אפיון מרכיבי ריחות רעים ממכון טיהור שפכים ומרפת בקר כמודל למטרדי ריח בקירבת יישובים עירוניים וחקלאיים בישראל

עבודת גמר

מוגשת לפקולטה למדעי החקלאות, המזון ואיכות הסביבה
האוניברסיטה העברית בירושלים
לשם קבלת תואר ״מוסמך למדעי החקלאות בחוג לאיכות הסביבה ומשאבי טבע״

מאת

דקלה (טוויג) בן יעקב

טבת תשס״ז, דצמבר 2006
רחובות

עבודה זו נעשתה בהדרכתם של:

פרופ' יונה חן - המחלקה לקרקע ומים, הפקולטה למדעי החקלאות ואיכות הסביבה, האוניברסיטה העברית.

ד"ר יעל לאור – מינהל המחקר החקלאי, המכון לקרקע, מים ומדעי הסביבה, מרכז מחקר נווה יער

פרופ' עוזי רביד - מינהל המחקר החקלאי, המכון למדעי הצמח, מרכז מחקר נווה יער

"בימים שאנו מדברים בהם עמד בערים סרחון שאנו, גברים ונשים מודרניים, איננו יכולים לשער אותו בדמיוננו. ברחובות עמד סירחון הצואה, בחצרות עמד סירחון השתן, בחדרי מדרגות סירחון העץ המרכיב וחריוני העכברושים, במטבחים סירחון הכרוב המקולקל ושומן הכבש, בחדרים הלא מאווררים עמד סירחון האבק המעופש...מן הארובות עלה סירחון הגופרית, מן הבורסקיות סירחון בורית הצריבה...בני אדם הסריחו מזיעה ומבגדים לא רחוצים....שכן פעילותם המשחיתה של החיידקים עדיין לא ידעה גבולות בימים ההם של המאה ה 18, ולפיכך לא היה עיסוק אנושי, יצרני או הרסני, לא היה ביטוי של חיים בנביטתם או בדעיכתם, שלא היה מלווה סירחון."

"הבושם" - פטריק זיסקינד

תודות

למנחים פרופ' יונה חן דר' יעל לאור ופרופ' עוזי רביד שאפשרו לי לבצע מחקר שהצורך בו עלה מהשטח, הכווינו אותי בתהליך הלמידה והמחקר וסייעו להגיע למפגש בינלאומי בתחום.

לדר' יעל לאור שהיתה צמודה לאורך כל הדרך, שלימדה אותי פרקים חשובים בחשיבה מדעית וביצוע ניסויים וידעה להגיד מילת עידוד בשעת הצורך.

לפרופ' יונה חן שלאחר חיפושיי הרבים בין מנחים בפקולטה היה מוכן להיכנס לתחום לא מוכר תודה על החיבור בינינו לבין צוות נווה יער ועל התמיכה ברגעי משבר.

לפרופ' עוזי רביד שהיה שותף לתהליך ולהנחיה. והאיר את עיני בנושא הכימיה ושימוש במכשירים במעבדה.

לצוות נווה יער

תודה מיוחדת וגדולה לרימה ביביקוב על הכל! העזרה במעבדה ובשטח, בביצוע הדיגומים, בהעברת נתונים על ההסברים בכימיה הדאגה היומיומית והיחס החם.

לאולגה, עינת ורוית על העזרה בשימוש בתוכנות ובמכשירים במעבדה.

ולכל אנשי נווה יער, שנתקלתי בדרך, שמשרים אוירה נעימה וביתית במקום.

לפולה אורנשיין, מהמשרד להגנת הסביבה על הסיוע המקצועי ועל הנתונים בנוגע להכשרת צוות מריחים.

לאלכס גוטמן, מנהל מכון הטיהור הרצליה, על הנכונות ושיתוף הפעולה משלב הרעיון הראשוני ולכל צוות מכון הטיהור על העזרה והיחס החם.

לד"ר נועם גרסל על התמיכה ברעיון בתחילת הדרך והרצון והנכונות לסייע בקידומו.

לעיריית הרצליה שאפשרה את יציאתי ללימודים וביצוע המחקר במקביל לעבודתי בעירייה.

לעפרה בן צבי, ליאת רודד ועמיקם כהן שעשו את כל הדרך לנווה יער על מנת לעבור הכשרה של צוות מריחים.

לליאת על הייעוץ והעזרה במהלך הכתיבה.

לאילנה על העזרה בתרגום.

לחיים שהיה שותף לאורך כל הדרך עודד, תמך ועמד בקשיים בתסכולים וגם בהצלחות.

תוכן עניינים

תקציר... 4
מבוא 6
1. סקר ספרות.. 7
1.1 מטרדי ריח... 7
1.2 מכוני טיהור שפכים כמקור למטרדי ריח בסביבה העירונית................................ 7
1.3 משקי חי כמקור למטרדי ריח בסביבה הכפרית.. 9
1.4 אנליזה של ריח 10
1.4.1 הערכת ריח בשיטות אולפקטומטריות.. 11
1.4.2 אנליזות כימיות של ריח.. 12
1.6 טכנולוגיות לטיפול בריח... 14
1.7 חוקים ותקנות 14
2. חומרים ושיטות.. 16
2.1 פיתוח מתודולוגיה לדיגום ואפיון כימי של ריחות רעים 16
2.1.1 אנליזה באמצעות HS-SPME-GC-MS ובניית מאגר נתונים............... 17
2.1.2 בחינה של אלמנטים מתודולוגיים הקשורים לדיגום ריח בעזרת HS-SPME.. 17
2.1.2.1 הדירות התוצאות.. 18
2.1.2.2 השפעת תנאי האחסון של הבוצה והזבל.. 18
2.1.2.3 השפעת סוג הסיב... 18
2.1.2.4 השפעת משך חשיפת הסיב... 18
2.1.2.5 שימור הסיב מסיום הדיגום ועד לאנליזה.. 19
2.2 אפיון "טביעת האצבע" הכימית של מקורות הריח הפוטנציאליים במכון טיהור הרצליה וברפת נווה יער.. 19
2.3 אפיון ריחות בשטח מכון הטיהור וברפת נווה יער 20
2.3.1 הכשרה והפעלה של צוות מריחים... 20
2.3.2 שימוש ב- SPME לדיגום ריח בשטח 21
3. תוצאות ודיון 25
3.1 בדיקות מתודולוגיות 25
3.1.1 פעולות דיגום 25
3.1.2 מאגר נתונים... 25
3.1.3 הדירות התוצאות 28
3.1.4 השפעת תנאי האחסון של הבוצה והזבל 30
3.1.5 השפעת סוג הסיב 33
3.1.6 השפעת משך חשיפת הסיב.. 37
3.1.7 שימור הדוגמה על גבי הסיב מסיום הדיגום ועד לאנליזה............................... 40
3.1.8 יתרונות וחסרונות של המתודולוגיה המוצעת 43
3.2 "טביעת האצבע" הכימית של מקורות הריח במכון טיהור הרצליה וברפת נווה 44

יער ....
3.2.1 מכון הטיהור.. 44
3.2.1.1 בדיקות כלליות (אחוז מוצקים ו- pH), אמוניה ומימן גופרי............ 44
3.2.1.2 מאפיני ריח טיפוסיים למקורות שונים במכון הטיהור.................. 45
3.2.1.3 תנודות יומיות בהרכב הריח.. 53
3.2.2 רפת נווה יער.. 54
3.2.2.1 בדיקות כלליות (אחוז מוצקים ו- pH), אמוניה ומימן גופרי............ 54
3.2.2.2 כלל החומרים האורגניים הנדיפים.. 54
3.2.2.3 תנודות יומיות בהרכב הריח.. 55
3.2.3 השוואה בין מרכיבי הריחות האופיניים למכון טיהור ולרפת 55
3.3 אפיון ריחות בשטח – רפת 56
3.3.1 אמוניה ומימן גופרי... 56
3.3.2 שימוש ב SPME לדיגום בשטח.. 56
3.3.3 הפעלת צוותי מריחים... 59
3.3.3.1 הכשרת צוותי מריחים.. 59
3.3.3.2 דווחי שטח.. 62
4. סיכום.. 63
5. רשימת ספרות... 66
6. נספחים
6.1 פרסומים שהם תוצרי עבודה זו
6.1.1 אפיון מטרדי ריח פוטנציאלים – מים והשקיה 471, 41-34. נ-1
6.1.2 תקציר – מתודולוגיה של שימוש ב - SPME (הוצג בכנס Workshop on Agricultural Air Quality, June 5-8, Maryland USA) נ-2
6.1.3 פוסטר – מתודולוגיה של שימוש ב – SPME. (Student Paper award הוצג בכנס Workshop on Agricultural Air Quality, June 5-8, Maryland USA) נ-3
6.1.4 אפיון מטרדי ריח פוטנציאליים כתוצאה מיישום חקלאי של בוצות שפכים – יום עיון בוצות, 14 בנובמבר 2005. נ-4
תקציר באנגלית

רשימת קיצורים

BTEX - Benzenes, Toluene, Ethyl benzene, Xylene

CAR/PDMS - Carboxen /Polydimethylsiloxane

Divinylbenzene/ Carboxen /Polydimethylsiloxane - DVB/CAR/PDMS

D/T – dilution to threshold

Gas Chromatography-Mass Spectroscopy - GC-MS

HS-SPME - Head Space Soild Phase Micro Extraction

PDMS/DVB - Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene

part per million – ppm

ppb – part per billion

retention time – RT

solid phase microextraction– SPME

volatile organic compounds - VOCs

תקציר

בשנים האחרונות בעקבות עליה במודעות הציבור בישראל למטרדים סביבתיים, חלה עליה משמעותית במספר הפניות של תושבים בנוגע למטרדי ריח הנובעים ממכוני טיהור שפכים ופעילות חקלאית. החוק למניעת מפגעים (חוק כנוביץ, 1961) אוסר גרימת מטרדי ריח ("לא יגרום אדם לריח חזק או בלתי סביר...") אולם, אכיפת החוק הינה מוגבלת, בעיקר משום שלא קיימת הגדרה אובייקטיבית למושג "בלתי סביר". על מנת לאפשר חקיקה המאפשרת אכיפה, יש צורך בפיתוח מודל אובייקטיבי להגדרת ריח בלתי סביר שיתבסס על מדידה של "מרכיבי מפתח" אופייניים למקורות שונים.

ריחות רעים בסביבה החקלאית/כפרית נפלטים בעיקר ממשקי חי, מתקני קומפוסטציה וכתוצאה מפיזור זבלים ובוצות בשדות חקלאיים. ריחות רעים בסביבה העירונית ובשוליה נפלטים בעיקר ממכוני טיהור שפכים עירוניים וממפעלי תעשייה. הטכנולוגיות הקיימות לצמצום פליטות ריח לא תמיד יעילות וברובן לא מתאימות לפליטות שאינן ממקור נקודתי. אכיפת תקנות סביבתיות למניעת מטרדי ריח בעייתית משתי סיבות עיקריות: סף הריח של רוב בני האדם לתרכובות מסוימות נמוך מסף הגילוי של רוב המכשירים האנליטיים; וכן תפיסת הריח היא במידה רבה סובייקטיבית והיא שונה מאוד בין בני אדם.

מקורם של ריחות הוא בתגובת חוש הריח לתערובות של מגוון רחב של חומרים אורגניים נדיפים (Volatile Organic Compounds; VOCs). ריחות לא נעימים נוצרים בדרך כלל על ידי תרכובות גופרית אורגניות ומימן גופרי, תרכובות חנקן אורגניות, ואמוניה, חומצות שומן נדיפות, ונגזרות פנול ואינדול. מרכיבים אורגניים נדיפים אחרים מקבוצות שונות, כגון אלדהידים, קטונים, פחמימנים אליפטיים וארומטיים, מופיעים בהרכב הכימי של ריחות רעים ממקורות שונים. באנליזה כימית של ריח, האתגר הוא למצות מהשדה הרחב של המרכיבים השותפים ביצירת הריח את המרכיבים בעלי עיקר ההשפעה על אופי הריח ועוצמתו.

קיימות שתי גישות להערכת מטרדי ריח: מדידות אולפקטומטריות (ע"י צוות מריחים, אולפקטומטר וסנטומטר שדה) ומדידה אנליטית (ע"י גז כרומטוגרף המצוייד בגלאי מתאים, או בעזרת אף מלאכותי המצוייד במערך גלאים ספציפיים).

בעבודה זו נבחרו כמודל שני מקורות היוצרים מטרד ריח. מכון הטיהור הרצליה כמודל למכוני טיהור ורפת נווה יער כמודל למשקי חי. פיתוח המתודולוגיה למדידת חומרים אורגניים נדיפים נעשה על מנת לאפשר מדידת ריחות בשטח כבסיס לקביעה אובייקטיבית של נוכחות מטרדי ריח או כבסיס לפיתוח טכנולוגיות למניעה או הפחתה של הריחות.

מטרות המחקר כללו: 1. אפיון והשוואה של מרכיבי הריח האופייניים למכון טיהור שפכים עירוניים ורפת בקר; 2. פיתוח והתאמה של פרוצדורות לדיגום של חומרי ריח בשדה; 3. פיתוח שיטות אנליטיות מעבדתיות לזיהוי חומרי ריח מקבוצות שונות; ו- 4. ניתוח הקשר בין מרכיבי הריח במכון הטיהור הרצליה וחוות דעת של צוותי הרחה.

הדיגום התבצע על ידי מיצוי הפאזה הגזית מדוגמאות זבל מרפת נווה יער ומדוגמאות שפכים ובוצות ממכון הטיהור. המיצוי בוצע בעזרת סיב סופח (Headspace Solid Phase Microextraction; HS-SPME) ואנליזה בגז כרומטוגרף המצויד בגלאי ספקטרומטר מסות (GC-MS). כמו כן נבנה מאגר נתונים של מרכיבי ריח האופייניים למכון טיהור שפכים ולרפת בקר. פיתוח המתודולוגיה כלל: 1. בדיקת הדירות – בדרך כלל נמצאו חזרות טובות בהרכב ה-

VOCs ובשטחי השיאים. לא נמצא קשר מובהק בין שטחי השיאים למידת ההדירות; 2. בחינה של השפעת תנאי אחסון הדוגמה (טרי, קירור, הקפאה, עם וללא הוספת מלח) ברוב המקרים לא נראו הבדלים משמעותיים בהרכב הנדיפים שהתקבל עבור דוגמאות טריות בהשוואה לדוגמאות שאוחסנו בהקפאה. מכלל התוצאות נראה כי הוספת תמיסת מלח אינה חיונית למיצוי מרכיבי ריח מהדוגמאות השונות. תנאי האחסון השפיעו בצורה שונה על קבוצות חומרים שונות ונראה הבדל בתוצאות בין מכון הטיהור ורפת נווה יער; 3. סוג הסיב - נבדקה יעילותם של שלושה סיבים למיצוי מרכיבים נדיפים מקבוצות שונות. לא נמצא סיב אחד בעל יתרון משמעותי בספיחת כלל התרכובות אותן אנו מחפשים; 4. משך החשיפה - נבדקו ההבדלים בשטחי השיאים של מרכיבים מייצגים שהתקבלו על ידי שלושת הסיבים השונים, ובשלושה משכי חשיפה. נראה כי ככל שמשך החשיפה היה ארוך יותר, ניתן היה לזהות מספר גדול יותר של חומרים, ושטחי השיאים היו גדולים יותר עד לגבול מסוים. הממצאים היו שונים לגבי תרכובות שונות על גבי אותו הסיב; ו - 5. שימור הדוגמה - בדיקה זו נעשתה על מנת לבדוק את שימורם של החומרים הנדיפים על גבי הסיב משלב הדיגום עד לאנליזה. מרבית החומרים נשמרו על גבי הסיב דבר המאפשר ביצוע דיגומים שאינם בקרבת המעבדה.

לאחר פיתוח שיטה לזיהוי ואפיון חומרים נדיפים גורמי ריח נעשה אפיון של "טביעת האצבע" של נקודות הדיגום השונות במכון הטיהור הרצליה וברפת נווה יער. "טביעת האצבע" הורכבה משטחי השיאים של החומרים הנדיפים המאפיינים כל נקודת דיגום וממדידת אמוניה ומימן גפרי באמצעות שפופרות צבע סלקטיביות. חשוב לציין כי שטח השיאים אינו בהכרח מדד לדומיננטיות של אותו החומר ביצירת תחושת הריח. ישנם חומרים נדיפים שגם בכמות מזערית (לעיתים קטנה מיכולת המדידה הקיימת) יובילו לתחושת ריח לא נעימה המתקבלת באף אנושי.

לכל נקודת דיגום נמצא ריח טיפוסי המתבטא בהרכב הנדיפים. עם זאת, קיימים מרכיבים רבים המשותפים לכל נקודות הדיגום כמו Limonene ,Dimethyl disulfide, ו- Indole שהופיעו כמעט בכל נקודות הדיגום. מלבד ההבדלים בהרכב הנדיפים בנקודות הדיגום השונות, קיים שוני בהרכב הנדיפים בימי המדידה השונים, הן בשפכים (יכול לנבוע מהזרמה של חומרים שונים אל מערכת הביוב) והן ברפת (יכול לנבוע מתזונת בעלי החיים ומצב בריאותם).

על מנת לבחון את הקשר בין הרכב הנדיפים לבין תחושת הריח האנושית הוכשר צוות מריחים. הצוות עבר מבחן שכלל גילוי ריח שונה, הערכת עוצמת ריח ובדיקת טון הדוני (מידת הנעימות). במקביל ליציאת צוות המריחים לשטח מכון הטיהור נערכו דגימות שטח באמצעות SPME. דווחי הצוות כללו עוצמה וטון הדוני ליד כל אחת מנקודות הדיגום במכון. העוצמות הגבוהות ביותר והטון ההדוני הנמוך ביותר (המתייחס לחוסר הנעימות של הריח) נרשמו ליד מסמיך הבוצה וליד מתקן הגרוסת. על גבי ה SPME נקלטו בסמוך לנקודות הללו בעיקר חומצות שומן נדיפות ופחמימנים אליפטיים.

לסיכום, הפרוצדורה לדיגום ריח בטכניקת HS-SPME נמצאה מתאימה לאפיון "טביעת האצבע" של מקורות ריח שונים. הצורך בפיתוח מודל לבחינת הקשר בין הרכב הנדיפים לעוצמת הריח והטון ההדוני קיים על מנת ליצור כלי להגדרת ריח בלתי סביר בצורה אובייקטיבית. עדיין יש צורך בהמשך פיתוח מתודולוגיה לאפיון הדינמיקה של טביעת האצבע בשטח, ברדיוס גדל והולך מהמקור. עבודה זו מהווה בסיס לעבודות עתידיות בתחום חדש ומתפתח בארץ של אפיון ומדידה של ריחות.

מבוא

ריחות רעים נובעים לרוב ממקורות חקלאים ותעשייתיים ומהווים בעיה מורכבת, הן בשל הסובייקטיביות בתחושת הריח והן בשל הקושי בטיפול במקורות הריח. מפגע ריח לעיתים איננו מוגדר כמפגע בריאותי, אך עצם הימצאותו הוא תופעה בלתי רצויה הפוגעת באיכות החיים. פליטת ריח משפיעה על איכות החיים, מובילה ללחץ פסיכולוגי וסימפטומים כמו נדודי שינה, איבוד תיאבון ושינוי בהתנהגות. התקרבות אוכלוסיה עירונית לאזורים מגורים שהיו בעבר בעלי אופי כפרי טיפוסי ועליה במודעות הסביבתית והמודעות לזכויות האזרח הובילו לעליה בתלונות על מטרדי ריח.

גזים הנפלטים ממתקני טיפול בשפכים וממשקים חקלאיים, משוחררים לאוויר כזיהום המתבטא בריח. הריחות הנובעים ממקורות אלו, מהווים מטרד לתושבי הסביבה ולעוברים בקרבתם. בעבר מכוני טיהור שפכים היו רחוקים ממקום יישוב. כיום, בשל תהליך האורבניזציה וצמצום עתודות הקרקע בארץ, מכוני הטיהור סמוכים למקומות ישוב (נבנים בקרבת ישובים, או ישובים שבעבר היו רחוקים התרחבו והתקרבו במשך השנים אל מכוני טיהור קיימים). כך הדבר גם לגבי ריחות הנובעים ממשקים חקלאיים. לאחרונה חל גידול במעבר אוכלוסיה עירונית אל המושבים, אשר אינה מורגלת בריחות המשק. כמו כן הגידול והרחבת הערים הגדולות הוביל לקרבה בין משקים חקלאיים לאוכלוסיה עירונית.

בשל העובדה שחוש הריח מפותח אצל מרבית בני האדם והתגובה השלילית לריחות רעים, הפך נושא הריח לבעיה מרכזית בקביעת מיקום גורמי היצור במשק החקלאי, מפעלי טיהור שפכים ומפעלי תעשיה. בישראל עדיין לא קיימים קריטריונים או תקנות הנוגעות לרמת ריח מותרת ממכוני טיהור וממשקים חקלאיים, מלבד הקריטריון להעדר מטרדי ריח לתושבים.

ריח רע הוא מושג סובייקטיבי (Goldstein, 2001). המכשור האנליטי הקיים בשוק מאפשר זיהוי של מרכיבי ריח רבים, אולם קיימות שתי בעיות מרכזיות: סף הריח של רוב בני האדם לתרכובות מסוימות נמוך מסף הגילוי של רוב המכשירים האנליטיים; וכן תפיסת הריח שונה מאוד בין בני אדם ומושפעת ממצב בריאותי, גיל, מצב סוציואקונומי וכדומה, לכן לא ניתן לקשור בצורה פשוטה בין מרכיבי הריח ועצמת הסירחון וישנו קושי רב בקביעת הגדרות אוניברסליות של סירחון ובחקיקה מתאימה (Gostelow, p. *et al*, 2001). במחקר זה מוצגת שיטה למדידת חומרים אורגניים נדיפים (באמצעות סיב סופח) המהווים חלק ממכלול הנדיפים המרכיבים ריח. מדידה זו תאפשר אפיון של מרכיבי ריח ממקורות שונים.

הריח כמטרד קשור לאורח החיים ולתפיסה תרבותית. למשל, תפיסת הריח הנפלט מרפתות ומטיפול בשפכים תהיה שונה בקרב תושבים עירוניים לעומת חקלאיים (McGinley *et al.*, 2000). מעבר לכך, ידוע שריחות מבתי גידול של בעלי חיים מושפעים מפרמטרים רבים כמו תזונת בעלי החיים, צורת אחסון הזבל, אופי השפכים ואופן הטיפול בהם. ריחות הנובעים ממתקני טיפול שפכים תלויים בטכנולוגית הטיפול ואופן ניהול האתר. כיון שגם התפיסה התרבותית של ריחות "רעים" וגם מאפייני הריח עשויים להשתנות ממדינה למדינה, קשה להתאים פרמטרים אוניברסאליים ויש צורך בסטנדרטים מקומיים.

בעבודה זו אתייחס לשני מקורות ריח: מכון טיהור שפכים הרצליה ורפת בקר בנווה יער, כמודל לשני מקורות שונים ליצירת ריחות אשר עלולים להוות מטרד ריח לאוכלוסיה.

1. סקר ספרות

1.1 ריח ומטרדי ריח

"ריח" הינו תחושה ו"גורם ריח" הוא חומר כימי. חוש הריח, המושג בעזרת המערכת האולפקטורית, נחשב למורכב ומיוחד בין חמשת החושים. הוא מספק כ- 80% מחוש הטעם במהלך האכילה ומשמש כאמצעי הגנה ע"י יצירת תחושת סלידה מריחות רעים (McGinley *et al.*, 2000). תפיסת הריח באמצעות חוש הריח האנושי קשורה לשני אזורים במוח האחראיים על התפיסה הפיסיולוגית והפסיכולוגית. חומרי ריח הנמצאים באוויר נקלטים תוך כדי נשימה על ידי מערכת קולטנים הנמצאת בין מערות האף והמוח. הקולטנים קשורים לתאי עצב המעבירים מסר למוח כאשר הם מזהים חומרים כימיים. המוח מתרגם את המסר לריח (Hamilton and Arogo,1990). הריח מושפע מהרכב הנדיפים, מספר הקולטנים הזמינים לקליטת הריח, ותנאי הסביבה (טמפרטורה ולחות) (Brewer and Cadwallader ,2004). הרגישות לריח שונה מאדם לאדם והיא מושפעת מגנטיקה, גיל, מצב בריאותי, עישון ואורח חיים (Wang *et al.* 2003). רגישות זו יורדת לאחר חשיפה ממושכת למקור הריח ועולה בחשיפה חוזרת. עוצמת הריח מושפעת גם ממידת הנעימות של הריח ועם מה הריח יכול להיות מזוהה (ריח לא נעים משמש בדרך כלל כסימן אזהרה). הגדרת מטרדי ריח מתבססת על מספר מדדים, כולל אופי הריח (ריח ביוב, פסדים, פרש בעלי חיים וכו') הטון ההדוני (דרגת הנעימות או אי הנעימות), עוצמת הריח (הערכת גודל סובייקטיבית), משך האירוע (משך הזמן בו גורם ריח מועבר במורד הרוח ונתפס כריח), ותכיפות האירוע (השכיחות בה מורגש הריח). האפקט המצטבר של המדדים הללו יוצר את המטרדים ואת התלונות הנלוות אליהם (Gostelow *et al.*, 2001, McGinley *et al*, 2000). כמו כן מאופיין הריח בסף גילוי המוגדר כריכוז המינימלי בו האדם הבריא הממוצע יבחין לראשונה בקיום הריח, ובסף זיהוי המוגדר כריכוז המינימלי בו המוח מתחיל לזהות את אופיו הייחודי של הריח (Hamilton and Arogo, 1990).

השפעת הריחות על גוף האדם הינה בעיקר השפעה פסיכולוגית אך אין לשלול השפעות בריאותיות. ריח לא נעים עלול ליצור חוסר תאבון, צריכה נמוכה של מים, נשימה לא סדירה, בחילות, הקאות ואי שקט נפשי (Harrison and Oakes, 2002). במקרים קיצוניים עלול ריח לא נעים לגרום להפרעות תקשורת בין אנשים. מטרדי ריח באזורי מגורים יורידו את ערך הנכסים באזור (Metcalf and Eddy., 2003).

1.2 מכוני טיהור שפכים כמקור למטרדי ריח בסביבה העירונית

במכוני טיהור שפכים הפועלים בשיטת בוצה משופעלת ישנם ארבעה שלבים עיקריים:

<u>טיפול מקדים</u> - בשלב זה מורחקים המוצקים הגסים מהשפכים באמצעות מסננים מכאניים (מגובים). הגבבה המצטברת מועברת אל מכולה ע"י מסוע (המכולה מפונה ממכון הטיהור כפסולת מוצקה), משם מוזרמים השפכים אל בריכת שיקוע.

<u>טיפול ראשוני</u> - מטרת שלב זה היא להרחיק מהשפכים את כל המוצקים הגסים וגופים מרחפים במים. זמני השהייה באגני שיקוע ראשוניים הוא מספר שעות, בהם שוקעים מרבית

המוצקים. החומר השוקע קרוי "בוצה ראשונית" ומפונה מבריכת השיקוע אל מתקן הסמכה להמשך טיפול. השפכים לאחר השיקוע מכונים "קולחים ראשוניים".

<u>טיפול שניוני (אגני אוורור)</u> - בריכות גדולות אליהן מוזרמים הקולחים הראשוניים. בבריכות אלו מתרחש תהליך הפירוק הביולוגי בתנאים אירוביים ע"י מיקרואורגניזמים הניזונים מהחומר האורגני בשפכים. החמצן הדרוש לפעילות המיקרוביאלית מסופק ע"י ערבול הנוזל ויצירת מגע בין הביומסה, החומר האורגני בשפכים (הסובסטרט) ובועות האוויר. השפכים המטופלים מוזרמים אל אגני השיקוע השניוניים בהם שוקעת ביומסת החיידקים כבוצה ונפרדת מהקולחים ("קולחים שניוניים"). חלק מהבוצה מוחזר באמצעות משאבות אל אגן האוורור להגדלת הביומסה וזירוז התהליך ("בוצה משופעלת").

<u>טיפול בבוצה</u> - הבוצה הראשונית היוצאת מתחתית אגן השיקוע הראשוני והבוצה השניונית שמקורה בבוצה העודפת באגני השיקוע השניוניים עוברת תהליך של הסמכה (לרמה של 3-5 אחוז מוצקים) ולאחר מכן עיכול אנאירובי במיכלים סגורים (digesters). בתהליך זה מתפרקים מרבית החומרים האורגניים. הגזים המלווים שלב זה (בעיקר מתאן) יכולים לשמש להפקת אנרגיה להפעלת המתקן עצמו. בשלב הבא עוברת הבוצה תהליך של הוצאת מים (סחיטה לרמה של 20-25 אחוז מוצקים, פולקמן, 1999) ופינוי למכולה

מקורות היוצרים מטרדי הריח

שפכים עירוניים ושפכי תעשיה מכילים מגוון רחב של חומרים אורגניים נדיפים (VOCs), אשר יכולים ליצור מטרדי ריח קשים. בין כלל החומרים, תרכובות גופרית הן בעלות ההשפעה הגדולה ביותר ולאחריהן תרכובות חנקן ותרכובות אורגניות אחרות. (Abalos *et al.*, 2002). מקורם של חומרי הריח הוא בשפכים הגולמיים המגיעים למכון או בתהליכי הטיפול עצמם במהלכם נוצרים תוצרים מטבוליים חדשים. הריכוז היחסי של המרכיבים המשתחררים כתוצאה מהטיפול בשפכים מושפע מטיב השפכים, מקור השפכים (ביתי/תעשייתי) ושיטת הטיפול (Suffet *et al.*, 2004). המקור הראשוני לריח הוא שלב הטיפול המקדים בו מגיעים השפכים אל מכון הטיהור לאחר שהייתם במערכת ביוב סגורה. במהלך הזמן בו נמצאים השפכים בצנרת הביוב הרכב החומרים הנדיפים מגיע לשיווי משקל עם התמיסה. בעת יציאת השפכים ממערכת הביוב הסגורה, המערכת יוצאת משווי משקל ונוצר שחרור בלתי מבוקר של חומרים אורגניים נדיפים (VOCs) אל חלל האוויר (Morton, 2002). כל שלב בתהליך הטיפול בשפכים יכול לתרום לשחרור מרכיבי ריח אופייניים (Kim *et al.*, 2002).

נידוף מרכיבי ריח ממכון הטיהור מושפע ממספר תהליכים עיקריים:

תהליכים פיסיקליים - עליה בטמפרטורה, או אגירה של נוזל בבריכות עם שטח אידוי גדול.

תהליכים כימיים- שינוי בתנאים הכימיים במהלך הטיפול בשפכים למשל שינוי ב pH יכול להשפיע על שיווי המשקל הכימי של תרכובות שונות. עלייה ב- pH תביא לשחרור אמוניה.

תהליכים ביולוגיים - היווצרות ריחות רעים על ידי תוצרי פירוק אנארוביים.

למעשה קיימות ארבע משפחות בסיסיות של תרכובות אורגניות הידועות כמקור למטרדי ריח האופייניים למכוני טיהור: 1. מימן גופרי ותרכובות אורגניות נדיפות מכילות גופרית, הנוצרים בתהליכי פירוק אנאירוביים של חומר אורגני. סף הריח של תרכובות גופרית רבות נמוך מאוד (בסדר גודל של חלקי ביליון (ppb). תרכובות גופרית שונות עלולות להיות רעילות בריכוזים

גבוהים בהרבה מסף הגילוי אך ריכוזן בשפכים אינו מסוכן לבריאות האדם (Abalos *et al*., 2002); 2. תרכובות חנקן (אמוניה, אמינים) נוצרות בתהליך אנאירובי של פירוק חומצות אמיניות; 3.חומצות שומן נדיפות (חומצה אצטית, פרופנואית, ובוטנואית) נוצרות בתנאים אנאירוביים מתסיסה של פחמימות, ומשבירה של צלולוז; 4. אלדהידים וקטונים אליפאטיים הינם תוצרי לוואי של תסיסת פחמימות בתנאים אנאירוביים (Camus, 1994, Alain *et al*., 1994, Suffet *et al*, 2004). כיוון שמרכיבי הריחות נוצרים או משתחררים בתהליכי פירוק מיקרוביאליים, אופי הריח (נוכחות מרכיבים מסויימים) ועוצמתו (ריכוז המרכיבים) תלויים בסוג וברמת הפעילות המיקרוביאלית המשתנה בהתאם לתנאים הסביבתיים (ריכוז חמצן, רטיבות, טמפרטורה ו pH) (לאור וחובריה, 2006).

השפכים מכילים גם חומרים ארומטיים נדיפים הנוצרים בתהליך אנאירובי במהלך פירוק ליגנין (Clyde and Charles., 1990) ומזהמים אורגניים שהוזרמו ישירות אל מערכת הביוב. חומרים אלה לא יוצרים בהכרח מטרדי ריח קשים אך נחשבים כמזהמים (כגון בנזן וטולואן) ויש לוודא שלא יימצאו בקולחים המיועדים להשקייה.

ריחות הקשורים לטיפול בבוצה: ריחות הנוצרים כתוצאה מטיפול בבוצה נובעים בעיקר מתהליך הפירוק האנאירובי. הריחות יכולים גם לנבוע, במישרין או בעקיפין, משפכי תעשיה או תוספות כלשהן אל מערכת הביוב. מרכיבי ריח כמו ממסים אורגניים, נגזרות נפט ומרכבים אורגניים נדיפים אחרים, תורמים ישירות לבעיית הריח (Rosenfeld et al.,2001). המרכיבים העיקריים המזוהים עם בוצה הם תרכובות גופרית, תרכובות חנקן, חומצות שומן, אלדהידים ו/או קטונים. מקור הריח הדומיננטי הוא מימן גופרי. סביבה חומצית תגביר את בעיית הריח ממימן גופרי ומצב בסיסי ידכא אותו. תרכובות חנקן המהוות מקור לריחות רעים כוללות אמוניה, אמינים, אינדול וסקטול. מקור החנקן בבוצה הוא אוריאה, חלבונים וחומצות אמיניות. אמינים נוצרים מחומצות אמיניות ע״י הוצאת קבוצה קרבוקסילית. חומצות שומן נדיפות, אלדהידים כהלים וקטונים הם תוצר לוואי של תסיסת פחמימות, המזוהה בדרך כלל עם טיפול אנאירובי (במיוחד טיפול בבוצה) (Gostelow *et al*., 2001).

1.3 משקי חי כמקור למטרדי ריח בסביבה הכפרית

מרבית הריחות ממשקים חקלאיים נוצרים בעקבות פירוק אנאירובי של פסולת במשק החי, כולל זבלים טריים או זבלים עומדים, שפכים, שאריות מזון, מצע הגידול ומי שטיפה. פירוק החומרים האורגניים גורם ליצירת חומרים אורגניים נדיפים (VOCs), גורמי ריח שהם מתווכים מטבוליים, או מוצרים מוגמרים של התהליך המיקרוביאלי. רבים ממרכיבים אלו מוסעים עם הרוח ומתפזרים באטמוספירה (Jacobson *et al*., 2006). מרכיבי ריח שהינם תוצר פעילות של בע״ח: כוהל כמו בוטנול, אלדהידים ואסטרים כמו אצטאלדהיד ומתיל אצטט, מרכיבי חנקן כמו אמוניה, טרימטיל אמין, אינדול וסקטול, מרכיבי גפרית כמו מימן גפרי, פחמן דיסולפיד ומתיל מרקפטן, מרכיבים ארומטיים כמו אינדן ונפטלן (Schult, 2000). הרכב המזון הניתן לבעלי החיים משפיע על הרכב הריח. עודף חלבונים במנה ידוע כגורם ליצירת ריחות. חומצת האמינו טריפטופאן הופכת לפנול ופארה-קרסול. טירוזין הופך לאינדול וסקטול. סולפידים נוצרים ממתיונין וציסטאין. הפחתת חלבון גולמי במזון עשויה להפחית את הריחות ב 45% - 55%

(Schult, 2000, Mackie et al., 1998). קיים קושי בכימות מספר רב של גורמי ריח הקשורים בזבל בעלי חיים בגלל התכונות הכימיות/פיסיקליות של האנליזה (קוטביות גבוהה, ראקטיביות ונדיפות), השונות של הרכב האוויר מסביב (טמפרטורה, לחות יחסית ורמת האבק) והקושי ביצירת סטנדרטים אנליטיים לכימות (McConnell and Trabue, 2006).

1.4 אנליזה של ריח

ריחות רעים נישאים באוויר כגזים אנאורגניים, כאדים של תרכובות אורגניות נדיפות, או במצב ספוח על גבי חלקיקי אבק הנישאים באוויר ואירוסולים. מימן גופרי (H_2S) ואמוניה (NH_3) ידועים כשני מרכיבי ריח עיקריים, אולם לא ניתן לתאר היטב את אופי הריח ועוצמתו מבלי להתייחס לרשימה ארוכה של מרכיבים אורגניים נדיפים (VOCs) אשר בהרכבים שונים מקנים לריח את מאפייניו הטיפוסיים (לאור וחובריה, 2006). גילוי הריח הינו בעייתי מכיוון שתערובות ריח בעלות הרכב דומה של נדיפים יכולות להיות בעלות ריח שונה. ריחות קשים למדידה כיוון שאנשים שונים רגישים לריחות בריכוזים שונים. מרבית הריחות הם תערובות של גזים אנאורגניים וחומרים אורגניים נדיפים בריכוזים נמוכים מאוד, אשר מזוהים על ידי המערכת האולפקטורית האנושית אך נמצאים מתחת לסף הגילוי של רוב המיכשור האנליטי. הריכוז היחסי והאבסולוטי של כל מרכיב בתערובת משפיע על תפיסת הריח. להשלמת מדידת כלל הריח יש למדוד כל מרכיב ומרכיב, גישה יקרה ומורכבת מבחינה אנליטית (Jacobson *et al.*, 2006). האתגר אם כך הוא למצות מהשדה הרחב של המרכיבים השותפים ביצירת הריח את המרכיבים בעלי עיקר ההשפעה. בניית בסיס נתונים אנליטי לגבי הרכב הנדיפים בסביבה תאפשר חיזוי ודרוג של מרכיבי מפתח לפי סדר החשיבות שלהם ביחס להשפעה שיש להם על הריח. (Wright *et al.*, 2004).

קיימות שתי גישות להערכת מטרדי ריח:

1. מדידה אנליטית – הכוללת אנליזה כימית אוביקטיבית של המרכיבים הכימיים. הבדיקה מתבצעת על פי רוב לאחר איסוף דוגמת אוויר בפרוצדורה המאפשרת את ריכוז החומרים (שפופרות סופחות מסוגים שונים) ואנליזה באמצעות גז כרומטוגרף וספקטרומטר מאסות (GC-MS). מדידה זו מורכבת מאוד בשל המספר הרב של מרכיבים, חלקם בריכוזים נמוכים ביותר.
2. שיטת מדידת ריח (odorimetric) - מדידת עוצמת הריח מתבססת על האות המתקבל במערכת האנושית. המדידות נעשות ע"י קבוצת מומחים (צוות מריחים) המייצגים את האוכלוסייה. הגישה כוללת שני סוגי מדידה: מדידת ריכוז הריח בסף הגילוי ומדידת עוצמת הריח של אטמוספירה נתונה ביחס לסקאלה. המדידה מבוצעת ע"י שימוש באולפקטומטר.

שתי השיטות משלימות זו את זו. השיטה האנליטית נותנת אינפורמציה לגבי ריכוזי מרכיבים בודדים בתערובת הריח ומדידת הריח מאפיינת את האתר וסביבתו על פי סקלה אנושית שיכולה לייצג את האוכלוסייה. החיסרון העיקרי במדידה אנליטית של מרכיבים ספציפיים כמדד למטרדי ריח, הוא שהשפעתו של גז ספציפי (ריכוזו בתערובת) על תפיסת הריח אינו ידוע (Jacobson *et al.*, 2006).

1.4.1 הערכת ריח בשיטות אולפקטומטריות

מדידות אולפקטוריות במעבדה מתבצעות עבור דוגמאות אוויר מאיזור המטרד. האוויר נאסף בשקיות טדלר (Tedlar bag) ע״י שימוש בואקום. שקיות טדלר אינן מהוות פיתרון מושלם לאיסוף דוגמאות ריח. על אף שהן אינרטיות יחסית, נמצא כי הן סופחות חלק מהמרכיבים (Koziel *et al.*, 2005). הערכת עוצמת הריח מתבצעת בעזרת אולפקטומטר וצוות מריחים.

צוות מריחים: צוות מריחים הינו צוות המורכב מארבעה אנשים לפחות. הכשרת הצוות מתבצעת ע״י קיום שלושה מבחנים עיקריים, בתנאי מעבדה, הכוללים הבחנה בין ריחות שונים (מציאת יוצא דופן) דירוג עוצמת ריח וקביעת הטון ההדוני. על חברי צוות המריחים לחדש את הכשרתם אחת לשנה. (המשרד להגנת הסביבה). שימוש באף אנושי למדידת ריח נעשית ע״י קביעה של ארבעה קריטריונים: עוצמת הריח (חוזק), סף הריח (גילוי), טון הדוני (רמת הנעימות), אופי הריח (מטרד). מדידה באמצעות אף אנושי בעייתית מכיוון שהינה מדידה סוביקטיבית.

אולפקטומטר - מכשיר למדידת ריח בדוגמאות אוויר המבוסס על הרחה של החומר ברמות מיהול שונות (לקביעת נוכחות ועוצמת הריח) או השוואה לסטנדרט ידוע (בדרך כלל בוטנול שהינו חומר יציב, בעל רעילות נמוכה). דגימת האוויר נאספת בשקיות טדלר. קיימות שתי גישות לטכניקה לדילול ריח: המקובלת ביותר היא דילול לסף ריח כאשר הדוגמה נמהלת עד אשר ניתן רק לזהותה ע״י חוש ריח אנושי (סף הזיהוי). הריכוז מתואר כמספר המיהולים הנדרשים להשגת ריכוז סף. אפשרות נוספת של דילול היא כאשר דגימת הריח מושוות לספריית ריחות והתוצאה מתוארת כריכוז אקוויוולנטי של הגז מהרשימה. בשני המקרים השימוש באולפקטומטר מקטין את סובייקטיביות המדידה. בדילול עד לסף המדידה חבר הצוות נידרש לציין האם ניתן או לא ניתן לחוש בריח. בבדיקת חוזק הריח, חבר הצוות נידרש לציין האם הריח שונה מדוגמה בריכוז מסויים ממאגר המידע (Gostelow et al., 2001). דילול לסף הריח (Dilution to threshold; DT) הוא מספר הדילולים עם אויר נקי הנדרשים לפני ש 50% מפאנל המריחים מזהה את הריח. יחידת ריח (Odor unit; OU) מוחלפת לדילול לסף הריח (DT). $DT = (V_0+V_A)/V_0$ (DT - דילול לסף הריח, V_0 - אויר עם ריח, V_A - אויר נקי.). אולפקטומטר חייב להתנהל ע״י סט נשלט של ספריה ומספר מספיק של חברי צוות לביצוע האנליזה. דילול הריח מושפע מסביבת החדר, וחברי הצוות. (Gralapp A.K. et al, 2001).

יתרון האולפקטומטר הוא הקשר הישיר בין הריח לבין התגובה שהוא יוצר במערכת ההרחה האנושית. מעבר לכך, תגובת פנל אנושי יכולה להיות מבוססת על זיהוי מרכיבים שלא נראו ב GC/MS או באף אלקטרוני. חסרונות האולפקטומטר קשורים לעלויות הפעלה גבוהות, קושי באיסוף ושמירה של דוגמה מייצגת (Turkmen *et al.*, 2004). הוא אינו מדויק בהשוואה למדידות כימיות אנליטיות אשר אינן תלויות בשונות הקיימת בחוש הריח בין אנשים שונים. האולפקטומטר לא נותן אינפורמציה לגבי הרכב הריח. עם זאת, האולפקטומטר עדיין נחשב כטכניקה הזמינה והטובה ביותר למדידה ישירה של ריח (Jacobson *et al.*, 2006). ותקנים בנלאומיים עדיין מבוססים על בדיקות אולפקטומטריות.

סנטומטר: מכשיר ידני המשמש למדידת ריכוז ריח בשדה (Ullery *et al.*, 2003). השימוש נעשה ע״י שאיפת אויר דרך הסנטומטר. האוויר יכול להיכנס ישירות לאף או לעבור סינון דרך

פילטר פחם פעיל. ניתן לבחור את רמת מיהול האוויר הריחני על ידי שינוי היחס בין גודל פתח כניסת האוויר המסונן והלא מסונן. יתרונות הסנטומטר כוללים ניידות, פשטות, והיכולת לקבל נתוני ריכוז ריח באופן מיידי. חסרונותיו כוללים בעיות של הסתגלות לריח לאחר חשיפה ממושכת למקור הריח בשטח. קריאת סנטומטר שנלקחה אחרי שעה של הרחה עלולה להיות שונה מקריאה שנלקחה עם ההגעה למקום המדידה (Hamilton and Arogo, 1990).

טעויות אופיניות בהערכת מטרדי ריח

סף הריח של האדם רגיש בהרבה מיכולת הזיהוי במכשירים האנליטיים. הטעויות העיקריות בבחינת הריכוז המינימלי הינן:

1. הסתגלות- חשיפה ממושכת לריכוז רקע של הריח כך שהמריח לא יכול לזהות את הריח בריכוזים נמוכים. כאשר ישתנה ריח הרקע מערכת החישה של המריח תגיב במהירות. מריח בעל מערכת חישה עם הסתגלות לא יוכל לזהות נוכחות של ריח אליו הוא הסתגל.
2. שינויים בדוגמה - ריכוז והרכב של ריח ניתן לזהות ע"י איסוף גז באמצעות מיכל דגימה. על מנת למנוע שינוי במרכיבי הדוגמה, זמן האיחסון של הדוגמה צריך להיות מינימאלי.
3. סובייקטיביות - כאשר לבודק יש ידע כלשהו על נוכחות הריח הדבר יכול להוביל לשגיאה של חוש המדידה. מידע על ריח יכול להתקבל מחושים שונים כמו קול, מראה או מגע.
4. סינרגיזם - כאשר יש יותר ממקור אחד של ריח באותה דגימה ניתן להבחין בעליה ברגישות הבודק לנוכחות המקור בגלל נוכחות ריח אחר (Metcalf and Eddy, 2003).

1.4.2 אנליזה כימית של ריח

מדידה אנליטית. מדידה אנליטית נחשבת כמדידה של תכונה פיסיקלית, או כימית, של הרכב הריח. יתרונותיה של המדידה האנליטית כוללים אובייקטיביות, הדירות, דיוק במדידה, ומתן אינפורמציה שיכולה לשמש מודלים תיאורטיים העוסקים ביצירה ופליטה של ריח. חסרונותיה של המדידה האנליטית קשורים למספר הרב (עשרות או מאות) של מרכיבים היוצרים את תערובת הריח, ובחלקם בריכוזים נמוכים ביותר (נמוכים מסף הגילוי האנליטי). (Gostelow *et al.*, 2001).

אף אלקטרוני: אף אלקטרוני היא טכנולוגיה להערכת ריחות, שפותחה כדי לנסות לדמות את חוש הריח האנושי. האף האלקטרוני מזהה את הכימיקלים שהאדם מגדיר כריח ונותן תוצאה מספרית (Stuetz *et al.*, 1999). חיישן בודד אחראי לתחום רחב של כימיקלים, עם זאת החיישן מגיב באופן שונה לגורם ריח נתון. החיישן צריך להיות בעל יציבות גבוהה, רגישות ותגובה מהירה. מערך האף האלקטרוני מורכב בדרך כלל מ 5 עד 20 חיישנים (Gostelow, 2001, Brewer, 2004, Nicolas, 2000).

גז כרומטוגרף – GC: קיים קושי לזהות את מקור הריח והרכבו מבלי להשתמש בטכניקה של הפרדה. המכשיר העיקרי המשמש להפרדת חומרים נדיפים הוא גז כרומטוגרף (Gas chromatograph; GC) המלווה בד"כ בגלאי מסוג ספקטרומטר מסות (Mass Spectrometer; MS) ה- MS מאפשר זיהוי וכימות של החומרים הקיימים בדוגמה. לעיתים יש צורך בריכוז הדגימה לשם אנליזה. הדבר מבוצע ע"י העברה של כמות גדולה יחסית של דגימת ריח דרך חומר פולימרי סופח. המולקולות גורמות הריח נספחות על החומר הסופח בזמן הדיגום. יש לציין כי

הטכניקה לא מייצגת בהכרח את תפיסת הריח ע״י האדם (Gralappa *et a*l., 2001). החומר המוזרק ל - GC מופרד למרכיביו בהתאם ללחץ האדים והפולריות של המרכיבים השונים. המרכיבים המופרדים מופיעים כשיאים בזמני יציאה שונים (Brewer and Cadwallader., 2004), ומזוהים על ידי השוואתם לסטנדרטים או מאגרי מידע ממוחשבים.

Solid Phase Microextraction- SPME: ה - SPME פותח ע״י פרופ׳ פאוליזין בשנת 1989 באוניברסיטת ווטרלו שבקנדה, כגישה חדשנית המחליפה את הצורך למצות את הדוגמה (מימית או מוצקה) בעזרת ממס אורגני (Supelco, 1998). השימוש ב SPME נעשה בשילוב של גז כרומטוגרף וספקטרומטר מסות (GC-MS) או בעזרת HPLC. ה- SPME כולל סיב המצופה בפולימר, מחזיק סיב (holder), ומחט חלולה ממנה ניתן להוציא ולהכניס את הסיב שאורכו כ - 2 ס״מ. (Gyorgy and Karol., 2004). כאשר ישנו שיווי משקל בין הסיב לדוגמה כמות החומר הנספח על גבי הסיב פרופורציונלית לריכוזו בדוגמה. שיווי משקל מתקבל בד״כ במהלך 2-30 דקות (חומרים נדיפים יותר יגיעו לשיווי משקל מהר יותר). כאשר נשמרים תנאי חשיפה קבועים, אין צורך להגיע לשיווי משקל מלא (Turkmen *et al*., 2004). הסיבים של ה SPME הינם בעלי אפיניות גבוהה למגוון רחב של חומרים אורגניים נדיפים. קיימים סיבים מסוגים שונים (נבדלים במידת הפולריות ובעובי הציפוי של הפולימר), כאשר הבחירה בסוג הסיב תלויה בחומרים הנדיפים אותם מעונינים לספוח (Kim *et al*., 2002). קיימים לפחות שמונה סוגי סיבים המשווקים באופן מסחרי (על ידי Supelco). הסיבים הפופולריים ביותר לדגימת אוויר הם עם ציפוי מסוג פולידימתיל סילוקסן (PDMS), פולידימתיל סילוקסן דויניל בנזן (PDMS/DVB) ו- פולידימתיל סילוקסן קרבוקסן (Carboxen/PDMS). ציפוי ה- PDMS הוא פולימר דמוי נוזל צמיג, לא נקבובי. האחרים הם בעיקר פולימרים נקבוביים. מיצוי המרכיבים שנספחו על ה - PDMS נעשה ע״י ספיגה (absorption) ואילו ב PDMS/DVB ע״י ספיחה (adsorption) וב Carboxen/PDMS על ידי עיבוי קפילרי (capillary condensation) (Koziel and Novak, 2002). לדיוק גבוה של ה - SPME חשובה יותר העקביות של פרמטרים בדיגום (כמו משך הדיגום וכמות הדוגמה) מאשר הגעה לשיווי משקל (Supelco, 2001). ההבדל ברגישות בין סוגי הסיבים השונים, תחרות בין החומרים הנדיפים על האתר בסיב והעדר תוצרי לוואי הופך את ה SPME מתאים לאנליזה איכותית ומספק מיפוי מהיר לזיהוי הרכבים אורגניים נדיפים (Vizan and Parker, 2004).

יתרונות ה SPME: פשוט ונוח לשימוש, לא מצריך שימוש בממס, לא סופח מים ומתאים לבדיקת ריכוזים נמוכים של חומרים נדיפים (Turkmen *et al*., 2004). קיים שימוש נרחב ב - SPME למטרות מחקר ברפואה ובמזון. ל - SPME פוטנציאל גדול לדיגום חומרים אורגניים נדיפים באוויר. על אף שה - SPME לא יכול להחליף את כל השיטות הקונבנציונליות הוא יכול לספק אלטרנטיבה וטכניקת אישוש (Koziel and Novak, 2002).

1.6 טכנולוגיות לטיפול בריח

פתרון בעיות ריח פירושו דיכוי והחלשה של הריח הכוללת הורדת עוצמתו בדרך יעילה וזולה. להשגת מטרה זו יש צורך לדעת את מקור הריח וחשיבותו היחסית בנוגע לבעיית הריח הכללית (Frechen, 2004). קיימות טכנולוגיות טיפול שונות בעזרתן ניתן לצמצם מפגעי ריח ממכוני טיהור שפכים. טכנולוגיות אלו מבוססות על תהליכים פיסיקליים ביולוגיים או כימיים ויכולות להופיע בנפרד או בשילוב של מספר טכניקות. 1. אמצעים פיסיקליים: העברת האויר דרך מסנן פחם פעיל וספיחה של המזהמים על גבי שטחי הפנים של גרגרי הפחם. ככל שנקודת הרתיחה של התרכובת גבוהה יותר כך הספיחה תהיה קלה יותר. החסרון של מסנני הפחם שהם אינם יעילים בספיקות אויר גבוהות, ערבוב האויר עם הריח באויר נקי על מנת להוריד את סף הריח, ריסוס של בושם בסמוך לתהליכים יוצרי הריח ליצירת מיסוך של הריח (במקרים מסויימים השילוב עם ריח הבושם גרוע מהריח הנובע מתהליך הטיפול), הכנסת אויר לתהליך הטיפול בשפכים, הכנסת האויר למיכלי אוורור להרחקת גורמי ריח, שימוש בשובר רוח כמו גדר גבוהה או עצים; 2. אמצעים כימיים: חימצון מרכיבי הריח ע"י חומרים כמו כלור, אוזון ומי חמצן- ניתן לשימוש במקומות בהם קיימת מיגבלה של שטח, הוספת מלח מתכתי, בד"כ ברזל, לשם יצירת שיקוע, ריסוס חומרים באויר לשם יצירת ראקציה כימית שמנטרלת מרכיבי ריח, או שריפה של גזים בטמפרטורה של 800-1400°C; 3. אמצעים ביולוגיים:, פילטר ביולוגי (ביופילטר): ספיחה על גבי מצע העשוי בדרך כלל מחומרים טבעיים (כמו כבול, אדמה, קומפוסט) במדיום לח. הריח מופחת באמצעות מיקרואורגניסמים שתזונתם מובטחת על ידי אספקה של חומרי מזון. התהליך הינו מהיר אך מצריך שטח פנים גדול. (Camus, 1994, Metcalf and Eddy., 2003, Stenberg et al, 2004).

שיטות לטיפול בריח ממשקי חי: 1. אמצעים פיסיקליים: שימוש בשובר רוח- צמחיה גבוהה (מאפשרת סינון של האויר, חסימה חלקית של הרוח - צמצום פיזור הריח ומניעת קשר עין עם האוכלוסיה), צמצום שטח פני הזבל והנוזל, שטיפת תעלות הניקוז לעיתים תכופות, כיסוי מקום אחסון הזבל (לגונה ומיכלים פתוחים) בקש ופלסטיק (יצמצם 70-90 אחוז מהריחות), אוורור מכני של הלגונה (מאפשר הפחתה של ריחות אך העלות הראשונית ועלויות התפעול גבוהות), ואחסון הזבל במקום מקורה (מקטין את פיזור הריח); 2. אמצעים כימיים: התזת שמן על רצפת המכלאה (מצמצמת אבק וריח הנלווה אליו); 3. אמצעים ביולוגיים: ביופילטר, שינוי בתזונה של בעלי החיים, עיכול במיכל סגור תחת שליטה יאיץ את תהליך הריקבון הטבעי ותרכובות הריח יהפכו לביוגז חסר ריח (Pfost *et al*., 1999, Toombs, 2003, Gustafsson *et al*., 2005).

1.7 חוקים ותקנות

בשנים האחרונות בעקבות עליה במודעות הציבור למטרדים סביבתיים, חלה עליה משמעותית במספר פניות של תושבים אל המשרד לאיכות הסביבה ואל הרשויות המקומיות, בנוגע למטרדי ריח הנובעים ממכוני טיהור ופעילות חקלאית (פיזור בוצה וזבל בשדות חקלאיים הקרובים למקום ישוב). לעיתים מלוות הפניות בתלונות על מפגעים בריאותיים כתוצאה ממטרד הריח כמו בחילות, סחרחורות וקוצר נשימה. ריח כמטרד קשור לאורח החיים ולתפיסה תרבותית. למשל, תפיסת הריח הנפלט מרפתות ומטיפול בשפכים תהיה שונה בקרב תושבים עירוניים לעומת

חקלאיים (Charles et, al 2000). סף הריח של רוב בני האדם לתרכובות מסוימות נמוך מסף הגילוי של רוב המכשירים האנליטיים, וכן תפיסת הריח שונה מאוד בין בני אדם לכן לא ניתן לקשור בצורה פשוטה בין מרכיבי הריח ועצמת הסירחון וישנו קושי רב בקביעת הגדרות אוניברסליות של סירחון ובחקיקה מתאימה (Gostelow *et al*, 2001).
למעשה, קיים חוק בארץ האוסר גרימת מטרדי ריח. החוק למניעת מפגעים (חוק כנוביץ' תשכ"א-1961) קובע כי "לא יגרום אדם לריח חזק או בלתי סביר, מכל מקור שהוא אם הוא מפריע, או עשוי להפריע, לאדם המצוי בקרבת מקום או לעוברים ושבים." אולם, אכיפת החוק הינה מוגבלת, בעיקר משום שלא קיימת הגדרה חד משמעית למושג "בלתי סביר". במצב כזה של פסיקה עם פרשנות סובייקטיבית, כל תלונה יכולה להיחשב כמוצדקת ומשאיר את הפסיקה סובייקטיבית.
נכון להיום, התקנות בעולם מתבססות בעיקר על מדידות אולפקטומטריות. במדינות שונות בעולם קיימת התייחסות למטרדי ריח באמצעות "חוקי ריח" הכוללים חוקים, תקנות, צווים או מדיניות (Both *et al*.,2004). עדיין, חוקי ריח הם אפקטיביים רק אם קיימים קריטריונים אובייקטיביים לשיפוט תלונות. קשה לקשר בין מדידה אנליטית לבין ריכוז הריח הנתפס ע"י האדם. בפרט במקרים של עירוב כאינטראקציה בין מקורות ריח שונים, דבר היכול להוביל לאפקט סינרגיסטי או סותר.כיון שגם התפיסה התרבותית של ריחות "רעים" וגם מאפייני הריח עשויים להשתנות ממדינה למדינה קשה להתאים פרמטרים אוניברסאליים ויש צורך בסטנדרטים מקומיים. (Gostelow *et al*., 2001). על מנת לאפשר חקיקה המאפשרת אכיפה, יש צורך בפיתוח מודל אוביקטיבי להגדרת ריח בלתי סביר שיתבסס על מדידה כמותית של "מרכיבי מפתח" אופייניים למקורות שונים.
לסיכום, ריחות קשים למדידה כיוון שאנשים שונים רגישים לריחות בריכוזים שונים. בניית בסיס נתונים אנליטי לגבי הרכב הנדיפים בסביבה יאפשר חיזוי ודרוג של מרכיבי מפתח לפי סדר החשיבות שלהם ביחס להשפעה שיש להם על הריח.
מספרות ידועים ההרכבים העיקריים של החומרים הנדיפים המאופיינים בריחות רעים אך מרכיבים אלו שונים בין מקורות הריח השונים, וממדינה למדינה. ידוע כי ניתן למדוד חומרים אורגניים נדיפים באמצעים אנליטיים כדוגמת גז כרומטוגרף. כמו כן קיים בארץ ובעולם שימוש בצוות מריחים. עם זאת ככל הידוע לא נעשה מחקר בארץ לאפיון ריחות ממקורות ספציפיים, לא קיימת מתודולוגיה לדיגום חומרי ריח בשדה ולא נבחן הקשר בין חוות הדעת של צוות מריחים לבין מדידות אנליטיות.

היפותיזה

ריחות רעים מורכבים ממספר רב של חומרים נדיפים. עם זאת, ניתן להניח כי על בסיס מספר קטן יחסית של חומרים נדיפים עיקריים (כ- 10-20) ניתן לאפיין ריחות טיפוסיים ממכוני טיהור וממשקי חי.
ניתן גם להניח כי קיים מתאם בין עוצמת הריח ורמת הסרחון הנתפסת ע"י אף אנושי לבין ריכוז חומרים נדיפים אלה.

מטרות המחקר

- אפיון והשוואה של מרכיבי הריח האופייניים למכון טיהור שפכים עירוניים ורפת בקר כמודל לריחות הקשורים למשקי חי בישראל.
- פיתוח והתאמה של פרוצדורות ופרוטוקולים לדיגום של חומרי ריח בשדה.
- פיתוח שיטות אנליטיות לזיהוי חומרי ריח מקבוצות שונות.
- ניתוח הקשר בין מרכיבי הריח במכון הטיהור הרצליה וחוות דעת של צוותי הרחה.

2. חומרים ושיטות

2.1 פיתוח מתודולוגיה לאפיון כימי של ריחות רעים

בעבודה זו נבחרו שני מקומות כמודל למקורות היוצרים מטרד ריח. מכון הטיהור הרצליה נבחר כמודל למכוני טיהור שפכים (מט״שים) ורפת נווה יער כמודל למשקי חי. העבודה המתודולוגית נעשתה במטרה להתאימה לזיהוי מקורות הריח שנבחרו לעבודה זו ופיתוח שיטה שתאפשר בעתיד מדידת ריחות בשטח כבסיס לקביעת הימצאות מטרד או כבסיס לפיתוח טכנולוגיות לטיפול בריחות.

מתוך מגוון שיטות קיימות שפורטו בסקר הספרות בחרנו לפתח מתודולוגיה מתאימה לעבודה עם- HS-SPME הנראית כשיטה נוחה ויעילה לאפיון ההרכב הכימי של ריחות. בעבודה עם SPME לא נדרש שימוש בממס או בשיטות איסוף שונות, הספיחה של המרכיבים הנדיפים היא ישירות על גבי הסיב כך שניתן לקבל מידע על הרכב הנדיפים בשטח, מבלי לקבל הטיה של התוצאות כתוצאה מריאקציות שיכולות להתרחש במהלך הדיגום.

הדיגום התבצע על ידי מיצוי הפזה הגזית מדוגמאות זבל ושפכים בעזרת סיב סופח (Head Space Solid Phase Microextraction; HS-SPME) ואנליזה בגז כרומטוגרף המחובר לגלאי ספקטרומטר מסות (GC-MS). הדיגומים התבצעו מתוך האווירה של בקבוקון GC בנפח 20 מ״ל, אליו הוכנסה כמות שקולה של זבל או נוזל. פיתוח המתודולוגיה כלל סדרת בדיקות בהן נבחנה השפעת תנאי אחסון הדוגמה לפני המיצוי, סוג הסיב, משך החשיפה, שימור הדוגמה הנספחת על הסיב משלב החשיפה ועד לאנליזה, והכנת מאגר נתונים של מרכיבי ריח האופייניים למכון טיהור שפכים ולרפת בקר.

נאספו דוגמאות משני אתרים: מכון הטיהור בהרצליה (מנקודות שונות במערך הטיפול) ומרפת הבקר בנווה יער (תמונות 1, 2). הדיגום במכון הטיהור כלל פסולת נוזלית (ביוב גולמי, שפכים מאגן אוורור, שפכים מאגן השיקוע הראשוני, ומים מושבים (קולחים)) ופסולת מוצקה (גרוסת, בוצה לא מעוכלת לאחר הסמכה, ובוצה לאחר עיכול וסחיטה). הדיגום ברפת נווה יער כלל דיגום של זבל חצי-נוזלי ממוצא הטפחות. כ- 1 ליטר של זבל או שפכים נאספו לתוך צנצנות פלסטיק לאחר שעורבבו בנקודת הדיגום, והועברו בצידנית מקוררת אל המעבדה. הזבל שבצנצנת עורבב היטב בעזרת מקל זכוכית ולאחר מכן הועברו כ- 3 ג׳ (זבל מוצק/בוצה) או 3 מ״ל (שפכים) לתוך בקבוקוני GC בנפח 20 מ״ל (אשר חוממו קודם לכן ב- 105°C למשך לילה להרחקת נדיפים, ונסגרו בפקקי אלומיניום עם ספטה (שחוממו גם הם למשך הלילה)), והועברו להקפאה עד לאנליזה.

2.1.1 אנליזה באמצעות HS-SPME GC-MS ובניית מאגר נתונים

לצורך אנליזה הוצאו הבקבוקונים מהקפאה והועברו לאינקובציה באמבט מים בטמפרטורה של 30 מעלות למשך שעה.לאחר מכן הוחדר סיב ה - SPME אל הבקבוקון. חשיפת הסיב נעשתה ברוב המקרים למשך 15 דקות. בתום זמן החשיפה הוכנס הסיב אל חלל המחט המוליכה. המחט הוחדרה אל בקבוקון נקי (על מנת למנוע "בריחה" של חומרים או ספיחת חומרים נוספים) עד להזרקה ל GC-MS. ברוב המקרים התבצעה ההזרקה מיד לאחר המיצוי (תמונה 3).

הסיבים של ה- SPME עברו conditioning לפני השימוש הראשון לפי פרוצדורת היצרן (Supelco): 1 שעה בטמפ' של 270°C (סיב DVB/CAR/PDMS); 2 שעות בטמפרטורה של 300°C (סיב CAR/PDMS); ו-30 דקות בטמפ' של 250°C (סיב PDMS/DVB). בין שימוש לשימוש עברו הסיבים ניקוי נוסף בטמפ' הזרקה של 230°C , למשך 16 דקות.

האנליזות בוצעו בעזרת מכשיר GC-MS (גז כרומטוגרף ספקטרומטר מסות) של חברת Hewlett Packard (G1800B GCD). הדוגמה הוזרקה באופן ידני באמצעות SPME לעמודה כירלית מסוג Rt-βDEXsm באורך של 30 מטר ובקוטר של 0.25 מ"מ המותקנת בגז כרומטוגרף.

תנאי ההרצה: טמפרטורת ההזרקה וטמפרטורת הגלאי 230°C; טווח מסות הגלאי 41: 300 m/z; הטמפרטורה ההתחלתית של התנור הייתה 50°C למשך דקה, הועלתה עד לטמפרטורה של 150°C בקצב של 4°C לדקה ואח"כ עד לטמפרטורה של 200° C בקצב של 10°C לדקה. טמפרטורה זו הושארה קבועה למשך 5 ד'. במערכת זרם גז הליום בקצב של 0.8 מ"ל/ד'. הזמן הכולל של ההרצה 36 ד'. עיבוד הנתונים נעשה על ידי שימוש בתוכנת Enhanced ChemStation, Agilent Technology. על בסיס סריקת התוצאות של מספר רב של דוגמאות הוכן מאגר הכולל למעלה מ-60 מרכיבים נדיפים האופייניים לזבל בקר, בוצות ושפכים. זיהוי החומרים נעשה על בסיס זמן שהיית החומרים בקולונה (RT, Retention time) תוך השוואה של ה - MS לספרייה ממוחשבת ולסטנדרטים נקיים. בחלק קטן מהמקרים בהם לא נמצאו סטנדרטים מתאימים הזיהוי התבסס על התאמה טובה (מעל 80%) בין ספקטרום המסות של השיא בדוגמה עם זה שקיים בספרייה. המאגר נבנה על ידי פירוט 4 יונים עיקריים לכל חומר. חישוב שטח השיא נעשה על פי שטח היון העיקרי עם שטח שיא מינימלי של 1×10^4. שטחי השיאים הנמוכים מ- 1×10^4 (area counts) הינם בתחום של רעשי הרקע (baseline) ואינם מאפשרים זיהוי ודאי של חומר. מתוך נתונים אלו הוכן מאגר עם כ - 60 חומרים אותם חיפשנו בכל הדוגמאות (טבלה 3.2).

2.1.2 בחינה של אלמנטים מתודולוגיים הקשורים לדיגום ריח בעזרת HP-SPME

לבחינת האלמנטים המתודולוגיים נבחרו מתוך המאגר של החומרים מספר חומרים המייצגים קבוצות שונות של חומרים (תרכובות גופרית אורגניות, חומצות שומן נדיפות, פנולים, קטונים ופחמימנים אליפטיים). חומרים אלו נבדקו לגבי כל הבדיקות המתודולוגיות על מנת ליצור בסיס אחיד להשוואה. כל האספקטים המתודולוגיים נבדקו הן על בוצה ושפכים ממכון הטיהור והן לגבי זבל מרפת נווה יער .

2.1.2.1 הדירות התוצאות

מכל נקודת דיגום נלקחה סדרה של שלוש תת-דוגמאות (כ 3 גרם או 3 מ"ל) אשר הועברו לשלושה בקבוקונים שונים בנפח של 20 מ"ל. האווירה (Head Space) בכל בקבוקון נבדקה פעם אחת. כל הנתונים בעבודה מייצגים את הממוצעים וסטיות התקן של שלוש תת דוגמאות.

2.1.2.2 השפעת תנאי האחסון של הבוצה והזבל

על מנת לבחון את אפשרויות האחסון של הדגימות לאחר הבאתן מהשטח למעבדה נבדקה השפעתם של תנאי אחסון שונים על הרכב הנדיפים. השפעת טמפרטורת האחסון נבחנה על ידי השוואה בין דוגמאות טריות לדוגמאות שאוחסנו בקירור (4°C) או בהקפאה (כ- 20°C-) למשך מספר ימים. בנוסף, בכל תנאי הטמפרטורה הללו נבחנה גם השפעה של הוספת מלח לדוגמה על ידי הוספת 3 מ"ל של תמיסת 20% NaCl (לדוגמה במשקל של 3 ג' או בנפח של 3 מ"ל) להוספת המלח יכולה להיות השפעה בעיכוב תהליכי פירוק מיקרוביאליים וכן בהגדלת הנידוף של מרכיבים מסויימים (salting-out effect). בכל תנאי האחסון שנבדקו, הדוגמאות הועברו תחילה לתוך בקבוקוני GC (כמתואר בסעיף 2.1.1) ואז הועברו לאחסון. כמו כן, בכל המקרים הדוגמאות עברו אינקובציה של שעה ב- 30°C לפני המיצוי, (כמתואר בסעיף 2.1.1). המרכיבים הנדיפים שנמצאו בתנאי האחסון השונים הושוו להרכב הנדיפים בדוגמה טרייה שהוכנה והועברה לאנליזה ב - GC ביום הדיגום.

2.1.2.3. השפעת סוג הסיב

קיימים סיבים מסוגים שונים אשר מתאימים לספיחה של מרכיבים שונים. ההבדלים בין הסיבים הם בהרכב הציפוי הפולימרי (בעיקר שילובים שונים של Carboxene (CAR), Polydimethyl siloxane (PDMS), ו- Divinylbenzene (DVB)). בעבודה זו נבדקו שלושה סיבים מתוצרת Supelco, האחד מסוג CAR/PDMS (Carboxen /polydimethylsiloxane)-צבע שחור, השני מסוג DVB/CAR/PDMS (Divinylbenzene/CAR/PDMS)-צבע אפור והשלישי מסוג PDMS/DVB(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene)-צבע כחול. יעילות הסיבים השונים נבדקה לגבי חומרים נדיפים מקבוצות שונות במשכי חשיפה שונים.

2.1.2.4. השפעת משך חשיפת הסיב

השפעת משך חשיפת הסיב (משך המיצוי) על החומרים הנספחים לסיב נבדקה בשלושה זמני חשיפה שונים לגבי שלושת הסיבים: חשיפה למשך דקה, למשך 15 ד' ו 60 ד'. בכל המקרים הדוגמאות עברו אינקובציה של שעה לפני מיצוי, כמתואר בסעיף 2.1.1.

2.1.2.5. שימור הדוגמה על הסיב מסיום הדיגום ועד לאנליזה

שימוש ב- SPME בתנאי מעבדה אינו מצריך תשומת לב מיוחדת לגבי שימור הדוגמה שנספחה על הסיב (שלב המיצוי) משום שפעולת ההזרקה למכשיר ה GC-MS מתבצעת מייד לאחר הדיגום. אולם, כאשר משתמשים ב- SPME למיצוי חומרים בשטח פתוח (בשדה), יש צורך למזער את האפשרות של איבוד חומרים שנספחו לסיב או לחילופין למנוע ספיחה של חומרים נוספים במהלך העברת הסיב למעבדה ועד לאנליזה. במקרים שהשדה מרוחק מהמעבדה, יש צורך בפרוצדורה מתאימה לאחסון הסיב למשך מספר שעות.

יעילות תנאי השימור של הסיב נבדקה באופן הבא: מיצוי הדוגמה בוצע כמתואר בסעיף 2.1.1. לאחר חשיפת הסיב לאווירה של הבקבוקון והכנסתו חזרה למחט המוליכה, הוחדרה המחט אל בקבוקון נקי (הסיב שמור בתוך המחט) אשר הועבר לקירור (4°C) למשך כ - 20 שעות עד לאנליזה. באופן כזה בוצעו 6 מיצויים מקבילים מתוך אווירה של סידרת בקבוקונים המכילים תת-דוגמאות של זבל או בוצה (3 ג' בבקבוק, כמתואר בסעיף 2.1.1). המיצויים שהתקבלו מ- 3 בקבוקונים הוזרקו מייד עם סיום החשיפה של הסיב, בעוד ששלושת המיצויים הנוספים הוזרקו רק למחרת, כאשר הסיבים אוכסנו בקירור כמתואר לעיל. נערכה השוואה בין התוצאה שהתקבלה מהסיב שהחומר שבו הוזרק ישירות לאחר הספיחה ובין התוצאות שנמצאו לאחר שימור הסיב בקירור.

בנוסף, נבדקה האפשרות של נוכחות מרכיבים נדיפים שמקורם אינו בדוגמה ("field blank"). באופן הבא: בקבוקים ריקים ופקקים הוכנסו למשך לילה לתנור בטמפרטורה של 105°C ונסגרו עם הוצאתם מהתנור. הבקבוקונים עברו אינקובציה באמבט מים בטמפרטורה של 30°C למשך שעה (על פי אותה פרוצדורה שיושמה עבור הדוגמאות). לאחר שעה הוכנס סיב ה - SPME אל הבקבוקון והסיב נחשף למשך 15 דקות. לאחר החשיפה נשמר הסיב לכ - 20 שעות בבקבוק בקירור עד לאנליזה ב GC-MS.

2.2 אפיון "טביעת האצבע" הכימית של מקורות הריח הפוטנציאליים במכון טיהור הרצלייה וברפת נווה יער

במהלך המחקר נלקחו דגימות מרפת נווה יער ומנקודות שונות בתהליך טיפול בשפכים במכון הטיהור בהרצליה. בעזרת האנליזות שבוצעו על פי פרוטוקול הדיגום ניתן לאפיין כל נקודת דיגום ובמכון הטיהור ניתן לעקוב אחר השינויים הנראים בחומרים הנדיפים במהלך הטיפול בשפכים ובבוצה.

על מנת לקבל אפיון של נקודות הדיגום נלקחו דגימות בכ - 15 תאריכים שונים, כאשר בכל יום דיגום נלקחו דוגמאות מנקודות הדיגום השונות. הדיגומים נלקחו במהלך כשנתיים בחודשים שונים והתבצעו כמתואר בסעיף 2.1.1. עם הבאת הדוגמאות אל המעבדה בוצעו לחלק מהדוגמאות הבדיקות הבאות:

בדיקות כלליות: 1. רמת חומציות (pH). נבדקה באמצעות נייר pH (pH 1-14). ה- pH נבדק ישירות בשפכים הנוזליים. בדוגמאות מוצקות עורבבה הפסולת המוצקה עם מים מזוקקים ביחס של 10 :1. 2. אחוז מוצקים, נבדק לאחר ייבוש הדוגמה בטמפרטורה של 70°C למשך מספר ימים.

בדיקת אמוניה ומימן גופרי: הבדיקה נעשתה באווירה מעל ארלנמייר מזכוכית בנפח 250 מ"ל לתוכו הוכנסו כ 100 מ"ל מהדוגמה. המדידות בוצעו באמצעות משאבת Kitagawa ושפורפרות צבע סלקטיביות. שפופרות הצבע לאמוניה היו בעלות יכולת גילוי בטווחים שבין 0.2-20 ppm (טווח דיוק קריאה של 1 ppm) או 5-260 ppm (טווח דיוק קריאה של 10 ppm). למדידת H_2S השתמשנו בשפופרות צבע לטווחים שבין 0.2-6 ppm בעלות טווח דיוק של 0.25 ppm.
הרכב הנדיפים נבדק בכל הדוגמאות ב GC-MS.

2.3 אפיון ריחות במתחם מכון הטיהור וברפת נווה יער.

לצורך אפיון הריחות בשטח נדגמו החומרים הנדיפים בעזרת SPME ונאספו דיווחים מצוות מריחים בשטח מכון הטיהור וברפת נווה יער (תמונה 4). במהלך הדיגום נמדדו גם ריכוזי האמוניה והמימן הגפרי באוויר. בנוסף נמדדו התנאים המטאורולוגיים המקומיים (טמפרטורה, לחות, מהירות רוח) באמצעות מכשיר מדידה מסוג qestrel 4000 תוצרת Nielsen-Kellerman.
כמו כן התבצעה באיזור נווה יער "מדידת רקע" לבחינת החומרים המצויים באוויר הפתוח ללא קשר לנקודות הדיגום.

2.3.1 הכשרה והפעלה של צוות מריחים

צוות מריחים הינו צוות המיועד ליציאה לשטח. תהליך ההכשרה שנדרש מצוות מריחים נעשה באמצעות שלושה מבחנים:

1. <u>גילוי ריח שונה</u> – (סוגים שונים של תמיסות) במהלך הבדיקה מוצגות לפני הנבחן 5 סדרות של 3 בקבוקונים כאשר בכל אחת מן הסדרות תמיסה אחת שונה מהשלוש (למשל שני בקבוקונים מכילים בוטנול בריכוז מסויים ואחד מים). הנבחן צריך לקבוע איזו תמיסה היא יוצאת הדופן.
2. <u>בדיקת עוצמת ריח</u> - הנבחן מקבל סידרה לוגריתמית של 10 ריכוזים של 1-butanol בכפולות של 2, בטוח שבין 125-64,000 ppm (ריכוז בתמיסה מימית). הנבחן מריח את האווירה שנוצרה בכל אחד מהריכוזים בסידרה ומדרג את עוצמת הריח של כל אחד מהריכוזים (מהנמוך לגבוה) בסקלה שבין 0 ל- 6, כאשר: 0=אין ריח, 1=חלש מאוד, 2=חלש, 3=בינוני, 4=חזק, 5=חזק מאוד, 6=ריח בלתי נסבל. בנוסף, הבוחן מוציא מן הסדרה את אחד הריכוזים (מבלי שהנבחן יודע איזה מהם) ומגיש אותו לנבחן. הנבחן צריך לציין את המקום (בין שני ריכוזים מסוימים) אליו יש להחזיר את הבקבוק החסר.
3. <u>בדיקת הטון ההדוני</u> - הטון ההדוני הוא מדד לתיאור דרגת הנעימות או אי הנעימות של הריח, ונקבע בסקאלה שבין 4+ (נעים ביותר) ל- 4- (לא נעים ביותר). במהלך הבדיקה מוצגים לנבחן תמיסות עם ריחות שונים. הנבחן מריח את האוירה של החומרים שהושמו בתמיסה ומדרג את רמת הנעימות על פי הסקלה.

2.3.2 שימוש ב- SPME לדיגום ריח בשטח

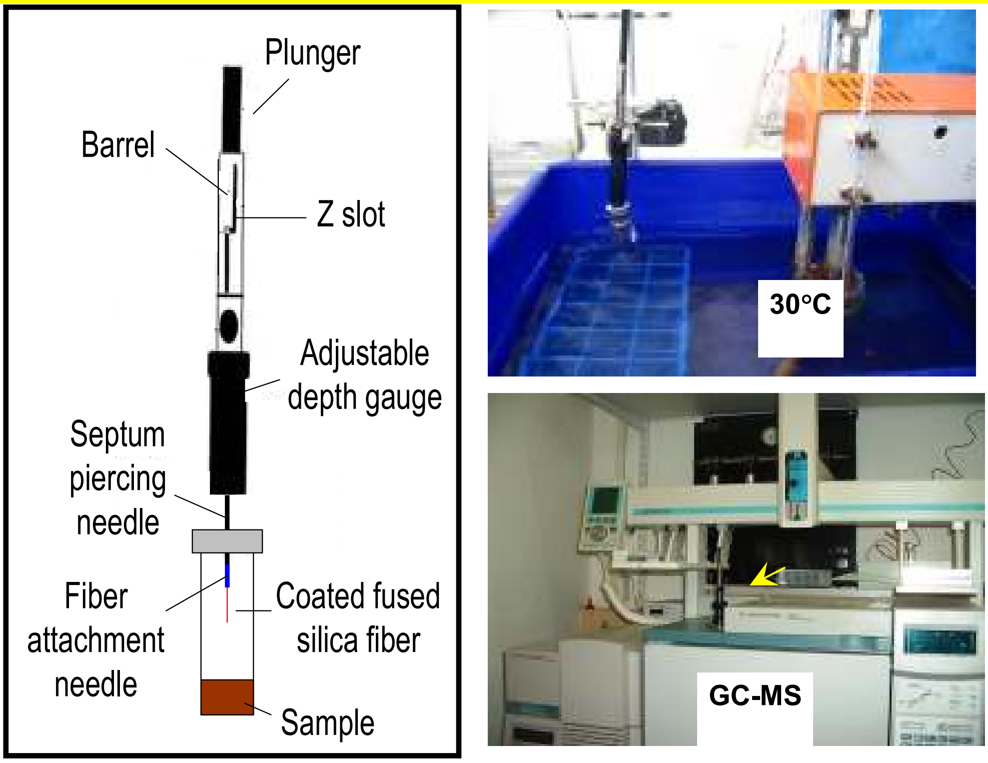
לצורך היציאה לשטח נבנה מתקן להעמדת ה - SPME בתנאי שטח (תמונה 5). המתקן מורכב מבסיס עץ לתוכו מורכב מוט עץ שבקצהו קופסת מתכת מאווררת ופתוחה כלפי מטה. בגג הקופסה יש הברגה המיועדת לתליית ה - SPME כך שהסיב יהיה מוגן מרוח ומגשם במהלך הדיגום. לאחר העמדת המתקן בנקודת המדידה מבריגים את ה- SPME (יש לחשוף את הסיב לפני ההברגה) אל גג הקופסה. בכל נקודת דיגום נחשף הסיב לכ - 3.5 שעות. לאחר הדיגום הוכנס הסיב אל חלל המחט והוחדר לבקבוקון נקי.

תמונה 1 : תצלום אויר של מכון הטיהור הרצליה.

רפת בקר - נוה יער

תמונה 2 : מוצא טפחות, רפת בקר נווה יער.

Head Space Solid Phase Microextraction (HS-SPME)



תמונה 3 : אינקובציה באמבט מים, מכשיר ה - GC-MS ותאור סיב ה - SPME.

תמונה 4 : צוות מריחים בשטח מכון הטיהור הרצליה.

א

תמונה 5: מתקן ה - SPME בשטח מכון הטיהור הרצליה. א-בסמוך לאגן השיקוע ב - בסמוך למיכל הגרוסת.

3. תוצאות ודיון:

3.1 בדיקות מתודולוגיות

3.1.1 פעולות דיגום

פעולת הדיגום נעשתה כמתואר בסעיף 2.1.1 הדגימות נלקחו מנקודות הדיגום השונות מספר פעמים במועדים שונים כמפורט בטבלה 3.1.

טבלה 3.1 : סיכום הדגימות שנאספו ממכון הטיהור הרצליה ומרפת בקר נווה יער לצורך בדיקות מתודולוגיות שלאנליזת HP-SPME.

מטרת הדיגום	מועדי דיגום	
	מכון טיהור הרצליה	רפת נווה יער (מוצא טפחות)
בדיקת השפעת סוג הסיב ומשך חשיפה	10.11.05 (בוצת מסמיך)	6.11.05
בדיקת תנאי אחסון הדוגמה	19.05.05 (אגן אוורור)	31.05.05
	2.06.05 (בוצה לפני עיכול)	
	14.7.05 (אגן שיקוע)	
	28.07.05 (בוצה לפני עיכול)	
	11.08.05 (בוצה לפני עיכול ובוצה מעוכלת)	
	18.08.05 (אגן שיקוע)	
	18.08.05 (גרוסת)	
	1.9.05 (בוצה לפני עיכול ובוצה מעוכלת)	
בדיקת ההשפעה של שימור הדוגמה על הסיב מזמן הדיגום (חשיפה של הסיב) ועד לאנליזה	14.07.05 (אגן שיקוע, בוצה לפני עיכול)	4.07.05
	1.09.05 (בוצה לפני עיכול)	
	1.09.05 (בוצה מעוכלת)	
	18.08.05 (גרוסת)	
	28.07.05 (ביוב גולמי, אגן שיקוע)	
	5.01.06 (בוצה לפני עיכול)	

3.1.2 מאגר נתונים

מאגר הנתונים נבנה כמתואר בסעיף 2.1.1 ומסוכם בטבלה 3.2. רשימת החומרים כוללת מרכיבי ריח הידועים מהספרות וכן חומרים דומיננטיים שזוהו בדוגמאות במחקר זה על ידי GC-MS וסטנדרטים. החומרים שנבחרו למאגר על בסיס אנליזה של דוגמאות, היו חומרים שזיהויים

בעזרת התאמה לספריות MS ממוחשבות היה באיכות גבוהה (מעל 80%). בניתוח הכרומטוגרמות, שטחי השיאים של החומרים שנמצאו בדוגמה מבוססים על שטח השיא של היון העיקרי של החומר.

טבלה 3.2 : רשימת החומרים במאגר הנתונים. המאגר נבנה על פי הספרות ועל פי תוצאות אנליזה בהשוואה לספרייה הממוחשבת, על בסיס היוניים העיקריים.

החומר	זמן יציאה בדוגמה (דקות)	זמן יציאה של סטנדרט (דקות)	נוסחה כימית	יונים עיקריים לזיהוי החומר (היון המודגש הוא היון העיקרי)	תיאור הריח #
Methanethiol	1.10	*	CH_4S	**47**,48,45,46	ביצים סרוחות
Carbon disulfide	1.43	2.12	CS_2	**76**,44,78,77	דלעת רקובה
Ethanthiol	1.52	2.13	C_2H_6S	**62**,47,61,58	כרוב רקוב
Dimethylsulfide	1.59	*	C_2H_6S	**62**,47,45,46	כרוב רקוב
Acetone	1.63	2.19	C_3H_6O	**43**,58,42,44	מתוק
Methylamine	1.65	1.68	C_2H_5N	**30**,28,31,29	דגים
Dichloromethane	1.82	2.39	CH_2Cl_2	**49**,84,86,51	
Propanal	2.16	2.16	C_3H_6O	**58**,57,59,55	אלכוהול
2-Butanone	2.93	2.53	C_4H_8O	**45**,72,57,42	אתר
Diisopropylamine	3.49	3.38	$C_6H_{15}N$	**44**,86,42,58	דגים
Chloroform	3.57	3.57	$CHCl_3$	**83**,85,47,87	מתוק
n-Butylamine	3.79	3.79	$C_4H_{11}N$	**73**,44,56,42	דגים
Triethylamine	3.81	3.74	$C_6H_{15}N$	**86**,58,101,44	דגים
Benzene	4.16	4.02	C_6H6	**78**,77,52,50	חריף
Trichloroethylene	4.74	4.78	C_2HCl_3	**95**, 132, 60, 97	מתוק
1-(methylthio) Propane	5.27	*	$C_4H_{10}S$	**61**, 90, 48, 75	
Methyl allyl sulfide	5.42	*	C_4H_8S	**88**, 73, 45, 61	גופרתי
Toluene	6.2	6.11	C_7H_8	**91**, 92, 65, 51	ארומטי
Acetic acid	6.9	6.34	$C_2H_4O_2$	**43**, 45, 60, 42	חומץ
Tetrachloroethylene	7.01	7.04	C_2H_4	**166**, 64,129,131	מתוק
Dimethyl disulfide	7.44	7.26	$C_2H_6S_2$	**94**, 79, 45, 61	גופרתי
3-hydroxy-2-butanone	8.04	*	C_4H_8O2	**45**, 43, 88, 44	חמוץ
2-Hexanone	8.18	*	$C_6H_{12}O$	**43**, 58, 57, 100	חריף
Nonane	8.88	8.96	C_9H_2O	**43**, 57, 85, 71	
Xylene isomer (1)	9.3	9.27	C_8H_{10}	**91**, 106, 105, 77	ארומטי
Ethyl benzene	9.44	9.33	C_8H_{10}	**91**, 106, 51, 77	
2,5-diethylthiophene	10.11	*	$C_8H_{12}S$	125,140,111,126	
Xylene isomer (2)	10.22	10.22	C_8H_{10}	**91**, 106, 51, 77	
2-Methyl-5-propyl-	10.52	*	$C_8H_{12}S$	**111**,140,112,113	

					thiophene
מעופש	**74**, 45, 73, 57	$C_3H_6O_2$	11.21	11.36	Propanoic acid
דגים	**86**, 44, 57, 129	$C_8H_{19}N$	12.32	12.37	Dibutylamine
דלק	**57**, 43, 71, 85	$C_{10}H_{22}$	12.56	12.54	Decane
הדרים	**68**, 93, 79, 136	$C_{10}H_{16}$	15.45	15.43	Limonene
מעופש	**60**, 73, 42, 45	$C_4H_8O_2$	15.51	15.59	Butanoic acid
דלק	**57**, 43, 71, 85	$C_{11}H_{24}$	16.23	16.23	Undecane
צואתי	**126**, 79, 45, 111	$C_2H_6S_3$	*	16.3	Dimethyl trisulfide
אצטון	**58**, 43, 71, 142	$C_9H_{18}O$	*	19.02	2-Nonanone
לא נעים	**60**, 73, 45, 55	$C_5H_{10}O_2$	19.32	19.4	Pentanoic acid
	91, 124, 65, 89	C_7H_8S	19.34	19.74	Benzylmercaptane
פחממני	**57**, 43, 71, 85	$C_{12}H_{26}$	19.91	19.89	Dodecane
פריחה	**81**, 152, 96, 55	$C_{10}H_{16}O$	*	20.42	*cis*-2-Decalone
מנטה	**112**,69,139,154	$C_{10}H_{18}O$	*	21.33	Menthone
	106,121,77,79	$C_8H_{11}N$	*	22.05	N-Ethyl-benzenamine
חריף, מעופש	**60**, 73, 43, 87	$C_6H_{12}O_2$	22.46	22.46	Hexanoic acid
תרופתי	**94**, 66, 65, 55	C_6H_6O	22.85	22.75	Phenol
חסר ריח	**57**, 43, 71, 85	$C_{13}H_{28}$	23.19	23.21	Tridecane
מתוק, תרופתי	**107**, 108, 77, 79	C_7H_8O	24.69	24.69	*p*-Cresol
	158, 79, 45, 64	$C_2H_6S_4$	*	24.79	Dimethyl tetrasulfid
מקולקל, מעופש	**60**, 73, 87, 55	$C_7H_{14}O_2$	25.28	25.31	Heptanoic acid
חריף	**108**, 107, 79, 77	C_7H_8O	25.51	25.6	*m*-Cresol
הדרים	**58**, 43, 71, 59	$C_{11}H_{22}O$	*	25.76	2-Undecanone
פחממני, דלק	**57**, 43, 71, 85	$C_{14}H_{30}$	26.4	26.38	Tetradecane
דלק	**107**,122,77,108	C_8H_{10}	27.18	27.28	4-Ethyl phenol
מעופש, חריף	**60**, 73, 43, 101	$C_8H_{16}O_2$	27.67	27.67	Octanoic acid
דלק	**57**, 43, 71, 85	$C_{15}H_{32}$	28.66	28.66	Pentadecane
נעים חלש, דלק	**105**, 122, 77, 51	$C_7H_6O_2$	28.83	28.8	Benzoic acid
צואתי, מעורר בחילה	**117**, 90, 89, 63	C_8H_7N	31.72	30.2	Indole
	58, 43, 59, 71	$C_{13}H_{26}O$	30.0	30.2	2-Tridecanone
	57, 43, 71, 85	$C_{16}H_{34}$	3.36	30.37	Hexadecane
צואתי, מעורר בחילה	**130**,131,77,103	C_9H_9N	31.1	31.3	Skatole
	57, 43, 71, 85	$C_{17}H_{36}$	31.82	31.82	Heptadecane
	186,185,184,51	$C_{12}H_{10}S$	32.05	32.05	Diphenylsulfide
דלק חלש	**57**, 43, 71, 85	$C_{18}H_{38}$	33.49	33.48	Octadecane

זמן היציאה המסומן בכחול נלקח על פי סטנדרט מכיוון שחומרים אלו לא זוהו באיכות גבוהה ע"י התוכנה.
כוכבית מציינת חומר שלא נבדק במקביל לסטנדרט מכיוון שלא היה ברשותינו סטנדרט מתאים.
Morton, 2002, Hamilton and Arogo, 1990, Wright *et al,* 2005, Suffet *et al.,* 2004, Gostelow *et al*., 2001, Metcalf and Eddy, 2003.

3.1.3 הדירות התוצאות

על מנת לבדוק את מידת הדירות תוצאות האנליזה באמצעות HS-SPME, נעשו 3 חזרות עבור כל דוגמה (3 בקבוקונים נפרדים אליהם הועברו תתי - דוגמאות). בדרך כלל נמצאו חזרות טובות בהרכב ה- VOCs ובשטחי השיאים. עם זאת בחלק מהמקרים התקבלו הבדלים של כחצי סדר גודל בשטחי השיאים של מרכיבים מסויימים. היו גם מקרים (בדרך כלל כאשר שטחי השיאים היו קטנים יחסית (<10E5) בהם הופיעו שיאים של מרכיב מסויים רק בחלק מהחזרות. ניתוח סטטיסטי של החזרות מתבסס על ממוצעים של אחוזי סטיית התקן שהתקבלו בחזרות השונות עבור חומרים מייצגים ועבור שטחי שיאים בסדרי גודל שונים. מניתוח זה ניתן לראות את המגמות הבאות: 1. התקבלה הדירות טובה עם אחוזי סטיית תקן קטנים יחסית (20-35 אחוז) עבור חלק מהמרכיבים, למשל אינדול ופחמימנים אליפטיים. לעומתם, יש מרכיבים בהם נראו אחוזי סטיות תקן גבוהים יותר (סביב 65 אחוז) למשל *p*-Cresol ו Dimethyl disulfide ; 2. ניתן לראות כי ל *p*-Cresol אחוז סטיה גבוה יחסית (68%) ושטח שיא של 9.45×10^5 לעומת Methyl allyl sulfide עם אחוז סטיית תקן של 51% ושטח שיא קטן יותר בכסדר גודל (5.04×10^4) מ- *p*-Cresol (טבלה 3.3). בדוגמאות זבל בקר ניתן לראות כי ב - *p*-cresol אחוז סטיית התקן היה 23% ושטח שיא של 8.53×10^7 לעומת Skatole עם סטיית תקן של 11% ושטח שיא נמוך יותר (1.04×10^7) ; 3. בחומרים ששטח השיא שלהם היה גדול, ההדירות הייתה טובה יותר עם אחוז סטיות קטן יחסית, אך מדובר בעיקר בפחמימנים אליפטיים שנראו היטב בדוגמאות ממכון הטיהור. בדוגמאות זבל בקר נווה יער, ההדירות היתה טובה יותר מאשר בדוגמאות ממכון הטיהור ואחוז הסטייה היה קטן יותר (טבלה 3.4). יתכן והדבר נובע מנוכחות ברורה יותר של חומרים (פחות חומרים נדיפים שהפריעו להפרדת החומרים ב GC). עם זאת גם בדוגמאות אלו נראו הבדלים בסטיית התקן ללא קשר לגודל השיא. מהניתוח הסטטיסטי עולה כי לא ניתן לומר באופן חד משמעי שיש קשר בין גודל שטח השיא לבין ההדירות. בשל העובדה שמקור סטיות התקן אינו ידוע ויכול לנבוע מחוסר הומוגניות של הדוגמה (על אף שעורבבה לפני הדיגום), שוני במצב הסיב (מספר הזרקות) או שוני במצב המכשיר, לא ניתן להסתמך על מדידה בודדת וכדאי להערכתנו לבצע לפחות שלוש חזרות לכל בדיקה על מנת לקבל תמונה אמיתית של נוכחות הרכב הנדיפים בדוגמה.

טבלה 3.3: בדיקת ההדירות של שטחי השיאים שהתקבלו באנליזת HS- SPME.
בחלק א׳ של הטבלה מופיעים מקדמי ההשתנות (Standard deviation/Average*100) שהתקבלו בחזרות של 3 דגימות. לדוגמה, שטחי השיא שהתקבלו עבור Dimethylsulfide היו בממוצע עם אחוז

סטיית תקן של 52.61%. ערך זה מבוסס על מיצוע אחוזי סטיות התקן שהתקבלו ב- 20 דוגמאות אשר כל אחת מהן בוצעה ב - 3 חזרות (סה"כ 60 אנליזות).
חלק ב' של הטבלה מסכם את תוצאות ההדירות לפי גודל השיאים.

א

מספר הדוגמאות שנבדקו	ממוצע כולל	מקדמי ההשתנות				
		אגן שיקוע	גרוסת	ביוב גולמי	בוצה	
20	52.61	45.71	39.27	88.34	37.12	Dimethylsulfide
12	50.96	50.96			37.08	Methyl allyl sulfide
23	65.70	46.35	173.21	25.07	18.16	Dimethyl disulfide
16	67.84	69.42	71.30	63.68	66.97	*p*-cresol
23	27.78	26.12	23.02		34.21	Indole
26	23.55	31.50	15.56	25.70	21.44	Decane
26	32.17	47.90	30.86	28.39	21.52	Undecane

ב

מספר הדוגמאות שנבדקו	מקדמי ההשתנות	ממוצע כולל של שטחי השיאים	ממוצע שטחי השיאים				
			אגן שיקוע	גרוסת	ביוב גולמי	בוצה	
20	52.61	1.14E+05	3.78E+04	7.00E+04	7.00E+04	2.79E+05	Dimethylsulfid
12	50.96	5.04E+04	2.65E+04			7.43E+04	Methyl allyl sulfide
23	65.70	2.01E+06	4.40E+05	1.61E+04	7.43E+04	7.52E+06	Dimethyl disulfide
16	67.84	9.54E+05	1.62E+05	2.62E+05	2.54E+06	8.57E+05	P-cresol
23	27.78	2.46E+05	1.08E+05	2.08E+05		4.23E+05	Indol
26	23.55	2.06E+07	4.20E+05	3.39E+07	1.22E+06	4.67E+07	Decane
26	32.17	6.95E+07	6.61E+05	1.43E+08	3.15E+05	1.34E+08	Undecane

טבלה 3.4 : בדיקה של הדירות הדוגמאות, שטחי השיאים ומקדמי ההשתנות (באחוזים) של דוגמאות זבל מרפת בקר נווה יער.

מספר הדוגמאות שנבדקו	ממוצע סטיות התקן	שטח שיא	
9	19.34	5.18E+05	Dimethylsulfide
6	27.56	1.21E+06	Dimethyl disulfide
6	173.21	5.93E+04	Decane
9	17.77	2.56E+05	Tridecane
9	22.84	8.53E+07	*p*-cresol
9	11.30	8.56E+06	4-ethyl phenol
9	39.89	1.92E+06	Indole
9	10.98	1.04E+07	Skatole

3.1.4 השפעת תנאי האחסון של הבוצה והזבל

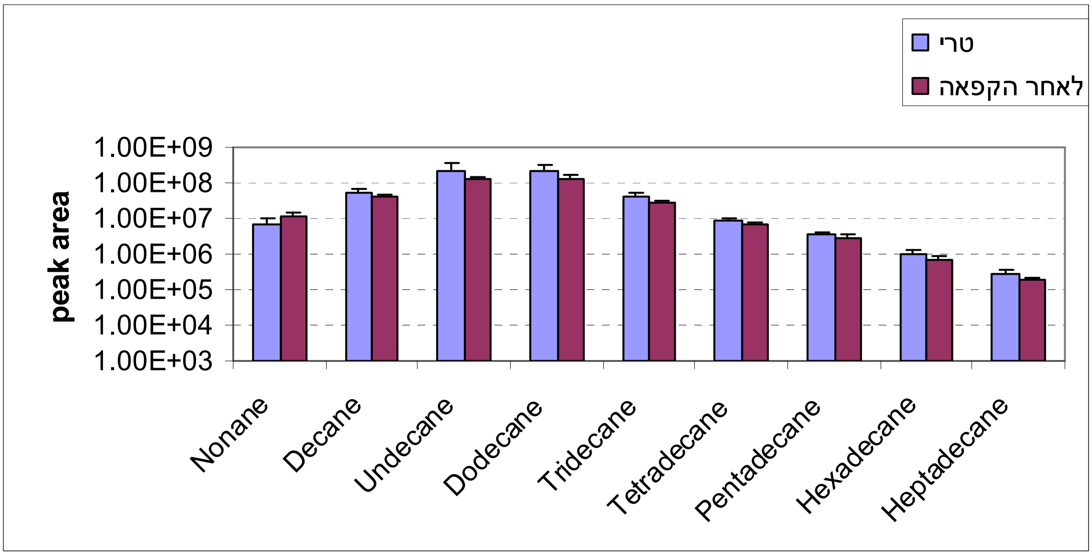
השפעת תנאי האחסון של הדוגמאות במעבדה על תוצאות האנליזה ב- HS-SPME נבדקה במספר צורות אחסון: 1. דוגמה טרייה (ללא אחסון); 2. לאחר אחסון ב- 4 מ״צ, למשך יממה; 3. לאחר אחסון בהקפאה (-20°C) למשך מספר ימים. בכל אחד מתנאי האחסון הללו נבדקה גם ההשפעה של הוספת מלח לדוגמה כמפורט בסעיף 2.1.2.2. השפעת תנאי האחסון נבדקה על דוגמאות מייצגות ממכון הטיהור (בוצה לא מעוכלת ושפכים מאגן השיקוע) ודוגמאות זבל בקר מרפת נווה יער. השוואה בין התוצאות שהתקבלו עבור צורות האחסון השונות מתוארת באיורים 1.1-1.6.

התוצאות שהתקבלו מלמדות כי:

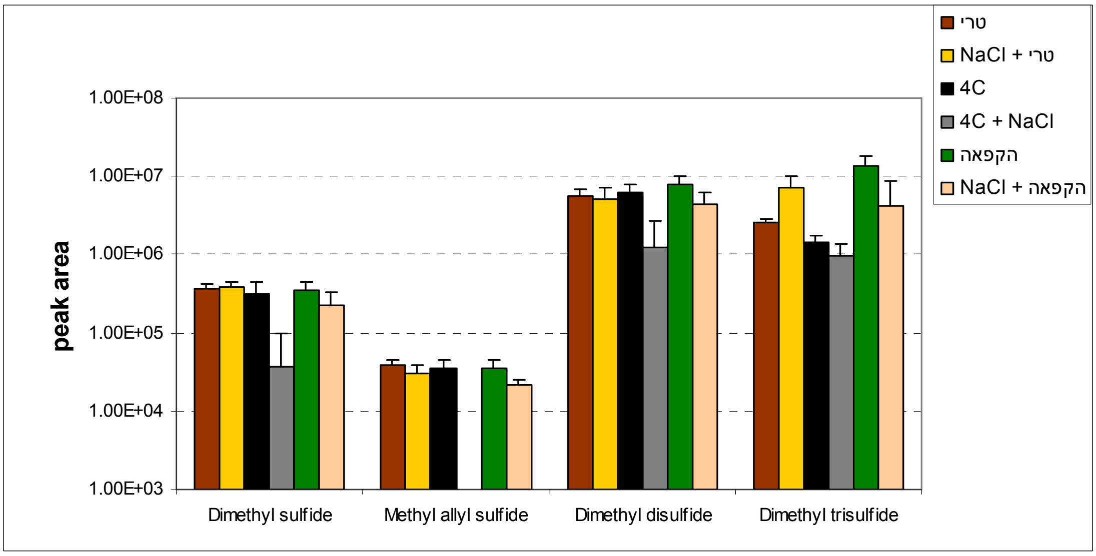
1. בדיקה של חומרים נדיפים מדוגמאות טריות לעומת דוגמאות שנשמרו בהקפאה למשך מספר ימים: ברוב המקרים לא נראו הבדלים משמעותיים בהרכב הנדיפים שהתקבל עבור דוגמאות טריות בהשוואה לדוגמאות שאוחסנו בהקפאה. עם זאת במספר מקרים נראו הבדלים בתרכובות גופרית כמו Dimethyl trisulfide שהופיעו בדוגמאות הבוצה הלא מעוכלת רק לאחר הקפאה (הדבר חזר על עצמו בשלוש דוגמאות מתאריכים שונים). בדוגמאות הרפת הופיע Dimethyl trisulfide גם בדוגמאות הטריות. בפחמימנים אליפטיים לא נראו הבדלים מהותיים בדוגמאות הבוצה בין דוגמאות טריות לקפואות (איור 1.1). מהתוצאות עולה כי אחסון של הדוגמא בקירור (4 מעלות) או הקפאה למשך שבוע (ב- -20°C) לא השפיעו באופן משמעותי על הרכב ושטחי השיאים של הנדיפים שמוצו בעזרת SPME. לבדיקה זו משמעות מעשית, המאפשרת לאחסן את הדוגמאות בהקפאה במעבדה לפרק זמן סביר מבלי לאבד מידע חשוב בנוגע להרכב ה- VOCs.

2. הוספת תמיסת מלח (NaCl) לדוגמאות נעשתה על מנת להגדיל נדיפות (salting out) ולמנוע פעילות ביולוגית. בדוגמאות בוצה ממכון הטיהור חלה לעיתים ירידה בשטחי השיאים של מרכיבי הגופרית לאחר הוספת תמיסת מלח ואחסון בקירור (איור 1.2). תופעה זו נצפתה עבור שתי תרכובות גופרית גם בדוגמאות שנלקחו מהרפת (Dimethyl disulfide ו Dimethyl trisulfide) כפי שניתן לראות באיור 1.3. מכלל התוצאות נראה כי הוספת תמיסת מלח אינה חיונית למיצוי מרכיבי ריח מהדוגמאות השונות.

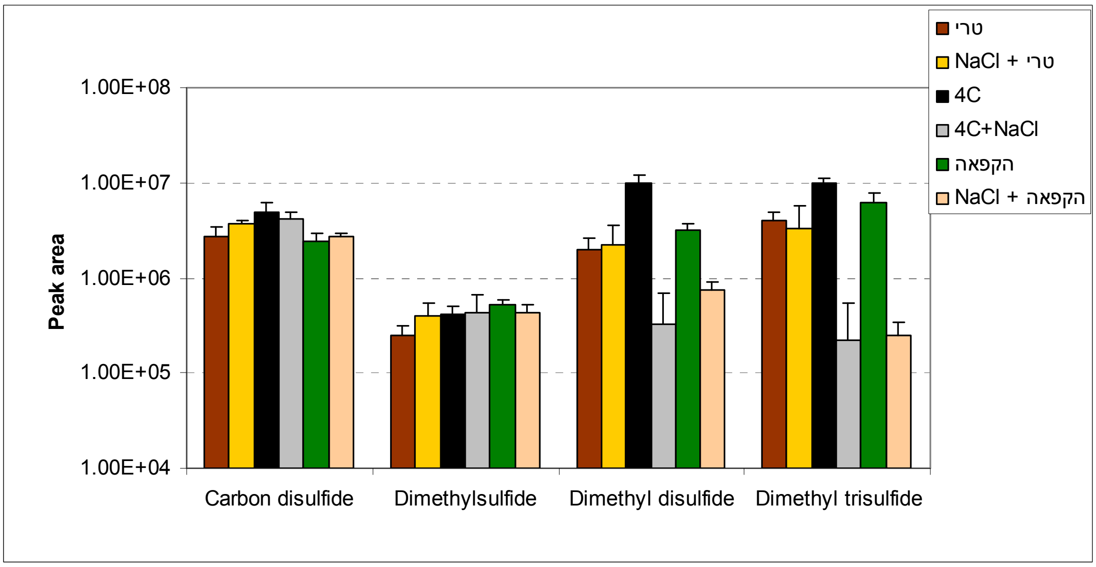
3. תנאי האחסון השפיעו בצורה שונה על קבוצות חומרים ונראה הבדל בתוצאות בין מכון הטיהור ורפת נווה יער. בדוגמה שנלקחה מהרפת, לא נראה הבדל משמעותי בהרכב קטונים ונגזרות פנול בצורות האחסון השונות. בדוגמה שנלקחה ממכון הטיהור נראו הבדלים בנגזרות פנול יתכן והדבר נובע מריכוז נמוך יחסית של קבוצת החומרים הזו במכון הטיהור לעומת הרפת (שטח השיא בדוגמאות הרפת הינו מעל 1×10^6 ואילו במכון הטיהור שטחי השיא הינם נמוכים יותר (איורים 1.5, 1.4). שטחי השיאים של פחמימנים אליפטיים היו גדולים יותר בדוגמאות ממכון הטיהור ולא נראו הבדלים מהותיים בין צורות האחסון השונות. תרכובות קטוניות נמצאו בעיקר בדוגמאות הרפת וגם בהן לא נראו הבדלים מהותיים בין צורות האחסון השונות. בהקפאה לזמן ממושך נשמרו תרכובות פנול ואינדול באופן יחסי (איור 1.6) אך תרכובות הגופרית נשמרו פחות טוב. ניתן לראות כי ההדירות הגבוהה ביותר התקבלה עבור נגזרות של פנול ואינדול בכל תנאי האחסון.



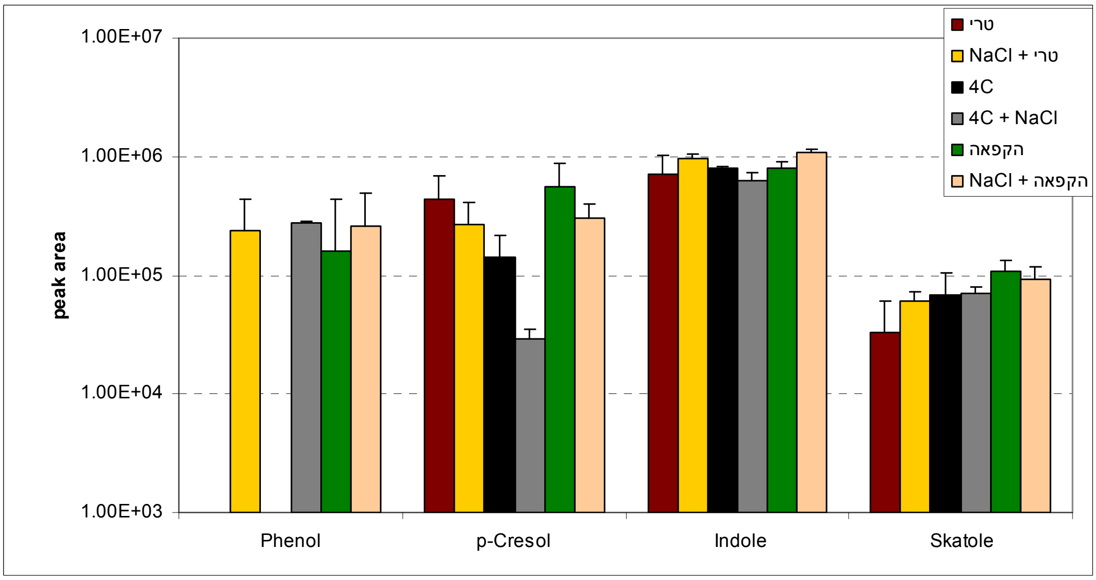
איור 1.1: השפעת תנאי אחסון (דוגמה טרייה לעומת דוגמה שאוחסנה בהקפאה) על שטחי השיאים שהתקבלו עבור פחמימנים אליפטיים שנבדקו באנליזת HS-SPME. דוגמאות גרוסת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 18.08.05.



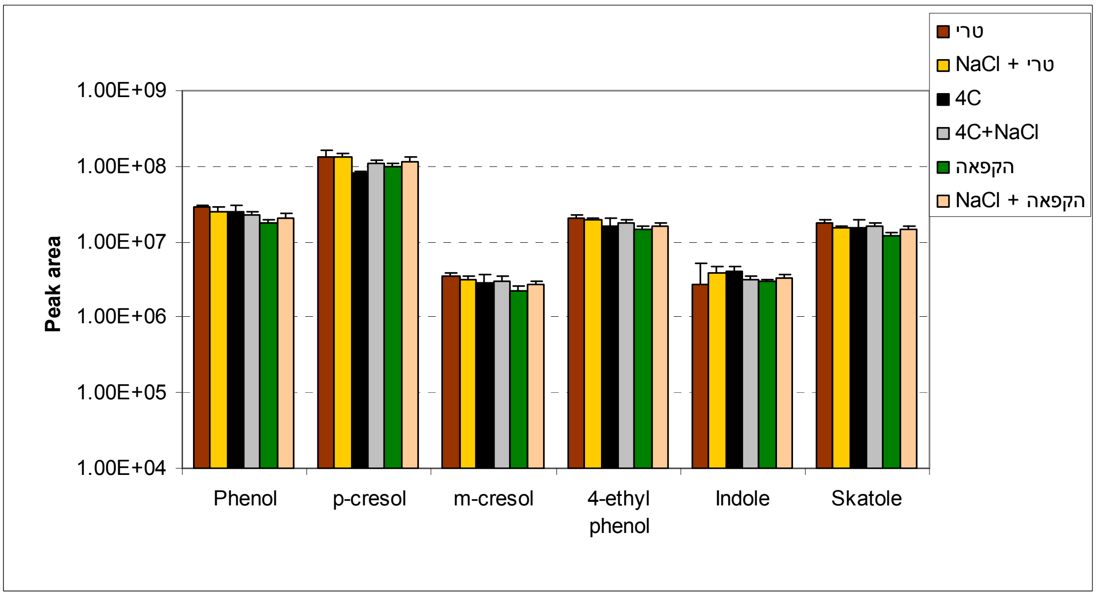
איור 1.2: השפעת תנאי אחסון של הדוגמה על שטחי השיאים של תרכובות גפרית שנבדקו באנליזת HS-SPME. נבדקה השפעה של הוספת תמיסת מלח בישול, אחסון בקירור ואחסון בהקפאה. דוגמת בוצה לא מעוכלת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 2.06.05



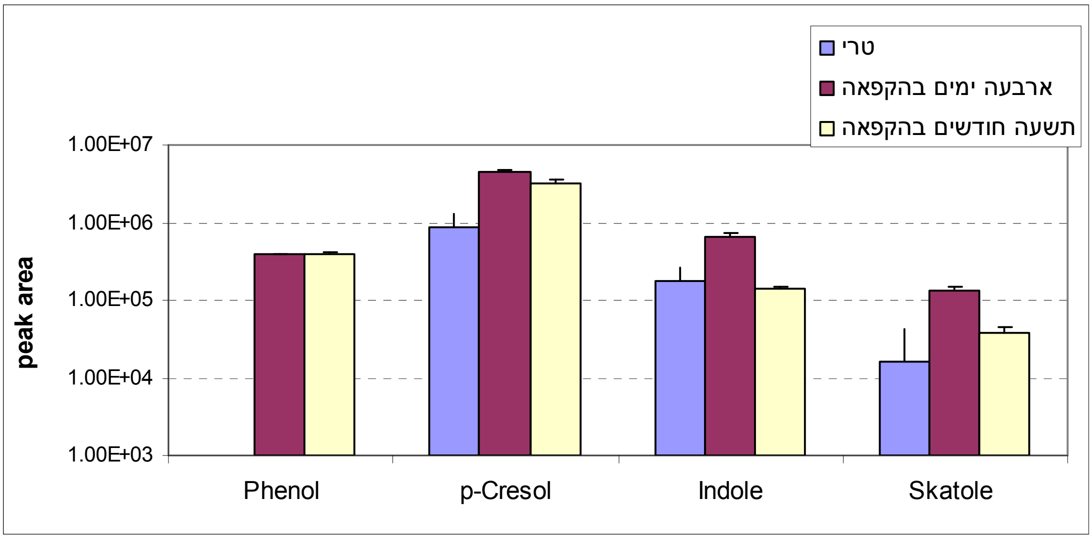
איור 1.3 : השפעת תנאי אחסון של הדוגמה על שטחי השיאים של תרכובות גפרית שנבדקו באנליזת HS-SPME. נבדקה ההשפעה של הוספת תמיסת מלח, אחסון בקירור ואחסון בהקפאה. דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 31.05.05.



איור 1.4 : השפעת תנאי אחסון של הדוגמה על שטחי השיאים של נגזרת פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME. נבדקה ההשפעה של הוספת תמיסת מלח, אחסון בקירור ואחסון בהקפאה. דוגמת בוצה לא מעוכלת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 2.06.05



איור 1.5: השפעת תנאי אחסון של הדוגמה על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME. נבדקה ההשפעה של הוספת תמיסת מלח, אחסון בקירור ואחסון בהקפאה. דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 31.05.05



איור 1.6: השפעת תנאי אחסון של הדוגמה על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME. נבדקה ההשפעה של אחסון בהקפאה לטווח קצר (4 ימים) ולזמן ממושך (9 חודשים). דוגמאות בוצה לא מעוכלת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 11.08.05.

3.1.5 השפעת סוג הסיב

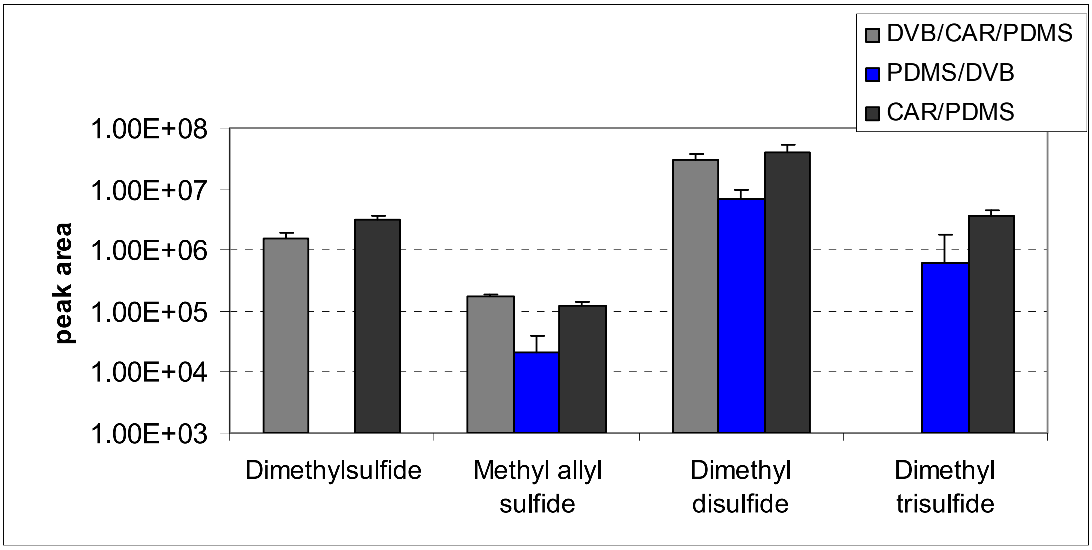
נבדקה יעילותם של שלושה סיבים למיצוי מרכיבים נדיפים מקבוצות שונות. הבדיקה נעשתה לגבי בוצה לא מעוכלת וזבל בקר. נראה כי קיימים הבדלים ביעילות המיצוי של מרכיבים מסויימים ע״י הסיבים השונים. השפעת סוג הסיב על הרכב הנדיפים מתוארת באיורים 1.7-1.13.

סיב ה PDMS/DVB ספח פחות טוב תרכובות גופרית (איור 1.7) אך היה יעיל יותר בחשיפה למשך פרק זמן קצר (איור 1.8). בחשיפה למשך דקה אחת נמצא בדוגמאות ממכון הטיהור

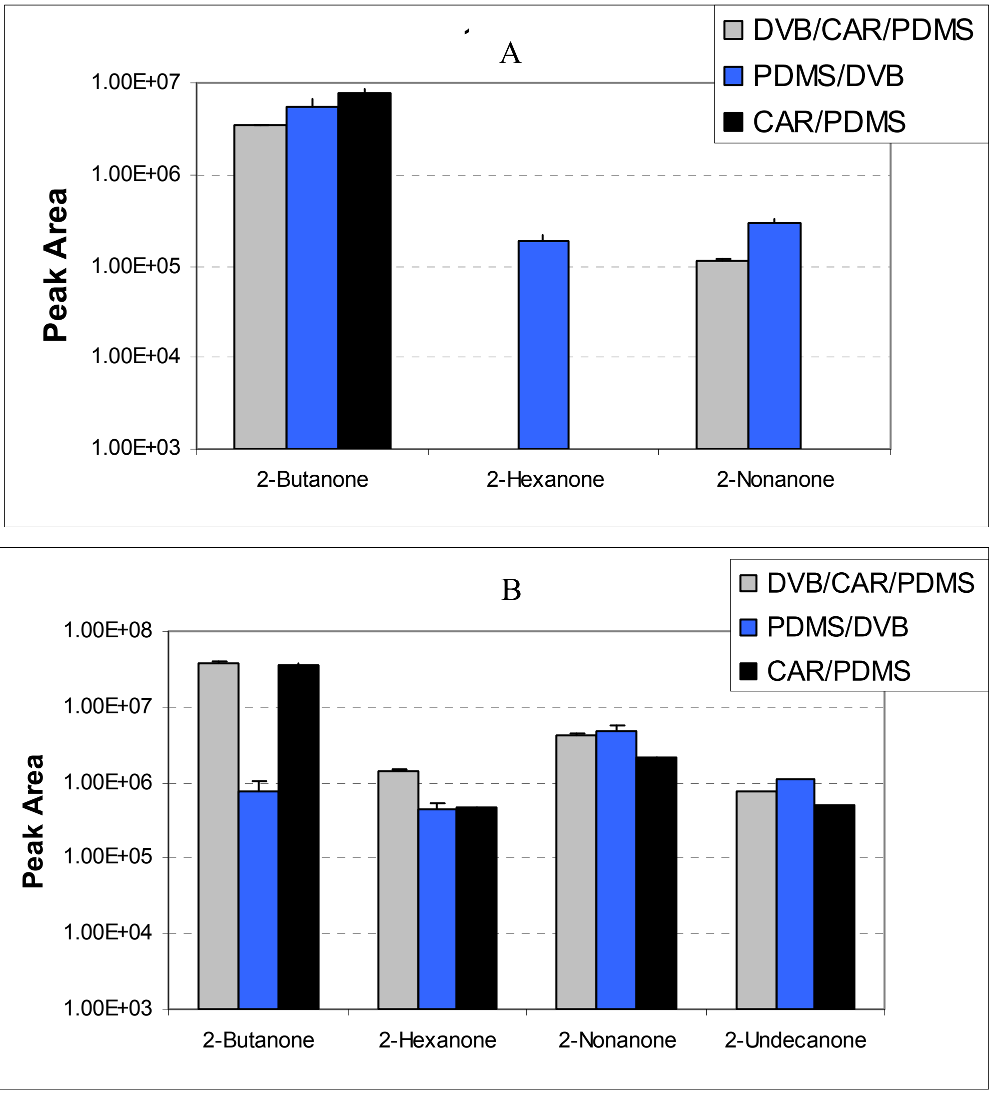
נגזרות פנול רק על גבי סיב ה PDMS/DVB אך מדוגמאות הרפת נמצאו נגזרות פנול על שלושת סוגי הסיבים (איור 1.9). יתכן והדבר נובע מריכוז הנדיפים הללו בזבל של רפת נווה יער לעומת מכון הטיהור. בחשיפה למשך 15 ד' בדגימות שנלקחו ממכון הטיהור לא הופיעו נגזרות פנול על גבי סיב ה - DVB/CAR/PDMS לעומת זאת הופיעו נגזרות פנול לאחר חשיפה של 15 ד' בדוגמאות שנלקחו מרפת נווה יער. יתכן והדבר נובע מנוכחות מועטה של תרכובות אלו ביום הדיגום במכון הטיהור. תרכובות גופרית נספחו בצורה טובה יותר על גבי סיב ה - CAR/PDMS אם כי תרכובות אלו נראו גם על הסיבים האחרים אך בשטחי שיא מעט נמוכים יותר.

לספיחת נגזרות פנול נמצא יתרון לסיב DVB/CAR/PDMS ולסיב PDMS/DVB על פני הסיב CAR/PDMS (איור 1.10,1.11) כך גם לספיחה של פחמימנים אליפטיים (איור 1.12). בספיחת תרכובות קטוניות מדוגמאות הרפת לא נמצא יתרון לסיב מסויים.

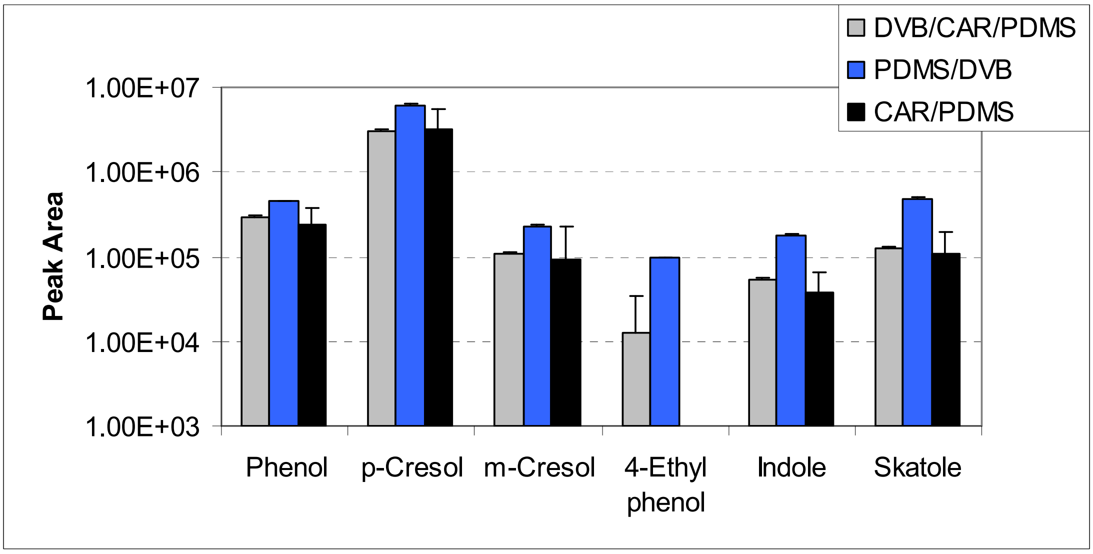
מטרת הבדיקה הייתה למצוא את הסיב היעיל ביותר לביצוע דיגום של מרכיבי ריח דומיננטיים. לא נמצא סוג של סיב שהראה יתרון משמעותי בספיחת כלל התרכובות אותם אנו מחפשים.



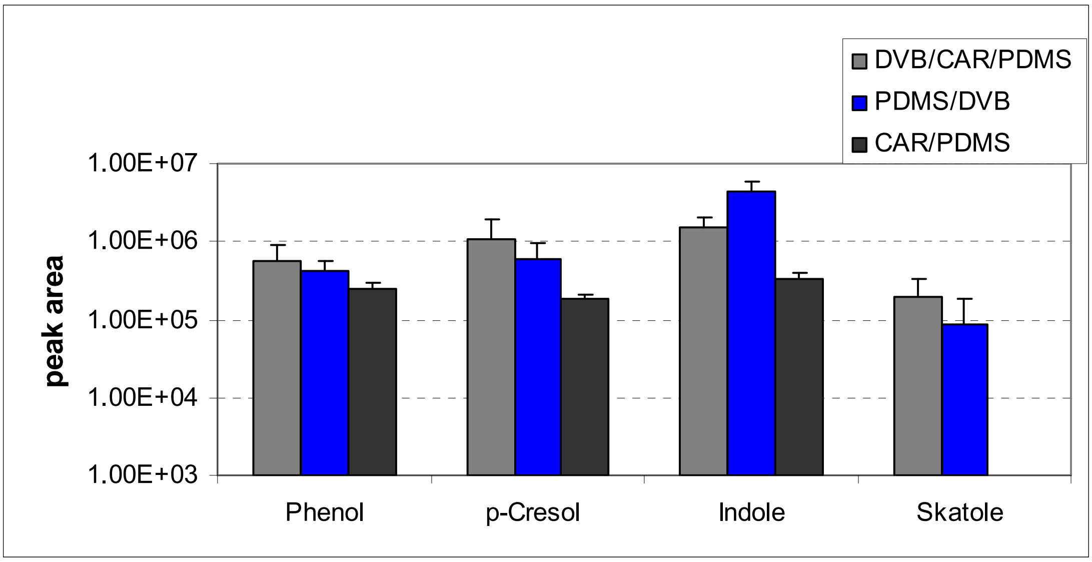
איור 1.7 : השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של תרכובות גופרית שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 15 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת, מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.



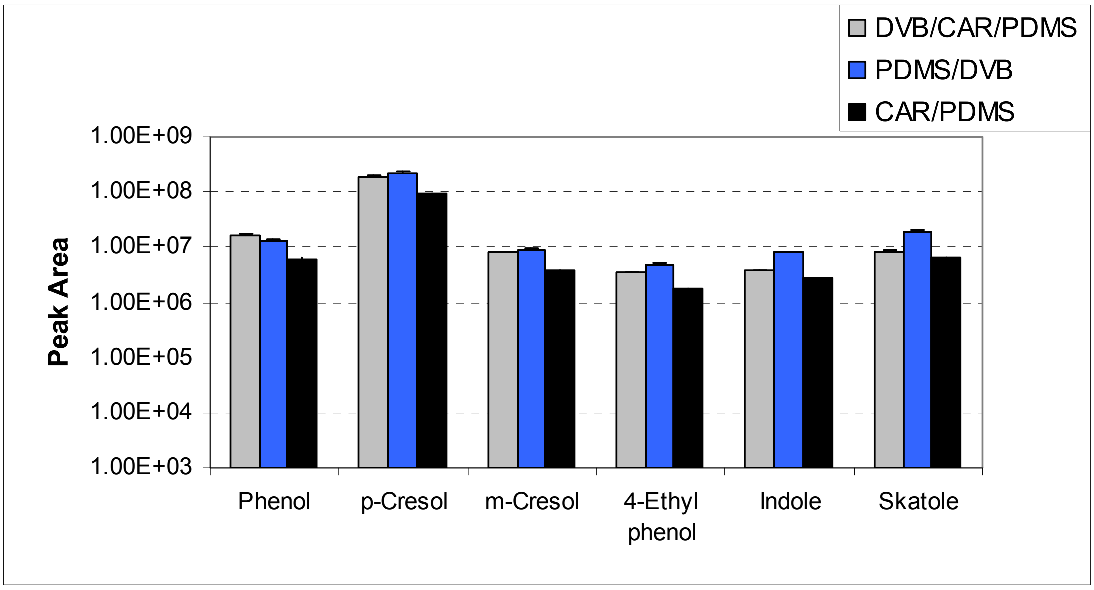
איור 1.8: השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של תרכובות קטוניות שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 1 דקה (A) ו 15 דקות (B), דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.



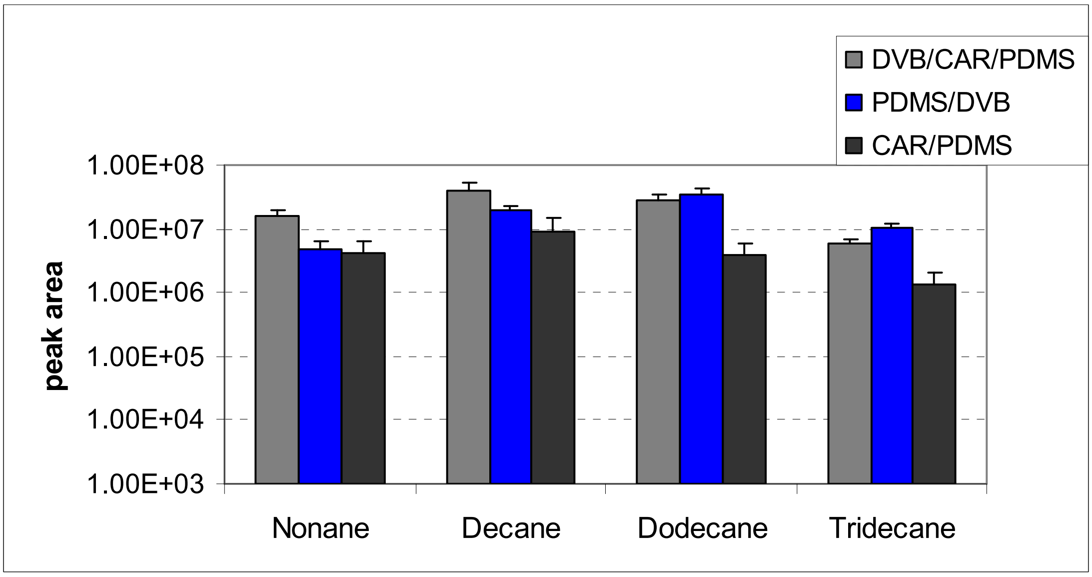
איור 1.9: השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 1 דקה, דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.



איור 1.10 : השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 60 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת, מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.



איור 1.11 : השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 15 דקות, דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.

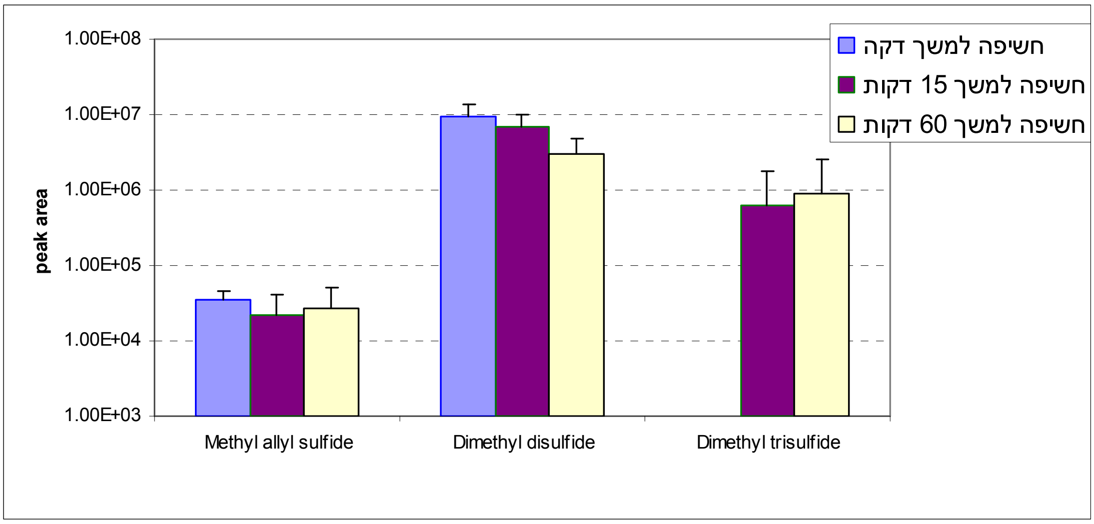


איור 1.12 : השפעת סוג הסיב על שטחי השיאים של פחמימנים אליפטיים שנבדקו באנליזת HS-SPME, משך המיצוי 15 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת, מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.

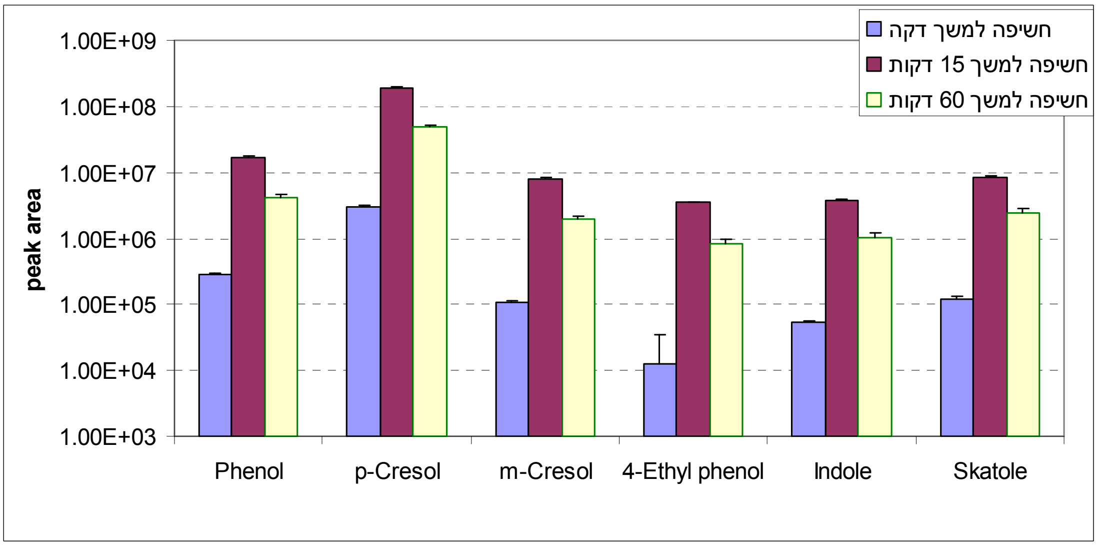
3.1.6 משך חשיפת הסיב

נבדקו ההבדלים בשטחי השיאים של מרכיבים מייצגים שהתקבלו על ידי שלושת הסיבים השונים, ובשלושה משכי חשיפה: דקה, 15 ד' ו 60 ד'. ניתן לראות שככל שמשך החשיפה היה ארוך יותר, ניתן היה לזהות מספר גדול יותר של חומרים, ושטחי השיאים היו גדולים יותר עד לגבול מסויים. בחלק מהמקרים, בין 15 ד' לשעה של חשיפה, לא היו שינויים משמעותיים או שחלה ירידה קלה בשטחי השיאים. בסיב ה DVB/CAR/PDMS חלה עליה משמעותית בשטחי השיאים מחשיפה של דקה לחשיפה של 15 ד' אך בחשיפה של 60 ד' בתרכובות הגפרית לא היה שינוי משמעותי ואילו בנגזרות פנול ואינדול חלה ירידה קטנה בשטחי השיאים (איורים 1.13-1.15). בסיב ה PDMS/DVB לא היה שינוי משמעותי בין זמני החשיפה לגבי תרכובות הגופרית. בסיב ה CAR/PDMS נצפתה במרבית החומרים עליה בריכוז גם לאחר חשיפה של 60 ד' (איורים 1.16,1.17).

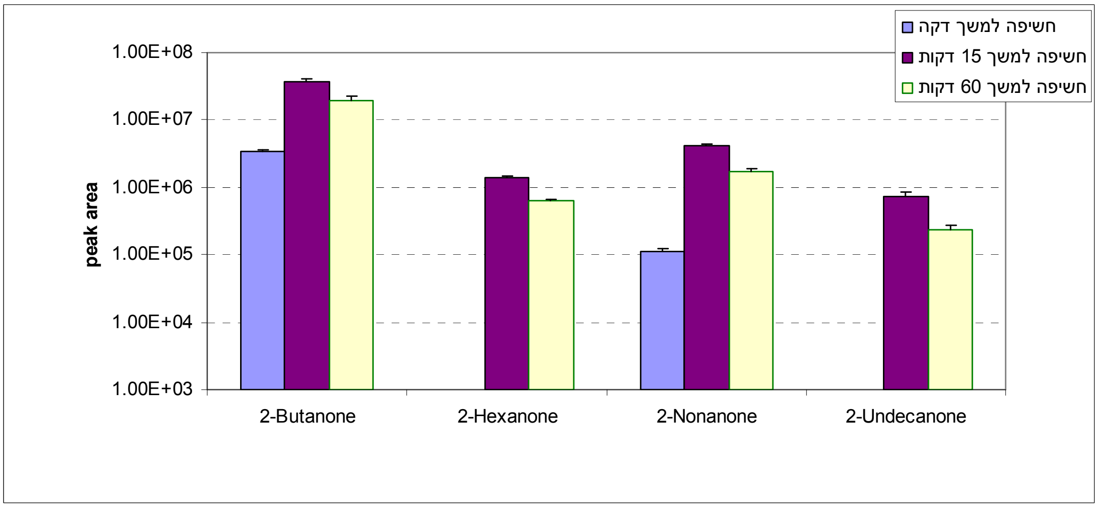
הממצאים היו שונים לגבי תרכובות שונות על גבי אותו הסיב. בדוגמאות הבוצה נראה כי שטחי השיאים של נגזרות פנול עלו באופן משמעותי בזמן חשיפה ממושך בכל הסיבים שנבדקו לעומת זאת, בדוגמאות הזבל הייתה ירידה קטנה בשטחי השיאים של נגזרות הפנול לאחר 60 ד' (איור 1.17,1.18). בתרכובות הגופרית ופחמימנים אליפטיים נצפתה ירידה קלה בחשיפה של 60 ד'. הדבר יכול לנבוע מרוויה של הסיב בתרכובת ספציפית או שחרור של תרכובות לאחר זמן חשיפה ממושך בשל דחיקתם על ידי תרכובות אחרות (ספיחה תחרותית בין מרכיבים שונים).



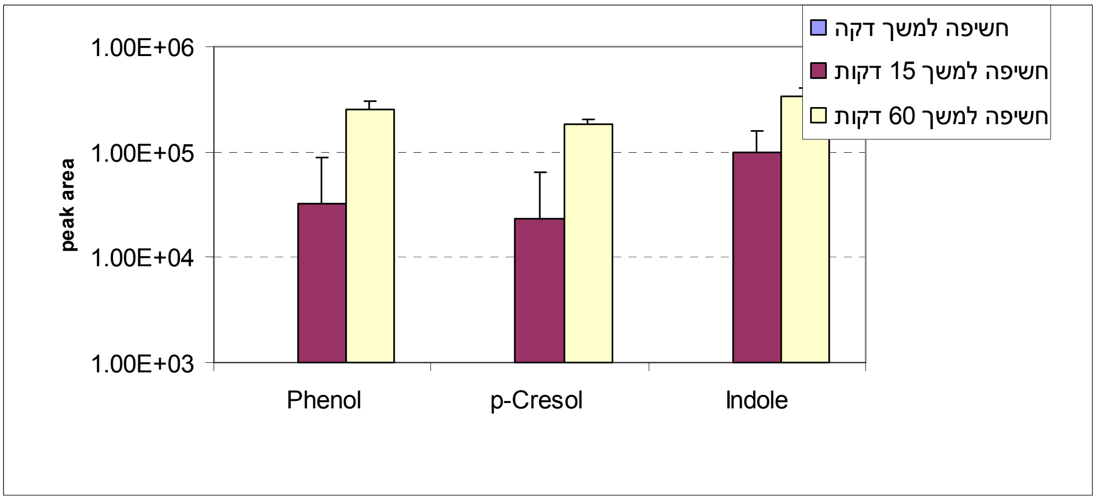
איור 1.13 : השפעת משך חשיפת סיב DVB/CAR/PDMS על שטחי השיאים של תרכובות גופרית שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.



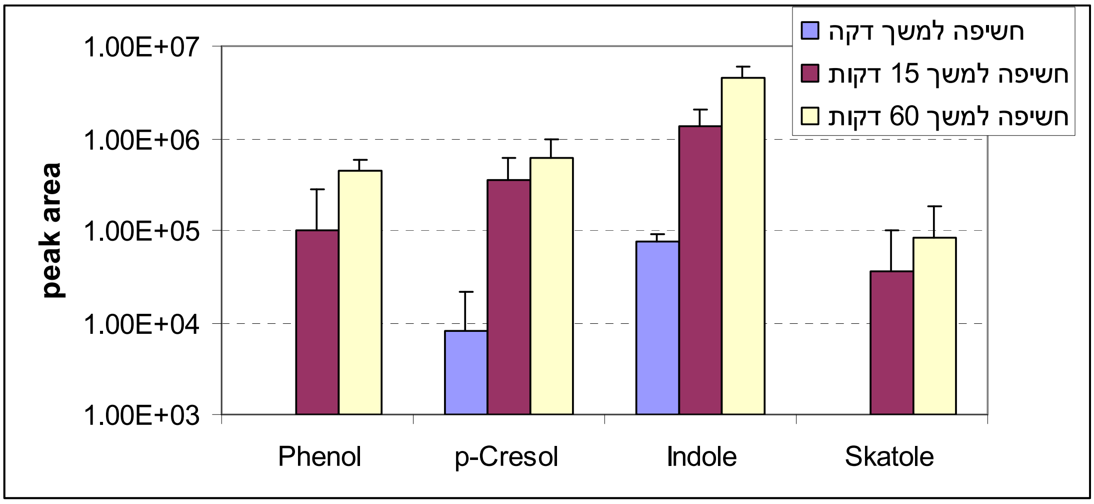
איור 1.14: השפעת משך חשיפת סיב DVB/CAR/PDMS על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.



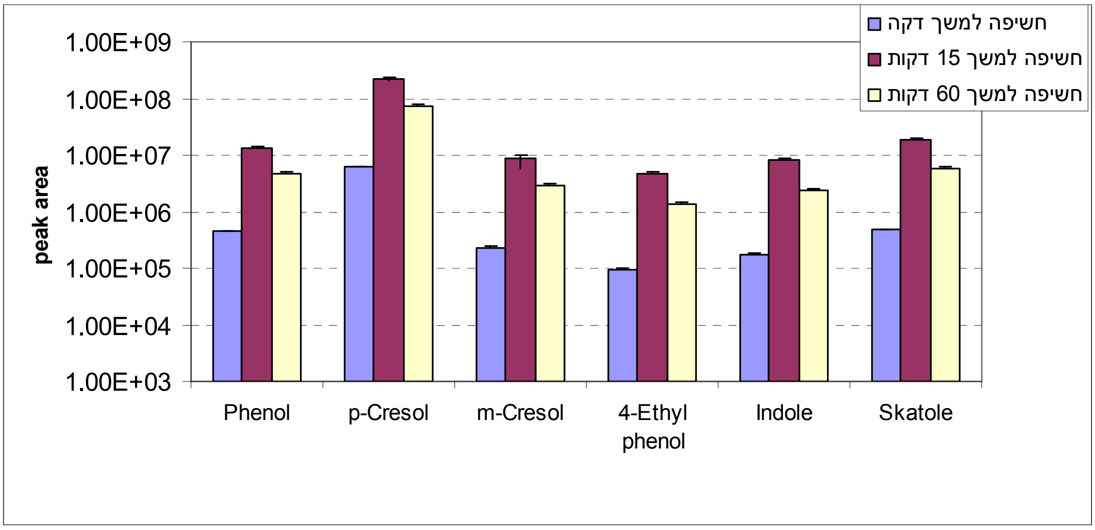
איור 1.15 : השפעת משך חשיפת סיב DVB/CAR/PDMS על שטחי השיאים של תרכובות קטון שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.



איור 1.16 : השפעת משך חשיפת סיב CAR/PDMS על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.



איור 1.17 : השפעת משך חשיפת סיב PDMS/DVB על שטחי השיאים של פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת בוצה לא מעוכלת מכון טיהור הרצליה מתאריך 10.11.05.



איור 1.18 : השפעת משך חשיפת סיב PDMS/DVB על שטחי השיאים של נגזרות פנול ואינדול שנבדקו באנליזת HS-SPME במשכי מיצוי של דקה, 15 דקות ו 60 דקות, דוגמת זבל בקר נווה יער מתאריך 6.11.05.

3.1.7 שימור הדוגמה על גבי הסיב מסיום הדיגום ועד לאנליזה

בדיקה זו נעשתה על מנת לבדוק את שימורם של החומרים הנדיפים על גבי הסיב משלב הדיגום (מיצוי) עד לאנליזה. לעניין זה חשיבות רבה כאשר הדיגום מתבצע במקום מרוחק ממעבדה, והאנליזה לא מתבצעת באופן מיידי, אלא לאחר כ 24 שעות. במקביל, נבדקה נוכחות של חומרים נדיפים בבלנק (בקבוק ריק סגור בפקק עם ספטום, אשר אוחסן למשך 24 שעות במקרר) על מנת לבחון האם ישנם חומרים הנקלטים על גבי הסיב במהלך האחסון ואינם קשורים לדיגום.

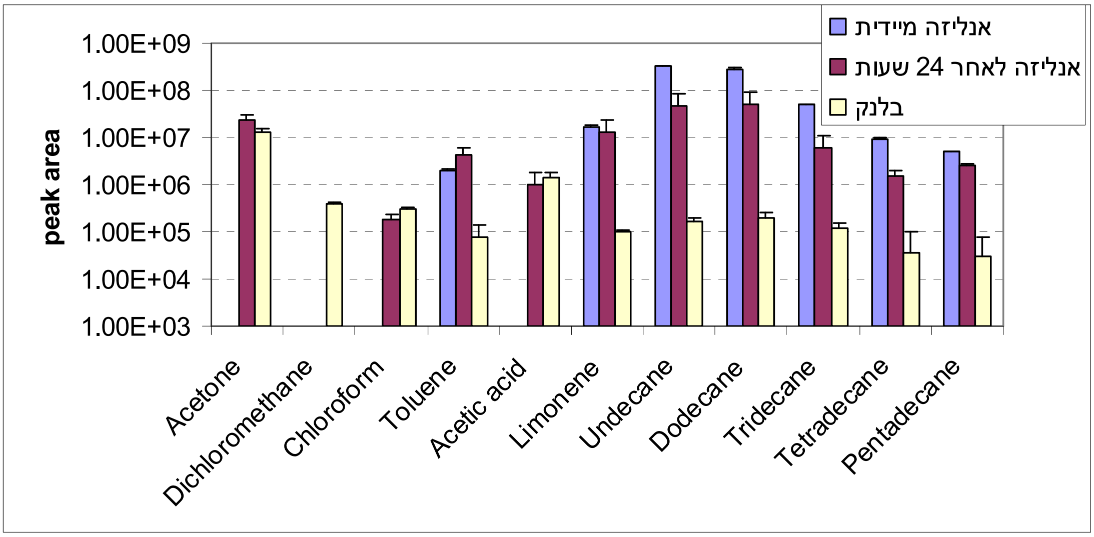
בבדיקות אלה נמצאו מספר מרכיבי ריח המשותפים לדוגמאות הבלנק ולדוגמאות הבוצה והזבל (טבלה 3.5). מבין המרכיבים הללו נמצאו Acetone , Dichloromethane, Chloroform ו Acetic acid שהופיעו בבלנק בסדרי גודל דומים לאלו שנמצאו בדוגמאות, או לעיתים הופיעו בבלנק ולא בדוגמה (איור 1.19). מרכיבים ששטחי השיאים שלהם בבלנק ובדוגמאות היו באותם סדרי גודל

ועל כן אינם יכולים לשמש בניתוח הרכב הריח. בדוגמאות הרפת נמצאו גם Undecane, Dodecane ו - Tetradecane רק ב בבלנק (איור 1.20). רוב המרכיבים שנמצאו הופיעו רק בדוגמה ולא בבלנק. באיורים 1.19 ו 1.20 מופיעה השוואה של שטחי השיאים עבור חומרים שהופיעו בבלנק ובדוגמה. מקור החומרים שנמצאו בבלנק יכול להיות מנדיפים הנפלטים מהבקבוק ומהפקק. כמו כן יתכן וחלק מהחומרים מקורם בנוכחות חומרים באוירת המעבדה בה בוצעו הדגימות (טבלה 3.5).

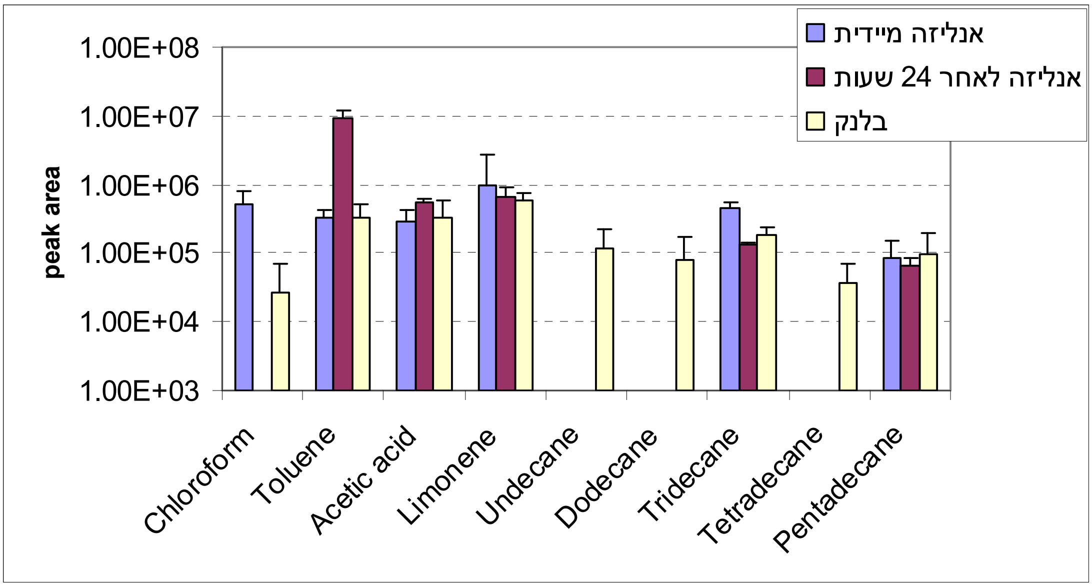
שימור הנדיפים על גבי הסיב נבדק בדוגמאות זבל בקר מרפת נווה יער, ובדוגמאות בוצה, גרוסת, ושפכים מאגן השיקוע של מכון הטיהור הרצליה. במרבית המקרים, Dimethylsulfide לא נשמר במהלך אחסון הסיב.ייתכן כי הסיבה לכך קשורה בעובדה ששטח השיא היה קטן מלכתחילה (בטווח של 1×10^4- 1×10^5). ומכיוון שזיהוי מרכיבים ששטחי השיאים שלהם נמוכים מ- 1×10^4 הינו בעייתי, סביר להניח שחומר זה מופיע בטווח רעש הרקע של הכרומטוגרמה ולכן לאחר שחלק ממנו משתחרר מהסיב במהלך האחסון, החומר כבר לא ניתן לזיהוי. כמו כן זמן היציאה של החומר הוא 1.59 דקות, איזור בו ניתן למצוא "רעשי רקע" חזקים שלא מאפשרים זיהוי ודאי של החומר. עם זאת היו מקרים בהם ניתן היה למצוא Dimethyl sulfide גם לאחר שימור הסיב (איורים 1.21,1.22). נבדק גם שימור דוגמה על גבי סיב ה - PDMS/DVB. נראה שגם במקרה זה נשמרים החומרים בצורה טובה על גבי הסיב. מהתוצאות שהתקבלו עולה כי מרבית החומרים נשמרו על גבי הסיב. משמעות הדבר היא כי ניתן לבצע דיגומים שאינם בקרבת מעבדה ולשמר את הדוגמה על גבי הסיב לאורך זמן המאפשר הן הובלה של הדוגמה והן דגימה של מספר אתרים במקביל, ואין הכרח שהאנליזה תתבצע באופן מיידי.

טבלה 3.5 : נוכחות חומרים בבלנק הנובעים מפליטת נדיפים מהבקבוק ומהפקק. אנליזת-HP SPME. מבוסס על 6 אנליזות.

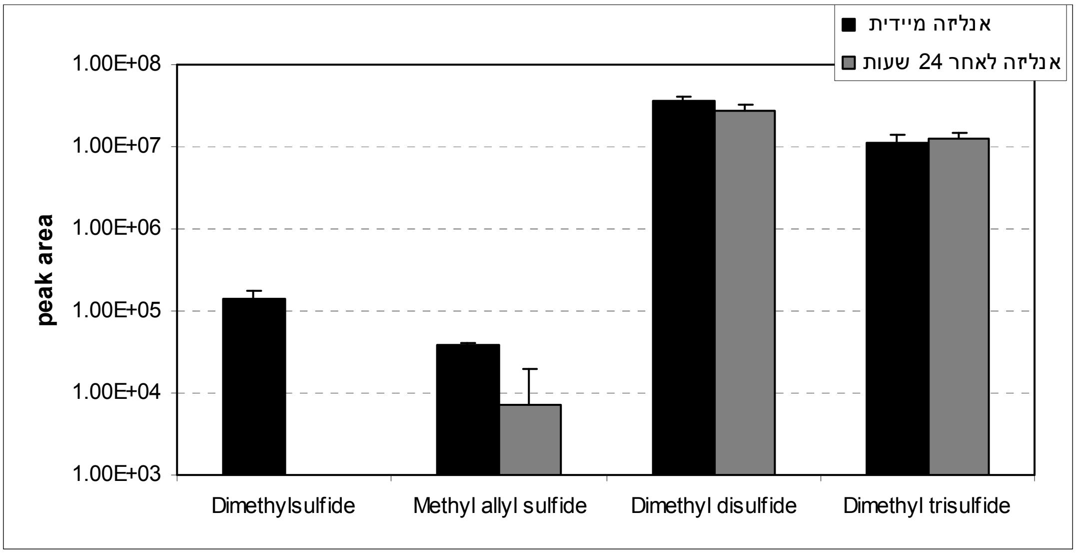
	שטח שיא	סטיית תקן
Acetone	1.26×10^7	2.84×10^6
Dichloromethane	4.03×10^5	1.84×10^4
Chloroform	3.12×10^5	1.01×10^4
Toluene	7.45×10^4	6.47×10^4
Acetic acid	1.38×10^6	3.61×10^5
Limonene	9.76×10^4	7.35×10^3
Undecane	1.63×10^5	4.03×10^4
Dodecane	2.02×10^5	4.50×10^4
Tridecane	1.18×10^5	4.01×10^4
Tetradecane	3.60×10^4	6.23×10^4
Pentadecane	2.94×10^4	5.08×10^4



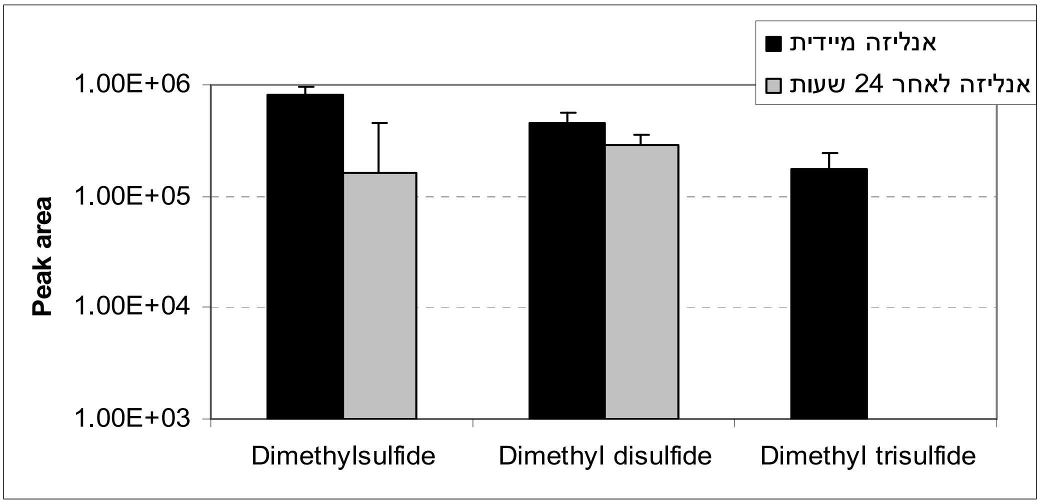
איור 1.19 : השפעת איחסון הסיב בקירור לאחר חשיפה לאוירת הדוגמה ביחס לבלנק - סיב שלא נחשף לדוגמה ונשמר בבקבוק ריק למשך 24 שעות בקירור, אנליזת HS-SPME,דוגמת בוצה לא מעוכלת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 14.07.06.



איור 1.20 : השפעת איחסון הסיב בקירור לאחר חשיפה לאווירת הדוגמה ביחס לבלנק - סיב שלא נחשף לדוגמה ונשמר בבקבוק ריק למשך 24 שעות בקירור, אנליזת HS-SPME,דוגמת זבל בקר, רפת נווה יער מתאריך 4.07.05.



איור 1.21 : השפעת איחסון הסיב בקירור לאחר חשיפה לאווירת הדוגמה על שטחי השיאים של תרכובות גפרית שנבדקו באנליזת HS-SPME, דוגמת בוצה לא מעוכלת ממכון הטיהור הרצליה מתאריך 14.07.05.



איור 1.22 : השפעת איחסון הסיב בקירור לאחר חשיפה לאווירת הדוגמה על שטחי השיאים של תרכובות גפרית שנבדקו באנליזת HS-SPME, דוגמת זבל בקר, רפת נווה יער מתאריך 4.07.05.

3.1.8 יתרונות וחסרונות של המתודולוגיה המוצעת

מתוך מכלול הבדיקות המתודולוגיות שבוצעו לטכניקת HS-SPME עולות המסקנות הבאות :

1. מספר חזרות : מבדיקה של סטיות התקן של החזרות שנעשו נראה כי יש צורך במספר חזרות (לפחות שלוש) על מנת לקבל תמונה מייצגת של הרכב הנדיפים בדוגמה.
2. אחסון הדוגמה (לפני מיצוי בעזרת SPME) : השיטה מאפשרת אחסון של הדוגמה למשך מספר ימים כך שניתן לבצע אנליזה למספר רב של דוגמאות שנלקחו באותו יום דיגום ולאחסן דוגמאות לאנליזה עתידית במידת הצורך.
3. סוג הסיב : בשל העובדה שהאווירה הנבדקת מכילה חומרים נדיפים מקבוצות שונות לא ניתן להצביע על סיב מסויים משלושת הסיבים שנבדקו, כבעל יתרון בספיחת כל

המרכיבים אותם אנו מבקשים למצוא. עם זאת כאשר מחפשים חומר ספציפי ניתן להשתמש בסיב בעל אפיניות לחומר אותו מבקשים למצוא.

4. משך החשיפה: לבדיקה בתנאי מעבדה נראה כי משך חשיפה של 15 דקות ארוך מספיק על מנת לקבל נתונים על הרכב הנדיפים באויר ועם זאת קצר מספיק על מנת לא לאבד חומרים כפי שקרה בחשיפה ממושכת של 60 דקות.
5. דיגום בשטח המרוחק מהמעבדה: השיטה המוצעת מאפשרת ביצוע דיגום בשטח במקום מרוחק ממעבדה ושימור הדוגמה על גבי הסיב עד לאנליזה.

מלבד האלמנטים המתודולוגים שנבדקו, אחת המגבלות המשמעותיות של פרוצדורת הדיגום הוא הקושי בקבלת תוצאות כמותיות. בדרך כלל השימוש ב SPME במחקרים לצרכים סביבתיים נעשה לשם סריקה חצי כמותית של המרכיבים השונים (Gyorgy and Karoly, 2004). בשיטה זו ניתן ללמוד על נוכחות חומר מסויים יחסית לשאר החומרים בדוגמה אך לא ניתן לקבל הערכה כמותית של כל אחד מהחומרים . מדידה כמותית יכולה להתבצע במצב של זרימה קבועה וידועה של אויר בנפח נתון (דיגום דינמי, active sampling). מלבד העובדה שדיגום מסוג זה הוא מורכב יותר, עדיין נותרת השאלה של השפעת הרכב הדוגמה הספציפית על יעילות המיצוי של כל אחד מהמרכיבים.

3.2 "טביעת האצבע" הכימית של מקורות הריח במכון טיהור הרצליה וברפת נווה יער

3.2.1 מכון הטיהור

ממכון הטיהור נלקחו דגימות משלבי הטיפול השונים החל מנקודת הכניסה אל מכון הטיהור (ביוב גולמי, גרוסת) דרך הטיפול בשפכים (אגן השיקוע ואגן האוורור), והטיפול בבוצה (בוצה לאחר הסמכה, לפני עיכול ובוצה אחרי עיכול וסחיטה), עד ליציאת השפכים מהמכון כמים מושבים.

3.2.1.1 בדיקות כלליות (אחוז מוצקים ו- pH), אמוניה ומימן גפרי

בדיקות כלליות נעשו לכל נקודות דיגום במכון הטיהור. הבדיקות נערכו בשלושה תאריכים שונים בהפרש של כחודש, שתי חזרות בכל דיגום. בבדיקות אלה נבדקו אחוז המוצקים ורמת החומציות. רמת החומציות הייתה בין 7.5-8 בכל הדגימות, ואחוז המוצקים היה כמצופה גבוה יחסית בגרוסת ובבוצה (טבלה 3.6).

ריכוזי אמוניה ומימן גופרי באווירה של הדוגמאות נבדקו באמצעות שפופרות צבע סלקטיביות כמתואר בסעיף 2.2.1. ריכוז אמוניה גבוה במיוחד (35 ppm) נמצא באווירה מעל דוגמת בוצה מעוכלת לאחר סחיטה ואילו בשאר נקודות הדיגום טווח ריכוזי האמוניה היה בין 0.5-3 ppm. ריכוז המימן הגופרי הגבוה ביותר נמדד באווירה מעל דוגמת בוצה לפני עיכול (>6 ppm) . ריכוז נמוך יותר (כ- 4 ppm) נמצא באווירה מעל דוגמת גרוסת. באווירה של דוגמת בוצה לאחר עיכול ולאחר סחיטה נמדד ריכוז של 1.5 ppm. בשאר נקודות הדיגום ריכוז המימן הגופרי היה נמוך מ 1 ppm (טבלה 3.7). יש לציין כי סף הריח של מימן גופרי נע סביב רמות של ppb בודדים.

טבלה 3.6 : אחוז מוצקים בדוגמאות ממכון הטיהור בהרצליה. נבדק ע״י שקילת החומר הטרי וייבוש בתנור בטמפרטורה של 70 מ״צ. ממוצע לשלושה מועדי דיגום עם שתי חזרות בכל דיגום.

נקודת הדיגום	% מוצקים
ביוב גולמי	0.12 ± 0.03
גרוסת	59.01 ± 4.30
אגן שיקוע	0.11 ± 0.01
אגן אוורור	0.16 ± 0.06
בוצה לאחר הסמכה, לפני עיכול	4.90 ± 1.27
בוצה מעוכלת סחוטה	18.0 ± 1.78
מים מושבים	0.1 ± 0.02

טבלה 3.7 : ריכוז אמוניה ומימן גפרי בדוגמאות ממכון הטיהור בהרצליה. האנליזה בוצעה באמצעות שפופרות צבע סלקטיביות. ממוצע של שלושה מועדי דיגום.

	אמוניה (ppm)	מימן גפרי (ppm)
ביוב גולמי	2.75 ± 0.35	0.1± 0.07
גרוסת	0.5 ± 0.23	4.0 ± 2.5
אגן שיקוע	1.75 ± 0.98	0.8 ± 0.91
אגן אוורור	1.25 ± 1.04	1.0 ± 0.63
בוצה לאחר הסמכה, לפני עיכול	1.0 ± 0.5	>6
בוצה מעוכלת סחוטה	35.0 ± 13	1.5 ± 0.98
מים מושבים	0.83 ± 0.35	0.5 ± 0.28

3.2.1.2 מאפייני ריח טיפוסיים למקורות שונים במכון הטיהור

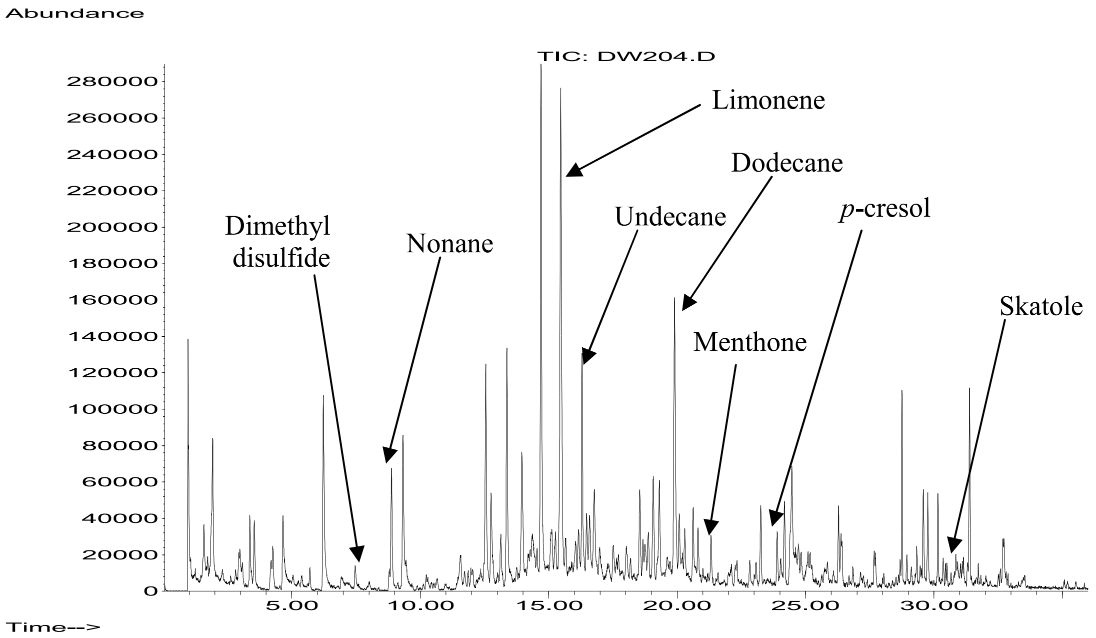
מקורות הריח במכון הטיהור:

מכון הטיהור בהרצליה פועל בשיטה של בוצה משופעלת קונבנציונלית. עם כניסת הביוב הגולמי אל מכון הטיהור, במהלך הטיפול המוקדם, מוציאים את הגבבה (מוצקים שונים) ואת הגרוסת מהשפכים אל מכולה פתוחה. השפכים מועברים מהטיפול המקדים אל אגן שיקוע ראשוני בו שוקע החומר האורגני. לאחר השיקוע הראשוני מועברים השפכים אל אגן האוורור בו מוכנס אויר לתהליך באמצעות מערבלים מכניים. (הריח הנובע מאגן האוורור מורגש בעיקר כתוצאה מהרסס, והוא חלש יחסית למקורות הריח האחרים). מאגן האוורור מוזרמים השפכים אל אגני שיקוע שניוניים, ומשם מוזרמים אל מחוץ למכון הטיהור כמים מושבים. הבוצה (ביומסה) העודפת המצטברת באגן השיקוע הראשוני ובאגן האוורור, מועברת לטיפול נפרד. מעבר הבוצה אל המעכל

(digester) נעשית דרך אגן פתוח. לאחר תהליך ההסמכה, העיכול והסחיטה מוצאת הבוצה אל מכולה פתוחה.

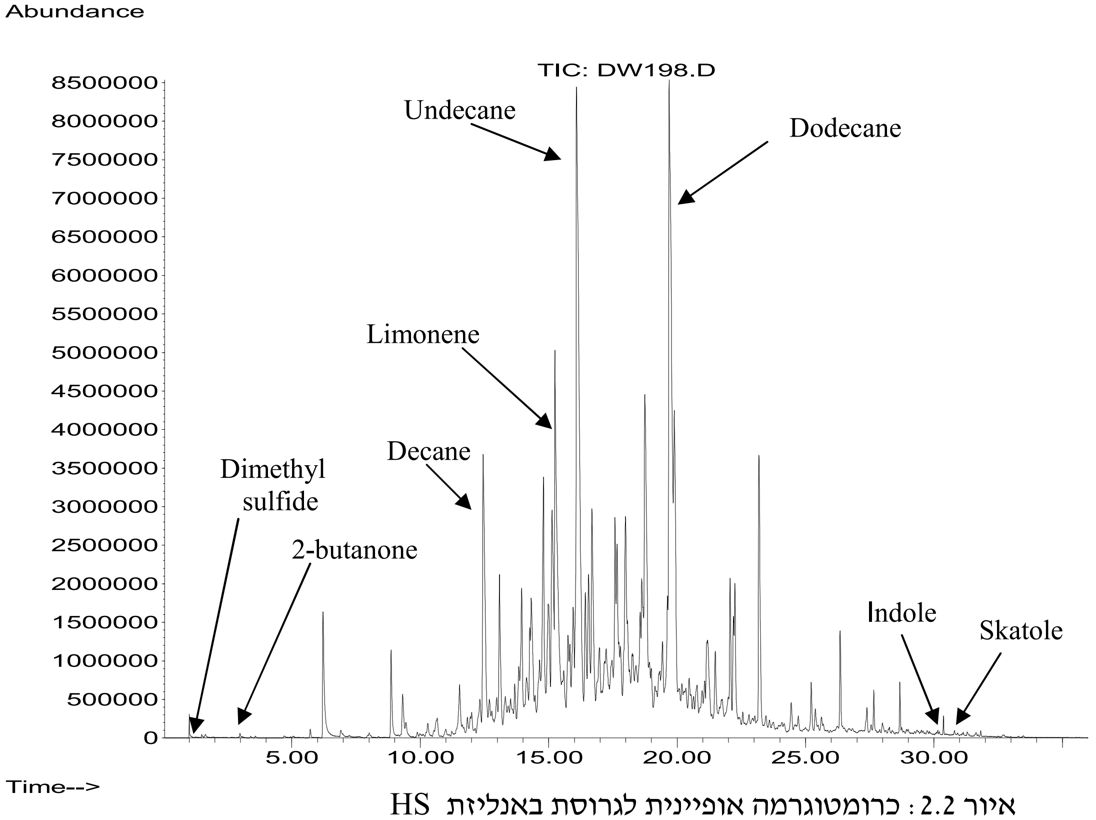
במכון הטיהור נדגמו מספר נקודות בתהליך הטיפול בשפכים. על בסיס סריקה ראשונית של הרכב הנדיפים במספר רב של דגימות המייצגות את הנקודות השונות נבנה מאגר נתונים הכולל מעל 60 מרכיבים, כמפורט בטבלה 3.2. לכל נקודת דיגום ריח טיפוסי המתבטא בהרכב הנדיפים עם זאת קיימים מרכיבים רבים המשותפים לכל נקודות הדיגום בשל העובדה שכל נקודות הדיגום הינן חלק מתהליך הטיפול בשפכים. מתוך 60 המרכיבים שנבדקו נבחרו מספר חומרים מייצגים לכל נקודת דיגום בניהם חומרים ששטח השיא שלהם היה גדול במיוחד וחומרים ששטח השיא שלהם היה קטן יחסית אך ידוע מספרות גורם ריח משמעותי.

1. **ביוב גולמי (איור 2.1.):** התאפיין ב - Dimethyl disulfide (1.62×10^5), Limonene ($1.46\times10^6$6), Menthone (1.19×10^5), *p*-Cresol, (1.91×10^5) Skatole, (6.8×10^4) Nonane, (6.07×10^5) Dodecane, (1×10^6) ו Undecane (1.03×10^6).



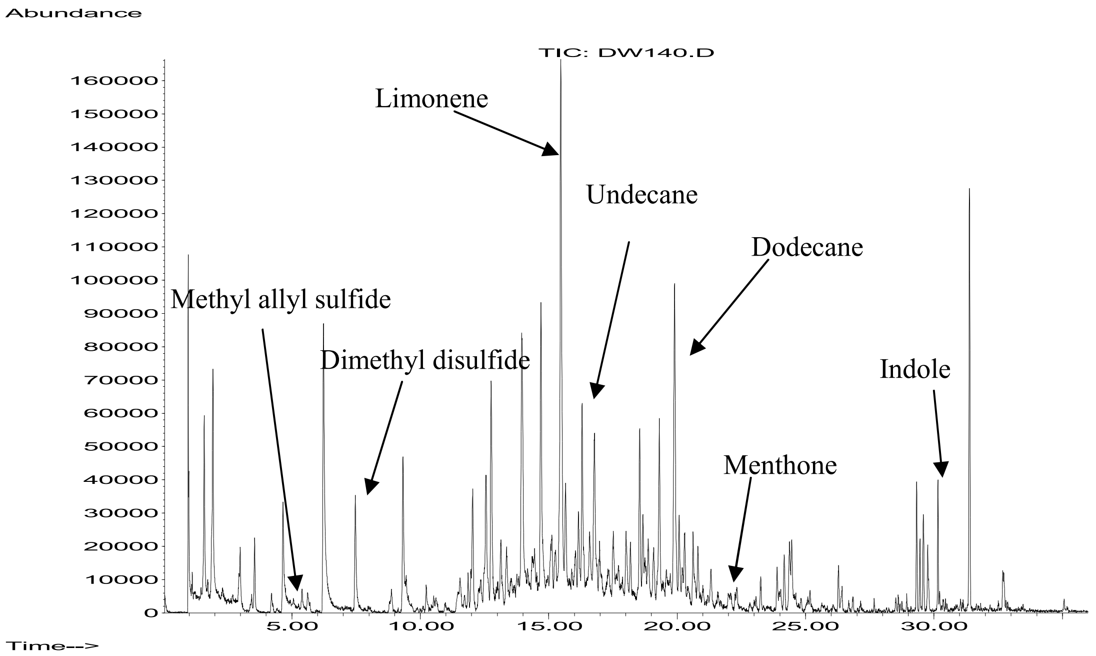
איור 2.1 : כרומטוגרמה אופיינית לביוב גולמי, באנליזת HS SPME, משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 18.08.05.

2. **גרוסת (איור 2.2):** התאפיינה ב Dimethylsulfide (1.34×10^5), 2-Butanone (1.8×10^6), Limonene (4.53×10^7), Undecane (1.52×10^8), Dodecane (1.38×10^8), Decane (5.04×10^7), Indole (4.35×10^5) ו Skatole (3.45×10^5).



איור 2.2 : כרומטוגרמה אופיינית לגרוסת באנליזת HS SPME,משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 18.08.05

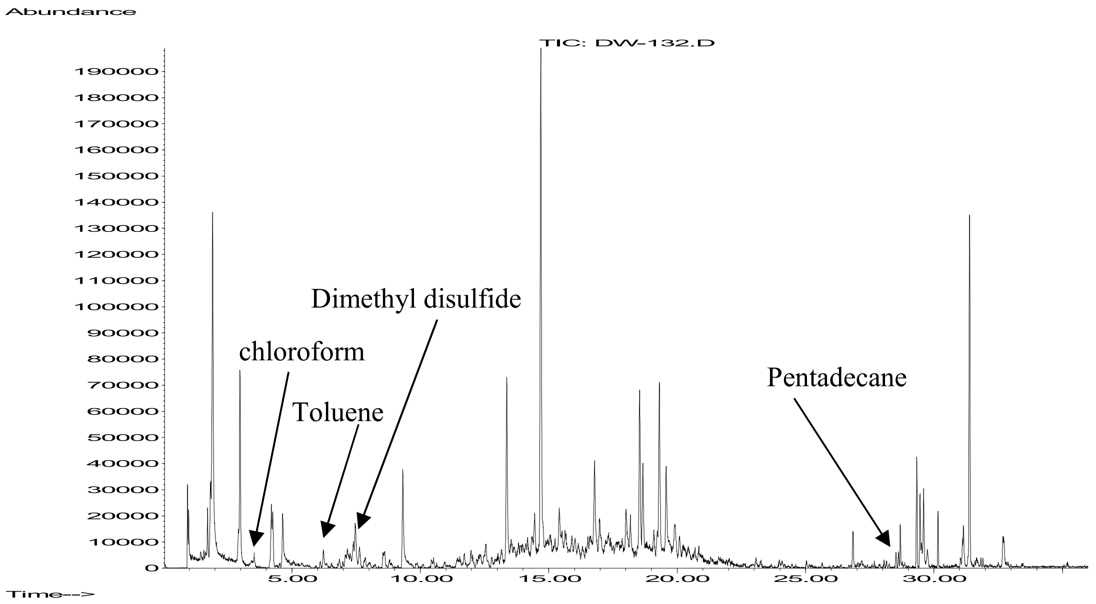
3. אגן שיקוע (איור 2.3): התאפיין ב Methyl allyl sulfide (5.01×10^4), Dimethyl disulfide (5.12×10^5), Limonene (9.57×10^5), Undecane (4.88×10^5), Dodecane (5.7×10^5), Menthone (4.9×10^4) ו Indole (7.12×10^4).



איור 2.3 : כרומטוגרמה אופיינית של אגן שיקוע באנליזת HS SPME,משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 14.07.05.

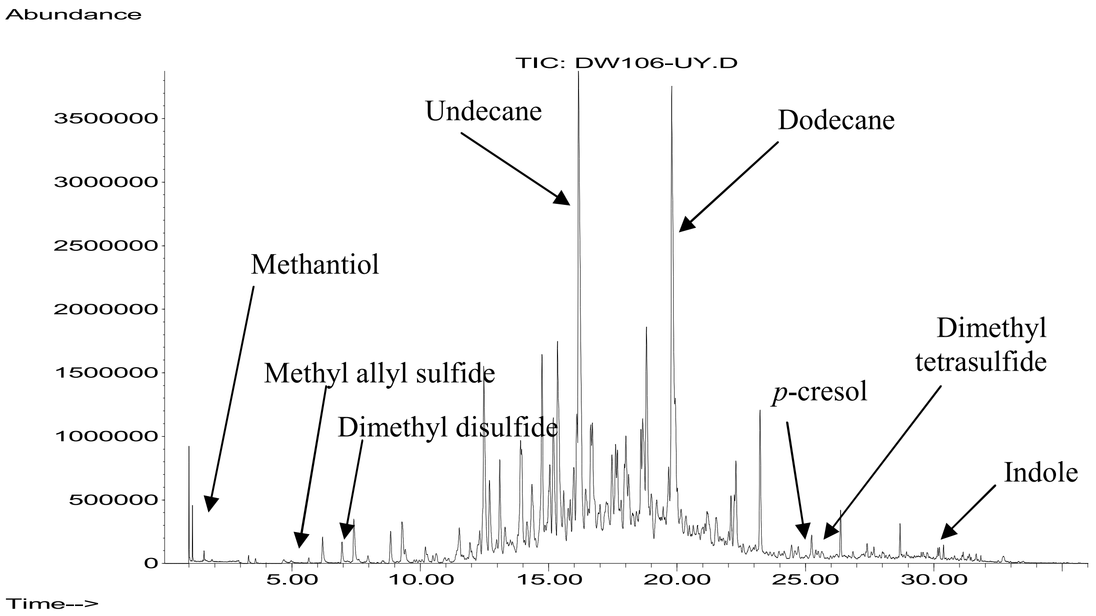
4. אגן אוורור (איור 2.4): התאפיין ב - Dimethyl disulfide (1.87×10^5), Chloroform (8.43×10^4), Pentadecane (9.44×10^4) ו Toluene (1.4×10^5). ניתן לראות כי הרכב החומרים הנדיפים שהתקבל מאגן האוורור היה מצומצם יותר (הכרומטוגרמה פחות עמוסה).

הסיבה לכך נובעת ככל הנראה מנידוף חלק גדול של המרכיבים בזמן השהייה באגן האוורור אליו מוכנס אויר באופן אקטיבי ע"י ערבול השפכים. בשל מיעוט המרכיבים הנדיפים שזוהו בנקודה זו נבדקה גם חשיפה ארוכה יותר של סיב ה SPME מעל הדוגמה, למשך 4 שעות, שהובילה לזיהוי מרכיבים נוספים כמו Methyl allyl sulfide, Xylenes, Dodecane ו Indole .



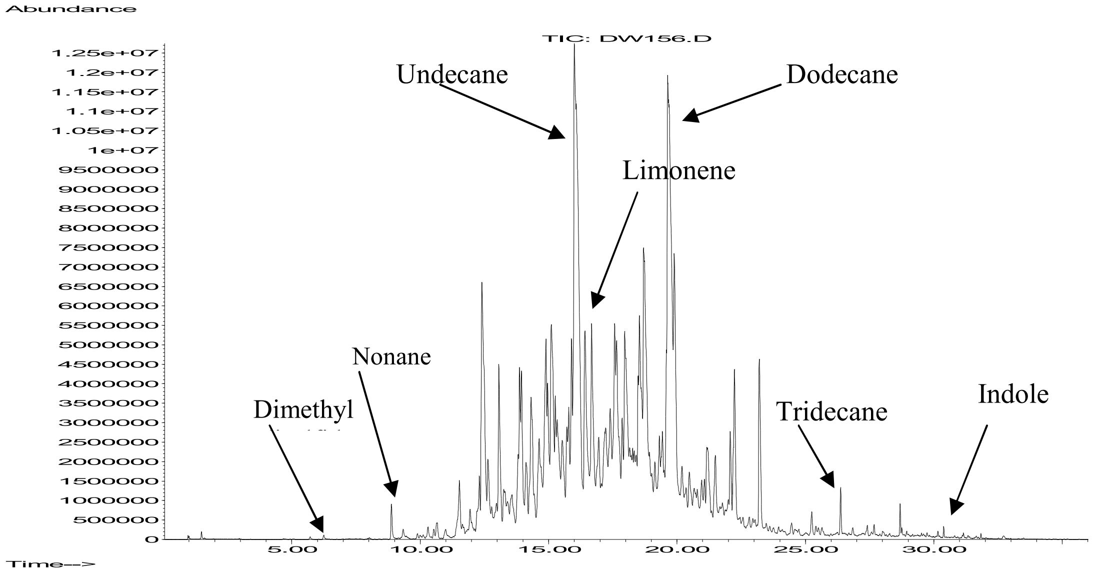
איור 2.4 : כרומטוגרמה אופיינית של אגן אוורור באנליזת HS SPME, משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 7.07.05.

5. בוצה לאחר הסמכה, לפני עיכול (איור 2.5) התאפיינה ב- Methanethiol (1.51×10^6), Methyl allyl sulfide (4.13×10^4), Dimethyl disulfide (5.13×10^6), Undecane (5.16×10^7), Dodecane (5.57×10^7), *p*-Cresol (7.1×10^5), Dimethyl tetrasulfid (8.21×10^4), Indole (9.71×10^5). בבוצה זו נראתה נוכחות משמעותית יותר של תרכובות גופרית.



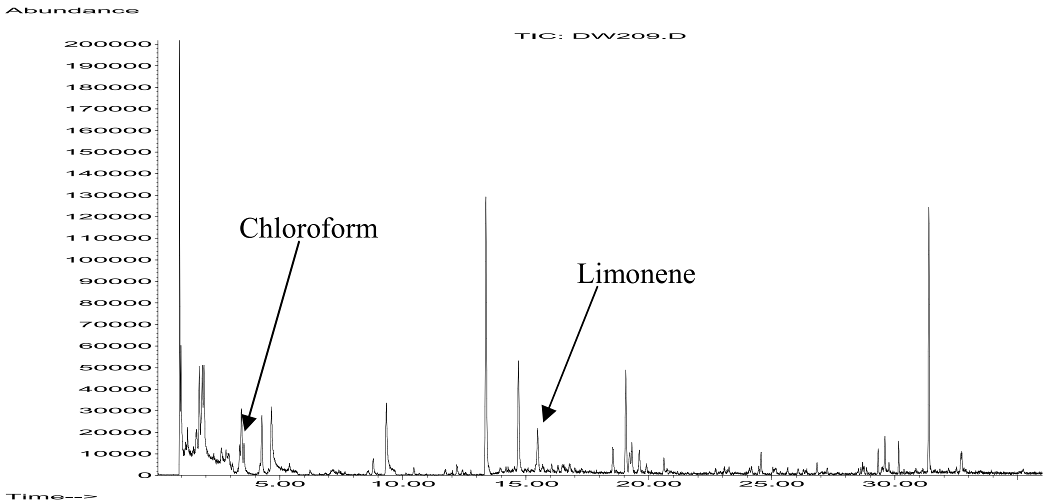
איור 2.5 : כרומטוגרמה אופיינית של בוצה לא מעוכלת, לאחר הסמכה באנליזת HS SPME, משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 2.06.05.

6. בוצה מעוכלת סחוטה (איור 2.6): התאפיינה ב- Dimethyl disulfide (1.29×10^5), Nonane (899×10^6), Dodecane (2.81×10^8), Limonene (1.62×10^7), Undecane (3.34×10^8), Tridecane (4.86×10^7), ו Indole (4.45×10^5). בבוצה זו היתה נוכחות משמעותית של פחמימנים אליפטיים.



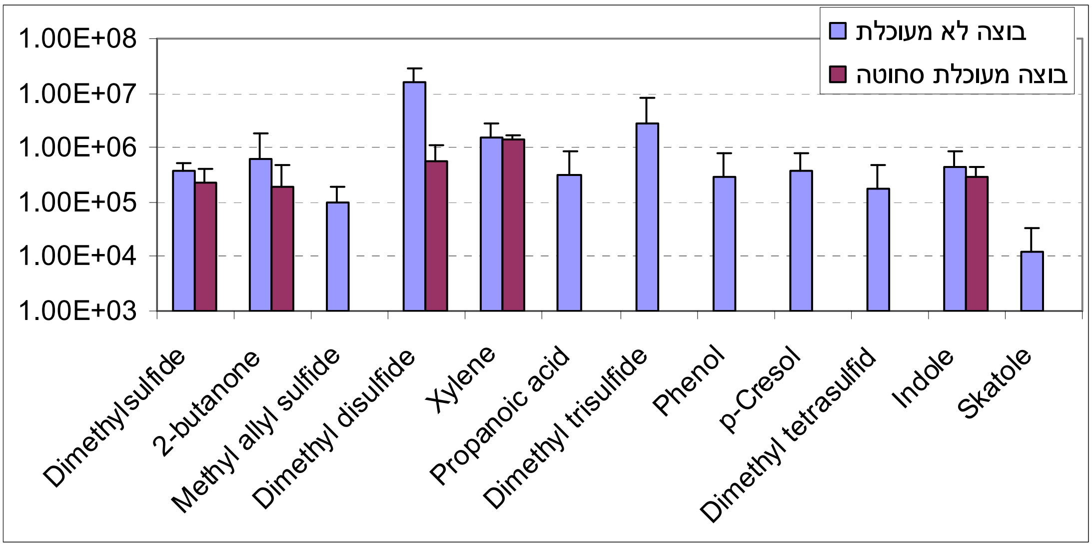
איור 2.6 : כרומטוגרמה אופיינית של בוצה מעוכלת סחוטה באנליזת HS SPME, משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 14.07.05.

7. מים מושבים (איור 2.7): ניתן לראות כי במים המושבים כמות החומרים הנדיפים הייתה קטנה משמעותית ביחס לדוגמאות האחרות. החומרים שנמצאו מתוך מאגר הנתונים הם Chloroform (2.46×10^5) ו Limonene (1.23×10^5).



איור 2.7 : כרומטוגרמה של מים מושבים, באנליזת HS SPME,משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 18.08.05.

הכרומטוגרמות של בוצה לא מעוכלת ובוצה מעוכלת סחוטה נראות לכאורה דומות בשל הנוכחות הדומיננטית של פחמימנים אליפטיים בשני המקרים. אולם,אם בוחנים את הרכב החומרים ניתן לראות כי יש הבדל משמעותי בין החומרים המצויים בבוצה לא מעוכלת לבוצה מעוכלת סחוטה. בבוצה מעוכלת סחוטה הופיעו פחות חומרים נדיפים ורוב החומרים שהופיעו היו פחמימנים אליפטיים (איור 2.8).



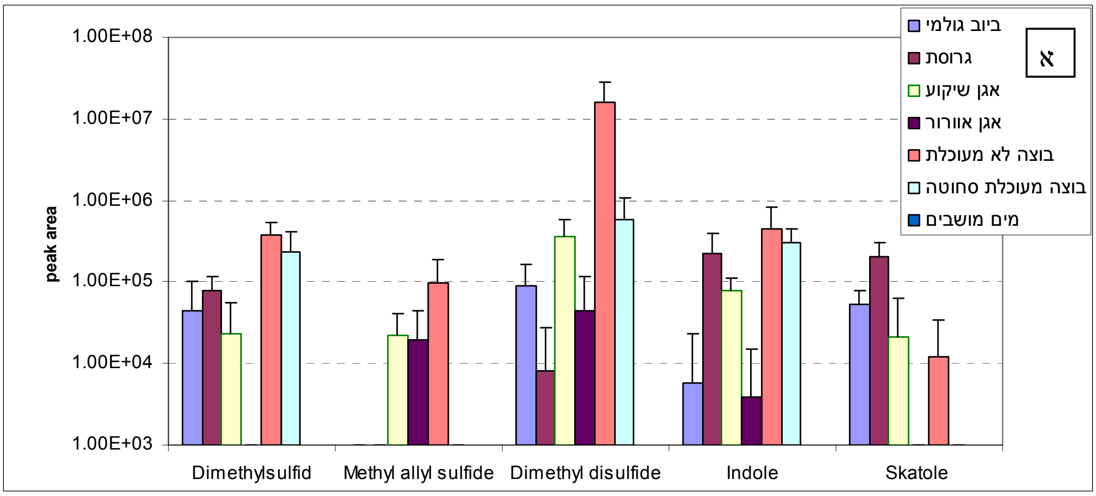
איור 2.8 : השוואה בין שטחי השיאים שהתקבלו באנליזת HS-SPME עבור בוצה לא מעוכלת ובוצה מעוכלת סחוטה ממכון הטיהור הרצליה. משך המיצוי 15 דקות. התוצאות מייצגות ממוצעים של 12 דוגמאות (בוצה לא מעוכלת) או 9 דוגמאות (בוצה מעוכלת סחוטה) שנדגמו בתאריכים שונים.

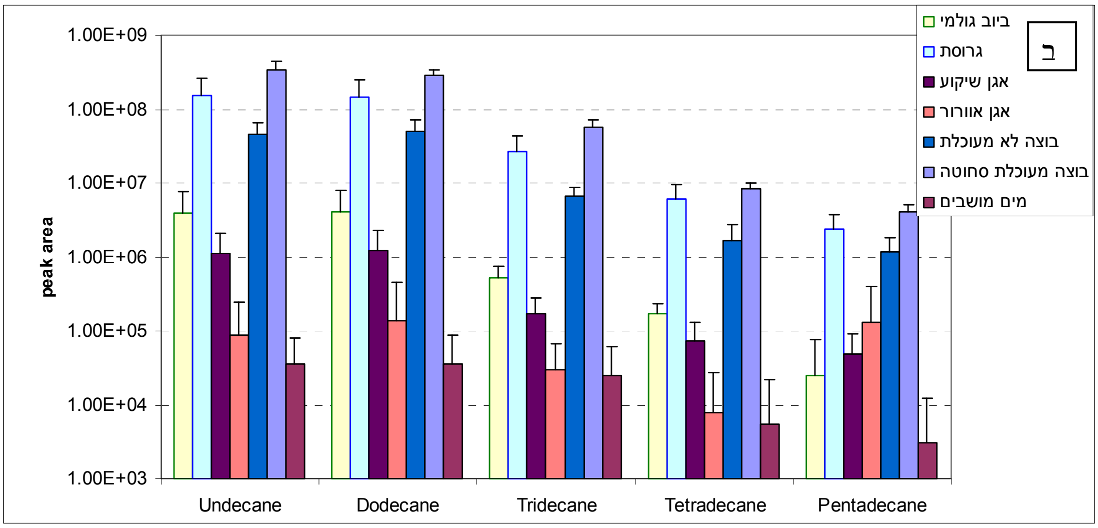
הכרומטוגרמות של בוצות וגרוסת ממכון הטיהור מורכבות מאוד ומלמדות על נוכחות דומיננטית של פחמימנים אליפטיים רבים. מחשש שהשיאים הגדולים שהתקבלו עבור מרכיבים אלה מסתירים שיאים של חומרי ריח חשובים, בדקנו את נוכחותם של מרכיבי ריח חשובים (חומצות שומן למשל) ע"י בחינת היונים המופיעים בסמוך לזמני היציאה של פחמימנים אליפטיים. נראה כי הנוכחות הדומיננטית של פחמימנים אליפטיים לא השפיעה על יכולת הזיהוי של מרכיבים אחרים בעלי עניין. עם זאת, יתכן וההפרדה שבוצעה ע"י ה - GC הייתה פחות טובה בשל עומס החומרים. אמינים אליפטיים לא נמצאו על אף שנאמר בספרות שחומרים אלו מהווים מרכיב חשוב בהיווצרות מטרדי ריח.

חשוב לציין כי גודל השיאים אינו בהכרח מדד לדומיננטיות של אותו החומר ביצירת תחושת הריח. ישנם חומרים נדיפים שגם בכמות מזערית (לעיתים קטנה מיכולת המדידה הקיימת) יובילו לתחושת ריח לא נעימה המתקבלת באף אנושי.

שינוי בהרכב הנדיפים בדוגמאות לאורך תהליך הטיפול: ניתן לראות כי קיימים מרכיבים המשותפים לנקודות הדיגום השונות, אך קיימים הבדלים בהרכב החומרים ובשטחי השיאים לאורך תהליך הטיפול בשפכים. (איור 2.9) נוכחות הנדיפים הייתה גדולה באגן השיקוע בגרוסת ובבוצה. הנקודות בהן הייתה נוכחות מועטה של נדיפים הם אגן האוורור והמים המושבים.

בנוסף, חשוב לציין את זיהוין של תרכובות מזהמות בשפכים, בעיקר לנוכח העובדה שחלק מהמים המטוהרים מועברים להשקיית שדות חקלאיים, ועלולים לסכן את איכות מי התהום. מבין החומרים שנמצאו נציין את קבוצת הפחמימנים הארומטיים, BTEX (Benzenes, Toluene, Ethyl benzene, Xylens) המופיעים ברשימת החומרים המסוכנים והם חלק מהחומרים אותם דורש המשרד לאיכות הסביבה לבדוק במקומות בהם קיים חשש לזיהום קרקע.

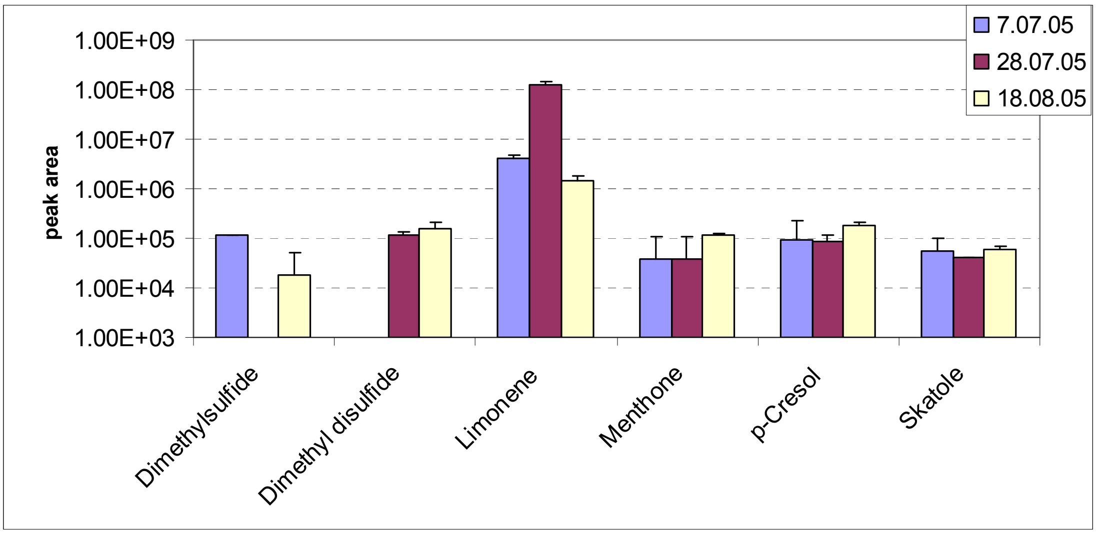




איור 2.9 : שינויים בשטחי השיאים של הנדיפים במהלך הטיפול בשפכים, אנליזת HS SPME, משך המיצוי 15 דקות. באיור מוצג ממוצע של כלל הדוגמאות שנלקחו במועדים שונים מנקודות הדיגום ממכון הטיהור הרצליה.

3.2.1.3 תנודות יומיות בהרכב הריח

ניתן לראות כי באופן כללי רוב התרכובות השונות מופיעות בדיגומים מתאריכים שונים. עם זאת קיים שוני בימים מסוימים זאת בשל העובדה שאל מכון הטיהור מגיעים שפכים ממקומות שונים בעיר והזרמה של חומרים ספציפיים גם אם באופן חד פעמי תשפיע בהכרח על הרכב הנדיפים בדוגמה. (איור 2.10). בימים גשומים חל שינוי בספיקת השפכים המגיעים אל מכון הטיהור כך שהדבר עשוי להשפיע גם על הרכב הנדיפים.



איור2.10 : שינויים יומיים בשטחי השיאים של הנדיפים, אנליזת HS SPME, משך המיצוי 15 דקות, ביוב גולמי בתאריכים שונים, מכון הטיהור הרצליה.

3.2.2 רפת נווה יער

מרפת נווה יער נלקחו דגימות זבל ממוצא הטפחות בנקודה בה יוצא הזבל מהרפת. הדגימה נלקחה אל המעבדה כמתואר בסעיף 2.1.1 ונעשתה אנליזה על מנת לאפיין את אווירת הזבל.

3.2.2.1 בדיקות כלליות (אחוז מוצקים ו- pH), אמוניה ומימן גופרי

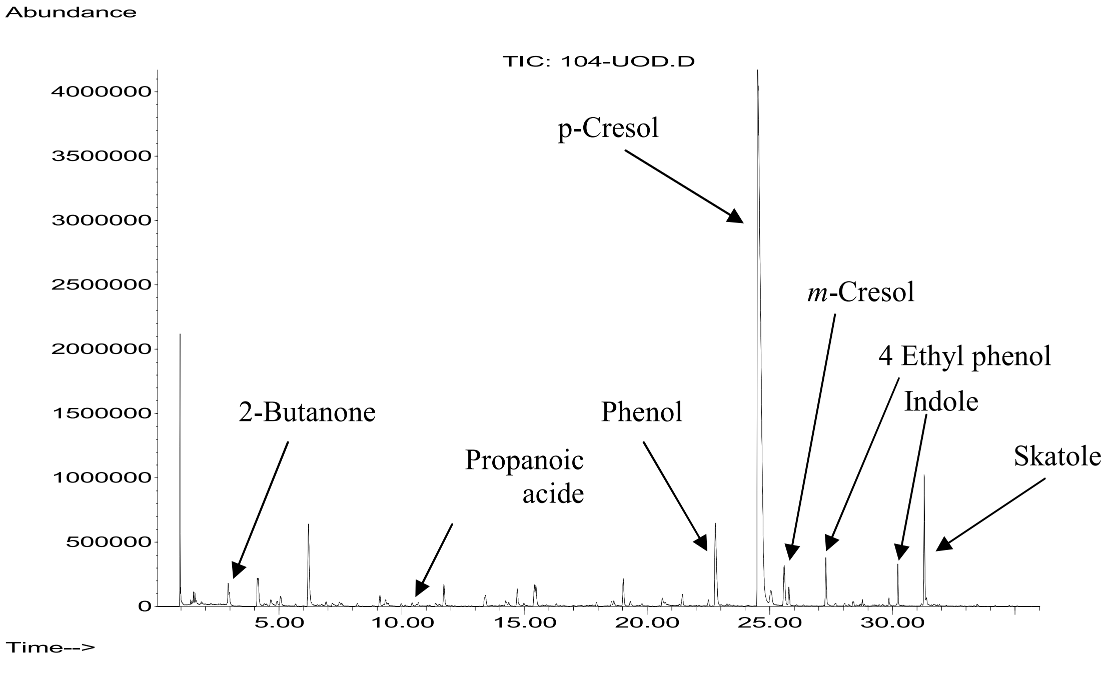
רמת החומציות שנמדדה בזבל הייתה 7.5 וממוצע אחוז המוצקים 10.64.

ריכוז האמוניה ומימן גפרי באווירת הדוגמאות נבדקו באמצעות שפופרות צבע סלקטיביות כמתואר בסעיף 2.2.1. באווירת הזבל נמדד ריכוז אמוניה גבוה יחסית 72 ppm (ממוצע של 5 דגימות) ואילו ריכוז המימן הגופרי היה מתחת לסף הגילוי של שפופרת המדידה. חשוב לציין כי השימוש בשפופרות ספציפיות למימן גופרי הוא מוגבל בהקשר למדידות ריח משום שסף הריח של מימן גופרי הינו חלקיקים אחדים לביליון (ppb) ואילו יכולת המדידה של השפופרת הינו בטווח של חלקיקים למיליון (ppm).

3.2.2.2 כלל החומרים האורגניים הנדיפים

חומרים אורגניים נדיפים נבדקו באמצעות SPME כמתואר בסעיף 2.1.1

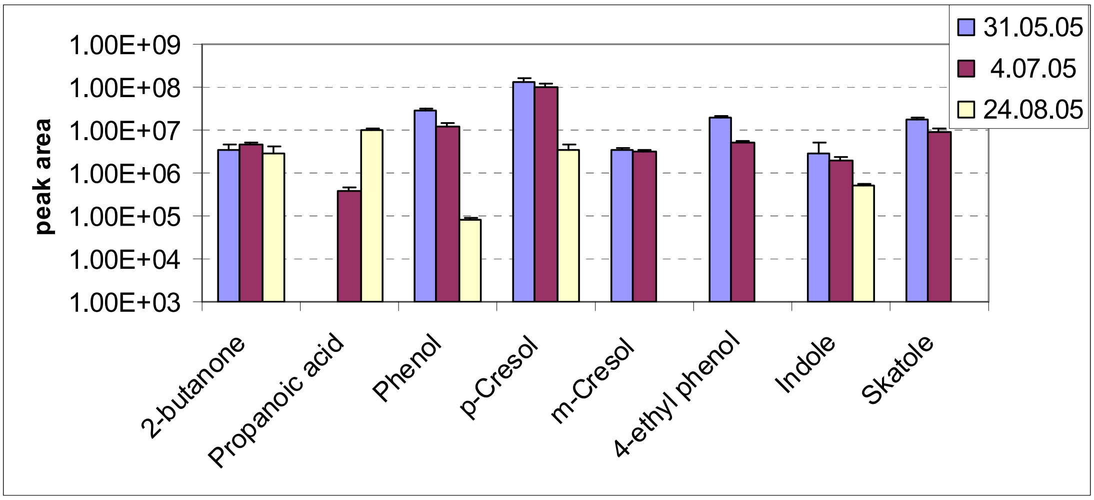
החומרים הדומיננטיים שנמצאו בזבל בקר נווה יער הם 2-Butanone (4.63×10^6), Propanoic acid (3.41×10^5), Phenol (1.47×10^7), *p*-Cresol (1.04×10^8), *m*-Cresol (3.56×10^6), 4-Ethyl phenol (5.72×10^6), Indole (2.29×10^6) ו Skatole (1.09×10^7)(איור 2.11)



איור 2.11 : כרומטוגרמה אופיינית לזבל רפת נוה יער באנליזת HS SPME, משך מיצוי 15 דקות. דוגמה מיום 5.07.05.

3.2.2.3 תנודות יומיות בהרכב הריח

הרכב הנדיפים בדוגמאות זבל הבקר יכול להשתנות בהתאם למצבו הבריאותי של העגל, גילו והרכב המזון הניתן לו. הדגימות מהרפת נלקחו בשלושה תאריכים שונים וניתן לראות כי קיים שוני בגודל השיאים של החומרים הנדיפים בימי הדיגום השונים (איור 2.12).



איור 2.12 : שינויים יומיים בשטחי השיאים של הנדיפים, אנליזת HS SPME, משך המיצוי 15 דקות זבל בקר, רפת נווה יער בתאריכי דיגום שונים.

3.2.3 השוואה בין מרכיבי הריחות האופייניים למכון טיהור ורפת

ניתן לראות הבדלים מהותיים בין הכרומטוגרמה שמקורה בדגימה מרפת נווה יער לבין כרומטוגרמה ממכון הטיהור. בנוסף, ניתן לראות הבדלים משמעותיים בריכוזי אמוניה ומימן גפרי (איורים 2.5, 2.11)

דוגמאות מכון הטיהור אופיינו בעיקר בתרכובות גפרית ופחמימנים אליפטיים ואילו ברפת נווה יער היו חומצות שומן נדיפות וקטונים דומיננטים יותר. נגזרות פנול ואינדול נמצאו הן בזבל בקר מרפת נווה יער והן בדוגמאות ממכון הטיהור הרצליה, אך ברפת שטחי השיאים של חומרים אלו היו גדולים יותר. כמו כן ישנם חומרים שהתקבלו רק בדוגמאות של זבל בקר כמו 4-Ethyl phenol וחומרים שהתקבלו רק בדוגמאות מכון הטיהור כמו Methyl allyl sulfide.

מרשימת החומרים שנמצאים במאגר הנתונים היו חומרים שלא נמצאו בדיגום באמצעות SPME, הן בדוגמאות ממכון הטיהור והן בדוגמאות זבל הבקר. יתכן וקיים קושי בקליטת כלל החומרים מהדוגמה בשל מגבלת קליטה של ה - SPME לגבי חומרים ספציפיים. אפשרות נוספת היא שקיימת מגבלת הפרדה של GC-MS לגבי חומרים מסוימים בגלל סוג הקולונה או עומס של חומרים. החומרים שנבחרו למאגר היו מתוך סקירת ספרות ודגימות של מכון הטיהור ורפת הבקר. יתכן וחלק מהחומרים שנמצאו בסקר ספרות תואמים את אווירת הזבל במדינה בה נמצאו ולא מאפיינים את החומרים הנדיפים בדוגמאות שבדקנו (למשל אמינים). יש צורך בהגדלת מאגר הנתונים והתאמתו להמשך המדידות שיערכו בעתיד.

3.3 איפיון ריחות בשטח

הדיגום בשטח התבצע ע״י חשיפת סיב ה SPME בשטח הפתוח למשך כשלוש וחצי שעות. במקביל נמדדו ריכוזי אמוניה ומימן גופרי ונאספו נתונים מטאורולוגיים. ביום הדיגום הייתה רוח מערבית קלה (1 מ׳/שניה), טמפרטורה של כ - 24° C והלחות היחסית הייתה 33%. כמו כן יצא לשטח צוות מריחים.

3.3.1 אמוניה ומימן גופרי

אמוניה ומימן גופרי נמדדו בשטח באמצעות שפופרות צבע סלקטיביות כמתואר בסעיף 2.2.1. בשטח מכון הטיהור נבדקו גזים אלו בקרבת 4 נקודות הדיגום. בקרבת אגן השיקוע ואגן האוורור כמות המימן הגפרי הייתה מתחת לסף הזיהוי של המכשיר. בקרבת המסמיך (נקודת היציאה של הבוצה הלא מעוכלת) נמצאו 0.5 ppm ובקרבת הגרוסת זוהה המימן הגפרי בכמות של מתחת ל - 0.2 ppm. אמוניה הייתה מתחת לסף הזיהוי בקרבת אגן השיקוע והמסמיך בקרבת אגן האוורור פחות מ - 0.5 ppm ובסמוך לגרוסת פחות מ 0.1 ppm.

הריכוזים שהתקבלו הינם נמוכים משמעותית ביחס לנתונים שהתקבלו בבדיקות שנעשו בתנאי מעבדה זאת בשל העובדה שהבדיקה נעשתה בחלל פתוח בו קיים מיהול מתמיד עם אויר הסביבה.

3.3.2 שימוש ב SPME לדיגום בשטח

השימוש ב SPME לדיגום בשטח נעשה ע״י הצבת הסיב על גבי מתקן כמתואר בסעיף 2.3. הסיבים הוצבו במתחם מכון הטיהור הרצליה ובחלל רפת בקר בנווה יער.

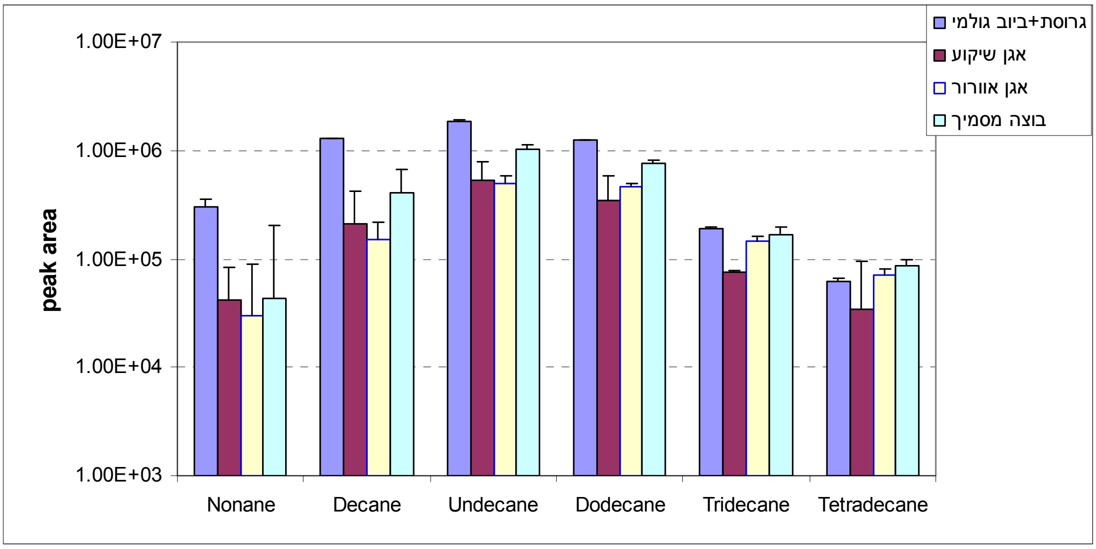
תוצאות המדידה שנערכה בשטח מכון הטיהור באמצעות SPME מוצגות באיור 3.1. במדידת השטח במכון הטיהור נמצאו פחמימנים אליפטיים ונגזרות פנול ואינדול שהופיעו גם בבדיקות שנעשו במעבדה. חומצות שומן נדיפות הופיעו במדידה בשטח אך לא הופיעו בבדיקות המעבדה (במיצוי האווירה של בקבוקון עם דוגמה). יתכן והדבר נובע מכך שבבדיקות בשטח פתוח העומס על הסיב היה קטן יותר כאשר נחשף לריכוזים נמוכים משמעותית באויר הסביבה, ופחתה התחרות בין מרכיבים על אתרי הספיחה בסיב. בנוסף יתכן שכאשר הסיב היה עמוס פחות התקבלה הפרדה טובה יותר במכשיר ה - GC. לעומת זאת לא נמצאו תרכובות גופרית, זאת בניגוד לטביעת האצבע כפי שאופיינה בתנאי מעבדה. עניין זה יכול לנבוע מריכוזי הגופרית הנמוכים יחסית בשטח הפתוח, או בקושי בשמירתן על גבי הסיב עד לאנליזה.

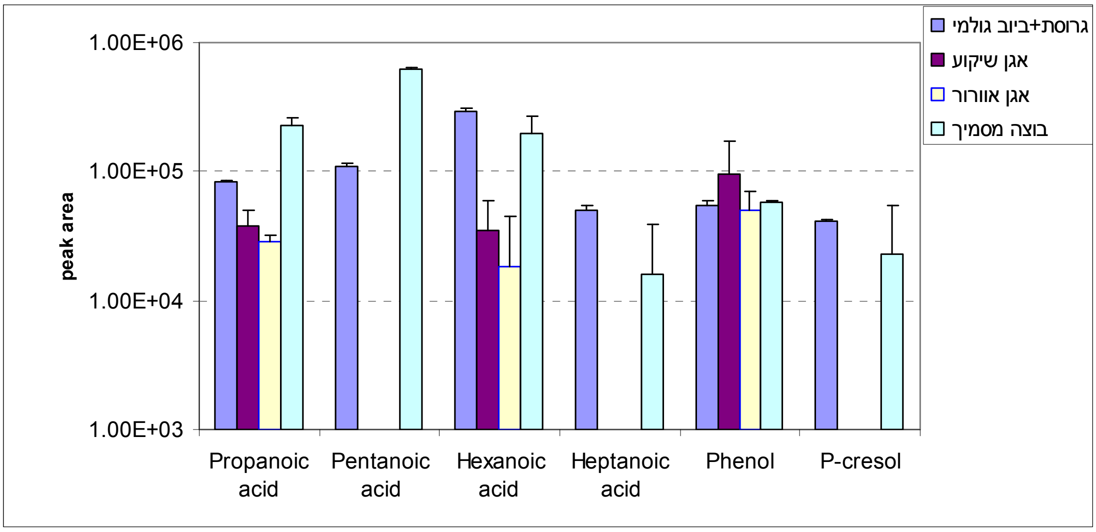
בדגימת השטח שנעשתה ברפת השתמשנו בשני סוגי סיבים על מנת להגדיל את הסיכוי לקליטת תרכובות גפרית אך גם במקרה זה לא נראו תרכובות אלו באנליזה (איור 3.2). מכיוון שרפת נווה יער נמצאת בסמוך למעבדה וההזרקה ל GC נעשתה מיד לאחר הדיגום, נשללה האפשרות שתרכובות הגפרית לא הופיעו בשל בעיה בשימור הדוגמה על הסיב. עם זאת, גם במקרה זה העדר תרכובות הגופרית במדידה בשטח יכול לנבוע מריכוזן הנמוך מאוד באוויר וקליטה מוגבלת שלהן על גבי הסיב. מלבד הדגימה של נקודות הדיגום נערכה מדידת רקע של האוויר באזור נווה יער. הדיגום נערך בשלוש נקודות דיגום שונות. ממדידות אלו ניתן לראות כי קיימים באוויר הפתוח תרכובות נדיפות המוכרות כגורמי ריח אך בריכוזים נמוכים שאינם מורגשים כריח. חשוב גם

לזכור כי נווה יער ממוקמת בשטח כפרי וניתן לצפות להשפעה של פליטות ממשקי חי סמוכים, כולל רפת הבקר הנמצאת בשטח נווה יער.

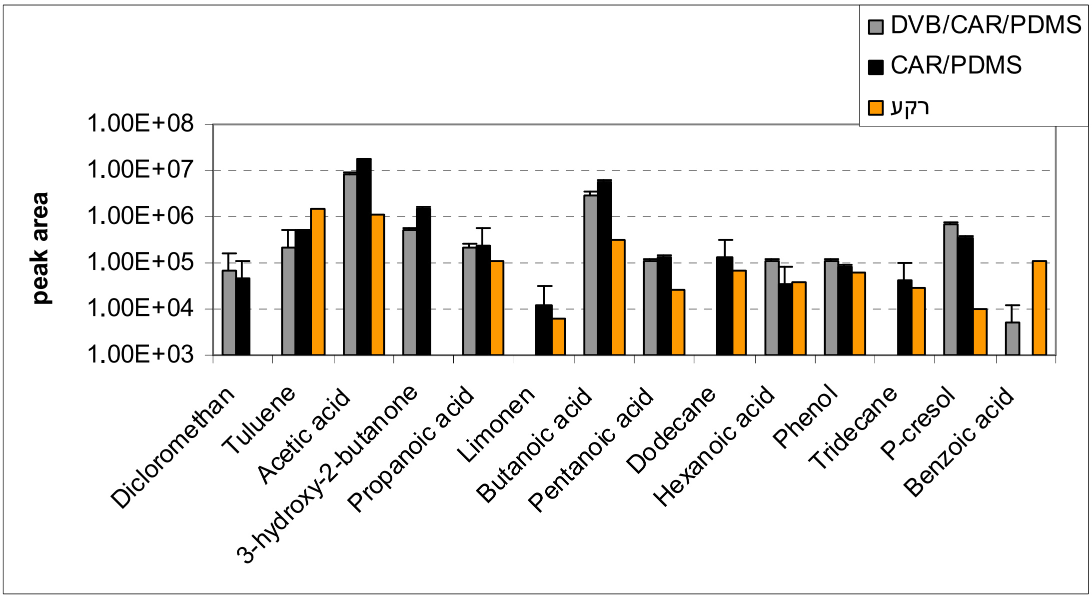
בשל העובדה שחלק ממרכיבי הריח האופייניים שנמצאו בבדיקת טביעת האצבע בתנאי מעבדה לא נמצאו בבדיקה בשטח הפתוח, נבדקה האפשרות שקיים קשר, בדגימה שנערכה במכון הטיהור, בין נוכחות פחמימנים אליפטיים (שנשמרו ונקלטו טוב יותר על גבי הסיב) לנוכחות חומרים נדיפים גורמי ריח. ככל הידוע תרומתם של הפחמימנים האליפטיים למטרדי הריח קטנה יחסית למרכיבים אחרים. אולם מציאת קשר ביניהם לבין חומרים נדיפים גורמי ריח שאינם נקלטים טוב על הסיב יאפשר ניתוח טוב יותר של התוצאות.

על מנת לבחון את הקשר בין נוכחות פחמימנים אליפטיים לתרכובות נדיפות המשפיעות על נוכחות ריח נבחן המתאם ביניהם (איורים 3.3,2.9) נבדקו שטחי השיאים של תרכובות גופרית ונגזרות פנול ואינדול לעומת שטחי השיאים של פחמימנים אליפטיים מתוצאות הדגימות שנערכו בתנאי מעבדה. באיור 3.3 ניתן לראות כי לא קיים קשר טוב בין אינדול לדקן אך נראה כי הקשר בין סקטול לדקן טוב יותר. מהתוצאות שהתקבלו לא ניתן להצביע על הקשר חד משמעי בין פחמימנים אליפטיים למרכיבים אחרים בעלי השפעה רבה יותר על מטרדי הריח. עם זאת בגרף 2.9 ניתן לראות כי פחמימנים אליפטיים מופיעים בצורה משמעותית יותר בדוגמאות הגרוסת ובדוגמאות הבוצה הלא מעוכלת, נקודות דיגום בהם הריח חזק במיוחד. על מנת לבדוק את הקשר בין נוכחות פחמימנים אליפטיים למרכיבים אחרים בעלי השפעה על ריח יש צורך בביצוע בדיקות נוספות.



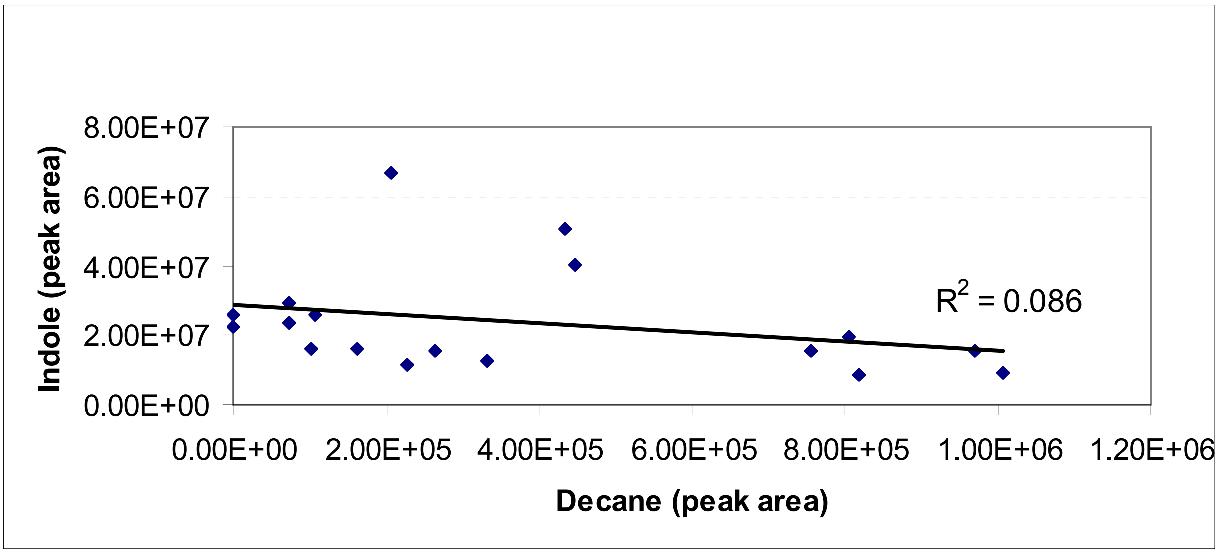


איור 3.1: דגימות שטח שנעשו באמצעות SPME בארבע נקודות דיגום במכון הטיהור הרצליה בתאריך 9.05.06.

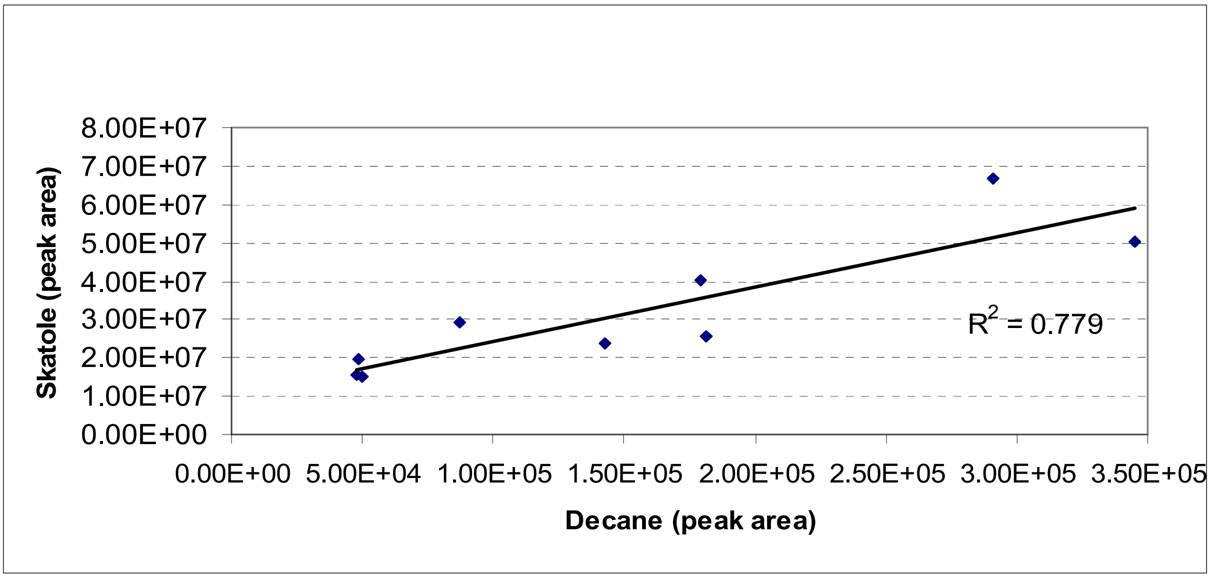


איור 3.2: דגימות שטח שנעשו באמצעות SPME בשני סוגי סיבים: DVB/CAR/PDMS ו CAR/PDMS ברפת בקר נווה יער בתאריך 22.06.06

א'



ב'



איור 3.3 : קשר בין שטחי השיאים של decane עם Indole (א') ו - skatole (ב') בדוגמאות ממועדים שונים של 4 דוגמאות בוצה לא מעוכלת (12 חזרות) ו 2 דוגמאות גרוסת (6 חזרות) הדוגמאות נבדקו באנליזת HS-SPME במשך מיצוי של 15 דקות.

3.3.3 הפעלת צוותי מריחים

צוות מריחים נדרש על מנת לבחון את הקשר בין החומרים האורגניים הנדיפים שנתקבלו מדגימות האוויר ובין תחושת האף האנושית. ההפעלה נעשתה על פי נוהל שנקבע על ידי המשרד להגנת הסביבה.

3.3.3.1 הכשרת צוותי מריחים

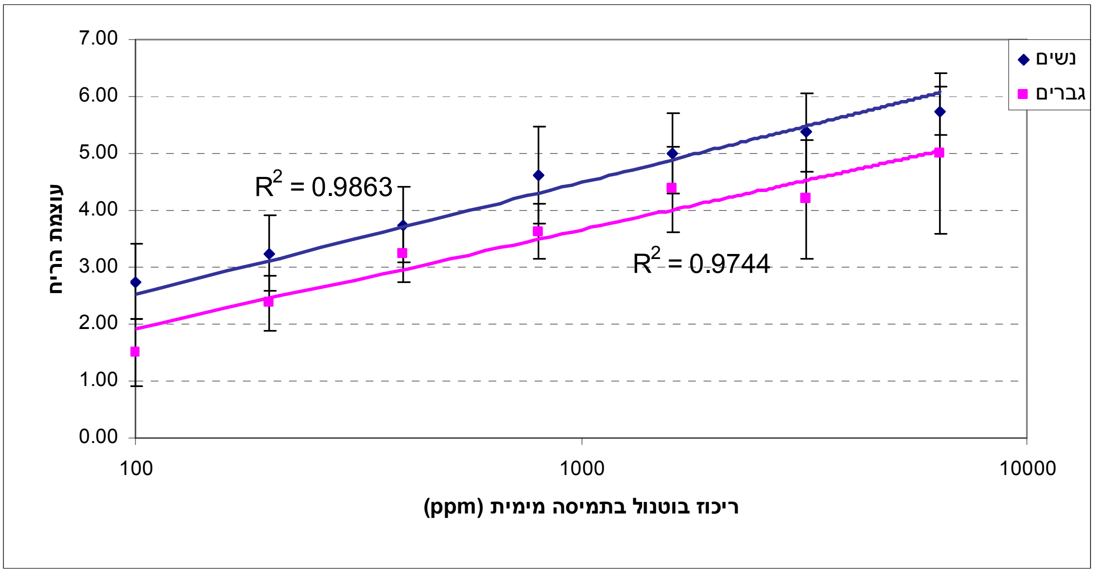
הכשרה של צוות מריחים נעשית במעבדה כפי שהוסבר בסעיף 2.3.1. מנתונים שהתקבלו מהמשרד להגנת הסביבה על הכשרות שנעשו ומנתוני ההכשרה שבוצעה בנווה יער נתקבלו הנתונים הבאים : במבחן המשולש (גילוי ריח שונה) נמצא שמתוך שישים ותשעה נבחנים ארבעים ושבעה ענו תשובה נכונה על כל הסדרות. חמישה עשר נבחנים עשו טעות אחת, ארבעה נבחנים טעו בשתיים מהסדרות ונבחן אחד בשלוש סדרות. בבדיקות אלו נראו תוצאות דומות בין נשים לגברים. במבחן

שנערך בנווה יער מתוך 12 נבחנים שלושה נבחנים ענו נכון על כל הסדרות, שבעה עשו טעות אחת, ושני נבחנים טעו בשתיים הסדרות.

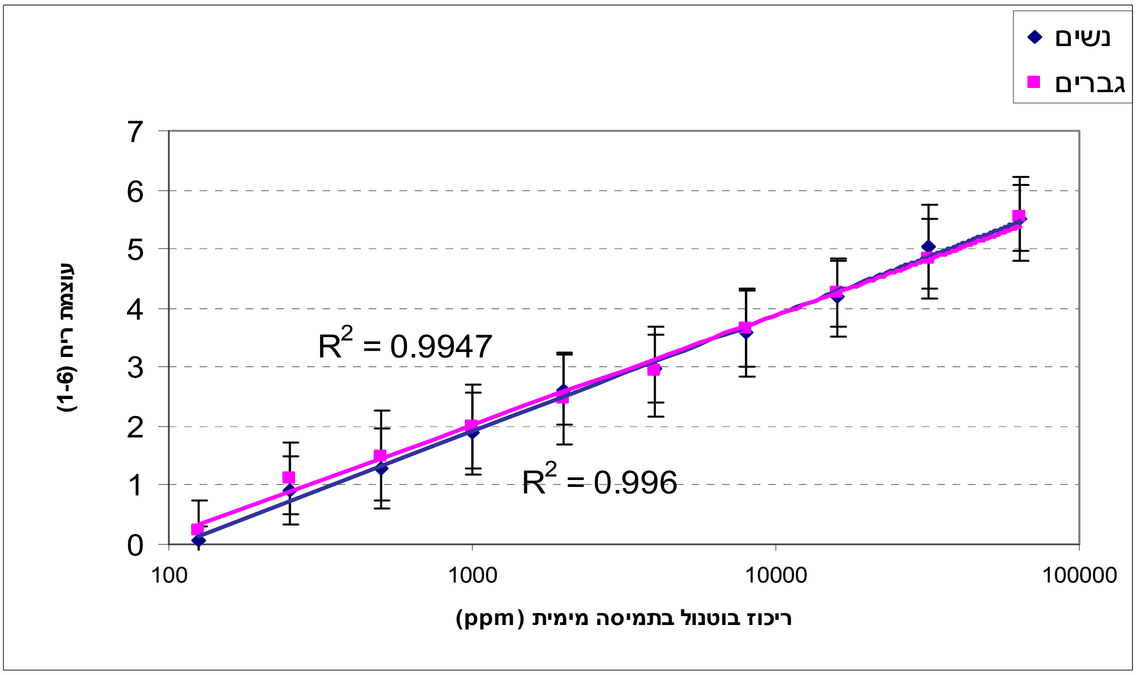
בבדיקת עוצמת הריח, במבחנים שנערכו לצוות נווה יער (12 איש) נראה כי רמת הרגישות של נשים במבחן הערכת עוצמת הריח הייתה גבוהה מזו של הגברים. עם זאת מניתוח נתונים של מבחני הרחה שנערכו על ידי המשרד לאיכות הסביבה ל - 66 איש נראה כי רגישות של נשים וגברים לגבי עוצמת הריח דומה. ההבדל נובע ככל הנראה ממספר המשתתפים בבחינה (איורים 3.4,3.5).

בבדיקת הטון ההדוני (דרגת "נעימות הריח") החומרים כללו n-בוטנול, תמצית שקדים, טרפנטין ושמן אורגנו ודורגו בסקלה של בין 4 ל (4-). מבדיקת ההבדל ברגישות בין נשים לגברים עולה כי נשים רגישות בדרך כלל יותר למידת אי הנעימות של הריח (איור 3.6). תוצאות דומות התקבלו במבחני הרחה שנעשו לצוות בנוה יער.

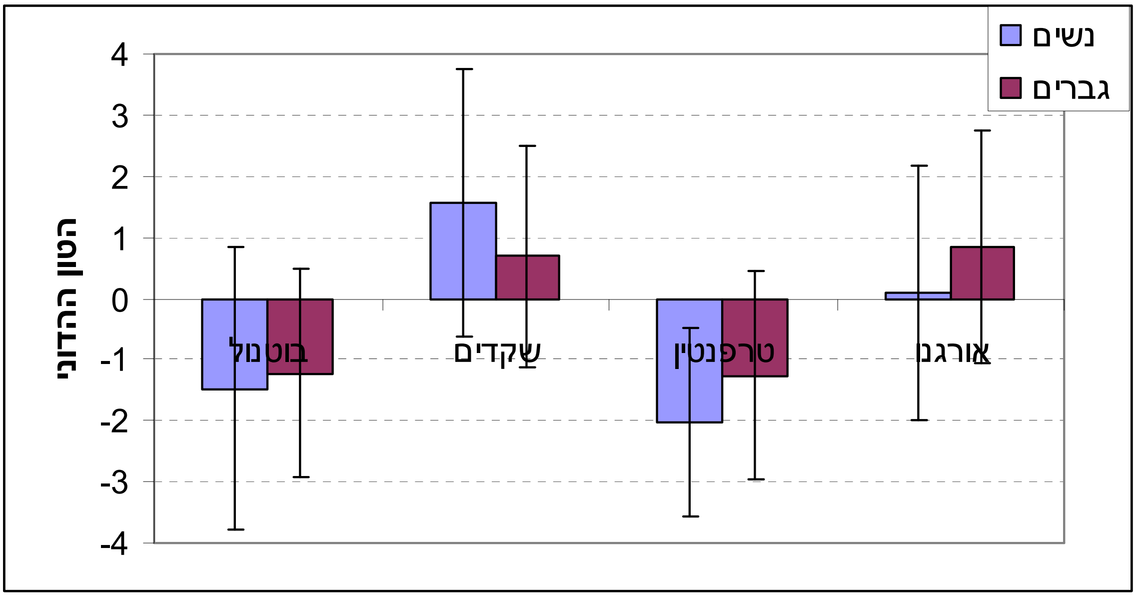
בשל הרגישות השונה ותפיסת הריח השונה מאדם לאדם יש צורך שצוות המריחים יורכב מאנשים בעלי תפיסת ריח ממוצעת ויורכב מנשים וגברים.



איור3.4 : הערכת עוצמת הריח של מבחני הרחה שנעשו בנווה יער. הבדל בין נשים לגברים. הנתונים מייצגים ממוצעים של 12 נבחנים.



איור 3.5 : הערכת עוצמת ריח על פי מבחני הרחה של המשרד להגנת הסביבה. הבדל בין נשים לגברים. הנתונים מייצגים ממוצעים של 66 נבחנים.

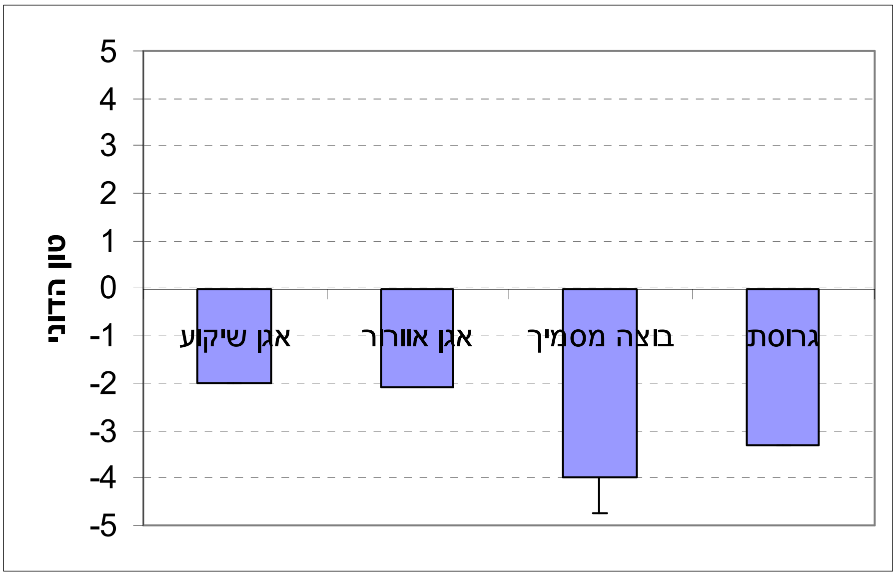


איור 3.6 : תוצאות מבחני צוות מריחים מנתוני מבחני הרחה של המשרד להגנת הסביבה, לקביעת הטון ההדוני עבור ארבעה חומרים. הבדל בין נשים לגברים.

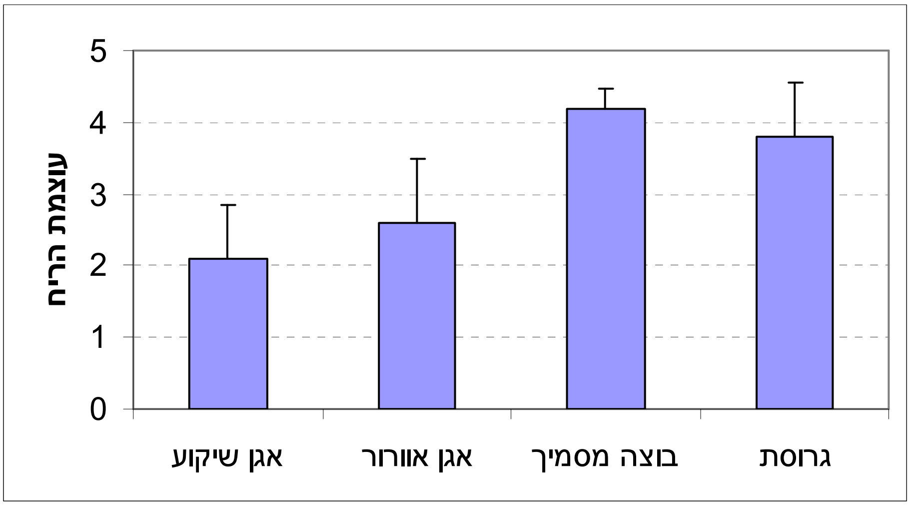
3.3.3.2 דיווחי שטח

דיווחי השטח כללו עוצמה וטון הדוני ליד כל אחת מנקודות הדיגום במכון הטיהור. צוות המריחים כלל 5 אנשי צוות. הדיווח נעשה על פי "נוהל קביעת עוצמת ריח בשטח באמצעות צוות מריחים" של המשרד להגנת הסביבה. ניתן לראות כי הדיווח של אנשי הצוות היה דומה אם כי קיים קושי בפעילות צוות מריחים ללא ציוד מתאים. עוצמת הריח הגדולה ביותר התקבלה בסמוך למסמיך בנקודת המוצא של הבוצה לאחר הסמכה. גם בסמוך למיכל הגרוסת נמצאו, על פי צוות המריחים, עוצמות ריח גבוהות. במקומות אלו נרשם גם טון ההדוני נמוך המתייחס לחוסר הנעימות של הריח. לעומת זאת בסמוך לאגן האוורור ואגן השיקוע עוצמת הריח הייתה פחותה. (איורים 3.7-3.8).

בשל העובדה שהצוות יצא לשטח עם מסכות נייר הצוות לא יכול היה "לנוח" בין הרחה להרחה, דבר שהקשה על ביצוע מספר הרחות בדקה, כנדרש. על מנת שצוות מריחים היוצא לשטח יוכל לתת חוות דעת מהימנה יש להצטייד במסכות עם פחם פעיל או בסנטומטר שדה שיאפשר "ניקוי" של האף בין ההרחות וימנע השפעה של הסתגלות לריח לאורך זמן.



איור 3.7 : דיווחי טון הדוני על ידי צוות מריחים שכלל 5 אנשי צוות, דיגום במכון הטיהור הרצליה בתאריך 9.05.05.



איור 3.8 : דיווחי עוצמת ריח על ידי צוות מריחים שכלל 5 אנשי צוות, דיגום במכון הטיהור הרצליה ביום 9.05.05.

טבלה 3.9 : סיכום חוות הדעת של צוות מריחים במכון הטיהור הרצליה מיום 9.05.06 במקביל לדיגום באמצעות SPME.

נקודת דיגום	שעה		מריח1	מריח2	מריח3	מריח4	מריח5	ממוצע	סטית תקן
אגן שיקוע	08:55	עוצמת ריח	1	2	2.5	2	3	2.1	0.74
		טון הדוני	-2	-2	-2	-2	-2	-2	0.00
		אופי הריח	ביוב חמצמץ	ביוב	ביוב		ביוב		
אגן אוורור	09:10	עוצמת ריח	2	3	2	4	2	2.6	0.89
		טון הדוני	-2.5	-2	-2	-3	-1	-2.1	0.74
		אופי הריח	ביוב כבד	שפכים,חמוץ		ביוב	ביוב		
בוצה מסמיך	09:18	עוצמת ריח	4	4	4	4.5	4.5	4.2	0.27
		טון הדוני	-4	-4	-4	-4	-4	-4	0.00
		אופי הריח				מסריח	צואתי		
גרוסת	09:27	עוצמת ריח	3	4.5	4	3	4.5	3.8	0.76
		טון הדוני	-3	-4	-2.5	-3	-4	-3.3	0.67
		אופי הריח	חמצמץ			ביוב מסריח	צואתי		

סיכום

פיתוח שיטה למדידת חומרים אורגניים נדיפים ממקורות שונים נדרש על מנת להקנות לנושא הריח ערכים אובייקטיביים, עד כמה שניתן. מדדים אלה יאפשרו חקיקה ברת אכיפה, איתור מקור הריח וטיפול בפניות בנוגע למטרדי ריח. בנוסף יכולה מדידה כזו לסייע בפתרון בעיית הריח במקור בשילוב עם טכנולוגיות ידועות ופיתוח טכנולוגיות חדשות בהתאם לממצאי המדידה. במחקר זה פותחה מתודולוגיה לשימוש ב SPME לאפיון טביעת אצבע של מקור ריח ספציפי בתנאי מעבדה ובתנאי שטח בשילוב עם צוות מריחים. תוצאות המחקר כוללות פיתוח מתודולוגיה

לדיגום מרכיבי ריח על ידי HS-SPME, ואפיון טביעת האצבע של מקורות הריח השונים במכון טיהור וברפת בקר, כמודל לשני מקורות ריח שונים.

פיתוח המתודולוגיה העלה את המסקנות הבאות:

1. ישנה חשיבות גדולה בביצוע לפחות שלוש חזרות של הדוגמאות הנבדקות מכיוון שלעיתים הדוגמאות אינן הומוגניות ובנוסף עלולה להיות השפעה של מצב הסיב ומצב המכשור על תוצאות האנליזה שהתקבלו.
2. ניתן לאחסן דוגמאות לצורך בדיקת חומרים נדיפים למשך מספר ימים בקירור או בהקפאה מבלי שישתנה הרכב הנדיפים של הדוגמה זאת ללא צורך בהוספת תמיסת מלח. הדבר מאפשר ביצוע מספר רב של אנליזות במשך מספר ימים לאותה דגימה.
3. קיימים מספר סוגי סיבים המיועדים לספיחת VOCs. לכל סיב אפיניות לקבוצות חומרים מסוימות. במקרים בהם מחפשים נוכחות של חומר ספציפי ניתן להשתמש בסוג הסיב שנועד לשם כך אך במקרה של בדיקת נדיפים מקבוצות שונות נראה כי אין הבדל משמעותי בין סוגי הסיבים שנבדקו. כל הסיבים בעלי יכולת ספיחה של הנדיפים אך באיכות שונה לקבוצות חומרים שונות.
4. על ידי הכנסת הסיב לאחר חשיפה אל בקבוקון ריק ונקי ניתן לשמר הרכב נדיפים על גבי סיב ה - SPME מבלי לאבד תרכובות באופן משמעותי עד לאנליזה. הדבר מאפשר ביצוע דיגומים במקום מרוחק ממקום מעבדה ומאפשר ביצוע אנליזה שלא באופן מיידי.
5. משך חשיפת הסיב משפיע על שטחי השיאים של החומרים הנספחים. אין הכרח שמשך חשיפה ארוך יותר יביא לקליטה טובה יותר של כמות ואיכות נדיפים באווירה הנדגמת. הדבר תלוי בסוג הדגימה ובחומרים הנדיפים המצויים בה.

ניתן ליצור "טביעת אצבע" של מקורות הריח ע"י בדיקת הנדיפים האופייניים למקום הדגימה. את טביעת האצבע כדאי לבצע בתנאי מעבדה על מנת למנוע מתנאי הסביבה להשפיע על תוצאות הדגימה. עם זאת יש להקפיד שחומרים נדיפים מסביבת המעבדה לא ישפיעו על הרכב הנדיפים בדוגמה. קבלת "טביעת האצבע" תאפשר לאפיין מקומות ספציפיים על פי הרכב הנדיפים שלהם.

דיגומי שטח יש לעשות עם צוות מריחים מצוייד בסנסומטר שדה לביצוע ההרחה, או צוות המצוייד במסכות עם פחם פעיל. צוות המריחים צריך להיות מורכב ממספר מינימלי של ארבעה אנשים. רצוי שיהיו בצוות גברים ונשים מרקע שונה עם יכולת הרחה ממוצעת.

הפרוצדורה לדיגום ריח בטכניקת HS-SPME נמצאה מתאימה לאפיון "טביעת האצבע" של מקורות ריח שונים. עדיין יש צורך בהמשך פיתוח מתודולוגיה לאפיון הדינמיקה של "טביעת האצבע" בשטח, ברדיוס גדל והולך מהמקור.

כהמשך למחקר זה יש להמשיך ולבחון את התאמת השימוש ב – HS-SPME לדיגום מרכיבי ריח בשדה. לשם כך, יש להמשיך ולבדוק משכי חשיפה שונים בתנאי שטח. יתכן וחשיפה של מספר שעות גורמת דווקא לאיבוד של חומרים בגלל "בריחה" של תרכובות שנספחו או דחיקתם ע"י תרכובות אחרות. יש לבדוק את הקשר בין מדידה בשטח לבין חוות הדעת של צוות מריחים. מתוך מידע זה יתכן וניתן יהיה ליצור רשימה של מרכיבים שנוכחותם יוצרת את מטרד הריח. בדיקה זו צריכה להיעשות במרחקים שונים ממקור הריח.

מגבלה נוספת שטרם נפתרה במחקר זה היא כימות התוצאות באנליזת SPME. הפרוצדורה לדיגום ריח בטכניקת HS-SPME נמצאה מתאימה לאפיון "טביעת האצבע" של מקורות ריח שונים. עם זאת קיימת בעיה של כימות באמצעות SPME. חשוב לציין כי גודל השיא המתקבל בעזרת SPME אינו קשור בצורה פשוטה לריכוזו באווירה וגם אינו בהכרח מדד לדומיננטיות של אותו החומר ביצירת תחושת הריח. ישנם חומרים נדיפים שגם בכמות מזערית (לעיתים קטנה מיכולת המדידה הקיימת) יובילו לתחושת ריח לא נעימה, המתקבלת באף אנושי. יש צורך בפיתוח מתודולוגיה לבדיקה כמותית של החומרים הנדיפים בתנאי שטח בשילוב עם צוות מריחים.

שימוש בטכנולוגיות מתקדמות הקיימות בעולם לצרכי מחקר (שילוב של GC-MS עם אולפקטומטר) יכול לאפשר בדיקת קשר טובה יותר בין החומרים הנדיפים המתקבלים מהדוגמה לבין תחושת הריח. מציאת הקשר תאפשר הגדרה של המושג ריח בלתי סביר.

לאחר בחינת כל המתאמים ניתן יהיה לפתח אף אלקטרוני שיאפשר מדידה אובייקטיבית והתראה על פי מקורות ריח. עם זאת יש לציין כי ניסיונות הפיתוח של אף אלקטרוני בעולם נתקלו במכשולים שונים שמונעים את השימוש בו כמכשיר מדידה. בתהליך הפיתוח יש צורך להגיע לרמת רגישות גבוה לקליטת עוצמות נמוכות של ריח ועם זאת למנוע השפעה של פרמטרים אחרים על תפקוד המכשיר. פיתוח של מכשיר מעין זה מצריך עוד עבודות מחקר של שנים רבות.

על מנת לפעול לטיפול במטרד ריח (בתלונות ציבור ומתן פתרונות מעשיים) על פי החומרים היוצרים אותו יש צורך במחקרים רבים.

נושא הריח מקבל בשנים האחרונות משקל רב הן בהיבט הציבורי והן בהיבט המחקרי בעולם. מחקר זה מהווה בסיס ופתח לתחום של מדידה ואפיון ריחות הנמצא בישראל בראשית הדרך.

מקורות:

לאור, י., רביד, ע., טוויג ד., חן, י., בייביקוב, ר., הלחמי, א. 2006. שימושים חקלאיים בבוצת שפכים: איפיון מטרדי ריח פוטנציאלים. מים והשקייה 471, 34-41.

פולקמן, י. 1999. חידושים במכוני הטיהור בשפכים. מים והשקיה, גיליון 395, 25-35.

המשרד לאיכות הסביבה, נוהל להכשרת צוות מריחים.
(http://www.sviva.gov.il/Enviroment/Static/Binaries/index_pirsumim/p0020_1.pdf)

Abalos, M., Prieto, X., Bayona, J.M. 2002. Determination of volatile alkyl sulfides in westwater by headspace solid-phas microextraction followed by gas chromatography-mass apectrometry. J. Chromatogr. 963, 249-257.

Alain, L., Christophe, B., Domininique, D. 1994. Comparative study of odours removal in a wastewater treatment plant by wet scrubbing and oxidation chlorine or ozone. Characterization and control of odours and VOC in the process industries. Elsevier science, pp 277-293.

Both, R., Sucker, K., Winneke, G., Koch, E. 2004. Odour intensity and hedonic tone-important parameters to describe odour annoyance to residents? Water Sci. Technol. 50(4),83-92.

Brewer, M.S., Cadwallader, K.R. 2004. Overview of odor measurement techniques. Department of food Science & Human Nutrition. University of Illinois. http://www.traill.uiuc.edu/sowm/paperDisplay?ContentID=6507

Camus. M, 1994. Odour control in sewage treatment plants. Characterization and control of odours and VOC in the process industries. Elsevier Science, pp.296-302.

Clyde, W., Charles, M. 1990. Odor source evaluation. Biocycle 31, 68-72.

Frechen, F.B. 2004. Odour emission inventory of German wastewater treatment plants-odour flow rates and odour emission capacity. Water Sci. Technol. 50, 139-146.

Gyorgy, V., Karoly, V. 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. Mass Spectrometry, 39, 233-254.

Goldstein, N., 2001. New frontiers for odor research. Biocycle. 42, 46-51. http://www.jgpress.com/BCArticles/2001/090146.html

Gostelow, P., Parsons, S.A. Stuetzr, R.M. 2001. Odour measurements for sewage treatment works. Wat. Res. 35, 579-597.

Gralapp, A.K., Powers, W.J., Dwaine, S.B. 2001. Comparison of Olfactometry, Gas Chromatography, and Electronic Nose Technology for measurementof Indoor Air from Swine Facilities. Management/ Economics.)http://www.ipic.iastate.edu/reports/00swinereports/asl-683.pdf(

Gustafsson, G., Jeppson, K-H, Hultgren, J., Sanno, J-O. 2005. Techniques to reduce the ammonia release in a cowshed with tied dairy cattle. Int. Agric. Engi. 7, 1-13.

Hamilton, W.D., Arogo, J. 1990. Measuring farmstead odors. Division of Agricultural Sciences and Natural Resources. Oklahoma State University.)http://pods.dasnr.okstate.edu/docushare/dsweb/Get/Document-2194/F-2905web.pdf(

Harrison, E.Z., Oakes, S.R.2002. Investigation of alleged health incidents associated with land application of sewage sludges. New Solutions. 12, 387-408.

Jacobson, L.D, Koziel, J, A.., Hoff, S.J, Heber, A.J., Parker, D.B. 2006. Odor emissions and chemical analysis of odorous compounds from animal buildings. Proceedings of Workshop on Agricultural Air Quality, June 5-8, Potomac, Maryland, USA, MD, pp 4-14. (http://www.ncsu.edu/airworkshop/Agricultural_Emissions.pdf)

Kim, H., Murthy, S., McConnell, L.L., Peot, C., Ramires, M., Strawn, M. 2002. Characterization of wastewater and solids odors using solid phase microextraction at large wastewater treatment plant. Water Sci. Technol. 46, 9-16.

Kim. H., Nochetto. C., McConnell, L.L 2002. Gas-Phas analysis of trimethylamine, propionic and butyric acids, and Sulfur Compounds Using Solid-Phase Microextraction. Anal. Chem., 74, 1054-1060.

Koziel, J.A., Novak, I. 2002. Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air. Trends Anal. Chem. 21, 840-850.

Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Lloyd, J.D., Parker, D.B., Wright, D.W., Kuhrt, F.W. 2005. Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, SPME, Tenax TA Sorbent Tubes, and Sampling Canisters. Air and Waste Manage. 55, 1147-1157.

Mackie, R.I., Stroot, P.G., Varel, V.H. 1998. Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste. Animal Sci. 176, 1331-1342.

McConnell, L.L, Trabue, S. 2006. Analytical challenges in measuring odorant emissions from animal operations. Proceedings of Workshop on Agricultural Air Quality, June 5-8, Potomac, Maryland, USA, MD, pp 153-157.
(http://www.ncsu.edu/airworkshop/Odor.pdf)

McGinley, C.M., Mahin, T.D., Pope, R.J. 2000. Elements of successful odor/odour laws. WEF Odor/VOC 2000 Specialty Conference, Cincinnati, OH. 16-19 April 25p.
http://www.bae.ncsu.edu/programs/extension/manure/ulo/odorlaws.pdf

Metcalf, L., Eddy, H. 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, International Edition ISBN. pp. 69-76.

Metcalf, L., Eddy, H. 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, International Edition ISBN.pp. 1650-1660.

Morton, C. 2002. Sources of odors from wastewater treatment processes. Malcolm)http://www.pirnie.com/docs/resources_pubs_air_jan2_2.htmlPirnie Resources. (

Nicolas, J., Romain, A.C., Wiertz, V., Maternova, J., Andr'e, P. 2000. Using the classification model of an electronic nose to assign unknown malodours to environmental sources and to monitor them continuously. Sensors and Actuators. 69, 366-371.

Powers, W.J., Kempen, T.V., Bundy, D.S., Sutton, A., Hoff. S.J. 2000. Objective measurement of odors using gas chromatography/mass spectrometry and instrumental technologies. Air Pollution from Agricultural Operations. October 9-11, Des Moines, Iowa. Pp. 163-169. http://www.ans.iastate.edu/faculty/wpowers/acc/pub/gas_chromatography-mass_spectro.pdf

Pfost, D.L., Fulhage, D.C., Hoehne, J.A. 1999. Odors from livestock operations: Causes and possible cures. Department of Agriculural Engineering. http://muextension.missouri.edu/explorepdf/agguides/agengin/G01884.pdf

Rosenfeld, P.E., Henry, C.L., Dills, R., Harrison, R.B. 2001. Comparison of odoor emissions from three different biosolids applied to forest soil. Water, Air and Soil Pollution. 127, 173-191.

Schult, D.D. 2000. Odours - What are they and how are they measured. Manure – Matters 6(3). Department of Biological Systems Engineering, University of) www.p2pays.org/ref/16/15463.pdfNebraska.(

Steinberg, I., Bockreis, A., Rohde. C., Jager. J. 2004. Ecological assessment of waste air treatment systems in the case of biological waste treatment. Water Sci. Technol. 50, 33-38.

Suffet, I.M., Burlingame, G.A., Rosenfeld, P.E., Bruchet, A. 2004. The value of an odor-quality-wheel classification scheme for wastewater treatment plants. Water Sci. Technol. 50, 25-32.

Supelco, 1998. Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Condition. Bulletin 923. (http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4547.pdf)

Supelco. 2001. A Practical Guide to Quantitation with Solid Phase Microextraction.)www.sigma-aldrich.com/supelcoBulletin 929. (

Stuets, R.M., Fenner, R.A., Engin, G. 1999. Assessmwnt of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H_2S analysis and olfactometry. Wat. Res. 33, 453-461.

Toombs, M. 2003. Odour control on livestock and poultry farms. Ministry of Agriculture and Food, Ontario, Canada.)http://www.omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/03-111.htm(

Turkmen, M., Dental, S.K., Chiu, P.C., Hepner, S. 2004. Analysis of sulfur and nitrogen odorants using solid-phase microextraction and GC-MS. Water Sci. Technol. 50, 115-120.

Ullery, C., Pohl, S., Garcia, A., Stein, H., Tjardes, K., Schmit, C. 2003. Odor management information for livestock operations. Biosystems Engineering Department, South Dakota State University. http://agbiopubs.sdstate.edu/articles/ESS803-A.pdf

Visan, M., Parker, W.J. 2004. An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolids cake. Water Res, 38, 3800-3808.

Wang, L., Chen, L., Jacob, T. 2003. Evidence for peripheral plasticity in human odour response. The Physiological Society. 554, 236-244.

Wright, W.D., Eaton, D.K., Nielsen, L.T., Kuhrt, F.W., Koziel, J.A., Spinhirne, J.P., Parker, D.B. 2005. Multidimension Gas Chromatography-Olfactometry for Identification and Priorization of Malodors from Confined Animal Feeding Operations. Agric. Food Chem. 53, 8663-8672.

Abstract

Due to a rise in public awareness of environmental nuisances, there has been a significant rise in complaints made by residents regarding offensive odor nuisances from municipal wastewater treatment plants and agricultural activity. The Nuisance Prevention Law (Kanovitz 1961) bans causing odor nuisances ("no one may cause a strong or unreasonable odor…"), however, enforcement of the law is limited especially due to the fact that there is no existing objective definition of "unreasonable". In order to achieve legislation with the ability to enforce, an objective model of defining unreasonable odor based on measurements of "key components" typical of different sources must be developed.

Offensive odor in agricultural\rural areas comes predominantly from livestock, compost facilities and as a result of manure and sludge application on agricultural fields. Bad odors in and around urban areas are mostly emitted by municipal wastewater treatment plants and industry. The existing technology for reducing odor emissions is not always effective and is mostly unsuitable for emissions that are not from a specific source. The enforcement of environmental standards for the prevention of odor nuisances is problematic for two main reasons: the human nose is much more sensitive to certain compounds than most analytical measuring devices; in addition, the perception of odor is very much subjective and differs among people. Defining odor nuisances is based on a number of variables including the character of the odor, the strength, the length and the recurrence of the event. The cumulative effect of these four variables creates the nuisance and the complaints that follow. Odors are actually mixtures of a wide variety of volatile organic compounds (VOCs). Bad odors are usually created by organic sulfur and hydrogen sulphide compounds, organic nitrogen compounds, ammonia, volatile fatty acids and by-products of phenol and indole. Organic volatile components from other groups such as aldehides, ketones, hydrocarbons, alifats and aromatics, are found in the chemical make-up of bad odors from different sources such as waste water plants. In a chemical analysis of odor, the challenge is extracting the components with the greatest effect on the character and strength of the odor from the wide variety of components.

There are two approaches to assessing odor nuisances: olfactometric measurements (by a team of sniffers, an olfactometer and a field sensometer), and analytical measurements (with a gas chromatograph equipped with a suitable detector or with an artificial nose equipped with an array of specific detectors).

In this paper two odor sources were chosen as models for odor nuisances. The Herzelya municipal wastewater treatment plant as a model for wastewater treatment plants and the Newe Ya'ar dairy-farm as a model for livestock farms. The development of a methodology for measurement of VOCs was made to carried out to be able to measure odors in the field as a basis for determining the presence of a nuisance or as a basis for developing techniques to treat the odors.

The goals of the research included: 1.characterization and comparison of the odor components common to urban waste treatment plants and dairy-farms; 2. development and matching of procedures and protocol for sampling odors in the field; 3. development of analytical lab methods for identification of odors from different groups; and 4. analysis of the relationship between odor components in the Herzelya treatment plant and the opinions of the odor panel.

Sampling was done by extraction of the gas phase of calves manure samples from Newe Ya'ar and from sewage and sludge samples from the wastewater plant. Extraction was performed by headspace solid phase micro extraction (HS-SPME) and analysis with a gas chromatograph equipped with a mass spectrometer (GC-MS). In addition, a database of odor components characteristic of wastewater plants and dairy-farms was built. The development of the methodology included: 1. repeatability – mostly there were good repetitions found in the make-up of the VOCs and in the peak 2. the ;areas. No clear link was found between the peak fields and the repeatability effect of sample storage conditions (fresh, cooled, frozen, with/without salt) was tested. In most cases no significant differences were found in the make-up of the volatiles for fresh samples compared to frozen ones. Of all of the results, it seems that adding salt is not vital for extracting odor components from the different samples. Storage conditions affected the material groups differently and a difference was found between the results from Herzelya and Newe Ya'ar; 3. fiber type – the efficiency of three fibers was tested by extracting volatile components from different groups. No one type of fiber was found to have an advantage over the others in adsorption of the compounds we were looking for; and 4. length of exposure – differences in the peak area of representative components obtained from the three fibers were tested as well as exposure lengths. It seems that the longer the exposure, the more substances were identified, and the peaks areas were larger to a certain point. The findings were different among various compounds on the same fiber; and 5. sample preservation – this test was done to test the preservation of the volatile compounds on the fiber from

sampling time to analysis. Most compounds were well preserved on the fiber, allowing sampling away from a laboratory.

After developing a method for identification and characterization of volatile odor causing materials, a "finger print" characterization of odorous compounds collected sampling points in Herzelya and Newe Ya'ar was obtained. The "finger print" was constructed from the peak area of the volatile characteristic of each sampling point and from amonia and hydrogen sulphide measurements by color selective tubes. It should be noted that peak size is not necessarily a variable of dominance of a material in creating odor. There are volatile materials that even in minute quantities (sometimes too small to measure) will cause an unpleasant odor to the human nose. Each sampling point has its typical odor that is expressed in the volatile make-up, however, several compounds were common to several sampling points such as Dimethyl disulphide, limonene and indole appeared in almost all of the sampling points. In addition to the differences in the make-up of the volatile compounds in different sampling points there was also a difference in the make-up of the compounds in the sewage on different days of measurement in the sewage (which could be a result of different material flowing through the sewer system), and in the dairy farm (could be a result of the animals diet as well as health).

In order to test the difference in the make-up of the volatile compounds and the human sense of smell, an odor panel was trained. The team was tested in detecting different scents, estimation of odor strength and hedonic tone. At the same time that the odor panel visited the purifying plant, field sampling was run using SPME. The team report included strength and hedonic tone by each of the plant's sampling points. The strongest odor and the lowest hedonic tone (referring to the unpleasantness of the odor) were found near the sludge thickener and the grit plant. At these points the SPME picked up mostly volatile fatty acids and hydrocarbons.

In conclusion, the HS-SPME technique for odor sampling was found suitable for "finger print" characterization of different odor sources. There is a need for development of a model to determine the connection between volatile make-up and the strength and hedonic tone in order to create a tool for defining unreasonable odor objectively. There is also still a need for developing a methodology for characterizing the dynamics of the finger print in the field, at a growing radius from the source. This paper is a base for future work in a developing a new area of characterization and measuring of odors in Israel.

Characterization of offensive odor components from a municipal sewage treatment plant and a cowshed as a model for odor nuisances near city and farm communities in Israel

Thesis submitted to the Faculty of Agricultural, Food and Environmental Quality Sciences of the Hebrew University of Jerusalem

for the degree of "Master of Environmental Quality and Natural Resources in Agriculture"

By

Dikla (Tweg) Ben Jacov

December 2006

Rehovot

This thesis was conducted under the supervision of:

Prof. Yona Chen - Department of Soil and Water Sciences, Faculty of Agricultural Food and Environmental Quality Sciences, The Hebrew University of Jerusalem

Dr. Yael Laor - Agricultural Research Organization, Newe Ya'ar Research Center

Prof. Uzi Ravid - Agricultural Research Organization, Newe Ya'ar Research Center