F-ühendeid.

Et fluori leostumise ulatus sõltub paljudest teguritest, siis varieerub ka aastas hektarilt välja uhitatud F-kogus laiades piirides – 20...400 g (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Fluori lubatud piirkontsentratsioon (LPK) mullas

Arvukatest tähelepanekutest ja katsetulemustest (Verma, Shukla, 1988; Kabata-Pendias, Pendias, 1989) selgub, et väikesed fluorikogused mullas ei alanda põllumajanduskultuuride saake. Vlasjuk (1969) leidis, et väike fluorikogus (10...50 mg/kg) mõjus herne- ja tomatitaimede kasvule isegi positiivselt.

Et fluor on mullas väheliikuv ja taimede poolt halvasti omastatav, siis võib tema kontsentratsioon mullas olla küllaltki kõrge, ilma et see häiriks taimede kasvu. F-sisalduse toksilisuse piir mullas sõltub mulla omadustest, taimede põhitaitainetega varustatusest, taimeliigist jne.

Et mulla orgaaniline aine seob tugevalt F-ühendeid, siis turvasmullas ei mõju isegi suured (üle 600 mg/kg) F-kontsentratsioonid taimedele toksiliselt. Sama suur F-kontsentratsioon mineraalmullas alandab aga juba taimede saaki (Baranovski, Pakrutskaja, 1992). Fluori toksilisuse aste sõltub ka mulla reaktsioonist: happelisel mullal on F toksilisem kui neutraalsel mullal.

F-ühendite toksilisus sõltub ka väetisfoonist. Mida paremini on taimed põhitaitainetega varustatud, seda suuremaid F-kontsentratsioone nad taluvad. Verma ja Shukla (1988) katsetest selgus, et madalal NPK foonil võis mulda lisada kuni 50 mg/kg fluori, ilma et see sinepi kasvule kahjulikult mõjuks. Optimaalsel NPK-foonil võis taimede kasvu kahjustamata mulda viia ka rohkem (kuni 75 mg/kg) fluori. Semendjajeva ja Zeronkina (1988) aga leidsid, et F-rikka mulla puhul alandas fosforisisalduse suurenemine fluori toksilist mõju taimedele.

Fluori liiale reageerivad erinevad taimeliigid erinevalt. Eriti tundlikuks fluori liia suhtes osutub spinat (Pašova, 1980). Kaerasaaki hakkas kahjustama 450 ja lutsernisaaki 800 mg/kg ületav fluori üldsisaldus mullas (Semendjajeva, Zeronkina, 1988). Mitmete autorite (Scheffer, Schachtschabel, 1982; Semendjajeva, Zeronkina, 1988; Kabata-Pendias, Pendias, 1989; Baranovski, Pankrutskaja, 1992) andmetel varieerub taimedele toksiliselt mõjuma hakkav F-kontsentratsioon mullas tavaliselt 200...1000 mg/kg vahel.

Kuigi erinevate muldade ja erinevate taimede jaoks ei osutu F-sisalduse LPK mullas ühe ja sama arvuga väljendatavaks suuruseks, on Saksamaal selleks võetud 200 mg/kg (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Nagu eespool nägime, mõjutab taimede kasvu just liikuvate F-ühendite sisaldus mullas. Tingituna sellest on proovitud fikseerida liikuvate F-ühendite sisaldust, mis vastaks LPK-le. Vees lahustuva F-sisalduse osas peetakse LPK-ks 10 mg/kg (Baranovski, Pankrutskaja, 1992).

Fluor õhus ja atmosfäärne saastumine

Õhus sisaldub alati F-ühendeid. Sinna satub neid mitmel teel. Üheks saasteallikaks on vulkaaniline tegevus, sest vulkaanilistes gaasides võib sisalduda kuni 2,5 % fluori (Issikova, Kobajasi, 1982). Vulkaanilistes gaasides esineb fluor valdavalt HF-na, kuid vähesel määral ka F_2SiF_4 , H_2SiF_6 ja mitmete teiste ühenditena (Gladuško, 1991). F-ühendeid paiskub õhku ka vulkaanilise tolmu. Tolmus sisaldub ta peamiselt NaF ja CaF_2 -na (Gladuško, 1991).

Rohkesti fluori paiskavad õhku ka mitmed keemia- ja metallurgiatehased. Industriaalsetes heitgaasides sisaldub lisaks fluorvesinikule veel ka fluorsilikaate, fluor-orgaanilisi ühendeid ja F-ühendeid sisaldavat tolmu. Varasematel aastatel paisati Saksa Liitvabariigis tööstuste poolt aastas õhku $1,2 \times 10^4 \dots 4,8 \times 10^4$ t fluori (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Eestis on senini arvestatavaks industriaalseks fluoriga saastajaks olnud Maardu Superfosfaaditehas. 1975. a. paiskasid Maardu tehased õhku 139 t ja 1976. a. 135 t fluori (Luiga, 1979).

Fluori satub õhku ka kütuste ja prügi põletamisel. Gladuško (1991) hinnangute kohaselt paiskub tahkete kütuste põletamisel planeedil aastas summaarselt õhku 0,2 mln. t fluori. Eestis hinnatakse põlevkivi põletamisel aastas õhku paiskuvaks vees lahustuva F-ühendite koguseks 8,6 t (Etlin jt., 1984).

Sõltuvalt saasteallikate paiknemisest ja saaste intensiivsusest varieerub õhus F-sisaldus laiadest piirides. Maalähedases õhukihis sisaldub seda tavaliselt 0,02...0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Inglismaa tööstuspiirkondade õhk on aga F-rikkam – 0,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Unwin, 1986).

Luiga ja ta kaastöötajad (Luiga, 1979; Pikkov jt., 1979a ja 1979b) on määranud Maardu ümbruse õhu F-sisaldust. Fluoriga saastatuse hindamisel on nad õhu fluoriidide sisalduse LPK võrdsustanud kontsentratsiooniga 0,005 mg/m^3 (antud paikkonnas pikemaajalises viibimisel). Võttes aluseks nimetatud LPK leidsid nad, et 1977. aastal ulatus õhu fluoriidide ohtlik (LPK-d ületav) kontsentratsioon 7 km kaugusele tehastest.

Saksamaal on fikseeritud LPK 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kui viibitakse pikemaajalises selles paikkonnas, ja 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kui kohalolek on lühemaajaline (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Fluor satub atmosfääri mitmesuguste keemiliste ühenditena. Sõltuvalt ühendite keemilistest ja füüsikalistest omadustest on nad taimedele ka erineva toksilisusega. Vähemtoksilisteks osutuvad taimelehtede poolt raskemini absorbeeritavad F-ühendid nagu CaF_2 , NaF ja Na_3AlF_6 , mis satuvad taimelehtedele peamiselt tolmu. Kuid ka need, sattudes märjale lehele, absorbeeruvad lehte ja kahjustavad seda (Pikkov jt., 1979b).

Taimede tundlikkus õhu fluoriga saastatusele on erinev. Vähemtundlikeks osutuvad teraviljad, mis lühemaajalises (mõned päevad) viibimisel fluoriga saastatud õhus, taluvad fluori kontsentratsiooni kuni 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pipra jaoks osutub toksiliseks aga juba 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tundlikeks fluori liia suhtes on mõned lilled, eriti gladioolid, millistel ilmneb kahjustusi juba siis, kui õhu F-kontsentratsioon tõuseb 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Unwin, 1986). Väikesi F-kontsentratsioone õhus taluvad ka mitmed sibullilled, näiteks tulbid ja nartsissid (Mandre, Pihlakas, 1990).

Mida rohkem sisaldub õhus fluori, seda enam sisaldub teda ka taimedes. Nagu näitavad Pikkovi ja ta kaastöötajate (Pikkov jt., 1979b) uurimused, sisaldub Maardu lähemas ümbruses kasvavate mändide okastes ja kaskede lehtedes fluori kuni 400 korda rohkem kui Meriväljal või Nõmmel kasvavatel puudel. Söötade kuivaines ei sisaldu fluori tavaliselt üle 1,5...2 mg/kg . Iru lähistel kasvanud ristikus leidus seda aga 54,57 mg/kg (Pikkov jt., 1979b). Ka Pašova (1980) uurimused näitavad, et tööstuspiirkondades võib õhust omastatud fluori arvel taimede F-sisaldus suurendada 10...100 korda.

Õhu suur F-sisaldus kahjustab ka inim- ja loomorganisme. On leitud (Ivlev, 1986), et kui F-sisaldus sissehingatavas õhus ületab 0,5 mg/m^3 , põhjustab see inim- ja loomorganismi haigestumist. Kui F on õhus aga üle 0,8 mg/m^3 , siis põhjustab see surma.

Fluor vees

Ookeanivees varieerub F-sisaldus suuresti, kuid tavaliselt kõigub see 1,3...1,4 mg/l vahel (Dobrovolski, 1983; Aleksejenko, 1990). Järve- ja jõevees sisaldub teda tavaliselt vähem –

0,5 mg/l piirides (Aleksejenko, 1990). Pihlaku ja Maremäe (1991) andmetel sisaldus Peipsi, Lämmi- ja Pihkva järve vees fluori vastavalt 518, 833 ja 718 µg/l. Kuid ka Maardu järve vees sisaldub teda keskmiselt ainult 500 µg/l (Johannes jt., 1979).

Rohkesti fluori sisaldub aga tööstuspiirkondi läbivate jõgede vetes. Näiteks Maardut läbiva Kroodi oja vees sisaldub seda 9...11 mg/l (Johannes jt., 1979).

Joogiveena kasutame kas põhjavett või puhastatud järve- ja jõevett. Jogivees ei tohi fluori olla ei vähe ega palju. Siin peaks teda sisalduma ligikaudu 200 µg/l (Pikkov jt., 1979b), kui fluori on vähe (alla 50 µg/l), siis põhjustab see kaariest, on teda aga palju (üle 2000 µg/l), tekib fluoroos, kui fluori leidub aga üle 8000 µg/l, ilmnevad skeletiluude kahjustused (Ursu, Sinkevits 1988; Dobrovolski, 1983). Põhjavetes sisaldub tavaliselt 500 µg F/l (Gladuško, 1991). Piirkondades, kus joogivees on vähe fluori, fluoreeritakse linnade joogivett (300...500 µg/l). Maksimaalselt lubatavaks F-sisalduseks joogivees on 1500 µg/l (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Fluor taimedes

Taimedes varieerub F-sisaldus laiades piirides – 0,1 mg-st mitmesaja milligrammini 1 kg kuivaines. Tavaliselt sisaldub teda siiski alla 20 mg/kg. F-sisaldus taimedes sõltub paljudest teguritest: kasvukoha mulla omadustest, F-sisaldusest mullas ja ka õhus, taime bioloogilistest iseärasustest jne.

Mulla omadustest mõjutab taimede F-sisaldust esmalt mulla reaktsioon. Mida happelisem on muld, seda paremini omastavad taimed mullast fluori ja seda rohkem sisaldub teda taimedes. Näiteks sisaldus happelisel mullal (pH 4,5) kasvatatud tatrataimedes fluori ligemale 25 korda rohkem kui neis, mis olid kasvanud mullal, mille pH oli 6,5 (Beljakova, 1977).

Mida rohkem sisaldub fluori kasvukoha mullas, seda rohkem on teda tavaliselt ka taimedes. Seejuures ei sõltu taimede fluorisisaldus niivõrd mulla fluori üldsisaldusest, kuivõrd kergestilahustuvate ehk liikuvate F-ühendite sisaldusest mullas (Scheffer, Schachtschabel, 1982). Et taimed omastavad rohkesti fluori ka õhust, siis ei korreleeru F-sisaldus taimedes alati selle sisaldusega mullas. On tähele pandud (Kabata-Pendias, Pendias, 1989), et taimed omastavad F-ühendeid juurte kaudu passiivsemalt kui lehtede kaudu õhust. Seetõttu ei ole vulkaanilistes piirkondades ja tööstuste läheduses kasvavate taimede suur F-sisaldus tingitud mitte niivõrd selle rohkusest mullas, kuivõrd selle rikka-likust sisaldusest õhus. Õhust omastatud F-kogus taimedes sõltub selle kontsentratsioonist õhus ja mõju kestvusest. Mida pikemat aega on taimed fluoriga saastatud õhus, seda enam sisaldub teda ka taimedes.

Aktiivse vulkaanilise tegevuse piirkonnas sisaldavad taimed vulkaanilise purske järgsel perioodil rohkesti fluori. Nii sisaldus Islandil pärast Hekla vulkaani purset 1970. a. taimede kuivaines kuni 4300 mg F/kg. Purskele järgneval perioodil vähenes taimede F-sisaldus pidevalt ja 40. päeval pärast purset sisaldus neis juba vähem kui 30 mg F/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

F-rikkad on mõnede tööstusettevõtete ümbruses kasvavad taimed. Tööstuste läheduses kasvavates heintaimedes võib F-sisaldus ulatuda kuni 300 mg ja rohundites isegi kuni 2000 mg/kg (Scheffer, Schachtschabel, 1982). Ka Maardu superfosfaaditehas on paisanud õhku rohkesti fluori ning saastanud tehase ümbruses kasvanud taimi. Pikkovi ja ta kaastöötajate (Pikkov jt., 1979a) uurimustest selgubki, et kui Kostivere heinas sisaldus keskmiselt 7,4 mg F/kg, siis Ülgastest võetud heinaproovides oli seda 471 mg/kg. Sõltuvalt kasvukohast, s.o. kaugusest Maardust, varieerub suuresti ka kaselehtede F-sisaldus. Kui Meriväljal kasvanud kaskede lehtedes sisaldub fluori 2,74, siis Muugal kasvanud kaskedel oli 8,81 ja Maardu lähema ümbruse kaskedel juba 815,82 mg/kg (Pikkov jt., 1979b).

Taimede F-sisaldus sõltub ka nende bioloogilistest iseärasustest. Rohkesti on fluori tee- ja kameeliataimedes. Teepõõsa lehtede kuivaines sisaldub teda 50...350, kameelia lehtede kuivaines isegi kuni 1370 mg/kg (Beljakova, 1977; Paškova, 1980). F-rikasteks osutuvad ka mõned veetaimed nagu pilliroog, aga ka vetikad (Beljakova, 1977). See ei tähenda muidugi seda, et nimetatud taimede suur F-sisaldus oleks nende elutegevuseks hädavajalik, vaid seda, et kui toitekeskkonnas sisaldub rikkalikult fluori, siis just need taimed omastavad seda

suuremates kogustes. Kabata-Pendias ja Pendias (1989) toovad mõne kultuurtaime valdavaks F-sisalduseks järgmised suurused: odraterades – 0,5...5,5, kaeraterades – 0,2...0,9, nisuterades – 0,4...1,4, kapsalehtedes – 1,5, porgandis – 2, söögipeedis – 4...7, sibulas – 3, kartulis – 0,1...3, õuntes – 1,3...5,7, lutsernis – 1,5...3,2, ristikus – 2,8...7,8 ja söödajuurviljades – 0,3...1,3 mg/kg. Aiakultuuridest on F-rikkaim petersell, mille kuivaines võib sisalduda kuni 32 mg F/kg (Ivlev, 1986).

Taimede F-sisalduse hindamisel peab arvestama sedagi, et ühe ja sama taime eri organites või erinevates osades võib see oluliselt erineda. Nii on teraviljapõhus fluori rohkem kui terades, juurviljapealsetes rohkem kui juurikates. Kurgitaimede eri organite kuivaine F-sisalduse määramisel selgus, et kõige rohkem sisaldub teda juurtes (10,49), seejärel lehtedes (4,52), vartes (1,35 mg/kg) ja siis viljades, millistes sisaldus ainult 0,34...0,72 mg F/kg (Potatujeva jt., 1984). Puittaimede uurimisel on selgunud, et lehtede kuivaines on rohkem fluori kui koore või puidu kuivaines. Puukooses sisaldub teda seda rohkem, mida vanem on koor (Beljakova, 1977; Pašova, 1980).

Taimede fluorisisalduse muutus väetamisel

Fluori sisaldavate väetistega väetamisel F-sisaldus taimedes enamasti suureneb, kuid märgatavalt siiski ainult suurte väetisannuste puhul. Väetatud taimede F-sisalduse suurenemise ulatus sõltub ka mulla omadustest ja väetatava kultuuri bioloogilistest iseärasustest.

Gabovitši (1951) uurimustest selgub, et praktikas valdavalt kasutatavate superfosfaadikoguste (kuni 200 kg/ha) kasutamisel väetatavate taimede F-sisaldus märgatavalt ei suurene. Andes aga hektarile 1000 kg superfosfaati, suureneb taimede F-sisaldus oluliselt.

Moskva oblastis korraldatud katses, milles kamar-leetmulda väetati pikaajaliselt mineraal- ja orgaaniliste väetistega, selgus, et sellel mullal kasvatatud suhkrupeedi juurikates oli fluori seda rohkem, mida suurem oli mineraalväetiste annus (Minejev jt., 1987). Kui väetamata mullal kasvanud suhkrupeedi juurikates sisaldus fluori 8,7 mg/kg, siis variandis, kus 20 aasta jooksul anti topeltsuperfosfaadiga aastas hektarile 82 kg P_2O_5 , sisaldus juurikates 11,3, kui anti aga 164 kg P_2O_5 /ha, siis 12,5 ja 410 kg P_2O_5 /ha korral 18,1 mg F/kg. Sõnniku foonil topeltsuperfosfaati kasutades suurenes juurikate F-sisaldus vähem. Samade autorite katsetest selgus ka, et turvasmullal kasvava ohtetu luste superfosfaadiga mõõdukal väetamisel (120 kg P_2O_5 /ha) muutus heintaimede F-sisaldus vähe, kuid 240 kg P_2O_5 /ha avaldas juba tugevamat toimet. Seejuures suurenes esimese niite heina F-sisaldus teise niite heina omast rohkem.

Arvukate katsetulemuste üldistamisest järeldub, et koos fosforväetiste annuste suurenemisega suureneb väetatud taimede F-sisaldus, kuid fosforväetiste optimaalsetes annustes kasutamisel ei ületa taimede F-sisaldus maksimaalselt lubatavat piirkontsentratsiooni, milleks söödana kasutatavate taimsete saaduste kuivaines loetakse 30...40 mg/kg (Pokrovskaja, 1986; Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Nagu näitavad meie uurimused (Kärblane jt., 1992), ületab taimede F-sisaldus lubatud piiri (LPK) alles väga suurte fosforikoguste kasutamisel, milleks Eestis käesoleval ajal oleks nende süstemaatilisel kasutamisel 130 kg P/ha või fosforväetiste ühekordsel andmisel üle 344 kg P/ha.

Üldse on tähele pandud, et fluori sisaldavate fosforväetiste toimel tõuseb F-sisaldus taimedes otsemõju aastatel vähem kui järelmõju aastatel (Potatujeva, Kapajeva, 1978). Samuti on leitud (Baranovski, Pankrutskaja, 1992), et lupjamise tagajärjel väheneb fluori omastatavus ja seega ka tema sisaldus taimedes. Näiteks happelise reaktsiooniga kamar-leetmullal korraldatud katses sisaldus herne haljasmassi kuivaines lupjamata lappidel 5,7, lubjatud lappidel aga 3,4...4,1 mg F/kg. Samuti selgus, et lupjamisest tingitud F-sisalduse vähenemine hernetaimedes oli kerge lõimiseega mullal suurem (50...90 %) kui raskema lõimiseega mullal (10...50 %).

Teravilja fosforväetistega väetamisel nende terade F-sisaldus praktiliselt ei muutu, põhus see aga suureneb. Näiteks Olustvere katsejaamas korraldatud pikaajalises väetuskatses sisaldus väetamata katsevariandi odraterades fluori 7,88 ja põhus 8,48 mg/kg. Väetatud mullal kasvanud odras olid vastavad arvud 7,63 ja 9,79 mg/kg. Seega väetamisel terade

F-sisaldus isegi vähenes, põhil aga suurenes. Samasugune seaduspärasus ilmnes ka talinisu väetamisel.

Potatujeva ja Kapajeva (1978) katsetest selgub ka, et Karatau fosforiidist valmistatud ammofoss suurendab taimede F-sisaldust rohkem kui apatiidist valmistatud ammofoss.

On täheldatud tendentsi (Potatujeva, Kapajeva, 1978), et võrdse F-sisalduse puhul suurendavad granuleeritud väetised taimede F-sisaldust rohkem kui pulbrilised.

Fluori LPK taimedes

Optimaalne F-sisaldus taimedes ei mõju nendele kahjulikult. Fluori suur kontsentratsioon mõjub aga taimedele toksiliselt, neil ilmnevad nekroosi ja kloroosi nähud ning alaneb saak.

Erinevad taimeliigid reageerivad fluori liigsele sisaldusele erinevalt. Küllaltki vastupidavad fluori liiale on kapsas, porgand ja aeduba, tundlikud aga oder, mais ja gladioolid. Erinevalt reageerivad fluori liiale isegi sama taimeliigi eri sordid (Kabata-Pendias, Pendias, 1989). Fluori liia suhtes tundlikumatel taimedel esineb kahjustusnähte, kui selle sisaldus ületab taimelehtede kuivaines 40...150 mg/kg, vähem tundlikel taimedel aga siis, kui see ületab 200 mg/kg. Kuid esineb ka taimi, millel fluori liiast tingitud kahjustused ilmnevad alles siis, kui lehtede kuivaine F-sisaldus ületab 500 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1989).

Taimedele toksiliselt mõjuv fluori kontsentratsioon ei sõltu mitte ainult taimeliigist, vaid ka taimede toitumistingimustest. Nii suureneb lämmastikuga väetamisel fluori toksilisus (Aleksejev, 1987).

Toodust selgub, et fluori füsioloogilise toime erineva tugevuse tõttu on võimatu üheselt määrata taimede F-sisalduse LPK-d, sest sõltudes väga mitmetest teguritest varieerub see väga laiades piirides (40...500 mg/kg).

Et aga toiduks või söödana kasutatavate taimede liigne F-sisaldus võib inim- ja loomorganismis põhjustada tervisehäireid, on püütud määratleda taimede F-sisalduse LPK-d, lähtudes nende kasutamise eesmärgist. Kirjanduses võib leida erinevaid LPK-sid. Nii on taimsete söötade kuivaine F-sisalduse LPK-ks pakutud 20 (Tšavar, 1991), 30 (Baranovski, Pankrutskaja, 1992), 38...39 (Pikkov jt., 1979a) või 30...40 mg/kg (Pokrovskaja, 1986; Kobata-Pendias, Pendias, 1989).

Köögiljude kuivaine F-sisalduse LPK-ks loetakse 15 mg/kg (Sadovnikova, Lapatina, 1988).

Söödataimede F-sisalduse LPK määratlemisel on lähtutud ka sellest, millisele loomaliigile on sööt ette nähtud. On leitud, et noorveiste söödas on selleks 40, kuid täiskasvanud veiste söödas 50 mg/kg. Hobuste söödas võib olla 60, sugu- ja nuumlammasde omas vastavalt 60 ja 150 mg/kg. Sigade sööda puhul on LPK 150, kanade puhul aga isegi 300 mg/kg (Fokina, Pokrovskaja, 1983).

Kokkuvõte

Resümeerides ülaltoodut võib väita, et Eesti mullad, olles kujunenud suhteliselt F-vaestel lähtekivimitel, sisaldavad saastamata aladel 16...200 mg F/kg. Seega ei ületa meie muldade F-sisaldus tavaliselt LPK-d, milleks võiks võtta 200 mg/kg. Ainult Maardu lähemas ümbruses (2...3 km raadiuses) ületab huumushorisoni mulla F-sisaldus LPK-d.

Ka vees lahustuva fluori sisaldus meie muldades tavaliselt ei ületa vastava näitaja LPK-d (10 mg/kg).

Meil kasutatavatest väetistest osutuvad F-rikkamateks fosforväetised. Maardus valmistatud lihtsuperfosfaadis sisaldub kuni 1,1 % fluori. Et lämmastik- ja kaaliumväetised praktiliselt fluori ei sisalda ja et meil kasutatavad lubi- ja orgaanilised väetised on ka vähese F-sisaldusega, siis võib arvestada, et väetistega satub meil põllumajandusmaa hektarile aastas 4...5 kg fluori. Võrdluseks olgu toodud, et vastavaks näitajaks Valgevenes loetakse 6 (Sadimenko, 1983), endises NL-s 6...8 (Potatujeva, Kapajeva, 1978) ja Saksamaal 7,5...20 kg/ha (Scheffer, Schachtschabel, 1982; Oelschläger jt., 1991).

Õhu fluoriga saastatust on meil uuritud Maardu ümbruses ja Tallinnas. Samuti on arvestuslikult leitud põlevkivi põletamisel õhku paisatav F-kogus. Kuid mulla fluoriga atmosfäärsesse saastatuse kohta meil andmed puuduvad. Inglismaal arvatakse sademetega aastas hektarile langevaks F-koguseks 0,15...0,60 (Unwin, 1986), USA Texase osariigis 0,2 (Vinogradov, 1957), Saksamaa tööstuspiirkondades kuni 20 (Scheffer, Schachtschabel, 1982) ja kogu planeedi keskmisena 0,15...0,30 kg/ha (Gladuško, 1991).

Et haritava maa muldade F-sisaldus ei ületa meil lubatavat piirkontsentratsiooni ja et ka põllumajanduspiirkondade õhk ei ole fluoriga saastatud, siis ei ületa meil ka põllumajanduslike taimede fluorisaldus LPK-d (20...30 mg/kg). Arvestades põllumajanduskultuuride saagikust ja nende F-sisaldust võime järeldada, et saagiga eemaldub aastas hektarilt 30...40 g fluori. Saksamaal loetakse aastas saagiga hektarilt eemaldatavaks F-koguseks 5...80 g (Scheffer, Schachtschabel, 1982).

Täiesti puuduvad meil andmed migreeruva F-koguse kohta. Saksamaal arvestatakse aastas hektarilt leostuvaks F-koguseks 0,2...0,5 kg (Oelschläger jt., 1991).

Kuigi meil ei ole kõiki bilansikomponente määratud, paistab siiski, et fluori bilanss meie haritava maa muldades on positiivne. Seda tõestab ka F-sisalduse suurenemine väetatavate alade mullas.

Kirjandus

- Aleksejenko: Алексеев В. А. География ландшафта и окружающая среда. - М., Недра, 1990. - 142 с.
- Aleksejev: Алексеев Ю. В. Качество растительной продукции. - Ленинград, 1978. - 256 с.
- Aleksejev: Алексеев Ю. В. Влияние азотных и фосфорных удобрений на фитотоксичность фтора. - Применение удобрений в условиях интенсификации земледелия на Северо-Западе РСФСР, с. 91...94, 1987.
- Baranovski, Pankrutskaja: Барановский А. З., Панкруская Л. И. Накопление фтора в биологических объектах при длительном применении фосфорных удобрений на торфяно-болотных почвах. - Агрохимия, № 12, с. 27...34, 1992.
- Beljakova: Бельякова Т. М. Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюросом. - Почвоведение, № 8, с. 55...63, 1977.
- Dobrovolski: Добровольский В. В. География микроэлементов. - М., Мысль, 1983. - 272 с.
- Etlin jt.: Этлин С. Н., Силла Р. В., Редько Л. Т. и др. Некоторые итоги научных исследований в области гигиены атмосферного воздуха в сланцевом бассейне Эстонской ССР. - Окружающая среда и здоровье населения. Тезисы докл. респ. конф. - Тлн., с. 188...189, 1984.
- Fokina, Pokrovskaja: Фокина В. Д., Покровская С. Ф. Природоохранные аспекты химизации сельского хозяйства. - М., Колос, 1983. - 70 с.
- Gabovitš: Габович Р. Д. Фтор в пищевых продуктах. - Гигиена и санитария, № 6, с. 72...79, 1951.
- Gladuško: Гладушко В. И. Техногенное рассеивание фтора в окружающей среде и его последствия. - Агрохимия, № 11, с. 84...88, 1991.
- Gogolev, Trigub: Гоголев И. Н., Тригуб В. И. Фтор в почвах и растениях Юго-запада УССР. - Мелиор. и охрана почв. - Тезисы докл. 3-его Съезда почвоведов и агрохимиков УССР. - Харьков, с. 210...212, 1990.
- Heinisch, E., Paucke, H., Nagel, H.-D., Hansen, D. Agrochemikalien in der Umwelt. - Jena, VEB Gustav Fischer Verlag, 1976. - 327 S.
- Илькун: Илькун Г. М. Загрязнители атмосферы и растения. - Киев: Наукива думка, 1978. - 246 с.
- Issikova, Kobajasi: Исикова Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. - М., Мир, 1982. - 280 с.
- Ivlev: Ивлев А. М. Биогеохимия. - М., Высшая школа, 1986. - 128 с.
- Johannes jt.: Иоханнес Э., Карисе В., Пуннинг Я.-М., Хютт Г. Гидрогеолого-геохимические исследования состояния природной среды

- фосфоритного месторождения Маарду. - Состояния загрязнения окружающей среды северной Эстонии. - Тлн., АН ЭССР, с. 88...102, 1979.
- Kabata-Pendias: Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М., 1989. - 439 с.
- Kudzin, Pašova: Кудзин Ю. К., Пашова В. Т. Фтор в почвах и растениях при систематическом применении суперфосфата. - Агрохимия, № 12, с. 92...97, 1978.
- Kärblane, H., Kevvai, L., Tüür, R. Ecological limits of the use of phosphatic fertilizers in Estonia. - Eesti mullad, nende parandamine ja väetamine. - EMMTUI teaduslikud tööd. LXX, Saku, lk. 105...112, 1992.
- Litvinovitš: Литвинович А. В. Загрязнение почв фтором промышленных выбросов в аридной зоне. - Химия в сельском хозяйстве, № 2, с. 53...55, 1992.
- Luiga: Луйга П. Газообразные выбросы (SO₂, NO_x, F) Маардуского химзавода и их распределение в атмосфере. - Состояние загрязнения окружающей среды северной Эстонии. - Тлн., АН ЭССР, с. 39...58, 1979.
- Mandre, M., Pihlakas, E. Taimede kasvukeskkonda saastavatest ainetest. - Aiandus ja mesindus. - Тлн., Valgus, lk. 141...144, 1990.
- Minejev jt.: Минеев В. Г., Грачева Н. К., Ефремов В. Ф., Черная В. И. Фтор в почве и корнеплодах кормовой свеклы. - Химия в сельском хозяйстве, № 2, с. 45...47, 1987.
- Minejev: Минеев В. Г. Химизация земледелия и природная среда. - М., Агропромизд., 1990. - 287 с.
- Mutovkina, Špinkova: Мутовкина Н. В., Щпинкова Н. С. Содержание некоторых микроэлементов в сланцевой зоне с электрофильтров ТЭЦ. - Окружающая среда и здоровье населения. - Тлн., с. 157...158, 1984.
- Oelschläger, W., Moser, E., Schenkel, H. Emissionsunabhängige Fluorbelastung von Böden. - Staub - Reinhalt Luft., В. 51, Н. 10, S. 379...382, 1991.
- Pašova: Пашова В. Т. Фтор в почве и растениях. - Агрохимия, № 10, с. 165...171, 1980.
- Pihlak, A., Maremäe, E. Mõningate mikroelementide sisaldusest Peipsi-Pihkva järve ja sellesse suubuvate jõgede vees. - Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja energeetika. - Tartu, lk. 124...126, 1991.
- Pikkov jt.: Пикков В., Сийрде А., Луйга П. Влияние фтористых выбросов Маардуского химзавода на состояние животных в районе его размещения. - Состояние загрязнения окружающей среды северной Эстонии. - Тлн., АН ЭССР, с. 69...73, 1979а.
- Pikkov jt.: Пикков В., Сийрде А., Луйга П. Повреждение растительности выбросами Маардуского химзавода. - Состояние загрязнения окружающей среды северной Эстонии. - Тлн., АН ЭССР, с. 63...68, 1979б.
- Pokrovskaja: Покровская С. Ф. Влияние загрязнения окружающей среды на продуктивность с.-х. культур. - М., ВНИИТЭИСХ, 1986. - 48 с.
- Potatujeva, Karajeva: Потатуева Ю. А., Капаева М. Н. Поступление фтора из удобрений в растения и влияние его на урожай. - Химия в сельском хозяйстве, № 9, с. 40...47, 1978.
- Potatujeva jt.: Потатуева Ю. А., Овчинникова К. Н., Селевцова Г. А. Действие фтора, содержащегося в удобрениях, на продуктивность культуры огурца в закрытом грунте. - Химия в сельском хозяйстве, с. 26...28, 1984.
- Rozen, V. Imerärsed lisandid. - Тлн., Valgus, 1988.- 168 lk.
- Sadimenko: Садименко П. А. Охрана почв. - Изд. Ростовского унив., 1983. - 184 с.
- Sadovnikova, Laratina: Садовникова Л. К., Лапатина Е. Ю. Состояние фтора в системе почва-растение и некоторые вопросы нормирования. - Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы, Часть II. - М., с. 281...284, 1988.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. Lehrbuch der Bodenkunde. - Stuttgart, Enke Verlag, 1982. - 442 S.
- Sdobnikova, Sušenitsa: Слобникова О. В., Сушеница Б. А. Эколого-агрохимические основы применения фосфорных удобрений. - Химизация сельского хозяйства, № 10, с. 40...45, 1991.

- Sedova, Šaimuhametova jt.: Седова Е. В., Шаймухаметова А. А., Соколова Н. В. и др. Поступление фтора в почву и растения и методы его определения. - *Агрохимия*, № 6, с. 113...120, 1984.
- Semendžajeva, Zeronkina: Семендяева Н. В., Жеронкина Л. А. Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса, возделываемого на солонцах. - *Агрохимия*, № 4, с. 57...63, 1988.
- Taube, P., Rudenko, J. Vesinikust kuni ...? - Tln.: Valgus, 1966. - 438 lk.
- Tšavar: Чавар Э. Я. Накопление фтора в почвах и кормах Джамбульской области. - *Вестн. с.-х. науки Казастана*, № 12, с. 29...31, 1991.
- Unwin, R. Atmospheric fluoride pollution in the United Kingdom and possible effects upon agricultural and horticultural crops. - *ADAS Q. Rev. No. 39*, p. 271...284, 1986.
- Ursu, Sinkevits: Урсу А. Ф., Синкевич З. А. Охрана почв в условиях интенсификации сельскохозяйственного производства. - Кишинев, Картя Молдовеняскэ, 1988. - 166 с.
- Veiderma, M., Viisimaa, L. Milliseid elemente leidub Eesti fosforiidis? - *Eesti Loodus*, nr. 12, lk. 766...772, 1989.
- Verma, S. L., Schukla, U. C. Effect of different levels of fluorine of two levels of N, P and K on growth and concentration and uptake of fluorine in wheat, barley and mustard. - *Indian J. agr. Res. vol. 22, No. 2*, p. 97...104, 1988.
- Vinogradov: Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М., Изд. АН СССР, 1957. - 238 с.
- Vlasjuk: Власюк П. А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. - Киев, 1969. - 516 с.

FLUORINE IN SOIL AND PLANTS

H. Kärblane

Summary

The intensive development of industry and agriculture made us study the content and behaviour of fluorine compounds in the environment.

It became evident that the total content of fluorine in arable soils of Estonia usually varies between 16...200 mg/kg. The fluorine content in soil depends on its content in parent rock and on the mechanical composition and reaction of the soil. The content of water-soluble fluorine in Estonian soils does not exceed 10 mg/kg.

On arable lands the fluorine pollution of soils is caused by fertilizers. Superphosphate produced in Maardu contains up to 1,1 % of fluorine, but in ammofoss the content amounts to 3...5 %. Fluorine is also introduced into the soil in manure. The dry matter of cow manure contains on average 7 mg/kg of fluorine. At hitherto used fertilizer rates, 4...5 kg of fluorine were yearly applied per hectare with fertilizers.

With systematic use of phosphorous fertilizers, the fluorine content in soil increases.

In the air of Estonian agricultural regions the fluorine content does not exceed LSD (0.005 mg/kg), but in the nearest vicinity of Maardu (within a radius of 7 km), the air is polluted by fluorine.

As Estonian soils and the air of agricultural areas do not contain excessive amounts of fluorine, plants are usually not polluted by fluorine. The fluorine content in plants does not exceed 20...30 mg/kg. Only fodder plants grown in the vicinity of Maardu Chemistry Factory contained more fluorine (up to 486 mg/kg). 30...40 g of fluorine are removed yearly from each hectare.

ФТОР В ПОЧВЕ И РАСТЕНИЯХ

Х. Кярблане

Резюме

Интенсивное развитие промышленного производства и сельского хозяйства привело к необходимости изучения содержания и поведения фтористых соединений в окружающей среде.

Выявлено, что в обрабатываемых почвах Эстонии содержание валового фтора колеблется обычно от 16 до 200 мг/кг. На содержание фтора в почве влияет характер материнских пород, механический состав почвы и реакция почвенного раствора. Содержание водорастворимого фтора в почвах Эстонии не превышает 10 мг/кг.

Наиболее распространенным источником накопления запасов фтора в обрабатываемых почвах являются удобрения. Содержание фтора в суперфосфате, производимом в Маарду, достигает 1,1 %, а в аммофосе его достигает 3...5 %. Навоз также служит источником накопления фтора в почве. В навозе фтор содержится в среднем 7 мг на 1 кг сухого вещества. При современном уровне химизации на каждый гектар обрабатываемых земель поступает 4...5 кг фтора в год.

Длительное применение фосфорных удобрений приводит увеличению содержания фтора в почвах.

В сельскохозяйственных районах Эстонии содержание фтора в атмосфере не превышает ПДК (0,005 мг/м³), но вокруг (до расстояния 7 км) Маардуского химзавода содержание фтора в атмосфере превышает ПДК.

Так как обрабатываемые почвы, а также воздух в сельскохозяйственных районах Эстонии не загрязнены фтором, то и содержание фтора в растениях обычно не превышает ПДК (20...30 мг/кг). Только в кормах, заготовленных в окрестностях Маардуского химзавода, наблюдалось повышенное (до 486 мг/кг) содержание фтора.

Вынос фтора с урожаем составляет 30...40 г/га в год.