

דו"ח לתכנית מחקר מספר 301-0672-11

אפיון של איכות מי קולחין בדרגות טיהור שונות תוך התמקדות בריכוז והרכב של החומר האורגני המסיס בקולחין

Characterization of the quality of treated wastewater effluents at different degrees of treatment using concentration and composition of dissolved organic matter in wastewater effluent

מוגש לקרן המדען הראשי במשרד החקלאות

ע"י

מיכאל בוריסובר	המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני
גיא לוי	המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני
דרור מינץ	המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני.
עמרם חזן	משרד החקלאות ופיתוח הכפר.

Mikhail Borisover, Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Agricultural Research Organization, The Volcani Center, P.O.B. 6 Bet Dagan 50250. E-mail: vwmichel@volcani.agri.gov.il.

Guy Levy, Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Agricultural Research Organization, The Volcani Center, P.O.B. 6 Bet Dagan 50250. E-mail: vwguy@volcani.agri.gov.il.

Dror Minz, Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Agricultural Research Organization, The Volcani Center, P.O.B. 6 Bet Dagan 50250. E-mail: minz@volcani.agri.gov.il.

Amram Hazan, Ministry of Agriculture and Rural Development, E-mail: amchazan@shaham. moag.gov.il.

דו"ח מסכם

מרץ 2012

ניסן תשע"ב

הממצאים בדו"ח זה הינם תוצאות ניסויים ואינם מהווים המלצות לחקלאים

חתימת החוקר

רשימת פרסומים

בוריסובר, מ. וחובריו. (2010). שימוש בספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית לאפיון חומר אורגני מומס במי קולחים ובקרקע. כנס השקיה בקולחים: השפעות חקלאיות וסביבתיות. רחובות, הפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה, האוניברסיטה העברית. אוקטובר (הרצאה מוזמנת).

כהן אלינתן (2011). אפיון של איכות מי קולחין בדרגות טיהור שונות תוך התמקדות בריכוז והרכב של החומר האורגני המסיס בקולחין. עבודת גמר M.Sc. (בהכנה)

תוכן עניינים

1. תקציר	2
2. מבוא ורקע מדעי	2
3. מטרות המחקר	3
4. שיטות העבודה	3
5. תוצאות עיקריות ודיון	7
6. מסקנות והמלצות לגבי יישום התוצאות	18
ביבליוגרפיה	19

1. תקציר

החומר האורגני המומס (חא"מ) במי קולחין יכול לקשור תרכובות אורגניות ואנאורגאניות, להגדיל את הניידות שלהם, לזהם קרקע ולגרום להתפשטות זיהום בקרקע ובמי תהום. לכן, קיימת חשיבות רבה לאפיון של הרכב החא"מ במי קולחין, ולימוד השינויים האפשריים בהרכבו בתהליכי הטיפול בשפכים. **מטרות המחקר** הן: (1) אפיון של איכות המים וריכוז והרכב החא"מ במי קולחין ממתקני טיהור קולחין במו"פ לכיש, אילון, שפד"ן ורעננה; (2) מעקב אחרי דינאמיקה של שינויים תקופתיים באיכות מי הקולחין הנ"ל; (3) לימוד יחסי הגומלין בין משתנים שונים במי הקולחין. דוגמאות מי קולחין מדרגות טיפול שונות ממתקני טיהור הקולחין הנ"ל נלקחו ב-51 מועדים שונים בתקופה שבין אפריל 2010 לנובמבר, 2011. הבדיקות שבוצעו כוללות: מדידות pH, ריכוזי יונים אנאורגניים, פחמן אורגני מומס (DOC), חנקן כללי (TN), בליעה ב-UV ובתחום הנראה, מדידות פלאורסנציה ופעילות אנזימים הידרוליטיים. מתחילת שנת 2011 התווספו לבדיקות הנ"ל בדיגומים מאילון, תוצאות הבדיקות שנבדקות במט"שים: צריכת חמצן ביוכימית (BOD), צריכת חמצן כימית (COD) ומוצקים מרחפים (TSS). ריכוז ותכונות החא"מ נקבעו בכל הדוגמאות אחרי סינון דרך פילטר של 0.45 מיקרון למעט מדידות פלאורסנציה שנמדדו גם לפני הסינון וגם אחרי. התוצאות הצביעו על המצאות קבוצות עיקריות של חומרים פלאורסנטים בחא"מ, ועל כך שקיימת דינאמיקה ושינויים בתכונות החא"מ בין תאריכי הדיגום השונים ושלבי הטיפול השונים. במתקני הטיהור בלכיש ובשפד"ן נמצא רכיב פלאורסנטי היחודי רק למתקן הספציפי. כמו כן, נראה כי יש שוני בהתנהגות המדדים המבטאים את החומר האורגני בהתאם לשלב הטיפול. כאשר בשלב הטיפול הביולוגי נצפו השינויים המשמעותיים ביותר. בשפד"ן ורעננה נצפו שינויים במהלך הטיפול גם במדדים המבטאים את החומר האנאורגאני.

2. מבוא ורקע מדעי

מי קולחין מכילים כמות רבה יותר של מרכיבים אורגניים ואנאורגניים בהשוואה למים שפירים. החומר האורגני המומס (חא"מ) במי קולחין מכיל תרכובות אורגניות מקבוצות שונות, כולל חומרים הומיים הנחשבים כחומרים עמידים בפני פירוק מיקרוביאלי ומוזהמים אנטרופוגניים. להוספת קולחין לשדות חקלאיים תהיה השפעה על ריכוז, הרכב ותכונות של חא"מ בקרקע ועל השפעתו על התנהגות הקרקע. חא"מ (וחומרים הומיים כמרכיב משמעותי) יכול לקשור תרכובות אורגניות ואנאורגניות כגון חומרי הדברה ומתכות כבדות [1-3] ולהגדיל את הניידות שלהם בקרקע. לחומרים ההומיים השפעה משמעותית גם על תהליכים שונים בקרקע כגון דיספרסיה של חרסית [4]. לכן, קיימת חשיבות רבה לאפיון הרכב החא"מ במי קולחין ושינויים אפשריים בהרכב החא"מ בתהליכי הטיפול בשפכים. לחא"מ מאפיינים ספקטראליים ברורים במונחים של בליעה בתחומי ה-UV, הנראה ובפלאורסנציה. לכן, תוכנית המחקר התמקדה באפיון החא"מ תוך התבססות

על שימוש במתודולוגיה מתקדמת להערכה של מרכיבים שונים בחא"מ בעזרת מדידות של פלאורסנציה תלת ממדית .
(5,6).

3. מטרות המחקר

- (1) אפיון של איכות המים, ריכוז והרכב החא"מ במי קולחין מארבעה מתקני טיהור קולחין שונים.
- (2) מעקב אחרי דינאמיקה של שינויים תקופתיים באיכות מי הקולחין הנ"ל במשך תקופת המחקר.
- (3) לימוד יחסי הגומלין בין המשתנים הבאים: ריכוז DOC, בליעה ב-UV, מדדי הריכוז של המרכיבים הפלאורסנטיים, צריכת חמצן ביוכימית (BOD) ופעילות אנזימים הידרוליטיים.

3.1. מטרות המחקר של שנה שנייה:

- (1) דיגום סיסטמטי של מי שפכים וקולחין מארבעה מט"שים ובדיקות אנליטיות שלהם.
- (2) ניתוח תוצאות הפלאורסנציה התלת ממדית של דוגמאות מי הקולחין משלבי הטהור השונים בכל מט"ש, לפני ואחרי סינון ואפיון איכות המים על סמך הרכיבים הפלאורסנטיים.
- (3) חיפוש קשרים בין הרכיבים הפלאורסנטיים ומדדים נוספים המבטאים את החומר האורגני במים.

4. שיטות העבודה

4.1. איסוף הדוגמאות:

הדגימות נאספו בבקבוקי זכוכית שעברו ניקוי, שטיפה במים מזוקקים וייבוש בתנור. דגימות שפכים וקולחין נדגמו, בתקופה שבין סוף אפריל 2010 לנובמבר 2011 (טבלה 1), בארבעה אתרים שונים: מתקן לשדרוג איכות מי קולחין במו"פ לכיש, שפד"ן, מט"ש איילון ומט"ש רעננה. במתקנים שפד"ן, איילון ורעננה, נלקחו הדוגמאות מהדגימות שנאספו ע"י המעבדות המקומיות. סוגי הקולחין שנדגמו ורמות הטיהור שלהם שונים ממקום למקום, בהתאם למקור המים המגיעים למתקן ואיכות הטיפול המתבצעת בו.

4.2. מפעלי הטיפול בשפכים ודרגות איכות המים מהן נלקחו הדגימות:

4.2.1. מתקן שדרוג קולחין של מו"פ לכיש:

המים מגיעים למתקן השדרוג ממאגר הקולחין של קיבוץ גת. הרכב המים במאגר הוא כ-50% קולחין סניטרים מטופלים ברמת טיפול שניוניית מהמט"ש של קריית גת וכ-50% קולחין תעשייתיים ברמת טיפול שניוניית מהמט"ש של מפעל אינטל. במאגר, הקולחין עוברים שיקוע נוסף ואח"כ מסופקים למתקן השדרוג של מו"פ לכיש. לפני שהמים נכנסים למתקן השדרוג, הם נאספים במיכל איסוף יחד עם עודפי מתקן השדרוג מהטיפול הקודמים שלא נוצלו להשקיה. תהליכי הטיפול מהם נאספות הדגימות: (1) **טיפול שניוני מקורי**-מים ממאגר קיבוץ גת, שנדגמו לפני שהגיעו למיכל האיסוף במתקן. (2) **טיפול שניוני ממוחזר**-מים שנדגמו לאחר שיצאו ממכל האיסוף ומורכבים מעודפי המתקן ומקולחין שניוניים ממאגר קיבוץ גת. הרכב המים משתנה ע"פ כמות העודפים שהייתה במתקן, שתלויה בגידולים המושקים ועונת השנה. (3) **טיפול שלישוני**-המים ממכל האיסוף עוברים במסנן $125 \mu m$. לאחר מכן הם עוברים הכלרה ע"י הוספת כלור בריכוז של 0.5 מג/ליטר. לאחר ההכלרה מוסף אלומיניום סולפט $Al_2(SO_4)_3$ הגורם להתגבשות חלקיקים ושקיעתם (קואגולציה) ולבסוף המים עוברים דרך חומר סינטטי דמוי חול לסינון נוסף. (4) **טיפול רביעוני**-המים עוברים דרך שני מסננים בגודל $25 \mu m$ ואחר כך מוזרמים למערכת תלת ממברנלית המאפשרת הרחקת חלקיקים מעל גודל של $0.01 \mu m$.

4.2.2. שפד"ן:

המט"ש הגדול בארץ ואחד הגדולים בעולם, בו מטופלים מי השפכים של כל אזור גוש דן. השפד"ן מספק כ-70% מהמים

להשקיה בנגב שהם כ-10% מאספקת המים של מדינת ישראל. בגלל שטח הניקוז הגדול של השפד"ן, איכות מי השפכים המגיעה אליו קבועה פחות או יותר ואין שונות דרסטית בין תאריכי דיגום שונים.

טבלה 1. סיכום תאריכי הדיגום השונים למים ברמות הטיפול השונות במתקנים השונים:

מט"ש	תאריך דיגום	שלבי טיפול	מט"ש	הערות	מט"ש	תאריך דיגום	שלבי טיפול
מתקן לשדרוג קולחין מ"פ לכיש	25.4.10	לפני טיפול אחרי טיפול ראשוני אחרי טיפול שניוני מים שפירים	אילון	בתאריכים: 30.5.10 ו-8.8.10 לא נדגם שלב הטיפול שניוני ממוחזר ב-14.9.10 לא נדגם שלב הטיפול הרביעוני וב-22.2.11 לא נדגם שלב הטיפול שניוני מקורי	שניוני מקורי שניוני ממוחזר שלישי רביעוני מים שפירים*	30.5.10	לפני טיפול אחרי טיפול ראשוני אחרי טיפול שניוני מים שפירים
	30.5.10					8.8.10	
	12.7.10					24.8.10	
	8.8.10					14.9.10	
	24.8.10					3.10.10	
	14.9.10					29.12.10	
	3.10.10					22.2.11	
	29.12.10					3.5.11	
	22.2.11					23.6.11	
	3.5.11					7.7.11	
	23.6.11					15.9.11	
	7.7.11					3.11.11	
	15.9.11					1.8.10	שפד"ן
	3.11.11					19.8.10	
שפד"ן	1.8.10	לפני טיפול אחרי טיפול אחרי החדרה מים שפירים	רעננה			14.9.10	
	19.8.10					5.10.10	
	14.9.10					25.10.10	
	5.10.10					28.12.10	
	25.10.10					22.2.11	
	28.12.10					5.4.11	
	22.2.11					3.5.11	
	5.4.11					23.6.11	
	3.5.11					7.7.11	
	23.6.11					15.9.11	
	7.7.11					3.11.11	
	15.9.11						
	3.11.11						

*המים השפירים נדגמו באתרים לצורך השוואה בין תוצאות הבדיקות אחרי הטיפולים השונים לעומת מי המקור.

תהליכי הטיפול מהם נאספות הדגימות: (1) לפני טיפול-מהשפכים מסולקת פסולת קשה הכוללת: קרשים פלסטיקים סמרטוטים וכו' ע"י מגובים, משם המים עוברים אל מתקן שיקוע גרוסת שבו מסולקים: שמנים, אבנים וחול ששוקעים לקרקעית האגן. (2) אחרי טיפול- אחרי טיפול של בוצה משופעלת בו המים מוכנסים לריאקטורים ביולוגים והחומר האורגני עובר עיכול ע"י הביומסה. אחר כך המים עוברים שיקוע להפרדת הבוצה ו-40% ממנה מוחזר בסוף התהליך לריאקטור. (3) אחרי החדרה-לאחר הטיפול של בוצה משופעלת, המים מוחדרים בקרקע החולית. החול נחשב לפילטר הטבעי הטוב ביותר ומשמש כמסננת אחרונה למים. המים מחלחלים כ-400 יום בסינון עדין מבעד לגרגרי החול הצפופים ושוקעים לקרקע מוצקה, בתום תקופה זו המים נשאבים כדי שלא יגיעו למי האקוויפר הטבעיים ומוזרמים להשקיה בנגב.

4.2.3 אילון :

מקורות המים המגיעים למט"ש איילון הם: מודיעין, מודיעין עילית, רמלה, לוד, ישובים בסביבה ואזורי התעשייה רמלוד ורמלה. לשפכים התעשייתיים יש השפעה רבה על איכות השפכים שמגיעה למט"ש. בימים בהם האזורי תעשייה אינם פועלים, העומסים ההידראולי והאורגני שווים ל 80% ו 60% בהתאמה, מהעומסים ההידראולי והאורגני בימים בהם אזורי התעשייה פעילים. בגלל ההטרוגניות של מקורות השפכים המגיעים למט"ש איילון, איכות השפכים המגיעה אליו בעלת שונות גדולה.

תהליכי הטיפול מהם נאספות הדגימות: (1) **לפני טיפול**-סינון ראשוני של החומר הגס שנמצא במי השפכים, המים נדגמים מדוגם מקורר ומייצגים את ממוצע השונות של היממה שחלפה לפני הדיוגם. (2) **טיפול ראשוני**-שיקוע ראשוני גרוויטציוני של המים (מהבוצה שנלקחת בשיקוע הראשוני מופק גז שמשמש מקור אנרגיה לתפעול המתקן). (3) **טיפול שניוני**- טיפול של בוצה משופעלת זהה לטיפול בשפד"ן.

4.2.4. רעננה:

המים המגיעים למט"ש הם שפכים סניטריים של העיר רעננה. תהליכי הטיפול מהם נאספות הדגימות: (1) **לפני טיפול**- אחרי סינון ראשוני של החומר הגס, המים נדגמים מדוגם מקורר ומייצגים את ממוצע השונות של היממה שחלפה לפני הדיוגם. (2) **טיפול שניוני** של בוצה משופעלת בשיטת SBR – "sequential batch reactors" - (טיפול הבוצה המשופעלת והשיקוע שאחריו מתבצעים באותו אגן ולא באגנים שונים) המים מוכלרים בריכוז של 1 מג/ליטר ונאספים מדוגם מקורר שמייצג את ממוצע השונות של היממה החולפת לפני הדיוגם.

(3) **מאגר ראשון**- הקולחין מוזרמים למאגר שהיה, בו הם חשופים לקרינת השמש ופעילות ביולוגית של דגים החיים בו.
(4) **מאגר שני**- המים מהמאגר הראשון מוזרמים למאגר השני דרך מתקן סינון גרנולרי של מצעי חול, פחם ובזלת בעל כושר סינון של $1\mu m$ וחשופים לקרינת השמש ופעילות ביולוגית של הדגים החיים במאגר.

4.3 בדיקות:

לאחר הדיוגם, בכל המט"שים מלבד לכיש, חולקה כל דוגמה לשני נפחים. נפח אחד סונן במסנן זכוכית $0.45\mu m$ והנפח השני לא סונן לצורך השוואה עתידית עם בדיקות שנעשו במים לא מסוננים. בלכיש, כל נפח הדוגמה סונן. לאחר סיום הבדיקות שנעשו ביום הדיוגם, הדוגמאות אוחסנו במקרר בטמפ' של $4^{\circ}C$ כדי למנוע שינויים ביולוגיים בהרכב החומרים האורגניים במים. לפני ביצוע הבדיקות השונות, הדגימות שאוחסנו במקרר הושהו בטמפ' החדר. תיאור סכמטי של מערך הבדיקות מוצג באיור 1. להלן פירוט סוגי הבדיקות שבוצעו:

ביום הדיוגם: מהנפח המסונן: pH- ערך הגבה, EC- מוליכות חשמלית, HCO_3^- - ריכוז ביקרבונט, בליעת UV בתא עם אורך אופטי של 1 סמ' בין אורכי הגל 210 nm ל-600 nm, בדיקת פלאורסנציה בטווח אורכי גל עירור 210 nm – 590 nm וטווח אורכי גל פליטה 210 nm – 600 nm.

מהנפח שלא סונן: pH, בדיקה של הידרוליזה של FDA (fluorescein diacetate) כמדד לפעילות אנזימים הידרוליטיים בדוגמאות מאילון ורעננה, בליעת UV בין אורכי הגל 210 nm ל-600 nm, בדיקת פלאורסנציה בטווח אורכי גל עירור 210 nm – 590 nm וטווח אורכי גל פליטה 210 nm – 600 nm.

בדיקות נוספות שנערכו תוך שבוע מיום הדיוגם מהנפח המסונן: Na^+ ריכוז נתרן, K^+ -ריכוז אשלגן, Mg^{+2} -ריכוז מגנזיום, Ca^{+2} -ריכוז סידן, Cl^- -ריכוז כלור, DOC - ריכוז פחמן אורגני מומס ו-TN - ריכוז חנקן כללי. מנתוני הבדיקות

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{+2} + Mg^{+2}}{2}}} \text{ – יכולת ספיחת נתרן שמחושב ע"י הנוסחה}$$

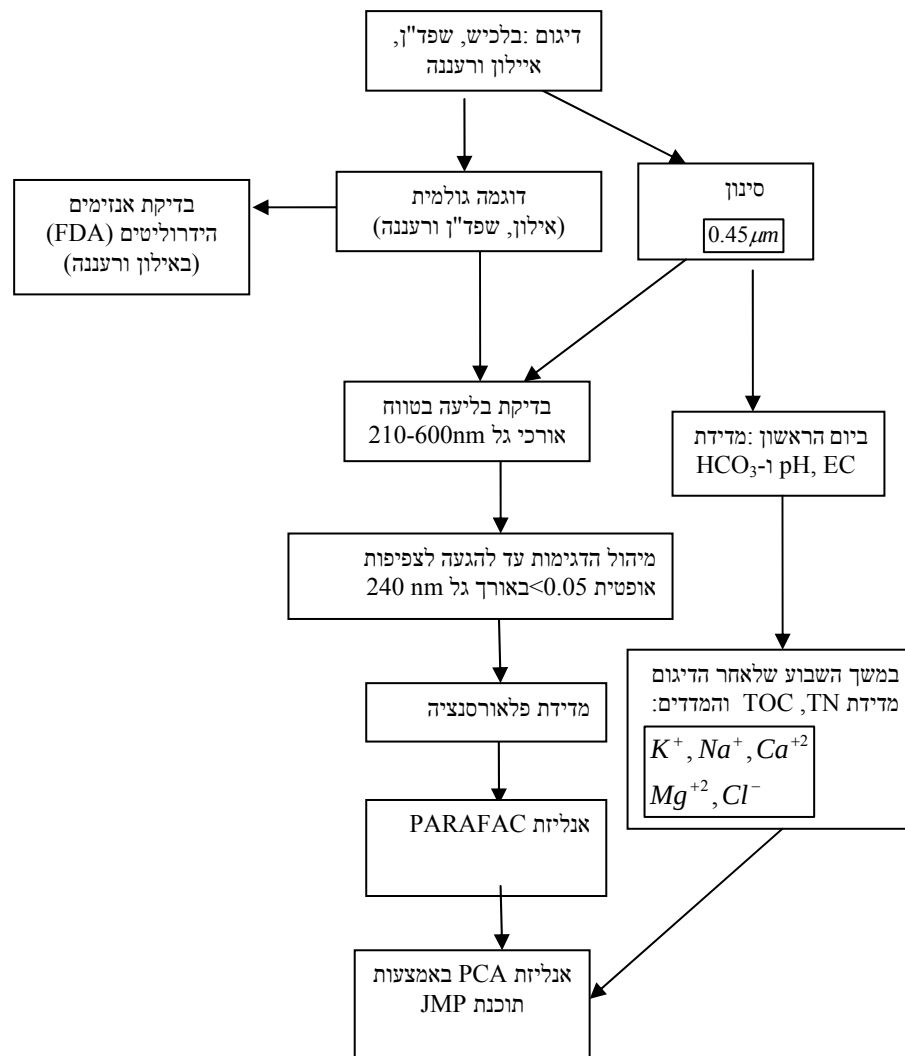
כאשר ריכוזי היונים הם ביחידות של מא"ק/ל'; סך קטיונים מסיסים שחושב מסכימת cations = $Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^+ + Na^+$

- בכל הבדיקות, למעט פלאורסנציה ו-FDA, נבדקו גם מים שפירים שנדגמו בכל אתר, המים השפירים נדגמו לצורך הערכת השתנות מאפייני המים במהלך השימוש ותהליך המחזור.

תוצאות בדיקות צריכת חמצן ביולוגית (BOD), צריכת חמצן כימית (COD) ומוצקים מרחפים (TSS) עבור הדוגמאות מאילון נלקחו ממעבדת המט"ש.

בדיקת פעילות אנזימים הידרוליטיים - FDA: הבדיקה מתבצעת לפי [5] לפני סינון הדוגמאות וכוללת (א) הוספת התמיסה של Fluorescein Diacetate (FDA) ל-50 מ"ל של דוגמה ובופר פוספאט עם pH- 7.6 (היחס משתנה בהתאם לעומס האורגני), (ב) שעה אינקובציה ב-30°C תו"כ טלטול, (ג) סרכוז במהירות של 6000 ס"לד למשך ארבע דקות בצנטריפוגה ו-(ד) בדיקת בליעת UV באורך גל 494 נ"מ. עבור כל דוגמה נבדקו שלוש חזרות.

בדיקת הפלאורסנציה: מדידה בוצעה בתמיסות עם צפיפות אופטית נמוכה מ-0.05 באורך גל 240 nm. לשם הגעה לצפיפות אופטית נמוכה מ-0.05, נבדקה בליעת UV בדגימות באורך גל 240nm וכאשר היא הייתה גבוהה מ-0.05 (בכל המקרים למעט מי שפד"ן אחרי החדרה) הדגימות נמהלו במים מזוקקים, עד להגעה לצפיפות אופטית נמוכה מ-0.05. בכל יום של מדידת פלאורסנציה, נמדדה גם דוגמה של מים מזוקקים, לצורך קיזוז רקע והתחשבות בהפרעות אופטיות שמתרחשות במהלך המדידה. בניתוח הסופי של התוצאות נלקח בחשבון המיהול של המים והתוצאות הוכפלו בפקטור המיהול.



איור 1. תיאור סכמטי של מערך הבדיקות שבוצעו בכל הדגימות שנלקחו ממתקני טיהור הקולחין השונים. כל הבדיקות התבצעו ביום הדיגום אלא אם צוין אחרת, למעט אנליזות PARAFAC ו-PCA שבוצעו בסוף סדרת הדיגומים.

ניתוח כימומטרי של מטריצות עירור-פליטה שהתקבלו ממדידות הפלאורסנציה התבצע ע"י אנליזת PARAFAC (parallel factor analysis) [6,7] בתוכנת MATLAB בעזרת קוד שנכתב ע"י Stedmon and Bro [8], המאפשר הפרדה מתמטית של תרומות ממרכיבים כימיים שונים לפלאורסנציה הכללית. הניתוח של תוצאות הפלאורסנציה התבצע בכמה דרכים: (1) עבור המים מכל מט"ש בנפרד שעברו סינון במעבדה; (2) עבור המים מכל מט"ש בנפרד שלא עברו את הסינון הנ"ל; (3) עבור המים לפני ואחרי סינון לכל מט"ש בנפרד; (4) עבור כל הדגימות מכל המט"שים לפני סינון; (5) עבור כל הדגימות מכל המט"שים אחרי סינון; (6) כל הדגימות מכל המט"שים לפני ואחרי סינון ביחד.

ניתוח קשרים בין הנתונים מכל המדידות השונות התבצע ע"י אנליזת PCA (Principal Component Analysis) ע"פ קורלציות בתוכנת JMP. הניתוח התבצע עבור המדדים המבטאים את החומר האורגני ועבור המדדים המבטאים את החומר האנאורגני בכל מט"ש בנפרד.

5. תוצאות עיקריות ודין

כל תוצאות המדידות עבור אפיון של החא"מ בפרט ומי הקולחין בכלל, המפורטות למעלה, זמינות בטבלאות וגרפים. בדו"ח נתמקד בהצגת תוצאות מאפייני החא"מ השונים: הרכיבים הפלאורסנטיים, ריכוז DOC ובליעה ב-UV₂₅₄ עבור כל מט"ש. מתחילת השנה השנייה אפיינו את הבידומסה גם בעזרת מדידת FDA עבור הדגימות מאילון ורעננה. בנוסף אספנו את נתוני המדידות לאפיון הח"א שנערכו באילון (כ-TSS, BOD ו-COD) ע"מ שיהיו היבט נוסף לאפיון של החא"מ ולחפש קשרים בין התכונות השונות של החא"מ.

5.1. רכיבים פלאורסנטיים במים ברמות הטיפול השונות במתקנים השונים והשתנותם:

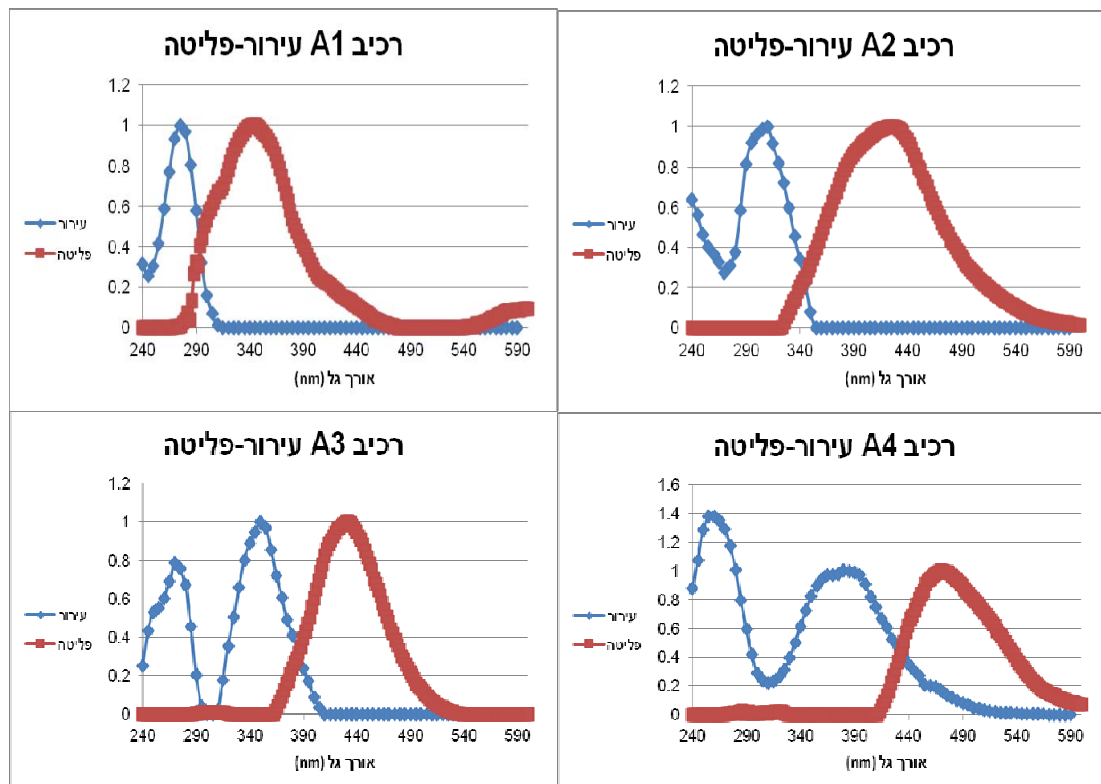
בניתוח המפות הפלאורסנטיות מכל המט"שים נמצאו בסה"כ שישה רכיבים פלאורסנטיים: A1-A6, המוצגים בטבלה 2 ובאיורים 2 ו-3. אותם רכיבים נמצאו גם בניתוח המפות של המים שסוננו וגם בניתוח המפות של המים שלא סוננו. בשני הניתוחים, הריכוז היחסי של הרכיבים היה דומה. למעט, שלב הלפני טיפול בו היו הבדלים ניכרים בריכוז היחסי, במיוחד עבור רכיב A1. בכל מט"ש, נמצאו ארבעה רכיבים מתוך השישה. כאשר, בלכיש ובשפד"ן נמצא בכל אחד מהמתקנים רכיב הייחודי רק לו. שלושה מהרכיבים: A2-A4 זוהו כרכיבים דמוי הומיים. רכיב אחד: A1 זוהה כדמוי חלבוני, דמוי טריפטופן. רכיב אחד: A5 זוהה כדמוי פנטרין (חומר ארומטי בעל שלוש טבעות). רכיב A6 טרם זוהה. דוגמא להשתנות של הריכוז היחסי (הממוצע בין תאריכי דיגום שונים) של הרכיבים לאורך שלבי הטיפול בכל מט"ש מוצגת באיור 4. ראוי להדגיש כי שיטת ניתוח הרכיבים הפלאורסנטיים מאפשרת עבור מט"ש נתון, להשוות את "הריכוז היחסי" רק עבור רכיב מסוים בין הטיפולים השונים אך לא בין רכיבים שונים. רכיב A1 הדמוי חלבוני, הראה רגישות רבה לפעילות ביולוגית בכל המט"שים. כאשר, בשלב הטיפול הביולוגי התקבלה ירידה חדה של ריכוז רכיב זה. בשלבי הטיפול האחרים ברעננה, לא הראה הרכיב דפוס התנהגות ברור וריכוזו נשאר ללא שינוי. לעומת זאת, בשפד"ן בשלב ההחדרה ירד הריכוז היחסי של הרכיב A1 לערכים נמוכים מאד עד אפסיים. בלכיש (ברוב הדיגומים), בשלושת שלבי הטיפול הראשונים הריכוז היחסי של הרכיב עלה, וירד רק בטיפול הרבעוני. רכיב A2 הדמוי הומי, הראה גם כן ירידה משמעותית בריכוזו בשלב הטיפול הביולוגי בכל המט"שים. בשפד"ן, בעקבות טיפול ההחדרה, המשיך ריכוזו לרדת לערכים אפסיים. אבל ברעננה, במעבר למאגר הראשון, לא נצפה שינוי ובמעבר למאגר השני לאחר סינון עומק נצפתה ירידה מזערית. באילון, הטיפול הראשוני, לא השפיע על הריכוז היחסי של הרכיב ובלכיש, לא נצפה דפוס התנהגות קבוע של הרכיב לאורך שלבי הטיפול. רכיב A3 הדמוי הומי, הציג גם כן ירידה בריכוז בטיפול הביולוגי. כאשר, באילון ושפד"ן היא הייתה קלה יחסית וברעננה משמעותית. ברעננה, ריכוז הרכיב המשיך לרדת לאורך הטיפול. בשפד"ן, הוא ירד לערכים אפסיים בעקבות ההחדרה. באילון הטיפול הראשוני לא השפיע על הריכוז כלל. בלכיש, לא נצפה שינוי לאורך כל הטיפול בריכוז היחסי של הרכיב.

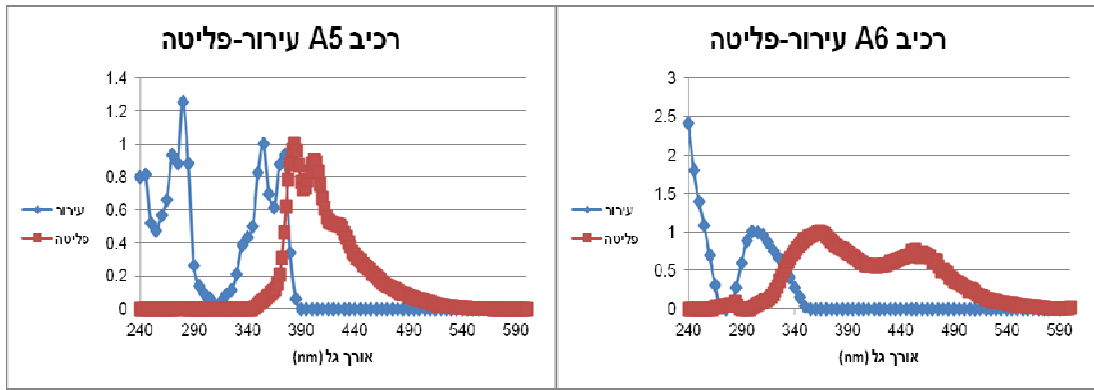
רכיב A4 הדמוי הומי, התקבל ברעננה ובאילון בלבד. ברעננה, נצפתה ירידה משמעותית בריכוז היחסי של הרכיב בטיפול הביולוגי שהמשיכה גם בשלבי הטיפול הבאים. באילון, נצפתה ירידה קלה מאד בטיפול הביולוגי. **רכיב A5** התקבל בלכיש בלבד, ספקטרום העירור-פליטה שלו ייחודי מכיוון שהוא בעל שני שיאים של פליטה, **מאפיין נדיר עבור חא"מ פלאורסנטי**. מכיוון שהספקטרה של הרכיב דומה לספקטרה פלאורסנטית של פננטרן, נקרא הרכיב על ידינו דמוי פננטרן ואנו מניחים שהוא מייצג חומר בעל תכונות דומות לפננטרן. מציאתו של הפננטרן במים מעידה על זיהום אנטרופוגני מיוחד בסוגו, אולי מקורו במפעל אינטל בקרית גת שמהווה מקור לכ-50% מהמים בלכיש. בריכוזו היחסי, לא נצפה שינוי קבוע לאורך שלבי הטיפול והשינויים שנצפו היו מאד קטנים. **רכיב A6** התקבל בשפד"ן בלבד, גם הוא בעל ספקטרת עירור-פליטה ייחודית, בעלת שני שיאים של פליטה. הרכיב הציג ירידה משמעותית של הריכוז היחסי בשני שלבי הטיפול.

טבלה 2. הרכיבים הפלאורסנטיים ע"פ המודל הכללי.

רכיב	שיא עירור (nm)	שיא פליטה (nm)	זיהוי
A1	<240,275	342	דמוי חלבוני-טריפטופן [9-11]
A2	<240,310	426	דמוי הומי יבשתי [10]
A3	255,380	470	דמוי הומי יבשתי [9,11]
A4	270,350	432	דמוי הומי יבשתי [9-11]
A5	245,280,355,375	384,402	דמוי פננטרן (זיהום אנטרופוגני ספציפי)
A6	<240,300	364,454	לא ידוע (זיהום אנטרופוגני ספציפי)

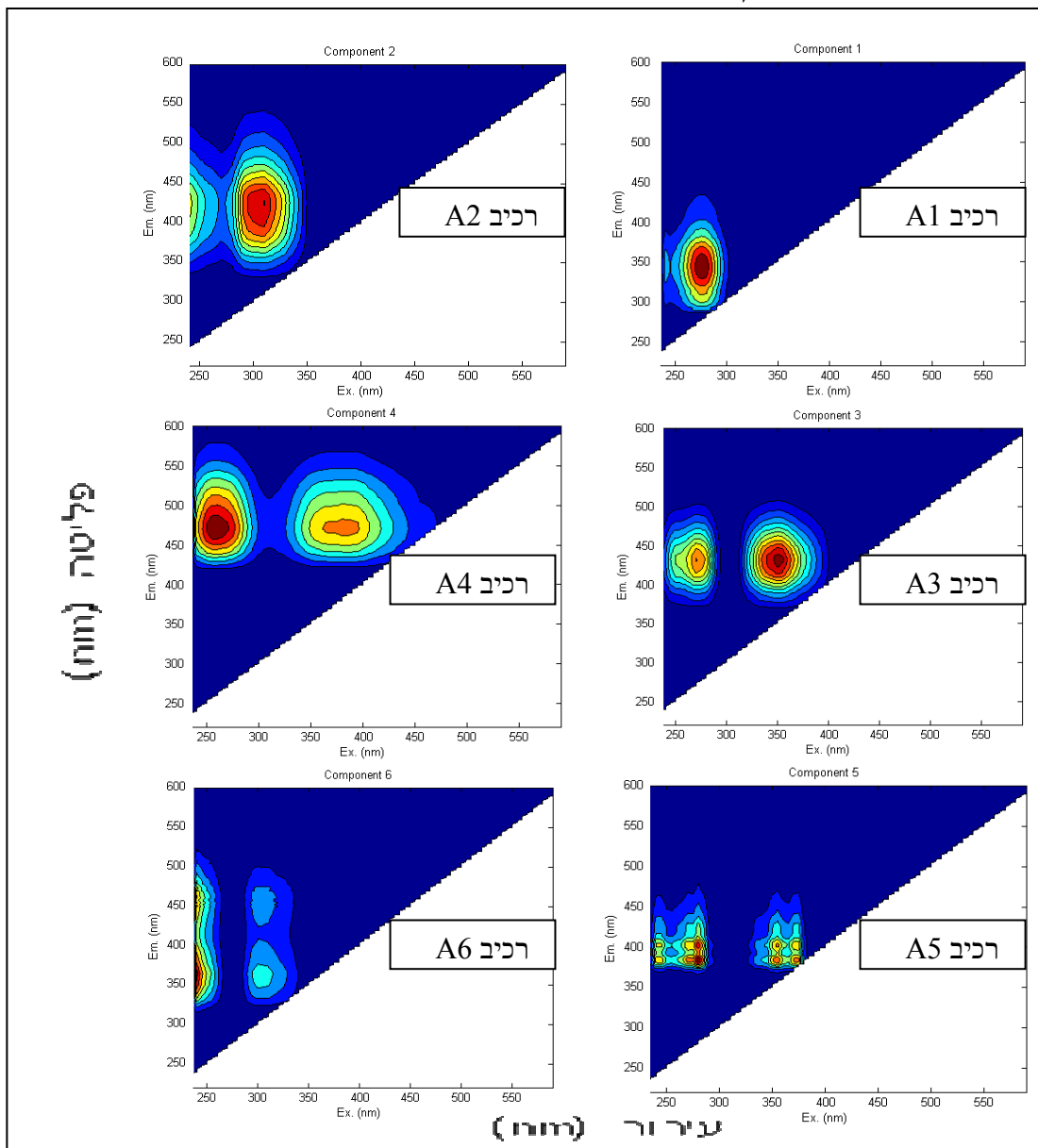
עוצמה מכורמלית





אורך גל (ננומטר)

איור 2. ספקטרומים עירור-פליטה של הרכיבים הפלואורסנטים. ספקטרום העירור הוא השמאלי-כחול וספקטרום הפליטה הוא הימני-אדום. ציר y- עוצמה מנורמלת (normalized spectral loading) וציר x- אורך גל. נרמול העוצמה עבור כל ספקטרום בוצע ע"פ העוצמת השיא. אם היו שני שיאי עירור או פליטה, העוצמה בעירור נורמלה לעוצמת השיא שנמצא באורכי גל ארוכים יותר והעוצמה בפליטה נורמלה ל עוצמת השיא שנמצא באורכי גל קצרים יותר.

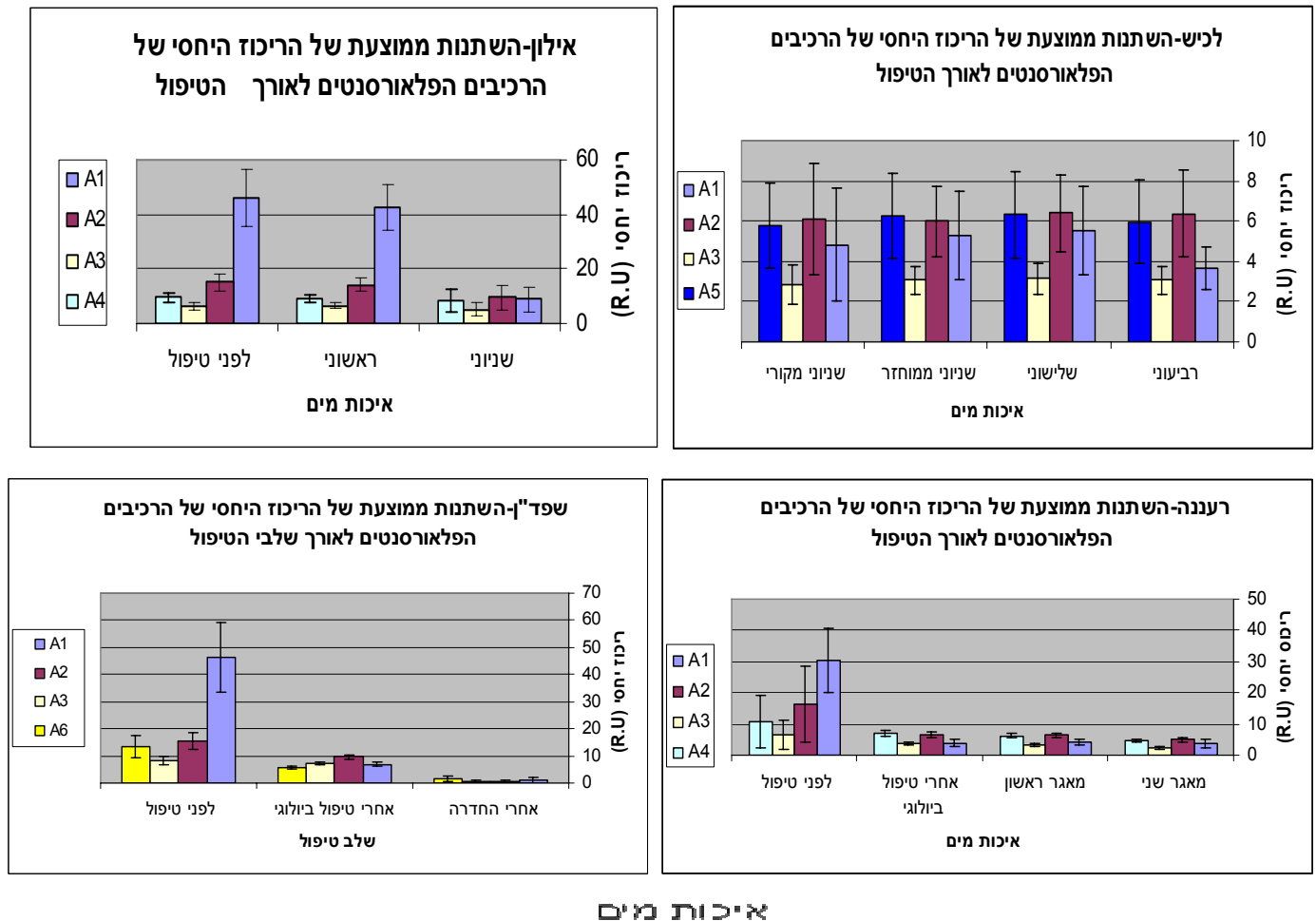


עירור (ננומטר)

פליטה (ננומטר)

איור 3. מפות עירור- פליטה של הרכיבים הפלואורסנטים שנמצאו. ציר y- אורך גל פליטה, ציר x- אורך גל עירור. העוצמה מבוטאת ע"י הצבע, כאשר הצבע אדום מבטא את העוצמה החזקה ביותר.

דוגמה לאפיון החא"מ בעת תקלה במט"ש ע"י בדיקת הפלאורסנציה ניתן לראות בטבלה 3. בתאריך 3.4.11 הייתה תקלה בטיפול השניוני במט"ש אילון, שגרמה לכך שהמים בסוף הטיפול השניוני היו באיכות ירודה ולא באיכות הרגילה. בתוצאות הבדיקה הפלאורסנטית מה-3.4.11 המוצגות בטבלה 3 רואים בברור שהטיפול לא שיפר את איכות המים (לא הקטין את הריכוזים יחסים של מרכיבים פלאורסנטיים). בנוסף, בתאריך 1.5.11 באילון מערכת הקירור של דוגם השפכים לא עבדה ולכן, התרחשה פעילות ביולוגית במים שאת תוצאותיה רואים בריכוז הנמוך של הרכיבים הפלאורסנטיים בשלב הלפני טיפול של תאריך זה (תוצאות הפלאורסנציה עבור הדגימות משנת 2011 במט"ש אילון מוצגות, לדוגמה, בטבלה 3).



איור 4: השתנות של הריכוזים היחסיים (הממוצעים בין תאריכי דיגום שונים) של הרכיבים הפלאורסנטיים במהלך הטיפול במט"שים השונים. ציר y- ריכוז יחסי של הרכיב. ציר x- איכות מים (שלב טיפול). הרכיבים מסומנים בצבעים הבאים: A1- סגול, A2- בורדו, A3- בז', A4- תכלת, A5- כחול ו-A6-צהוב.

5.2. בליעה ב-UV וריכוז DOC במים ברמות הטיפול השונות במתקנים השונים והשתנותם

התוצאות של מדידת הבליעה ב-UV וריכוז DOC עבור כל מט"ש מוצגות באיורים 5 ו-6 בהתאמה. ניתן לראות שבמדדי הבליעה ב-UV וה-DOC, קיים שיפור דרסטי באיכות מי הקולחין בכל המט"שים בשלב הטיפול הביולוגי. במט"ש איילון, ניתן לראות בתאריך 3.4.11 שהבליעה ב-UV והריכוז של DOC גבוהים, נתון שמשקף תקלה שהתרחשה בטיפול השניוני. לעומת זאת, טיפול ראשוני באילון אינו משפר את איכות מי קולחין (אין שינוי בבליעה ב-UV ו-DOC). בשפד"ן טיפול ההחדרה מוריד את הבליעה ב-UV ו-DOC לערכים אפסיים בדומה למים שפירים, וברעננה, סינון העומק (מאגר שני) גורם

לירידה קלה בערכי הבליעה ב-UV. מאידך, במתקן שדרוג הקולחין של מו"פ לכיש לא נמצא שיפור באיכות מי קולחין, במדדי הבליעה ב-UV וה-DOC, גם בשלב הטיפול השניוני והשלישוני ולפעמים אף בטיפול הרבעוני. אבל, בתאריכי דיגום בודדים ניתן לראות גם בלכיש הבדלים משמעותיים בבליעה ב-UV ו-DOC אחרי טיפול שלישוני ורביעוני.

5.3 בדיקת ההידרוליזה של FDA כמדד לפעילות אנזימים הידרוליטיים

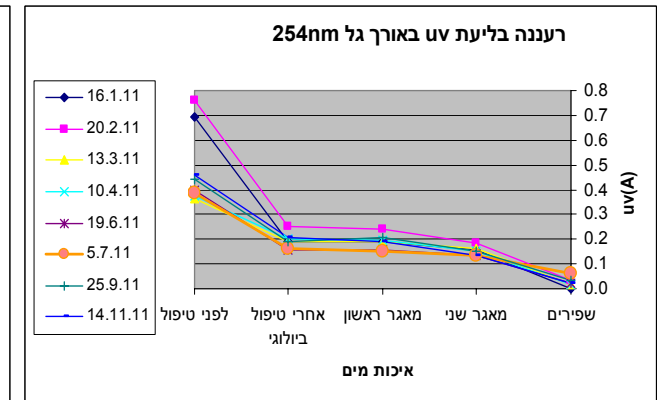
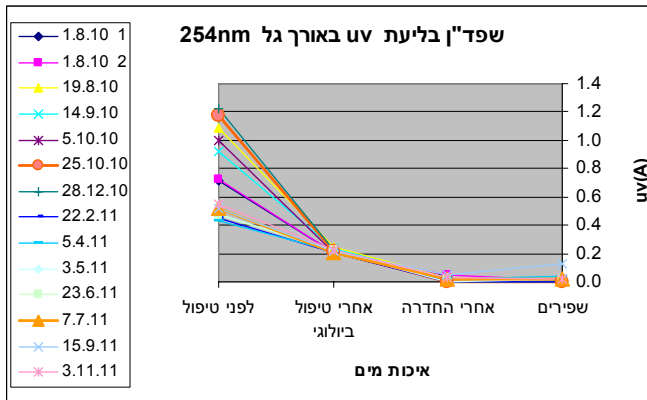
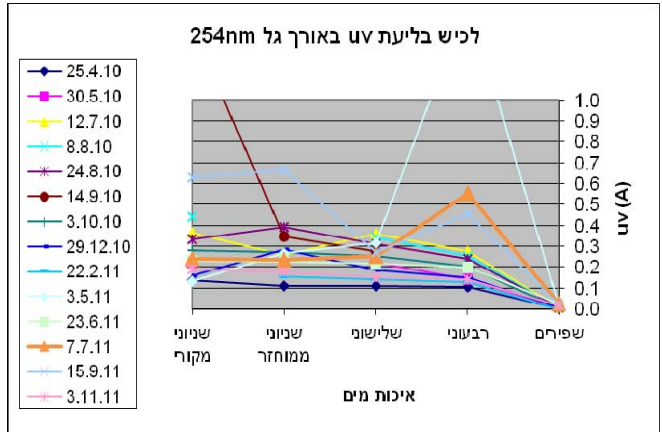
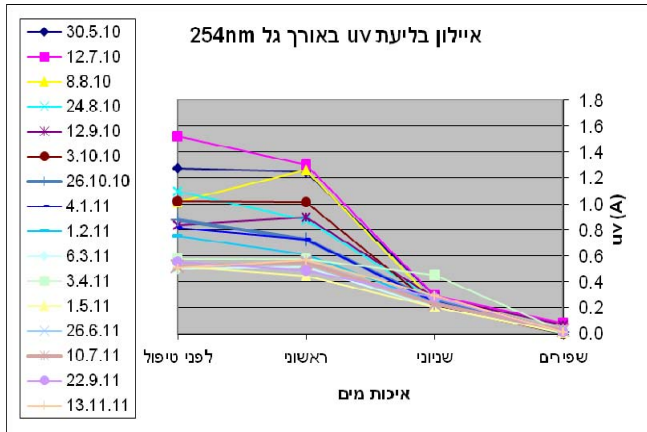
בדיקות ההידרוליזה של FDA נערכו כאמור רק בדיגומים מאילון ורעננה, בשנת המחקר השנייה והן מוצגות באיור 7. ניתן לראות בשני המט"שים שהטיפול הביולוגי משפיע דרסטית על הערך של מדד זה. בדיגום מהתאריך 3.4.11, ערכי ה-הידרוליזה FDA משקפים תקלה שהתרחשה בטיפול השניוני שגרמה לכך שהמדד יהיה גבוה, ב-1.5.11 מערכת הקירור בדוגם השפכים לא עבדה ולכן הערכים נמוכים.

טבלה 3. השתנות ברכוזים יחסיים של הרכיבים הפלואורסנטיים ממט"ש אילון בשנת הדיגום השנייה

(איכות המים מסומנת ע"י הצבעים כאשר: **אדום**-שלב "לפני טיפול", **צהוב**-שלב "טיפול ראשוני" ולבן-שלב טיפול שניוני. התוצאות החריגות מוקפות במלבן).

דוגמה	A1	A2	A3	A4
שניוני 4.1.11	6.65	7.69	6.65	4.14
ראשוני 4.1.11	42.59	14.47	8.13	4.97
לפני טיפול 4.1.11	57.00	17.93	9.77	5.39
שניוני 1.2.11	7.01	6.85	6.07	3.89
ראשוני 1.2.11	32.22	11.98	8.12	5.44
שניוני 6.3.11	5.84	7.06	6.16	3.72
ראשוני 6.3.11	38.10	13.21	7.41	5.44
לפני טיפול 6.3.11	38.22	12.94	7.72	5.84
שניוני 3.4.11	37.57	14.51	7.84	4.95
ראשוני 3.4.11	41.71	14.17	8.12	5.45
לפני טיפול 3.4.11	47.22	13.87	8.83	4.22
שניוני 1.5.11	6.84	7.88	6.83	5.01
ראשוני 1.5.11	37.94	14.05	8.43	6.02
לפני טיפול 1.5.11	15.39	5.23	3.04	2.44
שניוני 26.6.11	5.84	7.70	6.89	4.64
ראשוני 26.6.11	36.86	14.19	9.01	6.29
לפני טיפול 26.6.11	33.97	13.19	8.54	5.95
שניוני 10.7.11	7.56	9.22	7.83	5.19
ראשוני 10.7.11	48.98	18.71	11.34	8.70
לפני טיפול 10.7.11	39.28	14.91	9.51	6.27
שניוני 22.9.11	11.65	10.22	8.29	5.47
ראשוני 22.9.11	34.93	12.53	7.13	5.53
לפני טיפול 22.9.11	38.65	13.58	7.39	5.41
שניוני 13.11.11	12.00	9.34	7.40	4.94
ראשוני 13.11.11	51.07	17.17	9.60	6.86
לפני טיפול 13.11.11	40.88	14.54	8.53	6.16

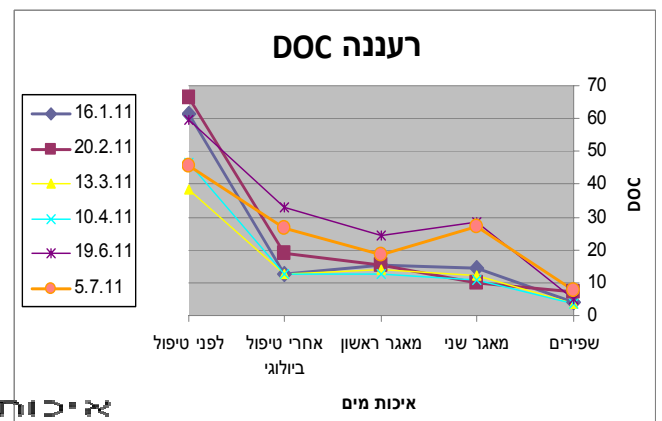
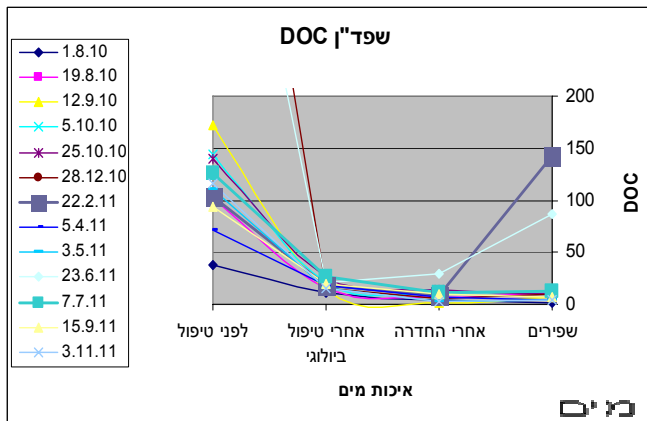
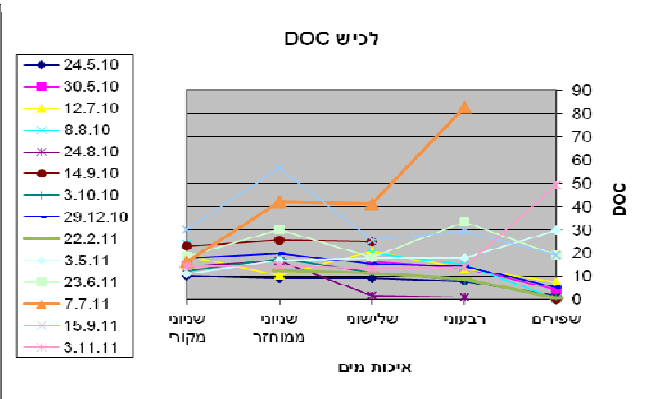
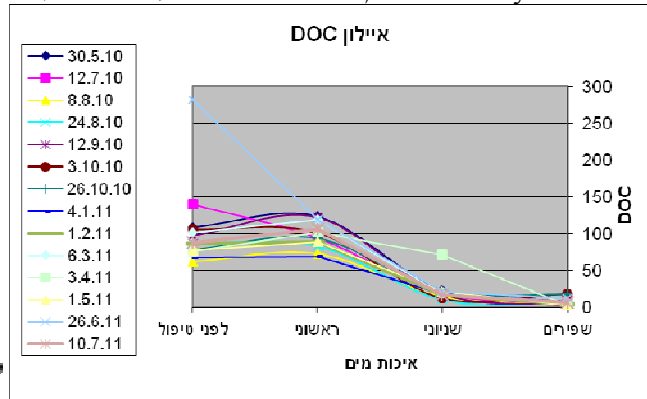
בליעת UV(A)



איכות מים

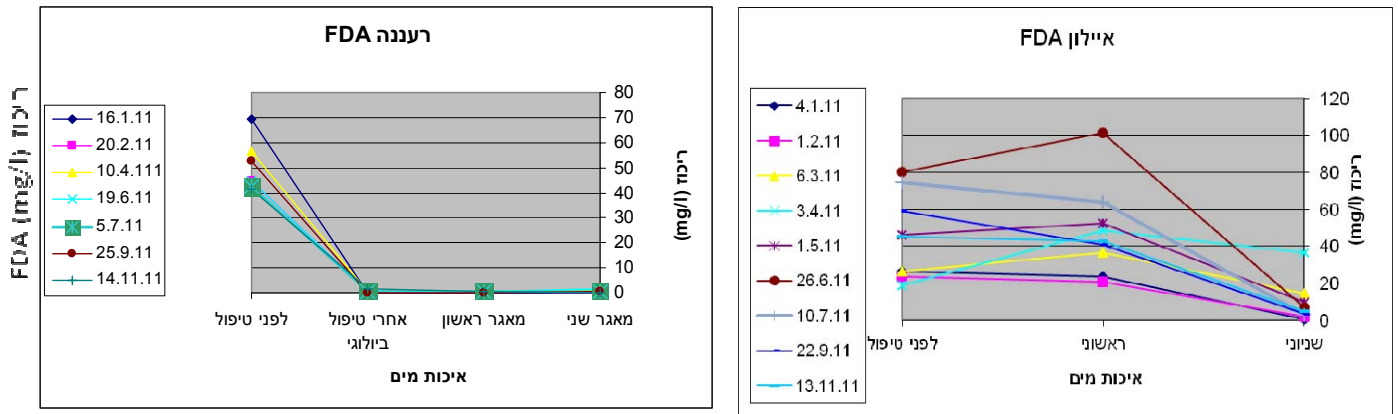
איור 5. השתנות בליעת UV במט"שים השונים ע"פ תאריכי הדיגום. ציר y – בליעת UV, ציר x – איכות מים (שלב טיפול)

ריכוז DOC (mg/l)



איכות מים

איור 6. השתנות ריכוז DOC במט"שים ע"פ תאריכי הדיגום. ציר y – ריכוז DOC (מ"ג/ל), ציר x – איכות מים (שלב טיפול).



איכות מים

איור 7. השתנות בהידרוליזה של FDA באילון ורעננה ע"פ תאריכי הדיגום. ציר y – ריכוז FDA, ציר x – איכות מים (שלב טיפול)

הערות לגבי כל הנתונים שהוצגו עבור המדדים האורגניים (1) – מי השפכים באילון נדגמו מדוגם אוטומטי והם משקפים ממוצע של 24 שעות. לעומתם, מי הקולחין מהטיפול הראשוני נדגמו בדיגום רגעי והם משקפים את מצב המים ברגע הדיגום. לכן, יתכן ותיאור השוני בין שלב הלפני טיפול לשלב הטיפול הראשוני באילון אינו מדויק. אבל, עדיין אינו מחטיא בהרבה את המצב האמיתי.

(2) – בתאריך 6.3.11 הייתה חדירה של בוצה למי הקולחין בסוף תהליך הטיפול. אבל, לא נצפו חריגות בתוצאות הבדיקות הני"ל בכל המדדים.

(3) – על פי כל המדדים המבטאים את ריכוז החומר האורגני, לא נצפה דפוס התנהגות עונתי של השתנות ריכוז החומר האורגני.

5.4 תוצאות ניתוח PCA:

השתנות המדדים עבור המרכיבים האורגניים והאנאורגניים לאורך הטיפול ובתאריכים שונים נבחנו ע"י אנליזת PCA. במבחן זה מחפשים את הקומבינציות הליניאריות (principal components, PCs) אשר מבטאות את מירב השונות המשותפת של המשתנים הנבחנו. המטרה הייתה לבחון: (1) האם בעזרת ה- PC אפשר לחלק את המדדים שנבחנו לקבוצות על פי השונות אותה הם חולקים עם ה- PC השונים וכך להבחין בשוני בין שלבי הטיפול השונים? (2) האם ה- PC בכל המט"שים מייצגים אותם מדדים? כלומר האם ישנם קשרים בין המדדים השונים האחראים לכך שאותם מדדים יחלקו אותה שונות המיוצגת על ידי אותו PC? כדי לקבל PCs שמבטאים באופן מקסימלי את השונות של המדדים, חולקו המדדים לשניים: מדדים המבטאים את החומר האורגני ומדדים המבטאים את החומר האנאורגני. מכיוון שמספר ה- PCs שמתקבלים הוא כמספר המשתנים שמוכנסים לניתוח, בכל ניתוח נבחרו רק PCs שמבטאים 10% ומעלה של השונות השווה ל-eigenvalue בערך של 1 [12].

5.4.1 קשרים בין מדדים הניסויים לבין ה- PCs (להלן קומפוננטות)

הקשרים בין המדדים הניסויים והקומפוננטות מוצגים בטבלה 4 כאשר המספרים מייצגים תוצאות קורלציות. קשר בין מדדים והקומפוננטות נחשב למשמעותי כאשר ערך הקורלציה $|0.7| > |0.7|$ [12]. בחומר האורגני בלכיש התקבלו שלוש קומפוננטות המבטאות 82.7% מהשונות, כאשר השתיים הראשונות מבטאות 37.2% ו-33.7% מהשונות בהתאמה. מכיוון שבלכיש הקומפוננטות הן בעלות השפעה דומה ניתן לומר שהשתנות העיקרית באיכות המים בלכיש היא במדדים שנמצאים בקורלציה חזקה עם שתי הקומפוננטות הראשונות, קרי הרכיבים הפלאורסנטיים והחנקן הכללי.

בחומר האנאורגני בלכיש שלושת הקומפוננטות הראשונות מבטאות חלק קטן יותר מהשונות (73.3%) אולם הקומפוננטה הראשונה דומיננטית יותר (39.4% לעומת 25.5% שהשנייה מבטאת) ולכן, הגורמים באיכות המים שהשתנו בצורה המשמעותית ביותר הם: ביקרבונט, פחמן אנאורגני ונתרן.

בחומר האורגני באילון שלושת הקומפוננטות הראשונות מבטאות 87.1%, כאשר ההשפעה של הקומפוננטה הראשונה דומיננטית (54.7%). המדדים שהיא מייצגת אלו המדדים המבטאים בצורה מיטבית את השוני באיכות המים ואלו הרכיבים הפלאורסנטיים, כאשר המדדים הקונבנציונליים (COD, BOD, UV ו-TSS) מבטאים גם כן את השוני באיכות המים, אם כי בצורה פחותה מהמדדים הפלאורסנטיים (מבוטאים ע"י קומפוננטה 2 שמבטאת רק 21.8% מהשונות). בחומר האנאורגני באילון בדומה ללכיש: ביקרבונט, פחמן אנאורגני, נתרן וגם מוליכות חשמלית וכלור מייצגים את ההשתנות באיכות המים (מרכיבים את הקומפוננטה שמבטאת רק 39.2% מהשונות).

בחומר האורגני בשפד"ן שתי קומפוננטות מבטאות 91.3%, מתוכם הקומפוננטה הראשונה שנמצאת בקורלציה עם החומרים הפלאורסנטיים (למעט A_2) וביעה ב-UV מבטאת 81.1% מהשונות. לכן, בשפד"ן ניתן לומר שהקומפוננטה הראשונה והמדדים שבקורלציה עמה מבטאים בצורה מיטבית מאד את השוני באיכות המים. בחומר האנאורגני בשפד"ן לקטיונים החד ערכיים ולחומציות השפעה מרבית על השוני באיכות המים (44.6%) בעוד של-ביקרבונט ולמוליכות החשמלית השפעה מועטה יותר (25.5%) ביחס למט"שים הקודמים.

בחומר האורגני ברעננה שתי הקומפוננטות הראשונות מבטאות כמעט את כל השונות (96.3%), כאשר הראשונה (73.75%) דומיננטית מאד ביחס לשנייה (22.5%). כאן בניגוד למט"שים האחרים קורלציה עם החומרים הפלאורסנטיים למעט A_1 נמוכה וקורלציה עם המדדים הקונבנציונליים (UV, TOC, TN ו-FDA) היא המשמעותית. בחומר האנאורגני ברעננה הקשרים פחות ברורים, יש ארבע קומפוננטות שמבטאות 84.5% מהשונות כאשר הראשונה שמבטאת את ביקרבונט, מוליכות חשמלית ופחמן אנאורגני היא הדומיננטית ומבטאת 39.2% מהשונות.

לסיכום, בכל המט"שים למעט רעננה, הרכיבים הפלאורסנטיים הם הדומיננטיים בשונות של החומר האורגני. בכולם כולל רעננה הרכיב A_1 שהוא דמוי חלבוני ויכול להעיד על פעילות מיקרוביאלית, דומיננטי. בחומר האנאורגני שלושה מדדים מתוך ארבעת המדדים: בי קרבונט, מוליכות חשמלית, פחמן אנאורגני ונתרן היו תמיד דומיננטיים בהסבר השונות.

טבלה 4: קשרים בין מדדים הניסויים לבין הקומפוננטות - ראה בהמשך

(המדדים העיקריים שמייצגים קשרים חזקים עם הקומפוננטות אלו המדדים המוקפים במלבן אדום שמשמעותו היא שיותר מ-0.7 מהשונות שלהם מוסברת ע"י הקומפוננטה [12]. אחוז מוסבר מהשונות הוא האחוז שהקומפוננטה מבטאת מהשונות הכללית ואחוז מוסבר מצטבר הוא סך השונות שמוסברת ע"י הקומפוננטות עד לקומפוננטה הנוכחית).

אילון אורגני- העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
TN	0.685593	0.566878	0.088216
TOC	0.150434	0.278465	0.862204
u.v in 254 nm	0.252672	0.842965	0.207600
FDA	0.346495	0.153109	0.843133
A1	0.781825	0.521236	0.183948
A2	0.935631	0.266861	0.183180
A4	0.941462	0.012036	0.113585
A3	0.868935	-0.203779	0.351428
BOD5 [mg/l]	0.144865	0.876243	0.290261
COD	0.078691	0.812164	0.518854
TSS	-0.021412	0.861460	-0.027177
מוסבר מהשונות %	54.731%	21.799%	10.582%
מוסבר מצטבר %	54.731%	76.53%	87.112%

לכיש אורגני-העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
TN	0.900828	-0.067982	0.284538
TOC	0.664845	0.335837	0.183023
u.v in 254 nm	0.262718	-0.069483	0.935059
A2	0.533122	0.751863	-0.194271
A5	-0.870896	0.295580	-0.059824
A3	-0.057648	0.913409	-0.142964
A1	-0.176208	0.845223	0.114652
מוסבר מהשונות %	37.193%	33.724%	11.752%
מוסבר מצטבר %	37.193%	70.917%	82.669%

רענה אורגני-העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2
TN	0.9299182	0.3139698
TOC	0.9267438	0.1926968
u.v in 254 nm	0.9526023	0.0993522
FDA	0.9313902	0.3078412
A2	0.2994793	0.9514513
A4	0.1590561	0.9809972
A1	0.7661474	0.6345312
A3	0.2376400	0.9666503
מוסבר מהשונות %	73.754%	22.52%
מוסבר מצטבר %	73.754%	96.274%

שפד'ן אורגני- העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2
TN	0.6873030	0.5802398
TOC	0.1644737	0.9145975
u.v in 254 nm	0.7294671	0.6371467
A2	0.6821418	0.6915402
A1	0.9347392	0.3212952
A3+	0.9287299	0.1480332
A6	0.8126195	0.5603409
מוסבר מהשונות %	81.062%	10.244%
מוסבר מצטבר %	81.062%	91.306%

אילון אנאורגני-העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.375210	0.468032	-0.460515
HCO3	0.835146	-0.038598	-0.220081
EC	0.846555	0.322262	0.043163
IC	0.772441	-0.489399	0.156896
NA	0.878274	0.324446	-0.083632
K	-0.003432	0.844120	0.176044
Ca	0.037118	-0.014843	0.870355
Mg	0.038522	-0.437056	-0.644088
Cl	0.742915	-0.138621	0.013166
מוסבר מהשונות %	39.196%	18.578%	15.197%
מוסבר מצטבר %	39.196%	57.774%	72.971%

לכיש אנאורגני-העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.011350	-0.007296	0.921115
HCO3	0.933166	-0.119505	-0.035090
EC	0.548975	0.607817	-0.096932
IC	0.852329	-0.036985	-0.058826
NA	0.913631	-0.091251	-0.022716
K	-0.201235	0.477881	0.657078
Ca	-0.223046	0.871306	-0.049660
Mg	-0.297248	0.669637	0.168931
Cl	0.174842	0.662116	0.242943
מוסבר מהשונות %	34.937%	25.495%	12.849%
מוסבר מצטבר %	34.937%	60.432%	73.281%

רענה אנאורגני- העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3	קומפ' 4
PH	-0.131608	0.674005	-0.159179	0.183620
HCO3	0.974574	-0.076172	-0.178235	0.028083
EC	0.954221	-0.050415	0.194212	0.087842
IC	0.969316	-0.151700	-0.045928	0.060163
NA	-0.311185	0.791909	0.195754	-0.073849
K	0.322884	-0.145782	0.849389	0.143114
Ca	0.108486	-0.035376	0.065828	0.958946
Mg	0.319489	0.007047	-0.847541	0.038691
Cl	-0.155727	-0.825814	0.148558	0.201794
מוסבר מהשונות %	37.626%	20.646%	15.708%	10.561%
מוסבר מצטבר %	37.626%	58.272%	73.98%	84.541%

שפד'ן אנאורגני- העפעת המדדים על הקומפוננטות

	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.743035	-0.200092	0.317766
HCO3	0.190763	0.919560	0.007379
EC	0.487551	0.713346	0.179926
IC	0.673984	0.303544	0.071233
NA	0.881260	0.395317	0.046729
K	0.783272	0.344186	0.056081
Ca	0.067494	0.285652	0.869879
Mg	0.040770	-0.086052	0.835196
Cl	0.603800	0.210791	-0.288622
מוסבר מהשונות %	44.586%	17.715%	11.228%
מוסבר מצטבר %	44.586%	62.337%	73.565%

5.4.2. קורלציות עבור מדדים שנמצאו בקומפוננטה משותפת ברוב המט"שים.

בחומר האורגני: מדידות FDA ו-DOC (TOC) מראות בשני המט"שים בהם נבדקה פעילות של אנזימים הידרוליטיים שהם בעלי קורלציה חזקה באותה הקומפוננטה.

בחומר האנאורגני: מלבד המתקן בלכיש שאיכות הטיפול בו על פי התוצאות אינה יעילה, HCO_3^- ו-EC הם בעלי קורלציה חזקה באותה הקומפוננטה.

הקורלציות בין המדדים הנ"ל מוצגות בטבלה 5.

טבלה 5: ערך R^2 עבור קורלציות בין HCO_3^- ל-EC ו-FDA ל-DOC

פרמטר מול פרמטר/מט"ש	אילון	שפד"ן	רעננה
HCO_3^-	0.73	0.44	0.77
DOC	0.49		0.80

5.4.3. זיהוי קבוצתיות בהתפלגות של דוגמאות מים.

איור 8א,ב מציג את ההתפלגות של דוגמאות מים במישור של שני הפרינציפלים. הפרינציפלים מחושבים ממכפלת השבר העשירי של כל מדד בכל קומפוננטה (טבלה 4) בתוצאת הבדיקה של מדד זה עבור כל דגימה. על פי הקורלציות שהוצגו בטבלה 4, ככל שמתרחקים מראשית הצירים לאזור השלילי של הפרינציפלים המדדים הניסויים יורדים ואיכות המים עולה וככל שמתרחקים מראשית הצירים לאזור החיובי של הפרינציפלים איכות המים יורדת. ההבחנה הזו נותנת לנו כלי איכותי לבחון את ההתפלגות של דוגמאות מים במישור של שני הפרינציפלים בכל מט"ש ובכל שלב טיפול, על החומר האורגני והאנאורגני ולזהות דגימות חריגות. ככל שקומפוננטות 1 ו-2 (טבלה 4) מבטאות טוב יותר את השונות, כלומר, אחוז השונות שהן מסבירות יותר גבוה, ההבחנה בין איכויות המים תהיה יותר ברורה.

לכיש:

על פי איור 8א ניתן לראות שעבור המדדים המבטאים את החומר האורגני וגם עבור אלו המבטאים את החומר האנאורגני הגורם העיקרי המשפיע על הפרינציפלים, הוא תאריך הדיגום ולא שלב הטיפול. כלומר, ההבדל באיכויות המים הוא יותר משמעותי בתאריכי הדיגום השונים מאשר בשלבי הטיפול השונים. לא נצפתה עקביות בין התאריכים בהשפעה על איכות המים.

אילון:

בניגוד ללכיש, הגורם המשפיע על הפרינציפלים של החומר האורגני בדוגמאות מים מאילון (איור 8א) הוא שלב הטיפול. שלב הטיפול השניוני (אדום) נבדל (למעט דוגמה יוצאת דופן אחת) משלב הטיפול הראשוני (ירוק) ושלב הלפני טיפול (שחור). בין שלב הטיפול הראשוני לשלב הלפני טיפול, אין הבדל מבחינת החומר האורגני, דבר שבא לידי ביטוי גם במדדים עצמם של החומר האורגני. בדומה ללכיש, החומר האנאורגני אינו משתנה בין דוגמאות לפי הטיפול. הדוגמה יוצאת הדופן שנצפתה בחומר האורגני שייכת לתאריך דיגום בו הייתה תקלה בטיפול ולכן המדדים האורגנים של הטיפול השניוני זהים למדדים של הטיפולים האחרים.

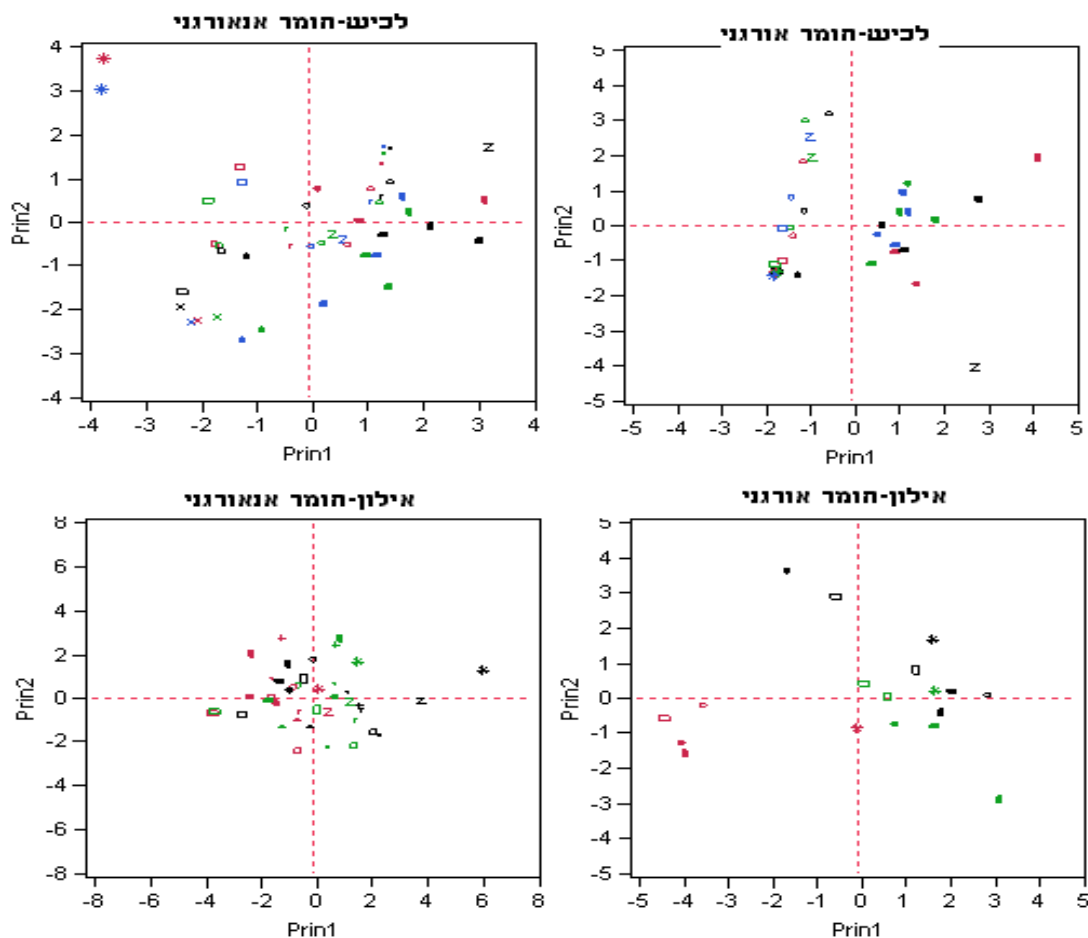
שפד"ן:

קומפוננטה 1 בשפד"ן, מבטאת יותר מ-80% מהשונות הכללית במדדי החומר אורגני (טבלה 4). ולכן, ההבחנה בין שלבי הטיפול עבור החומר האורגני (איור 8ב) ברורה מאד ויפה לעין. גם עבור החומר האנאורגני בשפד"ן, בניגוד ללכיש ולאילון,

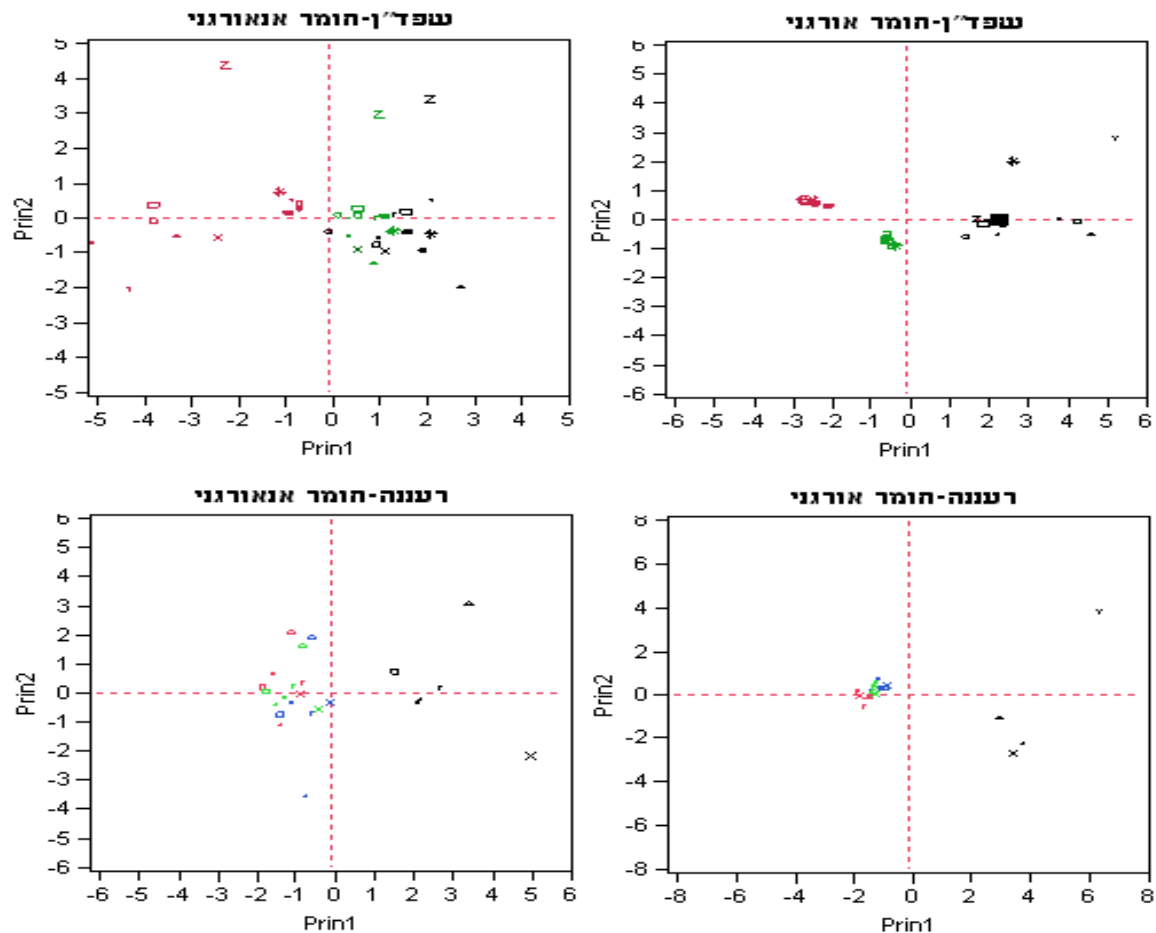
יש הבחנה בין שלבי הטיפול (איור 8). במיוחד, בטיפול ההחדרה (אדום) וברוב הדיגומים, גם בטיפול הביולוגי (ירוק). ההבחנה אינה חדה כמו בחומר האורגני כי קומפוננטה 1 בחומר האנאורגני מבטאת רק כ-45% מהשונות (טבלה 4).

רעננה:

בדומה לשפד"ן, ההבחנה עבור החומר האורגני ברורה מאד בין שלושת שלבי הטיפול המתקדמים לשלב הטיפול הביולוגי (איור 8). גם בשלושת שלבי הטיפול המתקדמים, למרות השונות הנמוכה בין איכויות המים, ההבחנה בין שלבי הטיפול ברורה. לעומת זאת, עבור החומר האנאורגני יש הבחנה בין הטיפול הביולוגי לטיפולים האחרים. אבל, בין שלושת שלבי הטיפול המתקדמים אין הבחנה (איור 8).



איור 8. ההפלגות של דוגמאות מים. ציר x- פרינציפל 1, ציר y- פרינציפל 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע איכות מים אחרת. כאשר: צבע שחור מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים הפחותה ביותר. צבע אדום מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים הטובה ביותר. צבע ירוק מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים משלב הביניים בטיפול. בלכיש שיש בו שני שלבי ביניים בטיפול, הצבע הירוק מעיד על דגימת המים שאמורה לייצג את איכות המים משלב הטיפול המתקדם יותר והצבע הכחול מעיד על דגימת המים שאמורה לייצג את איכות המים משלב הטיפול הפחות מתקדם.



איור 8. ההפלגות של דוגמאות מים. ציר x- פרינציפל 1, ציר y- פרינציפל 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע איכות מים אחרת. כאשר: צבע שחור מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים הפחותה ביותר. צבע אדום מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים הטובה ביותר. צבע ירוק מעיד על דגימה שאמורה לייצג את איכות המים משלב הביניים בטיפול. ברעננה שיש בה שני שלבי ביניים בטיפול, הצבע הירוק מעיד על דגימת המים שאמורה לייצג את איכות המים משלב הטיפול המתקדם יותר והצבע הכחול מעיד על דגימת המים שאמורה לייצג את איכות המים משלב הטיפול הפחות מתקדם.

6. מסקנות והמלצות לגבי יישום התוצאות

- (1) הרכב החא"מ במי קולחין משתנה בין מט"שים, בין שלבי טיפול שונים ובין תאריכי הדיגום השונים. לא נצפה דפוס התנהגות עונתי של השתנות החומר האורגני המגיע למט"שים במי השפכים.
- (2) בעזרת הפלאורסנציה זוהו שישה רכיבים פלואורסנטיים המאפיינים ייחודיות כמותית ואיכותית של החא"מ והשתנותו בארבע המט"שים השונים, בשלבי הטיפול השונים ותאריכי הדיגום השונים. אפיון ספציפי של החא"מ מסוג זה לא ניתן להשיג בעזרת שיטות האפיון הקונוונציונליות.
- (3) בעזרת הפלאורסנציה ניתן להעריך את יעילות המט"ש עבור מרכיבים מסוימים בכל שלב בטיפול ולמצוא זיהומי חא"מ יחודיים למט"ש אם ישנם.
- (4) בכל המט"שים למעט רעננה, הרכיבים הפלואורסנטיים ההומיים הם הדומיננטיים בשונות של החומר האורגני. בכלם כולל רעננה הרכיב הפלואורסנטי דמוי חלבוני הוא דומיננטי ויכול להעיד על פעילות מיקרוביאלית.
- (5) יש צורך לשים לב לתהליך הטיפול במתקן לשדרוג קולחין של מו"פ לכיש, לתקינות שלו וליעילותו.

הבעת תודה

המחברים מביעים תודה למדען הראשי של משרד החקלאות על עזרתו במימון המחקר ולמר אלינתן כהן על ביצוע המדידות וניתוח וסיכום הנתונים.

ביבליוגרפיה

- [1] Ravacha, C., Rebhun, M. 1992. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment, *Water Research*, 26(12): 1645-1654.
- [2] Senesi, N., Miano, T.M. (Eds.). 1994. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier, pp. 927-1208.
- [3] Graber E.R., Gerstl, Z., Fischer, E. Mingelgrin, U. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent, *Soil Sci Soc Am J.* 59(6): 1513-1519.
- [4] Tarchitzky, J., Chen, Y., Banin, A. 1993. Humic substances and pH effects on sodium- and calcium-montmorillonite flocculation and dispersion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:367-372.
- [5] Schurer, J., and Rosswall, T. 1982. Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Appl. Environ. Microbiol.* 1256-1261.
- [6] Borisover, M., Laor, Y., Parparov, A., Bukhanovsky, N., Lado, M. 2009. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin. *Water Research*, 43: 3104-3116.
- [7] Bro, R. 1997. PARAFAC: tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38: 149-171.
- [8] Stedmon, C., and Bro, R. 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 6: 572–579.
- [9] Baghoth, S. A., Sharma, S.K., Amy, G. L. 2010. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Research* 45: 797-809.
- [10] Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82: 239–254.
- [11] Murphy, K. R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R. K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S. J. 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: Toward a unified PARAFAC model. *Environmental Science and Technology* 45: 2909–2916.
- [12] Cloutier, V., Lefevre, R., Therrien, R., Savard, M. 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system *Journal of Hydrology* 353: 294– 313.

סיכום עם שאלות מנחות

נא להתייחס לכל השאלות בקצרה ולעניין, ב-3 עד 4 שורות לכל שאלה (לא תובא בחשבון חריגה מגבולות המסגרת המודפסת). שיתוף הפעולה שלך יסייע לתהליך ההערכה של תוצאות המחקר. **הערה:** נא לציין הפנייה לדו"ח אם נכללו בו נקודות נוספות לאלה שבסיכום.

מטרות המחקר תוך התייחסות לתוכנית העבודה:
(1) אפיון של איכות המים, ריכוז והרכב החא"מ במי קולחין מארבעה מתקני טיהור קולחין שונים
(2) מעקב אחרי דינאמיקה של שינויים תקופתיים באיכות מי הקולחין הנ"ל במשך תקופת המחקר.
(3) לימוד יחסי גומלין בין המשתנים הבאים: ריכוז DOC, בליעה ב-UV, מדדי הריכוז של המרכיבים הפלאורסנטים, צריכת חמצן ביוכימית (BOD) ופעילות אנזימים הידרוליטיים.
עיקרי הניסויים והתוצאות. דיגום מי קולחין ממתקן לשדרוג קולחין מו"פ לכיש – 14 דיגומים; מט"ש
איילון - 16 דיגומים; שפד"ן – 13 דיגומים; רענה - 8 דיגומים (טבלה 1). דיגום נעשה משלבי טיפול שונים בכל מט"ש. דוגמאות מים נבדקו אחרי סינון דרך פילטר של 0.45 מיקרון וגם לפני סינון
בדיקות שבוצעו כוללו מדידות pH, ריכוזי יונים אי-אורגניים, DOC, בליעה ב-UV ותחום נראה, מדידות פלאורסנציה תלת ממדית ובדיקות של פעילות אנזימים הידרוליטיים. כמו כן אספנו נתונים על TSS, BOD ו-COD. (אור 1)
בוצע ניתוח PARAFAC של מפות פלאורסנציה (אור 2, 3; טבלה 2) וניתוח של PCA עבור כול המדדים בכול הדוגמאות המים (אור 8, טבלה 4).
מסקנות מדעיות והשלכות לגבי יישום המחקר והמשכו. האם הושגו מטרות המחקר לתקופת הדוח?
(1) הרכב החא"מ במי קולחין משתנה בין מט"שים, בין שלבי טיפול שונים ובין תאריכי הדיגום השונים. לא נצפה דפוס התנהגות עונתי של השתנות החומר האורגני המגיע למט"שים במי השפכים.
(2) בעזרת הפלאורסנציה זוהו שישה רכיבים פלאורסנטיים המאפיינים ייחודיות כמויות ואיכותיות של החא"מ והשתנותו בארבע המט"שים השונים, בשלבי הטיפול השונים ותאריכי הדיגום השונים. האפיון הספציפי של החא"מ מסוג זה לא ניתן להשיג בעזרת שיטות האפיון הקוונטיות.
(3) בעזרת הפלאורסנציה ניתן להעריך את יעילות המט"ש עבור מרכיבים מסוימים בכל שלב בטיפול ולמצוא זיהומי חא"מ יחודיים למט"ש אם ישנם.
(4) בכל המט"שים למעט רענה, הרכיבים הפלאורסנטיים ההומיים הם הדומיננטים בשונות של החומר האורגני. בכול כולל רענה הרכיב הפלאורסנטי דמוי חלבוני הוא דומיננטי ויכול להעיד על פעילות מיקרוביאלית.
(5) יש צורך לשים לב לתהליך הטיפול במתקן לשדרוג קולחין של מו"פ לכיש, לתקנות שלו וליעילותו.
לתקופת הדוח, כן הושגו מטרות המחקר:
ניתוח תוצאות הפלאורסנציה התלת ממדית של דוגמאות מי הקולחין משלבי הטיהור השונים בכל מט"ש, ואפיון איכות המים על סמך הרכיבים הפלאורסנטיים; חיפוש קשרים בין הרכיבים הפלאורסנטיים ומדדים נוספים המבטאים את החומר האורגני (ואנאורגני) במים.
בעיות שנתרו לפתרון ו/או שינויים (טכנולוגיים, שיווקיים ואחרים) שחלו במהלך העבודה; התייחסות המשך המחקר לגביהן, האם יושגו מטרות המחקר בתקופה שנתרה לביצוע תוכנית המחקר?
1. החלפנו שני מקורות מי קולחים, לפי נוחות וזמינות בדוגמאות מי קולחים וזמינות חלק מהנתונים מהמט"שים.
הפצת הידע שנוצר בתקופת הדו"ח: פרסומים בכתב - ציטט ביבליוגרפי כמקובל בפרסום מאמר מדעי; פנטטים - יש לציין שם ומס' פנטט; הרצאות וימי עיון - יש לפרט מקום, תאריך, ציטוט ביבליוגרפי של התקציר כמקובל בפרסום מאמר מדעי.
1. חלק של התוצאות הוצג בהרצאה (מוזמנת): שימוש בספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית לאפיון חומר אורגני מומס במי קולחים ובקרקע. כנס "השקיה בקולחים: השפעות חקלאיות וסביבתיות", רחובות, הפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה, אוניברסיטה עברית. אוקטובר, 2010.
2. עבודת גמר M.Sc. (בהכנה): כהן אלינתן (2011). אפיון של איכות מי קולחין בדרגות טיהור שונות תוך התמקדות בריכוז והרכב של החומר האורגני המסיס בקולחין.
פרסום הדוח: אני ממליץ לפרסם את הדוח: (סמן אחת מהאופציות)
רק בספריות <
ללא הגבלה (בספריות ובאינטרנט) X <
חסוי – לא לפרסם <
האם בכוונתך להגיש תוכנית המשך בתום תקופת המחקר הנוכחי? כן* - לא -
יש לענות על שאלה זו רק בדוח שנה ראשונה במחקר שאושר לשנתיים, או בדוח שנה שניה במחקר שאושר לשלוש שנים