

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 מינגלרין



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. 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, פסולת 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 ושאיבות 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 והמרחרף 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

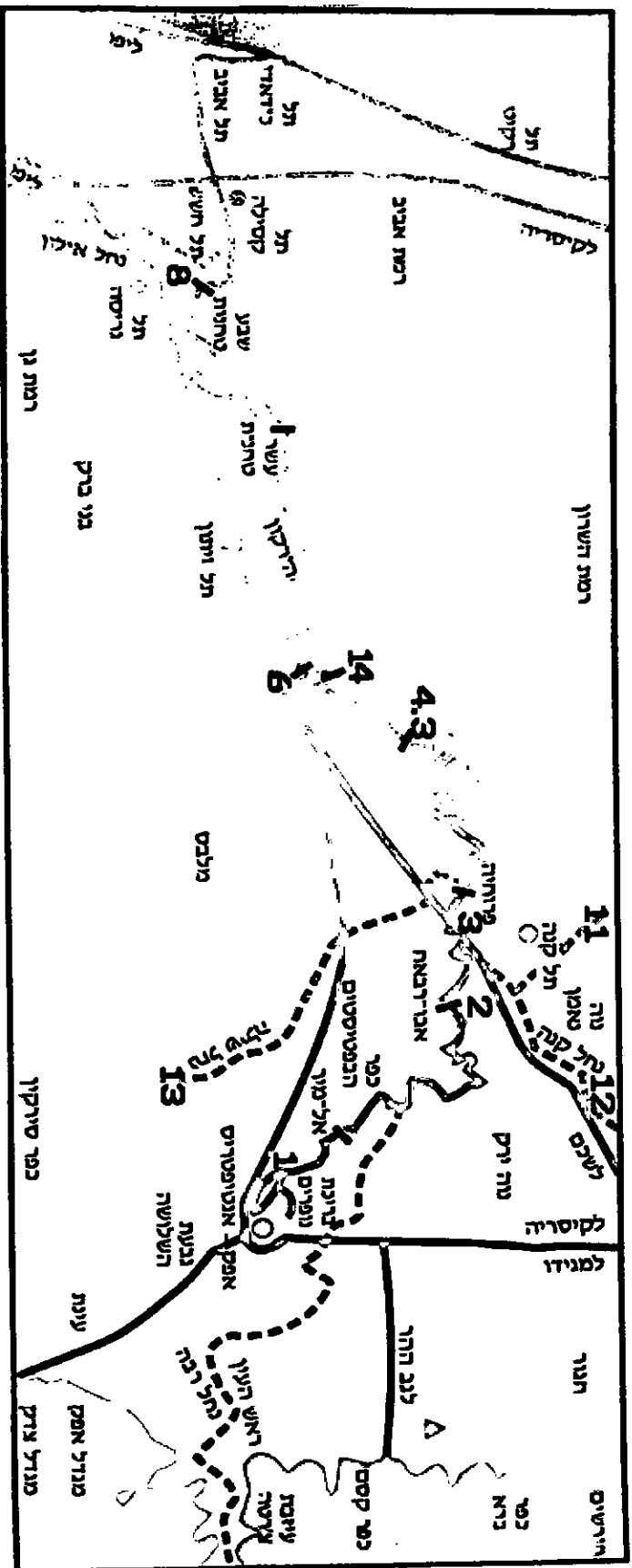
נחל הירקון נקרא על שם ירק הבר הגדל לאורך גדותיו, כאשר, השם הערבי של הירקון הוא "ואדי אלעוגיה" שפירושו- הנחל המפותל, על שם נפתולי אפיק הנחל (איור 1). הירקון מוזכר בתקופת התנך בתיאור גבולות שבטי דן ואפרים, וכאחד מארבעת הנהרות החשובים שהקיפו את א"י בתקופת התלמוד. שמו נזכר לראשונה במקרא בספר יהושוע; "ומי 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 מעינות 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



- 1 סתת קמה
- 2 מצודה
- 3 כפר קדום
- 4 עיר קדומה
- 5 נחל אכזב/איתן
- 6 דרך קדומה
- 7 הר שומרון
- 8 גבעות המרה
- 9 בני נקל
- 10 רמת נג
- 11 רמת השרון
- 12 סאב
- 13 נחל שילת
- 14 כפר סוקיון

איור 1: אפיק הירקון ויובליו

(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/ל ו-TSS של 23 מ"ג/ל, 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/ל ו-TSS של 29 מ"ג/ל (בר- אור, 1995). ביוני 1999 הופעל מתקן חדש של בוצה משופעלת במתקן זה, והקולחים ממנו מאופיינים ב- BOD של 4 מ"ג/ל ו-TSS של 7 מ"ג/ל (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/ל ו-TSS של 75 מ"ג/ל (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, סולפידים, 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 סינונם 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., 1971; Stevenson and Ardakani, 1972). 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) שערכו 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 מזהם 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).

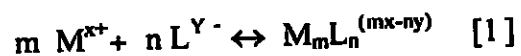
החלוקה בין הצורות הכימיות השונות של היסוד תלויה בסוג היסוד וכן בתנאים הסביבתיים הקובעים את היציבות של צורות אלה, כגון: pH, חוזק יוני והרכב יוני, ליגנדים פוטנציאלים וחומרים סופחים. לדוגמה, פירוק מוגבר ומהיר של חומר אורגני בנחל יכול לגרום לשינוי בפוטנציאל חמצון חיזור במים, וע"י כך להשפיע על התפלגות הצורונים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

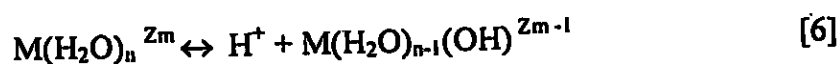
$$\beta_{mn} = \frac{Y_{M_m L_n}}{(Y_M)^m (Y_L)^n} \beta_{mn,c} \quad [4]$$

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 ולהציבם 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 הידרוקסיליים. לעומת זאת, יציבות הקומפלקסים עם הסידן נשארה קבועה עם עלית ה- pH מעל 7, מכיוון שליון הסידן נטייה פחותה ליצור קומפלקסים עם הידרוקסיליים.

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 $Cu > Pb > Fe > Ni > Mn > Co > Ca > Zn > Mg$.

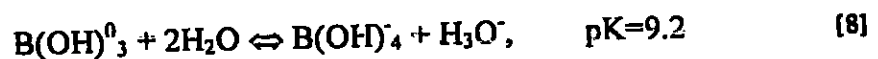
בתמיסות מימיות של מתכות עם תרכובות אורגניות, למבנה הכימי של התרכובות האורגניות ולסוג ולמיקום הקבוצות הפונקציונליות במולקולה השפעה על קצב התמוססות של המתכות. (Pohlman and Mccoll (1986) מצאו כי קנטיקת ההתמוססות של Al, Fe ו- Mn גדלה בנוכחות חומצות אורגניות השכיחות במערכות מימיות. כמו כן, בעבודה זו, נמצא 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 הסיידן 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 $\text{pH} > 7$, 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 ופולביות (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 דיפוזיית 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; לדטרגט 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 מסה 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 פטוגניים (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 הרחקת 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).

3.3.ג 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 בשפדין נמצא שריכוזי הנחושת, הבורון, הכרום, הליטיום, הסטרונציום והמגנזיום היו דומים בחורף ובקיץ. אולם, ריכוזי 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 ריכוזי 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.

ג.4 איכות המים והשפעתה על מערכת אקולוגית בנחל

ג.4.1 כללי

איכות המים בנחל מושפעת מגורמים שונים, כגון - תכונות וריכוז החומר המרחף, החומר האורגני המסיס, יסודות-המיקרו וכדומה. ואלה משתנים עם הזמן, עם תנאי הסביבה של הנחל ומתהליכי "הטיהור העצמי" של המים עם זרימתם בנחל. מקור החומר האורגני בנחל יכול להיות ממקור טבעי - כתוצאה מפעילות של בעלי חיים וצומח בנחל או מהזרמת קולחים אליו. ריכוז יסודות-המיקרו בגופי מים עליים נמצא בעליה מתמדת, דבר המאיים על הסביבה האקולוגית המימית (Vardia et al., 1988). מתכות כבדות בריכוזים קריטיים עלולים לגרום לפגיעה במערכת העצבים ובמערכת החיסון ולחוסר יציבות בגוף האורגניזמים, ועיי כך לגרום למחלות ולתמותה (Sposito, 1981). היווצרות קומפלקסים של יסודות-מיקרו עם חומרים אורגנים הנה בעלת חשיבות אקולוגית סביבתית עקב שינוי בזמינותם הביולוגית של יסודות אלה (Harter and Naidu, 1995).

עבודות רבות מצינות, כי חומרים פעילי-שטח מהווים גורם מעכב בהתפתחות צמחי מים וגדה וגורמים נזק חריף לאורגניזמים שונים ולעיתים אף למותם (רשות נחל הירקון, 2000), כאשר ריכוז של 0.5 מ"ג/לי של חומרים אלו היינו הריכוז המרבי המותר במים המסולקים לנחלים (המשרד לאיכות הסביבה, 2001). בנחל יכולה להיות השפעה סינרגיסטית בין אמוניה ודטרגנטים המגבירה את רעילות האמוניה לצמחים. הסברה היא, כי הדטרגנטים מעלים את חדירות ממברנות התא בצמחים, ובכך גורמים לקליטה מוגברת של אמוניה. דטרגנטים יכולים גם לגרום לשינויים עם הזמן באוכלוסיות מימיות של בעלי חיים וצמחים, לירידה במגוון המינים ולשינויים פיסיולוגיים בשלבי מחזור החיים. שינויים אלה יכולים לנבוע מעיכוב בגידול, הורדת פוטנציאל הריבוי, גרימת שינויים התנהגותיים כולל יחסי טורף-נטרף וכדומה (Burrow, 1971). יש לציין כי בריכוזים נמוכים יחסית של דטרגנטים, הם משמשים כמזרזי גידול בתנאי סביבה מסוימים (Part and Norman, 1965).

ג.4.2 איכות המים בנחלים בארץ ובעולם

ג.4.2.1 גורל יסודות-המיקרו וחומר אורגני בנחלים

במידת ריכוזי המתכות הכבדות במשקעי הקרקעית ובחומר המרחף במים באזור השפך של נחלי הארץ נמצא, כי המצב הכללי של אזור החופים בישראל הוא סביר ביחס לקריטריונים המקובלים בעולם, ורק במספר אתרים במוצאי נחלי החוף נמצאה העשרה של מתכות מסוימות בסדימנטים ובחומר חלקיקי מרחף, שמקורה העיקרי הוא שפכים (Herut et al., 1995).

Herut et al. (1995) לא מצאו זיהום משמעותי של מתכות כבדות הקשורים לסדימנטים בשפכי נחלי הארץ לאורך חוף הים התיכון, מלבד שפך הקישון, כאשר ריכוזי יסודות אלו היו מתחת לקריטריונים של ה-EPA עבור סדימנטים בנחלים מזהמים. תחום ריכוזי היסודות Cr, Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Mn ו-0.72-0.005, 82-2.9, 0.84-0.1, 278-2.4, 89-0.8, 59-0.7, 615-31; שפכי נחלי הארץ היו; בחלק מהסדימנטים של הנחלים ירקון וקישון ריכוז המתכות היה גבוה יחסית, שיוחס לזיהום מקומי או תעשייתי של שפכי תעשיות סמוכות שהוזרמו לנחלים (Herut et al., 1995). ריכוזי המתכות הכבדות

בסדימנטים בשפכי נחלי החוף השתנו במהלך עונות השנה, כאשר הם היו גבוהים במיוחד בחורף 1991-92, כאשר השיטפונות סחפו סדימנט דק גרגר לים הפתוח.

במורד נחל הקישון, המצוי בלב האזור המטרופוליני של חיפה, חל זיהום ממפעלי תעשייה רבים. מפעלי תעשייה אלו מפנים את השפכים התעשייתיים שלהם, המכילים ריכוזים גבוהים יחסית של מתכות כבדות חנקות, זרחות, דשנים, חומרים אורגניים ושמיים אל הקישון. איכות מי הקישון, בקטע הזורם באזור מפרץ חיפה, מאופיינים בערכי pH נמוכים יחסית הנגרמת מהזרמת השפכים של מפעל חיפה כימיקלים לנחל. כתוצאה מכך, ריכוזי המתכות הכבדות במי הנחל והריכוזים הספוחים על החומר הסדימנטי בשפך נחל הקישון הם גבוהים יחסית.

(1997) Shafer et al. מצאו שבנחל לא מזוהם, מאזור מערב ארה"ב, ריכוז החומר האורגני המסיס והחומר החלקיקי מושפעים משטף הזרימה בנחל, ממוליכות החשמלית של המים, מעונות השנה ומאירועי הפרשת שלגים וסופות וגשם; ריכוזי החומר האורגני המסיס והחומר המרחף במי הנחל היו נמוכים ביותר בחורף והגבוהים ביותר לאחר סופת גשם. נמצא קשר ליניארי חיובי בין ריכוז החומר האורגני המסיס לשטף הזרימה בנחל וקשר ליניארי הפוך למוליכות החשמלית של המים. המחברים הסבירו את התוצאות הללו בכך שישנו שחרור מוגבר של DOC מהקרע בגלל חוזק יוני נמוך של מי הגשם. ערכי החומר המרחף היו נמוכים ביותר בחורף וגבוהים ביותר לאחר סופות הגשם.

(1996) Charles et al. בחנו את ריכוז הדטרנט האניוני LAS, בנהר ה-Mississippi בארה"ב, אשר מוזרמים אליו קולחים מתעשיות וממכוני טיפול בשפכים, ומצאו, שריכוזי ה-LAS המסיס במי הנחל נעו בין 0.1 ל- 28 מיקרוגרם/ל, כאשר הריכוזים הגבוהים נמצאו בסמוך לערים. בעבודה זו נמצא שתהליכי ספיחה/קשירה של LAS לחומר אורגני מסיס או מרחף ופירוק ביולוגי הם הגורמים העיקרים המשפיעים על ריכוזי ה-LAS במים. שינויים עונתיים ושטף הזרימה בנחל משפיעים גם כן על ריכוזי ה-LAS בנחל, כאשר ריכוזו עולה עם העלייה בשטף המים והירידה בטמפרטורת המים עקב פירוק ביולוגי נמוך (Charles et al., 1996). מגמה דומה מצאו (1992) Takada et al. שריכוזי ה-LAS במי נחל מזוהם באזור החוף ביפן היו גבוהים פי 10 בחורף מאשר בקיץ. לשינויים בטמפרטורה בין העונות השונות הייתה השפעה גדולה יותר על ריכוזי ה-LAS במי הנחל מאשר שטף הזרימה בנחל (Charles et al., 1996). זמן מחצית חיים ממוצע של LAS במי נחל שבו ה-LAS עובר מינרליזציה קצר יחסית (Larson et al., 1993). לעומת זאת, ה-LAS נמצא כמזהם בריכוזים שנעו בין 0.01 ל- 20 מ"ג/ק"ג בקרקעית הנחל לאורך עונות השנה שנבדקו; קיץ, סתיו ואביב. במקרה זה, לא נמצא מתאם בין ריכוזי ה-LAS הספוח וריכוזו המסיס, כאשר LAS ספוח פירוקו איטי יותר. LAS בנחל נספח לחלקיקים מרחפים, ועיי כך הוא נע עם החלקיקים המרחפים לאורך האפיק לאזורים רחוקים ממקור הקולחים ושוקעים בקרקעית הנחל. תהליך זה הוא דינמי ואינו נמצא בשיווי משקל. מנגנון הספיחה של LAS לחלקיקים המרחפים הוא מהיר יחסית ובעיקרו הידרופובי, ועל כן, ניתן להסביר חלק מהשינויים בריכוזו הספוח על בסיס השינויים בתכולת החומר האורגני בסדימנט (Charles et al., 1996). מגמה דומה של זמן מחצית חיים קצר של LAS נמצאה בנחל Yorkshire שבאנגליה המוזרמים אליו קולחים, שריכוזי LAS בו נעים בין 50 ל- 250

מיקרוגרם/לי (Fox et al. (2000). ריכוזי ה-LAS בנחל זה היו מושפעים מספיחת חומרים מרחפים ומפירוק ביולוגי (Fox et al., 2000).

דטרונטים אניונים יכולים להיקשר לחומרים פעילי שטח אחרים, כמו דטרונטים חסרי מטען שיש להם אפקט סינרגיסטי חזק בייצוב חומרים פעילי שטח אניונים במים. ייצוב זה נעשה ע"י כך שדטרונטים חסרי מטען מגדילים את כמות הקצף בקולחים ובנחלים, ומקטינים כתוצאה מכך את הפעילות המיקרוביאלית שאחראית לפירוק הדטרונטים (בן דוד, 1980).

לריכוזי LAS בנחל יכולה להיות השפעה על שיעור הרחפת החומר האורגני ההומי מהמים; עד 150 מ"ג/לי LAS, ישנה תלות ליניארית שלילית בין ריכוז ה-LAS ואחוזי הרחפת COD, כאשר מעל ריכוז זה, הרחפת COD היא קבועה ומתייצבת על 85% (Perez et al., 1996). גורמים המשפיעים על צורוני המתכות, Al, Cu, Pb, Zn ו-Cd, בנחלים לא מזוהמים, מאזור מערב ארה"ב, ותנועתם בנחל נבחנו ע"י Shafer et al. (1997). המתכות שנמצאו במקטע הגודל $>0.4 \mu\text{m}$ במי הנחל הוגדרו כמתכות מסיסות, והן היו בעלות שונות נמוכה עם הזמן יחסית לריכוזי המתכות הקשורים לחומר החלקיקי (תערובת של קרקע מרחפת, סדימנטים וחלקיקים ממוימים). מקדמי השונות, של המתכות המסיסות, עם הזמן נעו בין 5% ל-35% עבור Cu, Zn, Pb, ובין 20% ל-60% עבור Al ו-Cd. באירועי סופה, הריכוז המסיס והקשור לחלקיקים מרחפים של המתכות גדל פי 5 ו-17, בהתאמה.

Leenaers (1989) בחן את תנועתם של המתכות Pb, Zn ו-Cd במהלך אירועי שיטפון בנחל Geul במערב אירופה שמוזרם אליו קולחים. נמצא כי לשטף הזרימה בנחל השפעה גבולית על תנועתם של המתכות ולאירועי השיטפון השפעה עיקרית. אולם, עיקר ההובלה השנתית של הסדימנטים והמתכות הכבדות התרחשה רק במספר מצומצם של אירועי שיטפון עיקריים, כאשר אחוז המתכות במצב מסיס מכלל כמות המתכות המובלים בנחל באירועי שיטפון לגבי Zn ו-Pb היו 5% ולגבי Cd 23%.

Shafer et al. (1997) בחן את השפעת החומר האורגני על ריכוז מתכות כבדות בנחלים לא מזוהמים ומצא כי סדר האפיניות בקשירה של מתכות לחומר אורגני מסיס הוא: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$. לעומת זאת, קשירת מתכות אלה לחומר החלקיקי (תערובת של קרקע מרחפת וסדימנט) הייתה $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$. ריכוז החומר האורגני המסיס בנחל נמצא הגורם העיקרי לתנועת מתכות בנחל במצב המסיס שלהם. לעומת זאת, ריכוזי המתכות הקשורים לחלקיקים מרחפים מושפעים מהשינויים בריכוז החומר החלקיקי המרחף. ע"פ החוקרים בתנאים של מוליכות חשמלית נמוכה יחסית, ושטף מים וחומר אורגני מסיס גבוהים, הקומפלקס מתכת-DOC יכול להשתחרר מהסדימנט הקרקעי לנחל.

Linnik (1996) עקב אחר קשירתם של המתכות Cu, Zn, Pb, Cr ו-Mn לחומר אורגני בנחל Dnieper שאינו מזוהם באזור אוקראינה. בנחל זה היה ריכוז הפחמן האורגני 7-13 מ"ג/לי. בעבודה זו נמצא כי ריכוז המתכות החופשי במי הנחל היה זניח, והן מצויות בעיקר כקומפלקסים עם חומר אורגני מסיס או ספוחות/קשורות לחלקיקים מרחפים, וע"י כך תנועתם בנחל גדלה; 70%-98% מהצורות המסיסות של המתכות הכבדות נמצאו כקומפלקסים עם חומר אורגני מסיס.

בתחילת הקיץ, ריכוז המתכות כקומפלקסים היה נמוך ביותר כתוצאה מהריכוז הגבוה יחסית של החלקיקים המרחפים עם התפתחות הפיטופלנקטון בעונה זו. המתכות, Zn, Cu, ו-Cr נמצאו בעיקר במצב מסיס במשך כל השנה ואילו Pb ו-Mn נמצאו קשורים לחומר מרחף. בתחילת הקיץ, ריכוז היונים במצבם החופשי, כאשר צורה זו של המתכות היא רעילה לאורגניזמים, היה גבוה. הפרקציה העיקרית של החומר האורגני המסיס הקשורה למתכות היא תרכובות בעלי משקל מולקולרי נמוך יחסית (<5000). כמו כן, נמצא כי 65%-75% מצורוני הנחושת הקשורה לחומר האורגני המסיס הם חומצות הומיות ופולביות.

בבחינת פרקציונציה של מתכות כבדות הקשורות לחומר ההומי, בנחל לא מזוהם באזור טרופי, נמצא כי עיקר ה-Cd, Mn, ו-Ni, היו קשורים למולקולות אורגניות בעלות משקל מולקולרי גבוה, המתכת Cu נמצאה קשורה לפרקציה בעלת משקל מולקולרי נמוך של חומר הומי ואילו ל-Co לא הייתה עדיפות לסוג המולקולות האורגניות. החוקרים הסיקו שתנועה, שקיעה, ושונות ביולוגית של מתכות כבדות במערכת מימית תלויה ביציבות הקומפלקס מתכת-חומרים הומים ומושפע בעיקר מגודל המשקל המולקולרי של החומר האורגני (Rocha et al., 2000).

ג.2.2.4.2 אספקטים אקולוגיים בנחל

איכות כימית של מי הנחל יכולה להשפיע על האקולוגיה של הנחל בשתי צורות עיקריות: 1. פגיעה ישירה של האורגניזמים כתוצאה מקליטה של מזהמים; 2. השפעה עקיפה ע"י כך, שאיכות המים משנה את תנאי הסביבה בנחל, וכתוצאה מכך קליטת חומרי ההזנה או מזהמים ע"י האורגניזמים משתנה.

השפעת דטרנטט אניוני על צמחי מים עילאיים בנחל נבדקה ע"י (Agami et al., 1976). בעבודה זו נמצא שריכוזי דטרנטט של 5 ו-15 מ"ג/לי במי הנחל פגעו הן בעלים בוגרים שבהם הופיעו כתמים נרקוטיים, והן בעלים צעירים שעברו דפורמציה. (Utsunomiya et al., 1997a) בחנו את רעילות הדטרנטט LAS, על Dunaliella בנחל, ומצאו כי חשיפה של Dunaliella לריכוז של 3.5 מ"ג/לי של LAS ל-24 שעות גרמה לתמותה של 50% מהאוכלוסייה שלהם. כמו כן, חשיפה של דגים מסוג *oncorhynchus mykiss* לריכוז של 0.2 מ"ג/לי של LAS למשך 54 ימים גרמה להגדלה של ממברנות הזימים והפחתה ביכולת השחייה של דגים אלה (Hofer et al., 1995). רעילות דטרנטט אניוני לאורגניזמים מושפעת גם מגורמים סביבתיים, כמו - ריכוז אמוניה ונוכחות דטרנטטים קטיוניים, נמצא כי רעילות האמוניה לדגים מסוג *oncorhynchus mykiss* עולה עם עלית ריכוז ה-LAS במים, וזאת עקב חדירות ממברנות גבוהה בנוכחות דטרנטטים הגורמים לקליטה מוגברת של האמוניה (Hofer et al., 1995). כמו כן, ההשפעה הרעילה של דטרנטט אניוני על Dunaliella גדלה עם ההגדלה בקומפלקסציה בין הדטרנטט האניוני עם דטרנטט קטיוני (Utsunomiya et al., 1997b).

מבחינת מתכות כבדות, סדר הרעילות שלהן לאורגניזמים מימיים ולצמחים עילאיים המקובל בספרות ומתייחס לתכונותיהם הכימיות של המתכות למשל גודל יוני, פולריות, דרגת חימצון וכדומה, הוא: $Hg > Cu > Pb > Cd > Cr > Zn > Ni > Al$ (Sposito, 1981), כאשר מחקרים רבים הראו שכל שהמתכת יותר מקומפלקסית עם חומר אורגני, כך יורדת השפעתה הרעילה

(Allen et al., 1980). בחינת השפעת המתכות ארסן, נחושת, סלניום ואבץ על הפעילות הביולוגית של שני סוגי לרוות דגים מסוג *Ptychocheilus lucius* ו- *Xyrauchen texanus* במי נחל מסונטזים עם הרכב דומה של מתכות, נמצא כי המתכת הרעילה ביותר הייתה נחושת והשפעתה גדולה פי 100 בהשוואה לרעילות בסביבה של מים שפירים. כלומר לתוספת של מתכות אפקט סינרגיסטי לרעילות. הנחושת (Hemilton and Buhl, 1997a). בחשיפת לרוות דגים מסוג *Catostomus latipinnis* לריכוזי יסודות-מיקרו שונים במים נמצא, שסדר הרעילות של היסודות היה נחושת < אבץ < ונאדיום < בורון < מוליבדן, כאשר לתערובות יחסים שונות של ריכוזי המתכות המחקים את מי הנחל הייתה רעילות אדטיבית (Hemilton and Buhl, 1997b).

(Gomez et al., 1998) בחנו את רעילות האבץ לדג מסוג *cnesterodon decemmaculatus* הגדל בנחלים באזורים טרופים, ומצאו השפעה סינרגיסטית בין מתכת זו וסידן. כמו כן, נמצא בעבודה זו, מתאם חיובי בין רעילות האבץ בריכוז של כ- 40 מיקרוגרם/לי לבין המוליכות החשמלית במים. עליה בקשיות המים הקטינה את הרעילות של Cd (Penttinen et al., 1998) ושל Cu (Vardia et al., 1998) לאוכלוסיית הדפניות.

(Musibono et al., 1999) הראו כי Mn הפחית תמותה של Amphipod במי נחל חומציים המכילים נחושת ואלומיניום בריכוזים של 20 מיקרוגרם/לי ו- 1.39 מ"ג/לי, בהתאמה. Shah et al. (1995) בחנו פרמטרים המטולוגים בדגים מסוג Cyprinion שנחשפו לריכוזי נחושת שונים. בעבודה זו נמצא, כי ריכוזים נמוכים יחסית של נחושת, 30 ו- 60 מיקרוגרם/לי, דיכאו באופן משמעותי את רמת ההמוגלובין בדם ואת רמת ספירת כדוריות הדם האדומות בדגים, וריכוזים של 60 ו- 120 מיקרוגרם/לי גרמו לעליה חדה ברמת הגלוקוז בדם.

(Vardia et al., 1998) הראו שחשיפת דפניות, שמשמשות כמקור מזון לדגים בזאופלנקטון בנחל, לריכוזים יחסית נמוכים של 9 מיקרוגרם/לי נחושת ו- 400 מיקרוגרם/לי אבץ, למשך 96 שעות גרמה לפחיתה של 50% באוכלוסייה של הדפניות. בחינת הצטברות של אלומיניום, נחושת, ברזל ואבץ בדגים שחיים בנחל נמצא כי, מתכות אלו מתרכזים בריכוזים גבוהים יחסית בעיקר בזימים ובכבד של הדגים ופחות בשריר וברקמת העור (Nussy et al., 1999).

ספיחת מתכות למיקרואורגניזמים ולחלקיקים מרחפים, כגון - סדימנטים וחומר אורגני, וקומפלקסציה שלהן עם מולקולות אורגניות מסיסות מפחיתה את רעילות המתכות הכבדות ליחידת ריכוז המתכות (Thomas, 1997). (Richrds et al., 1999) בחנו את השפעת חשיפה של דג מסוג *oncorhynchus* לנחושת וקדמיום במים המכילים חא"מ. בעבודה זו נמצא כי, ריכוז של 8 מ"ג/לי פחמן אורגני מסיס מנע רעילות נשימתית של הדג שנחשף לריכוז של 50 מיקרוגרם/לי נחושת. זאת כתוצאה מיצירת קומפלקס בין החומר האורגני והנחושת, שמנע את הצטברות הנחושת בזימים. לעומת זאת, לא נמצאה השפעה לריכוז הפחמן האורגני המסיס במים על הצטברות קדמיום בזימי הדגים. (Kim et al., 1999) בחנו את השפעת החומר האורגני המסיס על רעילות נחושת לדפניה ומצאו שרעילות הנחושת קשורה יותר לריכוזה החופשי במים מאשר לריכוזה הכללי.

ד. מטרות העבודה

1. אפיון נחל הירקון מבחינת הרכב 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.

ה. חומרים ושיטות

ה.1 חומרים

החומרים ששימשו בעבודה זו היו:

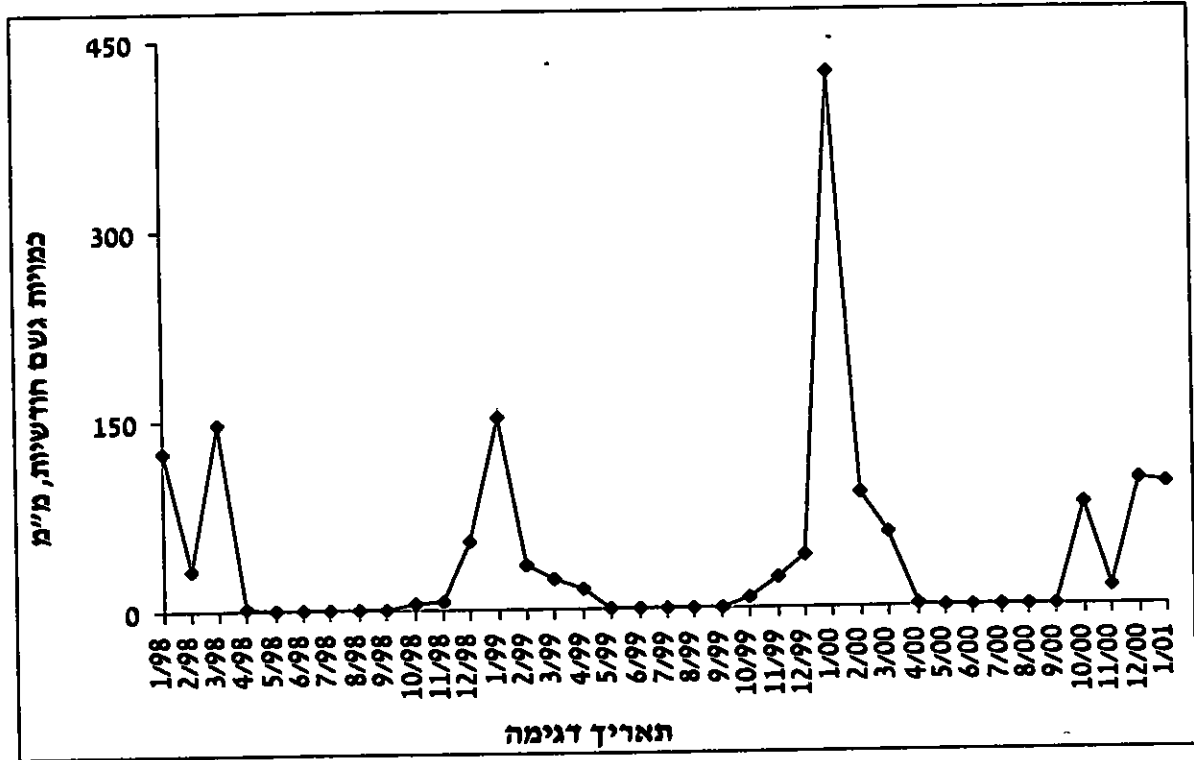
- א. קביעת ה-COD נעשתה במבחנות Kit של חברת Hatch.
 - ב. לקביעת עקום כיוול של ריכוז הדטרגנט במים בשיטת MBAS, ולניסוי הקומפלקסציה בין הדטרגנט לנחושת, שימש הדטרגנט האניוני Dodecyl sulfate sodium salt (DSS) $C_{12}H_{25}NaO_4S$, של חברת MERCK, בדרגת ניקיון של $< 99\%$.
 - ג. תמיסת סטנדרט של נחושת למטרת לימוד הקומפלקסציה בין הדטרגנט לנחושת הייתה $Cu(NO_3)_2$ בריכוז של 1000 מ"ג/לי מחברת MERCK.
 - ד. מבחנות האולטרהפילטרציה בניסוי הקומפלקסציה של הנחושת והדטרגנט היו מדגם Macrosep של חברת Gelman Science.
 - ה. חומצת HNO_3 בריכוז של 5% למטרת החמצת הדוגמאות ששימשו לקריאה במכשיר ה-ICP הוכנה מחומצה חנקתית בריכוז של 65% מחברת MERCK.
 - ו. חומצת HCl בריכוז של 2N למטרת החמצת דוגמאות ששימשו לקריאה במכשיר ה-TOM הוכנה מחומצת HCl בריכוז של 37% מחברת MERCK.
 - ז. הפילטרים לסינון הדוגמאות היו:
 - i. פילטר 42 Whatman, 125mm, Cat No 1442.
 - ii. פילטר 1 מיקרומטר, P/N 61631, Type A/E Glass Fiber Filters, של חברת Gelman Science.
 - iii. פילטר של 0.45 מיקרומטר, P/N Supor-450, Membrane Filter, של חברת Gelman Science 60173.
- מים מזוקקים פעמיים שימשו בניסויים השונים בעבודה זו.

ה.2 שיטות ומהלך העבודה

העבודה כללה שני חלקים עיקריים: א. אפיון הנחל מבחינת הרכב הכימי של המים הזורמים בו והשתנותם עם הזמן והמרחב. ב. לימוד הקומפלקסציה בין דטרגנטים לנחושת בתמיסה מימית.

ה.2.1 תיאור אקלימי והידרולוגי של אתר הניסוי לאורך אפיק הנחל

שפיעת מעיינות ראש העין והזרימות השיטפונות לנחל הירקון תלויים בכמות הגשם ובהתפלגותם עם הזמן. כמויות גשם חודשיות שנמדדו סמוך למקורות הירקון בראש העין בתקופת המחקר הנוכחי מובאים באיור 2. חורף 1998/99 היה שחון מאוד, כמות הגשם השנתית הייתה 292 מ"מ, לעומת כמות גשם שנתית ממוצעת של כ- 540 מ"מ באזור זה. מרבית הגשם בחורף זה ירד במרץ 1998 וינואר 1999. חורף 1999/2000 היה גשום יותר, כמות הגשם השנתית בחורף זה הייתה 645 מ"מ (איור 2), כאשר כמות הגשם המקסימלית ירדה בחודש ינואר: 151 מ"מ בינואר 1999 ו- 423 מ"מ בינואר 2000.

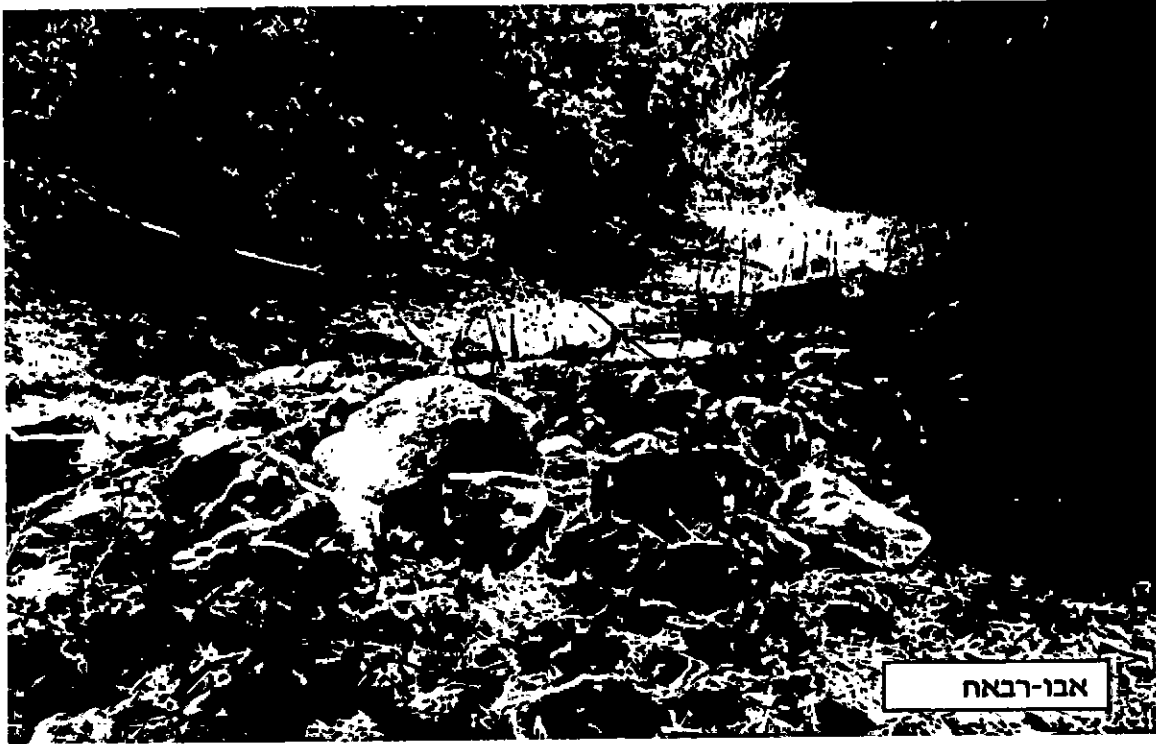


איור 2: כמויות גשם חודשיות, סמוך למקורות הירקון בראש העין (נתוני השרות המטאורולוגי, 2000).

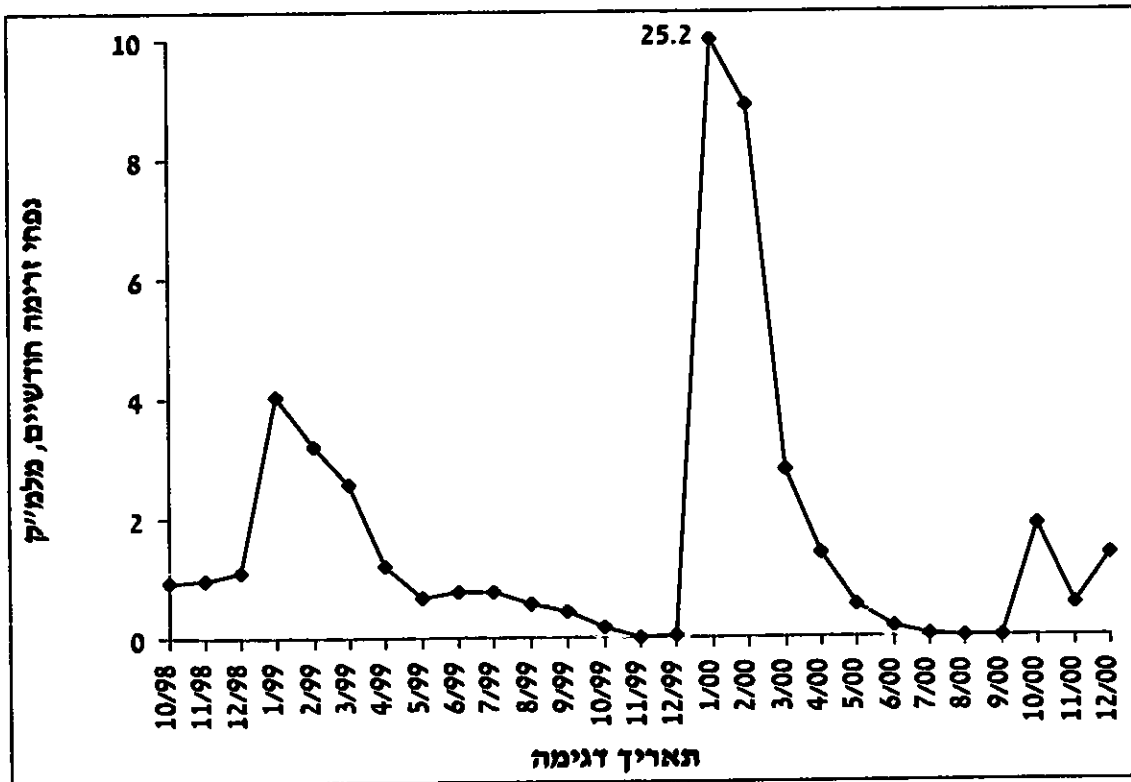
שפיעת מעיינות ראש העין תלויה בכמות המשקעים ובקצב ירידת המפלסים באקוויפר ההר. בשנת 2000 מפלס מי התהום באקוויפר ירקון- תנינים היה נמוך, 11 מטר מתחת למפלס הנביעה (דו"ח רשות נחל הירקון, 2000). במהלך כל תקופת המחקר במהלך הקיץ, האפיק שבו מוזרמים מים מהמעיינות לירקון היה יבש (איור 3). לעומת זאת, בחורפים נוצרו שלוליות באזור זה, אולם לא נצפו זרימות של מים מאזור זה למורד נחל הירקון. תוצאות אלה מורות על כך, שלא הייתה הזרמה של מי מעיינות בראש העין לאפיק הנחל במהלך כל תקופת המחקר.

נפחי זרימה חודשיים שנמדדו בסוף הקטע המזוהם של הנחל בתקופת המחקר מובאים באיור 4. ניתן לראות שקיימת התאמה בין כמויות הגשם (איור 2) ונפחי הזרימה בנחל (איור 4). נפחי הזרימה המקסימלים היו באותם חודשים שבהם היו כמויות הגשם המקסימליות. נפח הזרימה המקסימלי בתקופת המחקר נרשם בחודש ינואר 2000, כאשר נפח הזרימה היה 25.2 מלמ"ק. בחודשי הקיץ של שנת 1999 ושנת 2000, נפחי הזרימה בנחל קטנו באופן משמעותי לעומת חודשי החורף, כאשר בחודשים אוקטובר ונובמבר 1999 ואוגוסט וספטמבר 2000, נפחי הזרימה היו 0 ~ (איור 4). בקיץ זרימת המים בירקון נבעה בעיקר מהזרמת קולחים לנחל. כנראה, שבחודשים שהזרימה בנחל הירקון הייתה כמעט אפסית, מרבית הקולחים ממכוני הטיפול ברמת-השרון, הוד- השרון והמים בנחל קנה שימשו להשקיה באזור והזרימה שלהם לירקון הייתה מועטה ביותר.

טמפרטורה שנתית ממוצעת של מי הירקון שנמדדו בשכבת המים העליונה (20 ס"מ) בנקודות שונות לאורך אפיק הנחל מובאות באיור 5. טמפרטורת המים נמדדו במועדים שונים מסוף שנת 1998 ועד תחילת שנת 2001.



איור 3 : מצב האפיק בנקודת אבו-רבאח בקיץ.



איור 4 : נפחי זרימה חודשיים בסוף הקטע המזוהם של הנחל (נתוני השרות ההידרולוגי, 2000).



איור 5: טמפרטורה שנתית ממוצעת של מי הירקון לאורך אפיק הנחל (דו"ח רשות נחל הירקון, 2000).

טמפרטורת המים נעה בין 21°C ל- 25°C , כאשר ישנה מגמה של עליה בטמפרטורה עם מורד הנחל (איור 5). השונות הגדולה בטמפרטורת המים בכל אחת מנקודות הדגימה נבעה מהשינויים בטמפרטורה בין חודשי החורף הקרים לחודשי הקיץ החמים.

ה.2.2 תיאור מהלך הדיגום

לקביעת מיקום דגימות המים, מכלול נחל הירקון חולק לשלושה חלקים: 1. יובלי הירקון, 2. מכוני הטיפול בשפכים שהקולחים המטופלים מהם מגיעים לירקון ו-3. אפיק הירקון. יובלי הירקון - דגימות המים נלקחו מנחל הדס, נחל קנה ונחל שלה (איור 1); מכוני הטיפול - דגימות נלקחו ממכון הטיפול ברמת-השרון ובהוד-השרון; אפיק הנחל - הדגימות נלקחו מנופריס, מורד קנה, תעייש +3000, מורד הדריס (מורד קולחי רמה"ש) ושבע טחנות (איור 1). קולחים ממכון הטיפול בהוד-השרון מוזרמים ישירות לנחל הדס, שנשפך לנחל קנה וממנו לירקון (איור 6). קולחים ממכון הטיפול ברמת השרון מוזרמים כיום ישירות לירקון (איור 7). דגימות המים מהנקודות השונות לאורך אפיק הירקון והיובלים שלו נלקחו מ-20 הסיימ העליונים של הנחל, ובמועדים שונים מסוף שנת 1998 ועד תחילת שנת 2001. לקביעת ריכוז הדטרגנטים במים הדגימות נלקחו בבקבוקי טפלוון (על מנת למנוע ספיחת דטרגנט לבקבוק) מאפיק הנחל, מנחל הדס וממכוני הטיפול מסוף פברואר 2000 ועד סוף דצמבר 2000. הדגימות נלקחו למעבדה בארגזי בידוד עם קרח, על מנת למנוע פירוקם הביולוגי של הדטרגנטים.



כניסת נחל קנה לירקון

איור 6 : כניסת נחל קנה לאפיק נחל הירקון.



כניסת קולחי רמה"ש לירקון

איור 7 : הזרמת קולחים ממכון הטיפול החדש ברמה"ש לאפיק נחל הירקון.

המכון בהוד-השרון מטפל בשפכים עירוניים ותעשייתיים מכפר סבא והוד-השרון בשיטת בוצה משופעלת עם תפוקת שפכים של כ- 12 מלמ"ק בשנה המשמשים גם להשקיה בעונת הקיץ. המכון ברמת-השרון מטפל בשפכים של רמת-השרון בלבד. עד יוני 1999 מכון טיפול זה כלל בריכות חמצון מיושנות, כאשר הקולחים הוזרמו בצינור ממכון הטיפול לנחל הדרים שזרם לירקון. ביוני 1999 הוקם מכון טיפול חדש בשיטת בוצה משופעלת, כאשר באוקטובר 1999 הוסף טיפול שלישוני למכון הכולל סינון וחיטוי באמצעות הזרקת היפוכלורית ושאיבה למזרקה קולחים שלישוניים (איור 8) ממנה הם מוזרמים למאגר או ישירות לירקון. מכון טיפול זה מטפל ב- 2.7 מלמ"ק לשנה שמוזרמים ברובם לירקון דרך צינור מיוחד (איור 7).



טיפול שלישוני במכון הטיפול ברמה"ש

איור 8: מסנן ומזרקה קולחים שלישוניים במכון הטיפול ברמה"ש.

עקב בעיות רישוי ועבודות הרחבה שנעשו במכוני הטיפול, דגימות המים מהמכונים נלקחו לא באותה תדירות כמו בשאר מקומות הדגימה לאורך אפיק הנחל וביובליו. ממכון הטיפול בהוד-השרון נלקחו דגימות קולחים בנקודת היציאה שלהם מהמכון בתאריכים 12.4.99, 31.10.99, 10.1.00, 4.4.00 ו- 28.8.00. לעומת זאת, ממכון הטיפול ברמת-השרון עד להקמת המכון החדש, נלקחו דגימות הקולחים בשלושה תאריכים שונים מצינור המוביל את הקולחים לנחל הדרים. לאחר הקמת המכון החדש, דגימות הקולחים נלקחו מאתר הטיפול עצמו בחמישה תאריכים שונים החל מ- 31.10.99. באותם מועדים שבהם נלקחו דגימות קולחים בשני המכונים נלקחו גם דגימות של שפכים גולמיים בנקודות היציאה מהמסננים המכאניים. דגימות המים מנקודות הדגימה השונות לאורך אפיק הירקון, היובלים שלו וממכוני הטיפול בשפכים נלקחו למעבדה בארגזי בידוד על מנת למזער את השינוי בתנאי הסביבה של הדגימה. במעבדה הדגימות עברו טיפול הכנה לאנליזות כפי שמתואר בהמשך.

ה. 3.2. טיפול מקדים בדגימות המים וקביעת הפרמטרים בהם.

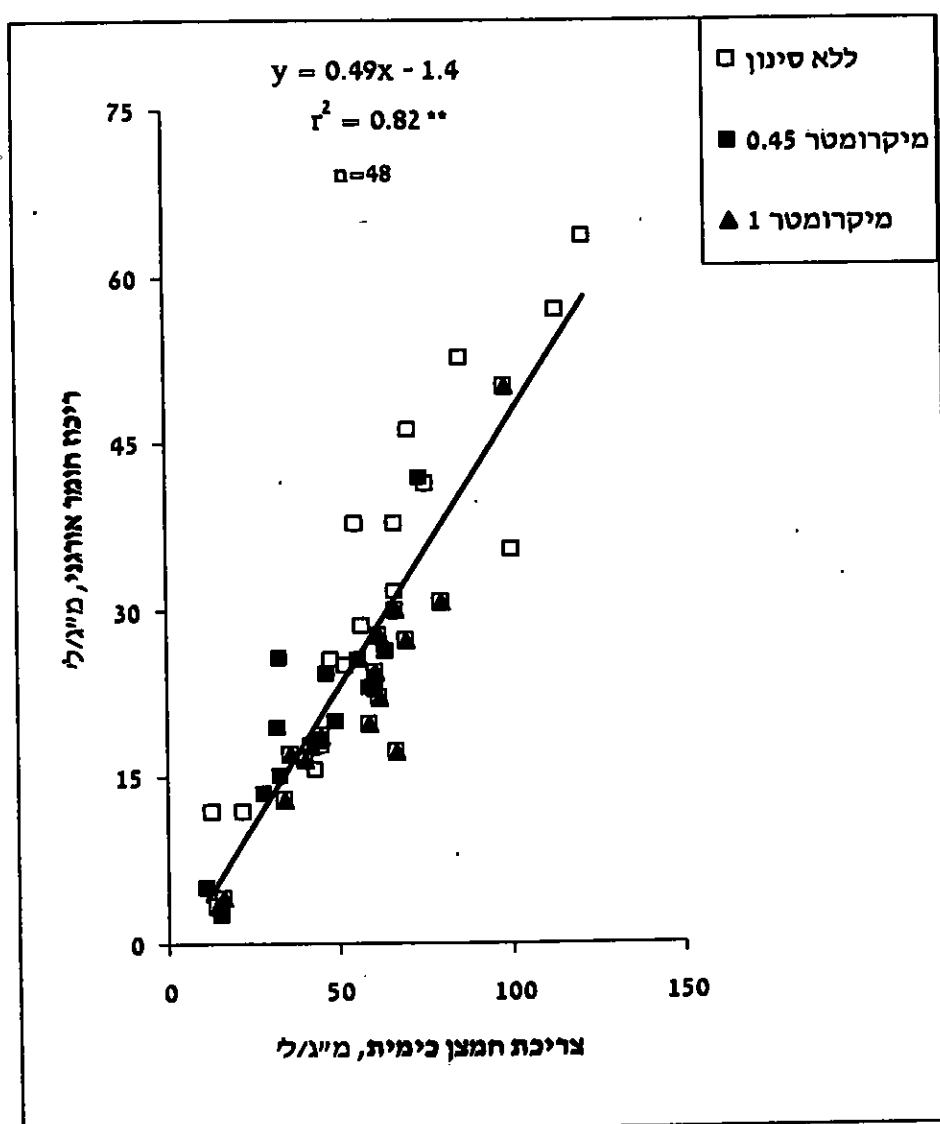
כל דגימות המים לאחר הבאתם למעבדה סוננו דרך פילטר Whatman 42 על מנת להרחיק את החומר הגס מהמים. חלק מכל דגימה, עבר סינון נוסף דרך פילטר של 1 מיקרומטר, כאשר חלק מהתסנין עבר סינון שלישי דרך פילטר של 0.45 מיקרומטר. חלק מהתסנינים שעברו סינון דרך הפילטר של 1 מיקרומטר והפילטר של 0.45 מיקרומטר הוחמצו ל- $\text{pH} \sim 2$ ע"י הוספת חומצת HCl בריכוז של 2N לדגימה, כאשר חלק אחר של אותם תסנינים הוחמצו ל- pH בין 2 ל-4 ע"י תוספת חומצה חנקתית בריכוז של 5%. כל הפילטרים, ששימשו לסינון דגימות המים, נשטפו במים מזוקקים פעמיים לפני השימוש בהם על מנת להרחיק חומרים קלי תמס במידה והם נמצאים בפילטר.

בדגימות המים השונות לאחר הטיפול המקדים, כפי שתואר קודם, נקבעו הפרמטרים הבאים:

1. EC, pH, וריכוז דטרגנטים בתמיסות הלא מוחמצות שעברו סינון דרך פילטר Whatman 42.
2. COD בכל הדגימות המסוננות דרך שלושת הפילטרים השונים ללא החמצה.
3. ריכוז חומר אורגני בתמיסות שעברו פילטר Whatman 42 והוחמצו ב-HCl (Standard methods, 1995). ריכוז חומר אורגני זה נקבע כריכוז חומר אורגני כללי (TOM).
4. ריכוז חומר אורגני בתמיסות המסוננות דרך פילטר של 1 ו-0.45 מיקרומטר והוחמצו ב-HCl. ריכוז החומר האורגני בתמיסות שעברו דרך פילטר של 0.45 מיקרומטר נקבע כריכוז חומר אורגני מסיס (DOM). הפחתת ריכוז החומר האורגני בתמיסה שעברה דרך פילטר של 0.45 מיקרומטר מהריכוז בתמיסה שעברה פילטר של 1 מיקרומטר נקבע כריכוז חומר אורגני מרחף דק. לעומת זאת, הפחתת ריכוז החומר האורגני בתמיסה שעברה דרך פילטר של 1 מיקרומטר מריכוז החומר האורגני הכללי נקבע כריכוז חומר אורגני גס.
5. ריכוז כללי של יסודות-המקרו והמיקרו בתמיסות שעברו דרך פילטר Whatman 42. קביעת ריכוז זה של היסודות נעשה לאחר עיכול החומר האורגני המרחף בדגימה ע"י הוספה של 5 מ"ל של חומצה חנקתית בריכוז של 5% ל-10 מ"ל של דגימה וחימום התערובת בטמפרטורה של 108°C (Standard methods, 1995). החימום נעשה למשך שעתיים וארבעים וחמש דקות על מנת להבטיח עיכול מלא של החומר האורגני. לאחר גמר העיכול, הוספו מים מזוקקים פעמיים לתמיסה המעוכלת להשלמת נפח התמיסה ל-10 מ"ל וריכוז היסודות נמדד בתמיסה הסופית. ריכוז זה של היסודות נקבע כריכוז כללי.
6. ריכוזים של יסודות-המקרו והמיקרו בתמיסות שעברו סינון דרך פילטר של 1 ו-0.45 מיקרומטר והוחמצו בחומצה חנקתית. ריכוז היסודות בתמיסות שעברו דרך פילטר של 0.45 מיקרומטר נקבעו כריכוזים מסיסים. מהפחתת ריכוז יסודות-המקרו והמיקרו בתמיסות שעברו דרך פילטר של 0.45 מיקרומטר מהריכוז בתמיסה שעבר פילטר של 1 מיקרומטר התקבל ריכוז היסודות הקשורים לפרקציה המרחפת הדקה. לעומת זאת, הפחתת ריכוז היסודות בתמיסה שעברה דרך פילטר של 1 מיקרומטר מריכוזם הכללי נקבע כריכוז היסודות הקשורים לפרקציה המרחפת הגסה.

קביעת ריכוז החומר האורגני בצורותיו השונות, ערכי ה-COD, ריכוז הדטרגנטים וערכי ה-pH וה-EC נעשו לא יאוחר מ-36 שעות מזמן לקיחת הדגימות מהנחל, ונשמרו בחדר קור עד לקביעתם.

עקב חוסר הזמינות של מכשיר ה-TOC analyzer כתוצאה מבעיות טכניות, נבחן הקשר בין ערכי ה-COD וריכוזי החומר האורגני באותן דגימות ללא סינון ולאחר סינון בפילטר של 1 ו-0.45 מיקרומטר שנלקחו לאורך אפיק הירקון ומהיובלים שלו במועדים שונים (איור 9). עקום מתאם זה נמצא מובהק ברמת מובהקות של 99%. במקרים שלא ניתן היה לקבוע את ריכוז החומר האורגני בדגימה, ריכוז זה נקבע בעזרת איור 9, מערך ה-COD המדוד. למרות שקו רגרסיה זה הינו מובהק, עדיין קיים פיזור גדול יחסית של הנקודות סביב הקו אשר מקטין את הדיוק של קביעת ריכוז החומר האורגני מנתוני ה-COD.



איור 9: ריכוז חומר אורגני בדגימות לא מסוננות ובדגימות לאחר סינון בפילטרים שונים בגדלים של 0.45 ו-1 מיקרומטר שנדגמו באפיק הירקון וביובליו כתלות בערכי צריכת חמצן כימית. ** מציינ רמת מובהקות של 99% ו-n מציינ את מספר התצפיות.

ה.4.2 לימוד הקומפלקסציה בין דטרגנט לנחושת

תמיסות מעורבות של דטרגנט בתחום ריכוזים בין 0 ל-3 מ"ג/לי יחד עם נחושת בתחום ריכוזים בין 50 ל-200 מיקרוגרם/לי הוכנו ע"י ערבוב תמיסות מקור של דטרגנט ונחושת. הכנת התמיסות המעורבות נעשתה באופן פקטוריאלי לקבלת כל הקומבינציות של ריכוז נחושת עם ריכוז דטרגנט. התמיסות המעורבות עורבבו במערבל (stirrer) בחושך בטמפרטורת החדר למשך הלילה. בתחילה, התמיסות הובאו ל-8 pH (pH הקרוב ל-pH מי הירקון) ע"י תוספת של תמיסת NaOH. למחרת, במידה ו-8 pH התמיסות ירד מתחת ל-8 pH, הוספה לתמיסות אלה שוב תמיסת NaOH עד להגעה ל-8 pH. מיד לאחר מכן, 10 מ"ל של תמיסה הוכנסו למבחנות אולטרהפילטרציה עם ממברנות בגדלי נקבובים של 30K, 3K ו-300K, והמבחנות סורכזו בצנטריפוגה למשך 42 דקות במהירות של 4500 סל"ד. בעוד שכל התמיסות המעורבות נחושת-דטרגנט עברו אולטרהפילטרציה דרך ממברנה של 3K, רק התמיסות שהכילו 200 מיקרוגרם/לי נחושת עברו אולטרהפילטרציה דרך ממברנות של 30K ו-300K. לתסנין שעבר את הממברנה הוספו 3 טיפות של חומצה חנקתית בריכוז של 5% והתמיסות נשמרו בחדר קור עד לקביעת ריכוז הנחושת בהם. כל הטיפולים בניסוי זה נעשו בשלוש חזרות.

ה.3 אנליזות

1. כמות החומר המרוחף בדגימות המים נקבעה בשיטה גרבימטרית לאחר פילטרציה של הדגימה. הפילטרים נשטפו מגרגרי אבק לפני תחילת הבדיקה במים מזוקקים, ויובשו בטמפרטורה של 150°C למשך שעתיים. לאחר הייבוש נשקלו הפילטרים והועברה דרכם נפח דגימה ידוע שנקבע על פי העומס האורגני שהיה בתמיסה הנבדקת. לאחר גמר הסינון, הפילטרים יובשו שוב בתנור ב- 150°C למשך שעתיים, נשקלו וריכוז כלל המוצקים המרחפים בדגימה חושב מהפרש המשקלים של הפילטר אחר ולפני הפילטרציה.
2. קביעת ה-COD בדגימות נעשתה ע"י חמצון כימי של החומר האורגני במבחנות Kit. בבדיקה זו בודקים את צריכת החמצן הנדרשת על מנת לחמצן את החומר האורגני. חמצון החומר האורגני נעשה באמצעות כמות עודפת של מחמצן חזק $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (בי-כרומט האשלגן), תוך הרתחה למשך 120 דקות ב-COD reactor, בסביבה של חומצה גופרתית (H_2SO_4). החמצון מתבצע בנוכחות המלח כסף גופרתי (Ag_2SO_4) המומס בחומצה גופרתית, ותפקידו לסייע לחמצון תרכובות אורגניות בעלות שרשרות קצרות. החומר האורגני עצמו מתחמצן ומחזר את הכרום השש ערכי שגוונו כתום-אדום, לכרום תלת ערכי שגוונו ירוק. בסביבה של H_2SO_4 , הביכרומט מסוגל לחמצן גם חומרים אנאורגנים, כגון - כלורידים וניטרטים, המגדילים את כמות החמצן הנצרכת. על מנת לחמצן רק את החומר האורגני, מוסיפים לתמיסה גבישי כספית סולפט (HgSO_4) וחומצה סולפומית ($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$). גבישי ה- HgSO_4 יוצרים עם הכלורידים קומפלקסים מסיסים שאינם מתחמצנים ע"י $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ והחומצה הסולפמית מחזרת את הניטרטים לחנקן חופשי, קודם לחמצונם לניטרטים ע"י הביכרומט. ריכוז החמצן שנצרך נמדד בספקטרופוטומטר באורכי גל של 420 ו-620 ננומטר (Greenberg et al., 1985).

3. ריכוזי הדטרונטים נבדקו בשיטה קלורимטרית (MBAS-Methylene blue active substances) סטנדרטית לקביעת LAS במים ע"י מתילן בלו (Standard Methods, 1995). בשיטה זו המתילן בלו במצב הקטיוני שלו נקשר לדטרונטים האניונים בדגימת מים בעלת נפח ידוע. לדוגמת המים הוספה פאזה אורגנית של כלורופורם (CHCl_3) והדטרונט עובר לפאזה אורגנית זו לאחר קשירתו למתילן בלו. לאחר שלושה מיצויים של הכלורופורם מהתמיסה המימית ע"י משפך מפריד, נמדד הצבע הכחול במים בספקטרוטומטר, באורך גל 652 ננומטר. קביעת ריכוז הדטרונט במיצויים נעשתה ע"י עקום כיוול של דטרונט אניוני DSS כנגד בלנק של כלורופורם (Standard Methods, 1995). מכיוון שתגובת המתילן בלו הקטיוני ל-LAS דומה לשאר הדטרונטים האניונים האחרים בתמיסה משתמשים בשיטה זו לקביעת כלל ריכוז הדטרונטים האניונים במים.

ה.4 מכשור

המכשירים האנליטיים ששימשו בעבודה זו היו:

1. ערכי ה-pH של התמיסות נקבעו ב-pH meter מודל 320 של חברת Coming וערכי ה-EC נקבעו במכשיר לקביעת מוליכות חשמלית של חברת EL-Hamma מודל TH-2400.
2. חימום הדוגמאות לקביעת ה-COD נעשה ב-COD reactor של חברת HACH.
3. ספקטרוטומטר בתחום ה-UV/VIS לקביעת ה-COD היה של חברת HACH מדגם DR/2000.
4. קביעת ריכוז החומר האורגני בדגימות נעשה במכשיר TOC analyzer של חברת SKALAR. בדיקה זו מאפשרת לקבוע את ריכוז הפחמן האורגני והאנאורגני בתמיסה הנבדקת. 0.1 מיקרוליטר של תמיסה נבדקת הוזרקו, בעזרת דוגם אוטומטי, לריאקטור בנוכחות זרז של קובלט בטמפרטורה של 950°C . בריאקטור זה מתרחש חמצון מלא של הפחמן האורגני והאנאורגני לגז CO_2 . הזרקה נוספת של נפח דומה של הדוגמא התבצעה אל תוך ריאקטור נוזלי בטמפרטורה נמוכה ובסביבה חומצית. בריאקטור זה, כל הפחמן האנאורגני מתחמצן לגז CO_2 . ריכוזי ה- CO_2 נקבעו ע"י גלאי אינפרא-אדום באורך גל של 4.2 ננומטר כאשר ריכוז הפחמן האורגני נקבע ע"י הפחתת ריכוז הפחמן האנאורגני מריכוז הפחמן הכללי.
5. ריכוז יסודות-המקרו; K, P, S, Ca, Mg ו-Na ויסודות-המיקרו; B, V, Cu, Zn, Al, Fe, Sr ו-Mn בדגימות נקבעו במכשיר Inductive Coupled Plasma ICP- AES, תוצרת גרמניה מחדגמים Spectro ו-Spectro modula-E, בהתאמה, עקב רגישות הדגם האחרון לריכוזים נמוכים יחסית. פעולת מכשיר ה-ICP מבוססת על אנרגיה המופקת מגז ארגון הבוער בתושבת קוורץ ועל מקור חשמלי של 5KW היוצר פלסמה חשמלית מעל להבת הארגון ותושבת הקוורץ. התמיסה הנבדקת נשאבת ומוזרמת דרך צינורות פלסטיק במכשיר ומותזת על הפלסמה החשמלית. הטמפרטורה שנוצרת מעל הפלסמה היא מעל 7000°C וגורמת ליוניזציה

חלקית של אטומי היסודות עד להיווצרות של אטומים מעורערים. האנרגיה, המתקבלת כתוצאה מערעור האלקטרונים, היא בעלת אורך גל ספציפי לכל יסוד ונקלטת ע"י חיישנים אופטיים שבמכשיר. עוצמת אנרגיה זו היא פרופורציונית לריכוז היסוד בתמיסה. כיול המכשיר נעשה ע"י סטנדרטים בתמיסות HNO_3 . קריאת ריכוזי היסודות בכל דוגמא במכשיר נעשתה בשלוש חזרות, כאשר ההתייחסות לתוצאות הייתה לשונות (סטית התקן מהממוצע) הקטנה מ-0.3.

6. קביעת ריכוז הדטרנגטים נעשה בספקטרופוטומטר Double beam UV/VIS, מדגם uvikon 933 של חברת Kontro.

7. צנטריפוגה של חברת Beckman, מודל J2-21M ברוטור מדגם 123 mm JA-17 שימשה לניסוי הקומפלקסציה בין דטרנגט לנחושת.

ו. תוצאות ודין

ו.1. אפיון הירקון

ו.1.1. איכות הקולחים ויובלי הירקון

ערכים ממוצעים של מדדי איכות שונים של שפכים גולמיים וקולחים ממכוני הטיפול בהוד-השרון וברמת-השרון אחר הפעלת מתקן הטיפול החדש ומיובלי הירקון, נחל הדס, נחל קנה ונחל שילה מובאים בטבלה 3. טיפול שניוני בשפכים אינו מטפל ב-pH ובמליחות המים, ולכן לא נמצאו הבדלים מובהקים בערכי ה-pH, ה-EC ובערך מנת ספיחת הנתרן (SAR) בין השפכים הגולמיים לבין הקולחים לאחר הטיפול בשני מכוני הטיפול. כמו כן, לא חלה ירידה משמעותית בריכוז המקרואלמנטים, P, K ו-S כתוצאה מהטיפול בשפכים (טבלה 3). לעומת זאת, הטיפול בקולחים הקטין באופן מובהק את ריכוז כלל המוצקים המרחפים (TSS) ואת החומר האורגני במים, כאשר הירידה בריכוז החומר האורגני הכללי הייתה משמעותית יותר מאשר בריכוז החומר האורגני המסיס (DOM). ריכוז כלל המוצקים המרחפים וריכוז החומר האורגני הכללי ירדו בכ-92% ו-82%, בהתאמה, במתקן הטיפול בהוד-השרון ובכ-99% ו-85%, בהתאמה, במתקן הטיפול ברמת השרון (טבלה 3). לעומת זאת, ריכוז החומר האורגני המסיס ירד בכ-70% במתקני הטיפול השונים.

את יסודות-המיקרו ניתן לחלק לשתי קבוצות עיקריות על פי השפעת הטיפול בשפכים על ריכוזם במים (טבלה 3): (i) יסודות שהטיפול בשפכים לא הפחית את ריכוזם במים, כאשר לקבוצה זו שייכים היסודות B, Sr ו-Mn. ריכוז הבורון בקולחים נמצא אפילו גבוה יותר מאשר ריכוזו בשפכים הגולמיים (טבלה 3). תוצאות דומות התקבלו בעבודתם של בן-חור וחובריו (1999). (ii) יסודות שהטיפול בשפכים הפחית באופן משמעותי את ריכוזם במים. לקבוצה זו שייכים היסודות Fe, Al, Zn, Cu, V.

במי יובלי הירקון, נחל הדס, נחל קנה ונחל שילה, ערכי ה-pH היו בסיסיים < 7.8 , וערכי ה-EC נעו בין 1.2 ל-1.4 $dS m^{-1}$. ערכים אלו דומים לערכים שנמצאו בקולחים ממכוני הטיפול בהוד-השרון וברמת-השרון. מבחינת ריכוז החומר האורגני וכלל המוצקים המרחפים, איכות מי נחל קנה הייתה הנמוכה ביותר מבין שלושת היובלים ואיכות מי נחל שילה הייתה הגבוהה ביותר. הצבע השחור וההקצפה הרבה של מי נחל קנה (איור 6) מדגימה את האיכות הירודה של מים אלו. ריכוז כלל המוצקים המרחפים בשלושת היובלים היה גבוה באופן מובהק מריכוזם בקולחים המטופלים בשני אתרי הטיפול. לעומת זאת, תחום הריכוז הכללי והמסיס של החומר האורגני במי היובלים ובקולחים היו דומים. ריכוזי יסודות-המקרו, P, K ו-S היו דומים בשלושת היובלים עם נטייה לריכוז נמוך של K ו-P בנחל שילה ושל S בנחל קנה. ריכוזי יסודות-מקרו אלו במי היובלים דומים לריכוזם במי הקולחים בשני אתרי הטיפול. ריכוז ה-B בשלושת היובלים היה גבוה יחסית, כאשר ריכוזו בנחל קנה היה הגבוה ביותר ובנחל שילה הנמוך ביותר ותחום ריכוזים זה היה דומה לתחום הריכוזים במי הקולחים. תחום ריכוזי יסודות-המיקרו Fe, Al, V, ו-Mn במי היובלים נמצא גבוה יותר מאשר בקולחים בשני מכוני הטיפול. לעומת זאת, תחום הריכוזים של יסודות-המיקרו Cu, Zn, ו-Sr במי היובלים ובקולחים היו דומים. ריכוז הדטרונטים האניונים בנחל קנה היה גבוה בסדר גודל מאשר בנחל הדס ובקולחי

טבלה 3: ממוצעים ומקדמי השונות (המספרים התחתיים) של מדדי איכות שונים של יובלי הירקון והשפכים והקולחים המזורמים לירקון.

Sr	Mn	Fe	Al	Zn	Cu	V	B	S	P	K	טרונטים אנזימים	DOM	TOM	TSS	SAR	EC	pH	מיקום הדגימה
538	39	331	561	335	26	4	611	24	15	30	ND*	104	202	212	3.7	1.6	7.5	חוד-חשרון
0.12	0.46	0.71	0.74	0.37	0.53	0.42	0.3	0.07	0.28	0.24		0.29	0.4	0.69	0.88	0.11	0.04	שפכים
519	32	109	169	137	6	1	911	23	10	23	ND	30	37	17	3.4	1.5	7.6	חוד-חשרון
0.1	0.3	0.33	0.26	0.51	0.16	-	0.27	0.05	0.2	0.04		0.26	0.16	0.37	0.52	0.09	0.02	קולחים
289	36	279	341	226	38	4	441	22	9	16	ND	70	124	255	2.7	1.3	7.5	רמת-חשרון
0.53	0.6	0.89	1	0.57	0.97	0.62	0.24	0.11	0.12	0.13		0.15	0.54	0.99	0.16	0.17	0.05	שפכים
399	40	177	301	160	22	1	607	23	7	17	0.27	19	19	3	2.9	1.2	7.8	רמת-חשרון
0.17	0.87	0.57	0.77	0.61	0.43	0.42	0.18	0.06	0.34	0.05	0.14	0.26	0.23	0.78	0.12	0.08	0.03	קולחים
519	60	1183	1245	154	14	6	784	22	10	22	0.43	29	37	65	3.4	1.4	7.8	נחל חודס
0.18	0.55	1	1.4	1	1	0.99	0.25	0.08	0.15	0.06	0.2	0.55	0.22	1.4	0.4	0.2	0.01	
326	349	1119	1703	130	12	11	1001	13	7	25	3.06	37	49	73	3.1	1.2	8	
0.16	0.26	1	0.91	0.39	0.13	0.45	0.41	0.33	0.32	0.17	1.92	0.35	0.22	0.79	0.54	0.2	0.03	נחל קנה
555	64	623	917	189	11	7	600	37	2	11	ND	14	20	39	4	1.3	8	
0.7	0.62	1.6	1.5	0.95	0.56	0.57	0.49	0.8	1.6	0.79		0.29	0.39	1.4	1.9	0.6	0.05	נחל שילה

*ND- לא נקבע

רמה"ש (טבלה 3). נראה, ששפכי קלקיליה ואלפי מנשה שזורמים לירקון דרך נחל קנה מהווים מקור עיקרי לריכוז הגבוה של הדטרנגנטים בנחל זה.

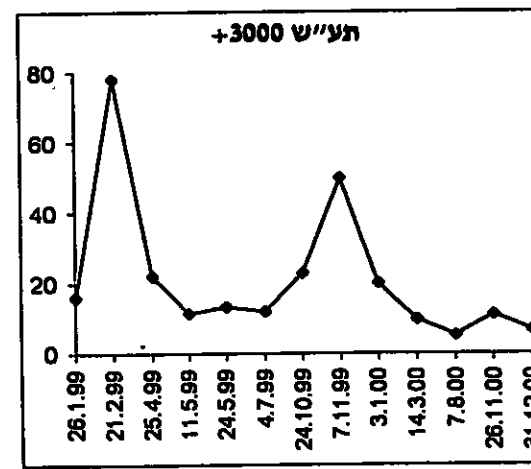
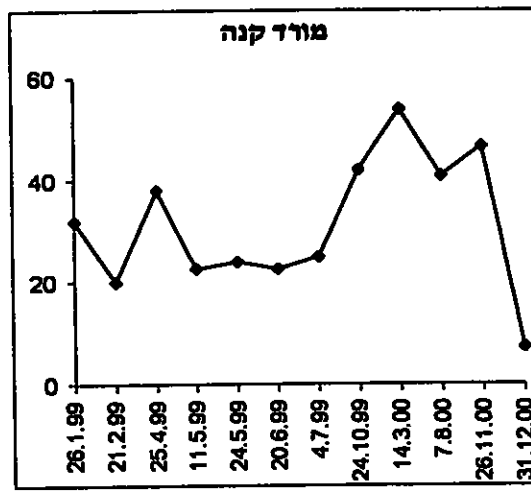
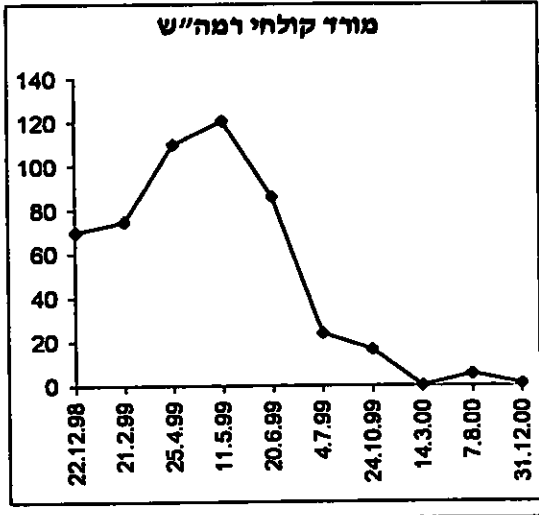
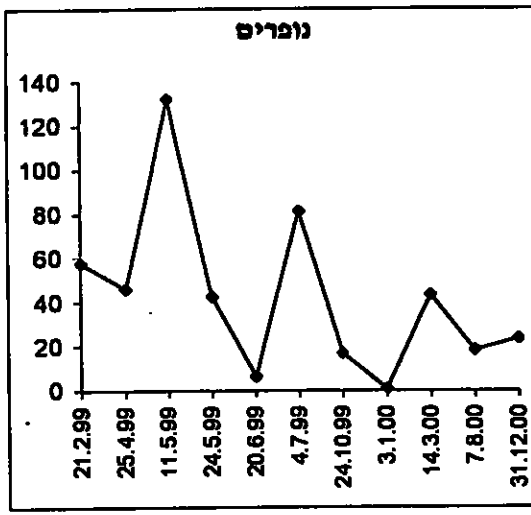
2.1.1 השתנות איכות מי הירקון עם הזמן

איכות המים בירקון יכולה להשתנות עם הזמן כתוצאה משינויים התלויים בעונות השנה, כגון – זרימת נגר עילי לנחל בחורף והתאדות מוגברת בקיץ, וכתוצאה מפעולות האדם, כגון – שינוי באיכות הקולחים המוזרמים לירקון ובהחדרת תמיסות בהרכבים, בריכוזים ובנפחים שונים לנחל.

השתנות ריכוז כלל המוצקים המרחפים, הריכוז הכללי של החומר האורגני וריכוז הדטרנגנטים האניונים בדגימות המים שנלקחו ממקומות שונים לאורך אפיק הנחל כתלות במועד הדגימה מובאים באיורים 10, 11 ו- 12 בהתאמה. בנקודות הדגימה, נופרים ותע"ש +3000 לא נמצאה מגמה מובהקת עם הזמן בריכוז החומר האורגני הכללי, אולם ישנה מגמת ירידה בריכוז כלל המוצקים המרחפים. לעומת זאת, במורד קנה הובחנה עליה בריכוז כלל המוצקים המרחפים והחומר האורגני הכללי לאחר הדגימה של 4.7.99 (איורים 10 ו- 11), שירדה לאחר 26.11.00 לגבי ריכוז כלל המוצקים המרחפים ולאחר 14.3.00 לגבי ריכוז החומר האורגני הכללי. עלייה זו בריכוז כלל המוצקים המרחפים והחומר האורגני הכללי במורד קנה נבעה כנראה מהזרמה של קולחים ברמת טיפול נמוכה מקלקיליה לנחל קנה. במורד קולחי רמה"ש ושבע טחנות חלה ירידה משמעותית בריכוז כלל המוצקים המרחפים והחומר האורגני הכללי לאחר הדגימה של 11.5.99 (איורים 10 ו- 11) ירידה זו נבעה כנראה מהפעלת מתקן הטיפול החדש במכון השפכים ברמת-שרון, שהפחית את ריכוזי המוצקים המרחפים והחומר האורגני בקולחים המוזרמים לירקון. השתנות ריכוז הדטרנגנטים עם הזמן ממקומות הדגימה השונים מראה על מגמה של ריכוזים גבוהים יחסית של דטרנגנטים בתקופות החורף, וריכוזים נמוכים בתקופות הקיץ (איור 12). הפירוק הביולוגי הגבוה שחל בקיץ כתוצאה מטמפרטורות גבוהות גרם כנראה לירידה בריכוז הדטרנגנטים במי הנחל בקיץ. מגמה דומה נמצאה בנהר ה-Mississippi (charles et al. 1996). באופן כללי, לא נמצאה השפעה של שטף הזרימה בנחל וכמויות גשם על ריכוז החומר האורגני וכלל המוצקים המרחפים (איורים 2, 4, 10 ו- 11).

השתנות ריכוז יסודות-המיקרו, בורון, ונדיום, נחושת, אבץ, אלומיניום, ברזל, מנגן וסטרונציום בדגימות המים שנלקחו ממקומות שונים לאורך אפיק הנחל כתלות במועד הדגימה מובאים באיורים 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ו- 20, בהתאמה. במרבית היסודות ונקודות הדגימה לא נמצאה מגמה מובהקת בשינוי הריכוזים במי הירקון עם הזמן פרט למקרים הבאים המפורטים להלן: לאחר תאריך הדגימה 21.2.99 הייתה מגמת ירידה בריכוזי היסודות Fe, Al, V, Mn ו- במורד קולחי רמה"ש וביסודות Al ו- Fe בשבע טחנות. בנקודת הדגימה תע"ש +3000, ריכוז הנחושת ירד באופן חד בין התאריכים 22.12.98 ו- 21.2.99, ולאחר מכן ריכוז זה נשאר נמוך וקבוע יחסית. במורד קולחי רמה"ש, לעומת זאת, חלה עליה הדרגתית בריכוז הנחושת עד לתאריך 3.1.00, ולאחר מכן, ריכוז הנחושת ירד ועלה. בנקודת הדגימה תע"ש +3000 ושבע טחנות ריכוזי ה-Zn היו נמוכים יחסית עד לתאריכים 11.5.99 ו- 24.5.99, בהתאמה, ולאחר תאריכים אלה הייתה מגמת עליה בריכוזי היסודות, תוך תנודות חדות בריכוזים.

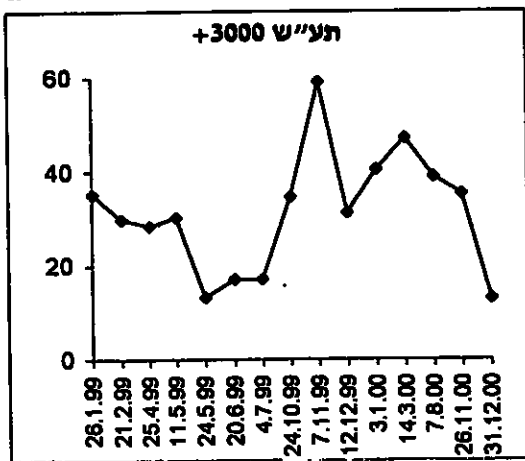
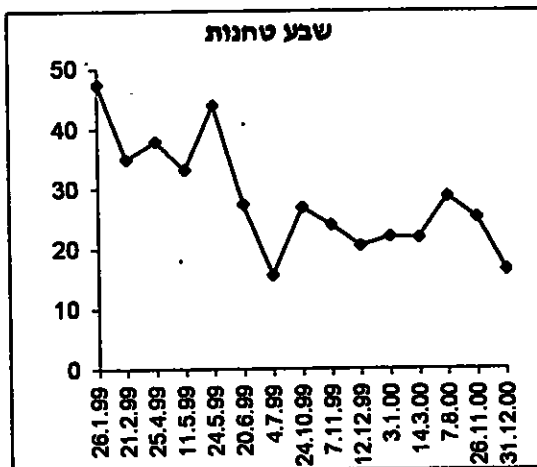
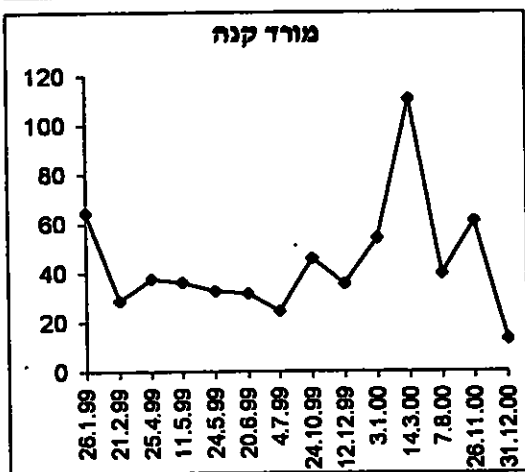
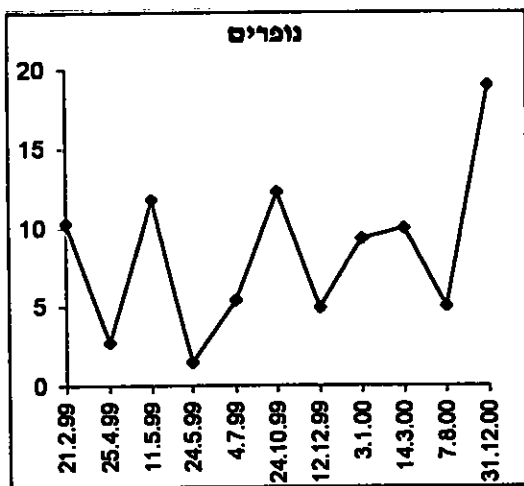
ריכוז כלל המוצקים המרחפים, מ"ג ליטר



תאריך הדגימה

איור 10: ריכוז כלל המוצקים המרחפים בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

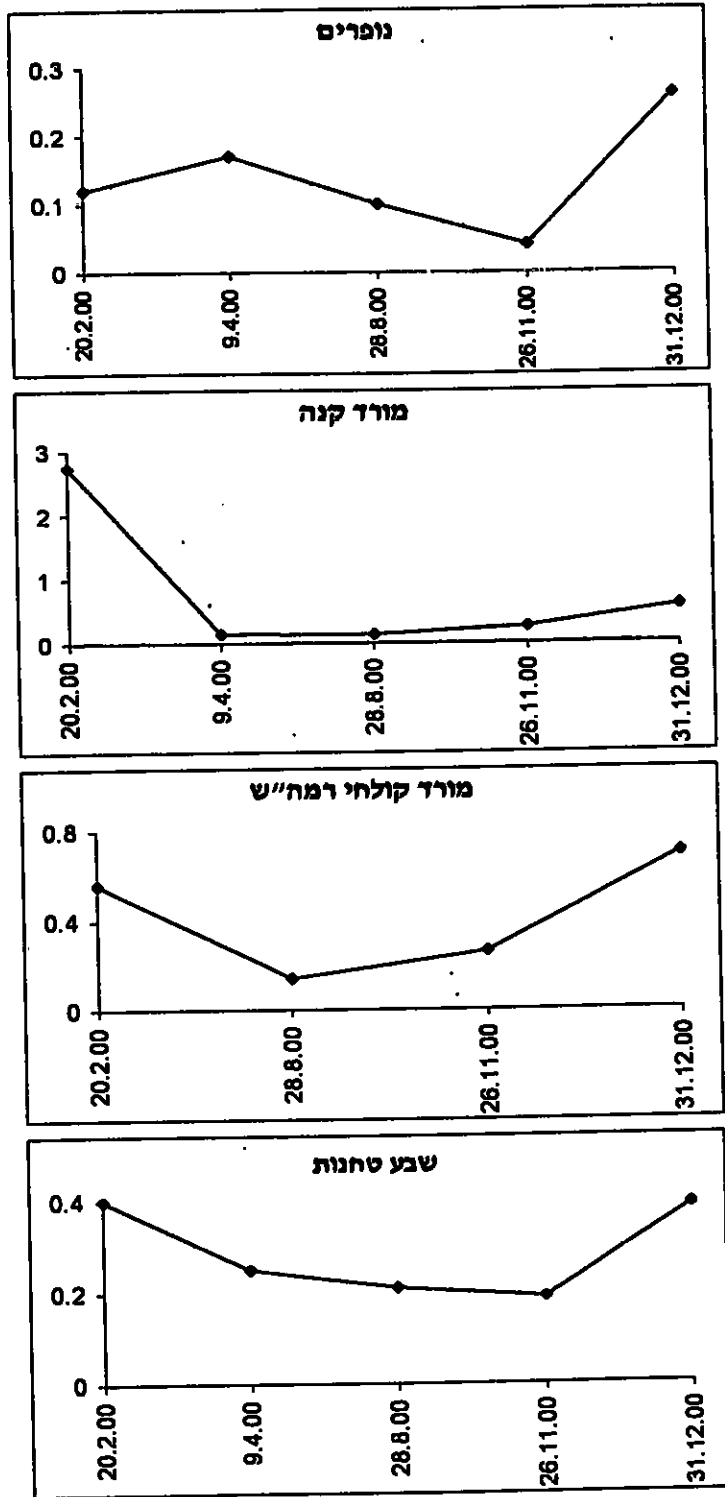
ריכוז חומר אורגני כללי, מ"ג/ליטר



תאריך הדגימה

איור 11: ריכוז חומר אורגני כללי בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

ריכוז הדטרגנטים האניונים במים, מייג'ליטור



תאריך הדגימה

איור 12: ריכוז הדטרגנטים האניונים בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

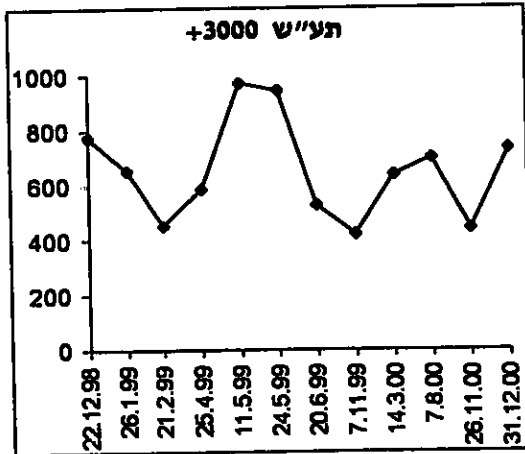
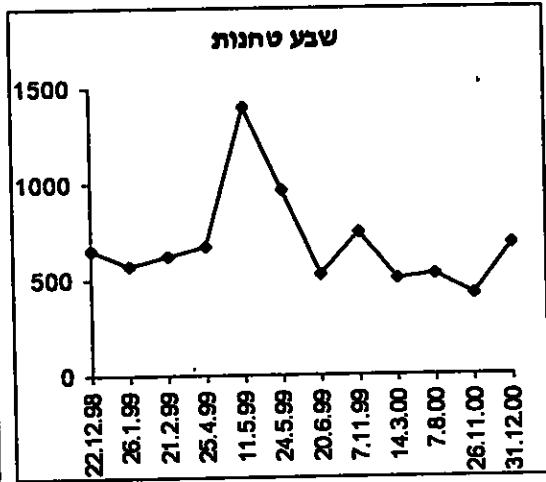
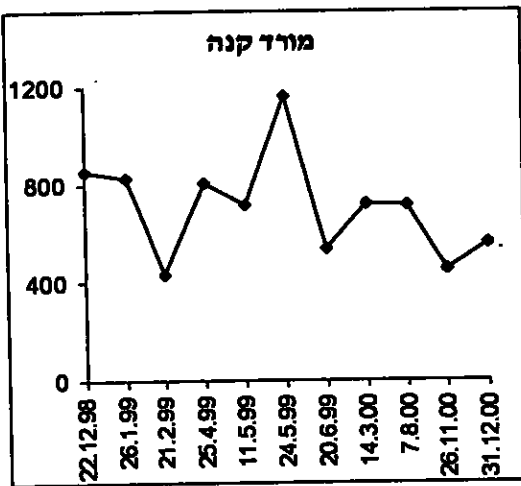
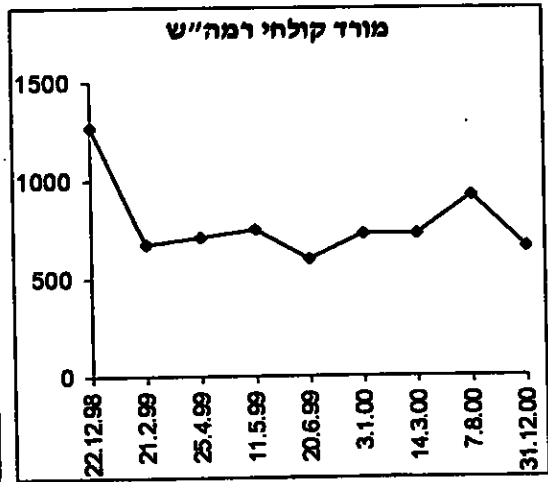
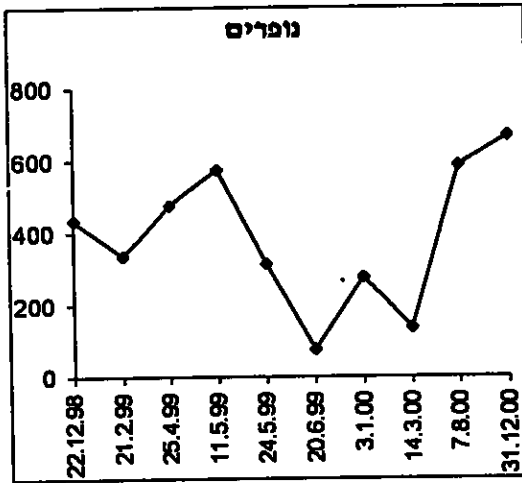
מערכת אקולוגית מימית רגישה במיוחד לתנודות בתנאי הסביבה, גם אם הערכים הקיצוניים של המרכיבים לא מגיעים לערכים המוגדרים כמזיקים. מכאן, שהשונות של מדדי איכות המים עם הזמן היינה חשובה. אחד המדדים לחישוב שונות של משתנה נמדד הוא מקדם השונות (CV), השווה ליחס בין ערך סטיית התקן לבין הממוצע של המשתנה, כאשר ערך CV גבוה מורה על שונות רבה ולהיפך. ערכי מקדמי השונות של מדדי איכות המים שנמדדו במקומות שונים לאורך אפיק הירקון מובאים בטבלה 4. המדד בעל מקדם השונות הנמוך ביותר בכל נקודות הדגימה היה ה-pH. אולם, חשוב עם זאת לציין, שערכי ה-CV של ה-pH חושבו מהערכים הלוגריתמים של ריכוז יוני המימן. ערכי ה-CV של ריכוז כלל המלחים (EC) היו נמוכים יחסית ודומים בנקודות הדגימה השונות, מלבד במורד קנה, שבו ערך ה-CV הוא נמוך יותר (טבלה 4). תוצאות אלו מורות על כך, שלא חל שינוי גדול עם הזמן בריכוז המלחים במי הנחל, למרות השינויים בעונות השנה. ערכי ה-CV של כלל המוצקים המרחפים במקומות הדגימה השונים היו גבוהים יחסית (<0.89), מלבד אזור מורד קנה, שערך ה-CV היה נמוך (0.43). לעומת זאת, ערכי ה-CV של ריכוז הדטרנטים האניונים במורד קנה היו גבוהים באופן משמעותי משאר נקודות הדגימה. כנראה ששונות זו הושפעה מהשונות הגבוהה יחסית ($CV=1.92$) של ריכוז הדטרנט עם הזמן בנחל קנה (טבלה 3). ניתן לראות כי השונות הגבוהה מבין מקומות הדגימה השונים לגבי ריכוז הדטרנטים נמצאה במקומות הקרובים למקומות כניסת שפכים או קולחים לנחל, כמו מורד קנה ומורד קולחי רמהייש (טבלה 4). ערכי ה-CV של יסודות המיקרו בנקודות הדגימה השונים היו גבוהים יחסית, כאשר ל-B ול-Sr היו הערכים הנמוכים ביותר ול-Zn היה, בדרך כלל, את הערכים הגבוהים ביותר (טבלה 4).

מקדמי השונות של מאפייני איכות של גופי מים טבעיים לא מזוהמים שנמצאים במצב תמידי (steady state) הם נמוכים יחסית. מקור המים בבריכת נופרים הם מי מעיינות מראש העין, ומכאן שערכי ה-CV של המשתנים שנמדדו בנקודה זו אמורים היו להיות נמוכים. אולם, ערכי ה-CV של מרבית מאפייני האיכות של המים בנופרים היו גבוהים יחסית (טבלה 4). שונות זו נבעה כנראה מכך, שבריכת נופרים היא קטנה יחסית והושפעה מאוד משינויים חיצוניים, מכמות המים המוזרמים לבריכה ואיכותם (נגר עילי ואו מי מעיינות). לעומת זאת, ערכי ה-CV הגבוהים יחסית בשאר נקודות הדגימה לאורך אפיק הנחל נבעו כנראה משינוי עם הזמן באיכות הקולחים המוזרמים לירקון או מפעילות האדם סביב אפיק הנחל.

3.1.1 השתנות איכות מי הירקון לאורך אפיק הנחל

ערכים ממוצעים של ערכי ה-pH ושל ערכי ה-EC כתלות במיקום הדגימה לאורך אפיק הנחל מאזור מעיינות ראש העין לכיוון השפך לים מובאים באיור 21. ה-pH בנופרים היה 7.7 – 7.7 , ערך זה מייצג את ערך שיווי המשקל של מי המעיינות עם האטמוספירה. לעומת זאת, ערכי ה-pH בשאר נקודות הדגימה לאורך אפיק הנחל היו גבוהים יותר ונעו בסביבות 7.9 , ערך דומה ל-pH של מי היובלים, אולם גבוה יותר מאשר של מי הקולחים (טבלה 3).

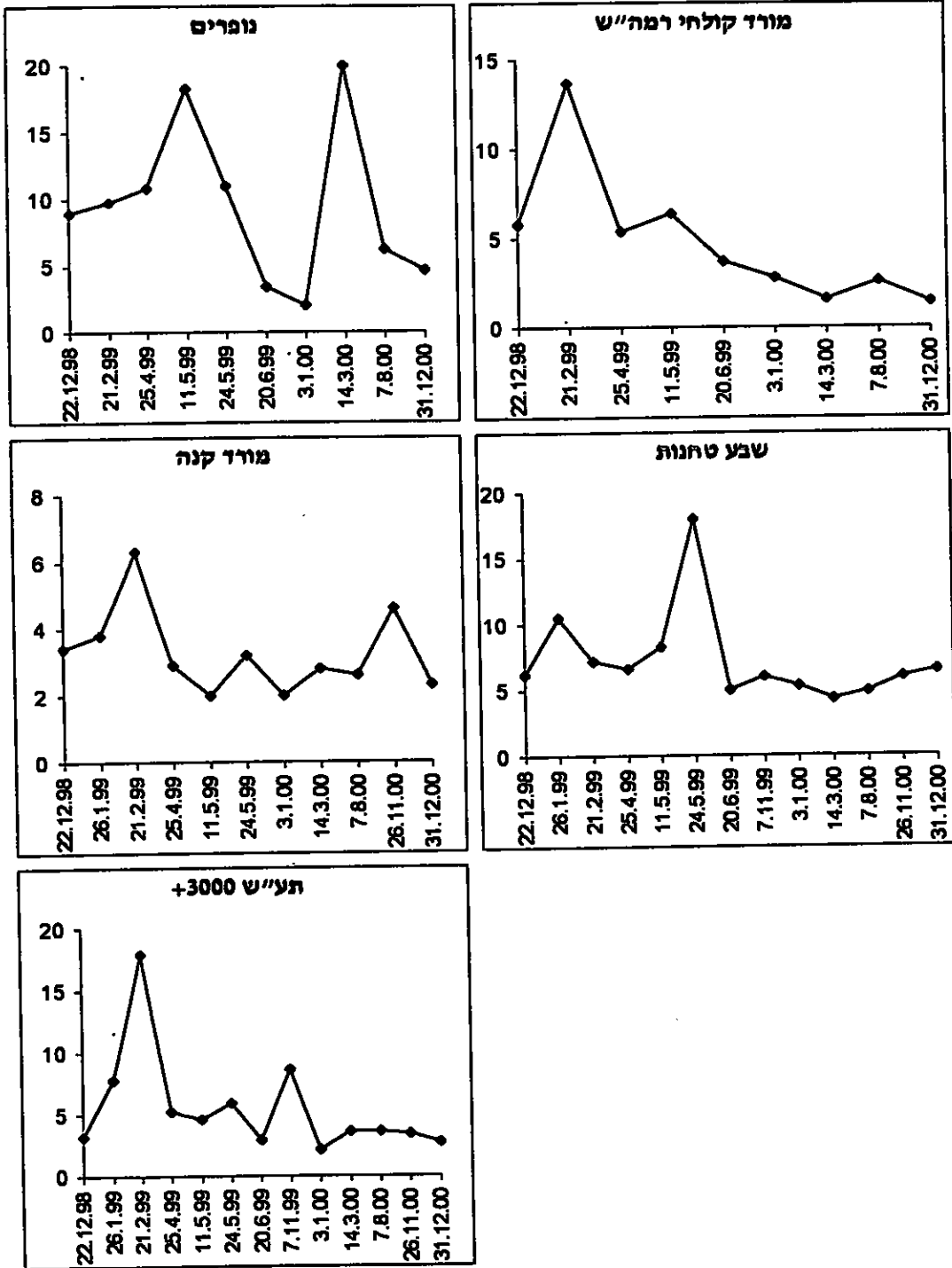
ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 13: ריכוז הבורון בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

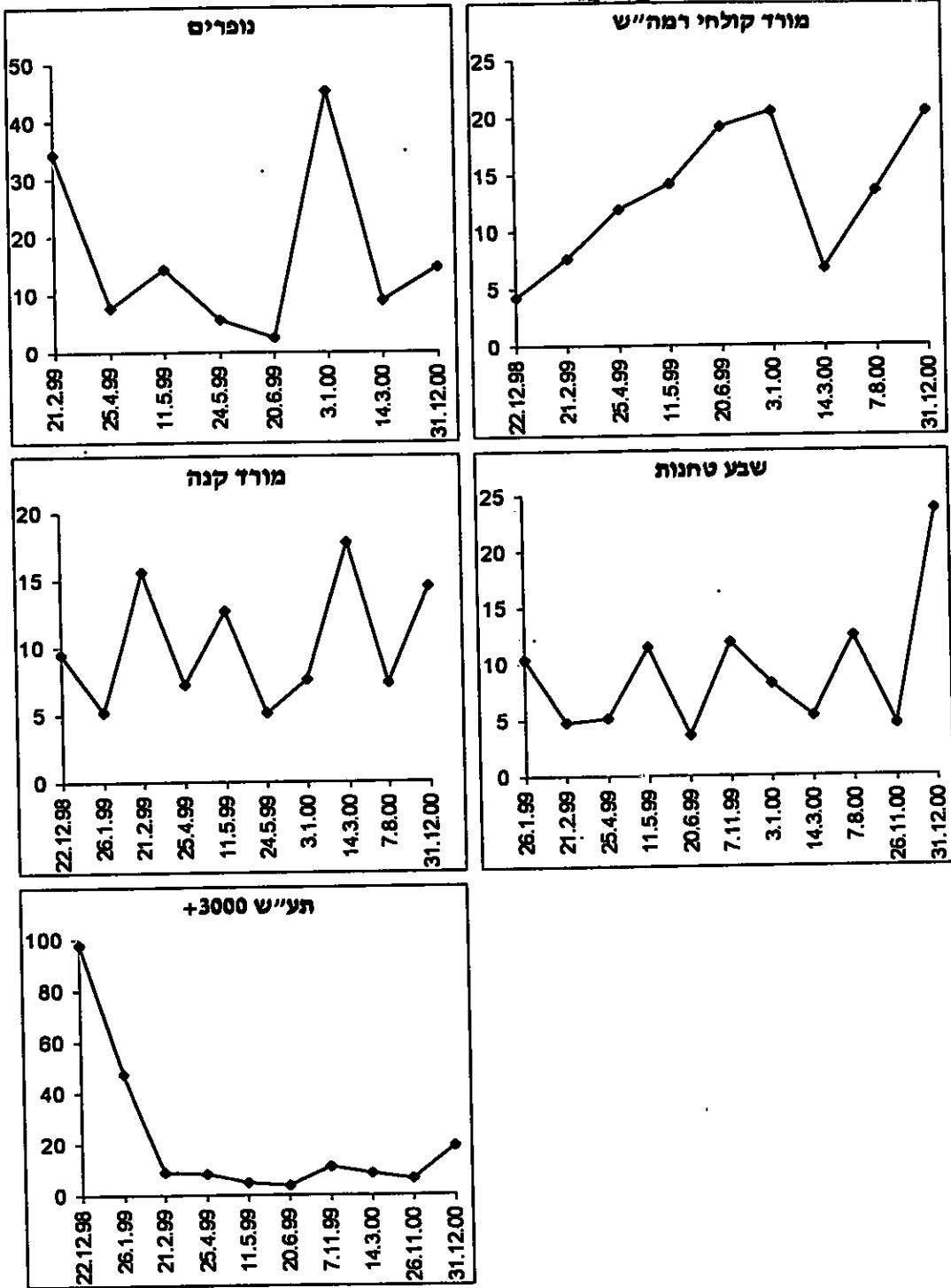
ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 14 : ריכוז האנדיום בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

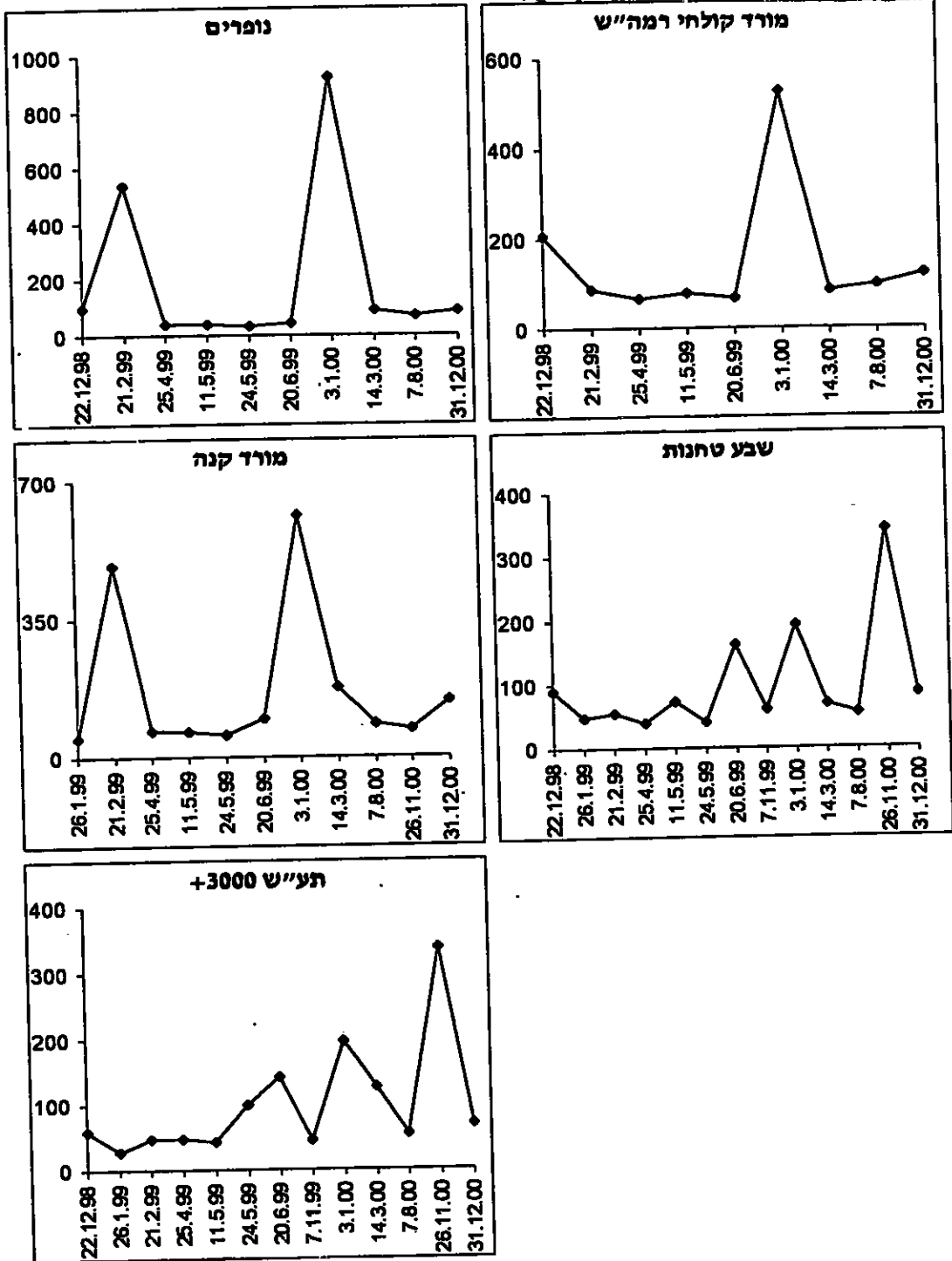
ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 15: ריכוז הנחשת בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

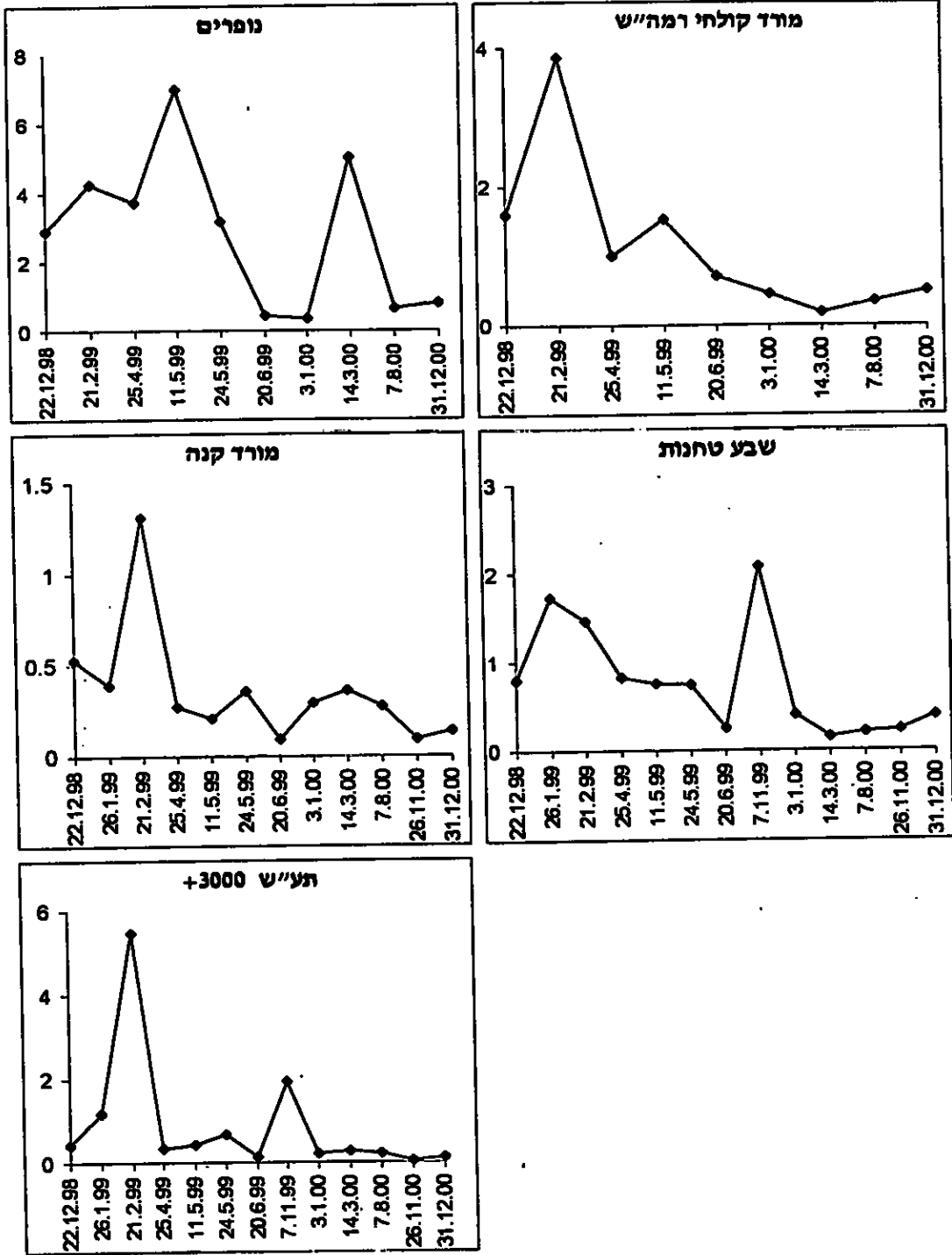
ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 16: ריכוז האבץ בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

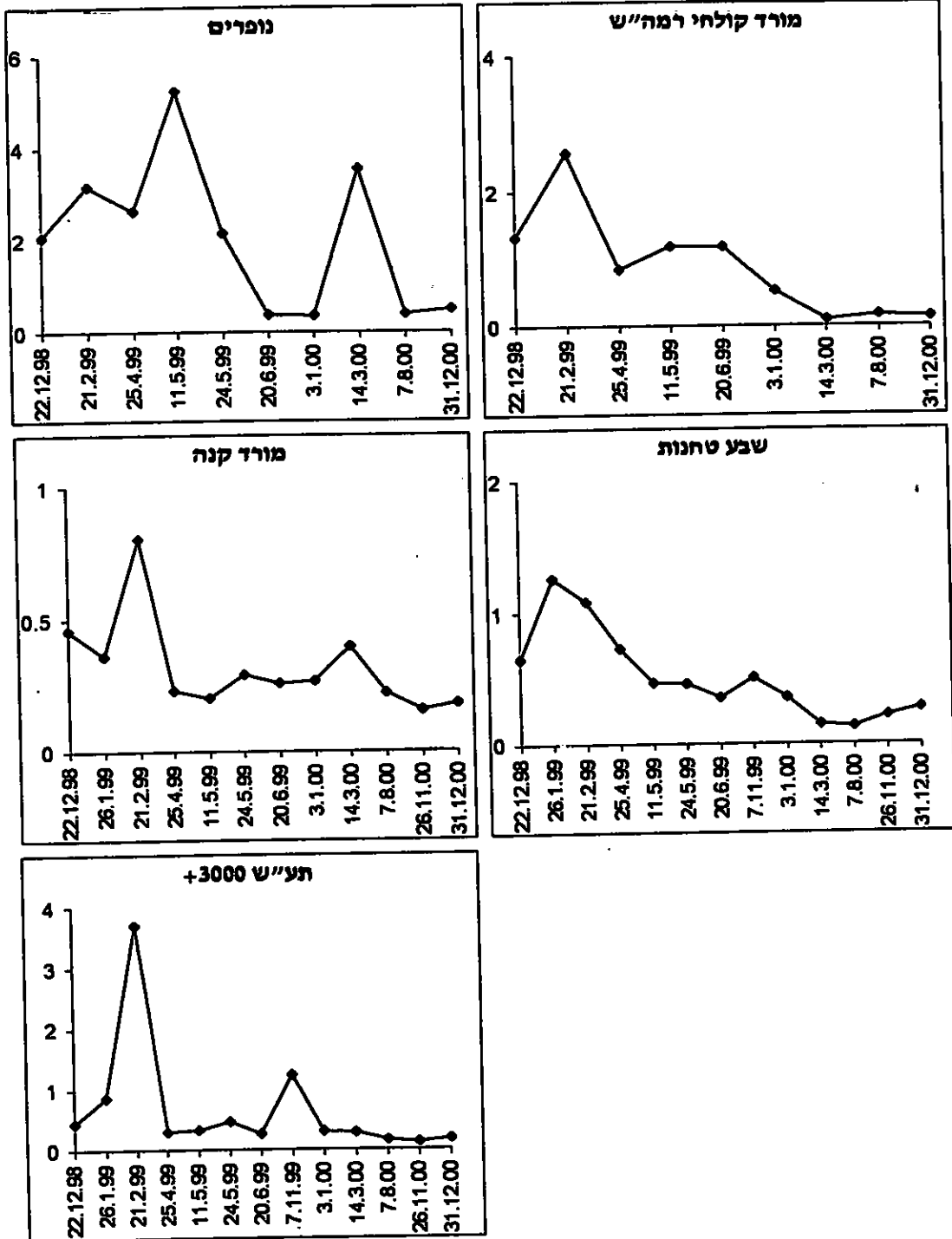
ריכוז כללי של היסוד במים, מ"ג/לי



תאריך הדגימה

איור 17: ריכוז האלומיניום בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

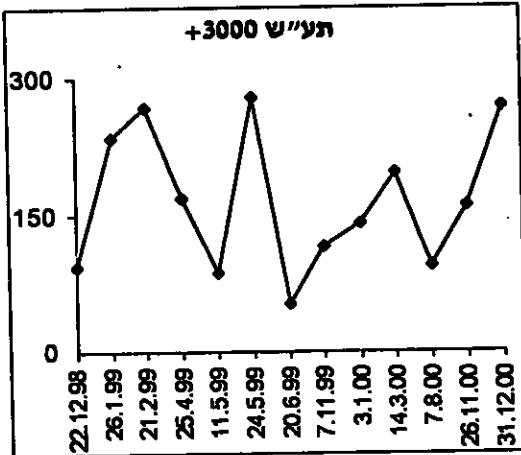
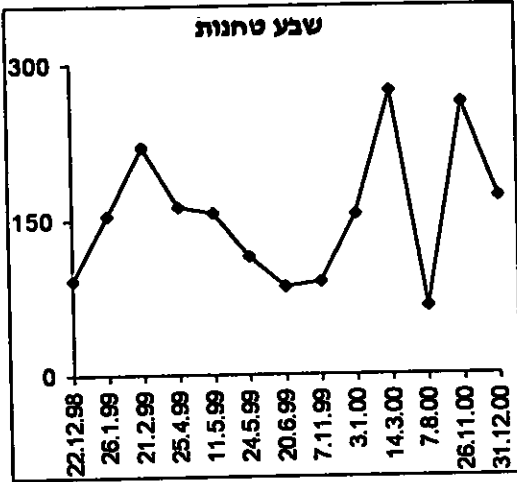
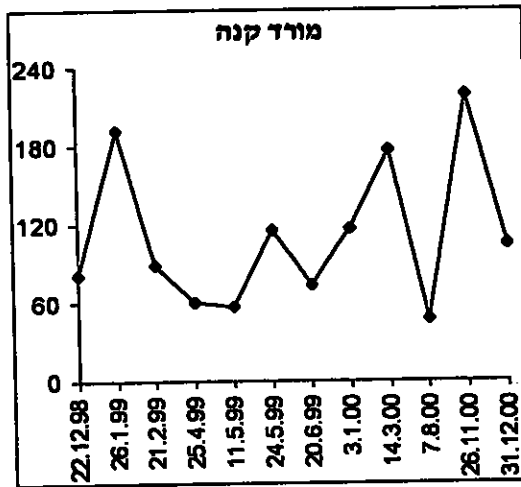
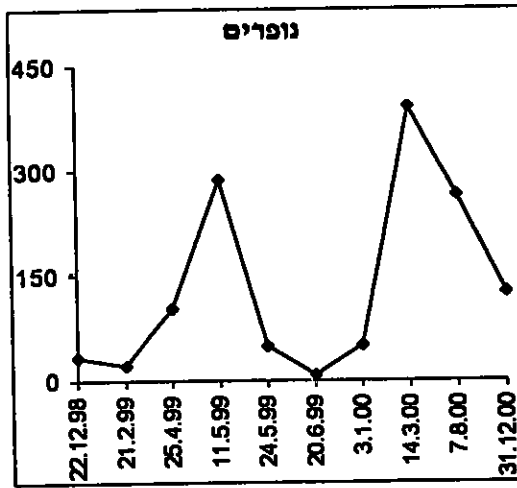
ריכוז כללי של היסוד במים, מ"ג/לי



תאריך הדגימה

איור 18 : ריכוז הברזל בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

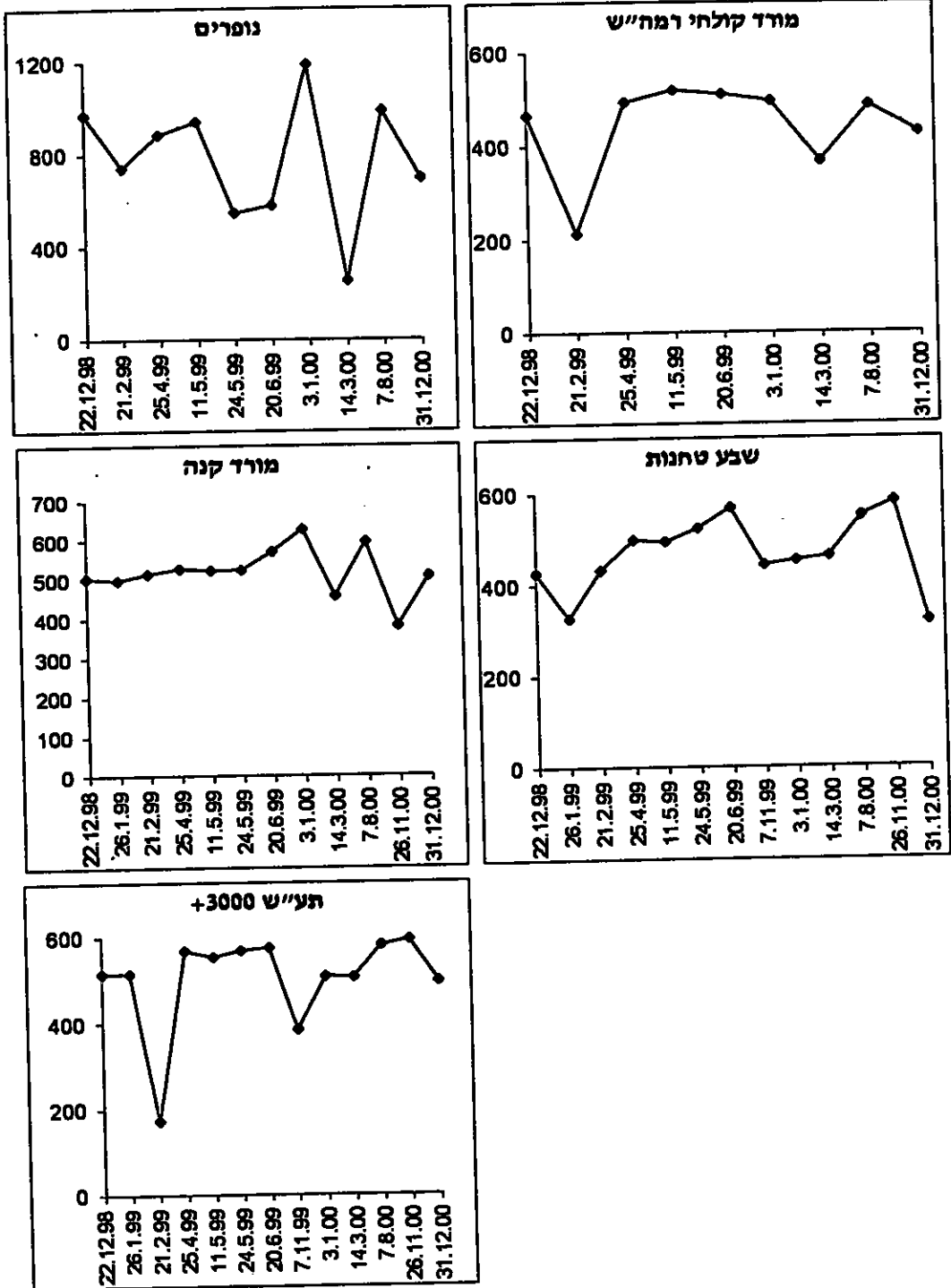
ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 19: ריכוז המגנן בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

ריכוז כללי של היסוד במים, מיקרוגרם/לי



תאריך הדגימה

איור 20 : ריכוז הסטרונציום בדגימות שנדגמו באפיק נחל הירקון כתלות בתאריך הדגימה.

טבלה 4: ערכי מקדמי השונות של מודד איכות מים שונים שנמדדו באפיק התתל.

St	Mn	Fe	Al	Zn	Cu	V	B	S	P	K	דטרונטים		DOM	TOM	TSS	EC	pH	מיקום דגימה
											אניונים	קטיונים						
0.35	√1	0.83	0.8	1.5	0.9	0.62	√0.5	√0.35	√0.4	0.14	0.08	√1.22	0.6	0.89	√0.29	√0.03	נפרים	
0.12	0.51	0.42	0.9	√1.73	0.44	0.39	0.3	0.11	0.38	0.11	√0.73	0.49	0.54	0.43	0.1	0.02	מורד קנה	
0.23	0.47	1.5	√1.67	0.87	√1.37	0.76	0.28	0.21	0.29	√0.19	ND*	0.56	0.4	0.96	0.26	0.02	תעשייתית+3000	
0.22	0.57	√0.92	1	1	0.46	√0.78	0.25	0.16	0.34	0.18	0.26	0.32	√0.61	√0.92	0.28	0.02	מורד קולית-	
0.34	0.43	0.64	0.8	0.85	0.63	0.49	0.39	0.18	0.33	0.23	0.1	0.33	0.33	0.91	0.21	0.03	רמהייט	
																		שבע טחנות

ND* - לא נקבע

ריכוז המלחים בנופרים היה נמוך יחסית, $0.9 \text{ EC } \text{dS m}^{-1}$, כאשר ערכי ה-EC של שאר מקומות הדגימה באפיק הנחל היו $\sim 1.3 \text{ dS m}^{-1}$. מקור המים בנופרים הוא מעיינות ראש העין, שאיכותם גבוהה יחסית, ומכאן ערך ה-EC הנמוך שלהם. לעומת זאת, הזרמת הקולחים וריכוז המלחים הגבוה יחסית ביובלי הירקון (טבלה 3) העלו את ערכי ה-EC במי הירקון ל- $\sim 1.3 \text{ dS m}^{-1}$. חשוב לציין, שקולחי הוד-השרון זורמים בנחל הדס, ושפכי קלקיליה בנחל קנה ומי שטפונות בנחל שילה.

ריכוזי כלל המוצקים המרחפים, החומר האורגני הכללי והמסיס והדטרגנטים האניונים כתלות במיקום הדגימה לאורך אפיק הנחל מובאים באיור 22. ריכוז כלל המוצקים המרחפים היה גבוה יחסית בנופרים $\sim 40 \text{ מ"ג/לי}$, כאשר נמצאה מגמת ירידה בריכוז זה לאורך האפיק עד למורד קולחי רמה"ש, ולאחר מכן חלה עליה מסוימת בשבע טחנות. הריכוז הגבוה יחסית של מוצקים מרחפים בנופרים נבע כנראה מריחוף של מקטע מינרלי חרסית בבריכת המים בנקודת דגימה זו. הירידה בריכוז המוצקים המרחפים לאורך אפיק הנחל עד מורד קולחי רמה"ש יכלה לנבוע משקיעה של המקטע המינרלי החרסיתי המרחף, המואצת בטכחות חומר אורגני, לאורך אפיק הנחל. קולחי הוד-השרון זורמים לנחל הדס הזורם לנחל קנה המשמש כיובל לירקון. מכאן, שעד לנקודת הדגימה במורד קולחי רמה"ש, איכות מי הירקון מושפעת בעיקר מאיכות מי היובלים, נחל הדס, נחל קנה ונחל שילה. ריכוז המוצקים המרחפים ביובלים אלה של הירקון היו $< 39 \text{ מ"ג/לי}$ (טבלה 3), ריכוז זה גבוה מאשר ריכוז המוצקים המרחפים במי נחל הירקון. מכאן ניתן להסיק, שהירידה בריכוז המוצקים המרחפים לאורך אפיק הנחל עד למורד קולחי רמה"ש נבעה משקיעה של המוצקים תוך זרימת המים באפיק. הריכוז הנמוך במיוחד של המוצקים המרחפים במורד קולחי רמה"ש (איור 22) נבע כנראה מחזירת קולחי רמה"ש, בעלי ריכוז נמוך במיוחד של מוצקים מרחפים, 3 מ"ג/לי (טבלה 3), לירקון.

ריכוזי החומר האורגני הכללי והמסיס נמצאו נמוכים יחסית בנופרים (איור 22). לעומת זאת, חלה עליה חדה בריכוזים אלו במורד קנה. עליה זו נבעה מזרימת קולחי קלקיליה לנחל קנה שזורם לירקון, כאשר ריכוזי החומר האורגני הכללי והמסיס בנחל קנה היו 49 ו-37 מ"ג/לי , בהתאמה (טבלה 3). לאחר מורד קנה נמצאה מגמת ירידה בריכוזי החומר האורגני הכללי והמסיס. ירידה זו נבעה כנראה מחזירת מים של נחל שילה וקולחי רמה"ש בעלי ריכוזים נמוכים יחסית של חומר אורגני כללי ומסיס, (טבלה 3), ו/או משקיעה של חומר אורגני מרחף ו/או מפירוק חומר אורגני עם זרימת מי הירקון באפיק.

בכל נקודות הדגימה, החומר האורגני המסיס היווה את עיקר החומר האורגני במים (איור 22), כאשר אחוזי החומר האורגני המסיס מהחומר האורגני הכללי נעו בין 56% בנופרים ומורד קנה ל-77% בתע"ש 3000+. לגורם זה עשויה להיות השלכה על תנועתם במים של מתכות במצבם המסיס ע"י כך שהחומר האורגני המסיס יכול ליצור קומפלקסים מסיסים עם המתכות כפי שמצאו Shafer et al. (1997) ו-Linnik (1996). לעומת זאת, אחוז החומר האורגני המרחף מכלל המוצקים המרחפים היה

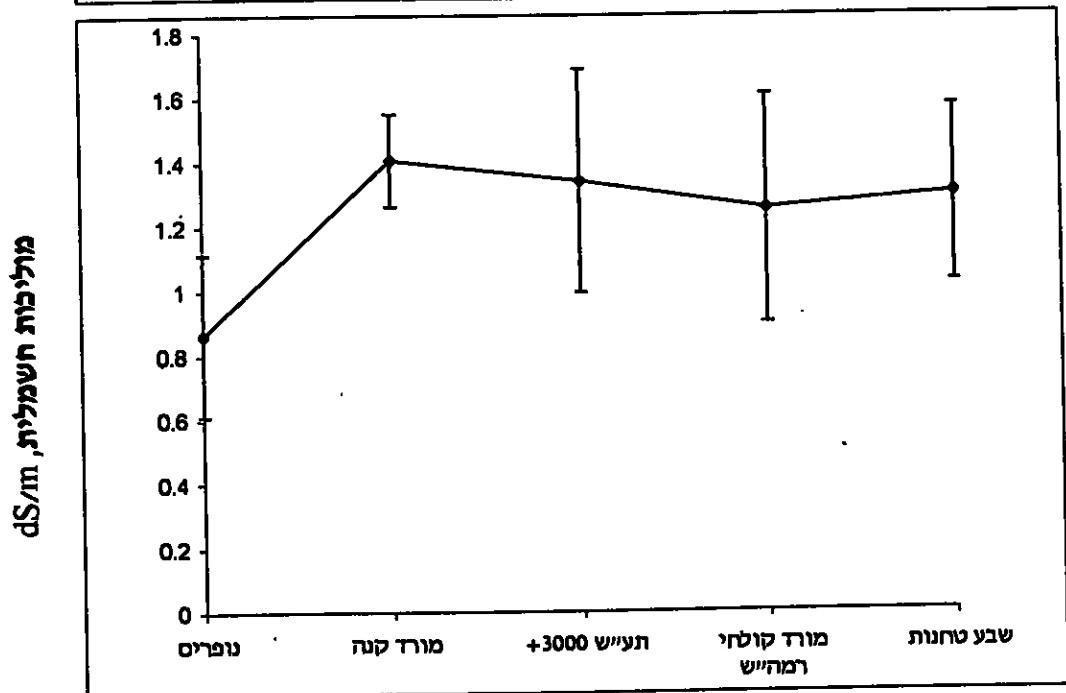
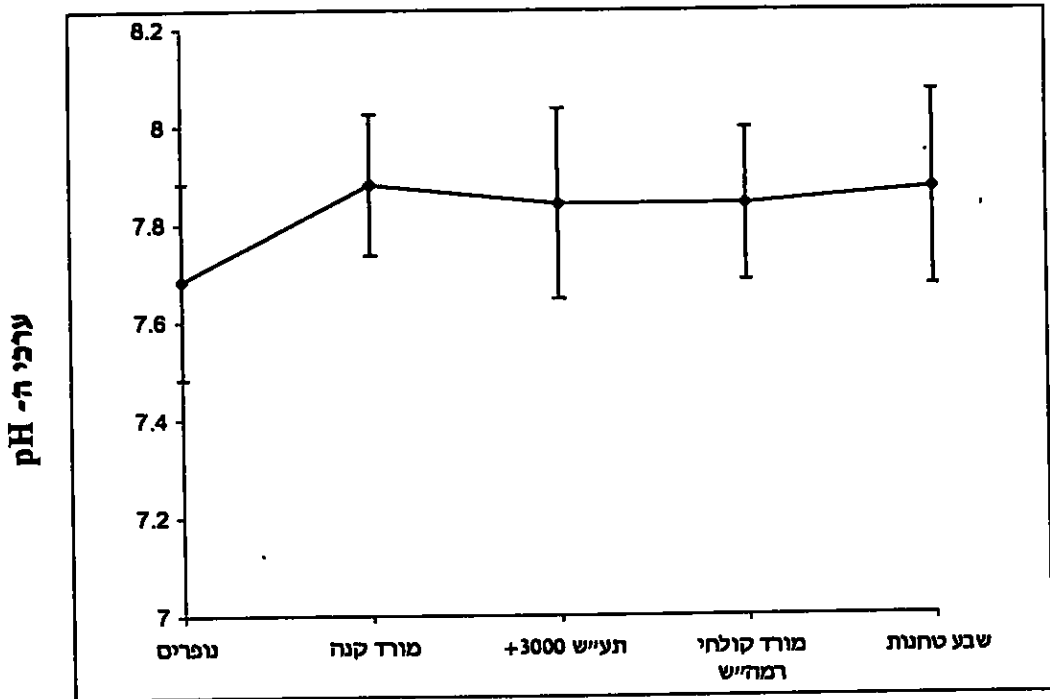
הגבוה ביותר במורד קנה כ- 61% ובמורד קולחי רמהייש כ- 77%, והערכים הנמוכים ביותר היו בנופרים כ- 9% ובתעייש 3000+ כ- 33%. בשבע טחנות, אחוז החומר האורגני מכלל החומר המרחף היה שווה לאחוז החומר המינרלי (איור 22).

ריכוז הדטרנטט בבריכת נופרים שמכילים מי מעיינות היה נמוך כ- 0.14 מ"ג/לי (איור 22). לעומת זאת, חלה עליה חדה בריכוז הדטרנטט במורד קנה שהגיע ל- 0.77 מ"ג/לי. הריכוז הגבוה של הדטרנטטים במורד קנה נבע מהריכוז הגבוה יחסית של הדטרנטטים במי נחל קנה (טבלה 3). לאחר מורד קנה ישנה מגמת ירידה בריכוז הדטרנטטים עם מורד הנחל. מגמת ירידה זו בריכוז הדטרנטטים נבעה כנראה מטיהור עצמי של הנחל כתוצאה מהתפרקות הדטרנטטים עם זרימת המים (Fox et al., 2000). הריכוז המרבי המותר של הדטרנטטים במי נחלים הוא 0.5 מ"ג/לי (המשרד לאיכות הסביבה, 2001). רק במורד קנה ריכוז הדטרנטטים היה גבוה מערך זה. אולם, חשוב לציין שגם ריכוזים נמוכים יותר של דטרנטטים במים יכולים לגרום לפגיעה אקולוגית. לדוגמא, ריכוז של 0.2 מ"ג/לי גרם להפחתה ביכולת השחייה של דגים (Hofer et al. 1995).

ערכים ממוצעים של ריכוזי האשלגן, הגופרית, הזרחן וערכי מנת ספיחת הנתרן (SAR) כתלות במיקום הדגימה מובאים באיור 23. ערך ה-SAR בנופרים היה נמוך יחסית (2~), לעומת ערכים של 3 ~ 3 בנחל הדס, שמזרים את קולחי הוד השחן, ובנחל קנה, שמזרים את קולחי קלקיליה (טבלה 3). זרימת נחלים אלה לירקון העלו את ערכי ה-SAR במי הירקון ל- 3 ~ 3 במורד קנה, וערך זה, נשאר, באופן כללי, קבוע עד לשבע טחנות. זאת למרות הזרמת נחל שילה עם SAR 4 לירקון (טבלה 3) לפני נקודת הדגימה תעייש 3000+.

ריכוזי האשלגן, הזרחן והגופרית בנופרים היו נמוכים יחסית 5, 0.5, ו-13 מ"ג/לי, בהתאמה (איור 23). זרימת נחל קנה לירקון העלתה באופן משמעותי את ריכוזי יסודות אלו בנחל, כאשר ריכוזים אלו נשארו, באופן כללי, קבועים לאורכו (איור 23). תחום ריכוזי האשלגן, הזרחן והגופרית במי הקולחים הזורמים לנחל הירקון וליובליו היו 11-25, 2-10, ו-13-37 מ"ג/לי, בהתאמה (טבלה 3). תחום ריכוזים אלו תואם את תחום הריכוזים של יסודות אלה במי הירקון לאורך אפיק הנחל (איור 23). מכאן ניתן להסיק, שמקור יסודות אלו בנחל הירקון הוא בעיקרו מזרימת קולחים ישירות לנחל או ליובליו.

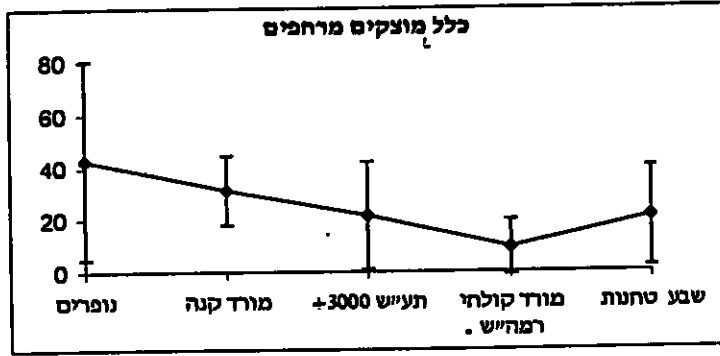
השתנות הריכוז הכללי הממוצע של הבורון, הונאדיום, הנחושת, האבץ, האלומיניום הברזל, המנגן והסטרונציום במים כתלות במיקום הדגימה לאורך אפיק הנחל מובאים באיורים 24 ו-25. ריכוזי יסודות-המיקרו במי הנחל נמצאו בטווח הריכוזים המותרים במי שתייה, ולכן אינם מהווים סכנה לאדם, אולם הם בתחום העלול לגרום לפגיעה אקולוגית. לדוגמא, תחום הריכוזים של הנחושת שנמצא במי הירקון היה בין 9 ל-22 מיקרוגרם/לי, תחום ריכוזים שבו יכולים להיגרם פגיעה באוכלוסיית הדפניות (Vardia et al. 1998) או דיכוי ברמת ההמוגלובין בדגים (Shah et al. 1995).



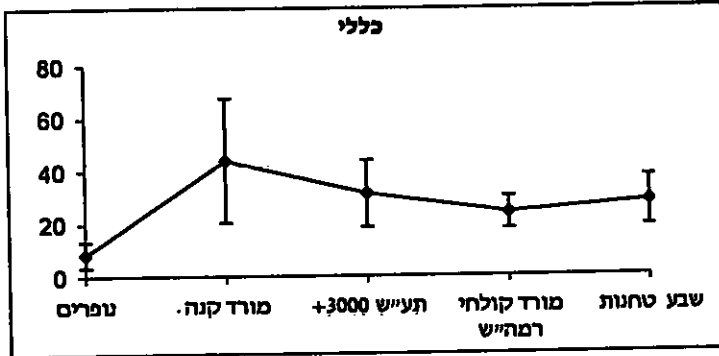
מיקום הדגימה

איור 21 : ממוצעי ערכי ה-pH והמוליכות החשמלית כתלות במיקום הדגימה (הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהממוצע).

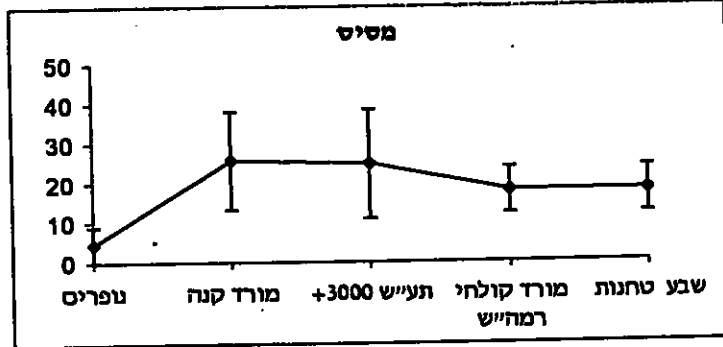
ריכוז כלל המוצקים המרחפים, מיג/ל



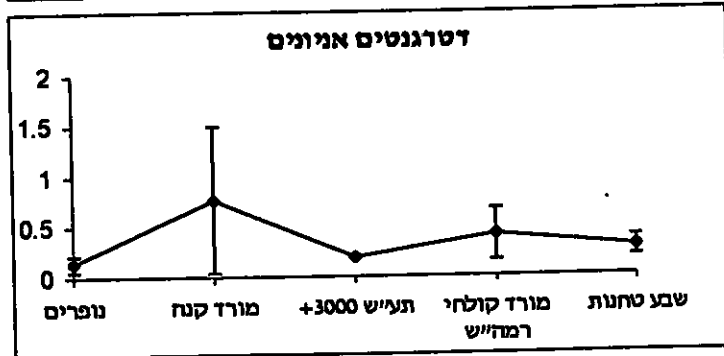
ריכוז חומר אורגני, מיג/ל



מסיס

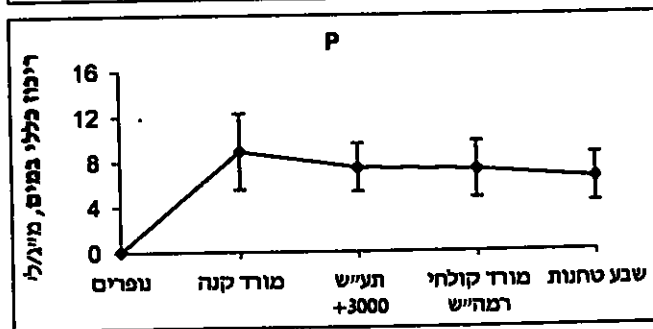
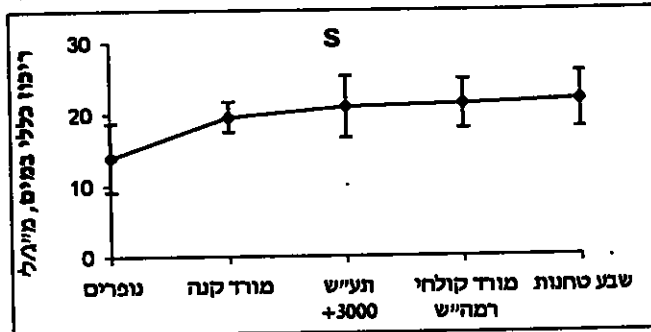
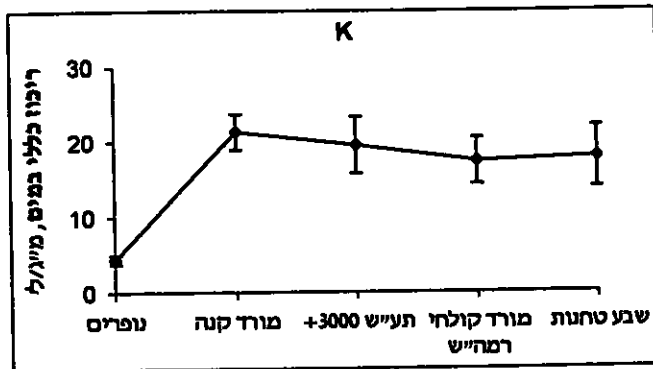
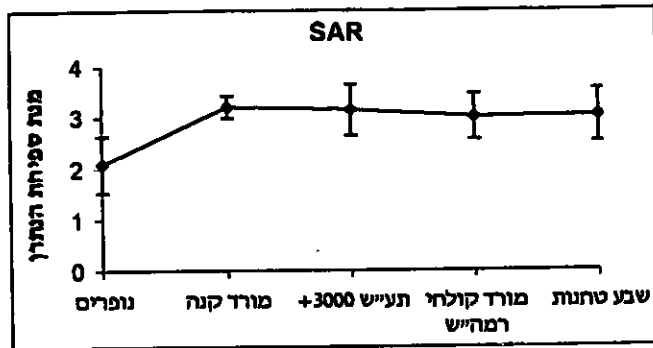


ריכוז הדטרגנטים האניונים, מיג/ל



מיקום הדגימה

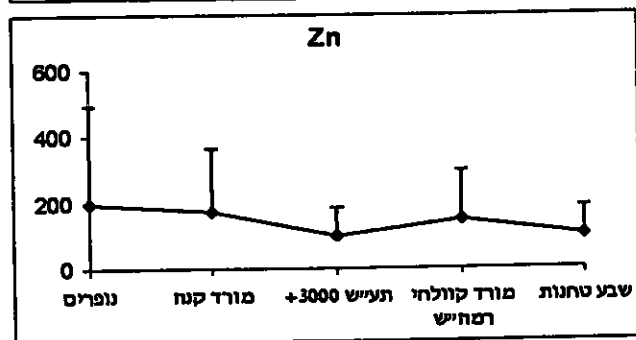
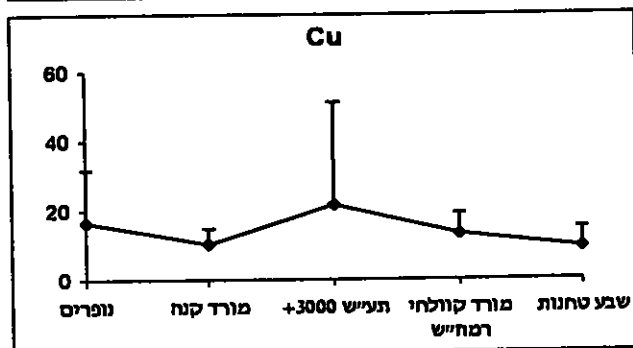
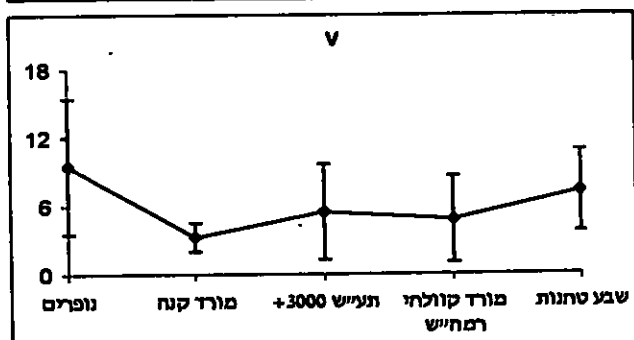
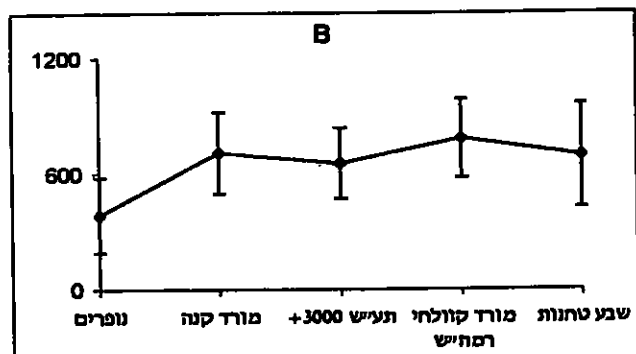
איור 22: מאפיינים כלליים של מי הירקון במקומות דגימה שונים (הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהממוצע).



מיקוס הדגימה

איור 23: מאפיינים כימיים כלליים במקומות דגימה שונים במי הירקון (הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהמוצע).

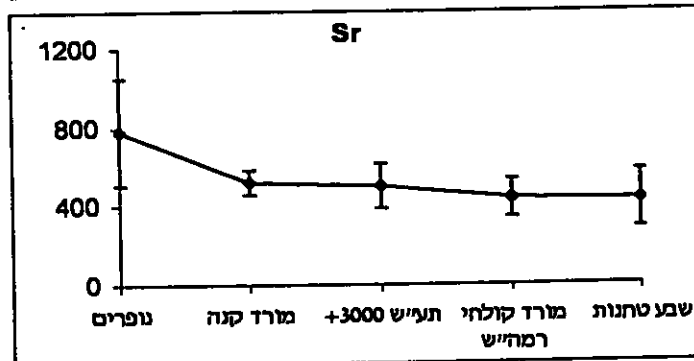
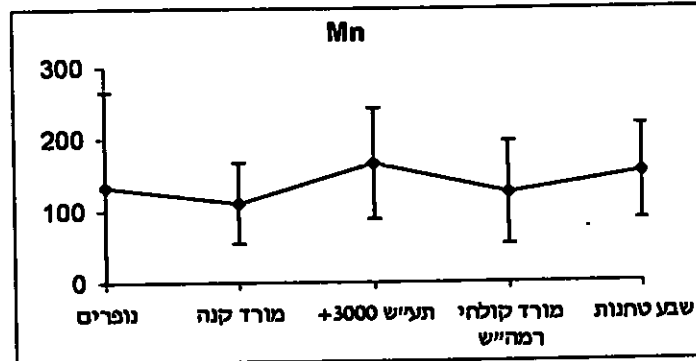
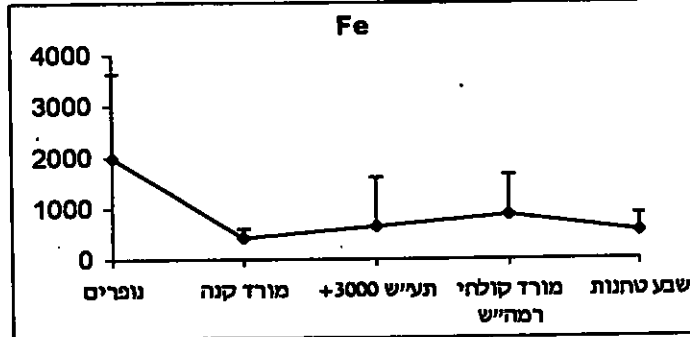
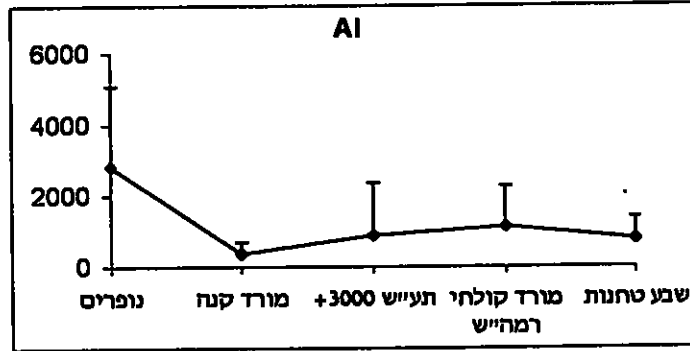
ריכוז כללי של היסודות במים, מיקרוגרם/לי



מיקום הדגימה

איור 24: ממוצעי ריכוז כללי של יסודות-המיקרו במקומות דגימה שונים במי הירקון (הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהממוצע).

ריכוז כללי של היסודות במים, מיקרוגרם/לי



מיקום הדגימה

איור 25: ממוצעי ריכוז כללי של יסודות-המיקרו במקומות דגימה שונים במי הירקון (הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהממוצע).

את יסודות-המיקרו במי הנחל ניתן לחלק לשלוש קבוצות עיקריות על פי שינוי ריכוזם עם מקום הדגימה לאורך אפיק הנחל:

1. יסודות שריכוזם בנופרים היה נמוך והוא גבוה במי הנחל. לקבוצה זו שייך ה- B. ריכוזו בנופרים היה 387 מיקרוגרם/לי, וריכוזו עלה לריכוזים שנעו בין 653 ל- 781 מיקרוגרם/לי במי הנחל. ערך הממוצע של ריכוזי ה- B לאורך האפיק היה 708 מיקרוגרם/לי, כאשר הערך הממוצע של ריכוזי ה- B בקולחי הוד-השרון, רמה"ש ויובלי נחל הירקון היה 780 מיקרוגרם/לי. מכאן, ניתן להסיק שריכוז ה- B בנחל הירקון מקורו בעיקר מהקולחים המוזרמים ליובלי הנחל או ישירות לירקון.
2. יסודות שריכוזם בנופרים ובמי נחל הירקון לאורך האפיק היו דומים. לקבוצה זו שייכים היסודות Cu ו- Mn. ריכוזי הנחושת במי הירקון לאורך האפיק (ללא נופרים) נעו בין 9.2 ל- 21.6 מיקרוגרם/לי עם ערך ממוצע של 13.6 מיקרוגרם/לי. ערך הממוצע של הנחושת בקולחי הוד-השרון ורמה"ש ויובלי נחל הירקון היה 13 מיקרוגרם/לי, ערך הדומה לערך הממוצע במי הנחל. ריכוזי ה- Mn במי הירקון (ללא נופרים) נעו בין 110 ל- 165 מיקרוגרם/לי עם ערך ממוצע של 138 מיקרוגרם/לי. ריכוזי ה- Mn בקולחי הוד-השרון, רמה"ש ויובלי נחל הירקון ללא נחל קנה נעו בין 32 ל- 64 מיקרוגרם/לי. ריכוזים אלה נמוכים באופן משמעותי מריכוזי ה- Mn במי נחל הירקון. לעומת זאת, ריכוזי ה- Mn בנחל קנה היה גבוה במיוחד, 349 מיקרוגרם/לי. ריכוז גבוה זה של ה- Mn בנחל קנה גרם כנראה לריכוז הגבוה יחסית של יסוד זה במי הנחל. לעומת זאת, ריכוזי הנחושת והמגנז בנופרים היו 16.6 ו- 133 מיקרוגרם/לי, בהתאמה. ריכוזים אלה גבוהים למי מעיינות. לא נמצא הסבר לריכוזים הגבוהים האלה במי נופרים.
3. יסודות שריכוזם בנופרים גבוה מריכוזם בנחל הירקון. לקבוצה זו שייכים היסודות V, Zn, Al, Fe ו- Sr. מלבד היסוד Sr, שבו נמצאה מגמת ירידה בריכוזו במי הנחל לאורך האפיק, בשאר היסודות, לא הובחנה מגמה זו. הריכוזים הממוצעים של יסודות אלה במי הנחל (ללא נופרים) היו, 5, 127, 786, 616, ו- 474 מיקרוגרם/לי, בהתאמה. ממוצע ריכוזם של יסודות אלה בקולחי הוד-השרון, רמה"ש ויובלי נחל הירקון, היו, 5, 154, 867, 642, ו- 464 מיקרוגרם/לי, בהתאמה. מכאן, שריכוזי יסודות אלה במי הירקון ובמים המוזרמים לירקון ללא נופרים היו דומים וריכוזם של יסודות אלה בנופרים הנם גבוהים. לגבי היסודות אלומיניום וברזל מקורם במקטע החרסיתי, ממקור טבעי שהורחף בנופרים. לגבי שאר היסודות לא נמצא הסבר לריכוזים הגבוהים הללו במי נופרים, ואיכות המים מושפעת כנראה בעיקר מזיהומים חיצוניים או מפעילות החי והצומח שגרמו לעליה גבוהה יחסית בריכוזי יסודות המיקרו במי הבריכה. בריכת נופרים היא בריכה קטנה יחסית המלאה בצמחי נופרים הגדלים בה (איור 26). הזרמת מי המעיינות לבריכה היא מעטה, ולכן המים בה אינם מיצגים את מי המעיינות.

4.1.1 מצב הכימי של יסודות-המיקרו במי הירקון

יסודות-המיקרו במי הירקון יכולים להימצא בצורה מסיסה ו/או קשורים/ספוחים לחלקיקים מרחפים במים. בטבלה 5 מוצגים התפלגות גודל החלקיקים המרחפים במקומות הדגימה השונים לאורך אפיק נחל הירקון. בכל מקומות הדגימה, הפרקציה הגסה היוותה את רוב (<78%) החלקיקים המרחפים במים. פרקציה גסה זו הייתה הגבוהה ביותר בנופרים (92%) והנמוכה ביותר במורד קולחי רמה"ש (78%).

ממוצע התפלגות יסודות-המיקרו השונים בפרקציה המרחפת הגסה, המרחפת הדקה והמסיסה במי הירקון בדגימות השונות לאורך אפיק הנחל מובאים בטבלה 6. את יסודות-המיקרו בטבלה זו ניתן לחלק לשתי קבוצות עיקריות על פי התפלגותה בין הפרקציה המסיסה לבין הפרקציה הקשורה/הספוחה לחומר המרחף;

1. היסודות שנמצאים בעיקר כמסיסים במים; ה- B נמצא בעיקר במצב מסיס בכל מקומות הדגימה, כאשר פרקציה זו מריכוזו הכללי הייתה הגבוהה ביותר, 81%, במורד קולחי רמה"ש והנמוכה ביותר 56% בנופרים (טבלה 6). היסודות V, Mn ו- Cu נמצאו בעיקר כמסיסים, מלבד בנופרים לגבי V ו- Mn, ובמורד קולחי רמה"ש לגבי נחושת. היסוד Sr נמצא כולו בפרקציה המסיסה בכל מקומות ותאריכי הדגימה השונים, ולכן אינו מופיע בטבלה.

2. היסודות שנמצאים בעיקר כקשורים/ספוחים לפרקציה המרחפת במים; ה- Zn, בכל נקודות הדגימה מלבד בתע"ש +3000, נמצא ברובו קשור/ספוח לחומר המרחף. אחוז היסוד הקשור/הספוח לפרקציה המרחפת מריכוזו הכללי במים נע בין 56% בשבע טחנות ל- 88% בנופרים. לעומת זאת, ה- Al, מלבד שבע טחנות, נמצא קשור/ספוח לחומר המרחף בערכים הנעים בין 55% בתע"ש +3000 ל- 85% במורד קנה. ה- Fe נמצא כולו בפרקציה המרחפת במקומות הדגימה השונים בערכים הנעים בין 69% במורד קנה ל- 99% בנופרים. העובדה שהיסודות Al ו- Fe נמצאים במקטע המרחף, מצביעה שוב שמקורם בחומר טבעי דק גרגר שהורחף בנופרים.

בכל יסודות-המיקרו במקומות הדגימה השונים, הפרקציה שהייתה קשורה/ספוחה לחומר המרחף הייתה בעיקרה קשורה/ספוחה לחומר המרחף הגס (טבלה 6), כאשר הנחושת והאלומיניום לא נקשרו או נספחו כלל לחומר הדק. לעומת זאת, ביסודות V, B ו- Zn הפרקצייה שהייתה קשורה/ספוחה לחומר הדק מכלל הפרקציה הקשורה/ספוחה לחומר המרחף נעה בין 0 בבורן במורד קנה ומורד קולחי רמה"ש ל- 38% ב- Zn בשבע טחנות.

בין ריכוז יסודות-המיקרו לבין ריכוז החומר האורגני במים יכולים להיות יחסי גומלין. יסוד-המיקרו יכול ליצור קומפלקסים עם מולקולות מסיסות של חומר אורגני במים, וע"י כך ריכוזו המסיס במים עשוי להיות גבוה ממכפלת המסיסות של המלחים שלו ללא נוכחות חומר אורגני. כמו כן, היסוד יכול להיקשר/להיספח לחומר האורגני והמינרלי המרחף במים, וע"י כך ריכוזו הכולל במים עולה. ריכוזים כלליים ומסיסים של יסודות-המיקרו כתלות בריכוז הכללמהמסיס של החומר האורגני במים בדגימות השונות מובאים באיורים 27, 28, 29 ו- 30. בכל יסודות המיקרו, מלבד, בורן, לא נמצאה גרסיה מובהקת בין ריכוזי היסודות במים וריכוז החומר האורגני.



איור 26: מעיינות ראש העין- נופרים.

תוצאות אלה אינן תואמות את התוצאות שדווחו בעבודות אחרות בספרות בהן נמצא קשר סטטיסטי בין ריכוז החומר האורגני ויסודות-המיקרו במי הנחלים (Shafer et al., 1997; Linnik, 1996; Rocha et al., 2000). אי התאמה בין התוצאות שהתקבלו בירקון לעומת התוצאות בספרות בהקשר ליחסי הגומלין בין ריכוז החומר האורגני ויסודות-המיקרו במי הנחלים נובעת כנראה מכך שריכוז יסודות-המיקרו במי הירקון היה נמוך יחסית לעומת ריכוז החומר האורגני המסיס/מרחף. הקשר החיובי בין ריכוז יסודות-המיקרו והחומר האורגני במים נובע בעיקר מקומפלקסציה או ספיחה/קשירה של יסודות המיקרו לחומר האורגני והשארית יסודות-המיקרו בפאזה הנוזלית. אולם, אם ריכוז יסוד-מיקרו קרוב או מתחת למסיסותו, הוספת חומר אורגני תגדיל את המקטע הספוח או הקשור לליגנדים מסיסים אך לא את ריכוז היסוד במים. כתוצאה מכך, לא מתקבלת קורילציה חיובית בין ריכוז החומר האורגני ויסודות-המיקרו במים. בעבודה זו מסיסותם של יסודות-המיקרו הייתה גבוהה מספיק להישאר בפאזה המימית ללא קשר לכמות החומר האורגני. במידה והשערה זו נכונה, ניתן להסיק שהוספת מיקרו-אלמנטים למי הירקון ממקורות חיצוניים תגרום בעיקר לעליה בריכוזם במים עקב הקומפלקסציה, קשירה/ספיחה של יסודות אלה לחומר האורגני הנמצא במי הירקון בעודף.

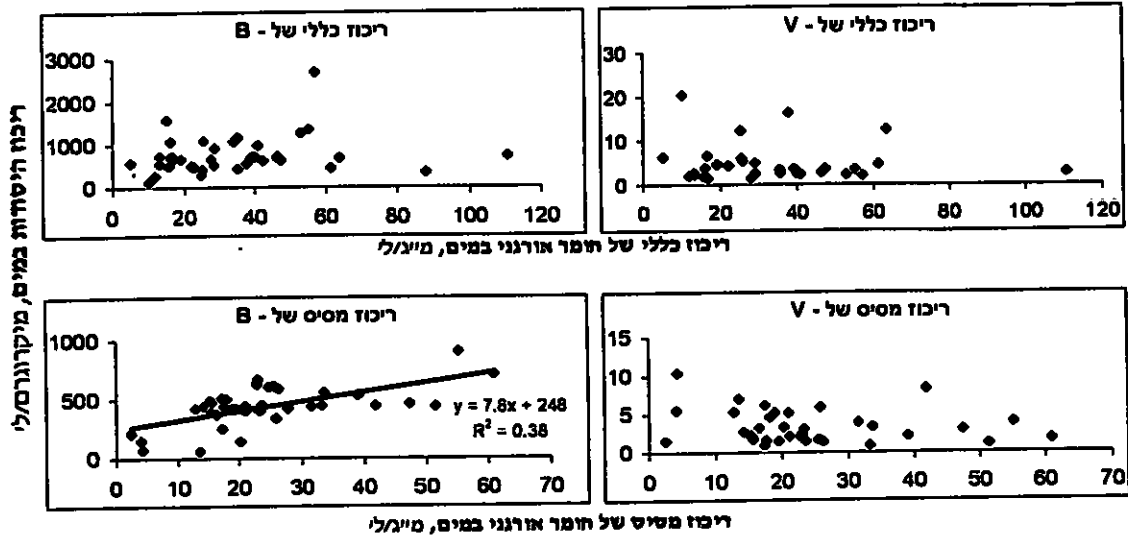
טבלה 5 : התפלגות גודל החלקיקים המרחפים במקומות דגימה שונים לאורך אפיק נחל הירקון.

הגסה	% הפרקציה	גודל חלקיקים מרחפים, μm		מיקום הדגימה
		מקטע דק		
		מקטע גס	מקטע דק	
מכלל החומר המרחף		בין 0.45 ל- $1\mu\text{m}$	$>1\mu\text{m}$	
	%	מ"ג/לי		
	92	4.5	50	נופרים
	82	5.2	23.1	מורד קנה
	80	5.7	22.5	תע"ש +3000
	78	15.8	56.1	מורד קולחי רמה"ש
	87	3.9	26.4	שבע טחנות

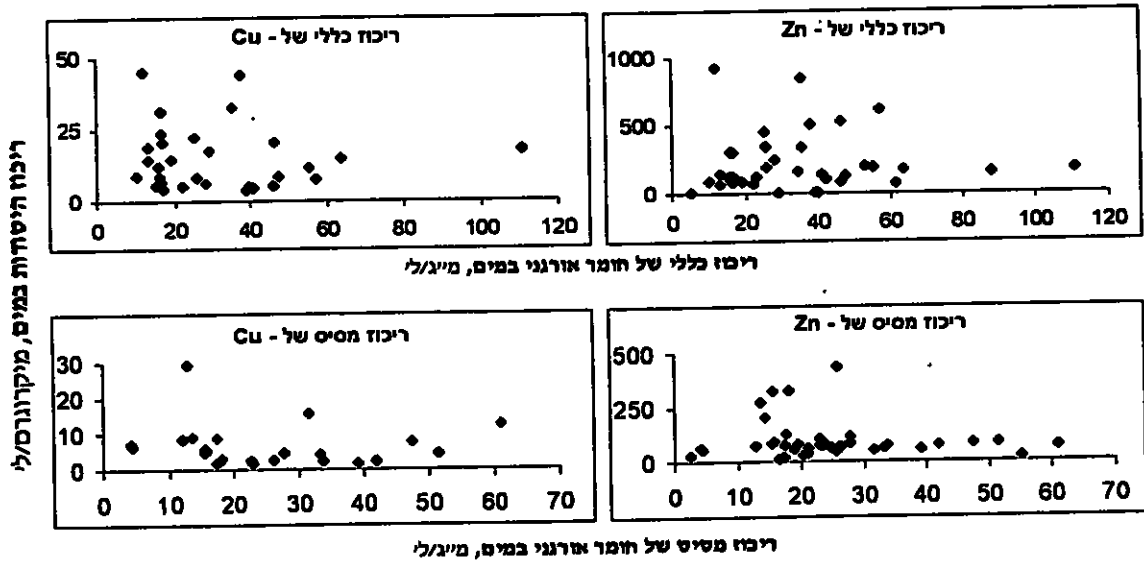
טבלה 6: ממוצע התפלגות יסודות-המיקרו השונים בפרקציה המרחפת הגסה, המרחפת הזקה והמסיסה במי הירקון בדגימות שונות לאורך האפיק.

מיקום דגימה	Fe		Mn		Al		Cu		Zn		V		B						
	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק	מרחף מסיס	מרחף דק					
1	6	93	26	17	57	17	83	59	41	12	15	73	43	13	44	56	2	42	נפרים
31	12	57	86	9	5	15	85	55	46	37	5	58	84	0	16	64	0	36	מורד קנה
14	44	42	75	3	22	45	55	54	46	57	6	37	88	6	6	67	1	32	תעייש +3000
9	17	74	81	8	11	18	82	31	69	27	4	69	72	8	20	81	9	19	מורד קולחי רמהייש
6	60	34	87	10	3	55	45	72	28	43	21	36	82	7	11	57	0.4	43	שבע טחנות

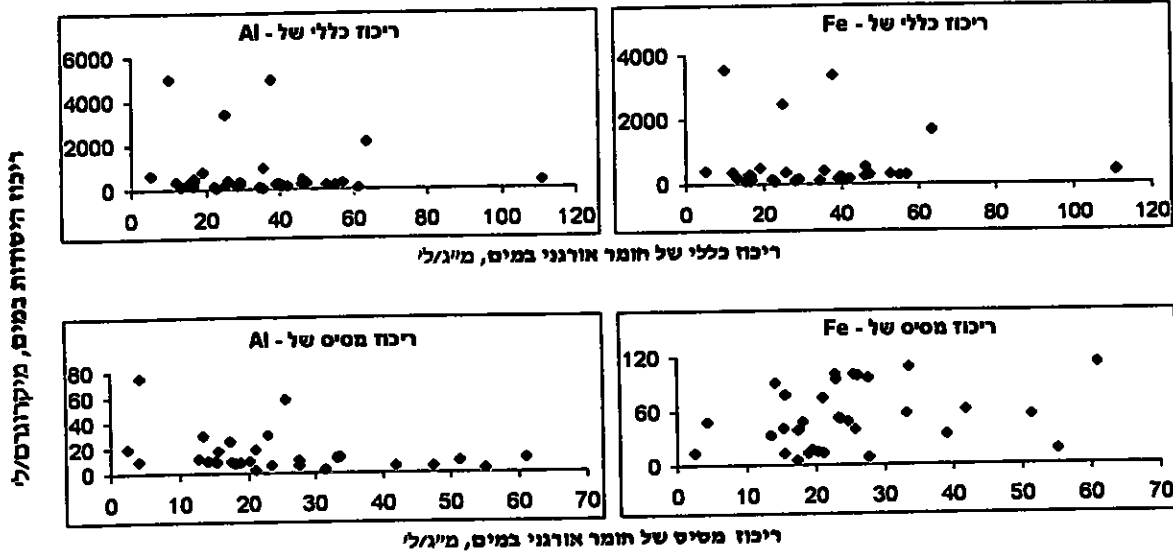
%



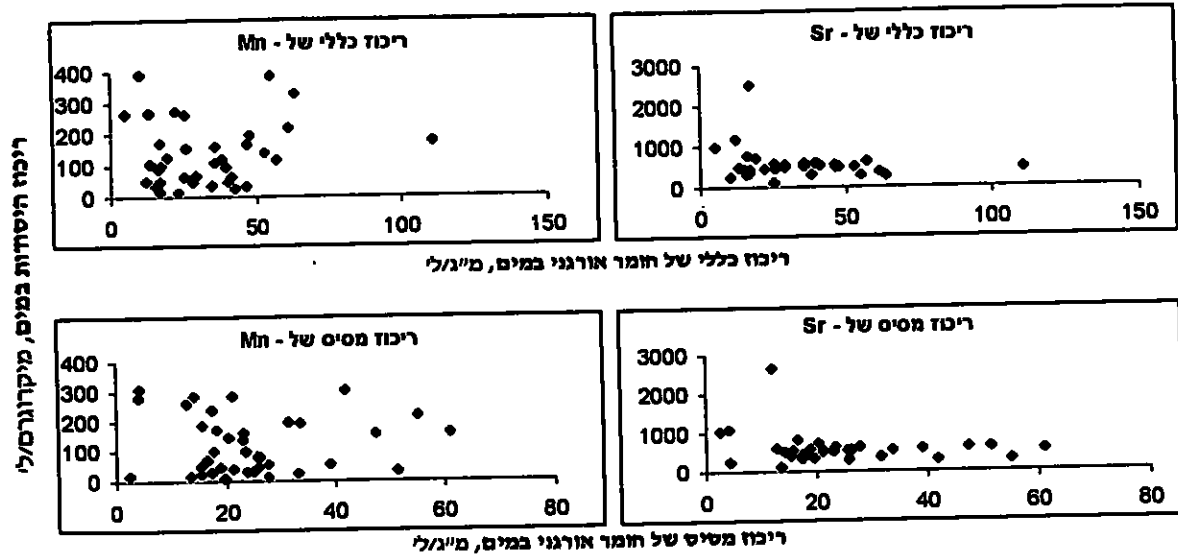
איור 27: ריכוז כללי ומסיס של B ו-V במים כתלות בריכוז כללי ומסיס של חומר אורגני במים, בהתאמה.



איור 28: ריכוז כללי ומסיס של Cu ו-Zn במים כתלות בריכוז כללי ומסיס של חומר אורגני במים, בהתאמה.



איור 29: ריכוז כללי ומסים של Al ו-Fe במים כתלות בריכוז כללי ומסים של חומר אורגני במים, בהתאמה.



איור 30: ריכוז כללי ומסים של Mn ו-Sr במים כתלות בריכוז כללי ומסים של חומר אורגני במים, בהתאמה.

2.1 קומפלקסציה של נחושת ודטרגנט אניוני

ריכוז הנחושת בתמיסה מימית ב- pH ניטרלי ובסיסי אמור להיות נמוך עקב מכפלת מסיסות נמוכה של מלחי הנחושת (למשל $\text{Cu}(\text{OH})_2$) בתנאים אלה. ההשערה שהועלתה בעבודה זו הייתה שיצירת קומפלקסים בין יוני הנחושת ומולקולות הדטרגנט יעלו את ריכוז הנחושת בתמיסות המימיות מעל למכפלת המסיסות של הידרוכסיד הנחושת. על מנת לבחון השערה זו תמיסות עם ריכוזי נחושת שונים, בתחום בין 50 ל- 200 מיקרוגרם/לי בתנאי הגבה זומים לנחל הירקון, עורבבו עם ריכוזי דטרגנט שונים בין 0 ל- 3 מ"ג/ל, וסוננו באולטרהפילטריציה בגודל ממברנה של 3K. ההנחה הייתה שצורוני הנחושת המסיסה יהיו קטנים מ- 3K ואילו הפרקציה הלא מסיסה שהינה בעיקר גבישי הידרוכסילים גדולים מ- 3K תיעצר מעל הממברנה ולא תגיע לתסנין.

ריכוזי הנחושת בתסנין בתערובות השונות של נחושת ודטרגנט, מובאים בטבלה 7.

טבלה 7: ריכוזי נחושת בתסנין ($\mu\text{g/L}$) בתערובות השונות של נחושת ודטרגנט.

ריכוז דטרגנט בתערובת, mg/L											ריכוז נחושת תחילי, $\mu\text{g/L}$	
0											0	
0.2											0	
0.5											0	
3											0	
מובחנות		ממוצע		מובחנות		ממוצע		מובחנות		ממוצע		
בשורה	בטור	בשורה	בטור	בשורה	בטור	בשורה	בטור	בשורה	בטור	בשורה	בטור	
b	a	7.6	a	a	12	b	a	5.6	a**	a*	14.2	50
ab	a	13.6	ab	a	15.1	b	a	9.2	a	a	34.7	100
b	ba	14	b	ba	19.8	a	b	59.1	a	b	57.5	200

* אותיות שונות מציינות הבדלים מובהקים ($\alpha=0,05$) בין ממוצעי הטיפולים בטור.
 ** אותיות שונות מציינות הבדלים מובהקים ($\alpha=0,05$) בין ממוצעי הטיפולים בשורה.

מטבלה זו ניתן לראות שבתמיסות ללא דטרגנט (ריכוז דטרגנט 0), עליה בריכוז הנחושת התחילי בתמיסה מ- 50 ל- 200 מיקרוגרם/לי העלתה את ריכוז הנחושת בתסנין באופן מובהק ($\alpha=0.05$). בתנאי pH נתונים, העלאת ריכוז הנחושת בתמיסה מעל הריכוז המסיס צריך לגרום להגדלת השקיעה של הנחושת ולריכוז מסיס קבוע במים. התוצאות מטבלה 7 מראות על מגמה הנוגדת לכאורה את חוק לה שטליה; הוספת דטרגנט בריכוזים של 0.2, 0.5 ו- 3 מ"ג/לי לתמיסת הנחושת גרמה באופן כללי לירידה מובהקת בריכוז הנחושת בתסנין (טבלה 7). על מנת לנרמל את התוצאות מבחינת הריכוזים התחילים של הנחושת, אחוז הנחושת בתסנין מהריכוז התחילי כפונקציה של ריכוז הדטרגנט בתמיסה מובא באיור 31. מאיור זה נראה שאחוז הנחושת שעוברת את הממברנה מכלל הנחושת בתמיסה היה ~ 25% בשלושת ריכוזי הנחושת התחיליים. מכאן, שבהעדר דטרגנט כ- 75% מהנחושת נעצרה ע"י הממברנה ללא תלות בריכוז התחילי של הנחושת בתמיסה. עצירת הנחושת ע"י הממברנה יכולה להיעשות בשני אופנים; (i) הממברנה סופחת יוני נחושת ומונעת את המעבר שלהם דרך הממברנה. (ii) הנחושת עוברת תהליך שקיעה ע"י היווצרות של גבישים, בעיקר הידרוכסילים, שאינם יכולים לעבור את הממברנה. על פי איור 32 ניתן לראות, שהגדלת גודל הנקבובים בממברנה מ- 3K ל- 30K ול- 300K גרמה לעליה משמעותית באחוז הנחושת שעברה את הממברנה מכלל הנחושת בתמיסה. תוצאות אלה מרמזות על כך שהגורם

הדומיננטי שעצר את מעבר הנחושת דרך הממברנה, הוא אי מעבר של גבישי נחושת הגדולים מהנקבובים בממברנה. כל ריכוזי הנחושת בתסנין (טבלה 7) הם מעל למסיסות $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ב-8 pH (Lindsay, 1979) והוא עולה עם עלית ריכוז הנחושת התחילי בתמיסה (טבלה 7). מכאן, שגם בממברנה של 3K, ולכן גם בממברנות הגסות יותר (איור 32), עברו צורוני נחושת שאינם נחושת חפשית, למשל $\text{Cu}(\text{OH})^+$ או תרכובות נחושת פולינוקלאריות, כלומר שיש בהם יותר מיון נחושת אחד ובעיקר ננו-קריסטלים של $\text{Cu}(\text{OH})_2$. כשמערכת נחושת נמצאת מעל לרוויה בזמן קצר יחסית ה- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ נמצא בחלקו בגבישים קטנים. על כן, שיטה זו לא בודדה נחושת מסיסה ולכן לא הצליחה לתאר קומפלקסציה עם הדטרגנטים. בעבודה הנוכחית נקבע, למרות זאת, שריכוז הנחושת בתסנין שעברה את הממברנה של 3K מהווה נחושת מסיסה, למרות שחלק מהנחושת נמצאת כננו-גבישים בגודל $3K >$.

הוספת דטרגנט בריכוזים של 0.2, 0.5 ו-3 מ"ג/לי לתמיסות הנחושת השונות גרמה, באופן כללי, לירידה מובהקת ($\alpha=0.05$) בריכוז הנחושת בתסנין (טבלה 7). בתמיסה עם ריכוז נחושת תחילי של 50 ו-100 מיקרוגרם/לי חלה פחיתה מובהקת בריכוז הנחושת בתסנין, כבר בהוספת 0.2 מ"ג/לי של דטרגנט (איור 31). לעומת זאת, בתמיסה עם ריכוז נחושת תחילי של 200 מיקרוגרם/לי, הפחיתה חלה לאחר הוספת 0.5 מ"ג/לי של דטרגנט. דבר זה נוגד את היפותזת העבודה הראשונית שקבעה שהוספת דטרגנט אמורה להגדיל את הפרקציה המסיסה של הנחושת ואת ריכוזה בתסנין. אי התאמה זו יכולה לנבוע משני גורמים עיקריים;

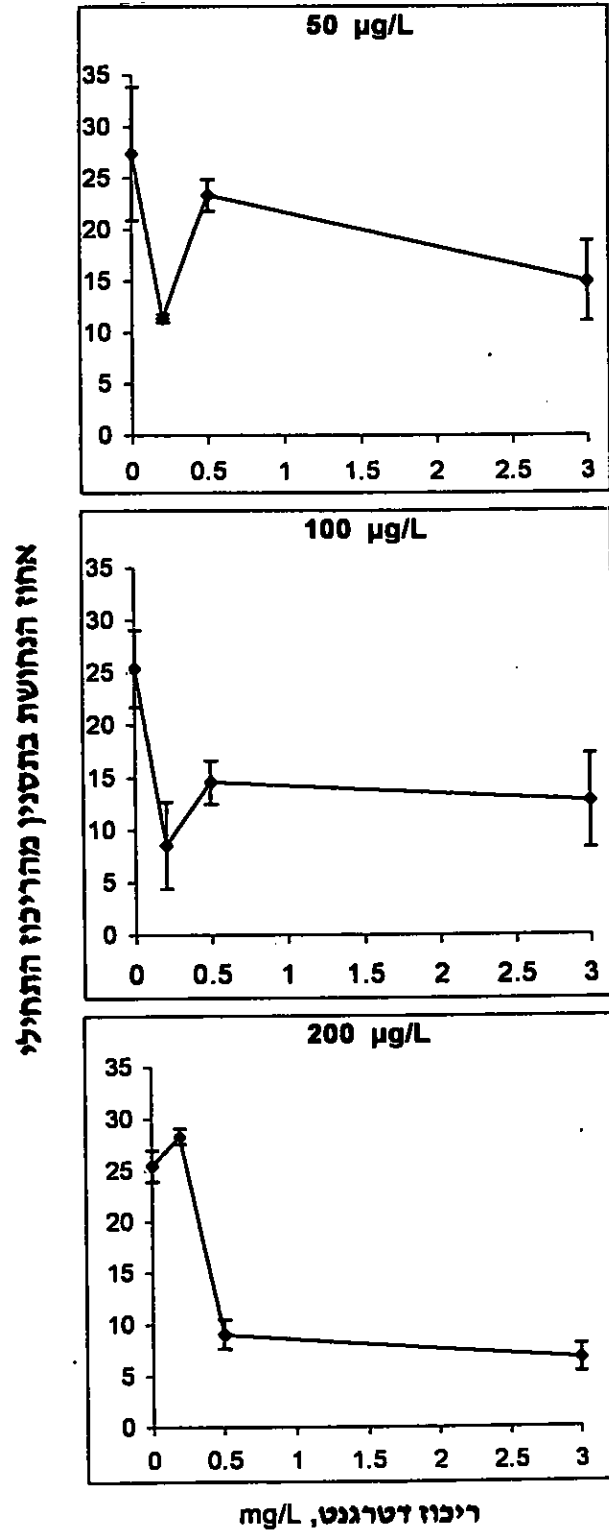
1. הדטרגנט המוסף לתמיסה מצטבר על הממברנה כתוצאה מכך, המעבר של הנחושת דרך הממברנה אל התסנין קטן וחוסם אותה. הנתונים באיור 31 סותרים את אפשרות זו בכך שבמידה וגורם זה היה דומיננטי, בכל ריכוז נחושת התחילי בתמיסה הייתה צריכה להיגרס ירידה פרופורציונלית דומה בריכוז הנחושת בתסנין, מכיוון שבמקרה הנדון לאינטרקציה בין הנחושת והדטרגנט השפעה מישונית. אולם, מאיור 31 ניתן לראות שבריכוזי הנחושת התחילי בתמיסה הגבוהים יותר נצפתה ירידה באחוז מהריכוז התחילי של הנחושת שעבר לתסנין. אחוז הנחושת הממוצע בתסנין לשלושת ריכוזי הדטרגנטים בתערובת בריכוזי נחושת תחיליים של 50, 100 ו-200 מיקרוגרם/לי היו 19, 14 ו-8, בהתאמה (איור 31). נוסף לכך, עלית ריכוז הדטרגנט בתערובת הייתה אמורה להקטין את ריכוז הנחושת בתסנין אילו אפקט הסגירה של הממברנה עם הגדלת הצטברות הדטרגנט על הממברנה היה דומיננטי, בהנחה שבריכוז נמוך של הדטרגנט (0.2 מ"ג/לי) הספיחה האפשרית של הדטרגנט על הממברנה לא הגיעה לרוויה. אולם, ניתן לראות באיור 31 שעלית ריכוז הדטרגנט מ-0.2 ל-0.5 בריכוזי נחושת תחיליים של 50 ו-100 מיקרוגרם/לי גרמה לעליה בריכוז הנחושת בתסנין, כאשר עליה זו הייתה מובהקת ($\alpha=0.05$) בריכוז נחושת תחילי של 50 מיקרוגרם/לי. מכאן ניתן להסיק, שגורם (1) לא היה הגורם הדומיננטי באי ההתאמה בין התוצאות שהתקבלו וההיפותזה שנבחנה.

2. קיימת אינטרקציה בין הנחושת לדטרגנט בתמיסה המקטינה את מעבר הנחושת דרך הממברנה. אינטרקציה זו בין הנחושת לדטרגנט יוצרת קומפלקסים שגודלם ומבנם המרחבי מונעים את המעבר שלהם דרך הנקבובים בממברנה. מספר צורוני הקומפלקסציה של הנחושת לדטרגנט הוא רב, אך קיימים שני מצבים עיקריים לקומפלקסציה זו, כאשר השכיחות של שני מצבים אלה תלויה בריכוז הנחושת והדטרגנט בתמיסה. אפשרות אחת היא שהנחושת מהווה יון

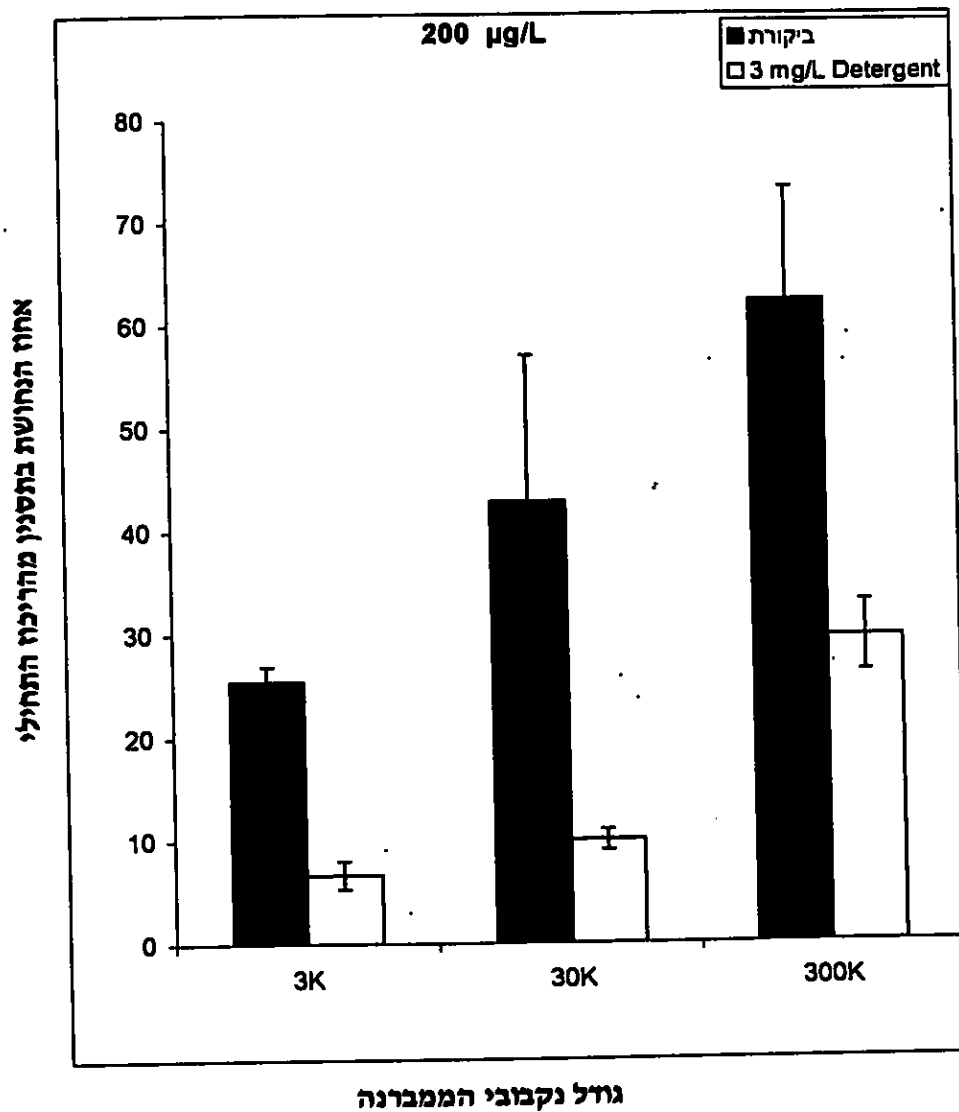
מרכזי שסביבו נקשרים ליגנדים של דטרגנט. והאפשרות השנייה היא polynuclear Complex. במקרה זה יון נחושת אחד נקשר ליוני נחושת סמוכים דרך גשר חמצן, וגרעין זה של יוני הנחושת נקשרים לליגנדים של דטרגנט. הקומפלקס שנוצר במקרה זה הוא בעל גודל מרחבי גדול יותר מאשר באפשרות הראשונה.

יצירת הקומפלקסים בשתי הצורות דלעיל מקטינים את מעבר הנחושת דרך הממברנה כתוצאה מכך שמולקולות הדטרגנט הקשורות ליוני הנחושת אינם יכולים לעבור דרך נקבובי הממברנה. עלית ריכוז התחילי של הנחושת בתמיסה מגדילה את האפשרות של יצירת קומפלקסי דטרגנט-נחושת פולינוקלארי ועיי כך מעכב מעבר הנחושת לתסנין. דבר זה תואם את התוצאות המובאות באיור 31. כמו כן, ניתן להסיק מאיור 32 שמרבית הקומפלקסים הנוצרים כתוצאה מקומפלקסציה של הנחושת עם הדטרגנט הם בעלי גודל $< 30K$. לכן רק חלק קטן של נחושת ($> 10\%$) מריכוזה התחילי עובר את הממברנה בגודל של $3K$ ו- $30K$. הגדלת הנקבובים בממברנה ל- $300K$ גורם למעבר רב יותר של קומפלקסים ועיי כך כ- 30% מריכוז הנחושת התחילי עובר את הממברנה לתסנין (איור 32).

מסקנות ניסוי זה הם; 1. קומפלקסים בעלי משקל מולקולרי $< 30K$ מעידים על צורונים פולינוקלארים כגון- פולימרים מסוג Oxihydroxy copper, או אינטראקציה בין הדטרגנט לבין ננו-קריסטלים של $Cu(OH)_2$, וזאת בריכוז דטרגנטים שנמצא במערכת הירקון ויובליו. 2. אין להוציא מכלל אפשרות ספיחה מסוימת של הדטרגנט. על הממברנה, בנוסף לאינטראקציות נחושת-דטרגנט.



איור 31 : אחוז הנחושות בתסנין מריכוז תחילי של 50, 100 ו-200 $\mu\text{g/L}$, כפונקציה של ריכוז הדטרקנט בתמיסה. הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהמוצע.



איור 32: אחוז הנחושת בתסנין מריכוז תחילי של $200 \mu\text{g/L}$ כתלות בגודל נקבובי הממברנה. הקווים האנכים מציינים סטיית תקן מהממוצע.

ז. סיכום ומסקנות

לכל אורך תקופת המחקר לא הייתה זרימה של מים שפירים ממעינות ראש העין למורד הנחל. יסודות-המיקרו בנחל הם בטווח הריכוזים המותרים במי שתייה ולכן אינם מהווים סכנה לאדם, אולם יכולים לגרום לפגיעה אקולוגית. ריכוז כלל המוצקים המרחפים גבוה מהריכוז המותר בנחלים מלבד במורד קולחי רמה"ש המושפע מאיכות טובה של קולחי רמה"ש המוזרמת לנחל. ריכוז הדטרגנטים האניונים גבוה מהריכוז המותר להזרמה בנחלים במורד קנה, והסיבה לכך היא איכות הקולחים מנחל קנה הזורם לירקון.

איכות המים בנופרים אינה מייצגת את איכות מי המעינות בראש העין ומאופיינת בפרקציה אי-אורגנית המהווה את החלק הארי מכלל המוצקים המרחפים, ערכי מדדי איכות מים גבוהים המעידים על איכות מים נמוכה ושונות גבוהה של מרבית מדדים אלו עם הזמן יחסית לגוף מים טבעי. הפרמטרים pH, EC, יסודות-המיקרו, החומר האורגני, הדטרגנטים וריכוז הבורון נמוכים יחסית בנופרים ממקומות הדגימה השונים באפיק הנחל, ואילו ריכוז יסודות-המיקרו בנופרים דומים או גבוהים מריכוזם באפיק הנחל. מקור ה-Al ו-Fe בנופרים הינו במקטע מינרלי החרסית שהורחף במים.

באופן כללי, לא נמצאה השפעה של כמויות הגשם ושטף הזרימה בנחל על ריכוז החומר האורגני, כלל המוצקים המרחפים, יסודות-המיקרו וריכוז המלחים. פרמטרים אלה מושפעים בעיקר מאיכות הקולחים המוזרמים ליובלי הירקון או ישירות לאפיק הנחל. ניתן להסיק כי בתקופת המחקר הנוכחית אירועי השיטפון בנחל (בתאריכים 1/1999, 1/2000) ושטף הזרימה בנחל לא השפיעו על תנועתם של יסודות-המיקרו. למרות שעבור מרבית יסודות-המיקרו, החומר האורגני וכלל המוצקים המרחפים לא נמצאה מגמה מובהקת בשינוי ריכוזם עם הזמן, נמצאה השפעה של עונות השנה על ריכוז הדטרגנטים האניונים כנראה עקב הבדלים בטמפרטורות המים בין העונות.

לאורך אפיק הנחל מהמעלה למורד ישנה מגמת ירידה של כלל המוצקים המרחפים עד למורד קולחי רמה"ש וזאת עקב שקיעת חלקיקים מרחפים המואצת בנוכחות חומר אורגני או כתוצאה מחדירת מים עם ריכוז מוצקים מרחפים נמוך יותר לנחל. בכל מקומות הדגימה הפרקציה הגסה (<1 מיקרון) מהווה את רוב החלקיקים המרחפים במים. השתנות החומר האורגני והדטרגנטים באפיק הנחל מושפע מאיכות הקולחים המוזרמת אליו ומתהליך "הטיהור העצמי" של הנחל, ועיקרו של החומר האורגני בכל מקומות הדגימה, הוא החומר האורגני המסיס.

ברוב מקומות הדגימה באפיק הנחל היסודות B, V, Mn, Cu ו-Sr נמצאים בעיקר כמסיסים ואילו Fe, Al ו-Zn נמצאים קשורים/ספוחים לחומר המרחף, וברובו לפרקציה הגסה. בכל יסודות-המיקרו מלבד הבורון, לא נמצאה רגרסיה מובהקת בין ריכוזי היסודות והחומר האורגני. מקורם של יסודות-המיקרו באפיק הנחל שנבחנו בעבודה זו, מלבד ה-Al, הינו מהקולחים. כמו כן, לא נמצא קשר חיובי בין ריכוז החומר האורגני לריכוז יסודות-המיקרו, 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 עשוי להשפיע על ריכוזם במצב הספוח.

למרות זאת, בריכוזים נמוכים יחסית של נחושת, כ- 50 עד 200 מיקרוגרם/לי תיתכן אינטרקציה בין הנחושת לבין דטרגנטים אניונים הנמצאים בירקון ומקורם מהקולחים. קומפלקס זה, בעל משקל מולקולרי $< 30K$, מעיד על צורונים פולינוקלארים, או אינטראקציה בין הדטרגנט לבין ננו-קריסטלים של $Cu(OH)_2$, ועשוי להיות מסיס במים או לשקוע עקב גודלו המולקולרי.

ח. מקורות

- אבנימלך, י. (2000). אפיון ומיפוי בוצה בקרקעית נחל הירקון- אמצעי לבקרת תהליכים בנחל. כנס חוקרי הירקון, הוצאת רשות נחל הירקון.
- איילון, א. (1995). הארכיאולוגיה וההיסטוריה של אגן הירקון. הירקון, קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון.
- בן-דוד, ב. (1980). הרחקת חומרים פעילי שטח נוניונים מתמיסות מימיות ע"י טיפול פיזיקון- כימי. חיבור על מחקר לשם מילוי חלקי של הדרישות לקבלת התואר מגיסטר למדעים בהנדסה סביבתית מוגשת לטכניון.
- בן-חור, מ', ר' קרן ופרי חני (1999). השפעת חומר אורגני מרחף ומסיס על ריכוז איכות מי הקולחים בארץ - התלות בשיטות טיפול שונות. מים, הנדסת מים 39 : 34-38.
- בן-חור, מ. (2001). המתאם בין ריכוז חומר אורגני מרחף ומסיס לבין ריכוז יסודות קורט בקולחים. מים, הנדסת מים. 50 : 37-40.
- בן-צבי, א', לודמילה גבסקנט ועי בינימין (1995). ההידרולוגיה של הירקון.
- בר-אור, י. (1995). מזהמי הירקון. הירקון, קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון.
- בר-אור, י. וקשת, נ. (1996). איכות המים במאגרי קולחים. נתונים ארציים לשנים 1991-1995. מים והשקיה 358 : 37-29.
- גורן, מ. (1995). על דגי הירקון. הירקון, קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון.
- גזית, א. (1995). חברת חסרי החוליות בירקון. הירקון, קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון.
- גפני, ש. (1997). השפעת השיפור באיכות המים על החי בנחל הירקון. חוברת תקצירים בהיבטים מעשיים של שיקום נחלים, כנס נחלי ישראל, בהוצאת המכללה מבואות- ים מכמורת.
- גרנטי, נ., אסרין, א. (1997). דטרמנטים וסביבה סיכונים ומגמות. דו"ח למשרד לאיכות הסביבה, האוניברסיטה העברית, ירושלים.
- דו"ח השפדי"ן לשנת 1996. החדרת קולחים עירוניים למי תהום. מקורות חברת מים בע"מ, מרחב מרכז, יחידת שפדי"ן. 303 ע"מ.
- דורפמן, צ. (1995). סקירה אקלימית של אגן הירקון. הירקון, קובץ מאמרים בהוצאת רשות נחל הירקון.
- וולקן, ר. (1998). הצורונים הכימיים של מתכות מעבר בתמיסת קרקע חולית שטובה בבוצת שפכים ותלותם בזמן. עבודת דוקטורט מוגשת לאוניברסיטה העברית בירושלים לשם קבלת תואר דוקטור לפילוסופיה במדעי הטבע.
- חן, י., ח. טרציצקי, י. גולובטי, ור. קרן. (1996). השפעת השקיה במי קולחים על יציבות המבנה ותנועת המים בקרקע. דו"ח מבכם מחקר : 821-95-0023.
- טרציצקי, ח. חן, י. (2002). בורון במי קולחים והשפעתו על הגידולים. מים, הנדסת מים. 53 : 20-16.

יעבץ, ע. (2000). ניטור זיהום מי הירקון בשאריות קוטלי חרקים זרחנאורגניים, קרבמטיים ופסולת תעשייתית רעילה בעזרת הביומרקרים: אצטילכולינאסטרז וציטוכרום P450 בדגי גרם. כנס חוקרי הירקון, בהוצאת רשות נחל הירקון.

נחל הירקון. (2000). דו"ח בהוצאת רשות נחל הירקון.

נחל הירקון. (2001). דו"ח בהוצאת רשות נחל הירקון.

עדין, א. (2001). אפיון החומר המרחף ולימוד מנגנוני הסעתו. קובץ מאמרים בהוצאת האגודה הישראלית לאקולוגיה ולמדעי איכות הסביבה.

פרינדלר, ע. ומרסלו, ח. (1997). דרישות איכות וטיפול בשפכים המיועדים לשימוש חוזר בחקלאות. מים והשקיה 373 : 27-32.

תקנות המים, האגף למים ונחלים, המשרד לאיכות הסביבה. (2000).

Aboul-Kassim, T.A., and Simoneit, B.R.T. (1993). Detergent a review of the nature chemistry and behavior in the aquatic environment. Part 1: Chemical composition and analytical techniques.

Agami, M., Litav, M. & Waisel, Y. (1976). The effect of various components of water pollution on the behaviour of some aquatic macrophytes of the coastal rivers of Israel. *Aquat. Bot.* 2. 203-213.

Allen, H.E., Hall, R.H., Brisbin, T.D. (1980). *Environ. Sci. Technol.* 14, 441.

Berna, J.L., Moreno, A., and Ferrer, J. (1991). The behaviour of LAS in the environment. *J.Chem. Tech. Biotechnol.* 50:387-398.

Bloomfield, C. and Kelso, W. (1973). The mobilization and fixation of Molybdenum, Vanadium and Uranium by decomposing plant matter. *Journal of Soil Science*, Vol. 24, No. 3: 368-379

Burrow, E.M. (1971). Assessment of pollution effects by the use of alga. *Proc. Roy. Soc. Lond. B.* 177: 295-306.

Chang, L. (1995). A waste minimization study of a chelated copper complex in wastewater-treatability and process analysis. *Was. Mangem.* Vol. 15, No. 3: 209-220.

Charles, F., Barber, B. (1996). Fate of LAS in the Mississippi river. *Environmental Science. And . Technology.* 30 (1): 161-171.

Chen C., Dixon, J. and Turner, F. (1980a). Iron coating on rice roots: Mineralogy and quantity influencing factors. *Soil Sci. Am. J.* Vol. 44: 635-639.

Chen, Y., and Stevenson, F. (1986). Soil organic matter interactions with trace elements. P.73-116. In: Chen Y., Avnimelech Y., *The role of organic matter agriculture.*

- Christensen, J., Jensen, D., Christensen, T. (1996). Effect of dissolved organic carbon on the mobility of Cadmium, Nickel and Zinc in leachate polluted groundwater. *Wat. Res.* 30 (12):3037-3049.
- Cohen, L., Moreno, A., and Berna, J.L. (1998). LAS magnesium salts- a contribution to mildness and performance. *Tenside. Surf. Det.* 35: 265-269.
- Ellis, B.G. and Knezek, B.D. (1972) Adsorption reactions of micronutrients in soils. p. 59-78. In: Mortvedt et al. (eds.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison, Wisconsin U.S.A.
- Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J. (1991) *Irrigation with treated sewage effluent*. Springer Verlag New York.
- Fox, K., Holt, M., Daniel, M., Buckland, H., Guymer, I. (2000). Removal of LAS from a small Yorkshire stream: contribution to Great, ER project 7. *Science. Of. The. Total. Environment*. Vol. 251-252. No. 1-3: 265-275.
- Friedler, E. and Butler, D. (1996) Quantifying the inherent uncertainty in the quantity and quality of domestic wastewater. *Wat. Sci. Tec.* Vol. 33 No. 2: 65-78
- Golladay, S. (1997). Suspended particulate organic matter concentration and export in streams. Editors: Webster and Meyer, *In Stream Organic Matter Budgets*. Vol. 16: 122-127.
- Gomez, S., Villar, C., Bonetto, C. (1998). Zinc toxicity in the fish *Cnesterodon decemmaculatus* in the Parana River Estuary. *Environmental. Polluton*. Feb. 99 (2): 159-165.
- Gosh, K., and Schnitzer, M. (1980). Macromolecular structures of humic substances. *Soil. Sci.* 129: 266-276.
- Greenberg, A.R., Trussell, and L.S. Clesceri (eds). (1985). *Standard Methods for examination of water and Wastewater*. American public Health Association, Washington, DC.
- Harter, R. and Naidu, R. (1995). Role of metal- organic Complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, volume 55 p220-263.
- Hemilton, S.J., Buhl. (1997a). Hazard assessment of inorganics, individually and in mixtures, to two endangered fish in the San Juan River, New Mexico. *ENVIRON. TOXICOL. WATER. QUAL.* Vol. 12, No. 3: 195-210.
- Hemilton, S.J., Buhl. (1997b). Hazard evaluation of inorganics, singly and in mixtures to flannelmouth sucker *catostomus* in the San Juan river, New Mexico. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* . Vol. 38, No. 3: 296-308.
- Herut, B., Hornung, N., Kress, N., Krom, M.D., Shirav, M. (1995). Trace metals in sediments at the lower reaches of mediterranean coastal rivers, Israel. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 32. No. 9-10: 239-246.

- Hofér, Rudolf., Jeney, Zsigmond., Bucher, Franz. (1995). Chronic effects of LAS and ammonia on rainbow trout fry at water criteria limits. *Water. Research.* 29 (12): 2725-2729.
- Ishiwatari, R., H.Hamana, and T. Machihara. (1980). Isolation and characterization of polymeric organic materials in a polluted river water. *Water Research.* 14:1257-1262.
- Iyengar, S.S., Martens, D.D. And Miller, W.P. (1981) Distribution and plant availability of soil zink fraction. *Soil Science Society of Am. J. Vol. 45 Vol: 4: 735-739*
- Jou, A and Barber, S. (1969). Reaction of strontium with humic acid. *Soil Science Vol 108, No. 2: 89-94.*
- Jou, A. and Barber, S. (1969) The retention of strontium by soils as influenced by pH, organic matter and saturation cations. *Soil Science, Vol 109, No. 3: 143-148.*
- Kanarek, A., Aharoni, A., Michail M., Kogan, I. and Sherer D. (1994) Dan region reclamation project, groundwater recharge with municipal effluent, recharge basins soreq,1992. Mekorot water company L.T.D., Central district, Dan Region Unit. pp. 149.
- Kanarek, A., Aharoni, A., Michail M., Kogan, I. and Sherer D. (1996) Dan region reclamation project, groundwater recharge with municipal effluent, recharge basins soreq,1992. Mekorot water company L.T.D., Central district, Dan Region Unit. pp. 149.
- Keren, R. and Gast, R. and Bar-Yosef, B. (1981) pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J. 45: 45-48*
- Keren, R. and O'connor, G. (1982). Strontium adsorption by noncalcareous soils-exchangeable ions and solution composition effects. *Soil Science Vol 139: 308-315.*
- Kim, SD., Ma, HZ., Allen, HE., Cha, DK. (1999). Influence of dissolved organic matter on the toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*: effect of complexation kinetics. *Environmental. Toxicology and Chemistry. Vol. 18, No. 11: 2433-2437.*
- Knocke, R., Conley, L. and Benschoten, J. (1992). Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment. *Wat. Res. Vol 26, No. 11: 1515-1522.*
- Larson, R.J., Rothgeb, T.M., Shimp, R.J., Ward, T.E., Ventullo, R.M. (1993). Kinetics and practical significance of biodegradation of LAS in the environment. *Journal. Of. The. American. Oil. Chemists. Society. 70 (7): 645-657.*
- Lebel, A. and Raveh, A. (1994). Waste minimization promotes biophysical treatment of complex petrochemical waste in israel. *Wat. Sci. Tech. Vol. 29, No. 8: 201-208.*
- Leenaers, H. (1989). The transport of heavy metals during flood events in the polluted river Geul. *Hydrol. Process. Vol. 3. No. 4 pp: 325-338.*

- Leenheer, J.A. (1994). Chemistry of dissolved organic matter in rivers, lakes, and reservoirs. *Environmental chemistry of lakes and reservoirs advances in Chemistry Series*. 237: 195-221.
- Lindsay, W.L. (1972) Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. p 41-57. In: Mortvedt et al. (eds.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison, Wisconsin U.S.A
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. New York: Wiley Intescience Publication.
- Lindsay, W.L. and Shwab, P. (1982) The chemistry of iron in soil and its availability to plants. *J. of plant Not.* Vol. 5, No. 4-7: 821-840.
- Linnik, P.M. (1996). Heavy metals in the rivers Dnieper and Danube and the role of intra-reservoir processes in the migration and transformaiton of their compounds. *The Ecology of Large Rivers*. Vol.13. No.1-4pp: 541-547.
- MacCarthy, P., and Perdue, E. (1991). complexation of metals ions by humic substances: Fundamental considerations. In *interactions at the soil colloid- soil solution interface*. pp 469-489.
- Manka, J., Rebhum, M., Mandelbaum, A. and Bortinger, A (1974) Characterization of Organics in secondary effluents. *Environmental Science and Technology* Vol. 8 No. 12: 1017-1020
- Marschner, H. (1986) *Mineral Nutrition of Higher plants*. Institute of plant nutrition University.
- McBride, M.B. (1989) Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.* 10: 1-56
- Mikkonen, A. and Tummavuori, J. (1994). Retention of Vanadium (V) by three finnish mineral soils. *European Journal of Soil Science* Vol. 45: 361-368.
- Mittal, K.L. (1977). *Micellization, solubilization and microemulsions*. Vol. 1. Plenum Press, London & N.Y.
- Mortvedt, J., Giordano, P. and Lindsay, W. (1972) *Micronutrients in agriculture*.
- Musibono, D., and Day, J. (1999). The effect of Mn on mortality and growth in the freshwater Amphipod exposed to a mixture of Al and Cu in acidic water. *Water. Res.* 33 (1): 207-213.
- Navrot, J., Singer, A. and Banin, A. (1978) Adsorption of Cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils. *J. Soil Sci.* 29: 505-511
- Nir, S., Hirsch, D. Navrot, J and Banin, A. (1986) Specific adsorption of Lithum, Sodium, Potassium and Strontium to montmorillonite: Obsevation and predictions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 40-45

- Nussey, G., Van-Vuren, J.H.J., Du-Preez, H.H. (1999). Bioaccumulation of aluminium, copper, iron and zinc in the tissues of the moggel from Witbank Dam, Upper olifants river catchment. *South. African. Journal. Of. Wildlife. Research.* Vol. 29. No.4: 130-144.
- Panttinen, S., Kostamo, A., Kukkonen, JVK. (1998). Combined effects of dissolved organic material and water hardness on toxicity of cadmium to *Daphnia magna*. *Environmental. Toxicology. And. Chemistry.* Vol. 17. No.12: 2498-2503.
- Parr, J.F.& Norman, A.G. (1965). Considerations in the use of surfactants in plant systems. *Areview. Bot. Gaz.* 126: 86-96.
- Perez, M., Romero, L.J., Quiroga, J.M. and Sales, D. (1996). Effect of LAS on organic matter biodegradation. *Tenside. Surf. Det.* 33: 473-478.
- Peschel, G., and T. wildt. (1988). Humic substances of natural and anthropogeneous origin. *Water. Res.* 22:105-108.
- Pohlman, A. and McColl, J. (1986). Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *J. Environ. Qual.* Vol. 15, No, 1: 86-92.
- Rebhum, M., and J. Manaka. (1971). Classification of organics in secondary effluents. *Environ. sci & Technology J.* 5:606-609.
- Rebhun, M., and Manka, J (1971) Classification of Organics in secondary effluents. *Environmental Science and Technology* Vol.5 No.7: 606-609
- Richards, JG., Burnison, BK., Playle, RC. (1999). Natural and commercial dissolved organic matter protects against the Physiological effects of a combined Cadmium and copper exposure on rainbow trout. *Canadian. Journal of fisheries and Aquatic Sciences.* Vol. 56. No. 3: 407-418.
- Rocha, JC., Sene, JJ., Santos, A., Toscano, IAS., Zara, LF. (2000). Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark-brown stream: general characterization and size fractionation of bound heavy metals. *Journal of Environmental Monitoring.* Vol. 2. No. 1: 39-44.
- Romkens, P., and Dolfing, J. (1998). Effect of Ca on the Solubility and Molecular size Distribution of DOC and Binding in Soil Solution Samples. *Environ. Sci. Technol.* 32:363-369.
- Shafer, M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D. (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates and hydrology on the concentration partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin Watersheds. *Chemical Geology* 1. 136 : 71-97.
- Shah, SL., Hafeez, MA., Shaikh, SA. (1995). Changes in hematological parameters and plasma glucose in the fish *Cyprinion Watsoni* in response to Zinc and copper treatment. *Pakistan. Journal. Of. Zoology.* 27 (3): 249-253.

Sposito, G. (1981) Trace metals in contaminated waters *Environmental Science and Technology* Vol.15 No. 4: 396-403

Stevenson, F. and Ardakani, M. (1972). Organic matter reactions involving micronutrients. In "Micronutrients in Agriculture", pp.79-114. American Society of Agronomy.

Stevenson, F.J. (1982). *Humus chemistry: Genesis, composition, reaction*. Wiley Interscience, N.Y. 465 pp.

Stevenson, F.J. and Ardakani, M.S. (1972). Organic matter reactions involving micronutrients in soil. p. 79-114. In: Mortvedt et al. (eds.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison, Wisconsin U.S.A.

Stevenson, F. (1982). *Humus chemistry*. John Wiley & Sons.

Takada, H., Ogura, N., Ishiwatari, R. (1992). Seasonal variations and modes of riverine input of organic pollutants to the coastal zone. Flux of detergent derived pollutants to Tokyo Bay. *Environmental Science and Technology*. 26 (12): 2517-2523.

Tan, K.H., King, L.D. and Morris, H.D. (1971) Complex reactions of Zinc with organic matter extracted from sewage sludge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 35:748-751

Tanji, K. and Yaron, B. (1994). *Management of water use in agriculture*.

Taylor, R. and Giles, J. (1970). The association of Vanadium and Molybdenum with Iron oxides in soils. *Journal of Soil Science*. Vol. 21, No. 2: 203-215.

Thomas, J.D. (1997). The role of dissolved organic matter particularly free amino acids and humic substances in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*. Vol. 38. No. 1: 1-36.

Utsunomiya, Akiko., Watanuki, Tomohiko., Matsushita, Kazuhiro., Nishima, Masami., Tomita, Isao. (1997a). Assessment of the toxicity of Linear alkylbenzene sulfonate and quaternary alkylammonium chloride by measuring glycerol in *Dunaliella*. *Chemosphere*. 35 (11): 2479-2490.

Utsunomiya, Akiko., Watanuki, Tomohiko., Matsushita, Kazuhiro., Tomita, Isao. (1997b). Toxic effects of Linear alkylbenzene sulfonate, quaternary alkylammonium chloride and their complexes on *Dunaliella* and *Chlorella*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16 (6): 1247-1254.

Vardia, H.K., Rao, P.S., Durve, V.S. (1988). Effect of copper, cadmium and zinc on fish food organisms, *Daphnia lumholtzi* and *Cyprinus subglobosa*. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Animal Sciences*. 97 (3): 175-180.

Viesman W. and Hammer H. (1992). *Water supply and pollution control*. Harpercollins college publication. Fifth edition.

Vismanathan, M. and Boettcher, B. (1991) Biological removal of iron from groundwater. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 23: 1437-1446.

Weber, B. and Juanico, M. (1990). Variability of effluent quality in a multi-step complex for wastewater treatment and storage. *wat. Res.* Vol. 24, No. 6: 765-771.

Zoller, U. (1992). distribution and survival of nonionic surfactants, sea and groundwater of Israel. *J. Environ. Sci. Health.* 27A: 1521-1533.

Zoller, U. (1994). Groundwater contamination by surfactants. In: groundwater contamination and control. P. 273-292.

Zoller, U. (1994). Non-ionic surfactants in reused water: Are activated sludge/soil aquifer treatments sufficient?. *Wat. Res.* Vol 28, No. 7: 1625-1629.