

השפעת חומר אורגני מסיס ומרחף על ריכוז יסודות-
המיקרו במי הירקון ועל השתנותם עם הזמן והמרחב

דו"ח סופי

מוגש למשרד לאיכות הסביבה ולרשות נחל הירקון

ע"י

מ. בן-חור, לימור שהרבני ואורי מינגלגרין



60513902

דצמבר 2002

**השפעת חומר אורגני מסיס ומרחף על ריכוז יסודות-
המיקרו במי הירקון ועל השתנותם עם הזמן והמרחב**

דו"ח סופי

מוגש למשרד לאיכות הסביבה ולרשות נחל הירקון

ע"י

מ. בן-חור, לימור שהרבני ואורי מינגלגרין

דצמבר 2002

תוכן העניינים

I.....	א.1. תקציר.....
	א.2. תקציר באנגלית.....
1.....	ב. מבוא.....
3.....	ג. סקירת ספרות.....
3.....	ג.1. תיאור נחל הירקון.....
3.....	ג.1.1. כללי.....
3.....	ג.2.1. תיאור פיסי והידרולוגי של הנחל.....
7.....	ג.3.1. תיאור המערכת האקולוגית של הנחל.....
10.....	ג.2. המרכיבים העיקריים במערכות מים עליים והאינטרקציה בניהם.....
10.....	ג.2.1. חומר אורגני.....
11.....	ג.2.2. יסודות-מיקרו.....
12.....	ג.2.2.1. קומפלקסציה של מתכות עם תרכובות אורגניות בתמיסות מימיות.....
15.....	ג.2.2.2. דיון פרטני על יסודות-המיקרו שנבחנו בעבודה הנוכחית.....
17.....	ג.3.2. דטרגנטים.....
20.....	ג.3. אפיון וטיפול במי שפכים וקולחים.....
20.....	ג.3.1. עקרונות הטיפול בקולחים.....
21.....	ג.3.2. אפיון הקולחים.....
22.....	ג.3.3. אפיון החומר האורגני והדטרגנטים בקולחים.....
24.....	ג.4.3. ריכוז והרכב יסודות-מיקרו בקולחים.....
26.....	ג.4. איכות המים והשפעתה על מערכת אקולוגית בנחל.....
26.....	ג.4.1. כללי.....
26.....	ג.4.2. איכות המים בנחלים בארץ ובעולם.....
26.....	ג.4.2.1. גורל יסודות-המיקרו והחומר האורגני בנחלים.....
29.....	ג.4.2.2. אספקטים אקולוגים בנחל.....
31.....	ד. מטרות העבודה.....
32.....	ה. חומרים ושיטות.....
32.....	ה.1. חומרים.....

32.....	ה.2. שיטות ומהלך העבודה.....
32.....	ה.1.2. תיאור אקלימי והידרולוגי של אתר הניסוי לאורך אפיק הנחל.....
35.....	ה.2.2. תיאור מהלך הדיגום.....
38.....	ה.3.2. טיפול מקדים בדגימות וקביעת הפרמטרים בהם.....
40.....	ה.4.2. לימוד הקומפלקסציה בין דטרגנט לנחושת.....
40.....	ה.3. אנליזות.....
41.....	ה.4. מכשור.....
43.....	ו. תוצאות ודיון.....
43.....	ו.1. אפיון הירקון.....
43.....	ו.1.1. איכות הקולחים ויובלי הירקון.....
45.....	ו.2.1. השתנות איכות מי הירקון עם הזמן.....
49.....	ו.3.1. השתנות איכות מי הירקון לאורך אפיק הנחל.....
67.....	ו.4.1. מצב הכימי של יסודות-המיקרו במי הירקון.....
73.....	ו.2. קומפלקסציה של נחושת ודטרגנט אניוני.....
78.....	ז. סיכום ומסקנות.....
80.....	ח. מקורות.....

מיקרא לאיור 1:

נופרים (מעיינות ראש העין)	1
אבו- רבאח	2
נחל הדס	11
נחל קנה	12
מורד קנה	3
נחל שילה	13
תע"ש +3000	4.3
קולחי רמה"ש	14
מורד קולחי רמה"ש	6
שבע טחנות	8

לוח קיצורים:

TOM - חומר אורגני כללי

DOM - חומר אורגני מסיס

TSS - כלל מוצקים מרחפים

BOD - צריכת חמצן ביולוגית

COD - צריכת חמצן כימית

תקציר

נחל הירקון עובר באזור המאוכלס ביותר בארץ ויכול לשמש כדגם לנחל בארצות מתפתחות עם אקלים יבש ויבש למחצה, שמקורות המים השפירים בהם מדולדלים. בעבר, זרמו מי מעיינות בכמות רבה יחסית במשך כל השנה, והנחל תיפקד כמערכת אקולוגית טבעית ועשירה עם מספר גדול של בעלי חיים וצמחייה מגוונת. אולם בעשורים האחרונים, עקב העברת מי מעיינות אלו למוביל הארצי, הצטמצמה זרימת מי המעיינות לאפיק הירקון. מקורות המים העיקריים שזורמים כיום באפיק נחל הירקון או ביובליו הם מי גשמים ושטפונות, קולחים ברמות טיפול שונות ממתקני הטיפול בהוד-השרון וברמת-השרון, שפכים שזורמים בנחל קנה ומי נקז ונגר משדות חקלאים ושדות בור לאורך אפיק הנחל. הבעיות המרכזיות בשיקום הירקון היא, השפעת הזרמת הקולחים לנחל על איכות מי הירקון ועל המערכת האקולוגית שלו.

מטרות העבודה היו:

1. אפיון נחל הירקון מבחינת הרכבם הכימי של המים הזורמים בו.
2. בחינת מקורות הזיהום בנחל.
3. לימוד הקשר בין החומר האורגני ויסודות-המיקרו במי הנחל.
4. לימוד הקומפלקסציה בין דטרגנט אניוני לנחושת והשפעתו על מסיסות הנחושת במים.

דגימות מים נלקחו מיובלי הירקון; נחל הדס, נחל קנה ונחל שילה ממכוני הטיפול בשפכים שהקולחים מהם מגיעים לירקון ובמקומות שונים לאורך אפיק הירקון, במועדים שונים מסוף שנת 1998 ועד תחילת שנת 2001. בדגימות מים אלו נקבעו ה- pH, המוליכות החשמלית (EC), ריכוזם של המוצקים המרחפים (TSS), החומר האורגני הכללי והמסיס (DOM), יסודות-המיקרו (Sr, B, V, Cu, Zn, Al, Fe, Mn) והמקרו (Na, K, P, S, Ca, Mg) והדטרגנטים האניונים. לכל אורך תקופת המחקר לא הייתה זרימה של מים שפירים ממעיינות ראש העין למורד הנחל ואיכות המים בנופרים אינה מייצגת את איכות מי המעיינות בראש העין.

ממוצע ריכוזם של החומר האורגני הכללי, DOM, הדטרגנטים ו- TSS בכל מקומות הדגימה לאורך אפיק הנחל היו; 32, 22, 0.4 ו- 21 מ"ג/ל, בהתאמה. ריכוז ה- TSS גבוה מהריכוז המותר להרחקה לנחלים מלבד במורד קולחי רמה"ש המושפע מאיכות טובה של קולחי רמה"ש המוזרמת לנחל. לעומת זאת, ריכוז החומר האורגני הכללי וריכוז הדטרגנטים האניונים גבוה מהרמה המותרת להזרמה לנחלים במורד קנה (תקנות המים, המשרד לאיכות הסביבה, 2000) והסיבה לכך היא איכות הקולחים מנחל קנה הזורם לירקון. ממוצע ריכוזם של היסודות B, Al, V, Mn, Cu, Zn ו- Fe היו, 708, 13.6, 127, 138, 5, 786 ו- 616 מיקוגרם/ל, בהתאמה. ריכוזים אלה הם בטווח הריכוזים המותרים במי שתייה, מלבד ה- B (תקנות המים, 1993), אולם הם יכולים לגרום לפגיעה אקולוגית של הנחל. לדוגמה, חשיפת דפניות בנחל לריכוזים של 9 מיקורגרם/ל נחושת ו- 400 מיקורגרם/ל אבץ, למשך 96 שעות גרמה לפחיתה של 50% באוכלוסייה של הדפניות.

באופן כללי, לא נמצאה השפעה של כמויות הגשם ושטף הזרימה בנחל על ריכוז החומר האורגני, TSS, יסודות-המיקרו וריכוז המלחים. ניתן להסיק כי בתקופת המחקר הנוכחית אירועי השיטפון בנחל (בתאריכים 1/2000, 1/1999) ושטף הזרימה בנחל לא השפיעו על תנועתם של

יסודות-המיקרו. למרות שעבור מרבית יסודות-המיקרו, החומר האורגני ו-TSS לא נמצאה מגמה מובהקת בשינוי ריכוזם עם הזמן, נמצאה השפעה של עונות השנה על ריכוז הדטרגנטים האניונים אולי עקב הבדלים בטמפרטורות המים בין העונות.

לאורך אפיק הנחל מהמעלה למורד ישנה מגמת ירידה של ה-TSS כנראה עקב שקיעת חלקיקים מרחפים או/ו מחדירת מים עם ריכוז מוצקים מרחפים נמוך יותר לנחל. בכל מקומות הדגימה הפרקציה הגסה (< 1 מיקרון) מהווה את רוב החלקיקים המרחפים במים. בעבודה זו נמצא שעיקרו של החומר האורגני בכל מקומות הדגימה, הוא החומר האורגני המסיס.

ברוב מקומות הדגימה באפיק הנחל היסודות Cu, Mn, V, B ו-Sr נמצאים בעיקר כמסויסים ואילו Al, Fe ו-Zn נמצאים קשורים/ספוחים לחומר המרחף, וברובו לפרקציה הגסה. בכל יסודות-המיקרו מלבד ה-B, לא נמצאה רגרסיה מובהקת בין ריכוזי היסודות והחומר האורגני. העדר קשר חיובי בין ריכוז החומר האורגני לריכוז יסודות-המיקרו הוא כנראה עקב ריכוז נמוך יחסית של היסודות לעומת ריכוז החומר האורגני המסיס/המרחף, ותוספת החומר האורגני מהקולחים לנחל, לא השפיעה על ריכוזם של יסודות-המיקרו במים, אולם עשויה להשפיע על ריכוזם במצב הספוח.

תוצאות מחקר זה מלמדות כי איכות המים בנחל הירקון מושפעת בעיקר מאיכות הקולחים המוזרמים לירקון או ליובליו. כמו כן, מניסוי הקומפלקסציה של Cu-דטרגנט אניוני, ניתן להסיק כי קיימת אינטרקציה בין Cu בריכוזים של 50 עד 200 מיקרוגרם/לי לדטרגנט בריכוזים של 0.2 - 3 מ"ג/לי.

The effect of dissolved and suspended organic matter on microelements variation with time and space in the Yarkon river.

Abstract

The Yarkon river flows through the most populated area in Israel and can be used as a model for a waterway in any developed country with semi-arid and dry climates, with limited fresh water sources. In the past, when spring water would flow into it, the Yarkon river would function as a natural ecological system with a large number of organisms and vegetation. In recent decades, due to the establishment of the "National Carrier", the main sources of water which discharge into the Yarkon river and its tributaries are flood waters and treated effluents from the "Hod-Hasharon" and "Ramat-Hasharon" plants and wastewater from the "Kane" river. Consequently, at present the main problem in preserving the Yarkon river is the effect of the effluents on water quality and on the ecological system.

The objectives of the present study were:

1. To characterize the Yarkon rivers water in terms of chemical composition.
2. To determine the contaminant sources of the Yarkon river.
3. To study the impact of organic matter on microelement dissolution in the river water.
4. To determine the complexation between anionic detergent and Cu and its effect on Cu dissolution in the water.

Water samples were taken from the tributaries of the Yarkon river, from the treatment plants where their effluents were discharged into the river, and from several sites along the river channel at different sampling times from the end of 1998 to the beginning of 2001. In these samples pH, electrical conductivity (EC), and the concentrations of total suspended solids (TSS), total and dissolved organic matter (DOM), macroelements (K, P, S, Ca, Mg and Na), microelements (B, V, Cu, Zn, Al, Fe, Mn and Sr) and anionic detergents were determined.

It was found that, during the time of the research, there was no flow of fresh water from "Rosh-Hain" spring into the Yarkon river and the water quality in "Nofarim" did not reflect the water quality of "Rosh Hain" spring.

In general, no significant relationships between time (i.e. between summer and winter) and the concentrations of organic matter, TSS, macro- and microelements were observed for any of the sampling sites. This was possible because the rainfall in the winters of 1998/99 and 1999/2000 was low and only few flooding events occurred. However, the concentration of the detergent in the river water was significantly higher in the winter than in the summer. This was probably due to the differences in the temperatures of the river water between the seasons.

The average concentrations of the total organic matter, DOM, detergent and TSS for all the sampling sites along the river were, 32, 22, 0.4 and 21 mg/L, respectively. The concentrations of the total organic matter and the anionic detergent were relatively high and above the permitted values for river water, especially at sites downstream of the point where the "Kane" river joins the Yarkon river. In general, going downstream the TSS concentration in the water along the river channel decreased. This was probably a result of increasing sedimentation of TSS and/or sources of water with low TSS concentration downstream of the Yarkon river. In all sampling sites, the coarse fraction ($>1\mu\text{m}$) was the main fraction of the TSS in the water. In contrast, no significant trends of the total organic matter and DOM concentrations along the river were observed.

The average concentration of B, Cu, Zn, Mn, V, Al and Fe for all the sampling sites along the river were 708, 13.6, 127, 138, 5, 786 and 616 $\mu\text{g/L}$, respectively. These concentrations are relatively low and below the standards set for drinking water, except for B. However, they can cause damage to the ecology of the river. In most of the sampling sites along the river channel, the elements Cu, Mn, V, B and Sr were found mainly in the dissolved fraction. In contrast, Fe, Al and Zn were found in the suspended fraction, particularly in the coarse fraction ($>1\mu\text{m}$). For all the microelements studied, except Boron, no significant correlation between the element concentration and the organic matter concentration in the water was observed. This was probably because of the relatively high concentration of the organic matter and the low concentration of the microelements in the water.

The results that were collected from the various sampling sites suggested that the water quality of the Yarkon river was mainly affected by the quality of the effluent that had been discharged into the Yarkon and its tributaries. It was also concluded from the Cu-anionic detergent complex study that there are interactions between Cu in the concentration range from 50 to 200 $\mu\text{g/L}$ and the detergent in concentration range from 0.2 to 3 mg/L .

ב. מבוא

נחלים הם יציר הטבע, פרי אלפי שנות גשמים וזרימות שחתרו אפיקי זרימה בדרכם לבסיס הניקוז - היס. מעבר לחשיבות הבסיסית של הנחל כערוץ ניקוז, יש בו עניין כאתר טבע ונוף וכמוקד תיירותי. בעבר, לפני תהליך אכלוס הישוב העברי בארץ נחלי א"י היו נקיים וזרמו בהם מים שפירים שמקורם משיטפונות גשם ומי מעיינות. עם זאת, קצב גידול האוכלוסייה בישראל הוא מהגבוהים במדינות המפותחות. עובדה זו באה לידי ביטוי, בין השאר, בקצב בניה ופתוח מזורזים ולחצים הולכים וגוברים על הסביבה. כתוצאה מכך, חלק ניכר מאזורי התעשייה וענפי החקלאות רוכזו סביב הנחלים וקיים חשש שהנופים הטבעיים ייעלמו, השטחים החקלאיים יצטמצמו וערוצי הנחלים וסביבתם הסמוכה יהוו מפלט "ירוק" כמעט בלעדי ברצף האורבני. גורמי הזיהום של נחלי החוף מגוונים וכוללים שפכים עירוניים ותעשיתיים, פסולות חקלאיות מוצקות ונוזליות, נגר עילי עירוני וחקלאי, נגר כבישים ומידגה. גורמים אלה משפיעים כיום באופן משמעותי על איכות המים בנחלים.

נחלי החוף בישראל עברו הרס כתוצאה מהתמעטות בזרימת המים בנחלים וזיהום. עקב מצוקת מים הולכת וגוברת ושאבות יתר מהאקופרים פסקה למעשה הזרמת מים שפירים בנחלי החוף, ובנחלים נותרו מי-קולחים מטופלים ברמות שונות. להתדרדרות באיכות המים וכמותם השלכה אקולוגית חמורה. בשנים האחרונות נעשים מאמצים לשיקום הנחלים, כשבתכנון הזרמת קולחים מטופלים ברמה גבוהה יחסית. עמדת המשרד לאיכות הסביבה היא, כי ניתן לאפשר הזרמת קולחים לאפיק נחלי החוף בתנאי שיאפשרו קיום חי וצומח המאפיינים נחל טבעי ולא יגרמו לזיהום מי התהום או היס. בהתאם לכך, קבע המשרד לאיכות הסביבה אמות מידה לאיכות הקולחים המוזרמים לנחל הכוללות התייחסות לריכוזי חומר אורגני, תרכובות חנקן, פתוגנים, חמצן מומס ועוד. דרישות אלו אף מאפשרות שימוש בקולחים כמקור מים חלקי "להחייאת" נחלים דוגמת הירקון.

נחל הירקון, העובר באזור המאוכלס ביותר בארץ, יכול לשמש כדגם לנחל בארצות מתפתחות עם אקלים יבש ויבש למחצה, שמקורות המים השפירים בהם מדולדלים. מפאת העדר תשתיות מתאימות בארצות אלה, אפיק הנחל משמש כערוץ פתוח להרחקת שפכים וקולחים. בעבר, כתוצאה מהזרמת מי מעיינות בכמות רבה יחסית במשך כל השנה, הנחל תיפקד כמערכת אקולוגית טבעית ועשירה עם מספר גדול של בעלי חיים וצמחייה מגוונת. מקורות המים העיקריים שזורמים כיום ישירות לאפיק נחל הירקון או ליובליו הם שפיעת המעיינות בראש העין, מי גשמים ושיטפונות, קולחים ממתקני הטיפול בהוד-השרון וברמת השרון, שפכים שזורמים לנחל קנה וממנו לירקון ומי נקז משדות חקלאיים ושדות בור לאורך אפיק הנחל. הבעיה המרכזית בשיקום הירקון היא, מה איכות הקולחים הנדרשת לצורך שיקום וקיום מערכת אקולוגית עצמאית ותקינה של הנחל.

מכיוון שמקור המים העיקרי הזורם בנחל הירקון הוא קולחים ממכוני טיפול שונים, מי הנחל יכולים להיות מזוהמים ביסודות-מיקרו. יסודות-מיקרו מוגדרים, כיסודות שכמותם בטבע וריכוזם בתמיסות מימיות בעלות pH הקרוב לנטראלי הם קטנים יחסית. המסיסות הנמוכה של יסודות אלה במים נובעת בעיקר ממכפלת המסיסות הנמוכה של מלחי היסודות. מכיוון שרעילות המתכות לצמחים ולאורגניזמים במים קשורה לאקטיביות שלהם בפאזה המימית ולא לכמות המתכת הכללית במים (Sposito, 1981), ניתן להניח שבמערכת טבעית החשש של זיהום המים

ביסודות-מיקרו הוא נמוך. אולם, קומפלקסציה של חומר אורגני מסיס עם יסודות-מיקרו יכולה להגדיל את ריכוזם במים לרמות רעילות. הקולחים מכילים ריכוזים גבוהים יחסית של חומר אורגני, ויחד עם הזרמות של תמיסות עם ריכוזים גבוהים יחסית של יסודות-מיקרו לאפיק הנחל מגורמי זיהום אחרים, יכולים לגרום לפגיעה במערכת האקולוגית של הנחל. אחד המרכיבים של החומר האורגני המסיס במי הירקון, שמקורו מפעילות האדם, הוא הדטרגנטים והוא יכול ליצור קומפלקסים עם יסודות-מיקרו (גרטי וחובריו, 1997). המטרדים הסביבתיים העיקריים מנוכחות הדטרגנטים במים נובעת בעיקרה ממטרדי הקצפה העלולים להגביל את דיפוזית החמצן במים ולגרום לרעילות אוכלוסיית בעלי חיים והצמחייה במים (Zoller, 1994).

החלוקה בין הצורות הכימיות השונות של יסודות-המיקרו תלויה בסוג היסוד וכן בתנאים הסביבתיים הקובעים את היציבות של צורות אלה, כגון: pH, חוזק יוני והרכב וריכוז יוני, ליגנדים פוטנציאלים וחומרים סופחים. לדוגמה, פירוק מוגבר ומהיר של חומר אורגני בנחל יכול לגרום לשינוי בפוטנציאל חמצון חיזור במים, וע"י כך להשפיע על הצורן הכימי של יסודות-המיקרו ועל מסיסותה במים. כמו כן, זרימת המים לאורך האפיק יכולים לגרום לטיוב המים ע"י פירוק החומר האורגני במים והקטנת ריכוזו. לכן, יש חשיבות רבה בבחינת השפעת החומר האורגני המסיס והמרחה וריכוז הדטרגנטים במים על מידת זיהום הנחל ביסודות-מיקרו בעקבות הזרמת קולחים ושפכים לנחל הירקון.

ג. סקירת ספרות

ג.1 תיאור נחל הירקון

ג.1.1 כללי

נחל הירקון נקרא על שם ירק הבר הגדל לאורך גדותיו, כאשר, השם הערבי של הירקון הוא "ואדי אלעוגיה" שפירושו- הנחל המפותל, על שם נפתולי אפיק הנחל (איור 1). הירקון מוזכר בתקופת התנך בתיאור גבולות שבטי דן ואפרים, וכאחד מארבעת הנהרות החשובים שהקיפו את א"י בתקופת התלמוד. שמו נזכר לראשונה במקרא בספר יהושוע; "ומי הירקון עם הגבול מול יפו". ערכו ההתיישבותי, הכלכלי והתחבורתי של הירקון היה מוגבל למדי בעבר. הגבעות המשתרעות משני צידי העמק שבו זורם הנחל היו ריקות מישוב, ולמרות זאת, הירקון היווה גורם משיכה להתיישבות במשך כל התקופות. באזור הירקון טמונות אפשרויות ניצול רבות: 1. חקלאות- מתיישבים לאורך הירקון יכלו להתפרנס מגדול דגנים, זיתים, ירקות, קנה סוכר, כותנה ואורז באדמת הסחף הכבדה, דיג והפעלת טחנות קמח ע"י זרימת הנהר. 2. אספקת מים - יושבי הערים והכפרים לאורך הנחל יכלו להשתמש במי הנהר ובמי התהום באזור הנחל שהיו גבוהים יחסית, לצרכי אדם ובהמה. 3. תחבורה - חלקו המערבי של הירקון, בקרבת הים שימש כנמל לעגינת ספינות (איילון, 1995).

בעבר, כתוצאה מהזרמת מי מעיינות בכמות רבה יחסית במשך כל השנה, הנחל תיפקד כמערכת אקולוגית טבעית ועשירה עם מספר גדול של בעלי חיים וצמחייה מגוונת (איילון, 1995). כיום, נהר הירקון עובר באזור המאוכלס ביותר בארץ (איור 1); כמיליון וחצי נפש מתגוררים בסמוך לנחל ובמרחב שלאורכו. עם גדילת האוכלוסייה באזור המטרופוליטן של ת"א, חלה הרחבה משמעותית בתשתיות במרחב זה, כגון - כבישים, רכבות, תחנות מיתוג וקווי חשמל של מתח גבוה, תעשיות כבדות ומזהמות, מזבלות שחלק מהתשטיפים שלהן חודרים למי הירקון ושפכים ביתיים ותעשייתיים לא מטופלים שהוזרמו לנחל. כתוצאה מכך, הירקון הפך לאפיק שזורמים בו מים מזהמים, צמחיה ובע"ח שנמצאו לאורך הנחל וגדותיו נפגעו, יופיו נפגם ולא ניתן היה לנצלו לקייט, לרחצה ונופש. בשנים האחרונות, בעיקר הודות להקמת רשות נחל הירקון, ישנה מגמה של שיפור באיכות הנחל.

ג.1.2 תיאור פיסי והידרולוגי של הנחל

אורך האפיק הראשי של נחל הירקון ממקורותיו, מעיינות ראש העין, ועד שפכו אל הים הוא 27.5 ק"מ. אגן ההיקוות של הירקון משתרע בלב הארץ, כאשר שטחו הכולל הוא כ- 1,804 קמ"ר. הוא רחב בחלקו המזרחי ומתכנס בחלקו המערבי. גבולו המזרחי של אגן ההיקוות הוא הרי יהודה; הגבול המערבי הוא הים התיכון ותל אביב; גבולו הצפוני הוא קו רמת-השרון, כפר-סבא, קלקיליה ושכם ובדרום גובל האגן עם כביש רמאללה-רמת-גן.

כמות המשקעים הממוצעת בשנה שחונה, באזור ההיקוות של נחל הירקון נעה בין 300 ל- 400 מ"מ גשם; בשנה ממוצעת בין 500 ל- 700 מ"מ ובשנה גשומה בין 800 ל- 900 מ"מ. סטית התקן מהממוצע של כמויות הגשם היא קטנה יחסית, ומדי מספר שנים ישנם תופעות קיצוניות בכמות הגשמים. חורף 1991/92 היה יוצא דופן, וכמות הגשמים בו נעה בין 1,100 מ"מ במערב אגן ההיקוות ל- 1,300 מ"מ בחלקו המזרחי. החודשים הגשומים ביותר הם דצמבר וינואר, שבהם יורדים כמחצית מכמות גשמי העונה. עוצמות הגשם המקסימליות היומיות והסופתיות באגן ההיקוות של הירקון צפויות בדרך כלל בחודשי החורף הראשונים, נובמבר, דצמבר ואף ינואר

(דורפמן, 1995). כמות המשקעים השנתית הממוצעת בכל אגן היקוות היא כ- 600 מ"מ, שהם כ- 1,100 מיליון מ"ק (מלמ"ק) מים בשנה (בן צבי וחוברין, 1995). ערכי טמפרטורת המים בנחל הירקון שנמדדו על ידי התחנה המטאורולוגיות בבית-דגן, בחודשים אוגוסט-ספטמבר נעו בין 21° C - 23° C. בשעות הבוקר המוקדמות, הטמפי הייתה נמוכה בכ- 2° C - 3° C לעומת שעות הבוקר המאוחרות יותר (דורפמן, 1995). בקטע הנחל הקרוב למקורותיו בראש העין טמפרטורת המים בעומק הנחל נמוכה יחסית, כאשר חלה עליה של כשלוש מעלות לאורך הנחל מהמעלה למורד (רשות נחל הירקון, 2000).

לירקון ארבעה יובלים עיקריים שמקורם בהרי יהודה והשומרון והם, נחל קנה, נחל רבה, נחל שילה ונחל איילון (איור 1). במהלך הזרימה מתאחדים היובלים בהדרגה, עד שבקרבת החוף מתרכזת הזרימה בשני אפיקים ראשיים, שהם הירקון והאיילון, כאשר נחל איילון מתחבר לאפיק הירקון באזור תל אביב. נחל קנה, הוא הצפוני מבין יובלי הירקון ושטח אגנו כ- 240 קמ"ר. הנחל פורץ אל משור החוף דרומית מזרחית לכפר-סבא, ונשפך לירקון מערבית לכביש פתח תקווה- הוד-השרון. נחל קנה הוא ברובו נחל אכזב אך בחלקו, ליד קרני שומרון, זורמים בו מים בכל ימות השנה. אחד מיובלי נחל קנה הוא נחל סיר אשר מקבל את מימיו ממורדות הרי השומרון מזרחה לקלקיליה ונשפך לנחל קנה במרחק של כ- 6 ק"מ משפכו לנחל הירקון. נחל רבה, הקטן מיובלי הירקון, תחילתו בקרבת הכפר בדיה ושטח אגנו כ- 40 קמ"ר. נחל זה, בזרימתו בין ההרים לפני צאתו למישור בין כפר קאסם למגדל אפק, הוא נחל רחב ועמוק, אך במישור הוא דומה לתעלה קטנה. נחל רבה הוא היובל הראשון שנשפך לירקון ושפכו מרוחק כ- 2 ק"מ ממעינות הירקון. נחל שילה, שהוא נחל אכזב, הוא הגבוה והארוך מבין יובלי הירקון, שטח אגנו כ- 400 קמ"ר וערוציו מתחילים מעמק שילה וממערב להר בעל חצור. הנחל נשפך אל הירקון כ- 4 ק"מ מערבית לכביש פתח תקווה - הוד השרון, מערבית לנקודת החיבור של נחל קנה לירקון. נחל איילון, שמי הגשמים הם מקור המים העיקרי שלו, הוא בעיקרו נחל אכזב המוליך מים רק בחורף. בק"מ וחצי האחרונים של נחל איילון לפני התחברותו לירקון, הוא חוצה מרכזי אוכלוסיה גדולים שמסלקים את שפכייהם לנחל. נחל איילון הוא היובל הדרומי והגדול מבין יובלי הירקון, שטח אגן ניקוזו כ- 805 קמ"ר ואורכו כ- 50 ק"מ. נחל זה מנקז בחלקו את דרום מערב השומרון (נחל נטוף) ובחלקו את עמק איילון עצמו. הוא נשפך לירקון 3 ק"מ לפני שפך נחל הירקון לים.

אפיק הירקון נמצא במגע עם שני האקוויפרים הראשיים של ישראל: אקוויפר ההר ואקוויפר החוף. אקוויפר החוף משתרע מתחת למשור החוף, כאשר גבולו בצפון בנחל תנינים, בדרום באזור חבל עזה, במערב בקו החוף של הים התיכון ובמזרח במרגלות ההרים והשפלה של שדרת הרי יהודה ושומרון. הקרקעות החרסיתיות שבקרבת אפיק הירקון מהוות שכבה אטומה ומשום כך מים מאקוויפר החוף אינם מנוקזים אל הירקון. אקוויפר ההר משתרע מראשי הרי יהודה ושומרון אל מתחת למשור החוף במערב, לעמק יזרעאל בצפון ולבקעת הירדן במזרח, כאשר הגזרה המערבית של האקוויפר נקראת אקוויפר ירקון תנינים. מי התהום של אקוויפר ירקון תנינים מנוקזים בעיקר דרך שני מוצאים טבעיים, נביעות ראש העין שנוצרו כתוצאה מלחץ הידרוסטטי על שכבה חרסיתית דקה בתחתית האקוויפר והנביעות המליחות של נחל תנינים. האיכות הכימית של מי התהום באקוויפר ירקון-תנינים משתנה במידה רבה ממקום למקום, והיא מבטאת, בין היתר, את השוני בתנאים הגיאולוגיים וההידרולוגיים השוררים בחלקיו השונים של האקוויפר (בן צבי וחוברין, 1995).

מקורות המים העיקריים שזורמים כיום ישירות לאפיק נחל הירקון או לובליו הם: שפיעת המעיינות בראש-העין, מי גשמים ושטפונות, קולחים ממתקני הטיפול בהוד-השרון וברמת-השרון, שפכים שזורמים בנחל קנה ומי נקז ונגר משדות חקלאים ושדות בור לאורך אפיק הנחל. עד לשנות התמישים זרמו בירקון כ- 220 מלמ"ק/שנה מי מעיינות מראש העין. במהלך שנות החמישים עם פתיחת מוביל המים "ירקון-נגב", מרבית המים ממעיינות ראש העין נתפסו והובלו אל הנגב. כתוצאה מכך, הצטמצמה זרימת מי המעיינות לאפיק הירקון לכ- 6 מלמ"ק מים בשנה (בן צבי וחובריו, 1995). לאחר פתיחת המוביל הארצי בשנת 1964, הופנו מרבית מי המעיינות שעדין הוזרמו לירקון לאזור תל-אביב שסופקו כמי שתייה. עד שנת 2000, "מקורות" הזרימה כ- 2.5 מלמ"ק לשנה מי מעיינות לירקון, כאשר החקלאים הורשו לשאוב מים מהנחל להשקיית שדות סמוכים. בעקבות משבר המים החמור שהחל בשנים האחרונות, מקורות צמצמה את הזרמת מי המעיינות לירקון לכמות של 400,000 מ"ק, שהוזרמו במשך 9 חודשים היבשים בשנה. מטרת הזרמת מים אלו הייתה לשמור על ערכי הטבע ובתי הגידול בירקון. אולם, איבודי המים באפיק הנחל, כחלחול ואידוי, הם כ- 600 מ"ק ליממה, ומכאן שהקצאה זו של מים שפירים איננה מספיקה לשמור על ערכי הטבע ובתי הגידול בירקון (רשות נחל הירקון, 2001). בנוסף למי המעיינות, זורמים בירקון ובובליו מי נגר כשיטפונות מגשמים. על פי המדידות שנעשו ע"י בן צבי וחובריו, (1995) נמצא שנפחי השיטפונות שזרמו לירקון נעו בין 0.2 מלמ"ק לשנה בחורף 1959/60 לבין כ- 300 מלמ"ק/שנה בחורף 1991/92, כאשר נפח הנגר השנתי הממוצע הזורם לירקון הוא כ- 30 מלמ"ק/שנה.

מקור מים נוסף שמגיע לירקון הוא מי שפכים ממקורות ורמות טיפול שונות. כמות הקולחים השנתית הזורמת ממתקן הטיפול בהוד-השרון לנחל הדס, שהינו יובל של נחל קנה, היא 7 מלמ"ק. קולחים אלה מאופיינים ב- BOD של 18 מ"ג/לי ו-TSS של 23 מ"ג/לי, והם מכילים גם חומרי צבע בריכוזים גבוהים יחסית כתוצאה מהזרמת צבעים ממצבעת בדים "המרגנית" (רשות נחל הירקון, 2000). קולחים נוספים המגיעים לירקון הם קולחים ממכון הטיפול ברמת-השרון, שעד יוני 1999 הוזרמו ברובם לנחל הדסים וממנו לירקון, ואופיינו ב- BOD של 40 מ"ג/לי ו-TSS של 29 מ"ג/לי (בר- אור, 1995). ביוני 1999 הופעל מתקן חדש של בוצה משופעלת במתקן זה, והקולחים ממנו מאופיינים ב- BOD של 4 מ"ג/לי ו-TSS של 7 מ"ג/לי (רשות נחל הירקון, 2000). כיום, קולחי רמת-השרון, בסך 2.5 מלמ"ק, מוזרמים באיכות שלישונית לאחר סינון והכלרה ישירות לירקון. השפכים שמוזרמים לירקון דרך נחל קנה מקורם בקלקיליה ואלפי מנשה, שהם למעשה שפכים גולמיים או לכל היותר קולחים ראשוניים המאופיינים ב- BOD של 70 מ"ג/לי ו-TSS של 75 מ"ג/לי (רשות נחל הירקון, 2000). בשנת 2001, החל לפעול מתקן טיפול לשפכי קלקיליה, אלפי מנשה וניר אליהו הנמצא בניר אליהו. עודפי הקולחים של בריכות השיקוע במכון טיפול זה, כ- 45,000 מ"ק לחודש, מוזרמים לנחל הירקון אחת לכמה שבועות לפרק זמן של מספר ימים. הקולחים הללו הם לאחר טיפול ראשוני בלבד ואינם עומדים בתקני איכות הקולחים המותרים להזרמה לנחלים. כמו כן, בעת תקלה במכון הטיפול, עדיין ישנה זרימה של שפכים גולמיים מקלקיליה לנחל הירקון.

אפיק נחל הירקון מתחלק, לשלושה קטעים עיקריים בעלי איכות מים שונה:

1. הקטע הנקי - אורכו כ-7 ק"מ ראשיתו בבריכת נופרים וסופו בנקודת חיבור של נחל קנה עם נחל הירקון (איור 1). לקטע זה מוזרמים בעיקר מים שמקורם ממעיינות

ראש העין (אקויפר ירקון-תנינים). בקטע זה, באזורים שנאגרו מים נוצרים בתי גידול בעלי אופי בריכתי. בשנת 2000, עקב היובש שנוצר בנחל, הוקצתה כמות מים של 400,000 מ"ק שאפשרה שמירה על כמות מים מינימלית הדרושה לקיום החי והצומח. סקרי צומח בקטעי הנחל השונים והופעה מחודשת של מיני צמחים שצמחו בנחל בעבר ונעלמו למשך עשרות שנים (רשות נחל הירקון, 2000) מצביעים על שיקום מהיר של הצומח הטבעי בקטע זה של הנחל.

2. הקטע המזוהם - שמשטרע מהמפגש של נחל קנה עם הירקון ועד "שבע טחנות" (איור 1). אורך קטע זה הוא כ-16 ק"מ. לקטע זה מוזרמים קולחים ממתקן הטיפול בהוד בשרון, ברמת-השרון ושפכי קלקיליה. מקור נוסף לזיהומים בקטע זה, הוא נחל שילה המזדהם עם זרימתו לאורך אזור התעשייה של פתח תקווה. הקטע המזוהם מאופיין בתהליכי טיהור עצמי שבאו לדי ביטוי בשינויים לטובה במספר מדדי איכות המים עם זרימתם לאורך הנחל (רשות נחל הירקון, 2000). ירידה בעומס האורגני, בריכוזי הנוטריאנטים, החיידקים והמוצקים המרחפים. ועליה בריכוזי החמצן המומס הובחנו במי הירקון עם זרימתם לאורך הקטע המזוהם. הפעלת מתקן הטיפול בשפכים בניר אליהו בשנת 2000 תרמו לשיפור מסוים באיכות המים ולשיקום הצומח הטבעי, ככל הנראה עקב ירידה בריכוזי הדטרגנטים, סולפידיים, ואמוניה במים (רשות נחל הירקון, 2001).

3. הקטע המלוח - אורך קטע זה הוא כ-4 ק"מ, המתחיל משבע טחנות ונגמר בשפך הנחל לים (איור 1). המים בקטע זה מאופיינים במליחות גבוהה יחסית הנובעת מכך שלקטע זה חודרים מי ים על פי תנודות גאות ושפל באזור ומי קירור מלוחים מתחנת החשמל רידינג.

ג.1.1 תיאור המערכת האקולוגית של הנחל

נחל הירקון יכול לשמש כדגם לנחל בארצות מתפתחות עם אקלים יבש ויבש למחצה, שמקורות המים השפירים בהם מדולדלים. מפאת העדר בתשתיות מתאימות בארצות אלה, אפיק הנחל משמש כערוץ פתוח להרחקת שפכים וקולחים. במצב זה, שטפונות בעונה הגשומה מזרמים לנחל מזהמים שונים מאגן הניקוז, ובעונה היבשה גורמת ירידת מפלס המים להחמרה באיכות המים ובמקרים קיצוניים להתייבשות הנחל. בנוסף לכך, יכולים להתרחש בנחל אירועי זיהום הקשורים לפריצה או גלישה של שפכים לא מטופלים או מטופלים חלקית הגורמים לחדירתם של מזהמים לנחל.

נחל הירקון מאופיין בתהליכי "טיהור עצמי", כך למשל ריכוז BOD של 40 מ"ג/לי בשפך נחל קנה לירקון, יורד באופן חד במורד הנחל ל-10 מ"ג/לי ונשמר בריכוז זה בכל הקטע התיכון של הנחל (דו"ח רשות נחל הירקון, 2000). אבנימלך (2000). אפיין את קרקעית נחל הירקון, ומצא כי ריכוזי מתכות כבדות מגיעים אל הנחל, בעיקר בעונת הגשמים ומצטברים בקרקעית. בזמן אירועי שיטפון חלה שטיפה של קרקעית הנחל אל מורד הנחל ומשם לים וחלק ניכר מהמשקעים מסולקים מהנחל. מדדי איכות המים ע"פ דו"ח רשות נחל הירקון לשנת 2000 מראה כי ממוצע COD בירקון נעה בין 20 מ"ג/לי בנופרים ל-60 מ"ג/לי בשבע טחנות. ריכוזים כלליים של נחושת, אבץ ובורון בשבע טחנות, מדיגום שנעשה לאחר אירוע גשם בשנת 2000 היו 90, 360 ו-70 מ"ג/מ"ק, בהתאמה (רשות נחל הירקון 2000).

איכות מי נחל הירקון מושפעת בעיקר מאיכות הקולחים המוזרמים אליו. בדו"ח רשות נחל הירקון (2001) נמצא כי שיפור הקולחים ממכון הטיפול בהוד השרון גרם לשיפור באיכות מי הירקון להתפתחות אוכלוסיות דגים. חרקים ולהפחתה משמעותית בצורך לבצע הדברות זחלי יתושים בנחל. כמו כן, הפעלת מתקן טיפול בשפכים בניר אליהו בשנת 2001 תרמו לשיפור מסוים באיכות המים בנחל קנה הזורם לירקון. כתוצאה מכך חל שיקום של הצומח הטבעי בירקון, ככל הנראה עקב ירידה בריכוזי הדטרנגטים, הסולפידיים והאמוניה במי הנחל (דו"ח רשות נחל הירקון, 2001). שיפור באיכות הקולחים של רמת השרון הביאה להתאוששות של כל המערכת האקולוגית בירקון, שהתבטאה בהתפתחות בעלי חיים, אצות וצמחי מים. תנאים אלה אפשרו גם התפתחות של בעלי חיים טורפים, שצמצמו את מספר זחלי היתושים במים, וכך פחת הצורך בריסוסים של חומרי הדברה נגד יתושים בנחל.

הירקון הוא אחד משורה של נחלים במישור החוף בארץ שהיו בהם בעבר אוכלוסיות גדולות של דגים ממינים שונים ממוצא אפריקני ואסיאתי. הירקון, על אף בעיית זיהום הנחל והפחתת הזרימה עקב העברת המים לנגב, מקיים עד היום חברה מגוונת של דגים. כאשר בקטע המזוהם של הירקון נראו אוכלוסיות שפמוניים, דגי אמנון ודגיגי גמבוזיות. לעומת זאת, בקטע הנקי של הירקון, נעלמו הדגים כמעט לחלוטין כתוצאה מהתייבשות קטע זה והידרדרות של תנאי בית הגידול (דו"ח רשות נחל הירקון, 2001). גורן (1995) עקב אחר לבנון הירקון, שהינו נציג בולט של משפחת הקרפיוניים במערכת נחלי החוף, רגישותו הגדולה של לבנון הירקון לזיהום מים בולטת בהשוואה למינים אחרים. לכן, דג זה יכול לשמש כאינדיקטור לקביעת קריטריונים של איכות מים ושל תנאי בית גידול מבחינת שיקום נחל הירקון. הפגיעה בנחלי החוף הביאה את אוכלוסיית לבנון הירקון לסף הכחדה, ובקטעי נחל ארוכים, בהם נכח הדג בעבר, הוא נעלם כליל.

יעבץ (2000) מצא כי בזימים ובמוח של דגי גרם שהיו בקטע הנקי והמזוהם של נחל הירקון חל עיכוב בפעילות אצטילכולינאסטרז, תוצאה שנבעה כנראה, מסמיכות של שטחים חקלאיים, המזוהמים בשאריות חומרי הדברה (חומרים אורגנוזרחניים וקרבמטים), לגדות הירקון וחדירתם למי הנחל עם השיטפונות בתחילת עונת הגשמים. בבדיקה של הפעילות הקטליטית של ציטוכרום בדגים, שנועד לאבחן חשיפה של הדגים לשאריות של תרכובות הידרוקרבוניות רעילות ומסרטנות נמצא, שזיהום המים בתרכובות אלה החל באזור מעיינות הירקון, וגדל לכיוון מורד הנחל עד לאזור השפך בתחנת הכוח רידינג (יעבץ, 2000).

לעומס האורגני במי הירקון הייתה השפעה מובהקת על מדדים ביולוגיים של הדגים בנחל, הן ברמת הפרט והן ברמת האוכלוסייה (גפני, 1997). בערכי $BOD > 4$ מ"ג/לי במי הירקון נמצא, שלעלייה בעומס האורגני הייתה השפעה חיובית ליניארית על שפיעת הדגים. אולם, בערכי BOD בין ערכי 5 ל-10 מ"ג/לי, הופך העומס האורגני לגורם מגביל. נמצא גם כי עושר המינים בקטע הירקון הנקי היה כפול מעושר המינים בקטע הירקון המזוהם (גפני, 1997).

גזית (1995) בחן את חברת חסרי החוליות בירקון, ומצא כי קטע הירקון הנקי עני יחסית במינים של חסרי חוליות בהשוואה לנחלים שזורמים בהם מים לא מזוהמים. כמו כן נמצא, שמאזור כניסת קולחי נחל קנה לירקון ועד לשפך הנחל לים הייתה ירידה דרמטית בעושר המינים של דגים וחסרי חוליות, בהשוואה לנחלים נקיים בצפון הארץ. לעומת זאת, בירקון הייתה עליה משמעותית בשפיעת הפרטים המאפיינים מערכות אקולוגיות הנתונות בתנאי עקה קיצוניים כתוצאה מתנאים טבעיים או מעשה ידי אדם. תופעה זו הוסברה בכך, שהמינים המעטים שנשארו

בנחל שהיו בעלי הסבילות הגבוהה לתנאים הקיצוניים, נהנים משפע מזון ומתנאי תחרות ולחץ טריפה נמוכים המאפשרים התפתחות אוכלוסיות צפופות יחסית.

2.ג המרכיבים העיקריים במערכות מים עליים והאינטרקציה בניהם

מערכות מים עיליים מוגדרות כמים שנאגרים או זורמים בפני השטח, כגון - מאגרי מים טיבעיים או מלאכותיים ונחלים. מכיוון שמים אלו נמצאים על פני השטח, הם מושפעים רבות משינויים שחלים בתנאי הסביבה ומפעילות האדם ויכולים להכיל מזהמים שונים.

1.2.ג חומר אורגני

אחד המרכיבים החשובים במים עליים מזהמים הוא החומר האורגני. את החומר האורגני במים ניתן לחלק לשני חלקים עיקריים, חומר אורגני מוצק וחומר אורגני מסיס.

חומר אורגני מוצק נמצא כחומר מרחף במים, כאשר חלקיקים כבדים שלו שוקעים ומצטברים בתחתית הנחל או המאגר. חומר אורגני גס, כגון - עלים וחלקיקי עץ, אינם נוטים לנוע במיוחד בנחלים קטנים יחסית (Golladay, 1997). רוב החומר האורגני המוצק הנע בנחלים היינו חומר דק (> 1 מ"מ), ומקורו מתהליכים ביולוגים ופיסקליים הפועלים על החומר האורגני הגס, סחף של חומר אורגני קרקעי, ופלוקולציה של חומר אורגני מסיס (Golladay, 1997).

חומר אורגני מסיס מוגדר בדרך כלל, כמולקולות אורגניות הנמצאות במים לאחר סינון דרך פילטר בגודל של 0.45 מיקרון. יש לציין, שגבול זה בין המקטע המסיס והמוצק הינו שרירותי, ולמעשה קיים רצף גדלים. מולקולות אורגניות מסיסות, כוללות מרכיבים הידרופוביים והידרופיליים, ולהן תפקיד חשוב בתהליכים כימיים שונים במערכת אקולוגית מימית. את המרכיבים של החומר האורגני המסיס ניתן לחלק למרכיב בסיסי, חומצי ונייטרלי. ניתן לחלק את החומר האורגני המסיס לשני סוגים עיקריים על פי הסיווג הבא:

1. תרכובות ביוכימיות - תרכובות אלו מסונתזות ע"י מיקרואורגניזמים משאריות צמחים ובע"ח, והם כוללות חומצות אורגניות בעלות מאפיינים קלטים ובעלות משקל מולקולרי נמוך, כגון- חומצות אליפאטיות פשוטות, חומצות אמינו, חומצות סוכר, סידרופורים ופוליפנולים. תרכובות אלה בעלי אורך חיים קצר, וכתוצאה מכך ריכוזם עשוי להשתנות עם הזמן. לכן, נהוג לטעון שהם בעלי חשיבות משנית ביצירת קומפלקסים עם מזהמים עקב פירוקם המהיר ע"י מיקרואורגניזמים. אולם, פירוק מוחלט של תרכובות אלה מושג לעיתים רחוקות, ולכן הן נמצאות בכמויות קטנות יחסית בפאזה המימית. החומצות האורגניות הנוטות ליצור קומפלקסים יציבים עם מתכות הם חומצות מסוג di-and tricarboxylic hydroxy, כגון-חומצה ציטריט (Stevenson et al., 1972).

2. חומרים הומיים - חומרים אלה מוגדרים כחומרים אמורפים ופוליאלקטרוליטים, שאינם מזהמים עם חומר אורגני מוגדר, והם בעלי משקל מולקולרי גבוה יחסית. חומרים אלו נוצרים כתוצאה מפעילות אינזימטית המפרקים פוליפנולים (שמקורם מליגנין) לקינון, ויוצרים פולימרים עם הרכב ומשקל מולקולרי שונה. ניתן לחלק את החומרים ההומיים לשתי קבוצות עיקריות, חומצות פולביות וחומצות הומיות. החומצות ההומיות מאופיינות כתרכובות בעלות ריכוז גבוה יותר של קבוצות פונקציונליות ארומטיות, ולכן הן יותר הידרופוביות. כמו כן, החומצות ההומיות מסיסות בבסיס בלבד, הן בעלות משקל מולקולרי גבוה יחסי (10,000-50,000) ותכולת הקבוצות COOH בהן נמוכה. לעומת זאת, החומצות הפולביות מסיסות בבסיס ובחומצה, הן בעלות משקל מולקולרי נמוך יחסית (1,000-5,000) ותכולת אטומי החמצן בהן גבוהה מזו שבחומצה ההומית (Stevenson, 1982).

החומציות של חומצות אורגניות אלה נגרמת כתוצאה מנוכחות יוני מימן הקשורים בקשרים חלשים לקבוצות הקרבוקסיליות האליפטיות והארומטיות ולקבוצות ההדרוקסיליות הפנווליות. נוכחות של קבוצות אלה גורמת להגדלת המסיסות של התרכובות ההומיות במים ולהקטנת השפעת תהליך הקואגולציה. המבנה הכימי של החומצות הפולביות מקנה להן חומציות גבוהה יותר (12 ~ מא"ק/ג') מזו של החומצה ההומית (8.3 ~ מא"ק/ג') (Rebehum and Manka, 1971). תכונות ספציפיות אלה מקנות לחומצות ההומיות ואף יותר לפולביות במיוחד, כושר קומפלקסציה גבוה יחסית עם מתכות (Tan et al., 1972; Stevenson and Ardakani, 1971; al., 1971). ריכוזים גבוהים של חומר אורגני מסיס במים ונוכחות מלחים, גורמים לכך שהחומר ההומי ימצא בצורה כדורית ולא בצורה פרוסה. מיבנה מרחבי זה מקטין את חשיפתם של הקבוצות הפעילות בחומר האורגני ליונים אחרים בתמיסה, וע"י כך קטנה האקטיביות שלהם (Gosh & Scinitzer, 1980).

Rebhun et al. (1971) מצאו כי קיים דמיון בין תכונותיו של חומר הומי מומס במי נהר לא מזוהם לתכונותיהם של חומרים אלה בקולחים שניוניים. טענה זו חוזקה במחקרם של Peschel and Wildt (1988) שערך אנליזות לחומר האורגני המומס בקולחים ובמי נהרות לא מזוהמים, ומצאו כי החומר ההומי בקולחים דומה בתכונותיו לחומר ההומי המומס במי נהר, אך שונה במידת מה מהחומר ההומי הקרקעי. יחסי ה- N/C ו- H/C נמצאו גבוהים יותר בחומר הומי הנמצא במי נהר ובקולחים מאשר בחומר ההומי הקרקעי, מכיוון שהם רוויים יותר בקבוצות פונקציונליות הידרוקסיליות, אליפטיות ואמידיות. חומרים הומיים מנחל לא מזוהם, הנם מולקולות אורגניות גדולות שנוצרים מפרוק פולימרים במים ע"י אורגניזמים ומפולמריזציה של מולקולות אורגניות קטנות יחסית (Rocha et al., 2000). (Ishiwatari et al., 1980) בדקו את התפלגות המשקל המולקולרי של חומר אורגני במי נהר מזוהם, וממצאיהם הראו כי כ- 45% מהחומרים האורגניים היו בעלי משקל מולקולרי > 5,000 דלתון, ורק כ- 10% מחומר זה היה בעל משקל מולקולרי < 10,000 דלתון.

מקורו של החומר האורגני המומס בנחלים הוא ליגנין, קרבוהידראט וליפידים, כאשר תוצרי הפירוק של הליגנין והקרבוהידראט מתפרקים במים תוך מספר ימים. המבנה הכימי של החומרים האורגניים השונים המסיסים בנחל אינם מושפעים באופן כללי משינויים באקלים (Leenheer, 1994) והמבנה הכימי שלהם מאופיין בכך שהוא מסתיים בקבוצות קרבוקסיל או מתיל; כאשר חומר אורגני מסיס בנחל שמקורו מגורם מזוהם כגון קולחים, בעל מיבנה ארומטי המציין שאריות ליגנין ו- Tanin; וחומר אורגני שמקורו בנחל לא מזוהם מאופיין במבנה אליפאטי ו- alicyclic, שהם תוצרי פירוק של מולקולות ליפידים (Leenheer, 1994).

2.2.2 יסודות-מיקרו

רעילות המתכות לצמחים ולאורגניזמים קשורה לאקטיביות שלהם בפאזה המימית ולא לכמות המתכת הכללית במים (Sposito, 1981). מכאן, שלצורה הכימית של יסודות-המיקרו השפעה על ריכוזם וקליטתם ע"י אורגניזמים במערכת מימית. הצורות הכימיות העיקריות של יסודות-המיקרו במערכות אלה הן: 1. מלחים קשי תמס, בעיקר כמלחי קרבונט סולפט והידרוקסיל (Lindsay, 1972) שעשויים להימצא במים כגבישים מרחפים או כמשקע; 2. צורנים

מסיסים, כיונים חופשיים או כקומפלקסים אנאורגניים עם הדרוקסילים, קרבונטים וסולפטים או/ו עם מולקולות אורגניות מסיסות; (Stevenson and Ardakani, 1972; McBride, 1989) 3. יונים ספוחים למרכיבים המוצקים בנחל - ספיחה זו יכולה להיות ספיחה חשמלית, כגון ספיחת קטיונים של מתכות כבדות לפני השטח הפלנרים של החרסית (Ellis et al., 1972; McBride, 1978; Navarot et al., 1978; M.B, 1989), או/ו ספיחה כימית (ספיחה ספציפית). בספיחה זו, היסוד יוצר קשר מימני או קוולנטי עם קבוצות פונקציונליות שונות הנמצאות בקצוות לוחות החרסית, בתחמוצות הברזל והאלומיניום ובחומר האורגני (McBride, 1989; Stevenson and Ardakani, 1972; Nir et al., 1986). הספיחה הספציפית נעשית באנרגיות גבוהות יחסית, ושחרור יסודות-המיקרו מהקומפלקס הסופח למים מועט יחסית כתוצאה מספיחה כימית זו (Keren and Mezuman, 1981).

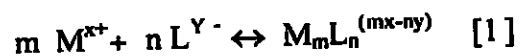
החלוקה בין הצורות הכימיות השונות של היסוד תלויה בסוג היסוד וכן בתנאים הסביבתיים הקובעים את היציבות של צורות אלה, כגון: pH, חוזק יוני והרכב יוני, ליגנדים פוטנציאלים וחומרים סופחים. לדוגמה, פירוק מוגבר ומהיר של חומר אורגני בנחל יכול לגרום לשינוי בפוטנציאל חמצון חיזור במים, וע"י כך להשפיע על התפלגות הצורונים הכימיים של יסודות-המיקרו ועל מסיסותם במים.

ג.2.2.1 קומפלקסציה של מתכות עם תרכובות אורגניות בתמיסות מימיות

מכיוון שעבודה זו מתמקדת בהשפעת חומר אורגני במי נחל על ריכוז יסודות-מיקרו כתוצאה מקומפלקסציה בין המתכת ומולקולות מסיסות של חומר אורגני, בתת פרק זה מתואר בפירוט תהליך הקומפלקסציה. בתהליך זה קיימות מספר תגובות אפשריות. שני סוגי תגובות עיקריות העשויות להיות מעורבות בקשירת מתכת ע"י מולקולה אורגנית מסיסה הן תגובה המערבת שתי קבוצות פונקציונליות (למשל, פנול- OH וקבוצת COOH) ותגובה המערבת קבוצה פונקציונלית אחת (למשל, COOH) (Chen and Stevenson, 1986). תהליכי הקומפלקסציה במערכות מימיות הם מהירים יחסית, ולכן ניתן לתארם במצב של שיווי משקל (Sposito, 1981).

קומפלקסציה של מתכות כבדות עם תרכובות אורגניות בתמיסות מימיות תוארה באופן מפורט ע"י MacCarthy and Perdue (1991) ולהלן מובא תקציר של תיאור זה:

מתכת יחידה (M^{x+}) יכולה להגיב עם מולקולת ליגנד יחיד (L^y-) ליצירת קומפלקס $M_m L_n^{(mx-ny)}$ על פי נוסחה [1]:



כאשר, המספרים m ו- n מציגים את מספר המולים של M ו- L בהתאמה, למול אחד של הקומפלקס $M_m L_n^{(mx-ny)}$; הביטויים x ו- y מציגים את גודל המטענים של M ו- L, בהתאמה. קבוע היציבות הכללי, β_m , של הקומפלקס $M_m L_n^{(mx-ny)}$ מוגדר ע"י נוסחה [2]:

$$\beta_{mn} = \frac{\{M_m L_n\}}{\{M\}^m \{L\}^n} \quad [2]$$

כאשר, β_m מוגדר כמקדם היציבות הטרמודינמי, והסוגריים הגדולות מייצגות אקטביות טרמודינמית. לכל קומפלקס שנוצר מ- M ו- L קיים קבוע יציבות טרמודינמי ייחודי בטמפרטורה מסוימת שאינו תלוי בריכוז המרכיבים בתמיסה. האקטביות של צורון כימי בתמיסה מוגדרת כמכפלת ריכוז הצורן במקדם האקטביות שלו, כפי שמבוטא בנוסחה הבאה:

$$\{M\} = Y_M [M] \quad [3]$$

כאשר, Y_M מבטא את מקדם האקטביות של יון M והסוגריים המרובעים מייצגים ריכוז. מכאן שמקדם היציבות הוא פונקציה של הריכוז ושל מקדם האקטביות של הצורנים הפעילים. שילוב נוסחה [3] ו- [2] מתקבלת נוסחה [4]:

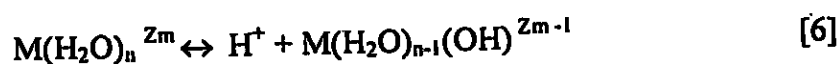
$$\beta_{mn} = \frac{Y_{M_m L_n}}{(Y_M)^m (Y_L)^n} \beta_{mn,c} \quad [4]$$

כאשר, $\beta_{mn,c}$ הנו קבוע מקדם הקומפלקסציה, התלוי בריכוז M, L והקומפלקס בתמיסה ובחוזק היוני, ומוגדר בנוסחה [5]:

$$\beta_{mn,c} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad [5]$$

ניתן להעריך את מקדמי האקטביות של הצורנים בתמיסה מתוך משוואת Debye-Huckel ולהציב במשוואה [4], וכך להביע את קבוע היציבות הכללי מידיעת ריכוז היונים המרכזיים והליגנדים, מטענם החשמלי וההרכב היוני של התמיסה. באופן כללי ניתן להסיק כי הקומפלקס נחלש כאשר החוזק היוני בתמיסה עולה (מהצבה של m ו- n שווים לאחד- קומפלקס של מתכת מרכזית וליגנד אחד).

יוני המתכות בסביבה מימית נמצאים בדרך כלל במצב ממוים, $M(H_2O)_n^{Zm}$, כאשר Z_m מייצג את ערכיות המתכת ו- n הוא מספר מולקולות המים הקשורות מסביב יון המתכת. המתכת הממוימת יכולה לשחרר יוני H^+ לתמיסה ועל ידי כך נוצרת סדרה של קומפלקסים מסוג מתכת-הידרוכסי. ליגנדים פוטנציאלים בתמיסה עשויים להגיב עם הפרוטונים המשתחררים וע"י כך ליצור צורוני ליגנדים מימניים על פי נוסחאות [6] ו- [7]:





כלומר, הידרוכסידים ופרוטונים מתחרים עם הליגנדים ויוני המתכת, בהתאמה, בתהליך הקומפלקסציה, ועיי כן מקטינים את יצירת קומפלקסים של המתכות עם החומר האורגני. הפרעות אלו, ביצירת קומפלקסים אורגנים ידועות כריאקציות צד, שמושפעות מ- pH התמיסה.

(MacCarty and Perdue (1991) למדו את השפעת החוזק היוני וה- pH של התמיסה על יציבות של קומפלקסים של נחושת או סידן עם חומצה ציטרית. בעבודה זו נמצא כי עליה בחוזק היוני של התמיסה מ- 0.01 ל- 0.1, גרמה לירידה בסדר גודל במקדמי היציבות של הקומפלקסים. כמו כן, בעבודה זו נמצא שעלית ה- pH מ- 4 ל- 7, גרמה לעליה במקדמי היציבות של שתי מתכות אלו. עליה זו במקדמי היציבות הוסברה בכך, שכמות הציטרט שהייתה קשורה לפרוטונים, ירדה עם עלית ה- pH ל- 7. יציבות הקומפלקס עם הנחושת הייתה מקסימלית ב- pH 7, כאשר עליה נוספת ב- pH גרמה לירידה במקדם היציבות כתוצאה מנטיית הנחושת ליצור קומפלקסים הידרוקסילים. לעומת זאת, יציבות הקומפלקסים עם הסידן נשארה קבועה עם עלית ה- pH מעל 7, מכיוון שליון הסידן נטייה פחותה ליצור קומפלקסים עם הידרוקסילים.

מערכות מים עליים מכילות לעיתים תכופות ליגנדים עם הרכב וריכוז לא ידוע. במקרים אלו, מגדירים את קיבול הקומפלקסציה כמקסימום הקיבול של הליגנדים (לרוב אורגניים) לקשירת יון המתכת. באופן מעשי, פרמטר זה נמדד כאשר יש עודף של מתכת שמוספת לתמיסת הליגנד. קיבול הקומפלקסציה תלוי בסוג היון, ב- pH, בחוזק היוני, סוג הליגנדים וריכוזם. לכן הוצע שפרמטר זה יקבע בתנאים מוגדרים, דהיינו ב- pH = 7 ובחוזק יוני נמוך מאוד עם מתכת בעלת נטייה גבוהה ליצור קומפלקסים כמו נחושת (MacCarty and Perdue, 1991).

(Mortvedt et al. (1972) הציגו נתונים מעבודות שונות בהן תיארו את השינויים החלים בקבוע הקומפלקסציה של מספר מתכות הנקשרות עם חומצה פולבית כתלות ב- pH על פי הסדר הבא: ב- pH 3.5, $Al > Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg$, ואילו ב- pH 5, הסדר היה $Cu > Pb > Fe > Ni > Mn > Co > Ca > Zn > Mg$.

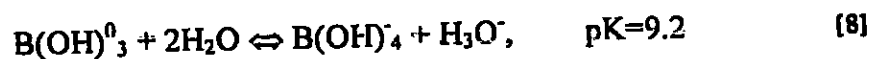
בתמיסות מימיות של מתכות עם תרכובות אורגניות, למבנה הכימי של התרכובות האורגניות ולסוג ולמיקום הקבוצות הפונקציונליות במולקולה השפעה על קצב התמוססות של המתכות. (Pohlman and Mccoll (1986) מצאו כי קנטיקת ההתמוססות של Al, Fe ו- Mn גדלה בנוכחות חומצות אורגניות השכיחות במערכות מימיות. כמו כן, בעבודה זו, נמצא כי חומצות dicarboxylic ו- tricarboxylic, בעלות קבוצות פונקציונליות של β הידרוקסיל, וחומצה פנולית, בעלת קבוצות פונקציונליות של orthohydroxy, גרמו להתמוססות מהירה פי 3 של Al ופי 6 של Fe לעומת מולקולות אורגניות ללא נוכחות קבוצה של β הידרוקסיל. נוסף לכך, וולקן (1998) מצאה כי לחומצות אמינו וחומצות אורגניות מסיסות בעלות משקל מולקולרי נמוך מהוות חלק גדול יחסית מסך כל הליגנדים האורגנים הקושרים מתכות מעבר, כנראה עקב צפיפות המטען השלילי הגבוהה בחומצות אלו.

Christensen et al. (1996) בדקו את השפעת חומר אורגני מסיס במי תהום, שזוהמו מתשטיפי מטמנה, על ספיחת המתכות Ni, Cd ו-Zn לחומר אקופרי. תוצאות אלו הושוו לניסוי ספיחה עם תמיסה סינתטית, שהכילה הרכב וריכוז של המרכיבים האיורגניים הדומים לאלו שבמי התהום המזוהמים אבל ללא חומר אורגני מסיס. נמצא שמקדם החלוקה (K_d), שהוא היחס בין ריכוז המתכת הספוחה לבין ריכוזה בתמיסה, היה נמוך פי 2-6 בניסוי הספיחה עם מי התהום המזוהמים.

במערכות מימיות, כגון - נחלי הארץ, יון הסידן הוא שכיח יחסית, ולו עשויה להיות השפעה על מסיסותם של מולקולות אורגניות ואנאורגניות במים. (Romkens et al. 1998) בחן את השפעת ריכוז ה-Ca בתמיסה מימית על מסיסות של חומר אורגני ונחושת הקשורה אליו. Ca יכול להעלות את אקטיביות Cu כיון חופשי בתמיסה ע"י תהליך חלוף של Ca ב-Cu על מולקולת החומר האורגני המסיס. אולם, תהליך חילוף זה מוגבל עקב השוני באפיניות הקשירה של שתי המתכות לחומר האורגני. השפעה לא ישירה של Ca על מסיסות חומר אורגני יכול לקרות ע"י כך שעליה בריכוז ה-Ca בתמיסה תגדיל את הפלוקולציה של חומר אורגני מסיס. כתוצאה מכך, נגרמת הפחתה במסיסות החומר האורגני, שגורם להפחתה בריכוז המזוהמים הקשורים לחומר האורגני המסיס, כמו מתכות כבדות וחומרי הדברה הידרופוביים, ולהקטנת תנועתם. (Romkens et al. 1998) מצא שעליית ריכוז ה-Ca מ-2.5 ל-8 mM גרמה להקטנה בריכוז החומר האורגני המסיס במים כתוצאה מפלוקולציה של המולקולות האורגניות, כתוצאה מכך, ריכוז ה-Cu בתמיסה ירד באופן ליניארי עם הירידה בריכוז החומר האורגני המסיס כתוצאה מפלוקולציה. בבחינת הרכב החומר האורגני שעבר פלוקולציה נמצא כי עליה בריכוז ה-Ca בתמיסה גרמה לשקיעה רבה יותר של חומצות הומיות לעומת חומצות פולביות (Romkens et al., 1998).

2.2.2. דיון פרטני על יסודות-המיקרו שנבחנו בעבודה הנוכחית

עבודה זו מתמקדת בעיקר ביסודות-המיקרו: B, V, Zn, Cu, Al, Fe, Mn ו-Sr, ולכן מוצג להלן תיאור של התכונות הכימיות פיסיקליות של יסודות אלה במערכת מימית. בורון: הבורון אינו יסוד רעיל לבעלי חיים בריכוזים הגבוהים מהריכוזים הנמצאים במערכות טבעיות. לגבי הצמח, הבורון היינו יסוד חיוני להתפתחותו הנורמלית. אולם, בריכוז של 0.3 מ"ג/לי בתמיסת הקרקע הוא יכול לגרום נזק לגידולים רגישים (טרצ'צקי וחובריו, 2002). ריכוז הבורון במי המוביל הארצי נע בין 0.08 מ"ג/לי ל-0.1 מ"ג/לי, ואילו מחצית מקורות מי הקולחים שנבדקו בארץ, ריכוז הבורון היה גבוה מ-0.5 מ"ג/לי (טרצ'צקי וחובריו, 2002). הצורך הכימי של הבורון תלוי ב-pH התמיסה על פי נוסחה [8]



בתמיסות בעלות $pH > 7$, הצורך השכיח של הבורון בתמיסה הוא החומצה הבורית ($B(OH)_3^0$). לעומת זאת, עלית pH התמיסה מגדילה את ריכוז יון הבורט ($B(OH)_4^-$), כאשר ב-pH 9.2, ריכוז החומצה הבורית ויון הבורט בתמיסה שווים. מקור הבורון במים יכול לנבוע מהמסה של

מינרלים מכילי בורון בקליפת כדור הארץ, שקיעת רסס ימי עם הגשמים ומשימוש בבורון בחומרים תעשייתיים (טרצ'צקי וחוברין, 2002).

אבץ: האבץ היינו יסוד חיוני לפעילות תקינה של מגוון אנזימים בחי ובצומח ומכאן חשיבותו (Marschner, 1986). ריכוז האבץ במי קולחים נע בין 0.004-1.2 מ"ג/לי (Feigin et al. 1991), כאשר הריכוז המרבי המותר במים המורחקים לנחל הוא 0.2 מ"ג/לי (המשרד לאיכות הסביבה, אגף מים ונחלים, 2001). הצורן הכימי השכיח של האבץ בסביבה חומצית הוא Zn^{2+} ובסביבה בסיסית הוא $Zn(OH)_2$ חסר מטען. האבץ נוטה להקשר לאתרים שליליים בפני השטח הפלנרים של החרסיות, לחומר אורגני מסיס או מרחף ובעיקר לתחמוצות אלומיניום, ברזל ומנגן (Iyengar et al., 1981).

נחושת: הנחושת במים נמצאת ברובה כ- Cu^{2+} או כיון חד ערכי, Cu^+ , שהוא פחות יציב (Lindsay, 1979). במערכת מימית, יון הנחושת מתחבר למולקולות מים ויוצר יון נחושת ממוי $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$, שיכול להיקלט ולהצטבר ברקמות אורגניזמים שונים. במים עליים, הנחושת נספחת בעיקר לחומר האורגני, כמו חומצות הומיות ופולכיות (Marschner, 1986). וולקן (1998) הראתה כי קומפלקסים של נחושת עם חומרים אורגנים ממיצוי בוצה הכילו ליגנדים בעלי שרשראות קצרות בעלות 6-7 פחמנים. סף הרעילות של הנחושת לצמחים הוא < 25 מ"ג/ק"ג חומר צמחי יבש. בעלי חיים רגישים פחות לריכוזי נחושת גבוהים מאשר הצמחים, וסף הרעילות הממוצעת של הנחושת לבעלי חיים הוא 500 מ"ג/ק"ג (Feigin et al., 1991). ריכוז הנחושת במי קולחים נע בין 0.005 ל-1.3 מ"ג/לי (Feigin et al., 1991). ריכוז הנחושת המרבי המותר במים המורחקים לנחלים הוא 0.02 מ"ג/לי (המשרד לאיכות הסביבה, 2001).

ברזל: במערכות מינרלוגיות הברזל מצוי ברובו בצורת אוקסידים או הידרוכסידים (Viswanathan and Boettcher, 1991), וחלקו הקטן מצוי כמרכיב במינרלים סיליקטים שניוניים (Chen et al., 1980). בערכי pH שנעים בין 7.4 ל-8.5, מסיסות האוקסידים היא נמוכה ביותר (Lindsay and Schwab, 1982). בתמיסה מימית, הצורנים המסיסים של הברזל משתנים עם שינוי ה-pH; הברזל מופיע כיוני Fe^{3+} בערכי $pH > 4.5$, שעוברים הידרוליזה בתחום ערכי pH שבין 5 ל-7.4 ל- $Fe(OH)_2^+$, בערכי pH שבין 7.5 ל-8.5 ל- $Fe(OH)_3^0$, ובערכי pH גבוהים מ-8.5 ל- $Fe(OH)_4^-$ (Lindsay and Schwab, 1982). חומר אורגני מסיס יכול ליצור קומפלקסים מסיסים עם הברזל, וע"י כך יכולים להגדיל את ריכוזו בתמיסה (Stevenson, 1982). לדוגמא, חומצות אליפטיות פשוטות וחומצות אמינו יוצרות קומפלקסים מסיסים יחסית עם הברזל ואילו חומצות הומיות ומרכיבים אחרים בעלי משקל מולקולרי גבוה יוצרים קומפלקסים בעלי מסיסות נמוכה יותר (Stevenson, 1982).

ואנדיום: יסוד זה אינו חיוני להתפתחות הצמחים, ובריכוזים נמוכים יחסית הוא רעיל לצמחים רבים; בריכוזים אלה נגרמת כלורוזה בצמת, ותהליכי הגדילה של הצמח מופרעים. ואנדיום מקטין את פעילות האנזים phosphatase, ובעקבות זה מופרע קצב המינרליזציה של החומר האורגני (Tyler, 1976). בסביבה חומצית, בין pH 2 ל-4, הואנדיום נמצא כקטיון VO^{2+} . לעומת זאת, בתחום pH שבין 4 ל-8, הצורן השכיח של הואנדיום הוא $H_2VO_4^-$, ובערכי pH גבוהים יותר

הואנדיום מופיע כ- HVO_4^{2-} (Taylor and Giles, 1970; Mikkonen and Tummavuori, 1994). הצורן האניוני של הואנדיום יכול להיספח לקצוות לוחות החרסית ולתחמוצות, בעיקר תחמוצת הברזל (Taylor and Giles, 1970). תהליכי פירוק של חומר אורגני גורמים לחיזור הואנדיום מצורן חמש ערכי לצורן ארבע ערכי היוצר קומפלקסים עם מולקולות אורגניות מסיסות, וע"י כך ריכוזו בתמיסה גדל (Bloomfield and Kelso, 1973).

אלומיניום: ריכוזו במי הקולחים הוא ~ 0.1 מ"ג/לי (Feigin et al. 1991) והוא רעיל לצמח ולחי בסביבה חומצית (Musibono and Day, 1999). עד ל- pH 4, יון האלומיניום מצוי כ- Al^{3+} ; מעל pH זה ריכוז ה- Al^{3+} יורד בצורה חדה והוא זניח מעל pH ~ 5.5 . הצורונים השכיחים של האלומיניום בין pH 4 ל- 8, הם $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ו- $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; ב- pH 8, הצורן השכיח הוא $\text{Al}(\text{OH})_3$; וב- pH גבוה יותר, הצורן השכיח הוא $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Marschner, 1986).

מנגן: ריכוזו במי הקולחים נמוך יחסית ורעילותו לצמח ולחי גדלה בסביבה חומצית ובתנאי מחסור בברזל (Feigin et al., 1991). קליטתו בצמחים ובאורגניזמים שונים הוא כ- Mn^{2+} , והוא בעל קבועי יציבות נמוכים יחסית לחומר אורגני (Marschner, 1986). המנגן נוטה ליצור תגובה סינרגיסטית/אנטגוניסטית בנוכחות מתכות כבדות שונות, ובכך משפיע לדוגמה על תמותה של Amphipod במים (Musibono and Day, 1999).

סטרונציום: יסוד זה אינו נחשב לרעיל לצמח ולחי בריכוזים הנמצאים בטבע. רוב הסטרונציום נמצא כקטיון דו ערכי במים, והוא נוטה להיספח למינרלי חרסית בתהליך של חילוף יונים (Jou and Barber, 1969). ספיחת הסטרונציום לחרסיות ולתחמוצות השונות הנמצאים במערכת מימית מושפעת מה- pH, מחוזק היוני והרכב המלחים בתמיסה (Jou and Barber, 1969). עלייה בערכי ה- pH מגדילה את ספיחת הסטרונציום עקב תחרות מופחתת בין יוני H^+ ויוני הסטרונציום, ואילו עלייה בחוזק היוני במים מקטינה את ספיחתו עקב אקטיביות נמוכה של יוני הסטרונציום במים (Keren and Oconnor, 1982).

ג.2.3 דטרנגטים

אחד המרכיבים של החומר האורגני המסיס במים עיליים, שמקורו מפעילות האדם, הוא הדטרנגט. העבודה הנוכחית דנה גם ביחסי הגומלין בין נחושת ודטרנגט אניוני, ולכן מובא בסעיף זה תיאור מורחב של דטרנגטים ותכונותיהם.

הדטרנגטים הנם חומרים פעילי שטח, כאשר פעילות שטח בתמיסה מימית מוגדרת כנטייה חזקה של חומר מומס מסוים להצטבר בפרף הביניים (interface) בין התמיסה המימית לבין הפאזה הגזית, או הנוזלית או המוצקה הסמוכה לה. מולקולות של חומר אורגני פעיל שטח מורכבות מחלק בעל אפיניות למים, הנקרא הידרופילי, ומחלק הנוטה להתרחק מהמדיום המימי, הנקרא הידרופובי. האופי הכפול של מולקולות חומר פעיל שטח גורם לכך, שמולקולות אלה בתמיסה מימית מתרכזות בפרף הביניים בין התמיסה לבין גופים שונים הגובלים בתמיסה. התרכזות זו של מולקולות של חומרים פעילי שטח בפרף הביניים מקנה להם מספר תכונות פיסיקו-כימיות, כגון - כושר הרטבה, אמולסיפיקציה, דיספרסיה ודטרנגטיות, המאפיינות את החומרים פעילי השטח (Aboul et al. 1993).

מבחינים בארבע משפחות של חומרים פעילי שטח: אניונים, חסרי מטען, קטיונים ואמפוטרים, כאשר מיון זה מתייחס לחלק ההידרופילי של המולקולה. לעומת זאת, החלק ההידרופובי של המולקולה, מורכב בעיקרו משרשרות פחמן ישרות בגודל מ- C_8 עד C_{18} , או קבוצות אלקיליות נמוכות מ- C_3 עד C_9 הקשורות לגרעין ארומטי, כגון - בנזן או נפטלן. התרומה העיקרית של הדטרגנטים במים מקורה מתעשיית אבקות כביסה (כ- 80% מסך כל התרומה). חומרים אלה מתפרקים ליונים בתמיסה מימית, כאשר הקבוצה האניונית הנה קרבוקסילאט ($R-COO$), סולפאט ($R-OSO_3^-$), סולפונאט ($R-SO_3^-$) וקבוצות אחרות. הדטרגנטים LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) ו-DSS (Dodecyl sulfate sodium salt) משתייכים למשפחת האלקיל אריל סולפונטים שהנם דטרגנטים בעלי שייר הידרופובי העשוי מולקולה אליפטית וטבעת בנזנית, ושייר הידרופילי שהינו סולפונט, שעברו קונדנסציה. התפרקותו הביולוגית האיטית של ה-DSS גרמה להחלפתו ל-LAS בארצות המערב באמצע שנות השישים, ובארץ בשנות השבעים (Robb.,1997).

הדטרגנטים האניונים מאופיינים בכך, שהצד ההידרופילי טעון במטען אניוני, והם מהווים כיום את הרוב בין החומרים הדטרגנטים בשימוש הביתי והתעשייתי בעולם. מבין החומרים פעילי השטח האניונים, הנפוץ ביותר הוא LAS, המורכב משרשרת אליפטית ישרה ומתערובת מורכבת המכילה הומולוגים עם שרשרות אלקיליות המורכבות מ-14-10 יחידות פחמן. חומר זה מהווה כ-35% מכלל החומרים פעילי השטח בארה"ב (Aboul et al.1993).

מנקודת מבט סביבתית, חומרים פעילי שטח בעלי מבנה מולקולרי ליניארי נחשבים כחומרים שמתפרקים בקלות יחסית, ונקראים "רכים" בעוד שחומרים בעלי שרשרות מסועפות מסווגים כחומרים שהתפרקותם בטבע היא איטית יחסית והם בעלי אפקט שאריתי ממושך, ומכונים כחומרים "קשים". המטרדים הסביבתיים העיקריים הנובעים מנוכחות דטרגנטים במים הם מטרדי הקצפה בנחלים ובמכוני הטיפול בשפכים העלולים להגביל את דיפוזית החמצן במים, ולגרום לרעילות אוכלוסיית בעלי החיים והצמחייה במים (Zoller,1994).

התקנים לריכוזים מותרים של חומרים פעילי שטח במי שתייה באירופה ובארץ הם 1000-200 מיקרוגרם/לי לחומרים אניונים (Zoller,1992) ובארה"ב 500 מיקרוגרם/לי לכלל החומרים פעילי השטח (EPA) (Zoller,1992). בארץ, התקן של הריכוז המרבי המותר של חומרים פעילי שטח במים המורחקים לנחלים הוא 500 מיקרוגרם/לי (המשרד לאיכות הסביבה, 2000).

המדדים הכימיים והפיסיקליים העיקריים המשמשים לאפיון חומרים פעילי שטח הם, המאזן בין הנטייה ההידרופילית לבין הנטייה ההידרופובית של מולקולת החומר פעיל השטח, הריכוז והטמפרטורה הקריטיים ליצירת מיצלות בתמיסה מימית. היחס בין הידרופיליות והליפופיליות של המולקולה נקרא HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance). זהו גודל כמותי אשר מהווה מדד לעוצמה ולגודל היחסיים של הקבוצות המנוגדות במולקולה. ה-HLB שימושי בחיזוי האפקטיביות והמסיסות של הדטרגנטים. חומרים בעלי $HLB < 10$ נחשבים לחומרים מסיסים טוב במים; לדטרנט אניוני, לדוגמא DBS, ערך HLB שווה ל-40.

הריכוז הקריטי ליצירת מיצלות (critical micellar concentration, CMC), מוגדר כריכוז של הדטרגנטים שבו מפסיקות המולקולות להיות מפוזרות כמונומרים בתמיסה, ומתחילות להצטבר כאגרגטים המכונים מיצלות שנמצאות בשיווי משקל תרמודינמי יציב עם המולקולות מהן הם מורכבות. צורת המיצלות של רוב החומרים פעילי השטח היינו כדורית או אליפסואידית. עם עליית ריכוז הדטרגנט, עד לערך ה-CMC חלה ירידה במתח פני התמיסה, כאשר בערך ה-CMC, מתח הפנים של התמיסה הוא מינימלי ונשאר קבוע גם אם ריכוז הדטרגנט עולה; לדוגמא, CMC של LAS-Na הוא 0.3 גרם/לי (Cohen et al. 1998).

critical micellar temperature (CMT), זו הטמפרטורה הנמוכה ביותר בה יכולות להיווצר מיצלות. בטמפרטורות נמוכות חומרים פעילי שטח יוצרים מבנה גבישי, אשר יש בו סידור קבוע של השייר ההידרופובי וההידרופילי של המולקולה. במצב זה, מצויים גבישים אלה בשווי משקל עם מונומרים של החומר פעיל השטח בתמיסה ועם השכבה החד מולקולרית שלו. עם העלייה בטמפרטורה, עולה ריכוז המונומר בתמיסה שנמצא בשיווי משקל עם הגבישים ומגיע לערך ה-CMC. ערך ה-CMT של הדטרגנט האניוני DBS הוא 23°C (Mittal, 1977). קומפלקסציה של דטרגנטים עם מתכות כבדות יכולה להשפיע על פירוק הדטרגנטים, לדוגמא LAS מתפרק מהר יותר בנוכחות ריכוזים עולים של קדמיום, כספית, אבץ, ברזל ואלומיניום, כאשר הפירוק המואץ עם המתכות מגיע לכדי 75% - 62 מכמות הדטרגנט, לעומת 33% בלבד באותו פרק זמן ללא נוכחות של מתכות כבדות (גרטי וחובריו, 1997). לעומת זאת, ריכוז גבוה מידי של מתכות כבדות יכול לעכב את הפירוק של הדטרגנט, ועיי כך להגביר את הזיהום הסביבתי (גרטי וחובריו, 1997). למרות ההשפעה המובהקת של הקומפלקסציה בין הדטרגנט והמתכות הכבדות, נושא זה לא מדווח מספיק בספרות.

ג.3 אפיון וטיפול במי-שפכים וקולחים

מכיוון שהמקור העיקרי למים הזורמים בנחל הירקון הוא קולחים ממכונני טיפול שונים, בסעיף זה מובאת סקירה של שיטות הטיפול בשפכים ואיכות הקולחים המטופלים. ייצור השפכים בעולם ובארץ גדל בשנים האחרונות בעקבות האצה בקצב הגידול של האוכלוסייה והייצור התעשייתי. ע"פ תקנות המשרד לאיכות הסביבה, איכות קולחים המותרת להזרמה לנחלים היא 10 מ"ג/ל BOD ו-TSS (תקנות המים, המשרד לאיכות הסביבה, 2000). אולם, בחלק גדול של נחלי הארץ מוזרמים קולחים באיכות טיפול נמוכה, ובמקרים מסוימים, גם שפכים גולמיים. במקרה זה, הנחלים משמשים כתעלת סילוק של השפכים או הקולחים לים.

ג.3.1 עקרונות הטיפול בקולחים

הטיפול בשפכים מבוסס על תהליכים פיסיקלים וביולוגיים שבמהלכם מורחק עיקר החומר האורגני מהמים. הטיפול בשפכים מתחלק למספר רמות (Feigin et al., 1991):

1. טיפול ראשוני (מכני) - בטיפול זה השפכים מועברים דרך מגרסות לתוך מכלים בהם מתרחשים שיקוע של חול ומוצקים אורגניים ואיאורגניים גסים והפרדת שמנים וגריז. לאחר מכן, הקולחים מועברים לאגני שיקוע ושוהים בהם מספר שעות על-מנת לאפשר שקיעה של מוצקים קטנים וקלים יותר וציפה של שומנים וגריז. השמנים והגריז מסולקים בגריפה מכנית מהמערכת, והמוצקים ששקעו בתחתית האגן נגרפים ונאספים באגני איסוף.

2. טיפול שניוני (ביולוגי) - עקרון הטיפול במקרה זה הוא חמצון של החומר האורגני, בעיקר ע"י מיקרואורגניזמים. שלוש השיטות העיקריות של טיפול שניוני בעולם ובארץ הן: בריכות חמצון, מרבגים ביולוגיים (Trickling filters), ואגני בוצה משופעלת (Activated Sludge). העיקרון של טיפול בשפכים בבריכות חמצון הוא, הזרמה של שפכים לבריכות אנארוביות בהן שוקעים בתחתית הבריכה בוצה וחול. לאחר מכן, הקולחים המטופלים מוזרמים לבריכות חמצון אארוביות ושוהים שם לפרק זמן ממושך של מספר שבועות או יותר המאפשר פירוק פוטוסינטזי של החומר האורגני ע"י מיקרואורגניזמים הגדלים בבריכות. בשלב הסופי, הקולחים מוזרמים למאגרים אופרטיביים לליטוש נוסף ומשם נשאבים לניצול חוזר או לסילוק. הטיפול בשפכים בבריכות חמצון מתאים, בדרך כלל, לאזורים כפריים או לערים קטנות עד בינוניות עם אקלים חם עד ממוזג שבהם אין מחסור בשטח. ניתן לצמצם את זמן שהיית הקולחים בבריכות ע"י הוספת מאווררים המסייעים בהחדרת חמצן לעומק הבריכה. בישראל ישנו שימוש נרחב בבריכות החמצון בעיקר באזורים כפריים וחקלאיים. בשיטת המרבגים הביולוגיים, קולחים שעברו תהליך של שיקוע ראשוני, מומטרים על גבי משטח של אבני חצץ או פלסטיק שעליו גדלה רקמה ביולוגית של מיקרואורגניזמים. החומר האורגני נלכד בין האבנים ומפורק ע"י הרקמה הביולוגית הפעילה. עקרון הטיפול בשיטת הבוצה המשופעלת, הוא סחרור משה ידועה ומבוקרת של מיקרואורגניזמים עם קולחים לאחר שעברו תהליך שיקוע ראשוני. זמן האוורור ושהיית הקולחים באגן נקבע ע"י העומס האורגני בקולחים והוא נע בין מספר שעות למספר ימים בודדים. שיטת אגני הבוצה המשופעלת שימושית באזורים עירוניים שבקרבתם הקרקע יקרה ויש צורך לטפל בנפח גדול יותר של קולחים. הטיפול בקולחים

באגני המצון הוא זול יותר, התפעול והאחזקה קלים יותר ודורשים פחות תהליכי ביקורת מאשר בטיפול בבוצה משופעלת ובמרבגים ביולוגים (Tanji and Yaron, 1994). אולם, ברוב המקרים, איכות הקולחים המטופלים באגני המצון נמוכה מאיכות הקולחים המטופלים בשתי השיטות האחרות.

3. טיפול שלישוני כולל הרחקה נוספת של חומרים אורגניים ואיאורגניים, כגון בקטריות, וירוסים, מתכות כבדות וחומרי הזנה מהקולחים שהטיפול הביולוגי אינו מרחיקם. אחת השיטות השכיחות בטיפול שלישוני היא השקעה של השיירים במים בעזרת חומרי השקעה, כגון אלום, $AlCl_3$, $FeCl_3$ או תחמוצת הסידן (CaO) (Feigin et al., 1990); (Cecen et al., 1992). שיטות אחרות הנהוגות בטיפול השלישוני הן העברת המים דרך פחמן פעיל בעל יכולת ספיחה גבוהה, טיפול במים בכלור שמפרק את החומר האורגני כולל פטוגנים (Cecen et al. 1992) והוספת פולימרים למים להשקעה של חומרים מרחפים (Viessman and Hammer, 1993).

2.3.ג אפיון הקולחים

הזרמת קולחים לנחלים מחייב שמים אלה יעמדו בשתי דרישות עיקריות (פרינדלר וחואניקו, 1997): 1. צרכים סניטריים בסיסיים דהיינו, ריכוז נמוך של חיידקים פתוגניים, טפילים ווירוסים, ו- 2. צרכים סביבתיים, ריכוז נמוך של מתכות כבדות ותרכובות כסנוביוטיות, רמה מבוקרת של נוטריאנטים ומניעת היווצרות ריחות רעים.

הקולחים מכילים כ- 99.9% מים וכ- 0.1% מרכיבים אורגניים ואיאורגניים. תכונות הקולחים משתנות כתלות בתהליכי הטיפול, עונות השנה, מקורות מי האספקה, מערכות מי הביוב והרכב והיקף המים המוזרמים ממפעלים תעשייתיים למערכות הביוב העירוניות. איכות הקולחים נקבעת בעיקר על פי ריכוז החומר האורגני במים. החומר האורגני הכללי במים מבוטא בדרך כלל ע"י שני פרמטרים עיקריים: 1. BOD - מדד זה קובע את צריכת החמצן של מיקרואורגניזמים במהלך פירוק החומר האורגני; 2. COD - מדד זה קובע את צריכת החמצן במהלך פירוק כימי של החומר האורגני. שני פרמטרים נוספים החשובים בקביעת איכות הקולחים הם: ריכוז ה-TSS וה-DOM. בעבודות רבות דווח שיעילות הקטנת ה-BOD בשפכים בזמן טיפול בבוצה מושפעת הייתה כ- 98%, ויעילות הרחקה ה-TSS נעה בין 90 ל- 97% (דו"ח השפד"ן לשנת 1996; Weber and 1996; Lebel and Raveh, 1994; Viessman and Hammer, 1993; Juanico, 1990). לעומת זאת, בטיפול במרבגים ביולוגים נמצאה הרחקה של 91% ב-TSS וירידה ב- 87% ב-BOD (Weber and Juanico, 1990), ובטיפול בבריכות החמצון נמצאה הקטנה של 77% ו- 61% בערכי ה-BOD וה-TSS, בהתאמה (דו"ח השפד"ן לשנת 1996). טיפול ראשוני (מכני) בשפכים הקטין את ריכוז יסודות-המיקרו במי-הקולחים בין 40% ל- 50% מריכוזם המקורי בשפכים (Feigin et al., 1991).

השפכים העירוניים בארצות מתועשות כולל שפכים ממגוון רחב של בתי עסק, משרדים ותעשיות ומכיל בנוסף לחומר האורגני "המסורתי" גם חומרי הלבנה, אבקות ונוזלים לכביסה, חומרי חיטוי, חומרי הדברה ויסודות-מיקרו רעילים (Zoller, 1994; פרידלר וחואניקו, 1997). חלק ניכר מחומרים אלה אינם מכילים ריכוזים משמעותיים של חומר אורגני, אבל מכילים

מזהמים מסוכנים שהרכבם אינו ידוע, בדרך-כלל, בגין סודיות תעשייתית. למזהמים אלה המופיעים בריכוזים נמוכים יחסית, מייחסים השפעות סינרגסטיות העלולות להגדיל את פוטנציאל הזיהום כתוצאה מהרחקתם לנחלים (Zoller, 1994, פרידלר וחואניקו, 1997). יתרה מכך, הקולחים מכילים גם מלחים שונים אשר נוכחותם במים מורידה את איכותם (Friedler and Butler, 1996). מכאן, ששני הפרמטרים BOD ו-TSS, אינם מספיקים לקביעת איכות הקולחים, ויש צורך בהגדרת פרמטרים נוספים כגון: pH, EC, ריכוז חנקות, דטרגנטים, שמנים, יסודות-מיקרו, מזהמים אורגניים ופוטוגניים (Viessman and Hammer, 1993) לקביעת איכות הקולחים. שפכי תעשייה, במיוחד מתעשיות המתכת, האלקטרוניקה, הכימיה והתרופות, מאופיינים בריכוז גבוה יחסית של יסודות-מיקרו. הזרמת שפכים אלה ללא טיפול מקדים אל מכוני הטיפול העירוניים יכולה להגדיל באופן ניכר את ריכוז יסודות-המיקרו בקולחים. מכאן, שטיפול מקדים של השפכים במפעל, לפני הזרמתם למכוני הטיפול העירוניים, יכול לסייע בהקטנת ריכוז המזהמים האורגניים והאיאורגניים בשפכים (Chang, 1995). לדוגמא, טיפול מקדים בשפכים של מפעל תעשייתי פטרוכימי "גדות", המוזרמים לנחל הקישון, הקטין את ריכוז ה-COD וה-BOD ב-95% ו-98%, בהתאמה, לעומת שפכים שהוזרמו לנחל ללא טיפול מקדים (Lebel and Raveh, 1994).

בניטור שנעשה בקולחים מאגני הבוצה המשופעלת בשפד"ן בשנים 1991-1992 נמצא שערכי ה-pH נעו בין 7.2 ל-8.2, ריכוזי ה- NO_3^- נעו בין 250 ל-600 מ"ג/ל, ריכוזי הכלורידים בין 250 ל-600 מ"ג/ל, ערכי ה-BOD בין 10 ל-70 מ"ג/ל, ריכוזי המוצקים המרחפים בין 10 ל-1000 מ"ג/ל וריכוזי החומר האורגני המסיס בין 23 ל-50 מ"ג/ל (Feigin et al, 1991). בר-אור וקשת (1996) סקרו את איכות המים במאגרים שהכילו קולחים מטופלים במקומות שונים בארץ. בסקירה זו נמצא כי בשנת 1991 חלו שינויים גדולים בערכי ה-BOD ובערכי ה-TSS במי המאגרים בין האביב והסתיו, כאשר ערכי ה-BOD וה-TSS בסתיו היו גבוהים באופן משמעותי מהאביב. התנהגות דומה בריכוז המוצקים המרחפים נמצאה גם בשנים 1992 ו-1994.

חלק גדול מהחומרים האורגניים מורחקים מהשפכים במהלך הטיפול בהם. למרות זאת, הקולחים מכילים חומרים אורגניים, שגם בריכוזים נמוכים יחסית, יכולים להזיק למערכת האקולוגית בנחל. בין חומרים אלה נכללים, חומצות שונות, דטרגנטים, שמנים, בקטריות, וירוסים ומזהמים אורגניים (Viessman and Hammer, 1993). כמו כן, הזרמת שפכים או קולחים, המכילים ריכוזים גבוהים יחסית של חומר אורגני, לנחלים יכולה לגרום להגדלה בעכירות המים, ועיי כך לפגיעה בדגה ובצמחיית הנחל (Viessman and Hammer, 1993).

ג.3.3 אפיון החומר האורגני והדטרגנטים בקולחים

להרכב הכימי של החומר האורגני בקולחים יש חשיבות רבה על מידת השפעתם על המערכת האקולוגית של הנחל שאליו זורמים הקולחים. התפלגות מרכיבי החומר האורגני המסיס בקולחים שניוניים מובא בטבלה 1. החומרים ההומיים מהווים כ-40%-50% מכלל החומר האורגני המומס בקולחים (טבלה 1) וברובם הם חומצות פולביות. החומרים ההומים בקולחים בעלי שלד פחמני רווי יותר בהשוואה לחומר הומי קרקעי (חן וחוברין, 1996). לעומת זאת,

האפיניות של החומצות ההומיות, שמקורן בקולחים, ליצירת קומפלקסים מסיסים עם מתכות דומה לאלה שבקרקע (Sposito et al., 1981).
טבלה 1: הרכב החומר האורגני המסיס בקולחים שניוניים, מבוטאים כאחוז מהריכוז הכללי, על פי (Rebhun & Manka, 1974).

Substances	% of the total
Proteins	22.4
Carbohydrates	11.5
Tannin	1.7
Anionic detergents	13.9
Ether extractables	8.3
Humic substances	42

התפלגות החומצות ההומיות והפולביות על פי המשקל המולקולרי שלהם מוצגת בטבלה

.2

טבלה 2: התפלגות באחוזים של החומצות ההומיות והפולביות על פי המשקל המולקולרי שלהן בקולחים שניוניים, בעקבות (Manka et al., 1974).

Molecular weight (Da)	Humic acid	Fulvic acid
<500	17.9	27.5
1000-500	6.2	7.8
5000-1000	29.4	35.7
10,000-5000	7.8	15.3
50,000-10,000	36.7	9.4
>50,000	2.0	4.3

בטבלה 2, ניתן לראות כי אחוז גבוה של חומר הומי בקולחים נמצא במקטע עם משקל מולקולרי בין 1,000 ל-5,000 דלתון ורובו הוא חומצות פולביות.

סוגים שונים של חומרים פעילי שטח מוצאים את דרכם למערכות הביוב העירוניות בעיקר כתוצאה מהשימוש שלהם בחומרי ניקוי וחיטוי (Zoller, 1994). טיפולים ביולוגיים בשפכים, כבוצה משופעלת, הם אפקטיביים מאוד בסילוק חומרים אורגניים למינהם ובניהם חומרים פעילי שטח. אולם, מתקני טיפול בשפכים אינם מתוכננים במיוחד להרחקה של חומרים פעילי שטח הנמצאים במים. הרחקה זו של חומרים פעילי שטח בשיטת טיפול אלה היא למעשה תוצר לוואי של תהליכי הפירוק האחרים. תוצאות של מחקר השוואתי שבדק הרחקת חומרים פעילי שטח שונים בהולנד הראה כי התפוצה הגבוהה ביותר בקולחים מטופלים הם חומרים פעילי שטח אניוניים, היות והם המרכיב העיקרי בפורמולציות לכביסה ולמדיחי כלים (Perez et al., 1996). כמו כן, נמצא במחקר זה שטיפול ביולוגי בשפכים בתנאים אופטימליים משיג בין 95% ל-99% הרחקה של חומרים פעילי שטח אניוניים מסוג LAS במים המטופלים. בארץ, נמצא

שבין 85% ל- 95% מהחומרים פעילי שטח האניונים ובין 69% ל- 81% מהחומרים פעילי שטח חסרי מטען הנמצאים בשפכים מורחקים במתקני הטיפול (Zoller, 1994). זמן מחצית החיים למינרליזציה של LAS בתהליך טיפול בבוצה משופעלת הוא יום עד יומיים (Larson et al., 1993). הסיילוק של חומרים פעילי שטח מהשפכים נובע מפירוק ביולוגי ומתהליכי ספיחה ו/או שקיעה, כאשר התרומה של תהליכים אביוטים אלה מגיעה עד ל- 30%-35% מהריכוז בשפכים גולמיים בעלי קשיות מים גבוהה, ובשפכים לא קשים התרומה היא בין 10% ל- 20%. ככל שמי השפכים קשים יותר, כך אחוז גבוה יותר של LAS שוקע באגן ההשקעה הראשוני במכון הטיפול (Berna et al., 1991). הפירוק הביולוגי של הדטרגנט האניוני תלוי במידת ההסתעפות של המולקולה האליפטית ובמרחק שבין הקבוצה המתילית הקיצונית לבין הקבוצה הפנילית במולקולת הדטרגנט; ככל שמרחק זה עולה, גדל קצב הפירוק הביולוגי. הפירוק הביולוגי של הדטרגנטים האניונים תלוי גם בגורמים נוספים המקטינים את פירוקם כגון: ריכוז חמצן נמוך, עומס אורגני גבוה, ריכוז דטרגנט גבוה, טמפרטורה נמוכה, ספיחה של דטרגנטים על חלקיקים מרחפים במים המטופלים ונוכחות חומרים פעילי שטח חסרי מטען (Zoller, 1994).

בבדיקת הריכוזים של חומרים פעילי שטח אניונים בכניסה וביציאה של מספר מכוני טיפול באזור החוף נמצא כי חלה פחיתה בריכוז החומרים פעילי שטח מ- 8.9-11.2 מ"ג/לי לריכוז של 0.3-1.3 מ"ג/לי (Zoller, 1992). היעילות הגבוהה ביותר בהרחקה של חומרים פעילי שטח נמצאה במכון השפדין בטיפול משולב של בוצה משופעלת והחדרה. אולם, למרות יעילות ההרחקה הגבוהה יחסית נמצאה עליה בריכוז דטרגנטים אניוניים וחסרי מטען, במיוחד בעלי מרכיב פנולי בבארות ההפקה בשפדין (Zoller, 1992).

ג.3.4 ריכוז והרכב יסודות-מיקרו בקלחים

התקן הישראלי כיום הקובע את איכות הקולחים המותרת להזרמה לנחלים אינו מתייחס באופן ישיר לריכוז יסודות-המיקרו בהם, כי אם רק לריכוז החומר האורגני והחומר המרחף במים. ההנחה היא שהקטנת ריכוז החומר האורגני במים תקטין גם את ריכוז יסודות-המיקרו בהם. בן-חור וחובריו (2001) מצאו מתאם מובהק בין הריכוז הכללי של היסודות Ti, Fe, Cu ו-Zn בשפכים ובקולחים ממכוני טיפול שונים בארץ, לבין הריכוז הכללי של החומר האורגני במים. אולם, הנחה זו אינה בהכרח נכונה לגבי B, Sr ו-Ni (בן-חור וחובריו 2001). שפכים תעשייתיים שנאספו מ- Lawrence Berkeley Laboratory בקליפורניה הכילו ריכוזים גבוהים יחסית בין 16 ל- 130 מ"ג/לי של נחושת, בין 0.2 ל- 2.7 מ"ג/לי של עופרת, בין 0.96 ל- 7.6 מ"ג/לי של ניקל ובין 0.88 ל- 6.3 מ"ג/לי של אבץ, כאשר טיפול ביולוגי בשפכים לא הקטין באופן מובהק את ריכוזי המתכות בהם (Chang, 1995). תוצאה זו נבעה כנראה מנוכחותם של תרכובות אורגניות, כגון, ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), שנמצאו בקולחים המטופלים ויצרו קומפלקסים יציבים עם המתכות במים. מכאן, שהקטנת העומס האורגני הכללי בשפכים אינה בהכרח ערובה לירידה בריכוז יסודות-המיקרו בקולחים.

ריכוז יסודות-המיקרו והרכבם בקולחים משתנים באופן ניכר במכוני הטיפול השונים. השונות המדווחת נובעת מהבדלים במקורות השפכים, שיטות הטיפול ומועדי דגימתם. Kanarek et al. (1993) סקרו את ריכוזי יסודות-המיקרו בשפכים הנכנסים למכון הטיפול בשפדין

ובקולחים לאחר שטופלו בבריכות חמצון ובבוצה משופעלת בחורף בין השנים 1992-1993 ובקיץ 1993. בסקירה זו נמצא שלעונות השנה לא הייתה השפעה על ריכוז הבורון, הנחושת והכרום בשפכים. לעומת זאת, ריכוזי הניקל, האבץ והקדמיום בשפכים שנדגמו בחורף היו גבוהים מריכוזם בדגימות שנדגמו בקיץ. לעומת זאת, בקולחים שטופלו בבוצה משופעלת בשפדיין נמצא שריכוזי הנחושת, הבורון, הכרום, הליטיום, הסטרונציום והמגנז היו דומים בחורף ובקיץ. אולם, ריכוז האבץ בקולחים בחורף היה גבוה מריכוזו בקיץ. (Kanarek et al. (1993) מצאו שהריכוז הממוצע של יסודות-המיקרו בקולחים שטופלו באגני בוצה משופעלת היה נמוך מריכוזם בקולחים שטופלו בבריכות חמצון באותה תקופה. כמו כן, יעילות הרכקת יסודות-המיקרו מהשפכים הייתה שונה ביסודות השונים. לדוגמא, ריכוז הבורון לא השתנה באופן מובהק בעקבות הטיפול בעוד שריכוז שאר היסודות ניקל, נחושת וכרום ירד בקולחים לפחות בסדר גודל אחד לעומת ריכוזם בשפכים השונים (Kanarek et al., 1993). התנהגות דומה נמצאה גם בשפכים ובקולחים שנדגמו בין השנים 1995 ל-1996 (Kanarek et al., 1996).

אחת השיטות להורדת ריכוז יסודות המיקרו בשפכי תעשייה, המכילים תרכובות אורגניות בעלות אפיניות גבוהה ליסודות המיקרו, היא שינוי pH המים. הורדת ערכי ה-pH מתחת ל-3 יחד עם הוספת FeSO_4 מערערת את יציבות הקשר של המתכת עם התרכובת האורגנית, וכתוצאה מכך, המתכת מתנתקת מהליגנד ומשתחררת למים. בשלב השני של הטיפול מעלים את ה-pH של הקולחים ע"י הוספת CaO הגורמת לשקיעה של המתכות כמלח אנאורגני (Chang, 1995).

Knocke et al. (1992) בדקו את יעילות מחמצנים כימיים כגון KMnO_4 , ClO_2 וכלור חופשי בהקטנת ריכוז ברזל דו ערכי בתמיסות שהכילו ריכוזים שונים של תרכובות אורגניות, כגון- חומצות הומיות ופולביות וחומצת טנין. התוצאות מעבודה זו הראו כי יעילות הרכקת הברזל מהתמיסה תלויה בסוג המחמצן ובסוג ובמשקל המולקולרי של המולקולה האורגנית הזמינה לקומפלקסציה עם הברזל. בנוכחות תרכובות אורגניות בעלות משקל מולקולרי $< 10,000$, כגון - חומצת טנין וחומצה הומית, נוצר קומפלקס אורגני יציב של ברזל, והוספת מחמצנים כגון, KMnO_4 , ClO_4 וכלור חופשי, הקטינה את ריכוז הברזל בתמיסה ב-10% בלבד. מאידך, הוספת אלום, בתנאי pH מתאימים, הקטינה את ריכוז הברזל בתמיסה ב-90%. קומפלקסים של ברזל עם תרכובות אורגניות, כגון - חומצה פולבית וחומצה אוקסלטית, בעלות משקל מולקולרי > 5000 , היו עמידים פחות למחמצנים KMnO_4 , ClO_4 וכלור חופשי, ואובחנה ירידה של כ-90% בריכוז הברזל בתמיסה.

