

**אפיון חומר אורגני מומס במי קולחים בדרגות טיהור שונות
ע"י שימוש בספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית**

עבודת גמר

מוגשת לפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה ע"ש רוברט ה. סמית
האוניברסיטה העברית בירושלים

לשם קבלת תואר מוסמך
במדעי החקלאות

ע"י
אלינתן כהן

עבודה זו נעשתה בהדרכתם של ד"ר מיכאל בוריסובר וד"ר גיא לוי, המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני.

תודות

לד"ר מיכאל בוריסובר, על החניכה והליווי הצמודים, ההדרכה בעולם המדע בכלל ועולם הפלאורסנציה בפרט, הסבלנות האינסופית, הסיוע התמידי והאוזן הקשבת בכל עת.

לד"ר גיא לוי, על ההנחיה המקצועית, ההכוונה במחקר, בכתיבה ובמצגות, על הסבלנות והדלת שהייתה פתוחה בפניי תמיד ועל נקודת המבט הנוספת שתרמה רבות להצלחת העבודה.

לדינה גולדשטיין, על המדידות שביצעת עבורי לאורך כל תקופת העבודה ועל הסבלנות היומ-יומית.

לנדיה בוחנובסקי, על החניכה וההדרכה בראשית דרכי בעולם הפלאורסנציה ועל התמיכה והעידוד לאורך כל הדרך.

ללריסה קאוטסקי, על החניכה והלימוד של ביצוע מדידות ה-FDA ועל הסבלנות בהמשך הדרך.

לאנשי המט"שים :

לאברהם אליהו ובני גמליאל ממתקן שדרוג הקולחים במו"פ לכיש,

לאיתי אהרון וולדימיר קמינצקי מחברת "ויאוליה וטר"- מט"ש אילון,

לגל שוהם מחברת "מקורות"- מפעל השפד"ן,

לאיתי דולינסקי וולדיסלב סויידלמן מתאגיד "מי רעננה"- מט"ש רעננה,

עבור שיתוף הפעולה והעזרה בדיגום מי הקולחים.

תודה מיוחדת לאיתי אהרון מאילון ואיתי דולינסקי מרעננה על שיתוף הפעולה המיוחד והנכונות לסייע בכל עת ובכל בקשה.

לפרופ' קולין סטדמן (Colin Stedmon, Aarhus University, Denmark) עבור העזרה בהתאמת

פורמט הנתונים של המדידות הפלאורסנטיות לפורמט המתאים לניתוח PARAFAC.

לקרן המדען הראשי של משרד החקלאות עבור מימון המחקר.

תקציר

בישראל, בשל המחסור במים, קיים שימוש חקלאי נרחב במי קולחים להשקיה. מי קולחים מכילים כמות רבה של חומר אורגני מומס (חא"מ), בהשוואה למים שפירים. לחא"מ במי קולחים המוסף לקרקע בעת השקיה, עלולה להיות השפעה על הרכב החומר האורגני (ח"א) בקרקע, ומכאן על תכונותיה הפיזיקליות, הפעילות המיקרוביאלית המתרחשת בה ותנועה של מזהמים אורגניים ואנאורגניים בה. לפיכך, שימוש חקלאי בקולחים עלול להוות סיכון סביבתי לקרקע, לגידולים החקלאיים ולמקורות המים. לכן, קיימת חשיבות רבה לאפיון ומעקב אחר הרכב החא"מ בקולחים. המדדים הנמצאים בשימוש בתקנות (תקנות בריאות העם, 2010) ובמתקני טיהור השפכים (מט"שים) לאפיון החומר האורגני כגון: צריכת חמצן ביוכימית (Biochemical Oxygen Demand, BOD), צריכת חמצן כימית (Chemical Oxygen Demand, COD) וכלל מוצקים מרחפים (Total Suspended Solid, TSS), הינם כמותיים ולא מבטאים את הרכב החומר האורגני והשינויים החלים בו במהלך הטיפול בשפכים. את הרכב החומר האורגני ניתן לאפיין על ידי שימוש בספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית (בדיקה נוחה, פשוטה ומהירה) בשילוב עם אנליזה כימוטרית המאפשרת לזהות את המרכיבים הפלאורסנטיים בחא"מ.

בעבודה זו, נבדקו ההשערות הבאות: (1) ריכוז והרכב החא"מ במי קולחים מושפעים מאיכות הטיפול שהמים עברו; (2) ניתן לאפיין ולכמת שינויים בהרכב החא"מ הפלאורסנטי במי קולחים מרמות טיפול שונות בעזרת ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית; (3) מדדים המתארים שינויים בריכוזים של רכיבי חא"מ פלאורסנטיים יכולים לשמש כ-א) כלי למעקב אחר הטיפול במי שפכים ואיכות הקולחים ו-ב) כתחליף לאינדיקטורים כמותיים (כגון BOD ו-COD) המקובלים להערכת איכות המים בתהליכי הטיפול בשפכים. מטרתה הכללית של העבודה הייתה לאפיין את הרכב החא"מ במי קולחים ממקורות שונים ודרגות טיפול שונות בעזרת ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית משולבת עם ניתוח כימוטרי. המטרות הפרטניות היו: (1) אפיון הפרקציה האורגנית הפלאורסנטית וזיהוי של רכיבים פלאורסנטיים דומיננטיים במי קולחים, בארבעה מט"שים נבחרים; (2) מעקב ארוך טווח אחר השתנות הרכב וריכוז החא"מ הפלאורסנטי, החא"מ הכללי והחומר האנאורגני, בשלבי הטיפול השונים בארבעת המט"שים; (3) בדיקת קשרים אפשריים בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים המקובלים לאפיון החומר האורגני בדגש על אינדיקטורים כמותיים, בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים המקובלים לאפיון החומר האנאורגני ובין פעילות אנזימית הידרוליטיים (פירוק (Fluorescein Diacetate (FDA) למדדים אחרים השכיחים באפיון איכות מי קולחים.

במשך כשנה וחצי, נאספו דוגמאות במי קולחים בדרגות טיהור שונות, מארבעה מט"שים: מתקן שדרוג קולחים של מו"פ לכיש, מט"ש אילון, מתקן השפד"ן ומט"ש רעננה. בכל דוגמה נמדדו מטריצות (מפות) פלאורסנטיות תלת ממדיות ומדדים אחרים המקובלים לתיאור מרכיבים אורגניים ואנאורגניים במים והערכת איכותם של מי הקולחים. המטריצות הפלאורסנטיות נותחו ע"י שימוש באנליזה הכימוטרית (Parallel Factor Analysis (PARAFAC).

בכל מט"ש זהו ארבעה רכיבים פלאורסנטיים ובסה"כ שישה רכיבים פלאורסנטיים שונים בארבעת המט"שים. רכיבים אלו מתארים כמותית ואיכותית את הרכב החא"מ הפלאורסנטי, את הדמיון והשוני בהרכבו בין המט"שים השונים ואת השפעת שלבי הטיפול השונים עליו. בכל

המט"שים זהו (א) רכיב דמוי חומר חלבוני דמוי טריפטופן הקשור לפעילות מיקרוביאלית ושנמצא רגיש לטיפול הביולוגי, ו- (ב) שני רכיבים דמויי חומרים הומיים. רכיב דמוי חומר הומי נוסף זוהה במט"שים אילון ורעננה בלבד. בלכיש ובשפד"ן, זהו רכיבים בעלי שני שיאי פליטה, מאפיין נדיר לחומרים אורגניים, המעיד על חומר בעל הרכב ספציפי שמקורו בזיהום. בלכיש, הרכיב זוהה כחומר "דמוי PAH" (פחמימן רב טבעתי PAH- Polycyclic Aromatic Hydrocarbon). בשפד"ן, הרכיב ככל הנראה אינו מזהם ייחודי. יתכן וספקטרת העירור-פליטה שלו מורכבת מתערובת של ספקטרת עירור-פליטה של שני רכיבים, דמוי חומר חלבוני ודמוי חומר הומי בעלי פרופיל השתנות דומה בדוגמאות, שהמודל לא הצליח להפריד ביניהם. הסבר אפשרי נוסף הוא שיתכן והרכיב מייצג חומר בעל מצב מעורר עם זמן חיים ארוך יחסית, היכול לאפשר שינויים בגיאומטריה המולקולארית של החומר. השוואת הפרקציה המסיסה של החומר האורגני הפלאורסנטי לכלל החומר האורגני בקולחים שניוניים, מלמדת שהחומר האורגני בקולחים אלו שייך כמעט כולו לפרקציה המסיסה ושניתן למדוד פלאורסנציה במים גם ללא סינון מקדים.

לעומת הרכיבים הפלאורסנטיים, מדד פירוק FDA (מדד להערכת פעילות אנזימים הידרוליטיים אשר לא נפוץ להערכת איכות מי קולחים) נצפה כחסר רגישות לשינויים בהרכב החומר האורגני במים שעברו טיפול שניוני או טיפול מתקדם יותר. לכן, לא ניתן לאפיין על ידי מדידתו, שינויים באיכות מי קולחים בדרגות טיפול שניוני או דרגות טיפול מתקדמות יותר.

בכל המט"שים ובכל שלבי הטיפול, למעט המתקן במו"פ לכיש ושלב הטיפול הראשוני באילון, נצפתה השפעה של הטיפול על ריכוז החומר האורגני. בלכיש, ריכוז החומר האורגני הושפע מאיכות מי ההזנה ולא מהטיפול. בשפד"ן וברעננה הטיפול הביולוגי הפחית גם את מדדי החומר האנאורגני. בשפד"ן, מגמה זו נמשכה גם בטיפול ההחדרה. בשפד"ן, על פי המדדים שנבחנו בעבודה זו, איכות המים לאחר החדרה הייתה קרובה מאד לאיכות מים שפירים.

מלבד הרכיב החלבוני שנמצא קורלטיבי למדדים הקונבנציונאליים (BOD, COD וכדו'), לא נצפו קשרים עקביים בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אלו. בעתיד לאחר הצטברות ידע נוסף, מדידתו של הרכיב החלבוני תוכל להיות תחליף למדידתם.

תוכן עניינים

1	1. סקירת ספרות
1	1.1. מי קולחים
1	1.2. חומר אורגני וחומר אורגני מומס בקולחים
2	1.3. השפעות החומר האורגני המומס במי קולחים על הקרקע
3	1.4. פלאורסנציה ספקטרוסקופית ככלי לאפיון חא"מ
5	1.5. שימוש במודל PARAFAC לניתוח מטריצות עירור-פליטה פלאורסנטיות
	1.6. שימוש במטריצות פלאורסנציה של עירור-פליטה בשילוב עם ניתוח PARAFAC לזיהוי חומרים
6	אורגניים בסביבה מימית
	1.7. קשרים בין נוכחות וריכוז של רכיבים פלאורסנטיים במים למדדים אחרים המאפיינים את איכות המים
7	
9	1.8. סיכום
10	2. השערות המחקר
10	3. מטרת המחקר
11	4. שיטות וחומרים
11	4.1. דיגום המים ממתקני טיהור השפכים
11	4.1.1. מתקן שדרוג הקולחים של מו"פ לכיש
11	4.1.2. השפד"ן
12	4.1.3. אילון
12	4.1.4. רעננה
12	4.1.5. נקודות דיגום השפכים והקולחים בכל אחד מהמתקנים
13	4.2. אפיון דוגמאות המים
13	4.2.1. מדידות שבוצעו ביום הדיגום
14	4.2.2. בדיקות נוספות שבוצעו תוך שבוע ממועד הדיגום, בדוגמאות שעברו סינון
15	4.3. הכנות לבדיקת הפלאורסנציה
15	4.4. ניתוח ה-PARAFAC
15	4.4.1. שלבי ההכנות לניתוח PARAFAC (pre-processing)
17	4.4.2. מודל ה-PARAFAC
18	4.4.3. הקריטריונים לבחירת מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר
19	4.4.5. ניתוח מאפייני המים השונים בעזרת PCA ובדיקת קורלציות
22	5. תוצאות ודיון
22	5.1. אפיון החא"מ הפלאורסנטי
22	5.1.1. בחירת מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר
31	5.1.2. הרכיבים הפלאורסנטיים שהתקבלו בניתוח מטריצות העירור-פליטה בעזרת מודל ה-PARAFAC
34	5.1.3. זיהוי הרכיבים הפלאורסנטיים
	5.1.4. השתנות ריכוז והרכב החא"מ הפלאורסנטי במי השפכים והקולחים לאורך שלבי הטיפול בכל אחד מהמתקנים
37	
40	5.1.5. גילוי תקלות בתהליך הטיפול וחדירת מזהמים למים, בעזרת מדידת פלאורסנציה התלת מימדית

42	5.1.6. השפעת סינון המים על ריכוז הרכיבים הפלאורסנטיים בחומר האורגני
45	5.2. מדדים נוספים לאפיון איכות המים
45	5.2.1. בליעה באורך גל 254 נ"מ- Abs_{254} בדוגמאות מים מסוננים
47	5.2.2. ריכוז Disolved Organic Carbon (DOC)
47	5.2.3. ריכוז Total Nitrogen (TN)
50	5.2.4. בדיקת פעילות של אנזימים הידרוליטיים
51	5.2.5. מדידות ריכוזי BOD, COD ו-TSS
53	5.2.6. סיכום תוצאות המדדים הקונבנציונליים לאפיון איכות המים והדמיון בין תוצאותיהם לתוצאות אפיון החומר האורגני ע"י פלאורסנציה
53	5.3. ניתוח גורמים ראשיים (PCA) PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS
53	5.3.1. תיאור השונות בדוגמאות המים על פי הקומפוננטות
57	5.3.2. אפיון התפלגות קבוצתית בדוגמאות המים על פי תאריך הדיגום או שלב הטיפול
62	5.4. בחינת קשרים על פי קורלציות בין המדדים הפלאורסנטיים ופירוק FDA למדדים האחרים
65	6. מסקנות
67	7. רשימת ספרות
72	8. נספחים
	8.1. תוצאות מדידות: CL^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , EC, HCO_3^- , pH וחישובי SAR וסכום קטיונים
72	מסיסים לאורך תקופת הדיגום
77	8.2. כל הקורלציות

רשימת איורים

- איור 1. דיאגרמת יבלונסקי המתארת את תהליך הפלאורסנציה 4
- איור 2. מטרצית עירור-פליטה פלאורסנטית תלת ממדית של דוגמת מים 4
- איור 3- דוגמה סכמטית של תוצאות ניתוח במודל **PARAFAC** 18
- איור 4- מהלך הדיגומים והמדידות השונות שבוצעו בעבודה 22
- איור 5. ערכי **core consistency** של מערך לכיש עבור מודלים של: שלושה, ארבעה וחמישה רכיבים 23
- איור 6. **loadings** של כל אחד מהרכיבים עבור מודלים של שלושה וארבעה רכיבים. 24
- איור 7. סטיית התקן של המודל כנגד ה-**leverage** של כל דוגמה, אורך גל פליטה ואורך גל עירור על המודל, עבור מודל של ארבעה רכיבים. 25
- איור 8. **loadings** של כל אחד מהרכיבים, עבור מודל של ארבעה רכיבים ללא דוגמה 5. 26
- איור 9. ערך **core consistency** של מערך לכיש עבור מודל של ארבעה רכיבים ללא שכבה 5. 26
- איור 10. סר"ס השגיאה כנגד אורכי גל העירור והפליטה במודלים של: שלושה, ארבעה וחמישה רכיבים. 27
- איור 11. חלוקת הדוגמאות לארבע קבוצות המזינות ארבעה חצאים שונים, לצורך אימות בגישה של **split-half**. 27
- איור 12. סר"ס השגיאה כנגד אורכי גל העירור והפליטה של ארבעת החצאים. 28
- איור 13. ספקטרומי העירור והפליטה מוצגים עבור כל רכיב בכל אחד מארבעת החצאים. 29
- איור 14. בדיקת השפעה של הנקודה בה הורץ המודל של ארבעה רכיבים עבור מערך לכיש. 30
- איור 15. ספקטרומי העירור-פליטה של הרכיבים הפלאורסנטיים. 32
- איור 16. מפות עירור-פליטה-עוצמה של הרכיבים הפלאורסנטיים. 33
- איור 17. ספקטרומי הפליטה של רכיב **A5**, החומרים פנטרון, אנטרסן ופיירין והמבנה המולקולרי של פיירין. 36
- איור 18. השתנות ריכוזיהם היחסיים של הרכיבים הפלאורסנטיים במהלך הטיפול במט"שים השונים. 39
- איור 19. **Loadings** של מודל ה-**PARAFAC** עבור מערך "רעננה לפני" 42
- איור 21. השתנות **Abs₂₅₄** במט"שים השונים במהלך הטיפול. 46
- איור 22. השתנות ריכוזי **DOC** במט"שים השונים במהלך הטיפול. 48
- איור 23. השתנות ריכוזי החנקן הכללי (**TN**) במט"שים השונים במהלך הטיפול. 49
- איור 24. השתנות ריכוז ה-**Fluorescein** שהשתחרר, כמדד לפעילות של אנזימים הידרוליטיים במים מאילון ורעננה במהלך הטיפול. 50
- איור 25. השתנות ריכוזי **BOD** באילון וברעננה, במהלך הטיפול. 51
- איור 26. השתנות ריכוזי **COD** ו-**TSS** באילון וברעננה, במהלך הטיפול. 52
- איור 27. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים בלכיש. 58
- איור 28. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים באילון. 59
- איור 29. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים בשפד"ן. 60
- איור 30. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים ברעננה. 61
- איור 31. השתנות ערכי ה-**pH** במהלך הטיפול. 72
- איור 32. השתנות ריכוז HCO_3^- במהלך הטיפול. 73
- איור 33. השתנות ערכי **EC** במהלך הטיפול. 73
- איור 34. השתנות ריכוז Na^+ במהלך הטיפול. 74
- איור 35. השתנות ריכוז K^+ במהלך הטיפול. 74
- איור 36. השתנות ריכוז Ca^{2+} במהלך הטיפול. 75
- איור 37. השתנות ריכוז Mg^{2+} במהלך הטיפול. 75
- איור 38. השתנות ריכוז הסק"מ במהלך הטיפול. 76
- איור 39. השתנות ערכי **SAR** במהלך הטיפול. 76
- איור 40. השתנות ריכוז **Cl⁻** במהלך הטיפול. 77

רשימת טבלאות

5	טבלה 1-פלאורופורים המייצגים רכיבים פלאורסנטיים עיקריים הקיימים במים ממקור ימי.
9	טבלה 2- סיכום קורלציות שדווחו בספרות, בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים.
13	טבלה 3. רשימת המט"שים כולל שלבי הטיפול ותאריכי דיגום המים.
16	טבלה 4. מערכי השכבות (דוגמאות) שנותחו ומספר השכבות בכל מערך.
30	טבלה 5. תוצאות הניתוחים עבור המערכים השונים ומספר השכבות שהוצאו בכל ניתוח.
32	טבלה 6. הרכיבים הפלאורסנטיים שזוהו בניתוח המערך המאוחד.
34	טבלה 7. שיאי העירור והפליטה של הרכיבים A1-A6 באורכי גל נ"מ, בכל אחד מ-13 המערכים שנותחו.
35	טבלה 8. זיהוי רכיבים A1-A4 במחקרים קודמים.
41	טבלה 9. השתנות הריכוזים היחסיים של הרכיבים הפלאורסנטיים במט"ש אילון ב-2011.
	טבלה 10. מספר דוגמאות המים לכל רכיב בכל קטגוריית איכות מים ששימשו לבדיקת השפעת הסינון על הריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים.
43	
56	טבלה 11: הקומפוננטות ע"פ מקדמי הגורם של המדדים.
	טבלה 12. קורלציות בין הריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים ומדד לפעילות אנזימים הידרוליטיים (פירוק FDA)
62	לבין מדדים אחרים ע"פ המט"שים.
77	טבלה 13. קורלציות לכיש.
80	טבלה 14. קורלציות אילון.
83	טבלה 15. קורלציות שפד"ן.
86	טבלה 16. קורלציות רעננה.

רשימת משוואות

14	משוואה 1. סכום קטיונים מסיסים.
15	משוואה 2. חישוב SAR- יחס ספיחת נתרן.
17	משוואה 3. אלגוריתם ה-PARAFAC.
20	משוואה 4. חישוב הקווארינס- השונות המשותפת.
21	משוואה 5. מבנה מטריצת הקווארינס.

ראשי תיבות ומשתנים:

ח"א- חומר אורגני
חא"מ- חומר אורגני מומס
מט"ש- מתקן טיהור שפכים
נ"מ- ננו מטר
סק"מ- סכום קטיונים מסיסים
סר"ס- סכום ריבוע סטיות

Abs₂₅₄- בליעה באורך גל 254 נ"מ
BOD- Biochemical Oxygen Demand- צריכת חמצן ביוכימית
COD- Chemical Oxygen Demand- צריכת חמצן כימית
DOC- Dissolved Organic Carbon- פחמן אורגני מומס
EC- Electrical Conductivity- מוליכות חשמלית
FDA- Fluorescein Diacetate
IC- Inorganic Carbon- פחמן אנאורגני
IFE- Inner Filter Effect
NAN- Not A Number
PAHs- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons- פחמימנים ארומטיים רב טבעתיים
PARAFAC- Parallel Factor Analysis
PCA- Principal Component Analysis- ניתוח גורמים ראשיים
R.U- Raman Units- יחידות רמן
SAR- Sodium Adsorption Ratio- יחס ספיחת נתרן
TC- Total Carbon- פחמן כללי
TN- Total Nitrogen- חנקן כללי
TOC- Total Organic Carbon- פחמן אורגני כללי
TSS- Total Suspended Solid- כלל מוצקים מרחפים
UV- Ultra-Violet- אולטרא סגול
VSS- Volatile Suspended Solid- מוצקים מרחפים נדיפים

1. סקירת ספרות

1.1. מי קולחים

השימוש במי קולחים בחקלאות בישראל הכרחי, בעקבות משבר המים המתמשך בארץ. מי קולחים מהווים כיום מקור מים מרכזי בחקלאות בישראל והשימוש בהם מהווה כ-30% מנפח המים המשמשים להשקיה בארץ (רשות המים, 2012). לא רק בישראל, גם בעולם השימוש במי קולחים כמקור מים נוסף, גדל בשנים האחרונות (Miller, 2006), לאו דווקא לצרכים חקלאיים, אלא גם לצרכים שונים כמו: מילוי חוזר של אקוויפרים, השקיית מגרשי ספורט וכו' (Miller, 2006). מי קולחים מורכבים מ-99.9% מים ו-0.1% חומרים אורגניים ואנאורגניים: מוצקים, מרחפים ומסיסים (Feigin et al., 1991). מי קולחים מיוצרים ממי שפכים שעברו טיפול כלשהו ומוגדרים ע"פ איכות הטיפול שעברו, כאשר: קולחים ראשוניים, אלו מי שפכים שעברו טיפול של שיקוע גרביטציוני להרחקת החלקיקים הגסים והשמנים. קולחים שניוניים, הינם מי שפכים שעברו טיפול להרחקת חומרים אורגניים ע"י תהליכים ביולוגיים אירוביים ואנאירוביים (לא עברו בהכרח טיפול ראשוני מקדים). קולחים שלישוניים, אלו קולחים שניוניים שעברו טיפול נוסף כמו סינון עומק (הסינון המתבצע לכל עומק מצע הסינון), קואגולציה או ספיחה ע"י פחמן פעיל ומטרתו לסלק נוטריינטים ומוצקים מרחפים מהמים. קולחים רביעוניים, אלו קולחים שטויבו עד לאיכות של מי שתייה ע"י טיפול מתקדם כמו סינון ממברנלי (אולטראפילטציה או אוסמוזה הפוכה), אלקטרוליזה, חילוף יוני או זיקוק (Feigin et al., 1991).

1.2. חומר אורגני וחומר אורגני מומס בקולחים

למרות שכמותו היחסית פחותה מ-0.1% מכמות מי הקולחים, ריכוזו והרכבו של החומר האורגני ובמיוחד של הפרקציה המומסת שלו במים, הינם גורמים בעלי השפעה רבה על איכותם. חומר אורגני מומס (חא"מ) מוגדר בד"כ כמקטע האורגני הקטן מ-0.45 מיקרון (Herbert and Bertsch, 1995). החא"מ במי קולחים, מכיל תרכובות אורגניות מקבוצות שונות: פחמימות, חומצות שומן, חלבונים וחומרים הומיים המורכבים מחומצות הומיות ופולביות (Rebhun and Manka, 1971; Manka et al., 1974; Ma et al., 2001). בנוסף החא"מ בקולחים מכיל שאריות תרופות ומוצרי טיפוח (refractory organic matter) (Karnjanapiboonwong et al., 2011) ועלול להכיל מיקרומזהמים אורגניים ממקורות תעשייתיים כמו שאריות חומרי הדברה, PAHs וכדו' (Iannelli and Giraldi, 2011). בשל השפעתו והשוני בהרכבו, ידע על השינויים המתרחשים בריכוזו ובהרכבו של החא"מ במהלך תהליכי הטיפול בקולחים ובסופם, יכול להצביע על איכות מי הקולחים בסוף הטיפול ועל יעילות שלביו.

השימוש הנרחב בקולחים, כרוך בסכנת זיהום מתמדת ומחייב ניטור מהיר, כמותי ואיכותי שלהם במפעל הטיפול בשפכים, לבקרת עמידתם בתקן הקולחים ע"פ השימושים השונים להם הם מיועדים לאחר הטיפול. יכולות ניטור מהירות דרושות גם מחוץ למט"ש, לגילוי מהיר של זיהומי מים העלולים להיגרם ממי הקולחים, לדוגמא, הצלבת צנרות בין מי קולחים למים שפירים.

המדדים העיקריים, המשמשים לאפיון כמות הח"א במי קולחים הם: צריכת חמצן ביוכימית (BOD)- מבטאת את הפרקציה של הח"א הפריק ביוכימית במים. בדיקת הצריכה מתבצעת במשך חמישה ימים, באינקובציה בחושך וב-20°C (Feigin et al., 1991). צריכת חמצן כימית (COD)- מבטאת את הפרקציה של הח"א המתחמצנת ע"י מחמצן חזק והיא שווה או גדולה מהפרקציה המאופיינת ע"י BOD (Feigin et al., 1991). כלל המוצקים המרחפים (TSS)- מדד המבטא את כמות המוצקים המרחפים. פחמן אורגני כללי (Total Organic Carbon, TOC)- מדד המבטא את כלל הפחמן האורגני במים (Feigin et al., 1991). למדדים אלו השלכות יישומיות, לדוגמה, לפי תקני ועדת ענבר למי קולחים הקובעות את אופי השימוש במים ע"פ איכותם, מי קולחים המיועדים להשקיה ללא מגבלות נדרשים לעמוד בתקן של מקסימום 10 מג"ל BOD ו-10 מג"ל TSS (תקנות בריאות העם, 2010). מי קולחים המיועדים להשקיה עם מגבלות, נדרשים לעמוד בתקן של מקסימום 20 מג"ל BOD ו-30 מג"ל TSS (תקנות בריאות העם, 2010).

חסרונם של המדדים הנ"ל הוא שהם מבטאים בדרך ישרה או עקיפה, רק את כמות הח"א, אך אינם נותנים אינדיקציה על הרכבו הכימי או על השתנות הרכבו במהלך הטיפול. לבדיקות BOD ו-COD שתיים מהבדיקות העיקריות, הנפוצות בבקרת איכות מי הקולחים, מספר חסרונות. משך זמן בדיקת ה-BOD ארוך, חמישה ימים וגורם לעיכוב באיתור תקלות בטיפול; כמו כן בדיקה זו רגישה לנוכחות רעלנים שעשויים להימצא במים (Hur and Cho, 2012). החיסרון בבדיקת ה-COD נובע מחוסר יכולתו של הפוטסיום דיכרומט ($K_2Cr_2O_7$ - המחמצן הנפוץ בבדיקת COD) לפרק לחלוטין את כל החא"מ במים. בנוסף, שימוש במחמצנים חזקים בבדיקת ה-COD מסוכן (Hur and Cho, 2012).

1.3. השפעות החומר האורגני המומס במי קולחים על הקרקע

הוספה של חא"מ לקרקע בהשקיה במי קולחים, משפיעה על ריכוז החומר האורגני הכללי בקרקע ועל מידת הארומטיות שלו (Jueschke et al., 2008). חא"מ מהקולחים עלול לגרום לדיספרסיה של חרסיות (Chen et al., 2011) ועל כן הוא יכול להשפיע לרעה על יציבות מבנה הקרקע (Chen et al., 2011; Levy and Assouline, 2011).

ההשפעות הנ"ל עלולות לגרום לשינוי תכונותיה הפיזיקליות של הקרקע, כגון: ירידה במוליכות ההידראולית, התפתחות דחית מים והידרופוביות של קרקעות וכתוצאה מכך על יחסי לחול-נגר עילי באירועי שטיפה (Levy and Assouline, 2011).

לחא"מ ובמיוחד לחומרים ההומיים שבו, פוטנציאל קישור למזהמים אורגניים ואנאורגניים (Ravacha and Rebhun, 1992; Senesi and Miano, 1994; Graber et al., 1995). העלול להגדיל את נידותם בקרקע, לגרום להתפשטותם בקרקע ולחדירתם למקורות המים וכך לקליטתם ע"י גידולים חקלאיים (Gerstl and Graber, 2011).

1.4. פלאורסנציה ספקטרוסקופית ככלי לאפיון חא"מ

קיימות מספר שיטות לאפיון הרכב החא"מ: שיטות פרקציונציות המתבססות על הפרדה באמצעות שרף (resin) סופח (Marhaba and Pu, 2000) או כרומטוגרפיה כגון High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Wu et al., 2007). הפרדה של מרכיבים ע"י שיקוע באמצעות שליטה על ערכי pH (Ma et al., 2001); שיטות ספקטרוסקופיות כגון Fourier Transform Infra Red (FTIR) (Gue et al., 2012) וספקטרוסקופיה של Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (Ma et al., 2001); ושיטות תרמיות כגון כימולוזה או פירולוזה (Swift, 1996).

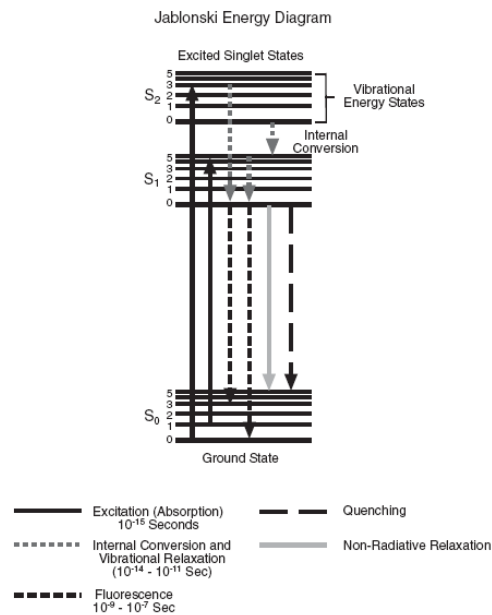
שיטות אלו דורשות זמן הכנה של הדוגמאות לבדיקה (נובע למשל מהצורך בהסרת מלחים ו/או סילוק מים) ועלולות לפגוע במבנה החומר האורגני. בדרך כלל, אין לשיטות אלו ישימות יום יומית לניטור הרכב החומר האורגני בסביבה מימית בגלל זמן ההכנה של הדוגמאות שהן דורשות או עלות הבדיקה. לעומתן, מדידת הפלאורסנציה של תמיסות מימיות מאפשרת בדיקה מהירה של חומר אורגני בסביבה מימית, אינה דורשת טיפולי הכנה מורכבים ובדרך כלל אינה פוגעת במבנה החומר.

פלאורסנציה מתרחשת כתוצאה מבליעת פוטון ע"י מולקולה או יון. הבליעה גורמת לערעור אלקטרון במולקולה מהרמה האנרגטית הנמוכה במצב היציב (ground state) בה הוא נמצא בד"כ, לאחת הרמות האנרגטיות במצב המעורער (excited state). במצב המעורער, האלקטרון מאבד חלק מהאנרגיה כתוצאה מתנודות בקשרים תוך-מולקולריים, התנגשויות ואינטראקציות בין מולקולות ללא פליטה של אור ודועך עד לרמה האנרגטית הנמוכה של המצב המעורער. מהרמה האנרגטית הנמוכה של המצב המעורער, האלקטרון חוזר תוך כדי פליטת פוטון בעל אנרגיה נמוכה יותר (אורך גל ארוך יותר) מרמת האנרגיה של הפוטון שנבלע, לאחת הרמות האנרגטיות במצב היציב. מהרמה האנרגטית אליה חזר במצב היציב, האלקטרון חוזר למיקומו המקורי (הרמה האנרגטית הנמוכה במצב היציב) ע"י איבוד אנרגיה ללא פליטת אור (Lakowicz, 1999). דיאגרמת יבלונסקי באיור 1 ממחישה את תהליך הפלאורסנציה.

מדידת הפלאורסנציה מהירה ורגישה לנוכחות של תרכובות מסוימות בתמיסה. רגישותה יכולה להיות פי 1000-10 ממדידת הבליעה בתחום ה-UV והנראה (Henderson et al., 2009). בתמיסות של חא"מ, הפלאורסנציה רגישה לנוכחות של חומרים הומיים (חומצות הומיות ופולביות), חלבונים, כימיקלים אנתרופוגניים ממקורות שונים כמו הורמונים, תרופות, פחמימנים ארומטיים רב טבעתיים, פיגמנטים וקומפלקסים של התרכובות הנ"ל עם חומרים אחרים ולכן, יכולה לשמש ככלי להבחנה בין חא"מ ממקורות שונים טבעיים או מלאכותיים (Zsolnay et al., 1999; Her et al., 2003; Ohno and Bro, 2006; Borisover et al., 2009; Borisover et al., 2011; Murphy et al., 2011; סאס, 2008; בוריסובר וחוב', 2009). את תוצאות מדידת הפלאורסנציה, ניתן לקבל בצורת מטריצות המוצגות ע"י מפות תלת ממדיות של העוצמה הפלאורסנטית, ע"פ אורכי גל הערעור והפליטה (מטריצות עירור-פליטה = Excitation-Emission Matrices, EEM). דוגמה של מטריצת עירור-פליטה מוצגת באיור 2. מטריצות אלו יכולות לשמש

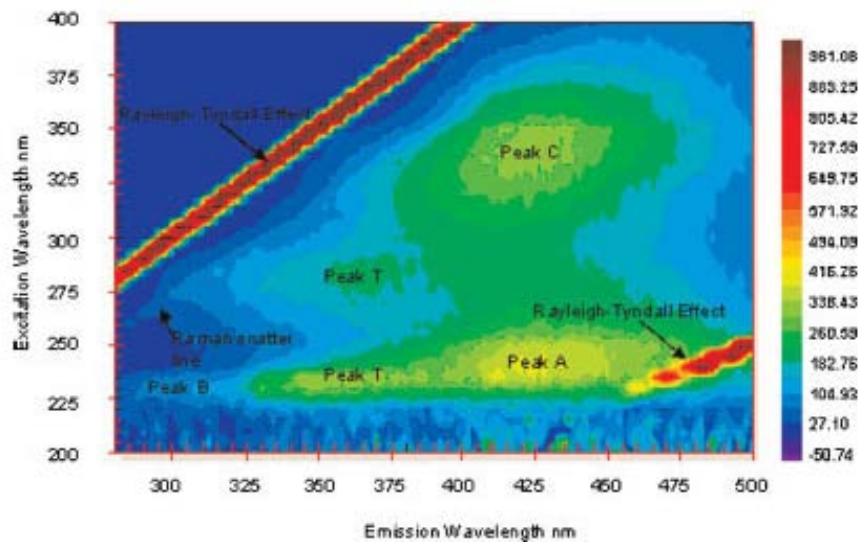
כטיבית אצבע ספקטרום פלאורומטרית של הח"מ (Marhaba et al., 2000) וככלי יעיל לאפיון הרכבו.

FLUORESCENCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER



איור 1. דיאגרמת יבלונסקי המתארת את תהליך הפלאורסנציה (Hudson et al., 2007): עירור האלקטרון מהמצב הבסיסי למצב המעורר (חץ שחור מלא) ופליטתו (חץ שחור מלא) בחזרה למצב הבסיסי (חץ שחור מקווקו). הקווים הבהירים מתארים שחרור אנרגיה ללא פליטת פוטון.

האזור של המולקולה או חלקה האחראי לפלאורסנציה, נקרא פלאורופור. מיקומיהם של פלאורופורים מסוימים במטריצת עירור-פליטה מוצגים באיור 2 ומפורטים בטבלה 1. ממיקום וצורת ספקטרום של פלאורופור ניתן לאפיין את החומר (או לאפיין את קבוצת החומרים אליה הוא משתייך). העוצמה הפלאורסנטית מהווה אינדיקציה לריכוזו היחסי.



איור 2. מטריצת עירור-פליטה פלאורסנטית תלת ממדית של דוגמת מים (Hudson et al., 2007). ציר X- אורך גל פליטה (ני"מ), ציר Y- אורך גל עירור (ני"מ), העוצמה מבוטאת ע"י הצבע ע"פ הסקלה המקבילה לציר Y. השיאים A, B, C ו-T המסומנים במפה מייצגים את הפלאורופורים (המפורטים בטבלה 1): דמוי הומי, דמוי טירוזין, דמוי הומי ודמוי טריפטופן בהתאמה.

טבלה 1-פלאורופורים המייצגים רכיבים פלאורסנטיים עיקריים הקיימים במים ממקור ימי (Coble, 1996).

Peak	Ex _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	
B	275	310	Tyrosine-like, protein-like
T	275	340	Tryptophan-like, protein-like
A	260	380–460	Humic-like
M	312	380–420	Marine humic-like
C	350	420–480	Humic-like

*האותיות A,B,C,M ו-T מייצגות את שמות הפלאורופורים באזורים שונים של מטריצת העירור-פליטה. Ex_{max}- אורך הגל בו ממוקם שיא העירור של הפלאורופור. Em_{max}- אורך הגל בו ממוקם שיא הפליטה של הפלאורופור. בעמודה הימנית מצויין זיהוי החומר האורגני אותו הפלאורופור מייצג.

הפלאורופורים המתגלים בד"כ במי ים, אגמים, נחלים וכו', שייכים לשתי משפחות רכיבים עיקריות: (1) רכיבים דמויי חומצות האמינו: טריפטופן, טירוזין ופנילאלנין (נקראים גם רכיבים דמויי חלבונים), המעידים על הימצאות חלבונים או פפטידים ומרמזים על פעילות מיקרוביאלית ואשר פולטים אור באורכי גל עד 400 נ"מ (Jorjensen et al., 2011). הרכיב הנפוץ ממשפחת הרכיבים דמויי חומצות האמינו, הוא הרכיב דמוי הטריפטופן, שמאופיין ברגישות ביולוגית גבוהה ויכול לאפיין שינויים ביולוגיים במים (Hudson et al., 2008). (2) רכיבים דמויי חומרים הומיים אשר מעידים על נוכחות חומצות הומיות ופולביות. הרכיבים דמויי החומרים ההומיים רגישים פחות מהרכיבים דמויי החלבונים לפעילות מיקרוביאלית (יש שוני ברגישות לפעילות מיקרוביאלית בין הרכיבים השונים במשפחה) ולעיתים פעילות מיקרוביאלית אף גורמת לעליה בריכוזם (Saadi et al., 2006). הגורם העיקרי המשפיע על ריכוזם של הרכיבים ההומיים במקורות טבעיים של מים עיליים הוא פירוק פוטוכימי והם פולטים אור באורכי גל גבוהים מ-400 נ"מ (Jorjensen et al., 2011).

1.5. שימוש במודל PARAFAC לניתוח מטריצות עירור-פליטה

פלאורסנטיות

מטריצת פלאורסנציה תלת ממדית, מכילה מידע רב על הרכיבים השונים, הרכבם וריכוזם בתוך הדוגמה הנבחנת. להבנה מרבית של מידע זה, יש צורך בשיטת ניתוח שתבטא בצורה מיטבית את המידע הגלום במטריצות. קיימות מספר שיטות לניתוח מטריצות עירור-פליטה: (1) peak-picking - בשיטה זו, סוג החא"מ ומספר הרכיבים נקבעים ע"פ שיאי העירור-פליטה החזותיים במטריצות (visual evaluation) וקביעת הריכוז מתבצעת ע"פ העוצמה הפלאורסנטית של השיא. (2) שיטה נוספת היא אינטגרציה של פלאורסנציה אזורית (Fluorescence Regional Integration (FRI)) - שיטה כמותית, המחלקת את המטריצות לחמישה אזורים קבועים מראש, כאשר כל אזור במפה אופייני לרכיב מסוים של החא"מ. האינטגרציה של הנפח בכל אזור מנורמלת לשטח האזור ולריכוז החא"מ (Chen et al., 2003). לשתי השיטות הנ"ל חסרונות מהותיים: (1) הן אינן מביאות לידי ביטוי את האזורים החופפים בין השיאים במטריצות ו-(2) מספר הרכיבים שימצא במטריצה קבוע מראש לפני האנליזה. לכן, יש קושי: (א) בזיהוי רכיבים חדשים; (ב) ישנה הסתברות לפספס רכיבים הקיימים במערכת שלא מיוצגים ע"י שיאים חזותיים (מוסתרים ע"י

רכיבים אחרים); ו-ג) כימות הרכיבים אינו מדויק בגלל חפיפת השיאים. לכן, דרושה שיטת ניתוח "שתיקה בחשבון" את החסרונות הנ"ל.

שיטות כימומטריות (שיטות להפקת מידע ממערכות כימיות ע"י ממוצעי נגזרות נתונים) מתאימות לאנליזה מסוג זה ויכולות לחשב את האזורים החופפים בין השיאים, לגלות רכיבים סמויים ומספר הרכיבים שיימצא לבסוף בדוגמה אינו קבוע מראש. אבל, לא כל שיטת ניתוח כימומטרית מתאימה לניתוח מטריצות עירור-פליטה, גורם חשוב בבחירתה של שיטה כימומטרית מתאימה הוא מספר הממדים שהיא מכילה. לדוגמה, ניתוח גורמים ראשיים (Principal Component Analysis, PCA), שיטה כימומטרית, המיושמת בניתוח מטריצות עירור-פליטה (Persson and Wedborg, 2001) הינה בעלת שני מימדים בלבד. לעומתה, מטריצות העירור-פליטה הן בעלות שלושה מימדים (עירור, פליטה ועוצמה), המרה של שלושת המימדים במטריצה לשני מימדים המוכלים ב-PCA, מצריכה להגדיר את העירור והפליטה במימד משותף בעל מספר משתנים רב. לדוגמה, אם העירור נמדד ב-45 אורכי גל שונים והפליטה נמדדה ב-150 אורכי גל שונים, מספר המשתנים במימד החדש יהיה: $45 \times 150 = 6750$. לשינוי זה יש השפעה ישירה על דרגות החופש שלא מאפשרת לזהות פלאורופורים שמוסתרים ע"י פלאורופורים דומיננטיים והקומפוננטות שמתקבלות בניתוח מתארות מרכיבים מתמטיים שהם תוצרי הניתוח ולא את הרכיבים הכימיים שבדוגמה (Stedmon et al., 2003). לכן, דרושה שיטה כימומטרית בעלת שלושה מימדים, לניתוח מטריצות העירור-פליטה הפלאורסנטיות (Stedmon et al., 2003). שיטת ניתוח כימומטרית בעלת שלושה מימדים המאפשרת לנתח את מטריצות העירור-פליטה הינה Parallel Factor Analysis (PARAFAC), שיטה זו מיושמת בהצלחה כבר למעלה מ-20 שנה בניתוח מטריצות פלאורסנטיות (Ross et al., 1991; Bro, 1997). PARAFAC מאפשרת למנוע הפסד של נתונים באזורים החופפים בין השיאים, מספר הרכיבים הפלאורסנטיים וריכוזם היחסי מתקבל ע"פ מודל סטטיסטי ולא ע"פ חישוב מאולץ, שלושת המימדים של מטריצת העירור-פליטה נשמרים והמרכיבים שמתקבלים בניתוח מתארים את הרכיבים הכימיים במים.

1.6. שימוש במטריצות פלאורסנציה של עירור-פליטה בשילוב עם

ניתוח PARAFAC לזיהוי חומרים אורגניים בסביבה מימית

בשנים האחרונות, התרחב השימוש במחקר בתופעת הפלאורסנציה ובניתוח תוצאותיה ע"י אנליזת PARAFAC כמתודולוגיה לחקר מים, ח"א וחא"מ במים ובקרת איכות מים במערכות טבעיות כמו: אגמים (Wang et al., 2007; Hua et al., 2007; Borisover et al., 2009; Zhang et al., 2011), נחלים, נהרות ואגני היקוותם (Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005; Holbrook et al., 2006; Borisover et al., 2009; Borisover et al., 2011; Hur et al., 2012), שפכי נחלים (Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005; Hall and Kenny, 2007; Gue'guen et al., 2011a; Murphy et al., 2006; Jorjensen et al., 2011; Gue'guen et al., 2011a; Gue'guen et al., 2011b; Stedmon et al., 2011) ומי תהום (Stedmon et al., 2011). לעומתן, במערכות מים מלאכותיות, כגון: מתקני

טיפול במי שתייה (Baghoth et al., 2011) בריכות שחיה (Seredynska-Sobecka et al., 2011) ומתקני טיפול בשפכים (בוריסובר וחובי, 2009; Murphy et al., 2011) השימוש בתופעת הפלאורסנציה כמתודולוגיה לבקרת איכות מים וניתוח תוצאותיה ע"י אנליזת PARAFAC, נותר מצומצם. כתוצאה מכך, הידע על החא"מ הפלאורסנטי במים ממערכות מלאכותיות בכלל וממתקני טיפול בשפכים בפרט עדיין חסר מאד (Ishii and Boyer, 2012).

למרות שבאפיון פלאורסנטי ע"י ניתוח PARAFAC של סביבות מימיות שונות, כבר נבחנו בעבר גם דוגמאות שהכילו מים ממקור של קולחים (Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005; Holbrook et al., 2006; Hua et al., 2007; Wang et al., 2007; Borisover et al., 2011). עדיין, מספר המחקרים שהתמקדו במי קולחים עצמם, בהשפעת שלבי הטיפול עליהם, ובפלאורסנציה כמדד לאיכות הטיפול במפעל טיהור השפכים (מט"ש), מצומצם ביותר. בעבודת גמר של סאס (2008) שעסקה באפיון מי קולחים בדרגות טיפול שונות משלושה מט"שים שונים בישראל, נמצאו שני רכיבים פלאורסנטיים: רכיב דמוי חומר הומי ורכיב דמוי חומר חלבוני, שנתנו אינדיקציה לאפשרות של ניטור איכות המים היוצאים מהמט"ש על ידם (בוריסובר וחובי, 2009 - מאמר זה מבוסס על עבודת הגמר של סאס). (Murphy et al (2011), דגמו מי קולחים בדרגות טיפול שונות בשישה מט"שים שונים באוסטרליה. בניתוח ה-PARAFAC, התקבלו שבעה רכיבים פלאורסנטיים: ארבעה רכיבים דמויי חומרים חלבוניים ושלושה רכיבים דמויי חומרים הומיים ופולביים. חמישה מהרכיבים נמצאו בכל המט"שים והם העידו על הדמיון בהרכב החא"מ בין המט"שים השונים. מלבד זאת, התוצאות הראו שינוי בריכוז היחסי של הרכיבים לאורך שלבי הטיפול, בהתאם לאופי הרכיב וסוג הטיפול. כאשר, ריכוזי הרכיבים דמויי החומרים החלבוניים, הופחתו משמעותית בשלב הבוצה המשופעלת או בטיפול ביולוגי חלופי וריכוזי הרכיבים דמויי החומרים ההומיים פחתו בטיפולים מתקדמים יותר.

1.7. קשרים בין נוכחות וריכוז של רכיבים פלאורסנטיים במים

למדדים אחרים המאפיינים את איכות המים

למציאת קשרים בין נוכחות וריכוז של רכיבים פלאורסנטיים במים למדדים אחרים המאפיינים איכות המים חשיבות כפולה: (1) לצורכי חיזוי של המדדים האחרים במים ללא הצורך במדידתם וע"י כך לבסס את המתודולוגיה של הספקטרוסקופיה הפלאורסנטית כשיטה חלופית לאפיון העומס האורגני ואיכות המים. (2) להבנה יותר עמוקה של מנגנונים ביולוגיים וכימיים האחראים להיווצרות הרכיבים הפלאורסנטיים במים. גם למקרה של העדר קשרים בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אחרים, חשיבות רבה. משמעותו היא, שהרכיבים הפלאורסנטיים מוסיפים מידע על החא"מ, שאינו מתקבל ממדדים אחרים.

על פי (Henderson et al (2009), בשל פעילות מיקרוביאלית, מים שמקורם בשפכים עשירים ברכיבים חלבוניים שכוללים במבנה שלהם פלאורופורים כחומצות האמינו טריפטופן וטירוזין. נוכחות של טריפטופן וטירוזין בתוך המבנה של הרכיבים החלבוניים מאפשרת לעקוב אחרי השתנות ריכוזיהם במהלך הטיפול. לכן הצפי למצוא קשרים בינם לבין מדדים אחרים כגון BOD ו-COD וכדו' המושפעים מפעילות מיקרוביאלית, הוא גבוה. לעומת הרכיבים דמויי החומרים החלבוניים, מקור הרכיבים דמויי החומרים ההומיים הוא התפרקות צמחים

(Henderson et al., 2009). לכן, הצפי למצוא קשר ביניהם לבין מדדים כמו BOD ו-COD וכדו' הוא נמוך.

קורלציות בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים בסביבות מימיות כגון: BOD (Comber et al., 1996; Reynolds and Ahmad, 1997; Ahmad and Reynolds, 1999; Baker, 2001; Reynolds, 2002; Baker and Inverarity, 2004; Hudson et al., 2008; Hur et Bari and Faroq, 1985; Reynolds, 2002; Vassel and Praet, 2002; Lee) COD, (al., 2008 Baker, 2002; Reynolds, 2002; Vassel and Praet, 2002;) TOC/DOC (and Ahn, 2004 Cumberland and Baker, 2007; Hudson et al., 2008 Abs₂₅₄ (Baker, 2001) נבחנו בעבר. אולם, קיימת שונות גדולה בין התוצאות במחקרים השונים שונות שנובעת מכמה גורמים: (1) איכות המים שנבדקו ומידת זיהומם; (2) אפיונו הספציפי של כל רכיב פלאורסנטי שנבדק מול מדדים אחרים; (3) הקורלציות נבדקו ברובם המוחלט עבור רכיבים שהתקבלו בשיטות ניתוח אחרות מ-PARAFAC. על כן, הידע על טיב הקשר בין נוכחות וריכוז של הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אחרים, עדיין חסר.

הסקירה הבאה המוצגת בטבלה 2, מסכמת קורלציות מובהקות (או חסרונן) שנבחנו בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים המשמשים לאפיון חומר אורגני במים ואיכות המים, כפי שדווחו בספרות. טבלה 2 מתייחסת רק לרכיבים פלאורסנטיים שזוהו ע"י ניתוח PARAFAC. כל התוצאות בטבלה 2, התקבלו במערכות שונות של מים עיליים (אגמים, נהרות ואגני ניקוז) אשר נתונות תחת השפעות אנתרופוגניות שונות ולחלקן אף הוזרמו קולחים. ערכי ההתאמה (r^2) המופיעים בטבלה חושבו בד"כ ע"פ ניתוח **pearson**, למעט עבודה אחת בה ערכי ההתאמה חושבו ע"פ ניתוח **sperman rank order** (מצויין בטבלה). בטבלה 2 מופיעות רק הקורלציות שנבחנו, במידה ולא נבחנה קורלציה, מופיעה בטבלה משבצת ריקה. במקרה של כפילות רכיבים דמויי חומרים הומיים בטבלה, מדובר בשני רכיבים דמויי חומרים הומיים שזוהו וקורלציות נבחנו עבור כל אחד מהם.

טבלה 2- סיכום קורלציות שדווחו בספרות, בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים.

מקור	מדד					רכיב פלאורסנטי
	Abs ₂₅₄	DOC	TN	COD	BOD	
Holbrook et al., 2006 Wang et al., 2007 Borisover et al., 2009 Hur and Cho, 2012		0.6* אין קורלציה	0.95	0.5* אין קורלציה 0.977	0.54 אין קורלציה 0.95	דמוי טריפטופן
Zhang et al., 2011				אין קורלציה	אין קורלציה	דמוי טירוזין
Holbrook et al., 2006 Holbrook et al., 2006 Wang et al., 2007 Wang et al., 2007 Borisover et al., 2009 Borisover et al., 2011 Zhang et al., 2011 Zhang et al., 2011 Hur and Cho, 2012 Hur and Cho, 2012	0.91* 0.55* 0.85	0.58* 0.67* אין קורלציה	0.95 0.93	0.55* 0.54* אין קורלציה אין קורלציה 0.61 0.59 0.98 0.97	0.73 0.65 אין קורלציה 0.95 0.94	**דמוי חומר הומי

r-ה אינו ע"פ ניתוח pearson אלא ע"פ ניתוח sperman rank order
**** הכפילות בעמודת המקור מתייחסת לשני חומרים הומיים שבודדו בכל מקור וקורלציה נבחנה עבור כל אחד מהם**
 מטבלה 2 עולה שטרם נצפה דפוס קבוע של קשרים בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אחרים. למעט העבודה של Hur and Cho (2012) בה הקורלציות גבוהות בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים BOD, COD ו-TN, נצפו בשתי עבודות נוספות: Holbrook et al (2006) ו-Borisover et al (2011) קורלציות של רכיב דמוי חומר הומי ל-Abs₂₅₄. מטבלה 2 לא ניתן לאפיין מגמות של קשרים בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים האחרים, נראה שבכל מקרה יש קשרים שונים בין המדדים שנובעים מהרכב המים השונה בכל אזור ולכל אתר יש את המאפיינים הייחודיים לו בשל הייחודיות בהרכב המים בו. בהשוואה למקורות המים העיליים שנסקרו בטבלה 2, מערכות מי הקולחים הינן מלאכותיות ומאופיינות בעומס אורגני גבוה שקטן משמעותית במהלך הטיפול. לכן, בחינת קורלציות בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים במי קולחים, נדרשת.

1.8. סיכום

לאפיון הרכב החא"מ במי הקולחים הנמצאים בארץ בשימוש חקלאי נרחב, חשיבות רבה. החשיבות נובעת מהוספתו של החא"מ מהקולחים לקרקע במהלך ההשקיה, השפעתו על תכונותיה הפיזיקליות, הכימיות והביולוגיות ויכולתו לגרום לזיהומים אפשריים בקרקע ובמקורות מים שונים. השיטות הנפוצות לאפיון החא"מ, הינן כמותיות בלבד ובעלות חסרונות נוספים. ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית, הינה מתודולוגיה יעילה לאפיון מהיר, כמותי ואיכותי של החא"מ ללא פגיעה במבנהו ודורשת טיפול קדם מינימלי, אם בכלל, להכנת הדוגמה לבדיקה. אנליזת PARAFAC, מאפשרת ניתוח מיטבי ובלתי תלוי של מטריצות עירור-פליטה פלאורסנטיות, אינה מוגבלת במספר הרכיבים הניתנים לזיהוי בדוגמאות ומאפשרת, בניגוד לשיטות ניתוח אחרות, לזהות רכיבים המוסתרים ע"י רכיבים אחרים. על כן המתודולוגיה של

שימוש בפלאורסנציה תלת ממדית תוך כדי ניתוח התוצאות ע"י PARAFAC, היא שיטה כמותית ואיכותית מתאימה לאפיון החא"מ הפלאורסנטי במים וע"י כך להערכת איכות המים. למרות שבשנים האחרונות גדל העניין המדעי באפיון חא"מ ע"י ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית וניתוח תוצאותיה ע"י PARAFAC, הידע עדיין חסר. במיוחד, עבור מים שמקורם במערכות מלאכותיות כמו מי קולחים. בין שני סוגי משפחות הרכיבים הפלאורסנטיים הנפוצים: רכיבים דמויי חומרים חלבוניים ורכיבים דמויי חומרים הומיים, רכיבים דמויי חומרים חלבוניים ובמיוחד לרכיב דמוי הטריפטופן, פוטנציאל להיות סמן לאיכות הטיפול, בשל רגישותם לפעילות מיקרוביאלית. לבחינת קורלציות בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים של החא"מ, חשיבות רבה, לביסוס הפלאורסנציה ככלי יישומי לאפיון איכות מים ולהבנה טובה יותר של תהליכים ביולוגיים וכימיים בהיווצרות הרכיבים הפלאורסנטיים ויצבותם.

2. השערות המחקר

עבודת המחקר מבוססת על ההשערות:

1. ריכוז והרכב החא"מ במי קולחים מושפעים מאיכות הטיפול שהמים עברו.
2. ניתן לאפיין ולכמת שינויים בהרכב החא"מ הפלאורסנטי במי קולחים מרמות טיפול שונות בעזרת ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית.
3. מדדים המתארים שינויים בריכוזים של רכיבי חא"מ פלאורסנטיים יכולים לשמש כ- (א) כלי למעקב אחר הטיפול במי שפכים ואיכות הקולחים ו- (ב) כתחליף לאינדיקטורים כמותיים (כגון BOD, COD וכדו') המקובלים להערכת איכות המים בתהליכי הטיפול בשפכים.

3. מטרת המחקר

מטרה כללית של המחקר היא לאפיין את הרכב החא"מ במי קולחים ממקורות שונים ודרגות טיפול שונות, בעזרת ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית משולבת עם ניתוח כימומטרי.

מטרות פרטניות:

1. אפיון הפרקציה האורגנית הפלאורסנטית וזיהוי של רכיבים פלאורסנטיים דומיננטיים במי קולחים, בארבעה מט"שים נבחרים.
2. מעקב ארוך טווח אחר השתנות הרכב וריכוז החא"מ הפלאורסנטי, החא"מ הכללי והחומר האנאורגני, בשלבי הטיפול השונים בארבעת המט"שים.
3. בדיקת קשרים אפשריים בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים אחרים המקובלים לאפיון החומר האורגני בדגש על אינדיקטורים כמותיים, בין רכיבים פלאורסנטיים למדדים המקובלים לאפיון החומר האנאורגני ובין פעילות אנזימים הידרוליטיים (פירוק FDA) למדדים אחרים השכיחים באפיון איכות מי קולחים.

4. שיטות וחומרים

4.1. דיגום המים ממתקני טיהור השפכים

דגימות של שפכים, קולחים ושפירים (מי שתייה) נאספו בבקבוקי זכוכית שעברו ניקוי, שטיפה במים מזוקקים וייבוש בתנור. הדגימות נאספו בארבעה אתרים שונים: מתקן לשדרוג איכות מי קולחים במו"פ לכיש, השפד"ן, מט"ש איילון ומט"ש רעננה מאפריל 2010 עד נובמבר 2011. בדיגומים שבוצעו עד שנת 2011 הדוגמאות נאספו עצמאית בכל המתקנים בדיגום חטף (דיגום נקודתי- מבטא את מצב השפכים/קולחים ברגע הדיגום). אולם בדיגומים שבוצעו מתחילת שנת 2011 ואילך, במתקנים: אילון, שפד"ן ורעננה, נאספו הדוגמאות מהדגימות שנלקחו ע"י המעבדות המקומיות בדיגום מורכב (דיגום מורכב- מורכב מדגימות שעתיות הנשמרות בקירור ומבטא את ממוצע השפכים/קולחים של היממה). בלכיש, בוצע דיגום חטף עד סוף שלב הדיגום במחקר.

מפעלי טיהור השפכים, מאפייניהם ושלבי הטיפול השונים:

4.1.1. מתקן שדרוג הקולחים של מו"פ לכיש

המים מגיעים למתקן השדרוג ממאגר הקולחים של קיבוץ גת. הרכב המים במאגר הוא כ-50% קולחים סניטריים מטופלים ברמת טיפול שניונית מהמט"ש של קריית גת, וכ-50% קולחים תעשייתיים ברמת טיפול שניונית מהמט"ש של מפעל אינטל. במאגר, הקולחים עוברים שיקוע נוסף ואח"כ מסופקים למתקן השדרוג של מו"פ לכיש. לפני שהמים נכנסים למתקן השדרוג, הם נאספים במיכל איסוף יחד עם עודפי מתקן השדרוג שעברו טיפול רביעוני ולא נוצלו להשקיה. דרגות איכות המים בלכיש הן: (1) **טיפול שניוני מקורי**- מים ממאגר הקולחים בקיבוץ גת, לפני כניסתם למתקן השדרוג שהם ברמת טיפול שניונית. (2) **טיפול שניוני ממוחזר**- מים שמקורם ממיכל האיסוף ומורכבים מעודפי המתקן לאחר טיפול רביעוני ומקולחים שניוניים ממאגר קיבוץ גת (שניוני מקורי). הרכב המים בדרגת איכות זו משתנה ע"פ כמות העודפים שהייתה במתקן, שתלויה בגידולים המושקים ועונת השנה. (3) **טיפול שלישוני**- המים ממיכל האיסוף עוברים במסנן שטח (מסנן שטוח, לוכד חלקיקים על פני שטח הפנים שלו) של $125 \mu m$. לאחר מכן הם עוברים הכלרה ע"י הוספת כלור בריכוז של 0.5 מ"ג/ליטר. לאחר הכלרה מוסף אלומיניום סולפט $Al_2(SO_4)_3$ הגורם להתגבשות חלקיקים ושקיעתם (קואגולציה) ולבסוף המים עוברים דרך חומר סינטטי דמוי חול לסינון נוסף. (4) **טיפול רביעוני**- המים מהטיפול השלישוני, עוברים בטור דרך שני מסנני שטח בעלי נקבובים בגודל $25 \mu m$ ואחר כך מוזרמים למערכת אולטראפילטריציה תלת ממברנלית המאפשרת הרחקת חלקיקים מגודל של $0.01 \mu m$.

4.1.2. השפד"ן

השפד"ן, מטפל במי השפכים של כל אזור גוש דן. בגלל שטח ניקוזו הגדול, איכות מי השפכים המגיעה אליו קבועה פחות או יותר ואינה משתנה דרסטית בין התאריכים השונים. תהליכי הטיפול בשפד"ן הם: (1) **קדם טיפול**- מהשפכים הגולמיים מסולקת פסולת קשה הכוללת: קרשים, פלסטיקים, סמרטוטים וכו' ע"י מגובים. לאחר מכן המים זורמים אל מתקן שיקוע גרוסת, שבו מסולקים: שמנים, אבנים וחול ששוקעים לקרקעית האגן. (2) **טיפול ביולוגי**- טיפול של בוצה משופעלת, בו המים מוכנסים לריאקטורים ביולוגיים והחומר האורגני עובר עיכול ע"י הביומסה. אחר כך המים עוברים שיקוע להפרדת הבוצה ו-40% ממנה מוחזר בסוף התהליך לריאקטור, לשמירה על כמות הבוצה הדרושה לתהליך. (3) **טיפול החדרה**- לאחר הטיפול של

בוצה משופעלת, המים מוחדרים בקרקע החולית ומחלחלים כ-400 יום בסינון עדין מבעד לגרגרי החול הצפופים. בתום תקופה זו, המים נשאבים ומוזרמים להשקיה בנגב ("הקו השלישי").

4.1.3. אילון

מקורות המים המגיעים למטי"ש איילון הם שפכי מודיעין, מודיעין עילית, רמלה, לוד, ישובים בסביבה ושל אזורי התעשייה בלוד וברמלה. לשפכים התעשייתיים יש השפעה רבה על איכות השפכים המגיעה למטי"ש. בימים בהם האזורי תעשייה אינם פועלים, העומסים ההידראולי והאורגני שווים ל-80% ו-60% בהתאמה, מהעומסים ההידראולי והאורגני בימים בהם אזורי התעשייה פעילים. בגלל ההטרונות של מקורות השפכים המגיעים למטי"ש אילון, איכות השפכים המגיעה אליו בעלת שונות גדולה בין תאריכים שונים. תהליכי הטיפול באילון הם: (1) **קדם טיפול**- סינון ראשוני, דומה לסינון בשפד"ן של החומר הגס הנמצא בשפכים. (2) **טיפול ראשוני**- שיקוע ראשוני גרוויטציוני של המים והרחקת מוצקים מרחפים. (3) **טיפול שניוני**- טיפול ביולוגי של בוצה משופעלת, דומה לטיפול בשפד"ן.

4.1.4. רעננה

המים המגיעים למטי"ש הם שפכים סניטריים של העיר רעננה. תהליכי הטיפול ברעננה הם: (1) **קדם טיפול**- סינון ראשוני של החומר הגס, דומה לסינון בשפד"ן ואילון. (2) **טיפול ביולוגי**- בוצה משופעלת בשיטת SBR – "Sequential Batch Reactors" ("תהליך מנתי רציף")- טיפול הבוצה המשופעלת והשיקוע שאחריו מתבצעים באותו אגן ולא באגנים שונים) ואחריו המים מוכלרים בריכוז של 1 מ"ג/ליטר. (3) **מאגר ראשון**- הקולחים מוזרמים למאגר שהייה, בו הם חשופים לקרינת השמש ופעילות ביולוגית של דגים החיים בו. (4) **שלישוני**- המים מהמאגר הראשון מוזרמים למאגר השני דרך מתקן סינון גרנולרי של מצעי חול, פחם ובזלת, בעל כושר סינון של $1\mu m$ וחשופים לקרינת השמש ופעילות ביולוגית של הדגים החיים במאגר.

4.1.5. נקודות דיגום השפכים והקולחים בכל אחד מהמתקנים

בכל מתקן, דוגמאות המים נלקחו לאחר כל שלב טיפול. הדוגמאות שנדגמו לאחר קדם הטיפול באילון, רעננה ושפד"ן נקראו בשם "**לפני טיפול**" (כלומר לפני טיפול ביולוגי). הדוגמאות שנדגמו אחרי הטיפול הביולוגי בשפד"ן ורעננה נקראו "**אחרי טיפול ביולוגי**". בשאר הטיפולים, הדוגמאות נקראו על שם הטיפול האחרון שעברו. הדוגמאות לפני טיפול ברעננה ואילון ואחרי טיפול ביולוגי ברעננה נאספו מדוגם (דיגום מורכב), בשאר הדיגומים ברעננה, אילון ולכיש בוצע דיגום חטף. בכל אחד מהמתקנים נאספה בכל תאריך גם דוגמה של מים שפירים, כדי שתשמש ביקורת להערכת השתנות המדדים השונים שנבדקו במהלך השימוש במים ובמהלך הטיפול. טבלה 3 מסכמת את מועדי הדיגום השונים ואת שלבי הטיפול מהם נלקחו הדוגמאות.

טבלה 3. רשימת המט"שים כולל שלבי הטיפול ותאריכי דיגום המים.

מט"ש	תאריך	שלבי טיפול	הערות	מט"ש	תאריך	שלבי טיפול
מתקן לשדרוג קולחים מו"פ לכיש	25.4.10	לפני טיפול (קדם טיפול) ראשוני שניוני מים שפירים	בתאריכים : 30.5.10 ו- 8.8.10 לא נדגם שלב הטיפול שניוני ממוחזר ב- 14.9.10 לא נדגם שלב הטיפול רביעוני וב- 22.2.11 לא נדגם שלב הטיפול שניוני מקורי	שניוני מקורי שניוני ממוחזר שלישוני רביעוני מים שפירים	30.5.10	לפני טיפול (קדם טיפול) ראשוני שניוני מים שפירים
	30.5.10					
	12.7.10					
	8.8.10					
	24.8.10					
	12.9.10					
	3.10.10					
	26.10.10					
	4.1.11					
	1.2.11					
	6.3.11					
	3.4.11					
	1.5.11					
	26.6.11					
	10.7.11					
שפד"ן	1.8.10	לפני טיפול (קדם טיפול) אחרי טיפול ביולוגי אחרי החדרה מים שפירים			22.9.11	לפני טיפול (קדם טיפול) אחרי טיפול ביולוגי מאגר ראשון שלישוני מים שפירים
	13.11.11					
	16.1.11					
	20.2.11					
	13.3.11					
	10.4.11					
	19.6.11					
	5.7.11					
	25.9.11					
	14.11.11					
	19.8.10					
	14.9.10					
	5.10.10					
	25.10.10					
	28.12.10					
22.2.11						
5.4.11						
3.5.11						
23.6.11						
7.7.11						
15.9.11						
3.11.11						

4.2. אפיון דוגמאות המים

ביום הדיגום כל דגימה חולקה לשתיים, כאשר חלק אחד סונן (להלן יקרא "אחרי סינון") במסנן זכוכית 0.45 מיקרון (Whatman GF/F) וחלק שני לא סונן (להלן יקרא "לפני סינון"). ביום הדיגום בוצעו המדידות הבאות: pH, בליעה בתחומי האולטרא סגול (Ultra-Violet, UV) והנראה, פלאורסנציה תלת ממדית, פעילות אנזימים הידרוליטיים, EC וריכוז HCO_3^- . מדידות ריכוזי יונים וריכוז Dissolved Organic Carbon (DOC) בוצעו תוך שבוע מיום הדיגום לאחר שהדוגמאות אופסנו בבקבוקי זכוכית (שעברו ניקוי, שטיפה במים מזוקקים ויבוש בתנור) בטמפרטורה של 4° .

4.2.1. מדידות שבוצעו ביום הדיגום

- (1) pH נמדד בדוגמאות המים של לפני ואחרי סינון ע"י pH-meter PL-600 או ע"י Corning pH meter 320.
- (2) מדידות בליעה בתחומי ה-UV והנראה בוצעו ע"י ספקטרופוטומטר Thermo scientific Genesys בדוגמאות המים לפני ואחרי סינון, בתוך אורכי גל 210-600 נ"מ ובקפיצות של 2 נ"מ. המדידה בוצעה בקוונטת קוורץ בעלת מרחק אופטי של סנטימטר אחד.

(3) מדידות מטריצות עירור-פליטה של פלאורסנציה בוצעו בדוגמאות מים ע"י Shimadzu RF-5301PC spectrofluorometer, תוך שימוש בנורת Xenon (150 וואט) ובאמצעות קוטה מקוורץ בעלת מרחק אופטי של סנטימטר אחד. המדידות בוצעו בדוגמאות המים לפני ואחרי סינון בתווך אורכי גל עירור- 210-590 נ"מ בצעדים של 5 נ"מ ותווך אורכי גל פליטה- 220-600 נ"מ בצעדים של 2 נ"מ. תנאי המדידה היו: רוחבי הקרניים (עירור שהוקרנה ופליטה שנקלטה)- חמש נ"מ, זמן סריקה- 8 דקות למטריצה.

(4) בדיקה של פעילות אנזימים הידרוליטיים לפירוק Fluorescein Diacetate (FDA) - בדיקה המקובלת לשימוש בתחום המיקרוביולוגיה אך לא כל כך לאפיון מי שפכים או קולחים, בוצעה לפני סינון הדוגמאות בדומה ל-Schurer and Rosswall (1982). הבדיקה מתבססת על תכונותיו האופטיות של החומר Fluorescein באורך גל 494 נ"מ, אשר מתפרק מהחומר FDA שאינו פולט אור באורך גל זה. הבדיקה כללה: (א) הוספה של 100 מיקרוליטר FDA ל-50 מ"ל של תמיסה המורכבת מהדוגמה הנבדקת ומבופר פוספאט בעל pH- 7.6 (היחס בין כמות הדוגמה לכמות הבופר השתנה בהתאם לעומס האורגני בדוגמה). (ב) שעה אינקובציה ב-30°C תוך כדי טלטול ב-Lab Line Environ-Shaker (ג) סרכוז במהירות של 6000 סל"ד למשך ארבע דקות ב-Eppendorf centrifuge 5417R ו-(ד) בדיקת הבליעה באורך גל של 494 נ"מ ב-Varin pms visible spectrophotometer ובקוטה מפלסטיק בעלת מרחק אופטי של סנטימטר. עבור כל דוגמה נבדקו שלוש חזרות. מהבליעה חושב הריכוז Fluorescein המבטא את פעילות הפירוק של האנזימים ההידרוליטיים. חישוב הריכוז בוצע על פי עקומת כיוול שנוצרה ממדידת הבליעה בריכוזים שונים וידועים של Fluorescein ותוצאות החישוב הוכפלו ביחס בין כמות הדוגמה לכמות הבופר בסעיף א' לעיל.

(5) מדידת EC (מוליכות חשמלית) בדוגמאות מים אחרי סינון בוצעה ע"י El Hama Ecmeter של Instrument TH 2400.

(6) מדידת HCO_3^- (ביקרבונט) בדוגמאות מים אחרי סינון בוצעה ע"י טיטרציה של 10 מ"ל מהדוגמה שהוספה להן טיפת אינדיקטור methyl orang עם תמיסת H_2SO_4 ע"פ חן וחובי (2008).

4.2.2. בדיקות נוספות שבוצעו תוך שבוע ממועד הדיגום, בדוגמאות שעברו סינון

(1) DOC וחנקן כללי (Total Nitrogen, TN) ע"י Shimadzu TOC-V.

(2) K^+ ו- Na^+ - במכשיר Corning 400 flame photometer.

(3) Ca^{+2} ו- Mg^{+2} - ע"י טיטרציה של EDTA ברקע של בופר אמוניקאלי ע"פ חן וחובי (2008).

(4) Cl^- - ע"י Labconco Digital Chloridometer ע"פ חן וחובי (2008).

מהבדיקות הנ"ל חושבו המדדים הבאים:

(1) סכום קטיונים מסיסים (סק"מ) ע"פ סך הקטיונים המפורטים במשוואה 1.

$$(1) \quad \text{סכום קטיונים מסיסים} = (\text{meq/l}) = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{+2} + \text{Ca}^{+2}$$

(2) יחס ספיחת נתרן (Sodium Adsorption Ratio, SAR) ע"פ נוסחה 2.

$$(2) \quad SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{+2} + Mg^{+2}}{2}}}$$

(3) בליעה באורך גל 254 נ"מ (Abs_{254}) - מדד המקובל להערכת הארומטיות של החא"מ (Saadi et al., 2006; Borisover et al., 2011) ולכן משמש גם כמדד לאיכות המים.

במט"שים אילון ורעננה, נוספו גם נתוני המדדים BOD, COD ו-TSS שנמדדו ע"י המעבדות של המט"שים. ברעננה בלבד נוספו גם נתונים של המדדים מוצקים מרחפים נדיפים (Volatile Suspended Solid, VSS) ואמוניה (NH_3).

4.3. הכנות לבדיקת הפלאורסנציה

מדידות בליעה בתחום UV והנראה ופלאורסנציה, בוצעו בדוגמאות לפני סינון (בערכי pH של 8.0 ± 0.5) ואחרי סינון (בערכי pH של 8.0 ± 0.2). במידה והיה צורך לטטר את ערכי ה-pH לערכי מדידת הפלאורסנציה, הטיטור בוצע ע"י תמיסות HCL בריכוז 0.1M ו-NaOH בריכוז 0.1M. מדידות עבור הדוגמאות לפני ואחרי הסינון בוצעו כדי לבחון את השפעת הסינון על התוצאות. כדי להימנע מהפרעה של תופעת Inner Filter Effect (IFE) - בליעה של פוטונים בתמיסה במהלך מדידת הפלאורסנציה (Lakowicz, 1999), הדוגמאות נמהלו במים מזוקקים חסרי פלאורסנציה עד לצפיפות אופטית הנמוכה מ-0.05 באורך גל 240 נ"מ בה התופעה הנ"ל זניחה. בכל יום של שימוש במכשיר הספקטרופלאורומטר, נמדדה גם דוגמה של מים מזוקקים חסרי פלאורסנציה. המדידה של דוגמת המים שימשה בנייתו לנטרול אפקט "פיזור רמן" של המים (פיזור לא אלסטי של אור העלול להשפיע על תוצאות ניתוח נתוני הפלאורסנציה) ולנרמול המדידות שהתקבלו בתאריכים השונים ליחידות אחידות הנקראות יחידות רמן (Raman Units, R.U).

4.4. ניתוח ה-PARAFAC

4.4.1. שלבי ההכנות לניתוח PARAFAC (pre-processing)

א. עבור כל מט"ש נבנו שלושה מערכים של מטריצות עירור-פליטה פלאורסנטיות (טבלה 4). כל מטריצה מוצגת על ידי מפת עירור-פליטה המתאייחת לדוגמת מים משלב מסוים בטיפול, בתאריך דיגום ספציפי. מערך ראשון, נבנה ממטריצות של עירור-פליטה שנמדדו לפני סינון הדוגמאות; מערך שני נבנה ממטריצות עירור-פליטה שנמדדו לאחר סינון הדוגמאות; והמערך השלישי נבנה מצירוף שני המערכים הקודמים. כלומר, המערך השלישי נבנה ממטריצות הדוגמאות של לפני סינון ביחד עם מטריצות הדוגמאות של אחרי הסינון (בלכיש נבנה רק מערך אחד כי לא נמדדה פלאורסנציה לדוגמאות לפני סינון). בנוסף למערכים המייצגים כל מט"ש בנפרד, נבנו שלושה מערכים מכל הדוגמאות של כל המט"שים. מערך אחד נבנה מכל המטריצות המייצגות את הדוגמאות שעברו סינון; מערך שני נבנה מכל המטריצות המייצגות

את הדוגמאות שלא עברו סינון; ומערך שלישי נבנה מכל המטריצות של הדוגמאות לפני ואחרי סינון ביחד. סה"כ נבנו 13 מערכים (טבלה 4).

טבלה 4. מערכי השכבות (דוגמאות) שנותחו ומספר השכבות בכל מערך.

#	מערך	מס שכבות (דוגמאות) במערך
1	לכיש (אחרי סינון)	52
2	אילון אחרי סינון	48
3	אילון לפני סינון	30
4	אילון מאוחד (אחרי ולפני סינון)	78
5	שפד"ן אחרי סינון	39
6	שפד"ן לפני סינון	18
7	שפד"ן מאוחד (אחרי ולפני סינון)	57
8	רעננה אחרי סינון	32
9	רעננה לפני סינון	28
10	רעננה מאוחד (אחרי ולפני סינון)	60
11	כל המט"שים אחרי סינון	171
12	כל המט"שים לפני סינון	76
13	כל המט"שים מאוחד (אחרי ולפני סינון)	247

* מספר הדוגמאות במערכים של הדוגמאות המסוננות גדול יותר, מכיוון שמדידת פלאורסנציה לפני סינון החלה רק בשנה השנייה של העבודה.

ב. המטריצה שמתקבלת בסוף בדיקת הפלאורסנציה עלולה לכלול נתונים מספריים מקריים שלילים. נתונים אלו חסרי משמעות פיזיקלית והם נוצרים בגלל הפרעות מערכת. לכן, ע"מ שלא ישפיעו על הניתוח, הערך (Not A Number (NAN) - ערך חסר המבטל את ההשפעה המתמטית של הנתונים הני"ל, הוצב במקומם במערך.

ג. הערכים בגלי הפליטה הקצרים מגלי העירור, הומרו לערך אפס מכיוון שאין פלאורסנציה בגלים אלו.

ד. על מנת שפיזור ריילי (פיזור אלסטי של אור) לא יפריע לניתוח, שתי רצועות רוחב בעובי של 20 נ"מ ובעובי של 40 נ"מ (ראה פסים אדומים באיור 2) הוגדרו כ-NAN באורכי גל הפליטה השווים לאורכי גל העירור (+20) ובאורכי גל פליטה השווים לאורכי גל העירור כפול שתיים בהתאמה (± 20) (ערכי העוצמה באורכי גל הפליטה הקצרים מאורכי גל העירור שווים לאפס (-20) של אורכי גל הפליטה השווים לאורכי גל העירור), ראה סעיף ג'.

ה. מכל מטריצה, חוסרה מטריצה של מים מזוקקים שנמדדה במכשיר הספקטרופלאורומטר באותו יום בו נמדדה הדוגמה (גם היא עברה את הטיפול המתואר בסעיפים ב-ד), כדי לטפל בפיזור רמן של מים. לאחר החיסור, אם נשארו עדיין נתונים שליליים, הם הוחלפו בערך NAN.

ו. הנתונים במטריצות באורכי גל עירור הקצרים מ-240 נ"מ, הוצאו והוצבו במקומם ערכי NAN. הסיבה לפעולה זו נובעת מצורך להקטין את ההפרעות של IFE. השלב הראשון להקטנת ההפרעות של IFE היה למהול את דוגמאות המים כך שהצפיפות האופטית באורך גל 240 נ"מ לא תעלה מעל 0.05. כיון שבגלים קצרים יותר (מתחת ל-240), הצפיפות האופטית יכולה להיות בכל זאת משמעותית גבוהה יותר מ-0.05 (ומיהולים נוספים מקטינים את עוצמת הפלאורסנציה) הנתונים באורכי גל אלו הומרו ל-NAN.

ז. נרמול המטריצות בוצע ע"י חלוקת העוצמות שנמדדו בכל אחת מהן בעוצמה שנמדדה בערך השיא של פיזור רמן במטריצת המים המזוקקים. ערך השיא של פיזור רמן נמצא בנקודת אורכי

גל עירור/פליטה של 270/298 נ"מ. כל מטריצה חולקה בערך העוצמה של שיא פיזור רמן של מטריצת המים המזוקקים שנמדדה ביום בו נמדדה המטריצה. החלוקה בוצעה על מנת שכל המטריצות יהיו בעלות ערכים אחידים, ערכים אלו נקראים Raman Units (R.U). בדרך זו, תוקנו סטיות אפשריות של מדידות הכרוכות בשינויים במכשיר ("drift") לאורך זמן.

4.4.2. מודל ה-PARAFAC

המודל המשמש לניתוח נתונים בעלי שלושה מימדים או יותר מבוסס על האלגוריתם הבא:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \epsilon_{ijk}, \quad (3)$$

$$i = 1, \dots, I; \quad j = 1, \dots, J; \quad k = 1, \dots, K$$

המודל המתואר במשוואה 3 (Stedmon et al., 2003), מחלק את העוצמה הפלאורסנטית לסכום המכפלות של שלושה איברים ושגיאה אקראית, כאשר:

x_{ijk} - העוצמה הפלאורסנטית שנמדדה במטריצה i (דוגמא i), בגל פליטה j וגל עירור k .

F - מס' הרכיבים שבודדו במודל.

a_{if} - מדד לריכוז היחסי של רכיב f במטריצה i (דוגמא i); פרופורציונלי לריכוז של רכיב f בדוגמא i .

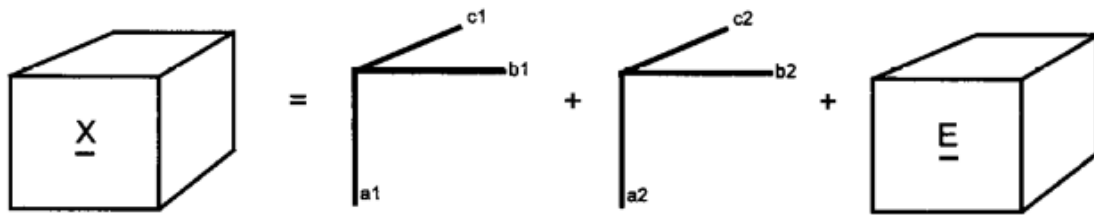
b_{jf} - אומדן לספקטרום הפליטה (j) של רכיב f .

c_{kf} - אומדן לספקטרום העירור (k) של רכיב f .

ϵ_{ijk} - שגיאה, מייצגת את השונות שאינה מוסברת ע"י המודל.

איור 3 מציג סכמטית תוצאות של ניתוח מערך מטריצות פלאורסנטיות ע"י מודל ה-PARAFAC. באיור, המערך X מפורק ע"י מודל ה-PARAFAC לשני רכיבים בעלי שלושה מימדים המיוצגים באותיות a, b, c ו- ϵ המבטאים את העירור, הפליטה והריכוז היחסי ולשגיאה E .

חשוב להדגיש: המדד לריכוז (a_{if}) שמתקבל במודל מוגדר כ- "ריכוז יחסי" (באנגלית מושג זה נקרא "concentration score") כדי להמיר את הריכוז היחסי שהתקבל לריכוז אמיתי, צריך לדעת את עקומת הכיול של כל אחד מהרכיבים שנמצאו. במקרה שאין עקומה כזו, לא ניתן להשוות בין ריכוזים של רכיבים שונים. למרות זאת, ניתן לכמת את השתנות הריכוז של רכיב נתון בין דוגמאות שונות ולהשוות בין מגמות של השתנות הריכוז בין רכיבים שונים. על ידי השוואת ריכוזים יחסיים של רכיב נתון בין דוגמאות שונות מאותו מערך, ניתן לבצע ניטור כמותי של השינויים בהרכב החומר האורגני.



איור 3- דוגמה סכמטית של תוצאות ניתוח במודל PARAFAC שבו ממערך מטריצות X התקבלו שני רכיבים פלאורסנטיים בעלי שלושה מימדים של ריכוז, אורך גל פליטה ואורך גל עירור המיוצגים בהתאמה ע"י $a1, b1, c1$ ו- $a2, b2, c2$ ושגיאה E (Bro, 1997).

4.4.3. הקריטריונים לבחירת מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר

בחירת המודל הנכון, כלומר מספר הרכיבים הנסתרים במערך, הינה קריטית לאפיון החא"מ הפלאורסנטי. מכיוון שהאלגוריתם של PARAFAC תלת לינארי ובעל תלות לינארית בין המימדים, שגיאה במימד אחד תשפיע על התוצאות במימדים האחרים. כלומר, אם יבחר מודל בעל מספר רכיבים שגוי, השגיאה תבוא לידי ביטוי גם בספקטרומי העירור והפליטה ובריכוז היחסי של הרכיבים שהתקבלו.

בניתוח מורצים מודלים משני רכיבים ומעלה עד לבחירת המודל המתאים.

הקריטריונים ששימשו לבחירת המודל המתאים הם:

(1) core consistency - חישוב מתמטי, המתבסס על הפרש סכום רבועי הסטיות (סר"ס) בין האלכסון המרכזי במערך שהתקבל ע"פ מודל ה-PARAFAC לאלכסון ה-superdiagonal (האלכסון שמעל האלכסון הראשי) במערך בינארי בעל מימדים דומים, שערכיו הם אחד ושאר הערכים במערך שלו הם אפס (Andersen and Bro, 2003). החישוב יוצא בהנחה שאם יש שגיאה במודל, היא אינה תלת לינארית, בניגוד למודל התלת לינארי. לכן, ככל שערך ה-core consistency קרוב ל-100% הוא מהווה אינדיקציה חזקה יותר שהמודל תלת לינארי והסיכוי לשגיאה פוחת (Andersen and Bro, 2003).

(2) loadings של ספקטרום העירור, ספקטרום הפליטה והריכוז היחסי בכל מטריצה (דוגמה). פיקים חדים ו/או לא מתאימים ו/או שליליים ותרומה משמעותית של דוגמה מסוימת ו/או אורך גל מסוים של עירור או פליטה, יכולים להעיד על מודל שגוי (לא בהכרח).

(3) leverage - בדיקת השפעה של כל דוגמה, אורך גל פליטה או אורך גל עירור על המודל, ההשפעה נבחנת ביחס לסטיית התקן. סטיית התקן ו-leverage גדולים עבור דוגמה מסוימת, אורך גל פליטה או אורך גל עירור, משמעותם היא שיש לדוגמה, אורך גל הפליטה או אורך גל העירור השפעה גדולה על המודל וגם סטייה גדולה ביחס לדוגמאות ואורכי הגל האחרים. סטיית התקן ו-leverage גדולים מצריכים לבחון את הוצאת הדוגמה, אורך גל הפליטה או אורך גל העירור מהמודל ע"פ השלב הבא.

(4) jack-knife - הוצאה מהמודל של דוגמה או אורך גל פליטה או עירור שנצפו בשלבים הקודמים חריגים והשוואת תוצאות המודל לאחר ההוצאה לתוצאות המודל לפני ההוצאה. אם ההוצאה שינתה את המודל, הדוגמה (או אורך הגל) חריגה וצריך לבחון את מידת השפעתה על המודל ואת מידת חריגותה. האם החריגה מעידה על טעות מדידה? במקרה שכן, יש להוציא את הדוגמה

מהמודל. גם במקרה שלא מדובר בטעות אלא בתוצאה חריגה אך אמיתית, יש לבחון עד כמה הדיגום החריג מפריע למודל, אם ההפרעה גדולה מדי, יש להוציא את הדוגמה מהניתוח.

(5) שגיאה (ϵ_{ijk}) נמוכה- ככל שמספר הרכיבים במודל גדל, השגיאה יורדת. לכן, המודל המתאים ביותר, הוא המודל בו יש ירידה משמעותית בשגיאה ביחס למודל שהורץ לפניו, לעומת ירידה מינורית ביחס למודל שהורץ אחריו.

מבחני אימות למודל:

(6) split-half- ערבוב רנדומלי של השכבות במודל, חלוקתם לשני חצאים שווים, בניית מודל מכל אחד מהם והשוואת התוצאות בין שני החצאים לבין המודל המקורי. אם התוצאות המבוססות על שלושת הסטים השונים שוות: המודל מאומת.

(7) בדיקת ההשפעה של הנקודה בה מורץ המודל- בשיטת אומדן מסוג הריבועים הפחותים (least square) כמו PARAFAC, לערכים הראשונים מהם הורץ המודל עלולה להיות השפעה על התוצאות הסופיות. יש צורך לוודא שהשגיאה שהתקבלה במודל אינה מקרה של מינימום מקומי, ולבחון, האם היא תתקבל גם כשהמודל מורץ מנקודות אחרות במערך. כדי לבחון זאת, המודל מורץ מ-10 נקודות שונות במערך וסר"ס השגיאה משווה בין התוצאות. אם הסר"סים של 10 ההרצות דומים בהפרשים של נקודות עשרוניות? המודל מאומת. אם לא? יש הסתברות גבוהה לשגיאה במודל.

לאחר בחירת המודל המייצג ביותר, הריכוז היחסי של כל רכיב בכל דוגמה במודל הנבחר, מוכפל ע"פ הפקטור המיחול בו נמהלה הדוגמה המקורית לפני מדידת הפלאורסנציה, כדי לקבל את ערכי הריכוז היחסי של דוגמאות המים המקוריות.

פעולת ההכנה של המטריצות לניתוח בוצעו ע"י קוד שנכתב ע"י פרופסור מרקוס לאדו (University A-Coruna, Spain) בתוכנת MATLAB, גירסה 6.5. ניתוח ה-PARAFAC בוצע בעזרת קוד של Stedmon and Bro (2008) בתוכנת MATLAB, גירסה 7.

4.5. ניתוח מאפייני המים השונים בעזרת PCA ובדיקת קורלציות

ניתוח גורמים ראשיים (Principal Component Analysis, PCA) היא שיטת ניתוח מתמטית, הממירה את השונות המתקבלת ממספר רב של מדדים לשונות של מספר גורמים (Principal Components, PCs) - להלן יקראו קומפוננטות) מצומצם, על מנת לנסות לאפיין מגמות בשונות. הקומפוננטות הן וקטורים המבטאים את השונות, כאשר הקומפוננטה הראשונה מקבילה לכיוון המישור בו השונות מרבית, הקומפוננטה השנייה אנכית אליה וכן הלאה. מספר הקומפוננטות שנוצרות הוא כמספר המרחבים הקיימים בשונות והוא שווה למספר המדדים המבטאים את השונות (Smith, 2002).

אנליזת PCA בוצעה כדי להסביר את השונות המורכבת מכל המדידות השונות שנמדדו בעבודה זו, בעזרת מספר גורמים מצומצם ככל האפשר. בניתוח זה מחפשים את הצירופים הלינאריים (הקומפוננטות לעיל), אשר מבטאים את מירב השונות המשותפת של המשתנים הנבחנים. על מנת ליצור קומפוננטות (צירופים לינאריים) בין מדדים שונים הנבדלים מהותית זה מזה, ערכו של כל משתנה נורמלו למוצע אפס ושונות אחד (להלן ערכים מתוקננים).

הקומפוננטה הראשונה בתוצאות הניתוח היא הקומפוננטה המבטאת את האחוז הגדול ביותר של השונות, השנייה מבטאת את האחוז השני בגודלו של השונות וכן הלאה. מספר הקומפוננטות המתקבלות בניתוח הוא כמספר הגורמים (המדדים) המוכנסים לניתוח. אולם, רק קומפוננטות המבטאות לפחות 10% מהשונות הכללית השווה לערך עצמי (eigenvalue) ערך המקדם של הקומפוננטות במטריצה הלינארית) של אחד, "נלקחות בחשבון" כמשמעותיות לתיאור השונות (Cloutier et al., 2008) וכך מספר הגורמים שמתארים את השונות קטן משמעותית. כדי לפשט את הניתוח ועל מנת שהקומפוננטות יבטאו אחוז גבוה של השונות, בוצעה הפרדה של ניתוח הגורמים לשתי קטגוריות; (1) חומר אורגני- הכוללת בתוכה את כל המדדים המתארים את החומר האורגני: ריכוזים יחסים של הרכיבים הפלאורסנטיים, ריכוז DOC, מידת פירוק BOD, FDA, EC, pH, ו- Abs₂₅₄ ו-TN; ו- (2) חומר אנאורגני- הכוללת את כל המדדים האחרים: EC, pH, ריכוזי IC, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ו-Cl⁻. הריכוזים היחסיים של הרכיבים הפלאורסנטיים שנלקחו לניתוח, היו מדוגמאות שעברו סינון, מהמערכים של כל מתקן בנפרד (#1, #2, #5 ו-#8, טבלה 4).

לניתוח ה-PCA יש בד"כ שתי מטרות עיקריות: (1) לצמצם את מספר גורמי השונות (קרי המדדים השונים) למספר גורמים (קומפוננטות) מינמלי. (2) לבחון קיום קשרים בין מדדים שונים. מטרות המשנה בניתוח ה-PCA בעבודה זו בוססו על המטרות הנ"ל והן: (א) לבחון האם הרכיבים הפלאורסנטיים תורמים מידע חדש להבנת הרכב החא"מ והאם קיים קשר בינם לבין המדדים האחרים שמאפיינים חומר אורגני; (ב) לבחון קשרים בין המדדים האנאורגניים; (ג) לבחון תלות המדדים האורגניים והאנאורגניים בתאריכי הדיגום ושלבי הטיפול.

יצירת הקומפוננטות:

עבור כל מדד (X) מחושב הממוצע שלו (\bar{X}). הממוצע מחוסר מכל אחת מתצפיות ($x_i = X_i - \bar{X}$) המדד כדי ליצור נקודת ייחוס בין הסקאלות השונות של המדדים השונים וכך כל הנתונים של כל המדדים מתפלגים סביב הערך אפס. מהערכים החדשים מחושבת השונות המשותפת בין כל שני מדדים הנקראת קווארינס (cov) ע"פ נוסחה 4 (Smith, 2002).

$$cov(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{(n - 1)}$$

(4)

cov(X, Y) - השונות המשותפת למדדים X ו-Y.

$-\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$ - סכום המכפלות של הערכים החדשים (מחוסרי הממוצעים) של המדדים X ו-Y עבור כל תצפית מ-1 עד n. n- מספר התצפיות.

מהשונות המשותפת נבנית מטריצת הקווארינס (מטריצת השונות המשותפת) - מטריצה ריבועית בעלת n*n (n- מספר המדדים) מימדים. עבור שלושה מימדים מטריצת הקווארינס תיראה כמתואר במשוואה 5 (Smith, 2002).

$$C = \begin{pmatrix} cov(x, x) & cov(x, y) & cov(x, z) \\ cov(y, x) & cov(y, y) & cov(y, z) \\ cov(z, x) & cov(z, y) & cov(z, z) \end{pmatrix} \quad (5)$$

את מטריצת הקווארינס ניתן לבטא ע"י הערכים העצמיים (eigenvalues, ע"ע) והוקטורים העצמיים (eigenvectors, ו"ע) שלה. כלומר, למטריצת הקווארינס יש תכונה המאפשרת לבטא את המכפלה שלה בוקטור מסוים (eigenvector), ע"י מכפלה של סקלאר מסוים (eigenvalue) באותו וקטור. לכל מטריצת קווארינס בעלת $n \times n$ מימדים, ניתן למצוא עד n צמידים של eigenvalues ו-eigenvectors. הקומפוננטות הן ה-eigenvectors והן מבטאות את השונות. ערכי השונות החדשים הם ה-eigenvalues הצמודים לכל קומפוננטה. ככל שערך ה-eigenvalue גבוה יותר, הקומפוננטה המוצמדת שלו (ה-eigenvector המוצמד שלו) מבטאת שונות גדולה יותר של הנתונים המקוריים. מכיוון שבניתוח PCA מקבלים n קומפוננטות שחלקן מבטאות חלק זעום מהשונות, מקובל להתייחס רק לוקטורים שמבטאים לפחות 10% מהשונות (וקטורים בעלי ה-eigenvalue גדול או שווה לערך אחד) כוקטורים המבטאים את השונות (Cloutier et al., 2008).

ניתוח ה-PCA בוצע באמצעות תוכנת JMP גירסה 7

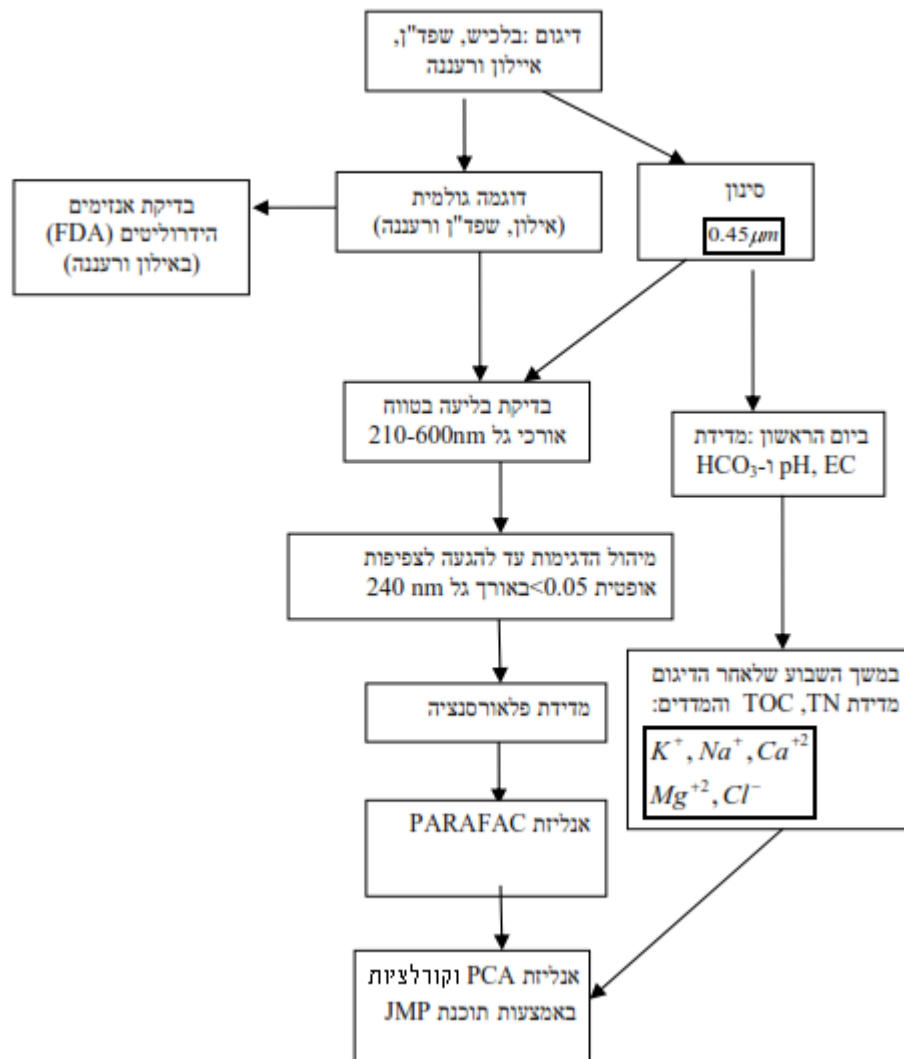
קורלציות

הקורלציות מכמתות קשרים אפשריים בין מדדים שונים במונחים של מובהקות (הסתברות לטעות- p) ומקדמי מתאם (r). ניתן לבחון את הקורלציות במסגרת ניתוח PCA שמבוסס על מטריצת הקווארינס. אבל, בעבודה זו נוצרה בעיה שלא ניתן לבחון את הקורלציות ע"פ PCA. הבעיה נוצרה מכיון שניתוח PCA "לוקח בחשבון" רק דוגמאות שעבורם היו כל תוצאות המדדים ובעבודה הנוכחית היו חסרים מדדים בחלק מהדוגמאות, במספר תאריכים. כדי לפתור בעיה זו ולהכניס לניתוח את כל הבדיקות של המדדים האפשריים שנבחנו עבור כל הדוגמאות, בוצע ניתוח הקורלציות בנפרד על פי המתודולוגיה של pairwise.

מתודולוגית pairwise מאפשרת לבחון קורלציה בין תוצאות של כל שני מדדים מאותה דוגמה, ללא תלות בקיום תוצאות של מדדים אחרים בדוגמה. בניתוח נבחנו קשרים בין כל סוגי המדדים שנמדדו בכל אחד מהמט"שים השונים. ערכי הסף שנקבעו לצורך הצגת הקורלציות הם מקדם מתאם גדול מ-0.8 (למעט מקרה אחד בו הוא 0.799) וערך הסתברות לטעות קטן או שווה ל-0.001.

הקורלציות חושבו באמצעות תוכנת JMP גירסה 7. הקורלציות חושבו בין כל זוג אפשרי של מדדים מתוך כל המדדים שנמדדו, ע"פ מספר התצפיות המשותפות לשניהם, ללא תלות במספר התצפיות של המדדים האחרים.

איור 4 מסכם את כל שלבי העבודה מדיגום המים דרך מדידת המדדים השונים ועד לניתוחי PCA וקורלציות.



איור 4- מהלך הדיגומים והמדידות השונות שבוצעו בעבודה.

5. תוצאות ודיון

5.1. אפיון החא"מ הפלאורסנטי

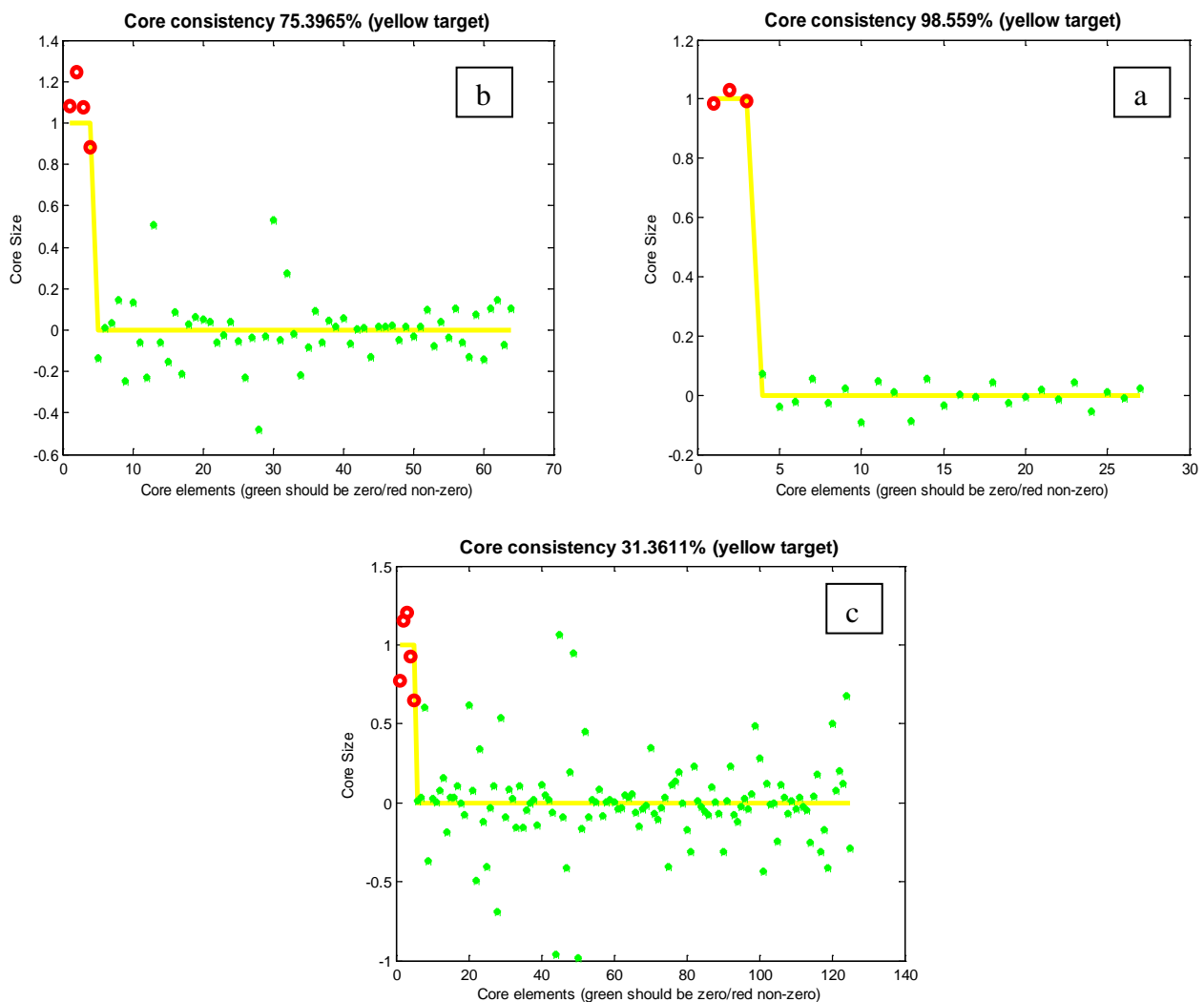
5.1.1. בחירת מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר

ניתוח מודל ה-PARAFAC בוצע עבור כל אחד מהמרכיבים המפורטים בטבלה 4 (סה"כ 13 פעמים). אחרי סינון- אלו מערכים שנבנו מדוגמאות שעברו סינון ומבטאים את הפרקציה של החא"מ הפלאורסנטי. לפני סינון- אלו מערכים שנבנו מדוגמאות שלא סוננו ומבטאים את החומר האורגני הפלאורסנטי הכללי. מאוחד- אלו מערכים שנבנו מהדוגמאות המסוננות והלא מסוננות יחד.

תהליך בחירת המודל המתאים מפורט להלן על פי הקריטריונים שנסקרו לעיל (פרק 4.4.3). עבור המערך של לכיש (1, #1, טבלה 4), אך הוא בוצע באופן זהה עבור כל אחד מהמרכיבים שנתחו.

עבור מערך הנתונים של לכיש המודל הורץ משנים ועד חמישה רכיבים.

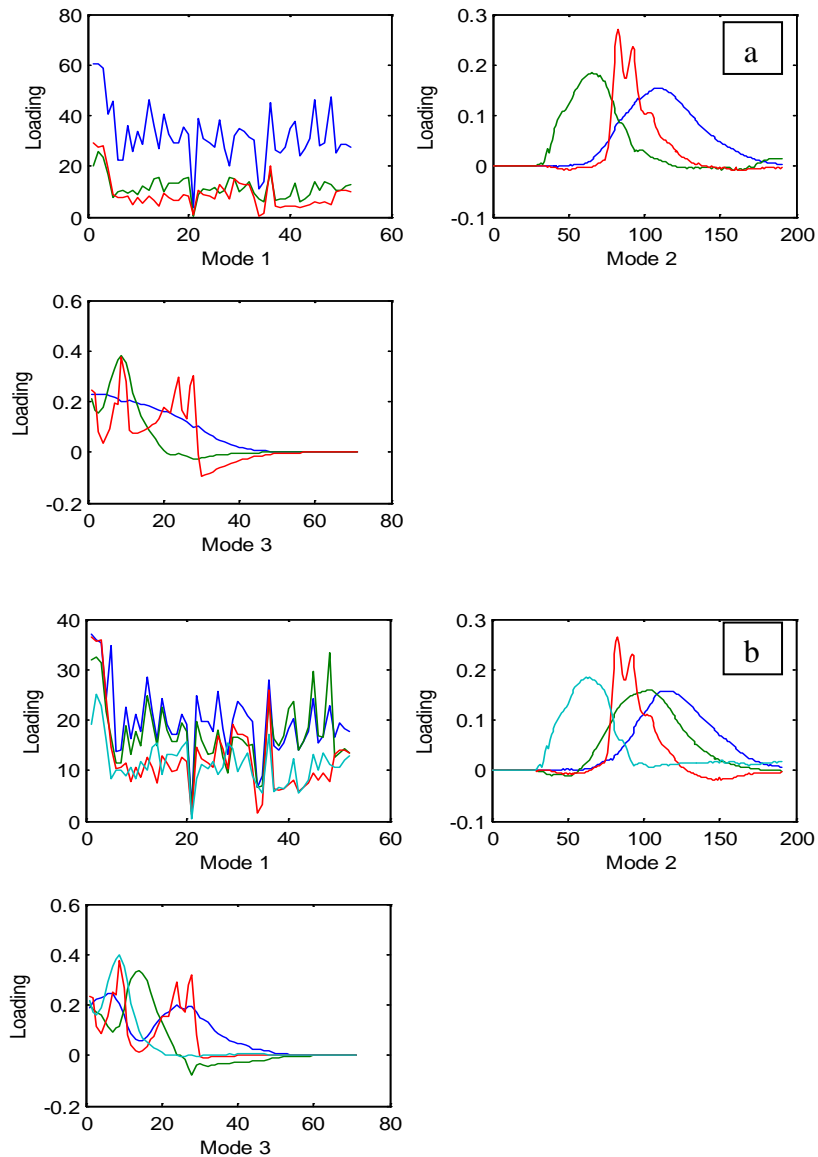
(1) Core consistency - באיור 5 מוצגות תוצאות מבחן ה-core consistency עבור מודלים של: שלושה (5.a), ארבעה (5.b) וחמישה (5.c) רכיבים בהתאמה. האיור מתאר את ערכי נקודות ה-superdiagonal מול ערכי הנקודות האחרות במערך ומול הערך הרצוי של כל אחת מהנקודות. מספר הנקודות בכל אחד מהגרפים שווה למספר הרכיבים שהוא מתאר בחזקה שלישית. לדוגמה באיור 5.a שמתאר את ה-core consistency עבור שלושה רכיבים, מספר הנקודות הוא: $3^3=27$. הקו הצהוב בגרף מתאר את הערך הרצוי של הנקודות, לדוגמה באיור 5.a, ערך שלוש נקודות אמור להיות אחד ושאר הנקודות אפס. הנקודות האדומות מתארות את נקודות ה-superdiagonal שהתקבלו במבחן והנקודות הירוקות מתארות את ערכי שאר הנקודות שהתקבלו במבחן.



איור 5. ערכי core consistency של מערך לכיש עבור מודלים של: שלושה (a), ארבעה (b) וחמישה (c) רכיבים בהתאמה. הקו הצהוב מתאר את ההתפלגות הרצויה של ערכי ה-core consistency. הנקודות מתארות את ערכי כל נקודה במערך כאשר הנקודות האדומות הן נקודות ה-superdiagonal והנקודות הירוקות הן הנקודות במערך שאינן ה-superdiagonal. ציר y- ערך הנקודות. ציר x- מספרי הנקודות.

ע"פ התוצאות, נצפתה ירידה חדה בתלת לינאריות של הניתוח במעבר למודל של חמישה רכיבים ולכן מודל זה אינו מתאים, בניגוד למודלים של שלושה וארבעה רכיבים המציגים תלת לינאריות.

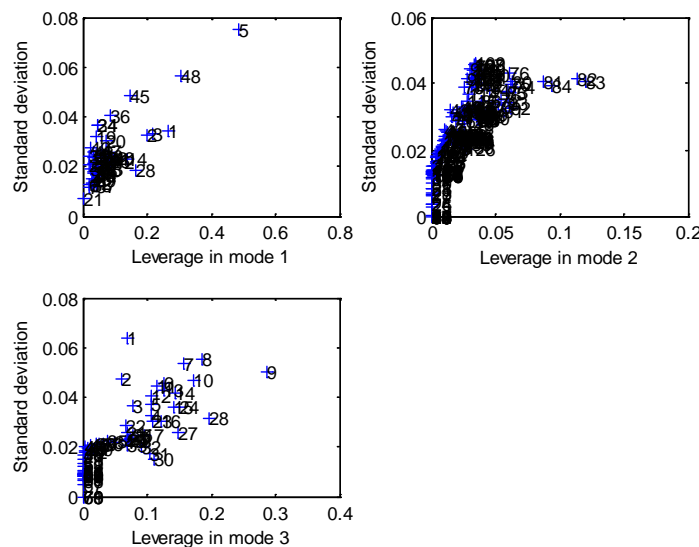
(2) **loadings** - איור 6 מציג לכל רכיב עבור מודלים של שלושה (6.a) וארבעה (6.b) רכיבים, את המשתנים הבאים: ב-1 Mode -loadings של הריכוז היחסי של כל רכיב (ציר Y) בכל דוגמה כנגד מספרה הסידורי במערך (ציר X); ב-2 Mode -loadings של ספקטרום הפליטה של כל רכיב וב-3 Mode -loadings של ספקטרום העירור של כל רכיב. אורכי הגל של העירור והפליטה (צירים X ב-2,3 Modes) מוצגים מספרית ולא בני"מ. לדוגמה באיור 6.a הספרה 1 ב-2 mode מייצגת את אורך הגל הראשון של הפליטה-220 נ"מ והספרה 2 מייצגת את אורך הגל השני-222 נ"מ וכן הלאה. הספרה 1 ב-3 mode מייצגת את אורך הגל הראשון של העירור-240 נ"מ והספרה 2 מייצגת את אורך הגל השני-245 נ"מ וכן הלאה.



איור 6. loadings של כל אחד מהרכיבים עבור מודלים של שלושה (a) וארבעה (b) רכיבים. כל רכיב מסומן בצבע אחר. 1-Mode -loadings של הריכוז יחסי של הרכיבים (ציר y) בדוגמאות כנגד מספר הדוגמה (ציר x). 2-Mode ו-3 Mode מציגים את ה-loadings של ספקטרומי הפליטה והעירור של הרכיבים, בהתאמה, עם מסי סידורי של אורך גל הפליטה או העירור בציר x.

ספקטרום העירור של הרכיב הכחול במודל של שלושת הרכיבים רחב מדי, לעומת המודל של ארבעת הרכיבים ש"הצליח" לחלק אותו לשני רכיבים שונים. בשני המודלים נצפה פיק שלילי חד בספקטרום העירור (אדום- במודל של שלושה רכיבים וירוק במודל של ארבעה רכיבים), אשר העיד על בעייתיות במודל. מכיוון שמודל של ארבעה רכיבים "הצליח" להוסיף רכיב נוסף בעל ספקטרומי עירור ופליטה שונים מהרכיבים האחרים, נראה שמודל של ארבעה רכיבים מתאים יותר למערך.

leverage (3)- איור 7 מציג את סטיית התקן של המודל כנגד ה- leverage ("השפעה") של כל דוגמה (Mode 1), אורך גל פליטה (Mode 2) ואורך גל עירור (Mode 3) עליו, עבור מודל של ארבעה רכיבים.

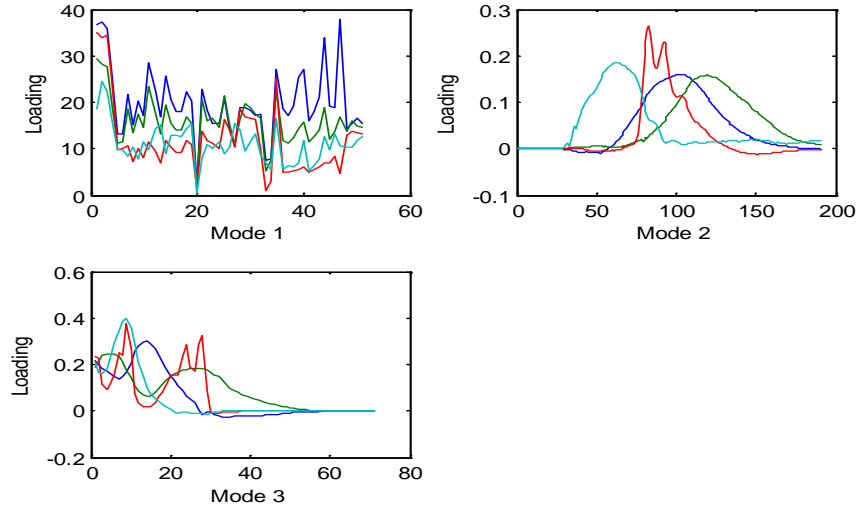


איור 7. סטיית התקן של המודל כנגד ה-leverage ("השפעה") של כל דוגמה (Mode 1), אורך גל פליטה (Mode 2) ואורך גל עירור (Mode 3) על המודל, עבור מודל של ארבעה רכיבים. ציר y- סטיית תקן, ציר x- השפעה על המודל (leverage)

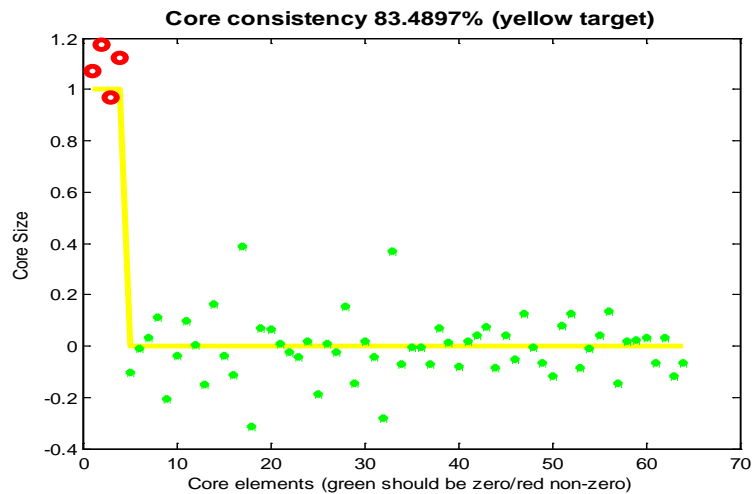
לפי Mode 1 לדוגמה מס' 5 נצפה leverage גדול על המודל (כמעט 0.6) וסטיית תקן יחסית גבוהה (קרוב ל-0.08) ולכן דוגמה זו חריגה וצריכה להיבדק. לפי Mode 3, לגל עירור מספר 9 כלומר אורך גל 285 נ"מ ($240 + 5 \cdot 9 = 285$) נצפה leverage גדול על המודל, ה-leverage הגדול מוסבר בכך שאורך גל זה דומיננטי בספקטרומי ארבעת הרכיבים. בנוסף, השגיאה בו (סטיית התקן) אינה חריגה, ביחס לאורכי גל אחרים. מסיבה זו, כדי לשפר את המודל רק דוגמה מס' 5 הוצאה.

jack-knife (4)- מכיוון שלדוגמה מס' 5 השפעה חריגה על המודל, היא הוצאה ממנו והמודל הורץ שנית עבור ארבעה רכיבים. איור 8 מציג את ה-loadings של הרכיב היחסי עבור כל הרכיבים בדוגמאות וספקטרומי העירור והפליטה שלהם ללא דוגמה 5. הפיק השלילי בספקטרום העירור (Mode 3) שהוצג באיור 6 נעלם, מכיוון שהוא נגרם כתוצאה מדוגמה 5 שהוצאה. שיפור במודל נצפה גם מבחינת ערך ה-core consistency כפי שניתן לראות באיור 9.

הערה: גם בדוגמה 48 מאיור 7 נצפו leverage וסטיית תקן גבוהים (Mode 1) ביחס לשאר הדוגמאות. אולם, הוצאתה נבחנה ומכיוון שלא השפיעה על המודל הדוגמה הושארה.

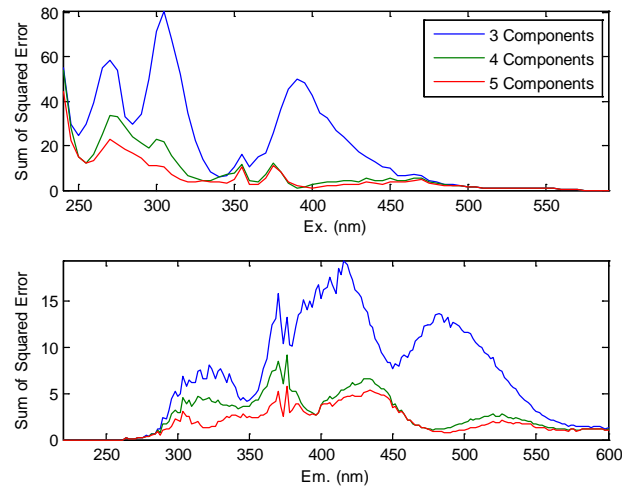


איור 8. loadings של כל אחד מהרכיבים, עבור מודל של ארבעה רכיבים ללא דוגמה 5. כל רכיב מסומן בצבע אחר, Mode 1 - loadings של הרכיז היחסי של הרכיבים (ציר y) בדוגמאות כנגד מספר הדוגמה (ציר x). Mode 2 ו- Mode 3 מציגים את ה-loadings של ספקטרומי הפליטה והעירור, בהתאמה, עם מס' סידורי של אורך גל הפליטה או העירור בציר x.



איור 9. ערך core consistency של מערך לכיש עבור מודל של ארבעה רכיבים ללא שכבה 5. הקו הצהוב מתאר את ההתפלגות הרצויה של ה-core consistency. הנקודות מתארות את ערכי כל נקודה במערך כאשר הנקודות האדומות הן נקודות ה-superdiagonal והנקודות הירוקות הן הנקודות במערך שאינן ב-superdiagonal. ציר y - ערך הנקודות. ציר x - מספרי הנקודות.

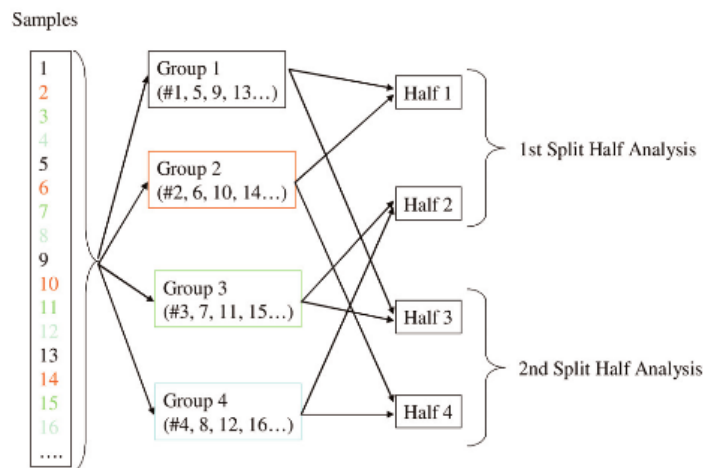
שגיאה - איור 10 מתאר את סר"ס השגיאה (הגורם ϵ במודל ה-PARAFAC (משוואה 3)) של כל המטריצות וגלי הפליטה במערך כנגד אורכי גל העירור (Ex) וסר"ס השגיאה של כל המטריצות וגלי העירור במערך כנגד אורכי גל הפליטה (Em), במודלים של: שלושה, ארבעה וחמישה רכיבים. במודל של ארבעה רכיבים לעומת מודל של שלושה רכיבים, השגיאה הופחתה באופן משמעותי. לעומת זאת, ההפחתה הרבה פחות משמעותית במודל של חמישה רכיבים לעומת מודל של ארבעה רכיבים. נתון זה מחזק את בחירת מודל ארבעת הרכיבים כמודל המתאים ביותר.



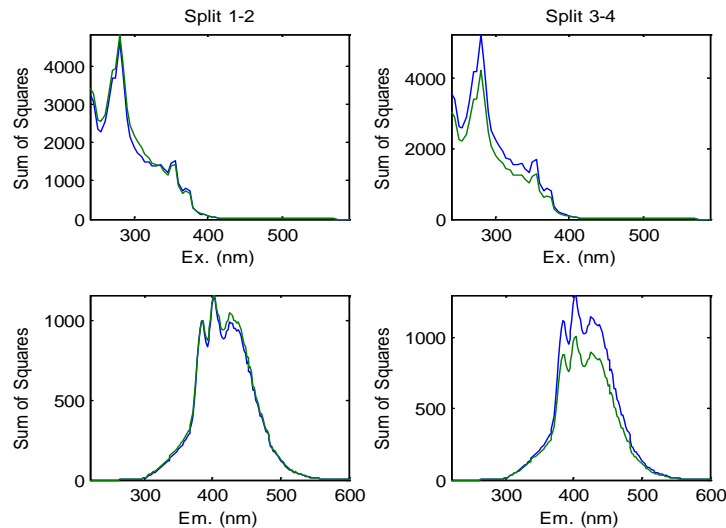
איור 10. סר"ס השגיאה כנגד אורכי גל העירור (Ex) והפליטה (Em) במודלים של: שלושה, ארבעה וחמישה רכיבים. ציר y- סר"ס שגיאה, ציר x- אורך גל נ"מ.

אימות מודל ארבעת הרכיבים:

(6) **split-half**- הדוגמאות במערך חולקו לארבע קבוצות כפי שמתואר באיור 11, כאשר כל קבוצה שוכפלה והוצבה בשני חצאים שונים (לדוגמה, קבוצה 1 הוצבה בחצי מספר אחד עם קבוצה 2 ובחצי מספר 3 עם קבוצה שלוש) וכך נוצרו ארבעה חצאים שונים. חצאים 1 ו-2 הוצבו לניתוח split-half ראשון וחצאים 3 ו-4 הוצבו לניתוח split-half שני, כך ששני ניתוחי ה-split-half מכילים את כל הדוגמאות אבל הם אינם זהים מבחינת חלוקת הדוגמאות בתוכם (מטרת הניתוח הכפול היא להגדיל את הרנדומליות בפיזור הדוגמאות כדי להקטין עוד יותר את הסיכוי לטעות). סר"ס המטריצות ואורכי גל הפליטה/העירור בכל אחד מארבעת החצאים מוצג באיור 12 כנגד אורכי גל העירור (Ex) והפליטה (Em).

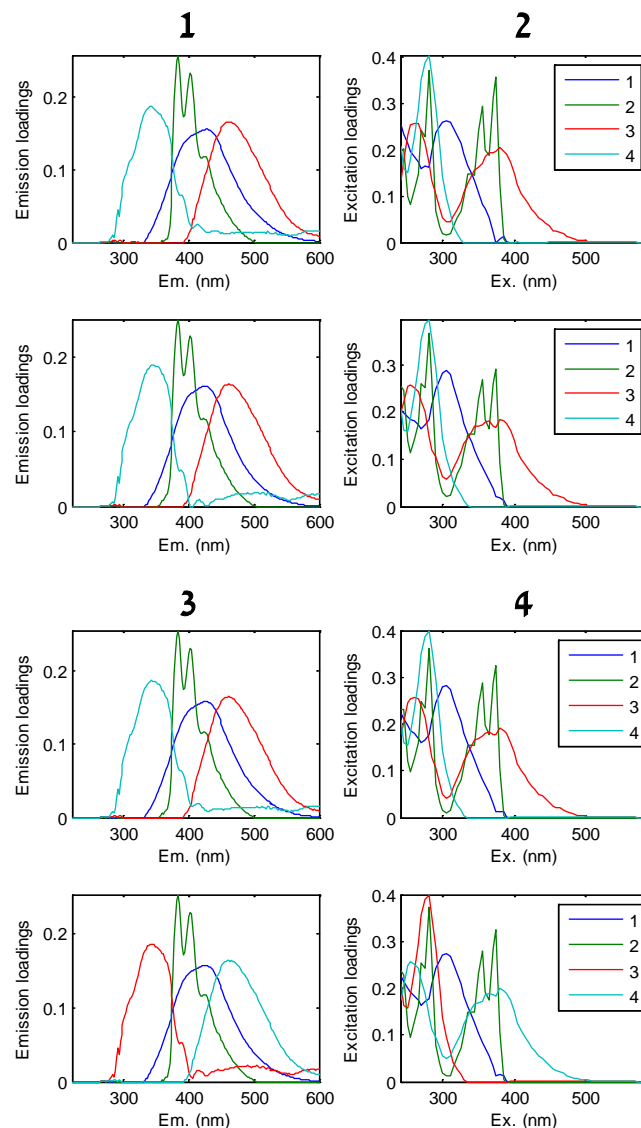


איור 11. חלוקת הדוגמאות לארבע קבוצות, המזינות ארבעה חצאים שונים בשני ניתוחים שונים, לצורך אימות בגישה של split-half (Stedmon and Bro, 2008).



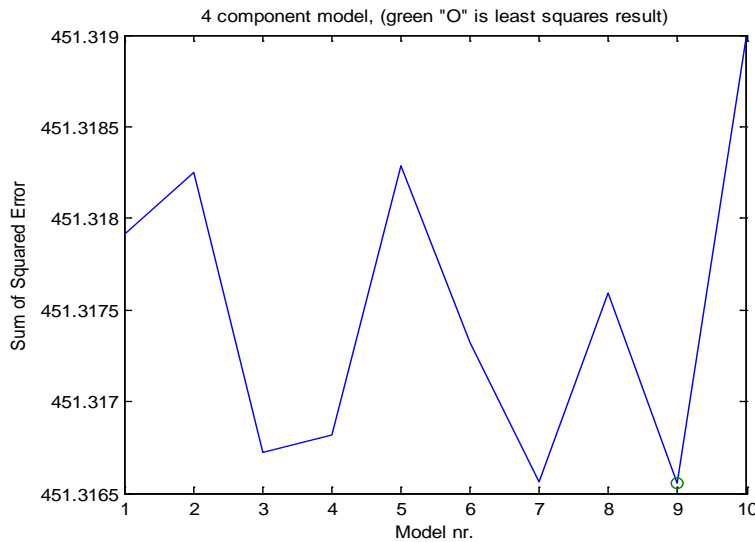
איור 12. סר"ס השגיאה כנגד אורכי גל העירור (Ex) והפליטה (Em) של ארבעת החצאים (1-2-3-4) שחולקו לשני ניתוחי split-half שונים 1-2 ו-3-4 (איור 11). ציר y- סר"ס, ציר x- אורך גל נ"מ.

אימות ה-split-half בוצע ע"י השוואת כל אחד מהחצאים, למודל של ארבעה רכיבים באמצעות פונקציה של אלגברה לינארית המבוססת על מקדם החפיפה של Tucker (Tucker Congruence Coefficients). השוואה זו בוצעה עבור כל אחד מארבעת החצאים וכולם אומתו עם המודל (איור 8). איור 13 מתאר את ספקטרומי העירור והפליטה של כל אחד מארבעת הרכיבים, בכל אחד מהחצאים שאומתו מול המודל. האימות האלגברי של המודל ניתן להבנה ויזואלית, ע"פ הדמיון של ספקטרומי העירור והפליטה בכל אחד מארבעת החצאים (איור 13) לספקטרומי העירור והפליטה של המודל (איור 8).



איור 13. ספקטרומי העירור (נגד אורך גל עירור, Ex) והפליטה (נגד אורך גל פליטה, Em) מוצגים עבור כל רכיב בצבע שונה בכל אחד מארבעת החצאים ע"פ שני ניתוחי ה-split-half השונים שבוצעו (הרכיבים מוצגים כפי שהוצגו באיורים 6 ו-8 ב-Mode 2 ו-Mode 3). ציר y-loadings, ציר x-אורך גל נ"מ.

(7) בדיקת ההשפעה של הנקודה בה הורץ המודל- לאחר שנבחר מודל של ארבעה רכיבים כמודל המתאים ביותר עבור הדוגמאות מלכיש ולאחר שהמודל אומת ע"י ניתוח split-half, נדרש מבחן נוסף לאימות המודל, כדי לוודא שהתוצאות אמינות ולא נבעו מאקראיות של הנקודה בה הורץ המודל. באיור 14, מוצגות 10 הרצות רנדומאליות של מודל ארבעת הרכיבים עבור המערך של לכיש (ללא דוגמה מס' 5), המראות בדיוק של שתי ספרות אחרי הנקודה ששגיאות דומות היו מתקבלות בכל הרצה שונה של המודל ולכן לא מדובר בנקודת מינימום מקומית שגרמה לאמת מודל שגוי.



איור 14. בדיקת השפעה של הנקודה בה הורץ המודל של ארבעה רכיבים עבור מערך לכיש על סר"ס השיאה. ציר y- סר"ס שיאה, ציר x- מספר הרצה של המודל, בנקודה הירוקה מוקף המודל עם השיאה הנמוכה ביותר.

בכל אחד מ-13 המערכים שנותחו (טבלה 4), בחירת מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר בוצעה באותו תהליך כפי שנבחר מודל ה-PARAFAC המייצג ביותר עבור מערך לכיש. כאשר הייתה התלבטות בין מודלים בגלל התאמה נמוכה של אחד מהקריטריונים, סדר ההעדפות נקבע ע"פ המודל שאומת ע"י split-half ונקודת מינימום מקומית, שגיאה ולבסוף core consistency. טבלה 5 מציגה את מספר הרכיבים שנמצאו בכל מערך, את מספר השכבות (דוגמאות) בו ומספר השכבות שהוצאו ממנו בניתוח. מהמערכים של אילון ורעננה לפני ואחרי סינון, הוצאו מס' שכבות מהמודל, כיון שהן הפריעו לאימותו (כמו לעיל בדוגמה מס' 5 בלכיש). ברעננה, הוצאו יחסית הרבה שכבות מכיון שבאחד מתאריכי הדיגום נצפה רכיב אקראי שהשפיע על המודל (הרכיב הנ"ל פסל ארבע דוגמאות בכל מערך של לפני ושל אחרי סינון ושמונה דוגמאות במערך המאוחד). מטבלה 5 נראה שמספר הרכיבים בדרך כלל לא השתנה בין הפרקציה של החא"מ הפלאורסנטי (הדוגמאות לאחר סינון) לפרקציה של החומר האורגני הפלאורסנטי הכללי (לפני סינון). תוצאות שלושת המערכים מאילון היו גבוליות עבור מודל של ארבעה רכיבים, אך לפי סדר הקריטריונים לעיל נבחר מודל של שלושה רכיבים לתיאור המערך המאוחד בשונה מהמערכים הנפרדים.

טבלה 5. תוצאות הניתוחים עבור המערכים השונים ומספר השכבות שהוצאו בכל ניתוח.

#	מערך	מס' שכבות (דוגמאות) במערך	מס' שכבות (דוגמאות) שהוצאו	מס' רכיבים שהתקבלו
1	לכיש אחרי סינון	52	1	4
2	אילון אחרי סינון	48	2	4
3	אילון לפני סינון	30	1	4
4	אילון מאוחד (אחרי ולפני סינון)	78	3	3
5	שפד"ן אחרי סינון	39	-	4
6	שפד"ן לפני סינון	18	-	4
7	שפד"ן מאוחד (אחרי ולפני סינון)	57	-	4
8	רעננה אחרי סינון	32	6	4
9	רעננה לפני סינון	28	6	4
10	רעננה מאוחד (אחרי ולפני סינון)	60	12	4
11	כל המט"שים אחרי סינון	171	-	6
12	כל המט"שים לפני סינון	76	-	4
13	כל המט"שים מאוחד (אחרי ולפני סינון)	247	-	6

5.1.2. הרכיבים הפלאורסנטיים שהתקבלו בניתוח מטריצות העירור-

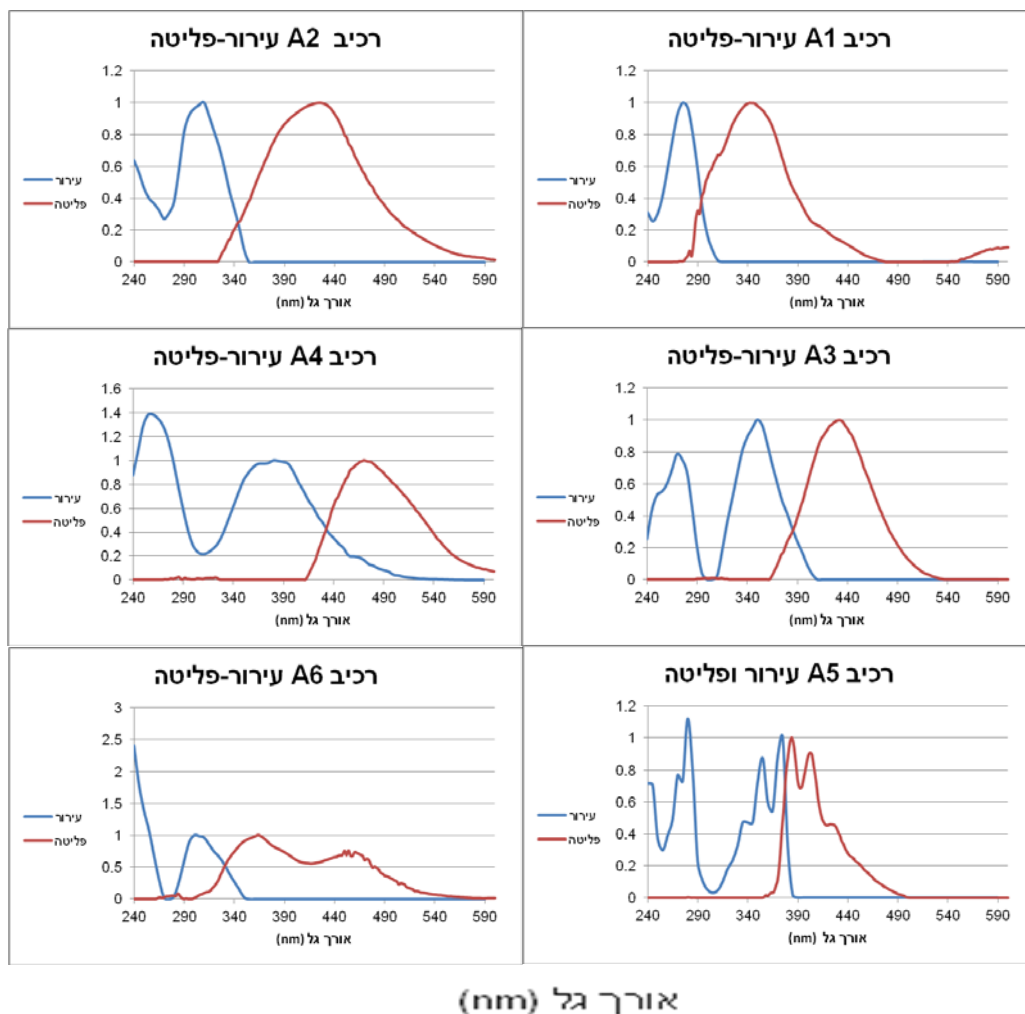
פליטה בעזרת מודל ה-PARAFAC

בניתוח המטריצות הפלאורסנטיות מכל אחד מהמערכים, זוהו בסה"כ שישה רכיבים פלאורסנטיים שונים (כולם מופיעים במערכים #11 ו-#13), שקיבלו את הכינויים A1-A6 ומוצגים ע"פ ספקטרומי העירור-פליטה שלהם במערך 13, בטבלה 6 ובאיורים 15 ו-16. טבלה 7 מסכמת את שיאי העירור והפליטה שזוהו בעזרת PARAFAC בכל אחד מ-13 המערכים המפורטים בטבלה 5. כל אחד מהרכיבים שהתקבל, מכל אחד מ-13 המערכים השונים שנותחו (טבלה 7), דומה לאחד מרכיבים מוצגים בטבלה 6. השוני בין רכיבים דומים במערכים שונים, בא לידי ביטוי ע"י תזוזה מינימלית (20-2 נ"מ, למעט מקרה חריג ברכיב A2 במערך רעננה לפני (#9)) של שיאי העירור או הפליטה לאורכי גל קצרים או ארוכים יותר. רכיבים A1-A3 זוהו בדוגמאות מים מכל אחד מארבעת המט"שים בכל הניתוחים. במערך אילון מאוחד (#4) רכיב A3 כולל בתוכו גם את רכיב A4 שבודד במערכים הנפרדים של אילון (#3-#2). רכיב A4 זוהה בדוגמאות מים מאילון ומרעננה בכל הניתוחים, למעט הניתוח של אילון מאוחד (#4) בו הוא לא בודד מרכיב A3. לעומתם, רכיב A5 היה ייחודי לדוגמאות מים מלכיש ורכיב A6 ייחודי לדוגמאות מים משפד"ן (זוהה בשפד"ן בשלושת המערכים #5-#7).

טבלה 6. הרכיבים הפלאורסנטיים שזוהו בניתוח המערך המאוחד (#13) עבור דוגמאות מיס מכל המט"שים, ואורכי גל של שיאי העירור והפליטה שלהם (בשיאי העירור הממוקמים באורך גל 240 נ"מ מופיע הסימן <, מכיוון שהניתוח החל באורך גל זה, אבל השיא של העירור נמצא כנראה באורך גל קצר יותר).

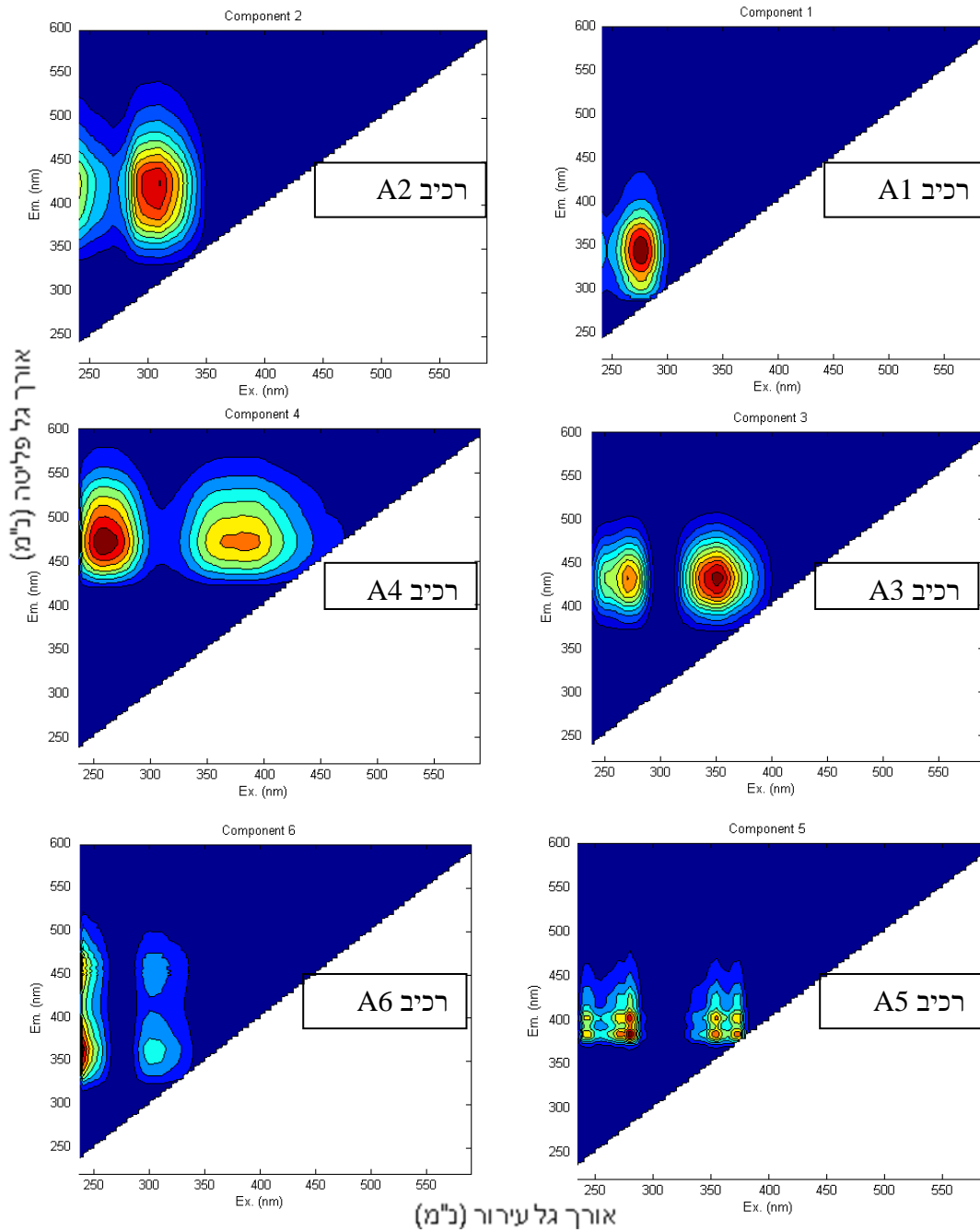
רכיב	שיאי העירור אורך גל, נ"מ	שיאי הפליטה אורך גל, נ"מ
A1	<240,275	342
A2	<240,310	426
A3	255,380	470
A4	270,350	432
A5	245,270,280,355,375	384,402
A6	<240,300	364,454

עוצמה מנורמלת



אורך גל (nm)

איור 15. ספקטרומי העירור-פליטה של הרכיבים הפלאורסנטיים. ספקטרום העירור הוא השמאלי-כחול וספקטרום הפליטה הוא הימני-אדום. ציר y- עוצמה מנורמלת (normalized spectral loading) וציר x- אורך גל. (נרמול העוצמה עבור כל רכיב בוצע ביחס לנקודת המקסימום של השיא. אם היו שני שיאי עירור או פליטה, העוצמה בעירור נורמלה ביחס לשיא שנמצא באורכי גל ארוכים יותר והעוצמה בפליטה נורמלה ביחס לשיא שנמצא באורכי גל קצרים יותר).



איור 16. מפות עירור-פליטה-עוצמה של הרכיבים הפלאורסנטיים. ציר y- אורך גל פליטה, ציר x- אורך גל עירור. העוצמה מבוטאת ע"י צבעים, כאשר הצבע אדום מבטא את העוצמה החזקה ביותר.

טבלה 7. שיאי העירור והפליטה של הרכיבים A1-A6 באורכי גל נ"מ, בכל אחד מ-13 המערכים שנותחו. (מאוחד מאוחד- 13, מאוחד לפני- 12 וכן הלאה בסדר יורד עד לכיש- 1).

רכיב/מערך	מאוחד נאורח	מאוחד לפני	מאוחד אחרי	רעננה נאורח	רעננה לפני	רעננה אחרי
A1 עירור	<240,275	<240,275	<240,275	<240,275	<240,275	<240,275
פליטה	342	338	346	340	338	346
A2 עירור	<240,310	<245,325	<240,305	<240,305	<240,305	<240,305
פליטה	426	430	422	420	388	426
A3 עירור	255,380	255,385	255,380	260,390	260,390	265,380
פליטה	470	460	468	472	472	472
A4 עירור	270,350		270,350	270,350	270,345	270,350
פליטה	432		432	430	434	432
A5 עירור	245,270,280,355,375		245,270,280,350,375			
פליטה	384,402		384,402			
A6 עירור	<240,300	<240,300	<240,300			
פליטה	364,454	366,454	368,444			
רכיב/מערך	שפד"ן נאורח	שפד"ן לפני	שפד"ן אחרי	אילון נאורח	אילון לפני	אילון אחרי
A1 עירור	<240,275	<240,275	<240,275	<240,275	<240,275	<240,280
פליטה	342	334	346	344	342	346
A2 עירור	<240,325	<240,325	<240,325	<240,315	<240,310	<240,305
פליטה	430	430	432	432	422	426
A3 עירור	255,380	255,380	255,375	275,375	260,375	255,380
פליטה	456	456	456	452	472	462
A4 עירור					270,350	270-275,350
פליטה					430	430
A5 עירור						240,270,280,355,375
פליטה						384,402
A6 עירור	<240,300	<240,300	<240,300			
פליטה	364,460	364,460	356-360, 454-464			

*אחרי- אחרי סינון, לפני- לפני סינון. הדוגמאות בלכיש נמדדו רק אחרי סינון
 ** במערך אילון מאוחד רכיב A3 מכיל גם את רכיב A4 שבודד ממנו במערכים אילון לפני ואילון אחרי

5.1.3. זיהוי הרכיבים הפלאורסנטיים

זיהוי הרכיבים הפלאורסנטיים, בוצע ע"פ מיקומי שיאי העירור והפליטה והשוואתם לרכיבים דומים שנצפו בעבר. נקודות שיאי העירור והפליטה של כל אחד מהרכיבים מפורטות בטבלאות 6 ו-7.

ספקטרומי הפליטה של רכיבים A1-A4 מורכבים משיא אחד. ספקטרומי העירור של רכיבים A3 ו-A4 מורכבים משני שיאים (איורים 15 ו-16). נראה שרכיבים A1 ו-A2, בנוסף לשיא עירור אחד ברור, יש גם שיא באורך גל הקטן מ-240 נ"מ שלא נצפה מפני שהניתוח החל באורך גל 240 נ"מ.

ספקטרום פלאורסנטי בעל שני שיאים של עירור ושיא אחד של פליטה, מצביע על כך שהעירור התרחש מהמצב הבסיסי S_0 לשני מצבים מעורערים S_1 ו- S_2 (דיאגרמת יבלונסקי, איור 1). בניגוד לעירור, הפליטה מתרחשת מהרמה האנרגטית הנמוכה של המצב המעורער S_1 בלבד למצב הבסיסי S_0 , לכן **בד"כ** יש רק שיא פליטה אחד (Lakowicz, 1999).

רכיב A1 זוהה כרכיב דמוי חומר חלבוני- דמוי חומצת אמינו טריפטופן, רכיב מוכר שנצפה בעבר כרגיש לפעילות מיקרוביאלית (Stedmon et al., 2003; Hudson et al., 2008; Henderson et al., 2009; Gue et al., 2012). רכיבים A2-A4 זוהו כרכיבים דמויי חומרים הומיים ומתוכם, רכיב A2 נצפה אף הוא קשור לפעילות מיקרוביאלית (Stedmon and Markager, 2005; Gue'guen et al., 2011a; Murphy et al., 2011; Zhang et al., 2011). רכיבים A1-A4 ובמיוחד רכיבים A1-A3 הינם רכיבים נפוצים שכבר זוהו הרבה פעמים בעבר כמפורט בטבלה 8.

טבלה 8. זיהוי רכיבים A1-A4 במחקרים קודמים.

רכיב	נצפה ע"י
A1	Stedmon et al.,2003; Stedmon et al., 2012; Murphy et al., 2006, Murphy., et al 2008; Ohno & Bro, 2006; Hua et al., 2007; Borisover et al., 2009; Gue'guen et al., 2011a; Gue'guen et al., 2011b; Hur and Cho, 2012; Gue et al., 2012; .2010 סאס
A2	Stedmon and Markager, 2005; Stedmon et al., 2012; Murphy et al., 2006; Murphy et al., 2011; Hua et al., 2007; Baghoth et al., 2011; Gue et al., 2012; Gue'guen et al., 2011a; Seredynska-Sobecka et al., 2011; Zhang et al., 2011.
A3	Stedmon et al.,2003; Stedmon and Markager, 2005; Holbrook et al., 2006; Murphy et al., 2008; Murphy et al., 2011; Gueguen et al., 2011a; Gueguen et al., 2011b; Zhang et al., 2011; Hur and Cho, 2012.
A4	Stedmon and Markager, 2005; Murphy et al., 2006; Murphy et al., 2008; Baghoth et al., 2011.

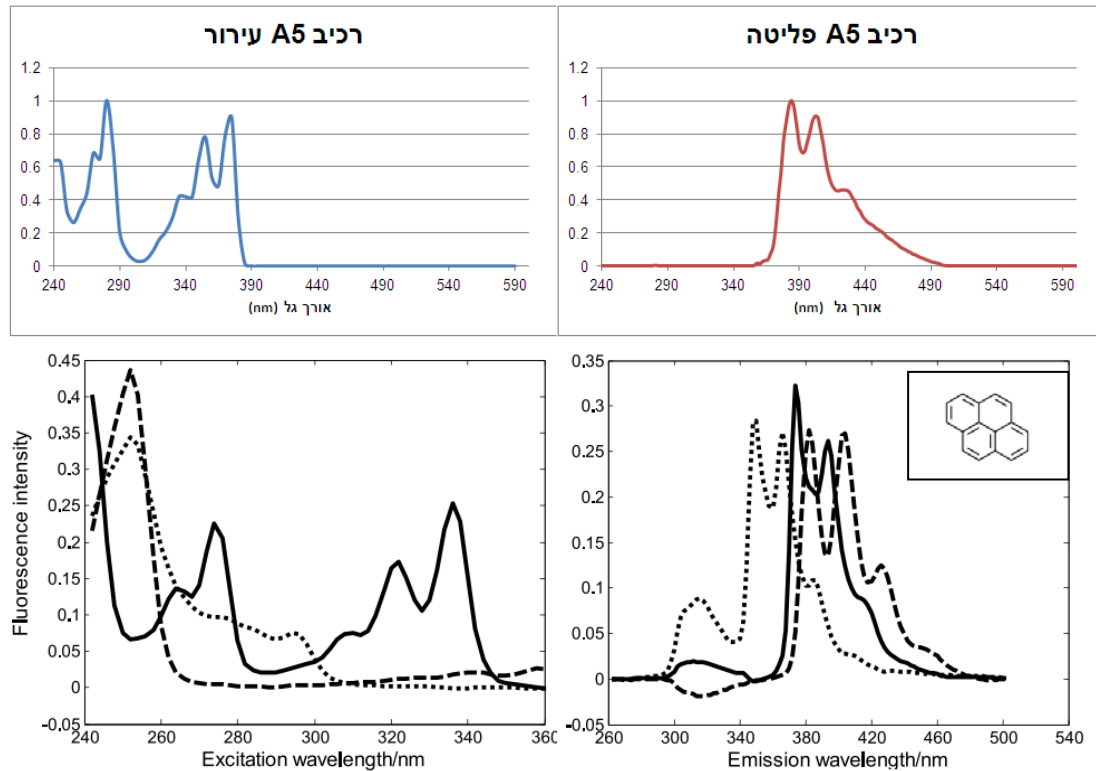
ספקטרום העירור של רכיב A5 (איורים 15 ו-16) מורכב משתי קבוצות של שיאים (קצרים וארוכים יותר מאורך גל 300 נ"מ) כשכל קבוצה מורכבת גם כן משני שיאים קרובים אחד לשני. שתי קבוצות של שיאים הן תוצאה של עירור לשני מצבי ערעור שונים (S_1 ו- S_2 כני"ל רכיבים A1-A4) והשיאים הקרובים בתוך כל קבוצה הם תוצאה מעירור לרמה אנרגטית שונה בתוך אותו מצב מעורר (Lakowicz, 1999). גם ספקטרום העירור של רכיב A6 מורכב משני שיאים של עירור שנגרמו כתוצאה מעירור לשני מצבי עירור שונים (S_1 ו- S_2)

לעומת רכיבים A1-A4, לרכיבים A5 ו-A6 ספקטרום פליטה ייחודי בעל שני שיאים- מאפיין נדיר בחא"מ הפלאורסנטי (Stedmon et al., 2003), המעיד על נוכחותו של חומר או מזהם ייחודי.

שיאי הפליטה של רכיב A5 (איורים 15 ו-16) צרים וקרובים. במקרה זה, השיאים הקרובים של הפליטה נובעים ממעבר האלקטרון ממצב S_1 לרמות תנודתיות שונות במצב הבסיסי S_0 , לפני שהוא דועך ללא פליטת אור לרמה האנרגטית הנמוכה ביותר (דיאגרמת יבלונסקי-איור 1). ספקטרום הפליטה ברכיב A5 הוא השתקפות הפוכה של ספקטרום העירור באורכי גל הארוכים מ-300 נ"מ (איור 15). תופעה זו ידועה כ"אפקט המראה" ומעידה על כך שהתנודתיות ברמות האנרגטיות של המצב הבסיסי- S_0 והמצב המעורר- S_1 דומה, ואותם שינויים באנרגיה התרחשו בעירור מ- $S_0 \rightarrow S_1$ ובפליטה מ- $S_1 \rightarrow S_0$ (Lakowicz, 1999). כמו כן מסתבר שהמבנה הייחודי של ספקטרום העירור ברכיב A5 באורכי גל הקצרים מ-300 נ"מ, נובע גם כן מתנודתיות של המצב המעורר השני- S_2 .

ספקטרום פליטה רב שיאים מעיד על נוכחות של פרגמנט בעל מבנה מולקולרי הדומה לזה שקיים בתרכובות ממשפחת הפחמימנים הארומטיים הרב טבעתיים (PAHs), מסיבה זו רכיב A5 נקרא רכיב דמוי PAH. איור 17 מציג את ספקטרומי העירור פליטה של שלושה רכיבים השייכים למשפחת PAHs: פנטרן, אנטרסן, ופיירין, ספקטרום העירור-פליטה של רכיב A5 דומה לספקטרום העירור-פליטה של החומר פיירין (איור 17) שהוא חומר ארומטי בעל ארבע טבעות. למרות הדמיון הויזואלי בין ספקטרומי העירור-פליטה של רכיב A5 ופיירין, השיאים אינם

ממוקמים באותם אורכי גל. שיאי העירור של רכיב A5 ממוקמים באורכי הגל 245, 270, 280, 355 ו-375 (טבלאות 6-7) לעומת שיאי העירור של פיירין שממוקמים באורכי הגל 240, 260, 320, 272, ו-334 (איור 17). שיאי הפליטה של רכיב A5 ממוקמים באורכי הגל 384 ו-402 (טבלאות 6-7) לעומת שיאי הפליטה של פיירין שממוקמים באורכי גל 372 ו-392 (איור 17). תזוזה זו של השיאים יכולה לנבוע מנוכחות של קבוצות פונקציונליות (Komada et al., 2012). רכיב כמו A5 דמוי PAH, מעיד על זיהום ספציפי כנראה ממקור תעשייתי שחדר למים.



איור 17. ספקטרומי הפליטה של רכיב A5 (חלק עליון), החומרים פננטרן (נקודות), אנטרסן (מקווקו) ופיירין (קו) (Wang et al., 2010) והמבנה המולקולרי של פיירין. ציר x- אורך גל פליטה בני"מ. ציר y- עוצמה.

שני שיאי העירור של רכיב A6 (איורים 15 ו-16), נוצרו גם כן כתוצאה מעירור מהמצב הבסיסי לשני מצבים שונים S_1 ו- S_2 . שני שיאי פליטה שונים ורחוקים כמו שיש ברכיב A6 (איורים 15 ו-16), יכולים להעיד על שינויים בסידור הגיאומטרי של הגרעין במצב המעורער, שנובעים מזמן חיים ארוך יחסית של המצב המעורער (Lakowicz, 1999).

הסבר אפשרי נוסף, ע"פ Stedmon and Markager (2005) שזיהו רכיב בעל שני שיאי פליטה- יתכן ומדובר בשני רכיבים שונים בעלי דפוס השתנות ריכוזים דומה במערך הדוגמאות שנאספו ולכן המודל זיהה אותם כרכיב אחד ולא הצליח להפריד ביניהם. הפרדה בין הרכיבים, תתאפשר בהגדלת מאגר הדוגמאות במערך. אם הבחנה זו נכונה, הפרדה בין שיאי הפליטה של רכיב A6 תאפיין רכיב בעל שיא פליטה באזור אורך גל 360 נ"מ ורכיב בעל שיא פליטה באזור אורך גל של 450 נ"מ. הפרדה זו תצביע על הימצאות רכיב דמוי חומר חלבוני נוסף ורכיב דמוי חומר הומי נוסף בהתאמה. ההפרדה של שיאי העירור בעייתית יותר, שיא עירור באזור אורך גל 300 נ"מ הוא מקרה קיצון אך אפשרי גם לרכיב דמוי חומר הומי כמו רכיב A2 המוצג למעלה וגם

לרכיב דמוי חומר חלבוני כפי שדווח ע"י (Seredynska-Sobecka et al (2011). דפוס השתנות ריכוזים דומה בין שני הרכיבים יכול לנבוע מאינטראקציות ביניהם. אינטראקציות בין חלבונים לחומרים הומיים עלולות ליצור קומפלקסים קשים להפרדה. אינטראקציה כזו הוצעה כהסבר ליציבות ביולוגית של רכיב חלבוני (גם הוא בעל שיא פליטה באורך גל 264 נ"מ), שנמשכה לפחות 10 ימים בתרביות מים מנחל הקישון (Borisover et al., 2009).

5.1.4. השתנות ריכוז והרכב החא"מ הפלאורסנטי במי השפכים והקולחים לאורך שלבי הטיפול בכל אחד מהמתקנים

השינוי בהרכב החא"מ הפלאורסנטי במהלך הטיפול במט"ש, נבחן ע"פ השינוי שחל בריכוז היחסי הממוצע של כל רכיב פלאורסנטי במים במהלך הטיפול. ריכוז יחסי ממוצע הינו הערך הממוצע של הריכוז היחסי של רכיב מסוים במהלך כל תקופת הדיגום ומתייחס לשלב הטיפול נבחר במט"ש נתון. השינויים בריכוזים היחסיים הממוצעים מוצגים באיור 18 עבור הדוגמאות שעברו סינון (התוצאות המוצגות הן מהמערכים של כל אחד מהמתקנים בנפרד אחרי סינון, כלומר ממערכים #1, #2, #5 ו-#8 מטבלאות 4 ו-5).

רכיב A1 דמוי הטריפטופן, נמצא כבעל רגישות רבה לפעילות ביולוגית בכל המט"שים (למעט לכיש בו לא מבוצע טיפול ביולוגי), כאשר בשלב הטיפול הביולוגי התקבלה ירידה חדה בריכוזו (איור 18). בשלבי הטיפול האחרים, באילון וברעננה, לא נצפה דפוס ברור של שינוי בריכוז והוא נשאר ללא שינוי. לעומת זאת, בשפד"ן בשלב ההחדרה ירד ריכוזו היחסי של רכיב A1 לערכים נמוכים מאד עד אפסיים. בלכיש, לא נצפה שינוי מהותי בריכוז הרכיב לכל אורך הטיפול. רכיב A2 דמוי החומר ההומי, נצפה רגיש לשלב הטיפול הביולוגי בכל המט"שים (למעט לכיש בו לא מבוצע טיפול ביולוגי), כאשר בשפד"ן וברעננה נצפתה ירידה בריכוזו ואילו באילון נצפתה רק מגמה (ללא מובהקות) של ירידה בריכוזו. בשפד"ן, בעקבות טיפול ההחדרה, המשיך ריכוזו לרדת לערכים אפסיים. ברעננה, במעבר למאגר הראשון, לא נצפה שינוי בריכוזו ובטיפול השלישוני לאחר סינון עומק נצפתה ירידה בריכוזו. באילון, הטיפול הראשוני, לא השפיע על הריכוז היחסי של הרכיב ובלכיש, לא נצפה דפוס קבוע של השתנות ריכוז הרכיב לאורך כל שלבי הטיפול.

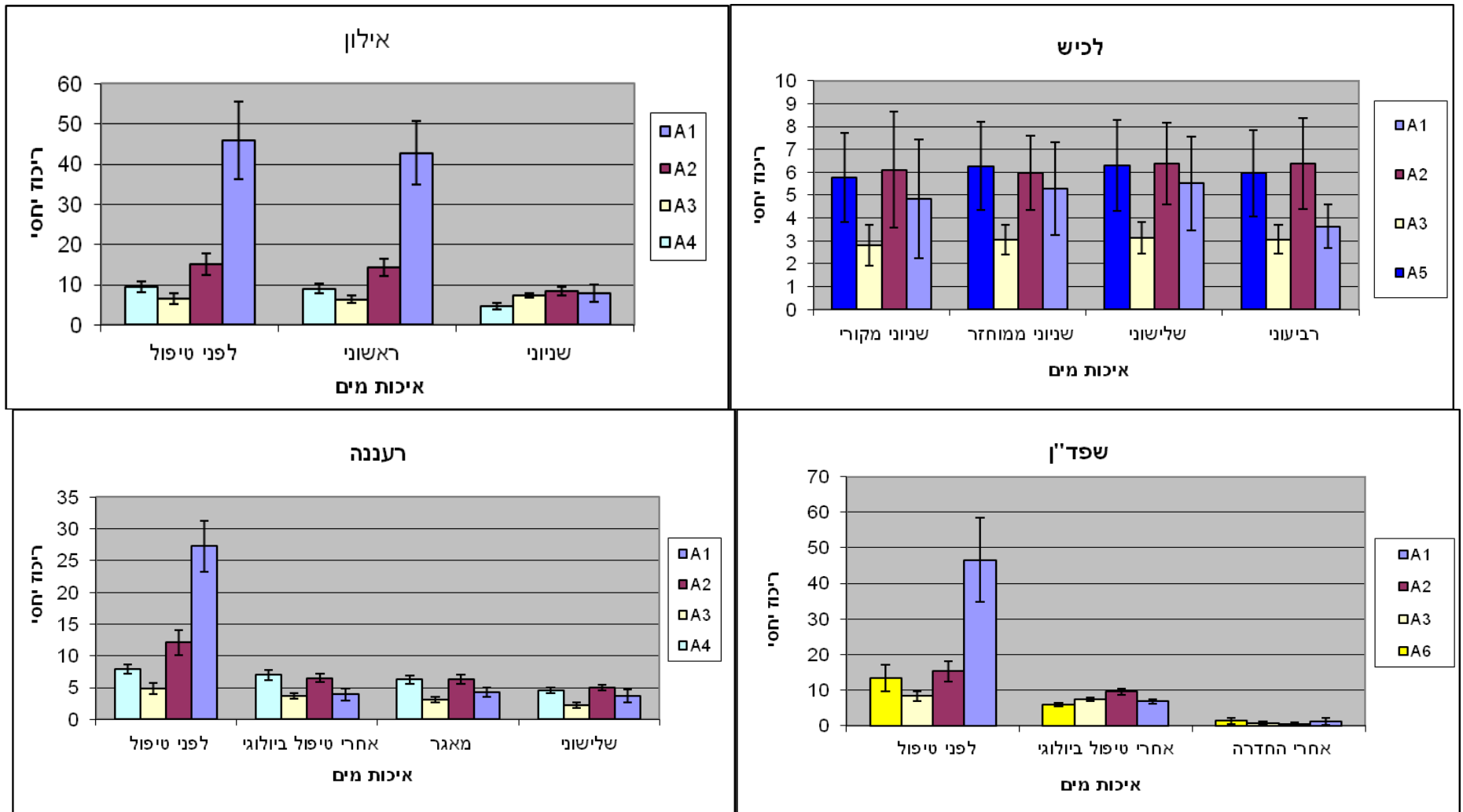
רכיב A3 דמוי החומר ההומי, נצפה עמיד יחסית לטיפול הביולוגי. ברעננה, ריכוז הרכיב ירד בהמשך הטיפול, בטיפול השלישוני. בשפד"ן, הוא ירד לערכים אפסיים בעקבות טיפול ההחדרה ובאילון, הטיפול הראשוני לא השפיע על ריכוזו כלל. בלכיש, לא נצפה שינוי לאורך כל הטיפול בריכוז היחסי של הרכיב.

רכיב A4 דמוי חומר הומי, נצפה ברעננה ובאילון בלבד ונצפה עמיד יחסית לטיפול הביולוגי. ברעננה נצפתה ירידה בריכוזו בטיפול השלישוני ובאילון, הטיפול הראשוני לא השפיע על ריכוז הרכיב.

רכיב A5 דמוי ה-PAH, התקבל בלכיש בלבד. זיהויו במים מעיד על זיהום אנטרופוגני מיוחד בסוגו, אולי מקורו במפעל אינטל בקרית גת שמהווה מקור לכ-50% מהמים המגיעים למתקן בלכיש. בריכוזו היחסי לא נצפה שינוי קבוע לאורך הטיפול. **הטיפול בלכיש, באופן כללי, לא שיפר את איכות המים ולא השפיע על אף אחד מריכוזי הרכיבים.**

רכיב A6 התקבל בשפד"ן בלבד, ונצפה רגיש יחסית לטיפול הביולוגי (יותר מרכיב A2 שנחשב רכיב דמוי חומר הומי רגיש לפעילות ביולוגית). תצפית זו תומכת בהשערה שצוינה בסעיף הקודם שרכיב A6 מורכב משני רכיבים- רכיב דמוי חומר חלבוני ורכיב דמוי חומר הומי הרגיש לפעילות מיקרוביאלית, שהמודל לא הצליח להפריד ביניהם. ריכוזו היחסי של הרכיב יורד לערכים אפסיים לאחר טיפול ההחדרה. **ככלל, טיפול ההחדרה בשפד"ן הצליח להרחיק את כל רכיבי החא"מ הפלאורסנטי שנצפו.**

רגישות הרכיב דמוי החומר החלבוני לטיפול הביולוגי, עמידותם היחסית של הרכיבים דמויי החומרים ההומיים (למעט רכיב A2) לטיפול הביולוגי והשפעת טיפולים מתקדמים (טיפול שלישוני) על ריכוזי הרכיבים דמויי החומרים ההומיים, דווחו גם ע"י Murphy et al (2011) שביצעה עבודה דומה במט"שים באוסטרליה. רגישות הרכיבים, דמוי החומר החלבוני ודמוי החומר ההומי A2 לטיפול הביולוגי, מתאימה גם לאפיונים נוספים שבוצעו בסוגי מים אחרים שאינם קולחים כפי שדווח לעיל (5.1.3). **ככלל, הטיפול הביולוגי, כמעט ולא השפיע על ריכוזיהם של הרכיבים דמויי החומרים ההומיים A3 ו-A4.** ניתן לומר שריכוזי הרכיבים A3 ו-A4 במי השפכים לפני הטיפול, נשארים ללא שינוי משמעותי במי קולחים ברמת טיפול שניונית אשר נפוצים מאד בהשקיית גידולים בישראל.



איור 18. השתנות ריכוזיהם היחסיים (הממוצעים לכל תקופת הדיגום) של הרכיבים הפלאורסנטיים במהלך הטיפול במט"שים השונים, שגיאת התקן מייצגת את השינויים בריכוז בין התאריכים השונים. ציר y- ריכוז יחסי של הרכיב. ציר x- איכות מים (שלב טיפול). הרכיבים מסומנים בצבעים הבאים: A1- סגול, A2- בורדו, A3- בז', A4- תכלת, A5- כחול וA6-צהוב.

5.1.5. גילוי תקלות בתהליך הטיפול וחדירת מזהמים למים, בעזרת

מדידת פלאורסנציה התלת ממדית

המדידה הפלאורסנטית מאפשרת לגלות תקלות בתהליך הטיפול במים או חדירת מזהמים למים. מכיוון שבישראל המים משמשים כמקור מים לחקלאות, ליתרון זה חשיבות רבה. במהלך תקופת הדיגום, נצפו במט"ש אילון שתי תקלות. בתאריך 3.4.11 נצפה קצף על פני המים בסוף הטיפול השניוני והמים נראו באיכות ירודה. בתאריך 1.5.11, מערכת הקירור בדוגם השפכים לא עבדה וכתוצאה מכך, המים היו חשופים לפעילות מיקרוביאלית במשך כיממה עד לדיגום. טבלה 9 מציגה את תוצאות הניתוח הפלאורסנטי עבור שנת הדיגום 2011 מהמערך של אילון אחרי סינון (#2, טבלאות 4 ו-5), ומודגשות בה התוצאות החריגות של התאריכים הנ"ל. ניתן לראות בטבלה 9, בחלק המפרט את התוצאות של שלב הטיפול השניוני, ממוצעם ושגיאת התקן שלהם, שבתאריך 3.4.11 עבור רכיבים A1 ו-A2 התקבלו ריכוזים יחסיים גבוהים משמעותית מאשר בתאריכים האחרים. תוצאות אלו מעידות על עומס אורגני גדול וחריג בתאריך הנ"ל שמעיד על כשל בטיפול. ניתן גם לראות בטבלה 9, בחלק המפרט את תוצאות של שלב הלפני טיפול, ממוצעם ושגיאת התקן שלהם, שבתאריך 1.5.11 עבור ארבעת הרכיבים A1-A4 התקבלו ריכוזים יחסיים נמוכים משמעותית. העומס האורגני הפלאורסנטי נמוך בתאריך זה מכיוון שמערכת הקירור בדוגם לא פעלה וכתוצאה מכך התרחשה פעילות ביולוגית שהפחיתה את העומס האורגני. (הערה- מס' הדוגמאות בשני חלקי הטבלה לא שווה, מפני שהדוגמה של לפני טיפול מה- 1.2.11 הוצאה מהמערך בשלב הניתוח כי היא הייתה חריגה (בדומה לדוגמה מספר חמש מהמערך של לכיש (פרק 5.1.1)).

טבלה 9. השתנות הריכוזים היחסיים של הרכיבים הפלאורסנטיים במט"ש אילון ב-2011. בשלבים לפני טיפול ואחרי טיפול שניוני, התוצאות החריגות מודגשות.

לפני טיפול

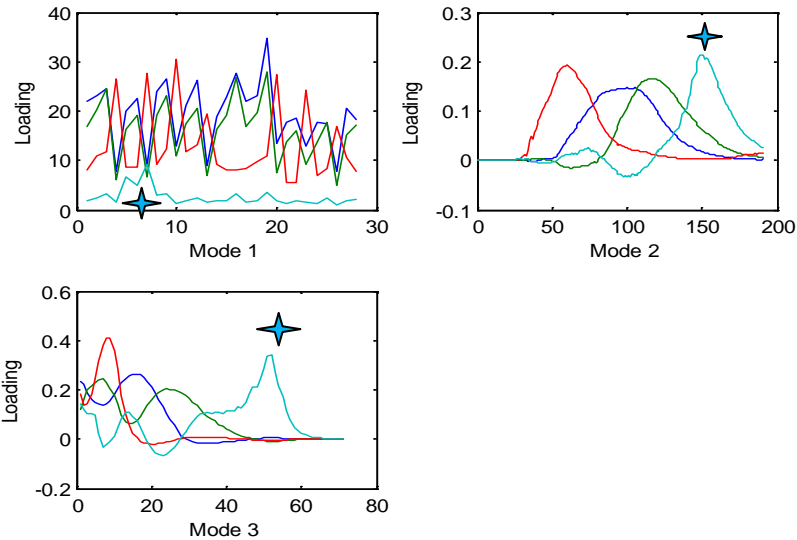
A4	A3	A2	A1	תאריך ושלב הטיפול
5.39	9.77	17.93	57.00	לפני טיפול 4.1.11
5.84	7.72	12.94	38.22	לפני טיפול 6.3.11
4.22	8.83	13.87	47.22	לפני טיפול 3.4.11
2.44	3.04	5.23	15.39	לפני טיפול 1.5.11
5.95	8.54	13.19	33.97	לפני טיפול 26.6.11
6.27	9.51	14.91	39.28	לפני טיפול 10.7.11
5.41	7.39	13.58	38.65	לפני טיפול 22.9.11
6.16	8.53	14.54	40.88	לפני טיפול 13.11.11
5.61	8.61	14.42	42.18	ממוצע ללא 1.5.11
0.70	0.87	1.70	7.65	שגיאת תקן ללא 1.5.11

אחרי טיפול שניוני

A4	A3	A2	A1	תאריך ושלב הטיפול
4.14	6.65	7.69	6.65	שניוני 4.1.11
3.89	6.07	6.85	7.01	שניוני 1.2.11
3.72	6.16	7.06	5.84	שניוני 6.3.11
4.95	7.84	14.51	37.57	שניוני 3.4.11
5.01	6.83	7.88	6.84	שניוני 1.5.11
4.64	6.89	7.70	5.84	שניוני 26.6.11
5.19	7.83	9.22	7.56	שניוני 10.7.11
5.47	8.29	10.22	11.65	שניוני 22.9.11
4.94	7.40	9.34	12.00	שניוני 13.11.11
		8.25	7.92	ממוצע ללא 3.4.11
		1.20	2.48	שגיאת תקן ללא 3.4.11

מלבד התקלות באילון, הדוגמאות ממט"ש רעננה מתאריך 13.3.11 הוצאו מהניתוחים של שלושת המערכים של רעננה: אחרי סינון, לפני סינון ומאוחד (10-#8), כיון שנצפה בהם רכיב אשר לא נצפה באף אחד מתאריכי הדיגום האחרים. בגלל מספרם המועט של הדוגמאות בתאריך זה (ארבע דוגמאות במערך לפני סינון, ארבע דוגמאות במערך אחרי סינון ושמונה דוגמאות במערך המאוחד), לא היה ניתן לאמת את הרכיב שנצפה בהם במודל ובנוסף הוא הפריע לאמת את שאר הרכיבים. לכן, הדוגמאות בהן הרכיב נצפה הוצאו מהמערכים בניתוח (טבלה 5). איור 19 מציג את ה-loadings של מערך "רעננה לפני סינון", לפני שהדוגמאות הוצאו, הרכיב שהוצא מסומן בצבע תכלת. ב-mode 1 ניתן להבין (בעזרת כוכב תכול) שהרכיב היה קיים רק בדוגמאות 5-8, mode 2 ו-mode 3 מתארים את ספקטרומי הפליטה והעירור שלו בהתאמה (מסומנים ע"י כוכב תכול), שנמצאים באורכי גל ארוכים, בהם נדיר למצוא חומר אורגני פלאורסנטי וזה סמן נוסף לחריגות של רכיב זה.

יתרון נוסף של המדידה הפלאורסנטית לאפיון החא"מ שבא לידי ביטוי באיור 19 ב-mode 1, הוא שהמודל הצליח לאבחן היכן בדיוק הרכיב נמצא ולא "אילץ" אותו על דוגמאות אחרות בהן הוא לא היה קיים.



איור 19. Loadings של מודל ה-PARAFAC עבור מערך "רעננה לפני" (לפני סינון). Mode 1 - loadings של הרכיז היחסי של הרכיבים בדוגמאות במערך (ציר y) כנגד מספר הדוגמה (סה"כ 28 דוגמאות). Mode 2 - loadings של ספקטרום הפליטה ע"פ סדר אורכי הגל (אורך גל מס' 1 הוא 220 נ"מ, גל מס' 2 הוא אורך גל 222 נ"מ וכו'). Mode 3 - loadings של ספקטרום העירור ע"פ סדר אורכי הגל (גל מס' 1 הוא אורך גל 240 נ"מ, גל מס' 2 הוא אורך גל 245 נ"מ וכו'). הכוכב התכול מסמן את הדוגמאות והשיאים החריגים המתארים נוכחות של הרכיב החריג.

5.1.6 השפעת סינון המים על ריכוז הרכיבים הפלאורסנטיים בחומר

האורגני

אחד ממעכביה של המתודולוגיה הפלאורסנטית לאפיון on-line של העומס האורגני בקולחים (ובמעקב אחרי איכות מים במערכות אחרות כמו מים עיליים, מי שתייה וכו'), הינו הצורך האפשרי של סינון מקדים של דוגמת המים לפני הבדיקה. הצורך בסינון נובע מכך, שלחומר האורגני החלקיקי מיוחסת תרומה לפיזור האור ולכן הוא נתפס כגורם מפריע למדידות הפלאורסנציה (Lakowicz, 1999). בנוסף, למרכיבים במים כחיידיקים ותאים יש גם כן פלאורסנציה שיכולה להפריע לאפיון החא"מ הפלאורסנטי. ע"פ Baker et al (2007) לסינון אין השפעה משמעותית על פלאורסנציה של רכיבים דמויי חומרים הומיים. אבל, סינון משפיע על פלאורסנציה של רכיבים דמויי חלבון (במקרה של קולחים, בעיקר על רכיב דמוי טריפטופן). לרכיבים דמויי חלבון, פוטנציאל להיות סמנים לפעילות מיקרוביאלית במים ובכך לאפיין את איכותם. על מנת לאפשר את אפיון איכות המים במט"שים ע"י בדיקה on-line, נדרשת בחינה מעמיקה של השפעת סינון מי קולחים ומי שפכים על תופעת הפלאורסנציה ככלל ועל אפיון ריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים במים בפרט. סיבה נוספת למדידת פלאורסנציה של דוגמאות לפני סינון, הינה לבחון את ההבדלים בין הרכב וריכוז החא"מ הפלאורסנטי לעומת הרכב וריכוז החומר האורגני הפלאורסנטי, לאורך שלבי הטיפול השונים ועל ידי כך לבחון את נחיצות הסינון לאפיון החא"מ.

כדי לבחון את השפעת הסינון על הפלאורסנציה והשתנות הריכוז של הרכיבים הפלאורסנטיים, נמדדה פלאורסנציה של דוגמאות מים מהמט"שים אילון, שפד"ן ורעננה לפני שהן עברו סינון בנוסף למדידות שבוצעו לאחר סינון. התוצאות שנבחנו, נלקחו מהמערך המאוחד של כל אחד מהמתקנים (7, #4, #10 ו-5), בעל המטריצות המייצגות את הדוגמאות של לפני ואחרי סינון במערך אחד (אחרת לא ניתן היה להשוות את התוצאות).

חישוב היחס בין ריכוזי הרכיבים במי הדוגמאות שעברו סינון לבין ריכוזי הרכיבים במי הדוגמאות שלא עברו סינון, בוצע רק במקרה בו לאותה דוגמה במודל שהורץ לניתוח המערך, גם לפני וגם אחרי סינון הייתה תוצאה (הדוגמאות ללא תוצאות אלו הדוגמאות שהוצאו מהמודל, טבלה 5). במקרה שהיו דוגמאות "חסרות", כלומר שלא היו להן תוצאות בשני המקרים, הן הוצאו מהחישוב. חישוב היחס הנ"ל בוצע ע"י חלוקת ריכוזו היחסי של כל רכיב בשלב טיפול X, מט"ש Y ותאריך דיגום Z שהתקבל במים אחרי סינון, בריכוזו היחסי של אותו רכיב מאותו שלב טיפול, מט"ש ותאריך דיגום, שהתקבל מאותה דוגמת מים בנפח שלה שלא עבר סינון.

לאחר חישוב היחס בין ריכוזי הפרקציות, איכויות המים חולקו לקטגוריות עיקריות, כדי להכניס מספר רב יותר של תצפיות בכל דרגת איכות. כאשר, כל דוגמאות המים משלושת המט"שים השייכות לשלבי טיפול הקודמים לטיפול הביולוגי, כלומר הדוגמאות משלב הלפני טיפול בשלושת המט"שים ומשלב הטיפול הראשוני באילון (שאיכות המים בהם דומה לשלב הלפני טיפול), הוכנסו לקטגוריה שנקראה "לפני טיפול". כל דוגמאות המים שעברו טיפול ביולוגי: שניוני מאילון, אחרי טיפול משפד"ן ומרעננה, מאגר ושלישוני מרעננה, שהם ברמת איכות מים יחסית דומה, הוכנסו לקטגוריה שנקראה "אחרי טיפול". הדוגמאות משפד"ן לאחר ההחדרה, שהם באיכות מים טובה מאד ביחס לדוגמאות האחרות, הוכנסו בנפרד תחת הקטגוריה של "אחרי החדרה". לאחר מכן, עבור כל הקטגוריה, חושבו הממוצעים ושגיאות התקן.

טבלה 10 מפרטת את מספר דוגמאות המים לכל רכיב בכל קטגוריית איכות מים ששימשו לבדיקת השפעת הסינון על הרכיבים הפלאורסנטיים.

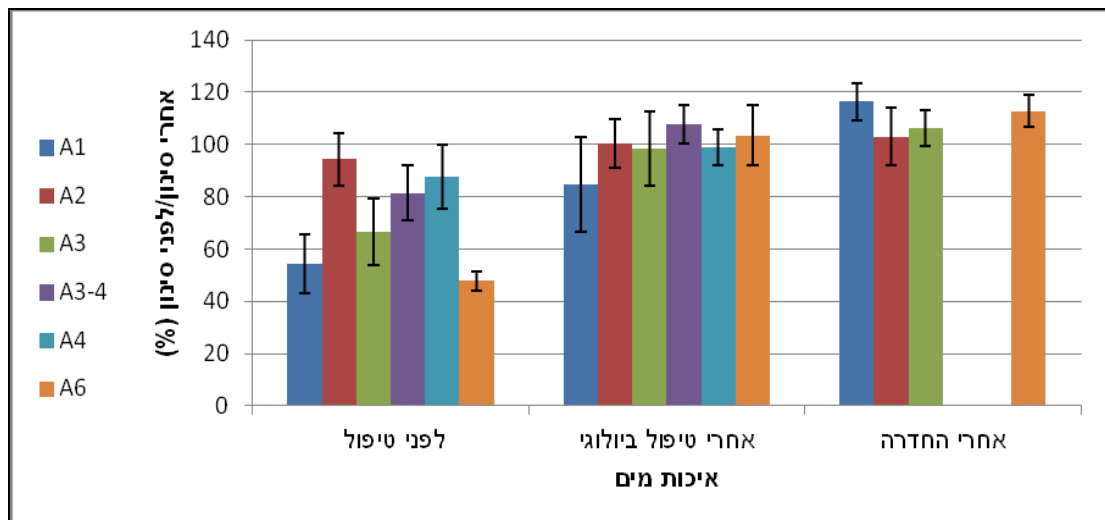
טבלה 10. מספר דוגמאות המים לכל רכיב בכל קטגוריית איכות מים ששימשו לבדיקת השפעת הסינון על הרכיבים הפלאורסנטיים.

מספר דוגמאות			רכיב
איכות מים			
אחרי החדרה	אחרי טיפול ביולוגי	לפני טיפול	
4	30	21	A1
5	30	21	A2
5	20	9	A3
-	8	13	A3-4
-	15	4	A4
5	6	5	A6

בניתוח של הדוגמאות מאילון (אילון מאוחד, #4) התקבלו רק שלושה רכיבים ולא ארבעה כמו בניתוחים הנפרדים ("אילון אחרי" סינון- #2 ו"אילון לפני" סינון- #3). לכן, במקום הרכיבים A3 ו-A4 מופיע רכיב הנקרא A3-4 המורכב משניהם (טבלה 10). הממוצעים של היחסים שחושבו, מוצגים באיור 20 (ב-%) עבור כל רכיב פלאורסנטי בנפרד (שגיאות התקן מתארות את השונות בין הדוגמאות).

ההשפעה של סינון דוגמת המים על הריכוז היחסי הממוצע שנצפה, השתנתה בין הרכיבים השונים ובין קטגוריות איכות המים השונות. עבור מי שפכים או מים באיכות דומה לשפכים כמו מים אחרי טיפול ראשוני מאילון, השפעת הסינון על הריכוז היחסי של הרכיבים דמויי החומרים ההומיים לא הייתה קבועה. על רכיב A2 (ירידה של 5% בממוצע) ורכיב A4 (ירידה של 12% בממוצע) לא הייתה לסינון השפעה מובהקת ואילו על ריכוזיהם של הרכיבים A3 ו-A3-4 לסינון

הייתה ההשפעה מובהקת והם פחתו ב-33% וב-19% בממוצע, בהתאמה. את הריכוז היחסי של הרכיבים A1 דמוי הטריפטופן ו-A6, הסינון הקטין בערך בחצי (46%-ו-52% בהתאמה). באיכות של קולחים מטופלים לאחר טיפול ביולוגי, לא הייתה לסינון השפעה מובהקת על רוב ריכוזי הרכיבים. כאשר, ריכוזי הרכיבים: A2, A3, A4 ו-A6 לא הושפעו כלל. לעומת ריכוז של רכיב A3-4 שנצפה במגמה מובהקת של עליה קלה (8%). ריכוזו של רכיב A1 לא הושפע בממוצע באופן מובהק, אבל נצפה במגמת ירידה (15%). באיכות מים טובה, כמו מים לאחר טיפול החדרה. הריכוזים של הרכיבים דמויי החומרים ההומיים A2 ו-A3, לא השתנו. לעומתם, ריכוזו של רכיב A1 דמוי הטריפטופן וריכוזו של רכיב A6 עלו (16%-ו-13% בהתאמה).



איור 20. השפעה ממוצעת של סינון דוגמאות המים על ריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים באיכויות מים שונות (שגיאות התקן מסמנות את טווח הסטייה של כל דוגמה מהממוצע). ציר y – חלוקה של ריכוזי הרכיבים אחרי סינון בריכוזי הרכיבים לפני סינון (ב-%). ציר x – איכות מים.

מבחינת השפעת הסינון על ריכוז הרכיבים, ככל שהמים באיכות ירודה יותר כמו מי שפכים, הסינון הפחית משמעותית את הריכוז של הרכיבים דמויי החומרים החלבונים וגם את הריכוז של חלק מהרכיבים דמויי החומרים ההומיים. לכן, בדוגמאות של מים באיכות ירודה, כדי לאפיין את החא"מ יש צורך בסינון לפני מדידת פלאורסנציה. עבור מים באיכות של קולחים שניוניים ושלישוניים ("אחרי טיפול ביולוגי"), הסינון לא השפיע או שנצפה בעל השפעה מועטה על הריכוז הנמדד עבור הרכיבים דמויי החומרים ההומיים. אולם, הרכיב דמוי הטריפטופן החלבוני נצפה בעל רגישות מסוימת לסינון. עדיין, ניתן לומר שהחומר האורגני הפלאורסנטי במים בדרגת איכות זו מוגדר כמעט כולו בפרקציה המומסת ואינו מצריך סינון מקדים. עבור מים באיכות טובה כמו מים לאחר טיפול החדרה, הסינון דווקא הגדיל את ריכוזו היחסי של הרכיב דמוי החומר החלבוני בניגוד לדרגות האיכות האחרות. את השוני בריכוז היחסי בין הדוגמאות המסוננות לאלו שלא, ניתן להסביר בכך שמולקולות של חומרים דמויי חומרים חלבוניים וחלקיקים מסוימים יכולות לעבור אינטראקציות הגורמות לירידה בפלאורסנציה הדמוי חלבונות - quenching. הסינון יכול לגרום לפירוק של אינטראקציות אלו ולעליה בפלאורסנציה הדמוי חלבונות שנצפית כביכול כעליה בריכוז. למרות כל זאת, ההשפעה של סינון המים לאחר טיפול החדרה על הריכוז היחסי

של הרכיב הדמוי חלבוני היא עדיין קטנה. הרכיבים דמויי החומר ההומי הושפעו בדרגת איכות מים זו מהסינון, אך פחות, אם בכלל.

משמעות תוצאות אלה מבחינת הצורך בסינון קדם היא שעבור מי שפכים יש צורך לבצע סינון לפני מדידת פלואורסנציה, כדי לכמת את השתנות הריכוזים של הרכיבים הפלואורסנטיים בחא"מ. אבל, לצורך בקרת התוצרים הסופיים של המט"שים שהם בד"כ בדרגת איכות של קולחים שניוניים או שלישוניים, אין צורך לסנן את הדוגמאות כדי לאפיין חא"מ וניתן לבצע מדידות on-line.

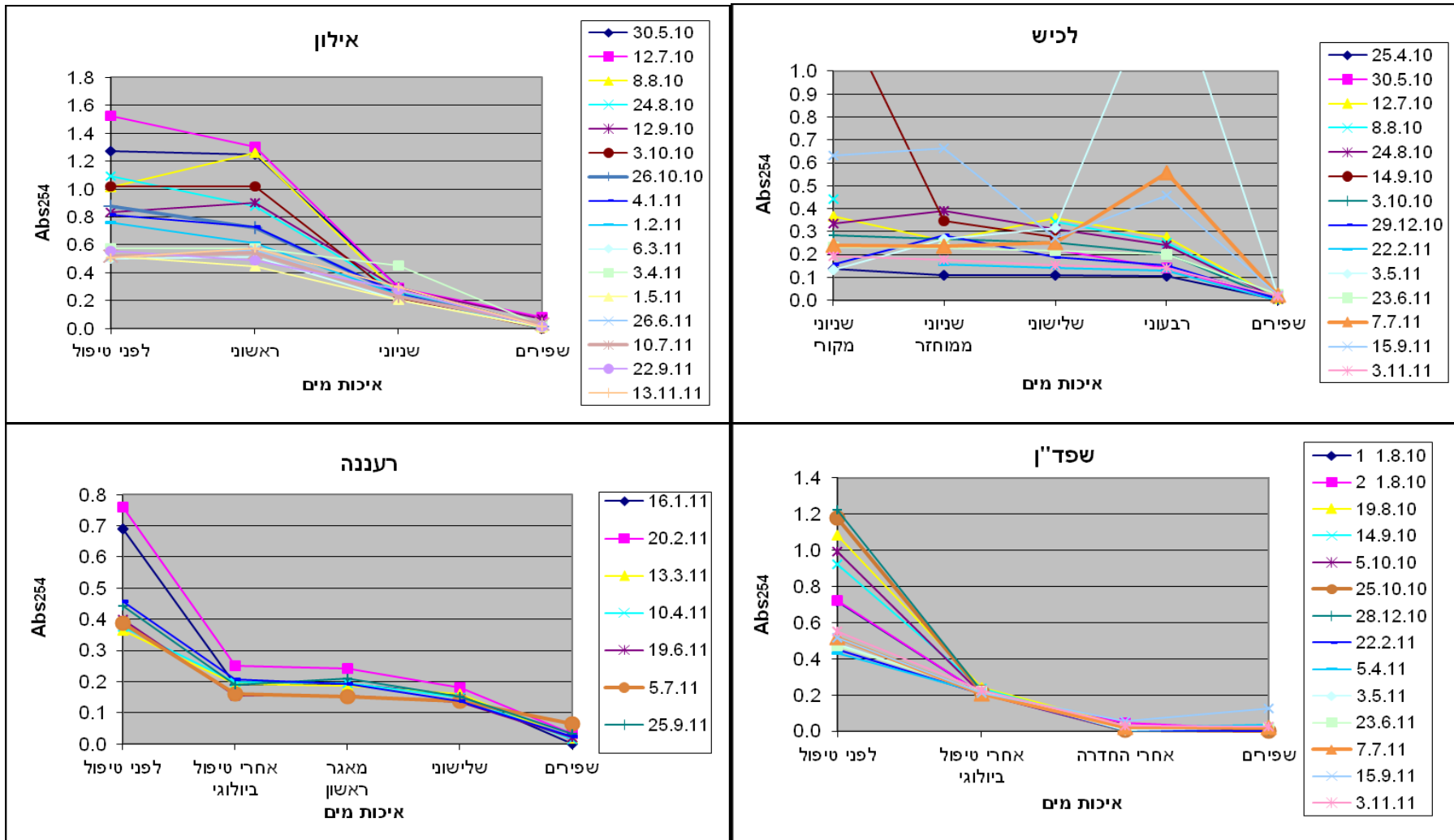
5.2. מדדים נוספים לאפיון איכות המים

5.2.1. בליעה באורך גל 254 נ"מ - Abs₂₅₄ בדוגמאות מים מסוננים

תוצאות מדידת בליעת Abs₂₅₄ מוצגות באיור 21, עבור דוגמאות מים מכל אחד מהמט"שים בכל תאריך דיגום. מדידת הבליעה בוצעה מדוגמאות המים שעברו סינון. בנוסף לשלבי הטיפול המוכרים מכל מט"ש, נוספה דרגת איכות מים של מים שפירים. המים השפירים נדגמו בכל מתקן, כדי שישמשו לביקורת, להעריך את השוני בבליעה במים במהלך השימוש בהם ובמהלך שלבי הטיפול.

בלכיש, לא נצפתה השפעה חיובית לשלבי הטיפול השונים על Abs₂₅₄. הבליעה במהלך שלבי הטיפול השונים, נצפתה בד"כ דומה לבליעה של המים שנכנסו לטיפול. בחלק מהתאריכים אף נצפתה עליה בבליעה בטיפול הרביעוני, המעידה על זיהום. באילון, הטיפול הראשוני בדרך כלל לא הקטין את Abs₂₅₄ משמעותית ואילו הטיפול השניוני, הפחית אותה משמעותית לרמה יחסית קבועה בכל התאריכים (התוצאה החריגה שייכת ל-3.4.11, תאריך בו הייתה תקלה במט"ש). בשפד"ן הטיפול הביולוגי הפחית בצורה משמעותית את הבליעה ואחרי החדרה היא ירדה לערכים אפסיים כמו ערכי הבליעה של מים שפירים. ברעננה, הטיפול הביולוגי הפחית משמעותית את הבליעה, המאגר הראשון לא הפחית אותה ובטיפול השלישוני נצפתה בה ירידה קלה.

משמעות תוצאות Abs₂₅₄ הן שהטיפול בלכיש לא נצפה אפקטיבי, לא שיפר את איכות המים ואיכות המים בסוף הטיפול נצפתה תלויה באיכות המים שנכנסו לטיפול. הטיפול הראשוני באילון לא הרחיק את החומר האורגני שתורם ל-Abs₂₅₄, אבל, הטיפול השניוני הפחית אותו משמעותית. התוצר הסופי של טיפול ההחדרה בשפד"ן נצפה דומה באיכותו למים שפירים. ברעננה, החומר האורגני הורחק בצורה משמעותית בטיפול הביולוגי והרחקה נוספת נצפתה בטיפול השלישוני. בשלושת המט"שים בהם מבוצע טיפול ביולוגי, הוא הפחית את החא"מ באופן דומה לריכוז המקביל לבליעה של 0.2. הירידות החדות ב-Abs₂₅₄ לאחר הטיפולים הביולוגיים בכל המתקנים וטיפול ההחדרה בשפד"ן וחוסר השינוי בבליעה בשלבי הטיפול בלכיש ובטיפול הראשוני באילון, דומים מאד לתוצאות הפלואורסנציה של הרכיב החלבוני. למעט הבדל אחד (אבל חשוב!) והוא הירידה ב-Abs₂₅₄ בטיפול השלישוני ברעננה שלא נצפתה ברכיב הפלואורסנטי דמוי החומר החלבוני, אבל נצפתה ברכיבים דמויי החומרים ההומיים. המשמעות היא שמדד Abs₂₅₄ אכן מתאר את שינויים מסוימים בחא"מ, את הירידה בריכוז של כל הרכיבים התורמים לבליעה ב-254 נ"מ, ללא יכולת להבדיל איזה רכיב מושפע מאיזה טיפול.



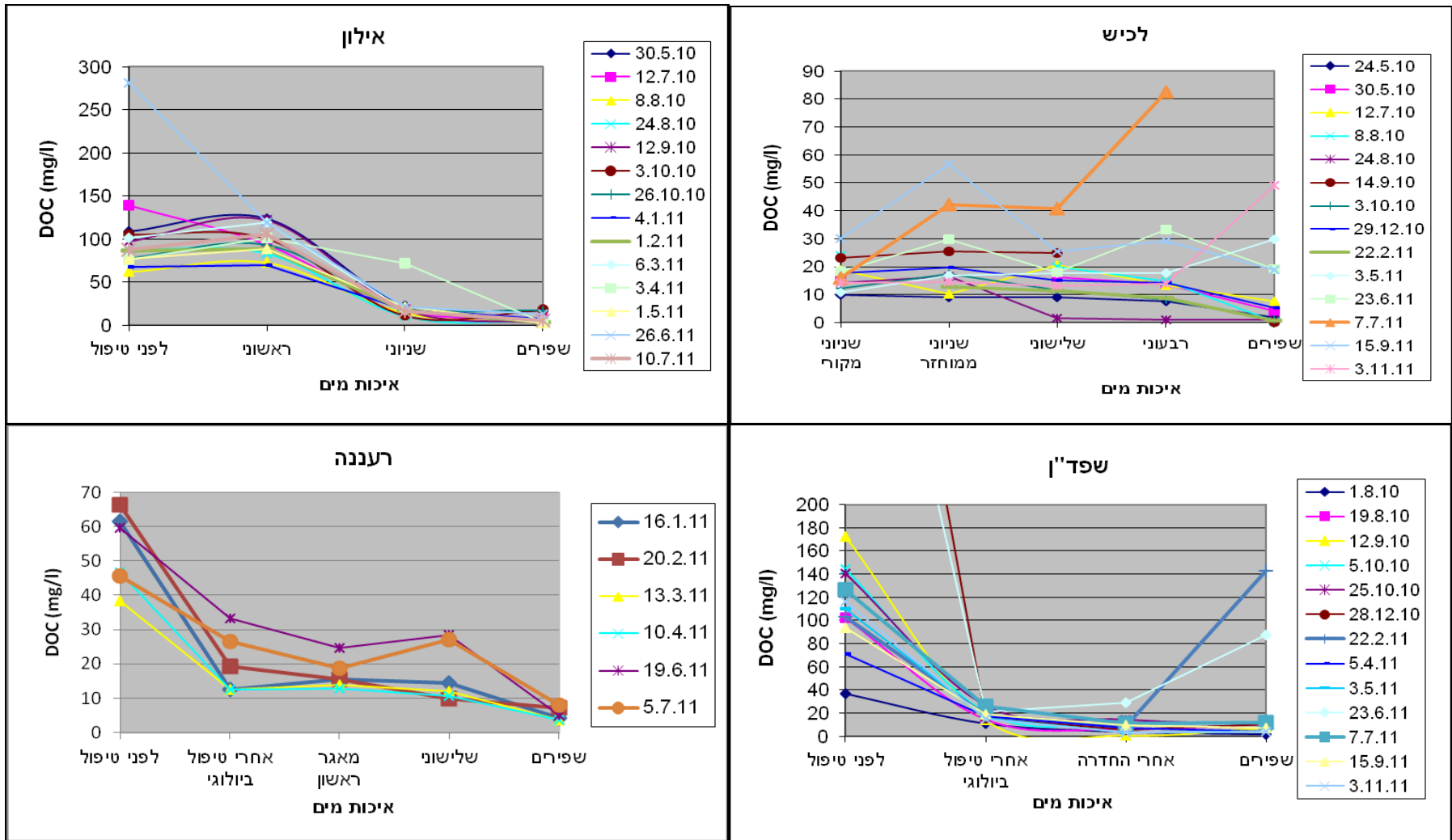
איור 21. השתנות Abs₂₅₄ במט"שים השונים במהלך הטיפול. ציר y - Abs₂₅₄, ציר x - איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

5.2.2. ריכוז (DOC) Dissolved Organic Carbon

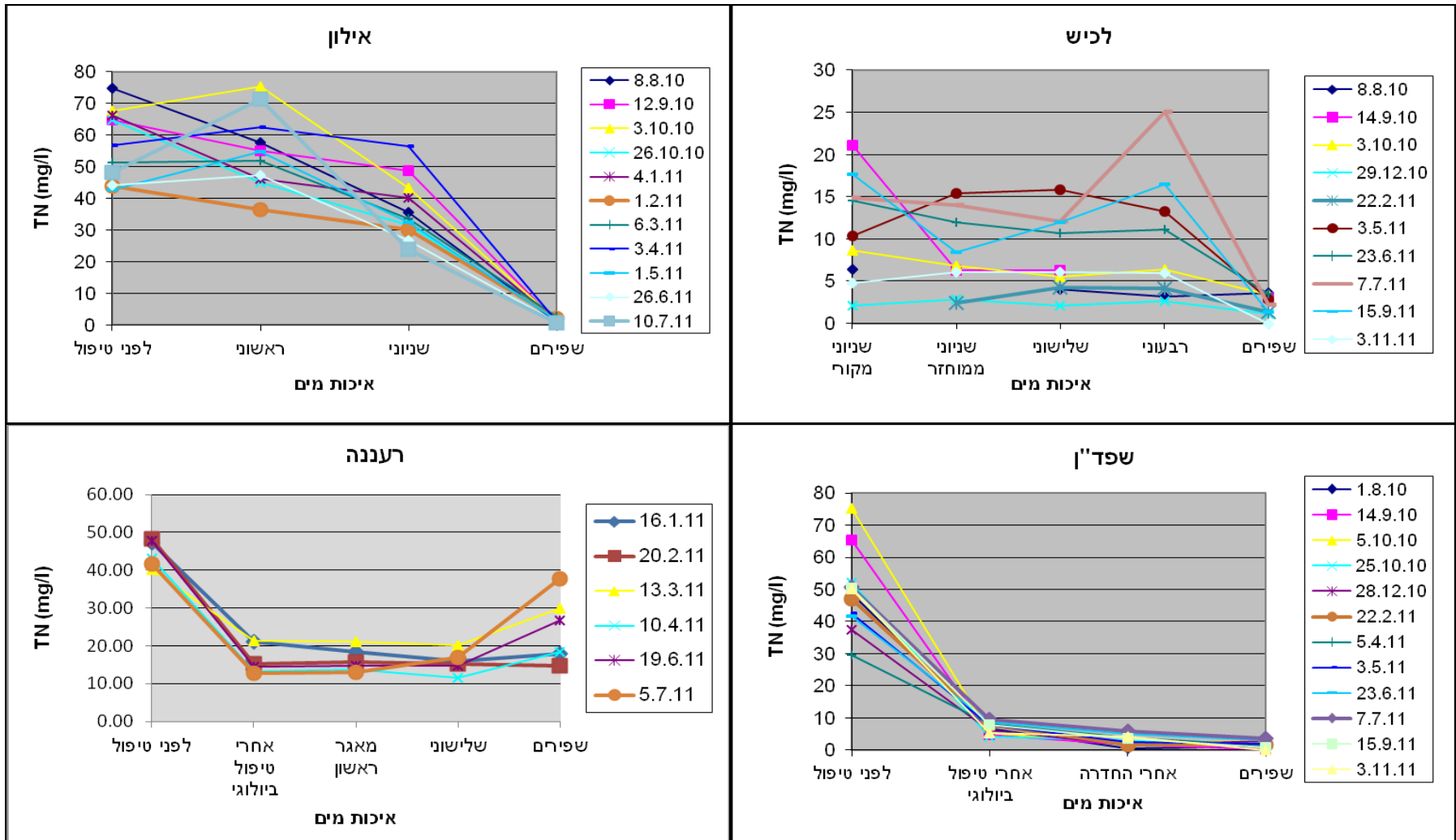
DOC- ריכוז פחמן אורגני מומס, מוגדר כריכוז פחמן אורגני במים שעברו סינון במסנן בעל גודל נקבובים של 0.45 מיקרון (המדידות בוצעו מדוגמאות המים שעברו סינון). מכיוון שהפחמן הינו מרכיב מרכזי בחומר האורגני, ריכוז DOC הוא מדד לריכוז החא"מ הכללי. תוצאות מדידות ריכוזי DOC מוצגות באיור 22. השינויים בריכוזי DOC דומים לשינויים בבליעת Ab_{254} . בלכיש, לא נצפתה השפעה חיובית של הטיפולים השונים על ריכוז DOC ובמקרים חריגים אף נצפתה עליה בריכוזו במהלך הטיפול. באילון, לא נצפתה ירידה בריכוז DOC בטיפול הראשוני, אבל ירידה גדולה נצפתה בטיפול השניוני (התוצאה החריגה, מקורה בתקלה מתאריך ה-3.4.11). בשפד"ן, הטיפול הביולוגי הפחית את ריכוז DOC משמעותית וטיפול ההחדרה הפחית אותו לערכים נמוכים מאד, דומים לערכיו במים השפירים. ברעננה, הטיפול המשמעותי הוא הטיפול הביולוגי שהפחית את ריכוז DOC. ברעננה המאגר הראשון לא השפיע על ריכוז DOC, לעומת הטיפול השלישוני שבד"כ הפחית אותו במעט. השתנות ריכוזי DOC (בדומה להשתנות בליעת Ab_{254} לאורך שלבי טיפול) דומה להשתנות ריכוזי הרכיב דמוי החומר החלבוני בשלבי הטיפול הביולוגיים והשתנות ריכוזי הרכיבים דמויי החומרים ההומיים בשלב הטיפול השלישוני. בגרפים באיור 22 שמתארים את השתנות ריכוזי DOC בשפד"ן ובלכיש, יש במספר תאריכים ערכים מאד גבוהים בדוגמאות של המים השפירים, ערכים אלו הם יוצאי דופן ונבעו כנראה מחדירת זיהום במהלך המדידה.

5.2.3. ריכוז (TN) Total Nitrogen

תוצאות מדידת החנקן הכללי (TN) בדוגמאות המים השונות (החנקן נמדד רק בדוגמאות שעברו סינון) (איור 23), הראו שאין שיפור במהלך הטיפול בלכיש מבחינת ריכוז החנקן. באילון, נצפתה רק ירידה מועטה בריכוזו בשלב הטיפול השניוני וברוב המקרים גם בשלב הטיפול הראשוני. לעומת זאת, בשפד"ן וברעננה, הטיפול הביולוגי הפחית משמעותית את ריכוז החנקן. בשפד"ן נמשכה הירידה גם בטיפול ההחדרה ואילו ברעננה המשך הטיפול לא השפיע על ריכוז החנקן (הריכוז הגבוה של חנקן במים השפירים ברעננה נובע מכך שהם נדגמו מבאר בעלת ריכוז גבוה של חנקות). בלכיש, אילון ושפד"ן נצפתה שונות גבוהה בריכוזי החנקן הנובעת כנראה משפכים תעשייתיים שמוזרמים למתקנים אלו בנוסף לשפכים הסניטריים (עירוניים). ברעננה הרוב המוחלט של השפכים הם סניטריים והשונות בריכוזי החנקן הייתה לכן נמוכה.



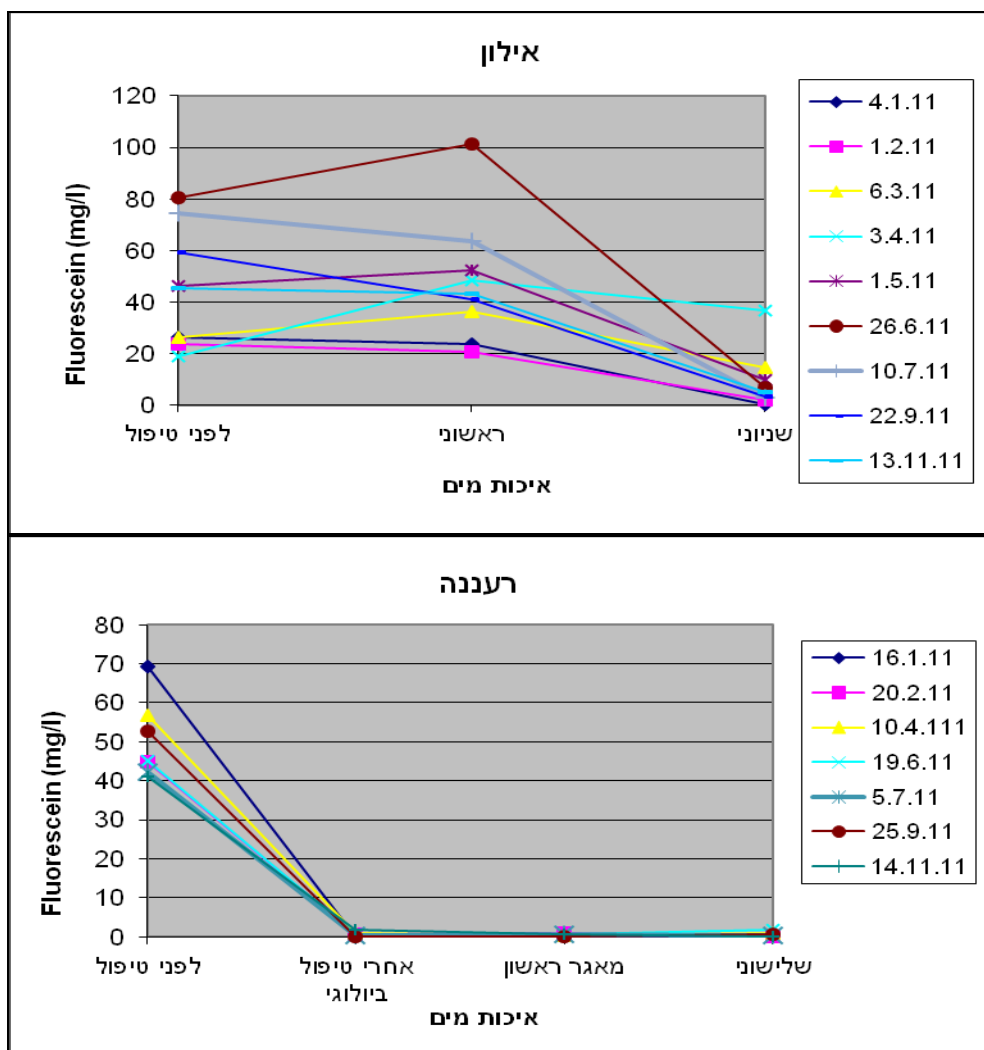
איור 22. השתנות ריכוזי DOC במט"שים השונים במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז במ"ג לליטר, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.



איור 23. השתנות ריכוזי החנקן הכללי (TN) במט"שים השונים במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז במ"ג לליטר, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

5.2.4. בדיקת פעילות של אנזימים הידרוליטיים

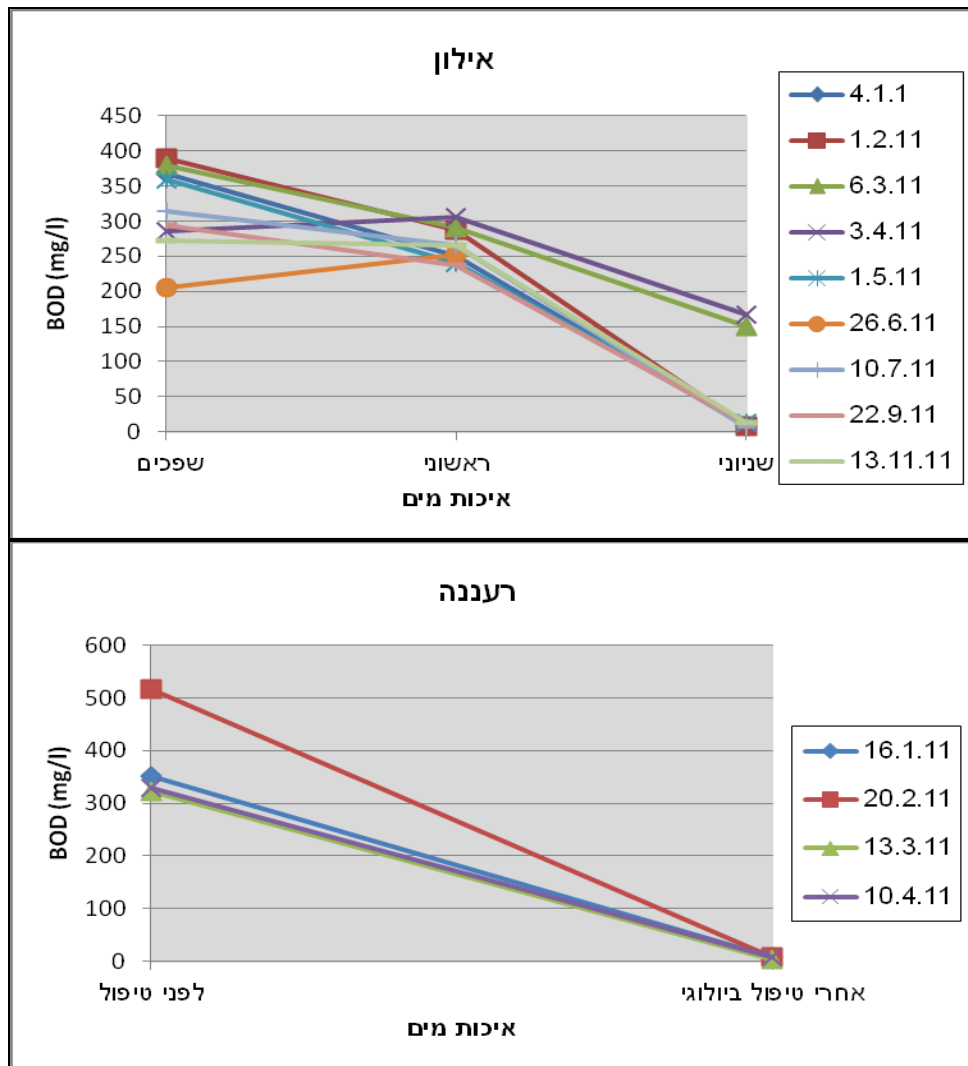
מדידת פעילות של אנזימים הידרוליטיים דרך פירוק FDA (בדוגמאות מים שלא עברו סינון) ל-Fluorescein החלה בתחילת שנת 2011, במט"שים אילון ורעננה. תוצאות הבדיקה מוצגות באיור 24. הטיפול הראשוני באילון לא הפחית את פעילות האנזימים ההידרוליטיים. מאידך, הטיפול הביולוגי הפחית משמעותית את פעילות האנזימים ההידרוליטיים בשני המט"שים, כאשר ברעננה הטיפול הביולוגי צמצם אותה לחלוטין ובטיפול ההמשך לא נצפתה חריגה מעבר לתוצאות שכבר נצפו בטיפול הביולוגי. חסרונם של האנזימים ההידרוליטיים במים ברעננה לאחר הטיפול הביולוגי ונוכחותו של הרכיב הפלאורסנטי החלבוני לאחר טיפול זה (איור 18), מהווים אינדיקציה לכך שהרכב של החומר החלבוני במים משתנה במהלך הטיפול בקולחים. אם כן, שילוב של בדיקת פירוק FDA ומדידות פלאורסנציה יכול לעזור לאפיון הפרשות של חומר חלבוני במים. בהסתמך על תוצאות אלו פעילות אנזימטית יכולה לאפיין מי קולחים באיכות טיהור נמוכה, אך עבור מי קולחים ברמות טיפול מתקדמות מעבר לטיפול שניוני, שימוש במדד זה אינו יעיל לאפיון איכותם.



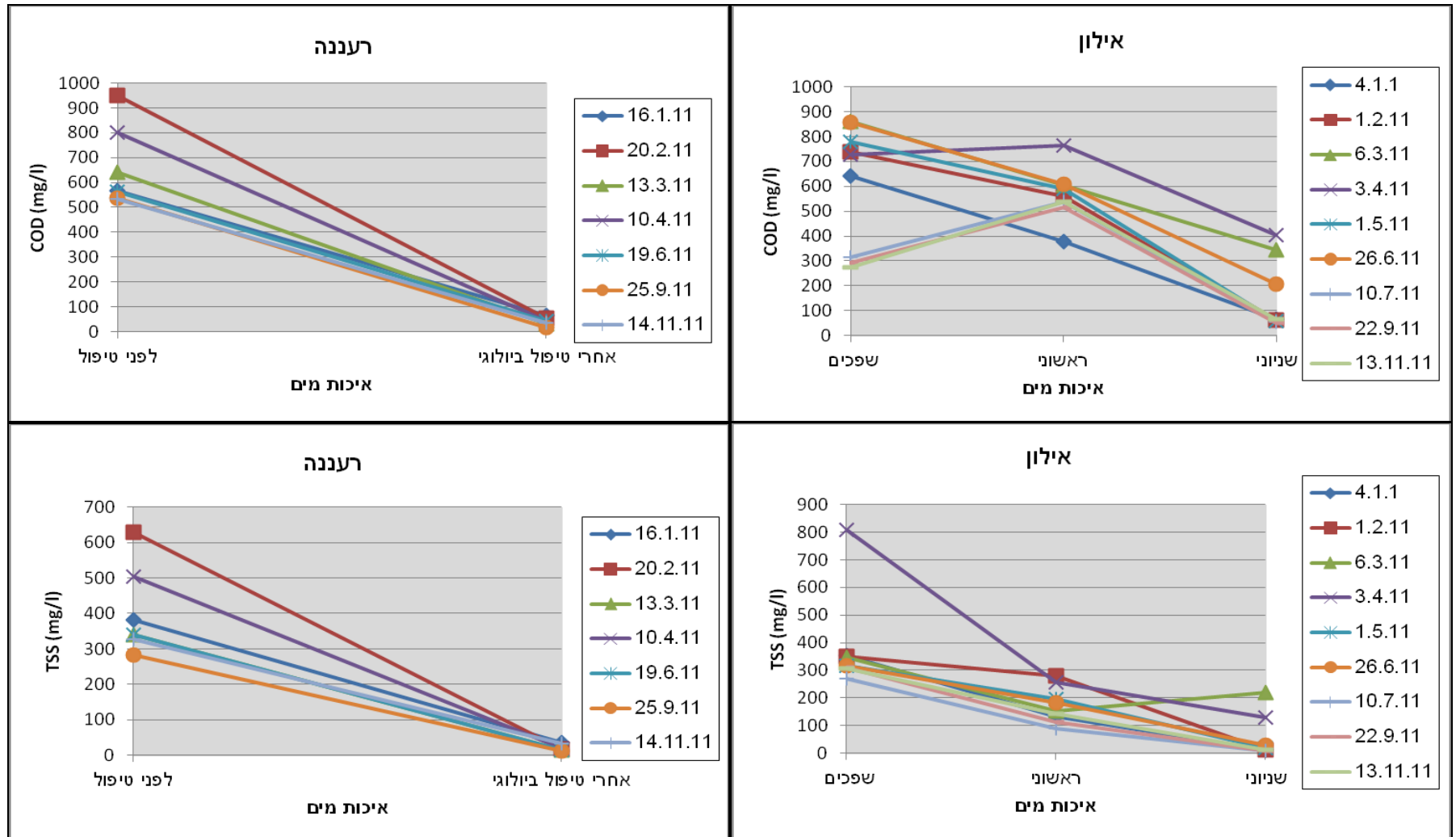
איור 24. השתנות ריכוז ה-Fluorescein שהשתחרר, כמדד לפעילות של אנזימים הידרוליטיים במים מאילון ורעננה במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז ה-Fluorescein במ"ג לליטר, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

5.2.5. מדידות ריכוזי BOD, COD ו-TSS

בדיקות של BOD (איור 25), COD ו-TSS (איור 26) במים שלא סוננו מאילון ורעננה, בוצעו במט"שים עצמם. ברעננה, המדידות בוצעו במי השפכים ובקולחים לאחר טיפול ביולוגי בלבד. במים מרעננה, שלושת המדדים ירדו אל מתחת לערכי הסף כפי שנקבעו על ידי ועדת ענבר: BOD-10 מג"ל, COD-100 מג"ל ו-TSS-10 מג"ל (קובץ תקנות העם, 2010) אחרי הטיפול הביולוגי. באילון, המדדים היו עדיין גבוהים לאחר הטיפול הראשוני אך ירדו גם כן לאחר הטיפול הביולוגי, אל מתחת לערכי התקן של ועדת ענבר, למעט שני מקרים חריגים (במדידות ה-COD יש מקרה חריג נוסף של ערכים באזור 200 מ"ג לאחר טיפול שניוני; באילון לא ידועה תקלה בטיפול באותו תאריך ויתכן ומדובר בטעות מדידה). מדד ה-TSS הינו היחיד מהמדדים שנצפתה בו ירידה עקבית בריכוז (שיפור באיכות המים), בשלב הטיפול הראשוני באילון. שתי החריגות באילון מהתאריכים: 6.3.11 ו-3.4.11, מקורם בתקלות שהתרחשו במט"ש. בעוד התקלה בתאריך 3.4.11 נצפתה בכל המדדים. התקלה מתאריך 6.3.11 נצפתה רק במדדים שנמדדו במט"ש עצמו (BOD, COD ו-TSS).



איור 25. השתנות ריכוזי BOD באילון וברעננה, במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז במ"ג לליטר, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.



איור 26. השתנות ריכוזי COD (למעלה) ו-TSS (למטה) באילון וברעננה, במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז במ"ג לליטר, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

5.2.6. סיכום תוצאות המדדים הקונבנציונליים לאפיון איכות המים והדמיון בין

תוצאותיהם לתוצאות אפיון החומר האורגני ע"י פלאורסנציה

השינוי במדדי Abs₂₅₄ וריכוז DOC לאחר הטיפול הביולוגי (איורים 21 ו-22), דומה לשינוי בריכוז הרכיב הפלאורסנטי דמוי החלבון לאחר אותו טיפול (איור 18). השינויים במדדים אלו לאחר הטיפול השלישוני דומים לשינויים בריכוזי הרכיבים דמויי החומרים ההומיים לאחר טיפול זה. באילון נצפה דמיון גם בין השינוי בריכוזי המדדים: פירוק FDA, BOD ו-COD (איורים 24-26) לשינוי בריכוז של הרכיב דמוי החלבון (איור 18). עבור המדדים TSS ו-TN (איורים 23 ו-26) בהם נצפתה ההשפעה של הטיפול הראשוני (ב-TN בנוסף, הטיפול השניוני לא הפחית את ריכוז משמעותית) לא נצפה דמיון בין השינוי בריכוזיהם לשינויים בריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים (איור 18). במתקנים לכיש, רעננה ושפד"ן בהם לא מתבצע טיפול ראשוני, נצפה דמיון לאורך שלבי הטיפול השונים בשינוי בריכוז היחסי של הרכיב הדמוי חלבוני (איור 18) ובשינוי בריכוז TN (איור 23). מדידת פעילות של אנזימים הידרוליטיים במים מרעננה (פירוק FDA, איור 24) נתנה תוצאות זהות (ואפסיות) עבור הטיפול הביולוגי והטיפול המתקדמים יותר ומכאן שהיא לא מתאימה לאפיון מים באיכות טובה מקולחים שניוניים. ברעננה נצפה דמיון בין השינוי בריכוזים של המדדים BOD, COD ו-TSS (איורים 25 ו-26) לאחר הטיפול הביולוגי לשינויים בריכוז הרכיב הפלאורסנטי דמוי החלבון לאחר טיפול זה. הטיפול במתקן שדרוג הקולחים בלכיש אומנם נצפה כלא יעיל בכל המדדים שנלמדו אך יש לזכור כי המים שהגיעו למתקן היו באיכות שניונית. הטיפול הראשוני באילון לא גרם לפחיתה במדדים השונים למעט ב-TSS ו-TN (איורים 23 ו-26). הטיפול הסופי בשפד"ן נצפה יעיל מאד והקטין את ערכי כל המדדים לערכים מינימליים.

מלבד המדדים שנסקרו לעיל, אופיינו גם pH (ערך הגבה) והמדדים המתמייחים לחומר האנאורגני: EC (מוליכות חשמלית), ריכוז HCO_3^- (ביקרבוט) ריכוז IC (פחמן אנאורגני) וריכוז היונים: Na^+ (נתרן), K^+ (אשלגן), Ca^{+2} (סידן), Mg^{+2} (מגנזיום) ו- Cl^- (כלור) בדוגמאות המים שעברו סינון. התוצאות עבור המדדים הללו מוצגות בנספח (8.1).

5.3. ניתוח גורמים ראשיים (Principal Components Analysis (PCA)

5.3.1. תיאור השונות בדוגמאות המים על פי הקומפוננטות

טבלה 11 מציגה את הקומפוננטות החדשות המתארות את השונות, אחוזי השונות שכל קומפוננטה מבטאת ואת אחוזי השונות שהן מבטאות יחד. בטבלה מפורטים מקדמי הגורם שהם מקדמי המתאם של כל מדד עם כל קומפוננטה. מקדמי הגורם מתארים את הקשר בין המדד לבין הקומפוננטות וככל שערכם המוחלט קרוב יותר לערך אחד, הם תורמים יותר לשונות המבוטאת ע"י הקומפוננטה והשונות שלהם מבוטאת טוב יותר על ידיה. אם אותה קומפוננטה מבטאת בהצלחה שונות של שני מדדים שונים הדבר מעיד על קשר אפשרי ביניהם. על פי Cloutier et al (2008), מקדם גורם בעל ערך מתאם של 0.7 או ערך גבוה יותר (בערך מוחלט) נחשב כבעל השפעה משמעותית על הקומפוננטה.

בניתוח הגורמים של החומר האורגני בלכיש, התקבלו שלוש קומפוננטות המבטאות 82.7% מהשונות, כאשר השתיים הראשונות מבטאות 37.2% ו-33.7% מהשונות בהתאמה

והשלישית 11.8%. הקומפוננטה הראשונה מבטאת את השונות של ריכוז TN וריכוז הרכיב הפלאורסנטי A5, השפעה משותפת זו מעידה על קשר בין שני המדדים. הקומפוננטה השנייה מבטאת את השונות של ריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים האחרים A1-A3 ומעידה על קשרים ביניהם והקומפוננטה השלישית מבטאת את השונות של Abs_{254} . המשמעות לכך שרכיב A5 נבדל בקומפוננטה מהרכיבים הפלאורסנטיים האחרים מעידה על ייחודו בהרכב החא"מ הפלאורסנטי. בנוסף לכך, הימצאותם של הרכיבים הפלאורסנטיים בקומפוננטה נפרדת מהמדדים DOC ו- Abs_{254} , מעידה על התרומה שלהם לשונות החא"מ שאינה באה לידי ביטוי ע"י מדדים אלו. בחומר האנאורגני בלכיש, שלושת הקומפוננטות הראשונות מבטאות חלק קטן יותר מהשונות (73.3%). אולם, הקומפוננטה הראשונה דומיננטית יותר (34.9% לעומת 25.5% שהשנייה מבטאת ו-12.8% שהשלישית מבטאת). הקומפוננטה הראשונה מבטאת את השונות של ריכוזי HCO_3^- ו-IC, ו-Na מעידה על קשרים ביניהם, השנייה מבטאת את שונות ריכוז Ca^{+2} והשלישית את השונות של pH.

בחומר האורגני באילון, שלושת הקומפוננטות הראשונות מבטאות 87.1% מהשונות, כאשר ההשפעה של הקומפוננטה הראשונה דומיננטית (54.7%). הקומפוננטה הראשונה מבטאת בעיקר את השונות של ריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים A1-A4 ומעידה על קשרים ביניהם. הקומפוננטה השנייה המבטאת 21.8% מהשונות ומבטאת את השונות של המדדים Abs_{254} , BOD, COD ו-TSS ומעידה על קשרים ביניהם. הקומפוננטה השלישית מבטאת 10.6% מהשונות ומבטאת את השונות של פירוק FDA וריכוז DOC. משמעות התוצאות, דומה למשמעות התוצאות מלכיש והיא, שהרכיבים הפלאורסנטיים תורמים תרומה ייחודית להבנת הרכב החא"מ, שאינה מבוטאת ע"י המדדים האחרים. בתיאור השונות של החומר האורגני יש שוני גם בין המדדים הכמותיים של החא"מ, בין המדדים DOC ופירוק FDA למדדים האחרים. בחומר האנאורגני באילון, התקבלו שלוש קומפוננטות ובדומה ללכיש הן מתארות אחוז נמוך יחסית של השונות (73%) ביחס לקומפוננטות המבוססות על המדדים של החומר האורגני. הקומפוננטה הראשונה דומיננטית, מתארת 39.2% של השונות ומבטאת את השונות של ריכוזי EC , Na^+ , IC , HCO_3^- ו- Cl^- . הקומפוננטה השנייה מתארת 18.6% מהשונות ומבטאת את השונות של ריכוז K^+ בלבד. השלישית מתארת 15.2% מהשונות ומבטאת את השונות של ריכוז Ca^{+2} .

בחומר האורגני בשפד"ן, שתי קומפוננטות מבטאות 91.3% מהשונות. מתוכן הקומפוננטה הראשונה מתארת את שונות הריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים A1, A3 ו-A6 ו- Abs_{254} ומבטאת 81.1% מהשונות. הקומפוננטה השנייה מתארת 10.2% מהשונות ומבטאת בעיקר את השונות של ריכוז DOC. התוצאות מעידות על קשר אפשרי ייחודי במים משפד"ן, בין ריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים הנ"ל ל- Abs_{254} . בחומר האנאורגני בשפד"ן, שלוש קומפוננטות מתארות 73.6% מהשונות כאשר הקומפוננטה הראשונה דומיננטית (44.6%) והיא מבטאת את שונות הריכוזים של הקטיונים החד ערכיים K^+ ו- Na^+ ו-pH. הקומפוננטה השנייה מתארת 17.7% מהשונות ומבטאת את השונות בריכוזים של HCO_3^- ו-EC והשלישית מתארת 11.2% מהשונות, השונות בריכוזים של Ca^{+2} ו- Mg^{+2} .

בחומר האורגני ברעננה שתי הקומפוננטות הראשונות מבטאות כמעט את כל השונות (96.3%), כאשר הראשונה (73.8%) דומיננטית מאד ביחס לשנייה (22.5%). ברעננה, הקומפוננטה הראשונה מבטאת את השונות של המדדים TN, Abs₂₅₄, DOC, פירוק FDA וגם את השונות בריכוז הרכיב הפלאורסנטי A1. הקומפוננטה השנייה מבטאת את הריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים A2-A4. מכאן שברעננה, בניגוד למתקנים האחרים, הגורמים העיקריים המשפיעים על השונות הם בעיקר המדדים הכמותיים (TN, Abs₂₅₄, DOC) ופירוק FDA ולא הרכיבים הפלאורסנטיים (למעט A1). ברעננה ניכר ההבדל ברכיבים הפלאורסנטיים, בין רכיב A1 דמוי החלבון לרכיבים דמויי החומרים ההומיים. בחומר האנאורגני ברעננה התקבלו ארבע קומפוננטות שמתארות 84.5% מהשונות, כאשר הראשונה מבטאת 37.6% מהשונות ואת השונות בריכוזים של EC, HCO₃⁻ ו-IC. השנייה מתארת 20.6% מהשונות ואת השונות בריכוזים של Na⁺ ו-Cl⁻, השלישית 15.7% מהשונות ואת השונות בריכוזים של K⁺ ו-Mg²⁺ והרביעית 10.6% מהשונות ואת השונות בריכוז של Ca²⁺.

השונות במדדים המתארים את החומר האורגני צומצמה משבעה מדדים שונים בלכיש ושפד"ן, שמונה מדדים ברעננה ו-11 מדדים באילון, לשתי קומפוננטות בשפד"ן ורעננה ושלוש בלכיש ואילון. התוצאות שהתקבלו בעזרת ניתוח ה-PCA מעידות בד"כ על השונות הייחודית בריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים, על קשרים ביניהם ועל התרומה שלהם להבנת השונות בהרכב החא"מ, שאינה יכולה להתבטא ע"י מדדים אחרים. בחלק מהמתקנים נצפו קשרים אפשריים בין ריכוזי הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אחרים והם ייבחנו בהמשך בפרק הקורלציות (5.4).

במדדים המתארים את החומר האנאורגני, השונות צומצמה מתשעה מדדים לשלוש קומפוננטות בלכיש, אילון ושפד"ן וארבע ברעננה, בעלות אחוזי הסברת שונות נמוכים יותר בהשוואה לקומפוננטות שמתארות את השונות בחומר האורגני. ריכוז ה-HCO₃⁻ נצפה בד"כ שותף עם המדדים EC (למעט לכיש) ו-IC (למעט שפד"ן) לקומפוננטה, שותפות המעידה על קשר בין המדדים. בין היונים לא נצפתה עקביות בקשרים ובכל מתקן היא הייתה שונה.

טבלה 11: הקומפוננטות ע"פ מקדמי הגורם של המדדים. אורגני- מדדים המבטאים את השתנות החומר האורגני במים ו-Abs₂₅₄ ו-TN. אנאורגני- pH ומדדים המבטאים את השתנות החומר האנאורגני. (המדדים העיקריים שמשפיעים על הקומפוננטות אלו המדדים המוקפים במלבן אדום שמשמעותו היא שהם בעלי מקדם מתאם גבוה/שווה ל-0.7 (Cloutier et al., 2008) ולפחות 0.5 מהשוונות שלהם מוסברת ע"י הקומפוננטה. אחוז "מוסבר מהשוונות" הוא האחוז שהקומפוננטה מבטאת מהשוונות הכללית ו-"אחוז מוסבר מצטבר" הוא סך השונות הכללית המוסברת ע"י הקומפוננטות, מהקומפוננטה הראשונה ועד לקומפוננטה הנוכחית).

לכיש אנאורגני				לכיש אורגני			
	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3		קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.011350	-0.007296	0.921115	TN	0.900828	-0.067982	0.284538
HCO ₃	0.933166	-0.119505	-0.035090	DOC	0.664845	0.335837	0.183023
EC	0.548975	0.607817	-0.096932	Abs ₂₅₄	0.262718	-0.069483	0.935059
IC	0.852329	-0.036985	-0.058826	A2	0.533122	0.751863	-0.194271
NA	0.913631	-0.091251	-0.022716	A5	-0.870896	0.295580	-0.059824
K	-0.201235	0.477881	0.657078	A3	-0.057648	0.913409	-0.142964
Ca	-0.223046	0.871306	-0.049660	A1	-0.176208	0.845223	0.114652
Mg	-0.297248	0.669637	0.168931				
Cl	0.174842	0.662116	0.242943				
מוסבר מהשוונות %	34.937%	25.495%	12.849%	מוסבר מהשוונות %	37.193%	33.724%	11.752%
מוסבר מצטבר %	34.937%	60.432%	73.281%	מוסבר מצטבר %	37.193%	70.917%	82.669%

אילון אנאורגני				אילון אורגני			
	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3		קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.375210	0.468032	-0.460515	TN	0.685593	0.566878	0.088216
HCO ₃	0.835146	-0.038598	-0.220081	DOC	0.150434	0.278465	0.862204
EC	0.846555	0.322262	0.043163	Abs ₂₅₄	0.252672	0.842965	0.207600
IC	0.772441	-0.489399	0.156896	FDA	0.346495	0.153109	0.843133
NA	0.878274	0.324446	-0.083632	A1	0.781825	0.521236	0.183948
K	-0.003432	0.844120	0.176044	A2	0.935631	0.266861	0.831180
Ca	0.037118	-0.014843	0.870355	A4	0.941462	0.012036	0.113585
Mg	0.038522	-0.437056	-0.644088	A3	0.868935	-0.203779	0.351428
Cl	0.742915	-0.138621	0.013166	BOD5 [mg/l]	0.144865	0.876243	0.290261
				COD	0.078691	0.812164	0.518854
				TSS	-0.021412	0.861460	-0.027177
מוסבר מהשוונות %	39.196%	18.578%	15.197%	מוסבר מהשוונות %	54.731%	21.799%	10.582%
מוסבר מצטבר %	39.196%	57.774%	72.971%	מוסבר מצטבר %	54.731%	76.53%	87.112%

נפד"ן אנאורגני				נפד"ן אורגני			
	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3		קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3
PH	0.743035	-0.200092	0.317766	TN	0.6873030	0.5802398	
HCO ₃	0.190763	0.919560	0.007379	DOC	0.1644737	0.9145975	
EC	0.487551	0.713346	0.179926	Abs ₂₅₄	0.7294671	0.6371467	
IC	0.673984	0.303544	0.071233	A2	0.6821418	0.6915402	
NA	0.881260	0.395317	0.046729	A1	0.9347392	0.3212952	
K	0.783272	0.344186	0.056081	A3+	0.9287299	0.1480332	
Ca	0.067494	0.285652	0.869879	A6	0.8126195	0.5603409	
Mg	0.040770	-0.086052	0.835196				
Cl	0.603800	0.210791	-0.288622				
מוסבר מהשוונות %	44.586%	17.715%	11.228%	מוסבר מהשוונות %	81.062%	10.244%	
מוסבר מצטבר %	44.586%	62.337%	73.565%	מוסבר מצטבר %	81.062%	91.306%	

רענה אנאורגני				רענה אורגני			
	קומפ' 1	קומפ' 2	קומפ' 3	קומפ' 4		קומפ' 1	קומפ' 2
PH	-0.131608	0.674005	-0.159179	0.183620	TN	0.9299182	0.3139698
HCO ₃	0.974574	-0.076172	-0.178235	0.028083	DOC	0.9267438	0.1926968
EC	0.954221	-0.050415	0.194212	0.087842	Abs ₂₅₄	0.9526023	0.0993522
IC	0.969316	-0.151700	-0.045928	0.060163	FDA	0.9313902	0.3078412
NA	-0.311185	0.791909	0.195754	-0.073849	A2	0.2994793	0.9514513
K	0.322884	-0.145782	0.849389	0.143114	A4	0.1590561	0.9809972
Ca	0.108486	-0.035376	0.065828	0.958946	A1	0.7661474	0.6345312
Mg	0.319489	0.007047	-0.847541	0.038691	A3	0.2376400	0.9666503
Cl	-0.155727	-0.825814	0.148558	0.201794			
מוסבר מהשוונות %	37.626%	20.646%	15.708%	10.561%	מוסבר מהשוונות %	73.754%	22.52%
מוסבר מצטבר %	37.626%	58.272%	73.98%	84.541%	מוסבר מצטבר %	73.754%	96.274%

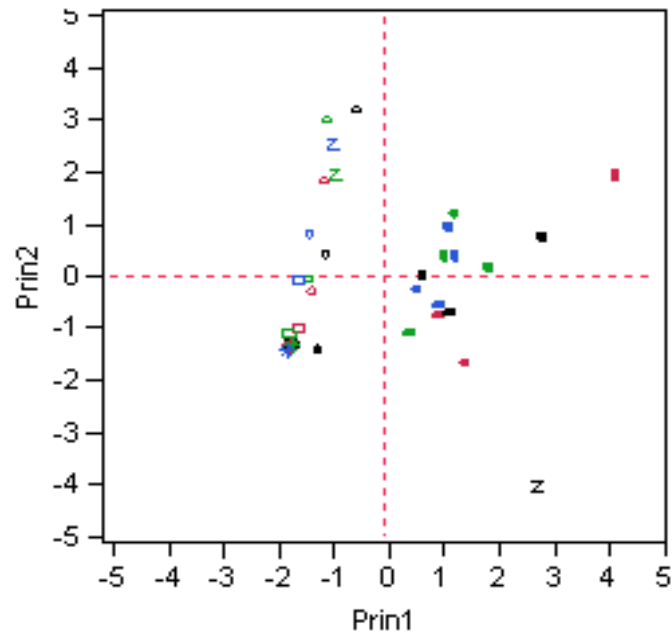
5.3.2. אפיון התפלגות קבוצתית על פי הקומפוננטות בדוגמאות המים לפי תאריך הדיגום או שלב הטיפול

איורים 27-30 מתארים את פיזור הדיגומים (כל דיגום מתייחס לשלב טיפול X בתאריך דיגום Y) ע"פ הקומפוננטות. עבור כל דיגום, הערכים המתוקנים של כל מדד בו (לאחר שתוקנו לממוצע אפס ושונות של אחד) הוכפלו במקדמי הגורם שלהם (טבלה 11), בכל אחת משתי הקומפוננטות הראשונות (לדוגמה, אם הערך המתוקן של המדד A1 בדגימה X ממט"ש רעננה הוא 0.3, הוא הוכפל עבור הקומפוננטה הראשונה ב-0.766 ועבור הקומפוננטה השנייה ב-0.634). עבור כל דיגום, חושב סכום המכפלות של ערכי המדדים במקדמי הגורם שלהם לכל קומפוננטה ונקודה מייצגת לכל דיגום מוצגת על בסיס שני הצירים, prin 1 (ההתפלגות ע"פ הקומפוננטה הראשונה) ו-prin 2 (ההתפלגות ע"פ הקומפוננטה השנייה) באיורים 27-30. באיורים 27-30, כל תאריך דיגום מסומן בצורה אחרת וכל שלב טיפול מסומן בצבע אחר (לדוגמה, שלב לפני טיפול מרעננה בתאריך 5.7.11 מסומן ב-Y שחור, X שחור ברעננה מייצג דוגמה של מים לפני טיפול מתאריך אחר). שלב הטיפול בעל דרגת איכות המים הפחותה ביותר בכל מתקן מסומן בצבע שחור, שלב הטיפול המתקדם ביותר בכל מתקן מסומן בצבע אדום, צבע ירוק מעיד על דגימה משלב הביניים בטיפול. בלכיש ורעננה, בהם יש שני שלבי ביניים בטיפול, הצבע הירוק מעיד על דגימת המים משלב הטיפול המתקדם יותר (שלישוני בלכיש ומאגר ראשון ברעננה) והצבע הכחול מעיד על דגימת המים משלב הטיפול הפחות מתקדם (שניוני ממוחזר בלכיש וטיפול ביולוגי ברעננה). ע"פ התפלגות הנקודות המתארות את שלבי הטיפול השונים (קרי התפלגות לפי צבע) באיורים 27-30, ככל שלדוגמאות ערך שלילי יותר בהתייחס לפרנציפל אחד הן מייצגות איכות מים טובה יותר ביחס לדוגמאות האחרות באותו איור (אין להשוות בין איורים). הבחנה זו נותנת לנו כלי איכותי לבחינת השפעת הטיפול בכל מט"ש ובכל שלב טיפול, על החומר האורגני והחומר האנאורגני (נותחו בנפרד), ולזהות התפלגות קבוצתית בין הדיגומים.

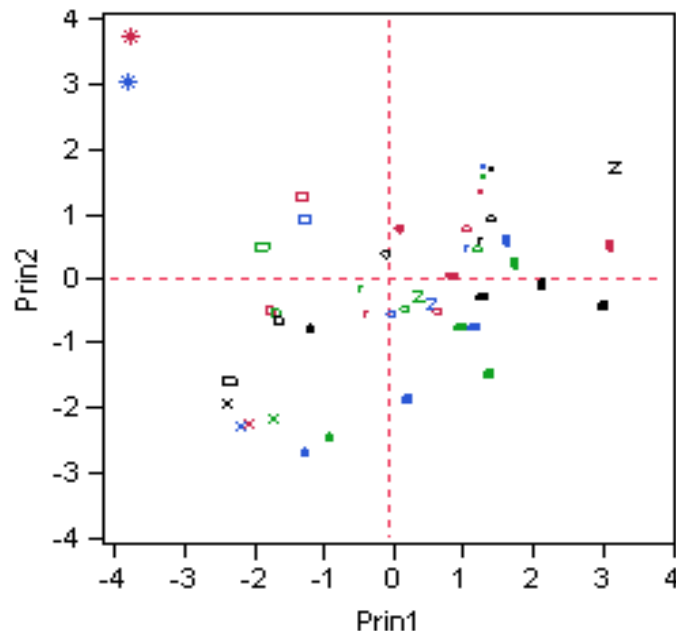
הערה: למרות מספרם הרב של הדיגומים שבוצעו, לניתוח ה-PCA הוכנסו רק דיגומים שעבורם לא הייתה חסרה אף מדידה (אילוץ של הניתוח), לכן מספר הדיגומים המופיע באיורים 27-30 קטן ממספר הדיגומים שבוצעו.

לכיש: באיור 27, ניתן לראות בגרפים שמתארים את החומר האורגני והחומר האנאורגני שאין סדר בין הצבעים, אבל צבעים שונים בעלי צורות דומות בד"כ סמוכים אחד לשני. משמעות התוצאות היא שעבור המדדים המבטאים את החומר האורגני ועבור אלו המבטאים את החומר האנאורגני, הגורם העיקרי המשפיע על איכות המים הוא תאריך הדיגום ולא שלב הטיפול. כלומר, ההבדל באיכויות המים מושפע מאיכויות המים בתאריכי הדיגום השונים ולשלב הטיפול השונים השפעה משנית על איכות המים. לא נצפתה עקביות בין התאריכים בהשפעה על איכות המים ולכן לעונות השנה, ההשקיה או צרכי הגידול, לא מיוחסת השפעה על איכות המים.

לכיש- חומר אורגני

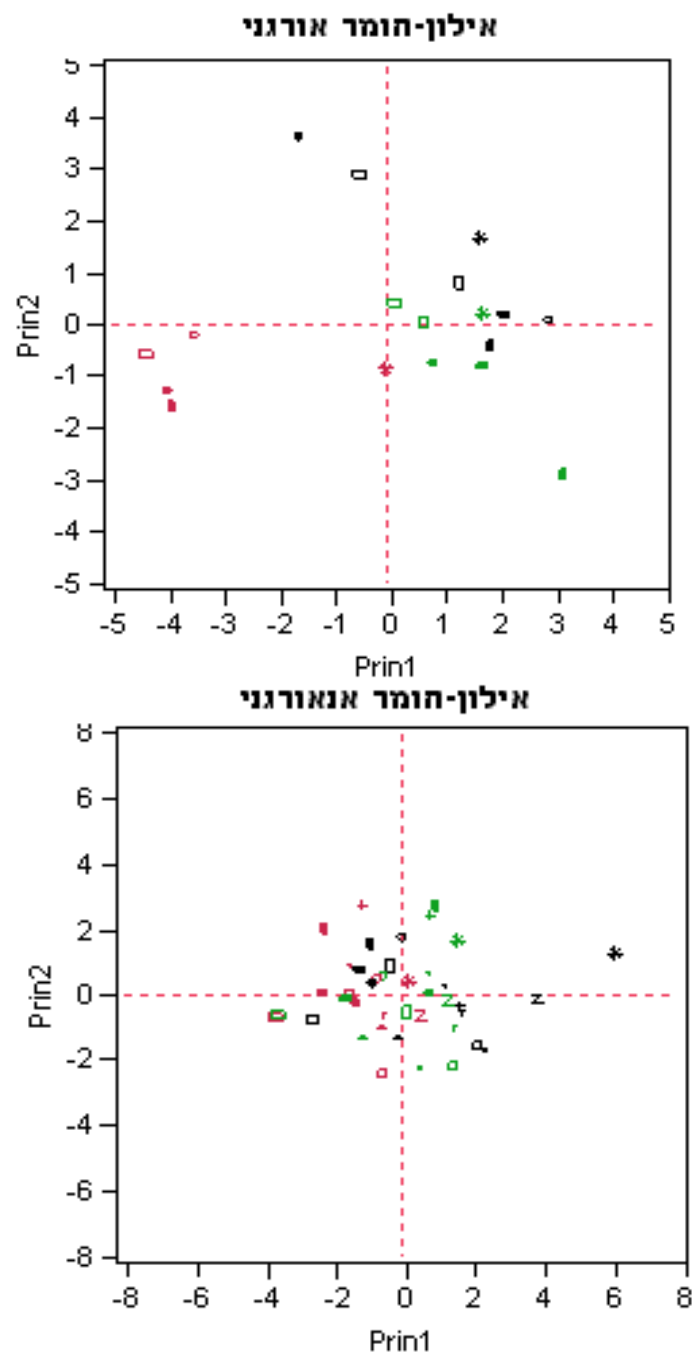


לכיש-חומר אנאורגני



איור 27. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים בלכיש. ציר x- פרינציפל (קומפוננטה) 1, ציר y- פרינציפל (קומפוננטה) 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע מבטא דרגת טיפול שונה. שחור-שניוני מקורי, כחול-שניוני ממוחזר, ירוק- שלישוני ואדום-רביעוני.

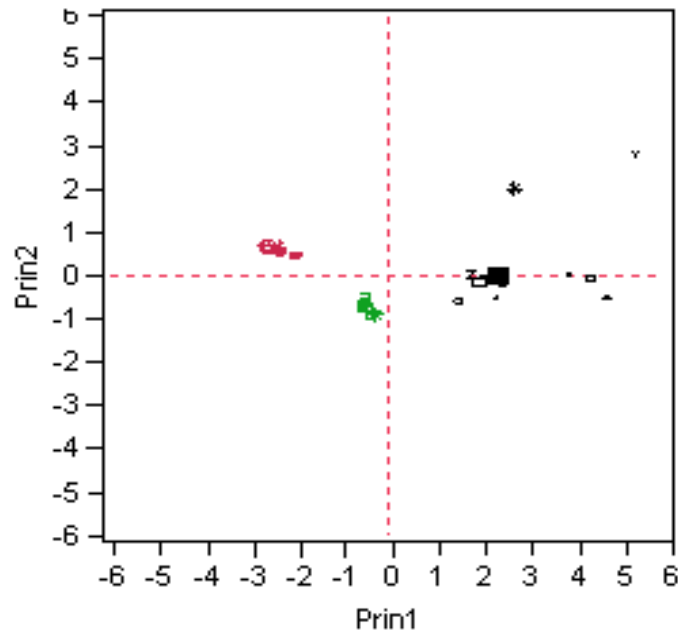
אילון: בניגוד ללכיש, בגרף שמתאר את החומר האורגני (איור 28) ניכרת קבוצתיות אדומה, כלומר קבוצתיות של המים בדרגת טיפול שניונית (מלבד דוגמה אחת יוצאת דופן שמקורה בתקלה והיא באיכות מים של שפכים). שאר הדוגמאות של השפכים (שחורות) והטיפול הראשוני (ירוקות) מעורבבות, כלומר אין ביניהן הבדל. תוצאות אלה תואמות לתוצאות שהתקבלו במדדים השונים בקטגוריה של תיאור החומר האורגני (למעט המדדים TSS ו-TN שהוכנסו גם הם לקטגוריה זו). בדומה ללכיש, גם באילון אין קבוצתיות בין שלבי הטיפול בחומר האנאורגני (איור 28), כלומר שלבי הטיפול אינם משפיעים על החומר האנאורגני (כפי שניתן לראות בתוצאות הפרטניות בנספח בפרק 8.1).



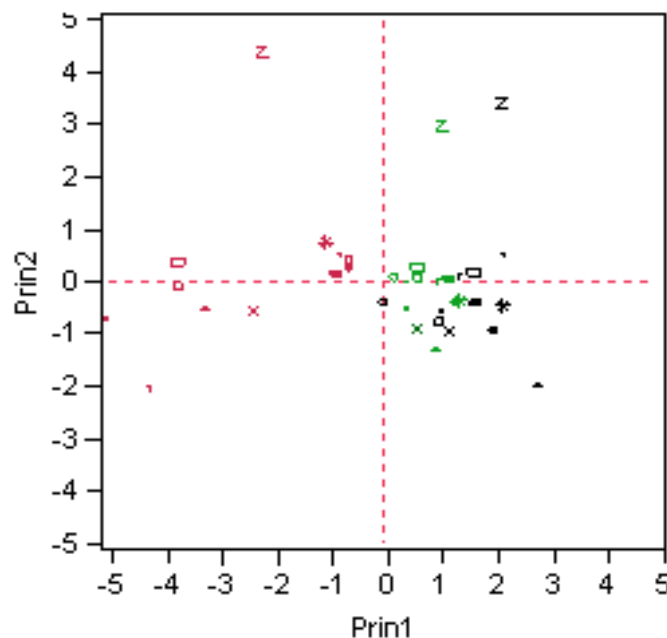
איור 28. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים באילון. ציר x- פרינציפל (קומפוננטה) 1, ציר y- פרינציפל (קומפוננטה) 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע מבטא דרגת טיפול שונה. שחור-לפני טיפול, ירוק-ראשוני ואדום-שניוני.

שפד"ן: בגרף שמתאר את החומר האורגני (איור 29), הדוגמאות מתחלקות בצורה ברורה מאד ע"פ הצבעים אדום, ירוק ושחור. משמעות ההתפלגות היא ששני שלבי הטיפול, הביולוגי וטיפול ההחדרה, משנים את הרכב וריכוז החא"מ (משפרים משמעותית את איכות המים). בנוסף ניתן להבין מאיור 29 שהשונות באיכות של המים בכניסה לטיפול גדולה (פיזור נקודות רחב), לעומת השונות הקטנה באיכותם אחרי הטיפול הביולוגי וטיפול ההחדרה (הנקודות מקובצות). גם בחומר האנאורגני בשפד"ן (איור 29) ההתפלגות ניכרת בין הצבעים אך בצורה פחות ברורה בהשוואה לחומר האורגני) ומשמעותה ששלבי הטיפול משפיעים גם על החומר האנאורגני בשפד"ן.

שפד"ן-חומר אורגני



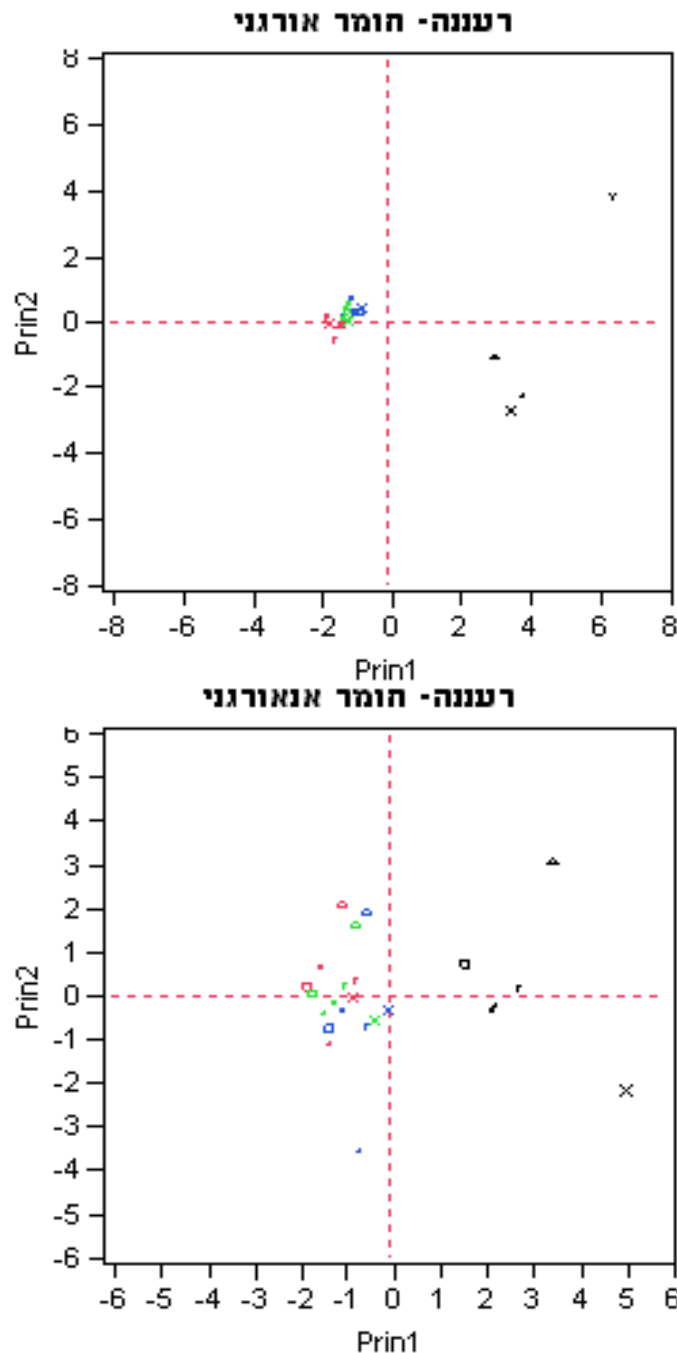
שפד"ן-חומר אנאורגני



איור 29. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים בשפד"ן. ציר x- פרינציפל (קומפוננטה) 1, ציר y- פרינציפל (קומפוננטה) 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע מצביע על דרגת טיפול שונה. שחור- לפני טיפול, ירוק- אחרי טיפול ביולוגי ואדום- אחרי החדרה.

רעננה: בדומה לשפד"ן, בחומר האורגני (איור 30) ההבחנה בין הצבע השחור לשאר הצבעים ברורה מאד. בין הצבעים כחול, ירוק ואדום, למרות קרבתם הגדולה ישנה הבחנה ברורה. משמעות

הבחנות אלו היא ששלב הטיפול הביולוגי משנה (משפר) מאד את איכות המים לעומת מי השפכים. שלבי הטיפול הבאים מאגר ראשון וטיפול שלישוני, משפיעים על הרכב וריכוז התא"מ כל אחד בתורו, אבל לא בצורה משמעותית ביחס לטיפול הביולוגי (רק ע"י אנליזת PCA ניתן לראות בבירור שיש שינוי באיכות המים במאגר). בדומה לשפד"ן, גם ברעננה השונות באיכות של מי השפכים גדולה מאד לעומת השונות הקטנה באיכות המים בשלבי הטיפול המתקדמים. בניגוד לחומר האורגני, בחומר האנאורגני (איור 30) רק הצבע השחור נבדל מהצבעים האחרים והמשמעות היא שהטיפול הביולוגי משפיע (מפחית) גם על החומר האנאורגני אך לא הטיפולים האחרים.



איור 30. התפלגות דוגמאות המים ע"פ הפרינציפלים ברעננה. ציר x- פרינציפל (קומפוננטה) 1, ציר y- פרינציפל (קומפוננטה) 2. כל צורה מבטאת תאריך דגימה שונה וכל צבע מבטא דרגת טיפול שונה. שחור-שניוני מקורי, כחול- אחרי טיפול ביולוגי, ירוק- אחרי מאגר ואדום-שלישוני

מהתוצאות המוצגות באיורים 27-30 ניתן להבין כי בכל המט"שים ושלבי הטיפול השונים, למעט המתקן בלכיש ושלב הטיפול הראשוני באילון, החומר האורגני הושפע מהטיפול וריכוזו הלך וקטן במהלך הטיפול. בשפד"ן ורעננה, בניגוד לאילון, הטיפול הביולוגי השפיע גם על החומר האנאורגני וריכוזו קטן במהלך הטיפול הביולוגי. בשפד"ן, טיפול ההחדרה הקטין עוד יותר את ריכוז החומר האנאורגני.

5.4. בחינת קשרים על פי קורלציות בין המדדים הפלאורסנטיים

ופירוק FDA למדדים האחרים

בטבלה 12 מוצגות תוצאות הקורלציות רק עבור (1) ריכוזים יחסיים של הרכיבים הפלאורסנטיים (Ax) לפני או אחרי סינון, שתוצאותיהם נלקחו מהמערכים של כל אחד מהמט"שים לפני ואחרי סינון (#1, #2, #3, #5, #6, #8, #9-1, #9-2 מטבלאות 4 ו-5) ו- (2) עבור מדידות פירוק FDA (הקורלציות עבור המדדים האחרים מופיעות בנספח (8.2)). הבחינה של קורלציות בין פירוק FDA למדדים אחרים נבחנה בנוסף לקורלציות של מדדי הרכיבים הפלאורסנטיים, מכיוון שפירוק FDA אינו מדד מוכר לאפיון חומר אורגני והשימוש בו לאפיון חומר אורגני הוא מחידושי עבודה זו. מדדי ריכוז מוצקים מרחפים נדיפים (Volatile Suspended Solids, VSS) ואמוניה (NH_3) נוספו בדוגמאות של לפני טיפול ואחרי טיפול ביולוגי מרעננה. בשפד"ן ובלכיש לא נמדדו המדדים הבאים: COD, TSS, פירוק FDA ו-BOD. ברעננה היו רק ארבעה מקרים של דוגמאות בהן נמדד BOD, לכן לא התקבלו קורלציות מובהקות עבורו. המדדים: BOD, VSS, COD, TSS, NH_3 ופירוק FDA, נמדדו לפני סינון דוגמאות המים. המדדים: EC, pH, Abs_{254} , DOC, TN, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ו- Cl^- נמדדו לאחר סינון דוגמאות המים.

טבלה 12. קורלציות בין הריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים ומדד לפעילות אנזימים הידרוליטיים (פירוק FDA) לבין מדדים אחרים ע"פ המט"שים (ז- מקדם מתאם, ק- מובהקות, ח- מספר דוגמאות, הכיתוב (לפני) בחלק מהרכיבים הפלאורסנטיים מציין שהפלאורסנציה ברכיבים אלו נמדדה לפני סינון).

לכיש:

n	p	r	משתנה	משתנה
36	<.0001	-0.814	TN	A5

אילון:

n	p	r	משתנה	משתנה
23	<.0001	0.863	TN	A1 (לפני)
26	<.0001	0.808	FDA	A1 (לפני)
29	<.0001	0.799	Abs_{254}	A1 (לפני)
25	<.0001	0.818	BOD	A1 (לפני)
25	<.0001	0.820	COD	A1 (לפני)
23	<.0001	0.861	TN	A2 (לפני)
26	<.0001	0.811	FDA	A2 (לפני)
23	<.0001	0.830	TN	A4 (לפני)

שפד"ן:

n	p	r	משתנה	משתנה
39	<.0001	0.816	K ⁺	A1
39	<.0001	0.875	Abs ₂₅₄	A1
36	<.0001	0.940	TN	A2
39	<.0001	0.952	Abs ₂₅₄	A2
39	<.0001	0.810	Na ⁺	A3
39	<.0001	0.853	K ⁺	A3
36	<.0001	0.865	TN	A6
39	<.0001	0.957	Abs ₂₅₄	A6
18	<.0001	0.996	DOC	A1 (לפני)
18	<.0001	0.990	DOC	A2 (לפני)
18	<.0001	0.979	DOC	A3 (לפני)
18	<.0001	0.998	DOC	A6 (לפני)

רעננה:

n	p	r	משתנה	משתנה	n	p	r	משתנה	משתנה
22	<.0001	0.836	HCO ₃ ⁻	A1 (לפני)	26	<.0001	0.875	HCO ₃ ⁻	A1
22	<.0001	0.827	EC	A1 (לפני)	26	<.0001	0.901	EC	A1
14	<.0001	0.899	TN	A1 (לפני)	18	<.0001	0.914	TN	A1
14	0.0001	0.852	DOC	A1 (לפני)	18	<.0001	0.817	DOC	A1
22	<.0001	0.918	Abs ₂₅₄	A1 (לפני)	26	<.0001	0.827	Abs ₂₅₄	A1
22	<.0001	0.922	FDA	A1 (לפני)	26	<.0001	0.904	FDA	A1
9	<.0001	0.996	COD	A1 (לפני)	10	<.0001	0.948	COD	A1
9	<.0001	0.982	VSS	A1 (לפני)	8	0.0006	0.936	VSS	A1
8	<.0001	0.985	NH ₃	A1 (לפני)	9	<.0001	0.973	NH ₃	A1
9	<.0001	0.988	TSS	A1 (לפני)					
					22	<.0001	0.845	HCO ₃ ⁻	A2 (לפני)
					22	<.0001	0.806	EC	A2 (לפני)
					14	<.0001	0.879	TN	A2 (לפני)
					22	<.0001	0.846	Abs ₂₅₄	A2 (לפני)
					22	<.0001	0.910	FDA	A2 (לפני)
					8	<.0001	0.980	NH ₃	A2 (לפני)
					22	<.0001	0.838	Abs ₂₅₄	A3 (לפני)
					22	<.0001	0.822	FDA	A3 (לפני)
					9	<.0001	0.958	COD	A3 (לפני)
					9	0.0002	0.936	VSS	A3 (לפני)
					9	0.0001	0.945	TSS	A3 (לפני)
					8	0.0001	0.963	NH ₃	A3 (לפני)
					28	<.0001	0.888	HCO ₃ ⁻	FDA
					28	<.0001	0.851	EC	FDA
					20	<.0001	0.961	TN	FDA
					20	<.0001	0.894	DOC	FDA
					28	<.0001	0.886	Abs ₂₅₄	FDA

למעט רכיב A1 התוצאות המוצגות בטבלה 12 דומות לתוצאות שהתקבלו בספרות בעבר (טבלה 2), בכך שאין עקביות בקורלציות בין הרכיבים הפלאורסנטיים למדדים אחרים ובכל מט"ש הקורלציות שונות. בלכיש התקבלה רק קורלציה אחת, שלילית, בין ריכוזו היחסי של רכיב A5 שנמדד במים מסוננים לריכוז TN. משמעותה היא שככל שריכוז החנקן הכללי עולה, ריכוז רכיב A5 יורד ולהיפך. הקשר הזה (כמו נוכחותו של רכיב A5 במים) ייחודי עבור לכיש ולא נצפה

במט"שים אחרים. סיבה לכך שלא נמצאו קורלציות נוספות בלכיש בניגוד למט"שים האחרים, היא שהמים בלכיש לאורך כל שלבי הטיפול נשארים באותה דרגת איכות. לכן, השוני בריכוזי המדדים השונים בשלבי הטיפול השונים קטן ואין קורלציה ביניהם.

ככלל, רכיב A1 דמוי הטריפטופן (דמוי החלבון) הקשור לפעילות מיקרוביאלית, נמצא בקורלציה עם מדדים אחרים. יש הבדל בקורלציות של השתנות ריכוז הרכיב למדדים האחרים, בין המט"שים השונים ובין הפרקציה המסוננת והפרקציה הגולמית שלו, במט"שים בהם שתי הפרקציות נבחנו. באילון, הריכוז של רכיב A1 נמצא קורלטיבי למדדים: COD, TN, Abs₂₅₄, BOD, ופירוק FDA, בדוגמאות המים שלא עברו סינון בלבד. בשפד"ן, הריכוז של רכיב A1 שנמדד בדוגמאות המים אחרי סינון נמצא קורלטיבי ל-Abs₂₅₄ ולקטיון K⁺. לעומת זאת, הריכוז של A1 בדוגמאות מים שלא עברו סינון נמצא בקורלציה עם ריכוז DOC.

ברעננה, הריכוז של רכיב A1 נמצא בקורלציה עם המדדים: DOC, Abs₂₅₄, COD, VSS, EC, HCO₃, NH₃, TN, ופירוק FDA, בדוגמאות המים שעברו סינון ובדוגמאות שלא עברו סינון. בדוגמאות המים שלא עברו סינון, הריכוז של רכיב A1 היה בקורלציה גם עם המדד TSS. עבור המדדים: COD, Abs₂₅₄, DOC, NH₃, VSS, ופירוק FDA הקורלציה עם ריכוז A1 יותר גבוהה במים לא מסוננים בהשוואה לקורלציה עם ריכוז A1 במים מסוננים. סיבה אפשרית לקורלציות בין הרכיב דמוי הטריפטופן למדדים של חומר אורגני היא בשל רגישותו של רכיב A1 לפעילות מיקרוביאלית המאפיינת את הטיפול הביולוגי (דווח על כך אף בעבר כפי שמופיע בהקדמה (פרק 1.7)). הסיבה שעבור המדדים: COD, BOD, TSS, VSS, ופירוק FDA, הקורלציות שלהם עם הרכיבים הפלאורסנטיים בד"כ חזקות יותר בדוגמאות מים שלא עברו סינון, מקורה בכך שגם מדדים אלו נמדדו ללא סינון המים. הסיבה שבשפד"ן ורעננה נמצאו קורלציות לריכוז של רכיב A1 עם מדדים של החומר האנאורגני מעידה על השפעת הטיפול באתרים אלו גם על החומר האנאורגני, השפעה שנסקרה בפרק הקודם של ניתוח PCA (5.3).

רכיב A2 דמוי החומר ההומי הקשור לפעילות מיקרוביאלית, נמצא בדוגמאות מים שלא סוננו מאילון בקורלציה עם ריכוז TN ופירוק FDA. לא נמצאו עבורו קורלציות באילון במים שעברו סינון. בשפד"ן, ריכוזו של A2 במים לפני סינון נמצא בקורלציה עם ריכוז DOC, ריכוזו במים המסוננים נמצא בקורלציה עם ריכוז TN ו-Abs₂₅₄. בדוגמאות מרעננה הרכיב A2 נמצא קורלטיבי במים לפני סינון בלבד עם המדדים: TN, Abs₂₅₄, EC, HCO₃, NH₃, ופירוק FDA. הקורלציות החזקות בין ריכוז רכיב A2 במים מאילון ורעננה עם פירוק FDA ו-TN, יכולות להעיד על נוכחות החנקן במבנה החומר האורגני הפלאורסנטי A2 ועל רגישותו של רכיב A2 לפעילות פירוק של אנזימים הידרוליטיים. הקורלציה של ריכוז רכיב A2 עם מדדי החומר האנאורגני ברעננה, יכולה להעיד על השפעת הטיפול הביולוגי במתקן זה על החומר האנאורגני, כפי שנסקרה בפרק הקודם (5.3).

רכיב A3 נמצא קורלטיבי בשפד"ן וברעננה בלבד. בשפד"ן, ריכוזו של A3 שנמדד במים לא מסוננים היה קורלטיבי לריכוז DOC. במים המסוננים, ריכוזו נמצא קורלטיבי לריכוזי הקטיונים החד ערכיים K⁺ ו-Na⁺. הקשר בין רכיב A3 לקטיונים החד ערכיים בשפד"ן נראה כמקרה פרטי

ואולי נובע מייעילותו של הטיפול בשפד"ן בהרחקת החומר האנאורגני. במים מרעננה, ריכוזו של A3 נמצא קורלטיבי במים שלא סוננו בלבד, למדדים: פירוק FDA, COD, Abs₂₅₄, TSS, VSS ו-NH₃.

רכיב A4 נמצא קורלטיבי באילון בלבד ובמים שלא עברו סינון, לריכוז TN. רכיב A6 (התקבל בשפד"ן בלבד) נמצא דומה מבחינת הקורלציות לרכיב A2. ריכוזו של רכיב A6 שנמדד במים לא מסוננים, נמצא קורלטיבי לריכוז DOC וכאשר נמדד במים מסוננים, לריכוז TN ו-Abs₂₅₄. דמיון בין רכיבים A2 ו-A6 בקורלציות שלהם עם TN, Abs₂₅₄ ו-DOC, אולי מעיד על כך שהרכיב A6 מורכב מרכיב דמוי חומר חלבוני דומה ל-A1 ורכיב דמוי חומר הומי דומה ל-A2. הרגיש לפעילות מיקרוביאלית שהמודל לא הצליח להפריד ביניהם.

פירוק של FDA שנמדד באילון ורעננה, נמצא קורלטיבי לפני סינון לריכוזים של הרכיבים הפלאורסנטיים הרגישים לפעילות מיקרוביאלית A1 ו-A2 (ברעננה הוא נמצא קורלטיבי ל-A1 גם אחרי סינון). במים מרעננה, פירוק של FDA נמצא קורלטיבי גם לריכוזו של רכיב A3 (במים שלא סוננו בלבד), ריכוז DOC ו-Abs₂₅₄. המשמעות האפשרית היא שפירוק FDA-מדד לפעילות של אנזימים הידרוליטיים- יכול לשמש כמדד להשתנות החומר האורגני במהלך הטיפול ואולי גם להוסיף מידע על הרכיבים הפלאורסנטיים ועל החא"מ הכללי (מצריך מדידות נוספות). עדיין, יש להתחשב בכך שפירוק FDA אינו רגיש לשינויים בחא"מ במים ברמת טיפול שניוני ורמות טיפול מתקדמות יותר וזה חסרונו. הקורלציות בין פירוק של FDA לבין המדדים HCO₃⁻ ו-EC במים מרעננה, נובעות כנראה מסיבה דומה לקורלציות בין רכיבים אלו והמדדים האחרים (כולל COD, VSS ו-TSS שמופיעות בנספח (8.2)), והיא, יעילות הטיפול הביולוגי ברעננה להרחקת חומרים אנאורגניים.

6. מסקנות

תוצאות ניתוח מדידות הפלאורסנציה התלת ממדית של ח"א בדוגמאות המים, תומכות בשתי השערות המחקר הראשונות: (1) ריכוז והרכב החא"מ במי קולחים מושפעים מאיכות הטיפול שהמים עברו; (2) ניתן לאפיין ולכמת שינויים בהרכב החא"מ הפלאורסנטי במי קולחים מרמות טיפול שונות בעזרת ספקטרוסקופיה פלאורסנטית תלת ממדית. ניתוח התוצאות אפשר זיהוי של ארבעה רכיבים פלאורסנטיים בחא"מ בכל אחד מהמט"שים (בארבעת המט"שים יחד זהו סה"כ שישה רכיבים). בכל המט"שים זהו רכיב חלבוני דמוי טריפטופן A1 ושני רכיבים דמויי חומרים הומיים A2 ו-A3. באילון ורעננה, הרכב החא"מ הפלאורסנטי היה זהה (מבחינת הרכב הרכיבים ולא דווקא הריכוזים שלהם), כאשר הרכיב הרביעי שזוהה היה הרכיב דמוי החומר ההומי A4. בלכיש ובשפד"ן נצפה שוני בהרכב החא"מ. בלכיש הרכיב הרביעי שזוהה היה רכיב A5 דמוי PAH, רכיב ייחודי בעל ספקטרום עירור-פליטה ייחודי. זיהויו של רכיב זה מלמד על היכולת של המתודולוגיה הפלאורסנטית התלת ממדית לזהות רכיבים המייצגים חומרים ייחודיים או מזהמים במים (כמובן בתנאי שהם פלאורסנטיים). הרכיב הרביעי שזוהה בשפד"ן היה רכיב A6

בעל ספקטרום הפליטה הייחודי שאולי מעיד על שני רכיבים משתי משפחות שונות (דמוי חלבוני ודמוי הומי) או על רכיב בעל זמן חיים ארוך יחסית במצב הערעור.

הרכיב דמוי החומר החלבוני A1, נצפה רגיש מאד לטיפול ביולוגי בכל שלושת המתקנים בהם בוצע טיפול זה (אילון, שפד"ן ורעננה). לכן, רכיב זה יכול לאפיין את טיב הטיפול הביולוגי במט"ש. הרכיב דמוי החומר ההומי A2 נצפה רגיש אף הוא לטיפול ביולוגי בכל שלושת המתקנים אך פחות מרכיב A1. הרכיבים דמויי החומרים ההומיים A2-A4 נצפו רגישים לטיפול שלישוני (ברעננה). שלב הטיפול הראשוני באילון וכל שלבי הטיפול בלכיש לא השפיעו על ריכוזיהם של הרכיבים הפלאורסנטיים, ומכאן לא תרמו לשיפור באיכות המים. בשפד"ן טיפול ההחדרה נצפה יעיל מאד בהפחתת ריכוז החא"מ על כל רכיביו הפלאורסנטיים לריכוזים אפסיים.

אפיון פרטני מסוג זה להרכב החא"מ ובחינת השתנות ריכוזי הרכב רכיביו, לא ניתן לקבל

בעזרת שיטות האפיון הקונבנציונליות (BOD, COD וכדו').

בחינת ריכוז החא"מ הפלאורסנטי (דוגמאות אחרי סינון) ביחס לחומר האורגני הפלאורסנטי (דוגמאות לפני סינון), הראתה שעבור מים בדרגת קולחים שניונית או שלישונית, הרכב החומר האורגני הפלאורסנטי מורכב כמעט כולו מהפרקציה המומסת. לפיכך, ניתן לבצע מדידות של ספקטרוסקופיה תלת ממדית לדוגמאות, ללא צורך בסינון מקדים, על מנת לאפיין את החא"מ.

בחינת השערת המחקר השלישית - (3) מדדים המתארים שינויים בריכוזים של רכיבי חא"מ פלאורסנטיים יכולים לשמש כ- (א) כלי למעקב אחר הטיפול במי שפכים ואיכות הקולחים ו- (ב) כתחליף לאינדיקטורים כמותיים המקובלים להערכת איכות המים בתהליכי הטיפול בשפכים. בעקבות הטיפול הביולוגי, ירידות דרסטית נצפו במדדים הקונבנציונליים ריכוז DOC ו- Abs_{254} בכל המתקנים, BOD, COD ו-TSS באילון וברעננה ובריכוזים של רכיב A1 דמוי החומר החלבוני (ובמידה פחותה גם בריכוזים של רכיב A2 דמוי החומר ההומי). הטיפול השלישוני ברעננה הוריד בצורה פחותה את הריכוזים של רכיבים A2-A4, בדומה לריכוזי המדדים DOC ו- Abs_{254} . טיפול ההחדרה בשפד"ן הפחית את הריכוזים של כל הרכיבים הפלאורסנטיים לערכים אפסיים בדומה למדדים הקונבנציונאליים שנמדדו שם. בלכיש לא נצפה שינוי בריכוזים של כל הרכיבים הפלאורסנטיים לאורך כל שלבי הטיפול השונים בדומה למדדים האחרים. בחינת הקשרים בין המדדים השונים שנבחנו ע"י ניתוח PCA ובחינת קורלציות בין המדדים השונים לרכיבים הפלאורסנטיים, לא הניבה מגמות כלליות (למעט עבור רכיב A1) מעבר לקשרים פרטניים אשר השתנו ממט"ש למט"ש. רכיב A1 דמוי החומר החלבוני נצפה קורלטיבי למדדים הקונבנציונאליים ודרושה בחינה רחבה יותר של הקשר בין השתנות ריכוזו לריכוזיהם, על מנת לאפשר שימוש עתידי בו, כמדד כמותי אלטרנטיבי למדדים הקונבנציונאליים. בחינת פירוק FDA כמדד לאפיון איכות מים הראתה שלא ניתן לאפיין בעזרתו קולחים בדרגת טיפול שניונית או דרגת טיפול מתקדמת יותר.

7. רשימת ספרות

- בוריסובר, מ., סאס (בזינאן), א., סבאח, ע., לוי, ג. 2009. שימוש בספקטרוסקופיה פלואורסנטית תלת ממדית לאפיון החומר האורגני המומס במי קולחים בדרגות טיהור שונות. מים והשקיה, 506 : 26-32.
- חן, י. ענבר, י. ברק, פ. שנקר, מ. 2008. שיטות לבדיקת קרקעות מהדורה רביעית. החוג לקרקע ומים האוניברסיטה העברית. עמ' 91,85.
- סאס, א. 2008. אפיון החומר האורגני המומס במי קולחים בדרגות טיהור שונות בעזרת ספקטרוסקופיה פלואורסנטית תלת ממדית. עבודת התמחות לתואר B.Sc. בהנדסה, המכללה האקדמית להנדסה, אורט בראודה, כרמיאל.
- רשות השבת קולחים ומים נחותים. 2012. <http://www.water.gov.il/Hebrew/Planning-and-Development/Disable-inferior-water-effluents/Pages/default.aspx> (היה נגיש ב- 16.01.13)
- תקנות בריאות העם (תקני איכות מי קולחין וכללים לטיהור שפכים) #6886 (2010). <http://www.health.gov.il/LegislationLibrary/Briut01.pdf> (היה נגיש ב- 15.01.13)
- Ahmad, S. R., Reynolds, D. M. 1999. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control. *Water Research*, 33: 2069–2074.
- Andersen, C. M., Bro, R. 2003. Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. *Journal of Chemometric*, 17: 200-215.
- Baghoth, S. A., Sharma, S. K., Amy, G. L. 2010. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Research*, 45: 797-809.
- Baker, A., Elliott, S., Lead, J. R. 2007. Effects of filtration and pH perturbation on freshwater organic matter fluorescence. *Chemosphere*, 67: 2035–2043.
- Baker, A., Inverarity, R., 2004. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *Hydrological Processes*, 18: 2927–2945.
- Baker, A., 2002. Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter. *Hydrological Processes*, 16: 3203–3213.
- Baker, A. 2001. Fluorescence excitation–emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science and Technology*, 35: 948–953.
- Bari, A., Farooq, S. 1985. Measurement of wastewater treatment efficiency by fluorescence and UV absorbance. *Environmental Monitoring and Assessment*, 5: 423–434.
- Borisover, M., Laor, Y., Parparov, A., Bukhanovsky, N., Lado, M. 2009. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin. *Water Research*, 43: 3104–3116.
- Borisover, M., Laor, Y., Saadi, I., Lado, M., Bukhanovsky, N. 2011. Tracing organic footprints from Industrial effluent discharge in recalcitrant riverine chromophoric dissolved organic matter. *Water Air and Soil Pollution*, 222: 255-269.
- Bro, R. 1997. PARAFAC: Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 38: 149–171.
- Chen, Y., Dosoretz, C. G., Katz, I. 2011. Organic matter in wastewater and treated wastewater-irrigated soils: properties and effects. p. 400-417. In: Levy, G.J., Fine, P., Bar-Tal, A. (eds.). *Treated wastewater in agriculture*. Wiley-Blackwell, Oxford U.K.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., Booksh, K. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 37: 5701-5710.

- Cloutier, V., Lefevre, R., Therrien, R., Savard, M. 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353: 294–313.
- Comber, S. D. W., Gardner, M. J., Gunn, A. M. 1996. Measurement of absorbance and fluorescence as potential alternatives to BOD. *Environmental Technology*, 17: 771–776.
- Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51: 325–346.
- Cumberland, S.A., Baker, A., 2007. The freshwater dissolved organic matter fluorescence - total organic carbon relationship. *Hydrological Processes*, 21: 2093–2099.
- Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J. 1991. Irrigation with sewage effluent. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. *Advanced Series in Agricultural Sciences*, 17.
- Gerstl, Z., Graber, E. R. 2011. Impact of irrigation with treated wastewater on pesticides and other organic microcontaminants in soils. p. 382-399. In: Levy, G.J., Fine, P., Bar-Tal, A. (eds.). *Treated wastewater in agriculture*. Wiley-Blackwell, Oxford U.K.
- Graber, E. R., Gerstl, Z., Fischer, E., Mingelgrin, U. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Science Society of America*. 59: 1513-1519.
- Gue, X., He, X., Zhang, H., Deng, Y., Chen, L., Jiang, J. 2012. Characterization of dissolved organic matter extracted from fermentation effluent of swine manure slurry using spectroscopic techniques and parallel factor analysis (PARAFAC). *Microchemical Journal* 102: 115–122.
- Gue'guen, C., Granskog M. A., McCullough G., Barber D.G. 2011a. Characterisation of colored dissolved organic matter in Hudson Bay and Hudson Strait using parallel factor analysis. *Journal of Marine Systems*, 88: 423-433.
- Gue'guen, C., McLaughlin F.A., Carmack E.C., Itoh M., Narita H., Nishino S. 2011b. The nature of colored dissolved organic matter in the southern Canada Basin and East Siberian Sea. *Deep-Sea Research II*, doi:10.1016/j.dsr2.2011.05.004.
- Hall, G. J., Kenny J. E. 2007. Estuarine water classification using EEM spectroscopy and PARAFAC–SIMCA. *Analytica Chimica Acta*, 581: 118–124.
- Henderson, R. K., Baker, A., Murphy, K. R., Hambly, A., Stuetz, R. M., Khan, S. J. 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research*, 43: 863 – 881.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y. 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC and fluorescence detection. *Water Research*. 37: 4295-4303.
- Herbert, B. E., Bertsch, P. M. 1995. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution. In: Mcfee, W. W., Kelly, M. J. (eds), *Carbon forms and functions in forest soils*. Madison, USA, 62-89.
- Holbrook D. R., Yen, H. J., Grizzard, J. T. 2006. Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *Science of the Total Environment*, 361: 249–266.
- Hua, B., Dolan, F., Mcghee, C., Clevenger, T.E., Deng, B. 2007. Water-source characterization and classification with fluorescence EEM spectroscopy: PARAFAC analysis. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 87: 135-147.
- Hudson, N., Baker A., Ward, D., Reynolds, D. M., Brunson, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S. 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the

- Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of The Total Environment*, 391: 149–158.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters: A review. *River Research and Applications*, 23: 631–649.
- Hur, J., Hwang, S. J., Shin, J. K. 2008. Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water Air and Soil Pollution*, 191: 231–243.
- Hur, J., Cho J. 2012. Prediction of BOD, COD and total nitrogen concentrations in a typical urban river using a fluorescence excitation-emission matrix with PARAFAC and UV absorption indices. *Sensors*, 12: 972-986.
- Iannelli, R., Giraldi, D. 2011. Sources and composition of sewage effluent; treatment systems and methods. p. 3-50. In: Levy, G.J., Fine, P., Bar-Tal, A. (eds.). *Treated Wastewater in Agriculture: Use and impacts on the soil environment and crops*. Wiley-Blackwell, Oxford U.K.
- Ishii, S. K. L., Boyer, T. H. 2012. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review. *Environmental Science Technology*, 46: 2006–2017.
- Jorgensen, L., Stedmon, C. A., Kragh, T., Markager, S., Middelboe, M., Sondergaard, M. 2011. Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 126: 139–148.
- Jueschke, E., Marschner, B., Tarchitzky, J., Chen, Y. 2008. Effects of treated wastewater irrigation on the dissolved and soil organic carbon in Israeli soils. *Water Science and Technology*, 57.5: 727-733.
- Karnjanapiboonwong, A., Suski, J. G., Shah, A. A., Cai, Q., Morse, A. A., Anderson, T.A. 2011. Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site. *Water, Air, and soil pollution*, 216: 257-273.
- Komada, T., Schofield, O.M.E., Reimers, C.E. 2002. Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension. *Marine Chemistry*, 79: 81–97.
- Lakowicz, J. R. 1999. *Principles of fluorescence spectroscopy* 888 (2nd ed.). New York: Kluwer/Plenum.
- Lee, S., Ahn, K.H., 2004. Monitoring of COD as an organic indicator in waste water and treated effluent by fluorescence excitation–emission (FEEM) matrix characterization. *Water Science and Technology*, 50: 57–63.
- Levy, G. J., Assouline, S. 2011., Physical aspects. p. 306-327. In: Levy, G.J., Fine, P., Bar-Tal, A. (eds.). *Treated Wastewater in Agriculture: Use and impacts on the soil environment and crops*. Wiley-Blackwell, Oxford U.K.
- Ma, H., Ellen, H. E., Yin, Y. 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*. 35: 985-996.
- Manka, J., Rebhun, M., Mandelbaum, A., Bortiger, A. 1974. Characterization of organics in secondary effluents. *Environmental Science and Technology*, 5: 606-609.
- Marhaba, T. F., Pu, Y. 2000. Rapid delineation of humic and non-humic organic matter fractions in water. *Journal of Hazardous Materials*. 73: 221-234.
- Marhaba, T. F., Van, D., Lippincott, R. L. 2000. Rapid identification of dissolved organic matter fractions in water by spectral fluorescent signatures. *Water Research*. 34: 3543-3550.

- Miller, W. G. 2006. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. *Desalination*, 187: 65–75.
- Murphy, K. R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R. K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S. J. 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: Toward a unified PARAFAC model. *Environmental Science and Technology*. 45: 2909–2916.
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Waite, T. D., Ruiz, G. M. 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 108: 40–58.
- Murphy, K. R., Ruiz, G. M., Dunsmuir, W. M., Waite, T. D. 2006. Optimized Parameters for Fluorescence-Based Verification of Ballast Water Exchange by Ships. *Environmental Science and Technology*, 40: 2357-2362.
- Ohno, T., Bro, R. 2006. Dissolved organic matter characterization using multivariate spectral decomposition of fluorescence landscapes. *Soil Science Society of America*, 70: 2028-2037.
- Persson, T., Wedborg, M. 2001. Multivariate evaluation of the fluorescence of aquatic organic matter. *Analitica Chimica Acta*, 434: 179– 192.
- Ravacha, C., Rebhun, M. 1992. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment. *Water Research*. 26: 1645-1654.
- Rebhun, M., Manka, J. 1971. Classification of organics in secondary effluents. *Environmental Science and Technology*. 5: 606-609.
- Reynolds, D. M. 2002. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 965–972.
- Reynolds, D.M., Ahmad, S.R. 1997. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Research*, 31: 2012–2018.
- Ross, R. T., Lee, C., Davis, C. M., Ezzeddine, B. M., Fayyad, E. A., Leurgans, S. E. 1991. Resolution of the fluorescence spectra of plant pigment complexes using trilinear models. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1056: 317– 320.
- Saadi, I., Borisover, M., Armon, R., Laor, Y. 2006. Monitoring of effluent DOD biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere*, 63: 530-539.
- Schurer, J., Rosswall, T. 1982. Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of Total Microbial Activity in Soil and litter. *Applied and Environmental Microbiology*, June: 1256-1261.
- Senesi, N., Miano, T. M. (Eds.). 1994. *Humic substances in the global environment and implications on human health*, Elsevier, pp. 927-1208.
- Seredynska-Sobecka, B., Stedmon, C. A., Boe-Hansen, R., Waul C. K., Arvin, E. 2011. Monitoring organic loading to swimming pools by fluorescence excitation-emission matrix with parallel factor analysis (PARAFAC). *Water Research*, 45: 2306-2314.
- Smith, L.I. 2002. A tutorial on Principal Components Analysis. http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components(accessed on 13.01.2013).
- Stedmon, C. A., Seredynska-Sobecka, B., Boe-Hansen, R., Le Tallec, N., Waul, C. K., Arvin, E. 2011. A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events. *Water Research*, 45: 6030-6038

- Stedmon, C., Bro, R. 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: tutorial. *Limnology and Oceanography, Methods* 6: 572–579.
- Stedmon, C. A., Markager, S. 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50: 686-697.
- Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82: 239–254.
- Swift, R. S. 1996. Organic matter characterization (chap 35). p. 1018–1020. In D.L. Sparks et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3. SSSA Book Ser. No. 5. SSSA. Madison, WI.*
- Vasel, J. L., Praet, E. 2002. On the use of fluorescence measurements to characterize wastewater. *Water Science and Technology*. 45: 109–116.
- Wang, H., Zhang, Y., Xiao, X. 2010. Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water: a Comparative Study Based on Three-dimensional Excitation-emission Matrix Fluorescence. *Analytical Sciences*, 26: 1271-1276.
- Wang, Z., Liu, W., Zhao, N., Li, H., Zhang, Y., Si-Ma, W., Liu, J. 2007. Composition analysis of colored dissolved organic matter in Taihu Lake based on three dimension excitation-emission fluorescence matrix and PARAFAC model, and the potential application in water quality monitoring. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 787–791.
- Wu, F. C., Kothawala, D. N., Evans, R. D., Dillon, P. J., Cai, Y. R. 2007. Relationship between DOC concentration, molecular size and fluorescent properties of DOM in a stream. *Applied Geochemistry*. 22:1659-1667.
- Zhang, Y., Yin, Y., Feng, L., Zhu, G., Shi, Z., Liu, X., Zhang, Y. 2011. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Water Research*, 45: 5110-5122.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1: 45-50.

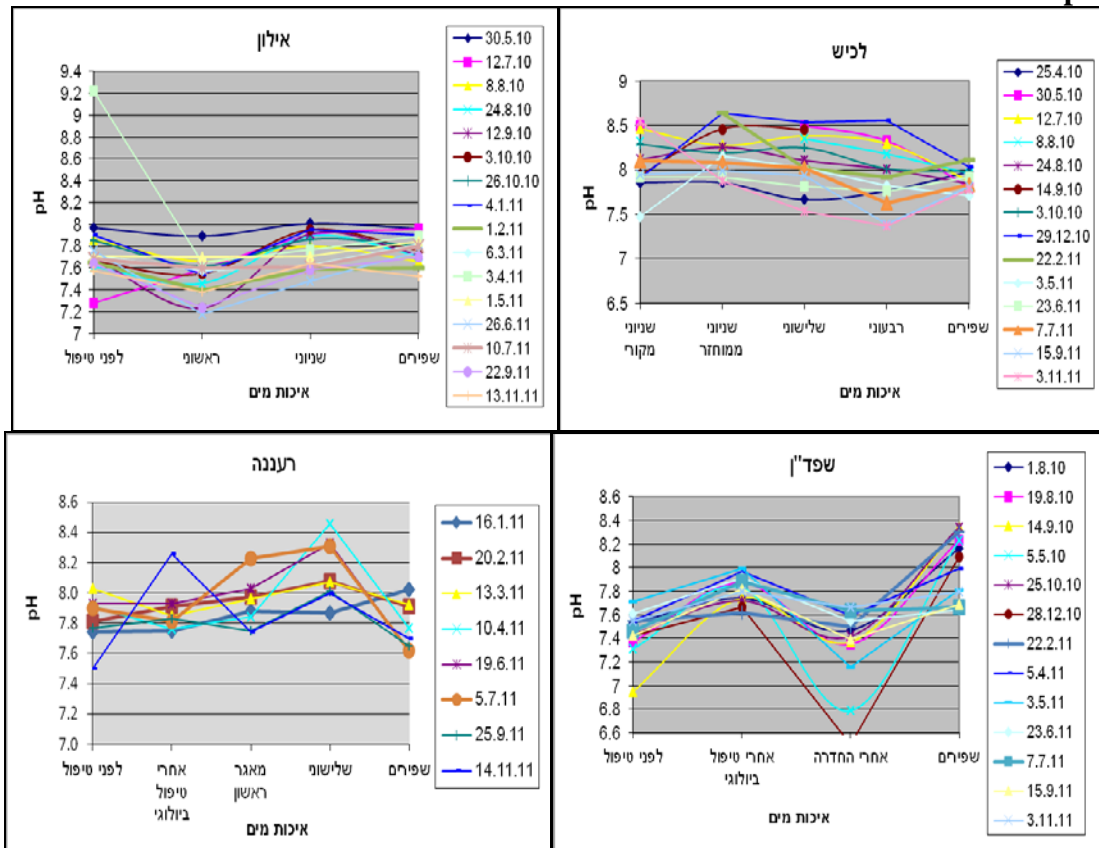
8. נספחים

8.1. תוצאות מדידות: Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , EC, HCO_3^- , pH,

Cl^- וחישובי SAR וסכום קטיונים מסיסים לאורך תקופת הדיגום

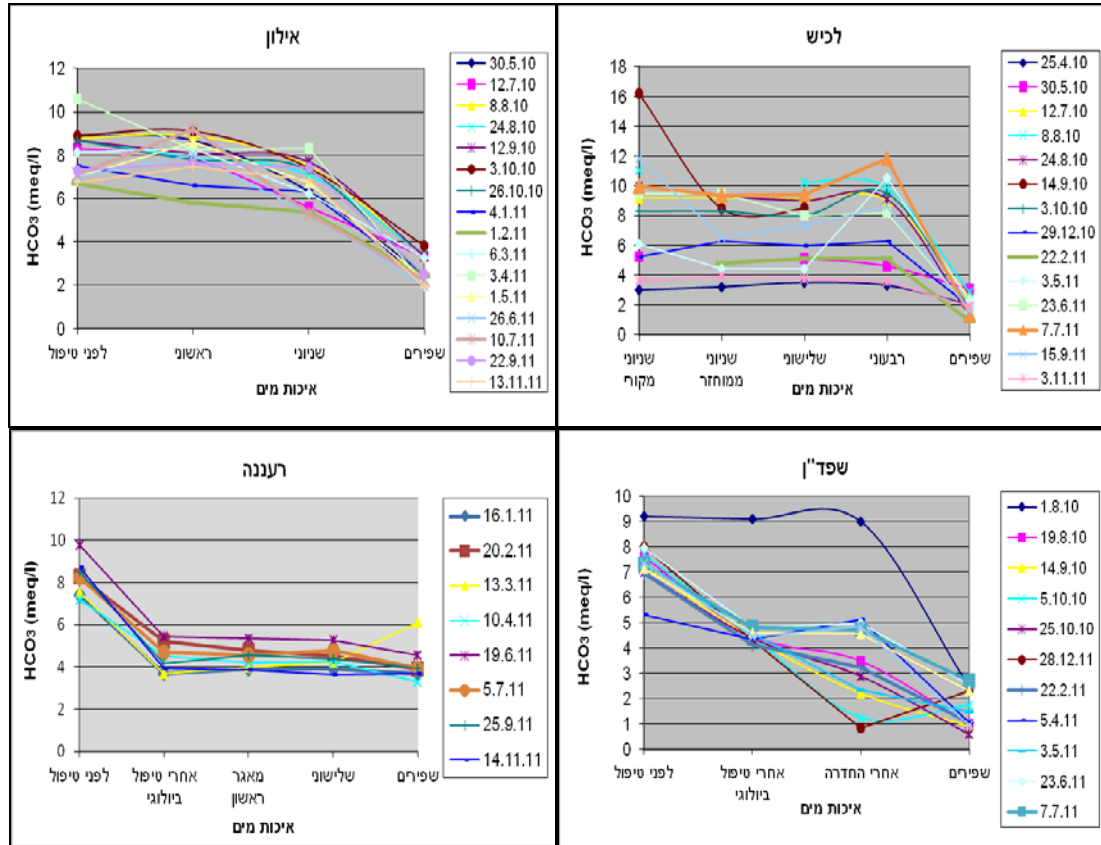
בפרק זה מוצגות גרפית תוצאות של המדדים שלא נסקרו בעבודה. התוצאות מוצגות ע"פ תאריכי דיגום בכל מטי"ש בנפרד.

pH



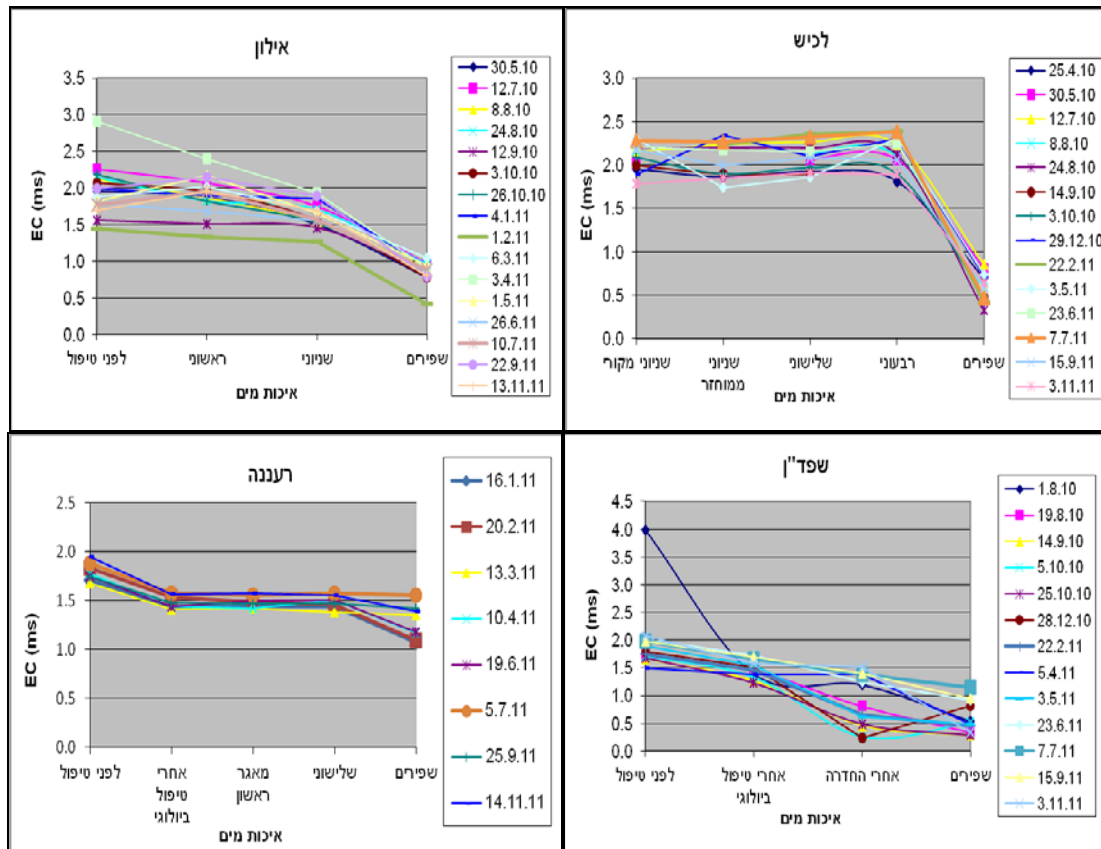
איור 31. השתנות ערכי ה-pH במהלך הטיפול. ציר y - pH, ציר x - איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

HCO_3^-



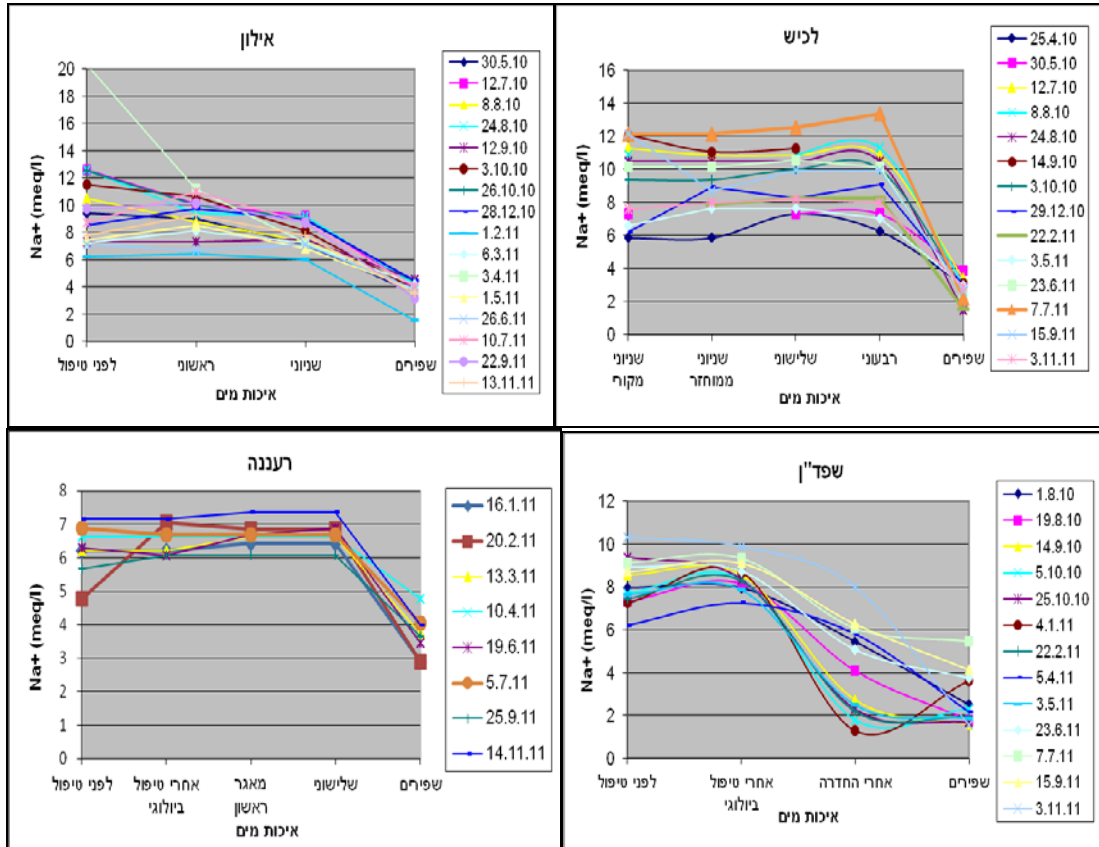
איור 32. השתנות ריכוז HCO_3^- במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז HCO_3^- , ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

EC



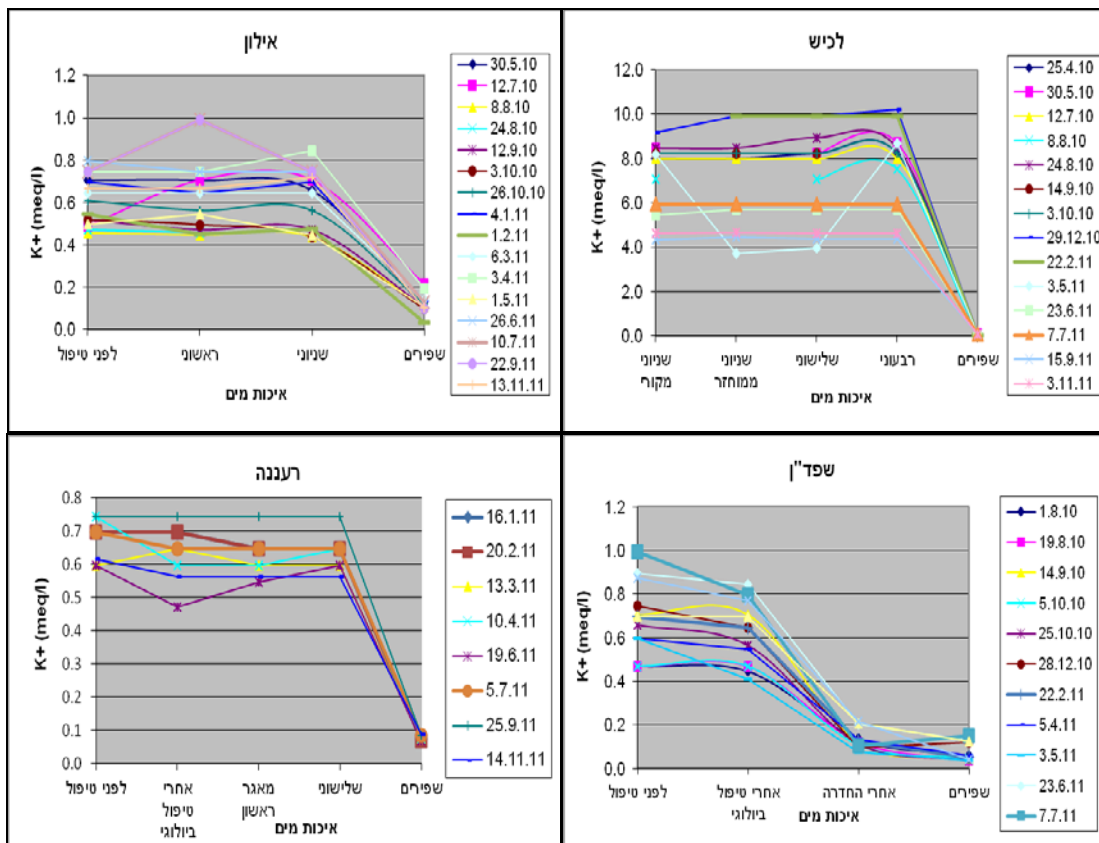
איור 33. השתנות ערכי EC במהלך הטיפול. ציר y- EC, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

Na⁺



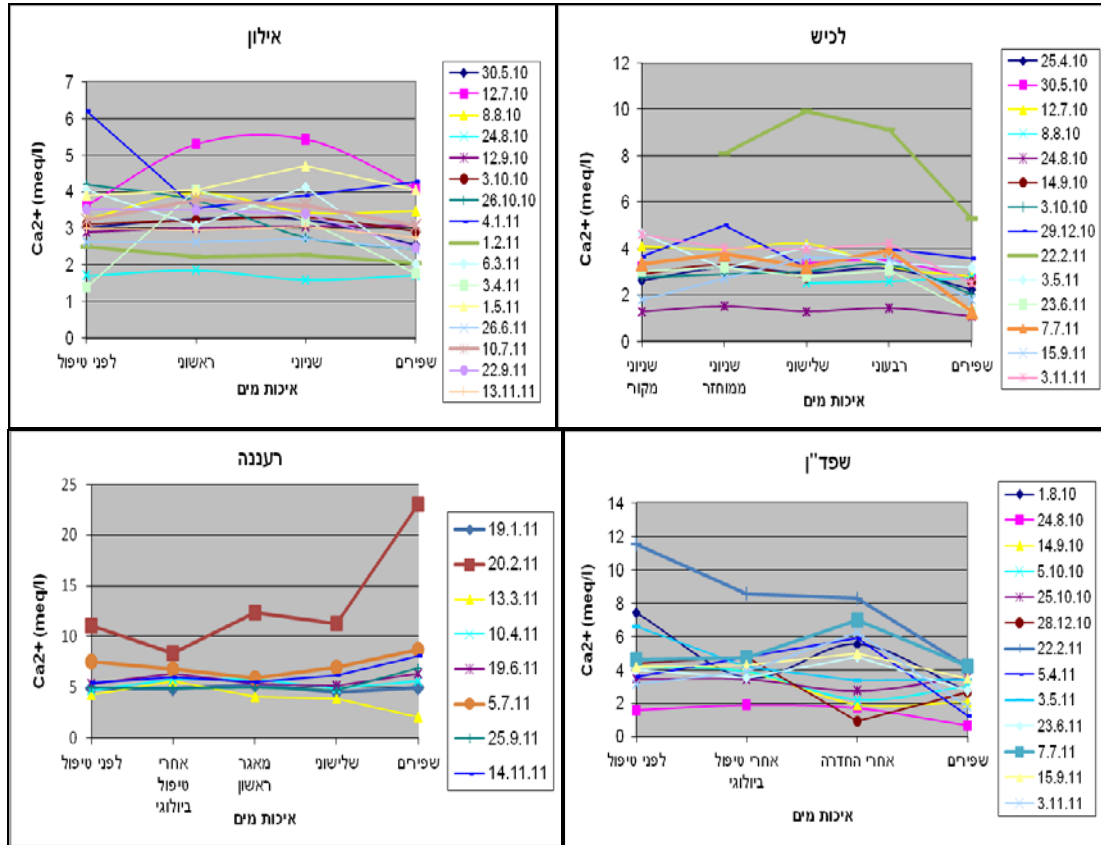
איור 34. השתנות ריכוז Na⁺ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז Na⁺, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

K⁺



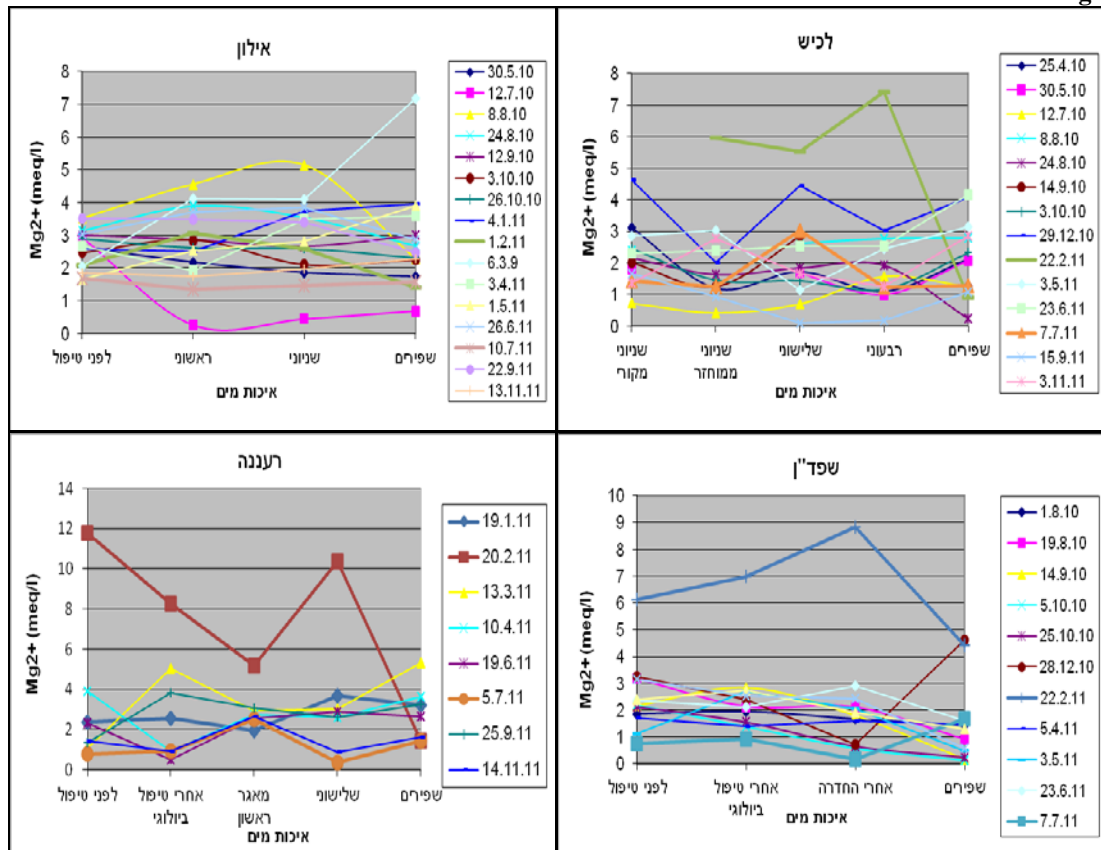
איור 35. השתנות ריכוז K⁺ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז K⁺, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

Ca²⁺



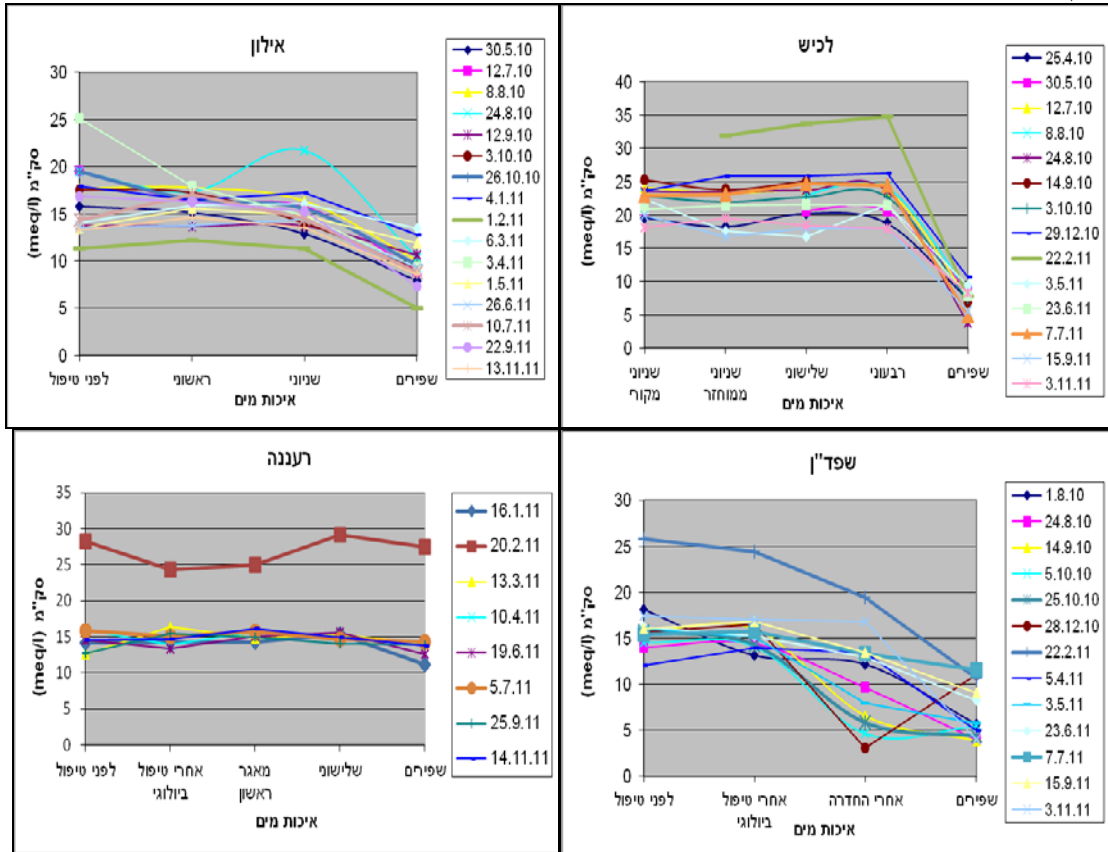
איור 36. השתנות ריכוז Ca²⁺ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז Ca²⁺, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

Mg²⁺



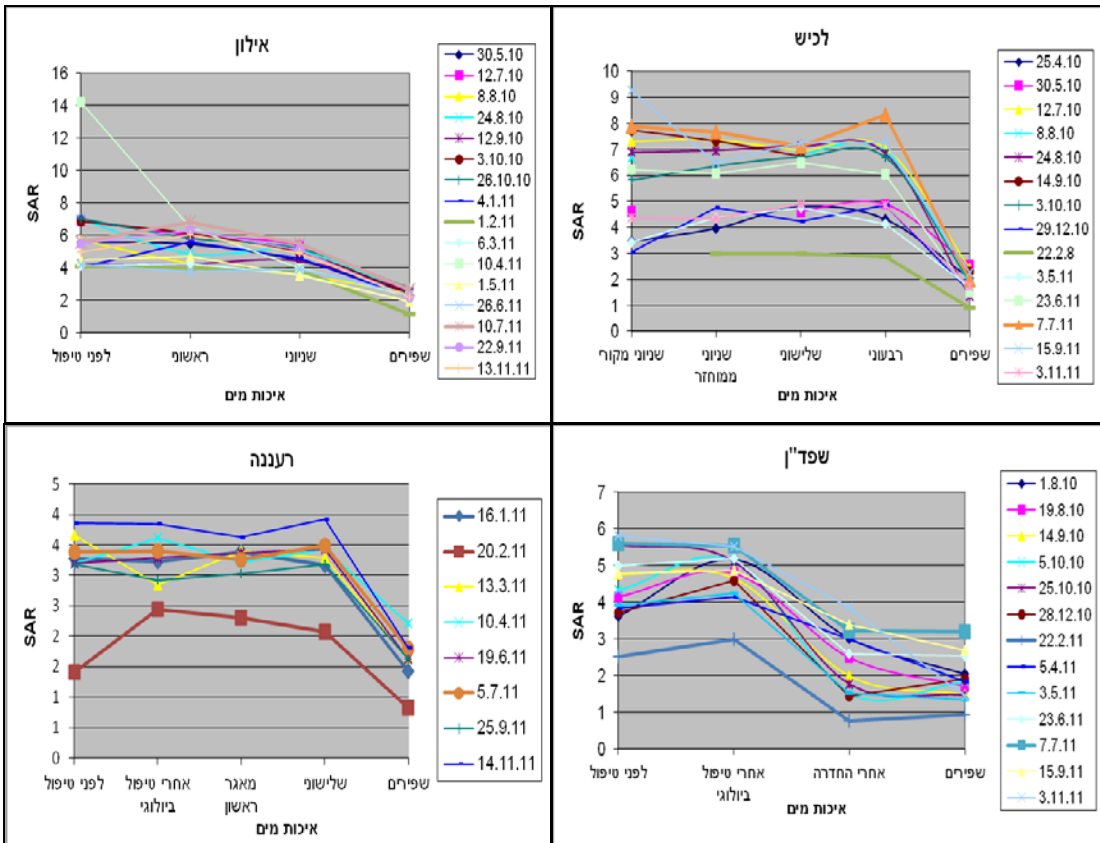
איור 37. השתנות ריכוז Mg²⁺ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז Mg²⁺, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

סק"מ

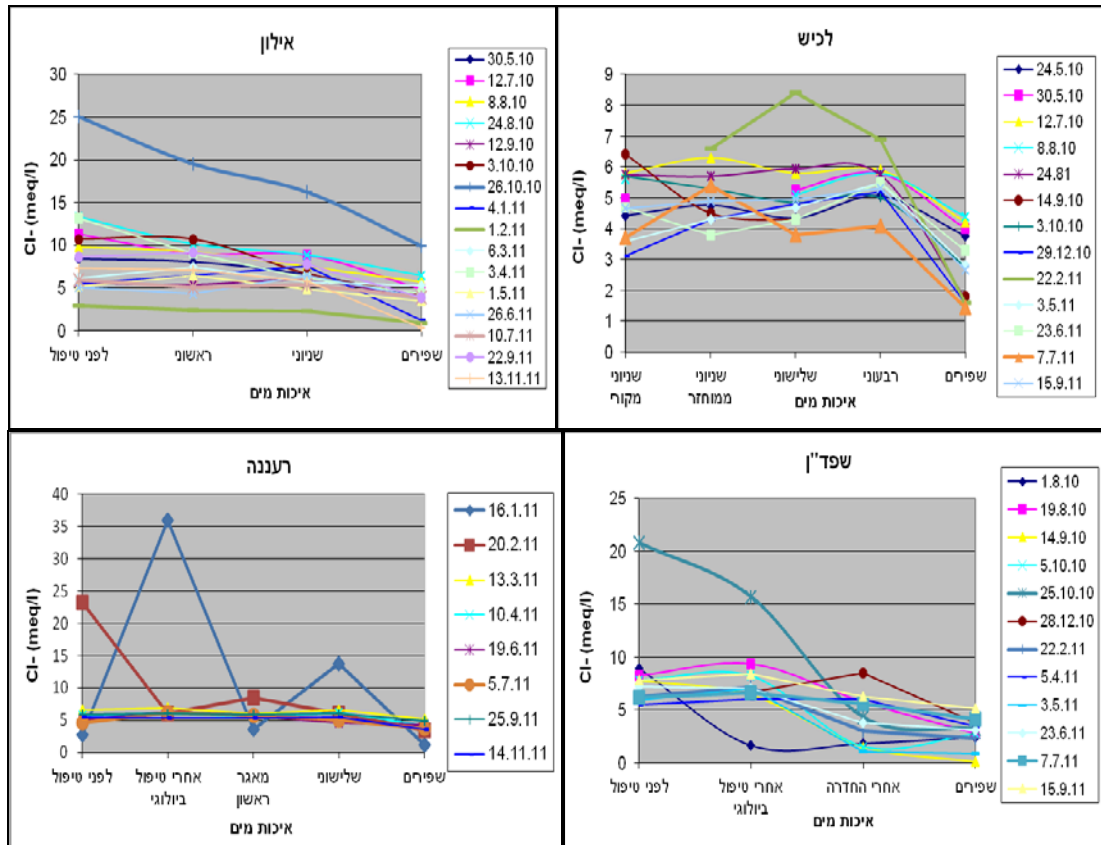


איור 38. השתנות ריכוז הסק"מ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז הסק"מ, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

SAR



איור 39. השתנות ערכי SAR במהלך הטיפול. ציר y- ערכי SAR, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.



איור 40. השתנות ריכוז Cl⁻ במהלך הטיפול. ציר y- ריכוז Cl⁻, ציר x- איכות המים, הצבעים מציינים את תאריכי הדיגום.

8.2. כל הקורלציות

בפרק זה מוצגות כל הקורלציות שהתקבלו בין כל שני מדדים בכל אחד מהמט"שים.

טבלה 13. קורלציות לכיש (r- מקדם מתאם, p- מובהקות, n- מספר דוגמאות).

n	p	r	משתנה	משתנה
51	0.9205	0.0143	pH	HCO ₃
51	0.9328	0.0121	pH	EC
51	0.001	0.4457	HCO ₃	EC
36	0.0027	-0.4852	pH	TN
36	0.0004	0.5551	HCO ₃	TN
36	0.4134	0.1406	EC	TN
51	0.3195	-0.1422	pH	DOC
51	0.0075	0.3702	HCO ₃	DOC
51	0.1911	0.1861	EC	DOC
36	0.0003	0.5674	TN	DOC
51	0.9669	-0.006	pH	TC
51	<.0001	0.7979	HCO ₃	TC
51	0.0026	0.4125	EC	TC
36	<.0001	0.6073	TN	TC
51	<.0001	0.6436	DOC	TC
51	0.7755	0.0409	pH	IC
51	<.0001	0.8192	HCO ₃	IC
51	0.0019	0.4253	EC	IC
36	0.002	0.498	TN	IC
51	0.0018	0.4267	DOC	IC
51	<.0001	0.9668	TC	IC
51	0.6765	0.0598	pH	Na
51	<.0001	0.8409	HCO ₃	Na
51	0.0005	0.4678	EC	Na
36	0.0036	0.4726	TN	Na
51	0.0005	0.4695	DOC	Na
51	<.0001	0.7238	TC	Na
51	<.0001	0.6985	IC	Na
51	0.0018	0.4265	pH	K

51	0.9464	-0.0096	HCO ₃	K
51	0.0307	0.303	EC	K
36	0.001	-0.5266	TN	K
51	0.0027	-0.4113	DOC	K
51	0.3208	-0.1418	TC	K
51	0.835	-0.0299	IC	K
51	0.2337	-0.1697	NA	K
51	0.8389	0.0292	pH	Ca
51	0.0096	-0.3593	HCO ₃	Ca
51	0.0632	0.2621	EC	Ca
36	0.0604	-0.3161	TN	Ca
51	0.6417	-0.0667	DOC	Ca
51	0.2508	-0.1638	TC	Ca
51	0.2295	-0.1713	IC	Ca
51	0.0624	-0.2628	Na	Ca
51	0.0817	0.2461	K	Ca
51	0.2151	0.1766	pH	Mg
51	0.1365	-0.2113	HCO ₃	Mg
51	0.3845	0.1244	EC	Mg
36	0.0058	-0.4511	TN	Mg
51	0.1847	-0.1887	DOC	Mg
51	0.2041	-0.1809	TC	Mg
51	0.2923	-0.1504	IC	Mg
51	0.0854	-0.2433	Na	Mg
51	0.0032	0.4044	K	Mg
51	<.0001	0.5967	Ca	Mg
51	0.4012	0.1201	pH	Ca+Mg
51	0.0273	-0.3092	HCO ₃	Ca+Mg
51	0.0911	0.2391	EC	Ca+Mg
36	0.0125	-0.4122	TN	Ca+Mg
51	0.2264	-0.1724	DOC	Ca+Mg
51	0.1102	-0.2264	TC	Ca+Mg
51	0.1396	-0.2098	IC	Ca+Mg
51	0.0554	-0.27	Na	Ca+Mg
51	0.0043	0.3929	K	Ca+Mg
51	<.0001	0.8832	Ca	Ca+Mg
51	<.0001	0.891	Mg	Ca+Mg
51	0.8129	-0.034	pH	SAR
51	<.0001	0.803	HCO ₃	SAR
51	0.0539	0.2715	EC	SAR
36	0.0005	0.5502	TN	SAR
51	0.0016	0.43	DOC	SAR
51	<.0001	0.654	TC	SAR
51	<.0001	0.6291	IC	SAR
51	<.0001	0.901	Na	SAR
51	0.0333	-0.2986	K	SAR
51	<.0001	-0.5554	Ca	SAR
51	<.0001	-0.5768	Mg	SAR
51	<.0001	-0.6208	Ca+Mg	SAR
51	0.0194	0.3264	pH	n"7o
51	0.1289	0.2154	HCO ₃	n"7o
51	<.0001	0.562	EC	n"7o
36	0.0391	-0.3454	TN	n"7o
51	0.5772	-0.0799	DOC	n"7o
51	0.3008	0.1477	TC	n"7o
51	0.156	0.2016	IC	n"7o
51	0.0808	0.2468	NA	n"7o
51	<.0001	0.6824	K	n"7o
51	<.0001	0.6074	Ca	n"7o
51	<.0001	0.701	Mg	n"7o
51	<.0001	0.7582	Ca+Mg	n"7o
51	0.4189	-0.1157	SAR	n"7o
47	0.311	0.151	pH	Cl
47	0.5378	0.0922	HCO ₃	Cl
47	0.0159	0.3498	EC	Cl
32	0.2515	-0.2088	TN	Cl
47	0.0559	-0.2808	DOC	Cl
47	0.5948	-0.0796	TC	Cl
47	0.9772	0.0043	IC	Cl
47	0.6891	0.0599	Na	Cl
47	0.0079	0.3829	K	Cl
47	0.002	0.4392	Ca	Cl
47	0.1283	0.225	Mg	Cl
47	0.0037	0.4156	Ca+Mg	Cl
47	0.6705	-0.0637	SAR	Cl
47	0.0002	0.5212	n"7o	Cl
47	0.3118	-0.1507	pH	Abs ₂₅₄

47	<.0001	0.6205	HCO ₃	Abs ₂₅₄
47	0.5594	0.0873	EC	Abs ₂₅₄
32	0.0049	0.4852	TN	Abs ₂₅₄
47	0.0362	0.3064	DOC	Abs ₂₅₄
47	0.0002	0.511	TC	Abs ₂₅₄
47	0.0003	0.5003	IC	Abs ₂₅₄
47	0.096	0.2457	Na	Abs ₂₅₄
47	0.318	-0.1489	K	Abs ₂₅₄
47	0.1915	-0.1939	Ca	Abs ₂₅₄
47	0.1875	-0.1957	Mg	Abs ₂₅₄
47	0.1341	-0.2218	Ca+Mg	Abs ₂₅₄
47	0.0357	0.3071	SAR	Abs ₂₅₄
47	0.4914	-0.1029	n ¹⁷⁰	Abs ₂₅₄
47	0.3972	0.1264	Cl	Abs ₂₅₄
50	0.8664	-0.0244	pH	A2
50	<.0001	0.5405	HCO ₃	A2
50	0.0928	0.2403	EC	A2
36	0.0186	0.3904	TN	A2
50	0.0078	0.3721	DOC	A2
50	0.0024	0.42	TC	A2
50	0.008	0.3711	IC	A2
50	<.0001	0.6766	Na	A2
50	0.0295	-0.3082	K	A2
50	0.0004	-0.479	Ca	A2
50	0.0021	-0.425	Mg	A2
50	0.0004	-0.485	Ca+Mg	A2
50	<.0001	0.778	SAR	A2
50	0.3166	-0.1445	n ¹⁷⁰	A2
46	0.4291	-0.1194	Cl	A2
46	0.8668	0.0254	Abs ₂₅₄	A2
50	0.1208	0.2223	pH	A5
50	0.0032	-0.409	HCO ₃	A5
50	0.2174	-0.1775	EC	A5
36	<.0001	-0.8144	TN	A5
50	0.0008	-0.457	DOC	A5
50	0.0011	-0.4486	TC	A5
50	0.0071	-0.3764	IC	A5
50	0.0068	-0.3783	Na	A5
50	<.0001	0.5883	K	A5
50	0.9525	0.0086	Ca	A5
50	0.8058	0.0357	Mg	A5
50	0.7221	0.0516	Ca+Mg	A5
50	0.0253	-0.3161	SAR	A5
50	0.3652	0.1308	n ¹⁷⁰	A5
46	0.429	0.1195	Cl	A5
46	0.0091	-0.3803	Abs ₂₅₄	A5
50	0.25	-0.1658	A2	A5
50	0.0753	0.2538	pH	A3
50	0.0027	0.4161	HCO ₃	A3
50	0.0586	0.2693	EC	A3
36	0.7029	-0.0658	TN	A3
50	0.5404	0.0886	DOC	A3
50	0.0522	0.2762	TC	A3
50	0.0365	0.2966	IC	A3
50	<.0001	0.5607	Na	A3
50	0.973	0.0049	K	A3
50	0.022	-0.3234	Ca	A3
50	0.0211	-0.3253	Mg	A3
50	0.0188	-0.3311	Ca+Mg	A3
50	<.0001	0.5865	SAR	A3
50	0.6873	0.0584	n ¹⁷⁰	A3
46	0.2874	0.1603	Cl	A3
46	0.7335	-0.0516	Abs ₂₅₄	A3
50	<.0001	0.7641	A2	A3
50	0.1847	0.1907	A5	A3
50	0.0134	0.3476	pH	A1
50	0.7302	0.05	HCO ₃	A1
50	0.7717	-0.0421	EC	A1
36	0.4785	-0.122	TN	A1
50	0.4132	0.1183	DOC	A1
50	0.6564	0.0645	TC	A1
50	0.8023	0.0363	IC	A1
50	0.3422	0.1372	Na	A1
50	0.8965	-0.0189	K	A1
50	0.1072	-0.2305	Ca	A1
50	0.0539	-0.2743	Mg	A1
50	0.076	-0.2533	Ca+Mg	A1

50	0.1275	0.2184	SAR	A1
50	0.4175	-0.1172	מ"קו	A1
46	0.6894	-0.0605	Cl	A1
46	0.8554	-0.0276	Abs ₂₅₄	A1
50	0.0004	0.4817	A2	A1
50	0.0533	0.275	A5	A1
50	<.0001	0.6263	A3	A1

טבלה 14. קורלציות אילון (r) מקדם מתאם, ק- מובהקות, n-מספר דוגמאות).

n	p	r	משתנה	משתנה
48	0.0345	0.3059	pH	HCO ₃
48	0.0652	0.2684	pH	EC
48	<.0001	0.6742	HCO ₃	EC
33	0.4828	0.1266	pH	TN
33	<.0001	0.8258	HCO ₃	TN
33	0.0003	0.5955	EC	TN
42	0.1998	-0.2019	pH	DOC
42	0.0046	0.4293	HCO ₃	DOC
42	0.0283	0.3385	EC	DOC
33	0.0188	0.4069	TN	DOC
42	0.2733	-0.173	pH	TC
42	<.0001	0.5952	HCO ₃	TC
42	0.0036	0.4395	EC	TC
33	0.0003	0.5938	TN	TC
42	<.0001	0.9622	DOC	TC
42	0.6656	0.0687	pH	IC
42	<.0001	0.6874	HCO ₃	IC
42	0.0042	0.4326	EC	IC
33	<.0001	0.7029	TN	IC
42	0.7706	0.0464	DOC	IC
42	0.0409	0.3168	TC	IC
48	0.0023	0.4291	pH	Na
48	<.0001	0.644	HCO ₃	Na
48	<.0001	0.8596	EC	Na
33	0.0051	0.4762	TN	Na
42	0.4505	0.1196	DOC	Na
42	0.1342	0.2349	TC	Na
42	0.0032	0.4446	IC	Na
47	0.8627	0.0259	pH	K
47	0.8974	-0.0193	HCO ₃	K
47	0.0509	0.2865	EC	K
33	0.6287	0.0874	TN	K
41	0.1509	0.2284	DOC	K
41	0.4445	0.1227	TC	K
41	0.0312	-0.337	IC	K
47	0.1715	0.2028	Na	K
48	0.1394	-0.2165	pH	Ca
48	0.31	-0.1496	HCO ₃	Ca
48	0.5213	0.0949	EC	Ca
33	0.4087	0.1488	TN	Ca
42	0.4537	-0.1188	DOC	Ca
42	0.6269	-0.0772	TC	Ca
42	0.4128	0.1298	IC	Ca
48	0.663	-0.0645	Na	Ca
47	0.4055	0.1242	K	Ca
48	0.4706	0.1067	pH	Mg
48	0.2464	0.1706	HCO ₃	Mg
48	0.6401	-0.0692	EC	Mg
33	0.7142	-0.0662	TN	Mg
42	0.8245	-0.0353	DOC	Mg
42	0.9827	-0.0035	TC	Mg
42	0.4898	0.1096	IC	Mg
48	0.7114	-0.0548	Na	Mg
47	0.0207	-0.3365	K	Mg
48	0.0233	-0.327	Ca	Mg
48	0.5092	-0.0976	pH	Ca+Mg
48	0.8283	0.0321	HCO ₃	Ca+Mg
48	0.9719	0.0052	EC	Ca+Mg
33	0.9325	0.0153	TN	Ca+Mg
42	0.2393	-0.1856	DOC	Ca+Mg
42	0.5267	-0.1005	TC	Ca+Mg
42	0.076	0.2768	IC	Ca+Mg
48	0.6249	-0.0724	Na	Ca+Mg
47	0.0642	-0.2722	K	Ca+Mg
48	0.0105	0.366	Ca	Ca+Mg

48	<.0001	0.6973	Mg	Ca+Mg
48	0.0002	0.5065	pH	SAR
48	<.0001	0.5507	HCO ₃	SAR
48	<.0001	0.7625	EC	SAR
33	0.0388	0.3614	TN	SAR
42	0.4091	0.1308	DOC	SAR
42	0.233	0.1881	TC	SAR
42	0.1351	0.2344	IC	SAR
48	<.0001	0.895	NA	SAR
47	0.1394	0.2189	K	SAR
48	0.1027	-0.2384	Ca	SAR
48	0.099	-0.2409	Mg	SAR
48	0.0033	-0.4158	Ca+Mg	SAR
48	0.004	0.4081	pH	n"70
48	<.0001	0.5592	HCO ₃	n"70
48	<.0001	0.7738	EC	n"70
33	0.0063	0.4661	TN	n"70
42	0.9352	-0.0129	DOC	n"70
42	0.4561	0.1182	TC	n"70
42	0.0014	0.4778	IC	n"70
48	<.0001	0.8698	Na	n"70
47	0.5867	0.0814	K	n"70
48	0.702	-0.0567	Ca	n"70
48	0.1162	0.2297	Mg	n"70
48	0.0708	0.2631	Ca+Mg	n"70
48	<.0001	0.7151	SAR	n"70
48	0.1869	0.1938	pH	Cl
48	0.0031	0.4184	HCO ₃	Cl
48	0.0006	0.4784	EC	Cl
33	0.1322	0.2676	TN	Cl
42	0.9136	0.0173	DOC	Cl
42	0.3045	0.1623	TC	Cl
42	0.0003	0.5349	IC	Cl
48	<.0001	0.642	Na	Cl
47	0.6028	-0.0779	K	Cl
48	0.9846	-0.0029	Ca	Cl
48	0.573	0.0834	Mg	Cl
48	0.6229	0.0728	Ca+Mg	Cl
48	0.0003	0.5031	SAR	Cl
48	<.0001	0.6031	n"70	Cl
48	0.1949	-0.1904	pH	Abs ²⁵⁴
48	<.0001	0.5872	HCO ₃	Abs ²⁵⁴
48	0.0014	0.4485	EC	Abs ²⁵⁴
33	<.0001	0.7513	TN	Abs ²⁵⁴
42	0.0003	0.5357	DOC	Abs ²⁵⁴
42	<.0001	0.6687	TC	Abs ²⁵⁴
42	<.0001	0.5864	IC	Abs ²⁵⁴
48	0.0184	0.3389	Na	Abs ²⁵⁴
47	0.168	-0.2045	K	Abs ²⁵⁴
48	0.8138	0.0349	Ca	Abs ²⁵⁴
48	0.9486	0.0096	Mg	Abs ²⁵⁴
48	0.742	0.0488	Ca+Mg	Abs ²⁵⁴
48	0.0573	0.2763	SAR	Abs ²⁵⁴
48	0.035	0.3051	n"70	Abs ²⁵⁴
48	0.0342	0.3063	Cl	Abs ²⁵⁴
27	0.2659	-0.2219	pH	FDA
27	0.0298	0.4186	HCO ₃	FDA
27	0.3193	0.1991	EC	FDA
21	0.0224	0.4954	TN	FDA
21	0.0002	0.7299	DOC	FDA
21	0.0001	0.7358	TC	FDA
21	0.6233	0.1138	IC	FDA
27	0.6854	0.0817	Na	FDA
27	0.091	0.3317	K	FDA
27	0.6405	-0.0941	Ca	FDA
27	0.7137	-0.074	Mg	FDA
27	0.5375	-0.1241	Ca+Mg	FDA
27	0.9598	0.0102	SAR	FDA
27	0.8611	-0.0353	n"70	FDA
27	0.9976	-0.0006	Cl	FDA
27	0.0112	0.4803	Abs ²⁵⁴	FDA
29	0.8883	-0.0273	pH	A1 (לפינ) A1
29	0.0022	0.5459	HCO ₃	A1 (לפינ) A1
29	0.0178	0.4369	EC	A1 (לפינ) A1
23	<.0001	0.8631	TN	A1 (לפינ) A1
23	0.0009	0.6453	DOC	A1 (לפינ) A1
46	0.9006	0.0189	pH	A1
46	<.0001	0.7115	HCO ₃	A1
46	0.0002	0.5209	EC	A1
31	<.0001	0.8079	TN	A1
40	0.0004	0.532	DOC	A1

23	<.0001	0.7424	TC	(לפני) A1	40	<.0001	0.6692	TC	A1
23	0.0104	0.5232	IC	(לפני) A1	40	<.0001	0.586	IC	A1
29	0.2702	0.2117	Na	(לפני) A1	46	0.0036	0.421	Na	A1
29	0.207	0.2414	K	(לפני) A1	45	0.8524	0.0285	K	A1
29	0.4333	0.1513	Ca	(לפני) A1	46	0.7423	0.0498	Ca	A1
29	0.1592	-0.2684	Mg	(לפני) A1	46	0.3041	0.1549	Mg	A1
29	0.4993	-0.1307	Ca+Mg	(לפני) A1	46	0.3106	0.1528	Ca+Mg	A1
29	0.351	0.1797	SAR	(לפני) A1	46	0.0334	0.3144	SAR	A1
29	0.4219	0.1551	n"70	(לפני) A1	46	0.0113	0.3702	n"70	A1
29	0.4636	0.1416	Cl	(לפני) A1	46	0.0253	0.3296	Cl	A1
29	<.0001	0.7986	Abs ₂₅₄	(לפני) A1	46	<.0001	0.6797	Abs ₂₅₄	A1
26	<.0001	0.8082	FDA	(לפני) A1	26	0.0019	0.5796	FDA	A1
29	0.9312	-0.0168	pH	(לפני) A2	46	0.7232	0.0537	pH	A2
29	0.0015	0.563	HCO ₃	(לפני) A2	46	<.0001	0.5578	HCO ₃	A2
29	0.034	0.395	EC	(לפני) A2	46	0.0351	0.3114	EC	A2
23	<.0001	0.861	TN	(לפני) A2	31	0.0016	0.5427	TN	A2
23	0.003	0.5901	DOC	(לפני) A2	40	0.0501	0.3119	DOC	A2
23	0.0003	0.6909	TC	(לפני) A2	40	0.0063	0.4248	TC	A2
23	0.009	0.5319	IC	(לפני) A2	40	0.0029	0.4593	IC	A2
29	0.2357	0.2273	Na	(לפני) A2	46	0.0431	0.2996	Na	A2
29	0.1215	0.2941	K	(לפני) A2	45	0.5695	0.0871	K	A2
29	0.5148	0.126	Ca	(לפני) A2	46	0.5141	0.0987	Ca	A2
29	0.1258	-0.2909	Mg	(לפני) A2	46	0.0581	0.2814	Mg	A2
29	0.3784	-0.1699	Ca+Mg	(לפני) A2	46	0.0616	0.2778	Ca+Mg	A2
29	0.2962	0.2008	SAR	(לפני) A2	46	0.2748	0.1645	SAR	A2
29	0.4185	0.1562	n"70	(לפני) A2	46	0.0427	0.3001	n"70	A2
29	0.3512	0.1796	Cl	(לפני) A2	46	0.0361	0.3099	Cl	A2
29	<.0001	0.7481	Abs ₂₅₄	(לפני) A2	46	0.0079	0.3868	Abs ₂₅₄	A2
26	<.0001	0.8114	FDA	(לפני) A2	26	0.0035	0.551	FDA	A2
28	<.0001	0.8444	A1	(לפני) A2	46	<.0001	0.8088	A1	A2
29	0.4373	0.15	pH	(לפני) A4	46	0.8089	0.0367	pH	A4
29	0.0019	0.5512	HCO ₃	(לפני) A4	46	0.018	0.3475	HCO ₃	A4
29	0.0479	0.3705	EC	(לפני) A4	46	0.7424	0.0498	EC	A4
23	<.0001	0.8299	TN	(לפני) A4	31	0.1757	0.2496	TN	A4
23	0.006	0.5551	DOC	(לפני) A4	40	0.719	0.0587	DOC	A4
23	0.0009	0.6466	TC	(לפני) A4	40	0.3815	0.1422	TC	A4
23	0.0188	0.4858	IC	(לפני) A4	40	0.0523	0.3091	IC	A4
29	0.1858	0.2528	Na	(לפני) A4	46	0.2364	0.1781	Na	A4
29	0.4509	0.1456	K	(לפני) A4	45	0.4329	-0.1199	K	A4
29	0.6521	0.0874	Ca	(לפני) A4	46	0.7347	0.0514	Ca	A4
29	0.1141	-0.2998	Mg	(לפני) A4	46	0.0366	0.3091	Mg	A4
29	0.2991	-0.1996	Ca+Mg	(לפני) A4	46	0.0522	0.2881	Ca+Mg	A4
29	0.1481	0.2755	SAR	(לפני) A4	46	0.6655	0.0655	SAR	A4
29	0.3219	0.1906	n"70	(לפני) A4	46	0.1578	0.2117	n"70	A4
29	0.3836	0.168	Cl	(לפני) A4	46	0.1799	0.2013	Cl	A4
29	<.0001	0.7577	Abs ₂₅₄	(לפני) A4	46	0.1451	0.2183	Abs ₂₅₄	A4
26	0.0004	0.6395	FDA	(לפני) A4	26	0.0665	0.3653	FDA	A4
28	<.0001	0.8109	A1	(לפני) A4	46	0.0153	0.3554	A1	A4
28	<.0001	0.7872	A2	(לפני) A4	46	<.0001	0.763	A2	A4
29	0.167	-0.2637	pH	(לפני) A3	46	0.3546	-0.1397	pH	A3
29	0.0746	0.3362	HCO ₃	(לפני) A3	46	0.002	0.4431	HCO ₃	A3
29	0.479	0.1369	EC	(לפני) A3	46	0.5756	0.0847	EC	A3
23	0.0003	0.6834	TN	(לפני) A3	31	0.0406	0.3699	TN	A3
23	0.0018	0.6145	DOC	(לפני) A3	40	0.1548	0.2292	DOC	A3
23	0.0003	0.6866	TC	(לפני) A3	40	0.0327	0.3385	TC	A3
23	0.0538	0.4073	IC	(לפני) A3	40	0.0054	0.432	IC	A3
29	0.879	-0.0296	Na	(לפני) A3	46	0.3733	0.1344	Na	A3
29	0.4582	0.1434	K	(לפני) A3	45	0.6362	-0.0725	K	A3
29	0.3155	0.1931	Ca	(לפני) A3	46	0.577	0.0844	Ca	A3
29	0.0496	-0.3678	Mg	(לפני) A3	46	0.0706	0.2691	Mg	A3
29	0.3908	-0.1656	Ca+Mg	(לפני) A3	46	0.0763	0.264	Ca+Mg	A3
29	0.8217	-0.0438	SAR	(לפני) A3	46	0.9583	-0.0079	SAR	A3
29	0.5659	-0.1112	n"70	(לפני) A3	46	0.3732	0.1344	n"70	A3
29	0.8281	0.0422	Cl	(לפני) A3	46	0.2733	0.1649	Cl	A3
29	<.0001	0.7026	Abs ₂₅₄	(לפני) A3	46	0.0063	0.3968	Abs ₂₅₄	A3
26	<.0001	0.7736	FDA	(לפני) A3	26	0.0084	0.5056	FDA	A3
28	0.0001	0.6586	A1	(לפני) A3	46	0.0003	0.509	A1	A3
28	0.0001	0.6569	A2	(לפני) A3	46	<.0001	0.8036	A2	A3
28	0.0119	0.4688	A4	(לפני) A3	46	<.0001	0.9088	A4	A3
28	<.0001	0.8638	A1	(לפני) A1	26	0.8232	0.046	pH	BOD
28	<.0001	0.7752	A2	(לפני) A1	26	0.0283	0.43	HCO ₃	BOD
28	0.0134	0.4616	A4	(לפני) A1	26	0.1383	0.2987	EC	BOD
28	0.0045	0.5205	A3	(לפני) A1	20	0.0034	0.6224	TN	BOD
28	<.0001	0.8239	A2	(לפני) A2	20	0.0479	0.4474	DOC	BOD
28	0.0009	0.5934	A4	(לפני) A2	20	0.0228	0.5062	TC	BOD
28	0.0002	0.6446	A3	(לפני) A2	20	0.1603	0.3263	IC	BOD
29	<.0001	0.9671	(לפני) A1	(לפני) A2	26	0.5741	0.1155	Na	BOD

28	0.0004	0.621	A3	A3 (לפני)	26	0.8895	0.0286	K	BOD
29	<.0001	0.8736	A1 (לפני)	A3 (לפני)	26	0.9869	-0.0034	Ca	BOD
29	<.0001	0.9094	A2 (לפני)	A3 (לפני)	26	0.4761	-0.1462	Mg	BOD
28	0.0003	0.6338	A4	A4 (לפני)	26	0.6243	-0.1008	Ca+Mg	BOD
28	0.0015	0.5715	A3	A4 (לפני)	26	0.4491	0.1552	SAR	BOD
29	<.0001	0.8813	A1 (לפני)	A4 (לפני)	26	0.5874	0.1116	n ¹⁷⁰	BOD
29	<.0001	0.9264	A2 (לפני)	A4 (לפני)	26	0.6445	0.095	Cl	BOD
29	<.0001	0.8561	A3 (לפני)	A4 (לפני)	26	<.0001	0.8578	Abs ₂₅₄	BOD
					26	0.0042	0.5426	FDA	BOD
					25	0.0004	0.6546	A1	BOD
					25	0.0214	0.4578	A2	BOD
					25	0.5243	0.1336	A4	BOD
					25	0.538	0.1293	A3	BOD
					25	<.0001	0.8176	A1 (לפני)	BOD
					25	<.0001	0.7235	A2 (לפני)	BOD
					25	0.0002	0.6779	A3 (לפני)	BOD
					25	0.0001	0.6907	A4 (לפני)	BOD
					26	0.0194	0.4554	HCO ₃	COD
					20	0.0035	0.6208	TN	COD
					20	0.0002	0.7338	TC	COD
					26	0.3244	0.2012	Na	COD
					26	0.7413	-0.068	Ca	COD
					26	0.5711	-0.1164	Ca+Mg	COD
					26	0.4046	0.1706	n ¹⁷⁰	COD
					26	<.0001	0.7122	UV ₂₅₄	COD
					25	0.0009	0.623	A1	COD
					25	0.5471	0.1264	A4	COD
					25	<.0001	0.8203	A1 (לפני)	COD
					25	0.0005	0.6458	A3 (לפני)	COD
					25	<.0001	0.905	BOD	COD
					27	0.0001	0.6676	pH	TSS
					27	0.0038	0.5382	HCO ₃	TSS
					27	0.0041	0.5342	EC	TSS
					21	0.0578	0.4203	TN	TSS
					21	0.1122	0.3569	DOC	TSS
					21	0.0871	0.3824	TC	TSS
					21	0.4535	0.1729	IC	TSS
					27	0.0122	0.4753	Na	TSS
					27	0.8004	-0.051	K	TSS
					27	0.2198	-0.2441	Ca	TSS
					27	0.7989	-0.0514	Mg	TSS
					27	0.264	-0.2228	Ca+Mg	TSS
					27	0.001	0.5984	SAR	TSS
					27	0.0108	0.4827	n ¹⁷⁰	TSS
					27	0.0436	0.3912	Cl	TSS
					27	0.0013	0.5861	Abs ₂₅₄	TSS
					27	0.1596	0.2785	FDA	TSS
					26	0.0084	0.5056	A1	TSS
					26	0.1463	0.293	A2	TSS
					26	0.5714	0.1163	A4	TSS
					26	0.5591	-0.1201	A3	TSS
					26	0.0136	0.4776	A1 (לפני)	TSS
					26	0.0421	0.4015	A2 (לפני)	TSS
					26	0.3244	0.2012	A3 (לפני)	TSS
					26	0.0095	0.499	A4 (לפני)	TSS
					26	0.0001	0.6834	BOD	TSS
					26	<.0001	0.7374	COD	TSS

טבלה 15. קורלציות שפד"ן (r- מקדם מתאם, p- מובהקות, n- מספר דוגמאות).

n	p	r	משתנה	משתנה
39	0.8329	0.0349	pH	HCO ₃
39	0.0168	0.3808	pH	EC
39	<.0001	0.6727	HCO ₃	EC
36	0.3179	-0.1713	pH	TN
36	<.0001	0.6291	HCO ₃	TN
36	0.0001	0.6023	EC	TN
39	0.5825	-0.0908	pH	DOC
39	0.0612	0.3025	HCO ₃	DOC
39	0.065	0.2984	EC	DOC
36	0.0012	0.517	TN	DOC
39	0.7823	-0.0457	pH	TC
39	0.0357	0.3374	HCO ₃	TC
39	0.0426	0.3263	EC	TC
36	0.0005	0.5513	TN	TC
39	<.0001	0.9944	DOC	TC
39	0.0512	0.3145	pH	IC
39	0.0039	0.4512	HCO ₃	IC
39	0.0128	0.3953	EC	IC

36	0.0002	0.5889	TN	IC
39	0.0006	0.5277	DOC	IC
39	<.0001	0.6146	TC	IC
39	<.0001	0.6077	pH	Na
39	0.0009	0.512	HCO ₃	Na
39	<.0001	0.7225	EC	Na
36	0.0071	0.4412	TN	Na
39	0.1396	0.2409	DOC	Na
39	0.0606	0.3033	TC	Na
39	<.0001	0.6404	IC	Na
39	0.013	0.3941	pH	K
39	0.0078	0.42	HCO ₃	K
39	<.0001	0.5982	EC	K
36	0.0006	0.5449	TN	K
39	0.0043	0.4469	DOC	K
39	0.0017	0.4851	TC	K
39	0.0002	0.5655	IC	K
39	<.0001	0.8387	Na	K
39	0.0868	0.2778	pH	Ca
39	0.2195	0.2012	HCO ₃	Ca
39	0.0203	0.3704	EC	Ca
36	0.4092	0.1419	TN	Ca
39	0.9955	0.0009	DOC	Ca
39	0.9119	0.0183	TC	Ca
39	0.3908	0.1413	IC	Ca
39	0.272	0.1803	Na	Ca
39	0.5459	0.0997	K	Ca
39	0.4798	0.1166	pH	Mg
39	0.8261	-0.0364	HCO ₃	Mg
39	0.8311	0.0353	EC	Mg
36	0.8344	0.0361	TN	Mg
39	0.6235	0.0811	DOC	Mg
39	0.5611	0.096	TC	Mg
39	0.3101	0.1668	IC	Mg
39	0.8574	0.0297	Na	Mg
39	0.5092	0.1089	K	Mg
39	0.0003	0.5479	Ca	Mg
39	0.1438	0.2385	pH	Ca+Mg
39	0.585	0.0902	HCO ₃	Ca+Mg
39	0.1027	0.2653	EC	Ca+Mg
36	0.5008	0.1159	TN	Ca+Mg
39	0.8255	0.0365	DOC	Ca+Mg
39	0.7254	0.0581	TC	Ca+Mg
39	0.2318	0.196	IC	Ca+Mg
39	0.4302	0.13	Na	Ca+Mg
39	0.5014	0.1109	K	Ca+Mg
39	<.0001	0.8765	Ca	Ca+Mg
39	<.0001	0.8672	Mg	Ca+Mg
39	0.0004	0.5375	pH	SAR
39	0.003	0.4635	HCO ₃	SAR
39	0.0001	0.5764	EC	SAR
36	0.0216	0.3818	TN	SAR
39	0.2024	0.2087	DOC	SAR
39	0.1035	0.2646	TC	SAR
39	0.0002	0.5698	IC	SAR
39	<.0001	0.9278	Na	SAR
39	<.0001	0.7987	K	SAR
39	0.3934	-0.1405	Ca	SAR
39	0.1666	-0.2259	Mg	SAR
39	0.2093	-0.2056	Ca+Mg	SAR
39	0.0005	0.5302	pH	n"גז
39	0.0197	0.372	HCO ₃	n"גז
39	<.0001	0.6253	EC	n"גז
36	0.0317	0.3586	TN	n"גז
39	0.2566	0.1861	DOC	n"גז
39	0.144	0.2383	TC	n"גז
39	0.0006	0.528	IC	n"גז
39	<.0001	0.6941	Na	n"גז
39	<.0001	0.6018	K	n"גז
39	<.0001	0.7406	Ca	n"גז
39	<.0001	0.6518	Mg	n"גז
39	<.0001	0.8032	Ca+Mg	n"גז
39	0.0098	0.4087	SAR	n"גז
36	0.4402	0.1328	pH	Cl
36	0.1453	0.2477	HCO ₃	Cl
36	0.0324	0.3574	EC	Cl
33	0.0314	0.3753	TN	Cl
36	0.3982	0.1452	DOC	Cl
36	0.2721	0.188	TC	Cl

n	p	r	משתנה	משתנה	36	0.0088	0.4301	IC	Cl
36	0.0008	0.5354	Na	Cl	36	0.0008	0.5354	Na	Cl
36	0.0101	0.4232	K	Cl	36	0.0101	0.4232	K	Cl
36	0.663	-0.0752	Ca	Cl	36	0.663	-0.0752	Ca	Cl
36	0.7847	-0.0472	Mg	Cl	36	0.7847	-0.0472	Mg	Cl
36	0.8625	-0.0299	Ca+Mg	Cl	36	0.8625	-0.0299	Ca+Mg	Cl
36	0.0006	0.543	SAR	Cl	36	0.0006	0.543	SAR	Cl
36	0.0903	0.2864	n"גז	Cl	36	0.0903	0.2864	n"גז	Cl
39	0.5889	-0.0893	pH	Abs ₂₅₄	39	0.5889	-0.0893	pH	Abs ₂₅₄
39	0.0002	0.5602	HCO ₃	Abs ₂₅₄	39	0.0002	0.5602	HCO ₃	Abs ₂₅₄
39	0.0002	0.568	EC	Abs ₂₅₄	39	0.0002	0.568	EC	Abs ₂₅₄
36	<.0001	0.8656	TN	Abs ₂₅₄	36	<.0001	0.8656	TN	Abs ₂₅₄
39	<.0001	0.6323	DOC	Abs ₂₅₄	39	<.0001	0.6323	DOC	Abs ₂₅₄
39	<.0001	0.6762	TC	Abs ₂₅₄	39	<.0001	0.6762	TC	Abs ₂₅₄
39	<.0001	0.7109	IC	Abs ₂₅₄	39	<.0001	0.7109	IC	Abs ₂₅₄
39	0.0017	0.4859	Na	Abs ₂₅₄	39	0.0017	0.4859	Na	Abs ₂₅₄
39	0.0002	0.5557	K	Abs ₂₅₄	39	0.0002	0.5557	K	Abs ₂₅₄
39	0.9207	-0.0165	Ca	Abs ₂₅₄	39	0.9207	-0.0165	Ca	Abs ₂₅₄
39	0.6356	0.0783	Mg	Abs ₂₅₄	39	0.6356	0.0783	Mg	Abs ₂₅₄
39	0.7491	0.0529	Ca+Mg	Abs ₂₅₄	39	0.7491	0.0529	Ca+Mg	Abs ₂₅₄
39	0.004	0.45	SAR	Abs ₂₅₄	39	0.004	0.45	SAR	Abs ₂₅₄
39	0.0348	0.339	n"גז	Abs ₂₅₄	39	0.0348	0.339	n"גז	Abs ₂₅₄
36	0.0014	0.5127	Cl	Abs ₂₅₄	36	0.0014	0.5127	Cl	Abs ₂₅₄
18	0.6552	-0.113	pH	A1 (לפני)	39	0.2179	0.2018	pH	A1
18	0.0024	0.668	HCO ₃	A1 (לפני)	39	<.0001	0.5979	HCO ₃	A1
18	0.0318	0.5069	EC	A1 (לפני)	39	<.0001	0.6937	EC	A1
18	0.0124	0.5759	TN	A1 (לפני)	36	<.0001	0.7873	TN	A1
18	<.0001	0.9961	DOC	A1 (לפני)	39	0.0019	0.4824	DOC	A1
18	<.0001	0.9917	TC	A1 (לפני)	39	0.0005	0.5311	TC	A1
18	0.112	0.3876	IC	A1 (לפני)	39	<.0001	0.6663	IC	A1
18	0.2076	0.312	Na	A1 (לפני)	39	<.0001	0.7337	Na	A1
18	0.0396	0.4888	K	A1 (לפני)	39	<.0001	0.816	K	A1
18	0.4174	-0.2038	Ca	A1 (לפני)	39	0.8097	0.0398	Ca	A1
18	0.7038	0.0963	Mg	A1 (לפני)	39	0.7643	0.0496	Mg	A1
18	0.5275	-0.1594	Ca+Mg	A1 (לפני)	39	0.6912	0.0657	Ca+Mg	A1
18	0.1815	0.3297	SAR	A1 (לפני)	39	<.0001	0.7067	SAR	A1
18	0.2834	0.2674	n"גז	A1 (לפני)	39	0.0012	0.5001	n"גז	A1
15	0.3858	0.2416	Cl	A1 (לפני)	36	0.0003	0.5677	Cl	A1
18	0.0199	0.5428	Abs ₂₅₄	A1 (לפני)	39	<.0001	0.8754	Abs ₂₅₄	A1
18	0.6738	-0.1066	pH	A2 (לפני)	39	0.2651	-0.1829	pH	A2
18	0.0009	0.7119	HCO ₃	A2 (לפני)	39	<.0001	0.6007	HCO ₃	A2
18	0.0273	0.5192	EC	A2 (לפני)	39	0.0002	0.5682	EC	A2
18	0.007	0.6112	TN	A2 (לפני)	36	<.0001	0.9401	TN	A2
18	<.0001	0.9898	DOC	A2 (לפני)	39	<.0001	0.6563	DOC	A2
18	<.0001	0.9904	TC	A2 (לפני)	39	<.0001	0.6958	TC	A2
18	0.0621	0.4482	IC	A2 (לפני)	39	<.0001	0.6907	IC	A2
18	0.2711	0.2741	Na	A2 (לפני)	39	0.005	0.4405	Na	A2
18	0.0556	0.4586	K	A2 (לפני)	39	0.0001	0.5722	K	A2
18	0.7169	-0.0919	Ca	A2 (לפני)	39	0.6769	0.0689	Ca	A2
18	0.9058	0.03	Mg	A2 (לפני)	39	0.6511	0.0747	Mg	A2
18	0.7418	-0.0835	Ca+Mg	A2 (לפני)	39	0.5626	0.0956	Ca+Mg	A2
18	0.2669	0.2764	SAR	A2 (לפני)	39	0.0141	0.39	SAR	A2
18	0.294	0.2618	n"גז	A2 (לפני)	39	0.0309	0.3461	n"גז	A2
15	0.4048	0.2323	Cl	A2 (לפני)	36	0.0135	0.408	Cl	A2
18	0.0137	0.5691	Abs ₂₅₄	A2 (לפני)	39	<.0001	0.9516	Abs ₂₅₄	A2
18	0.0557	0.4585	A1	A2 (לפני)	39	<.0001	0.849	A1	A2
18	0.6802	-0.1044	pH	A3 (לפני)	39	0.0158	0.384	pH	A3
18	0.0055	0.6255	HCO ₃	A3 (לפני)	39	0.0008	0.5131	HCO ₃	A3
18	0.0503	0.4678	EC	A3 (לפני)	39	<.0001	0.618	EC	A3
18	0.0262	0.5222	TN	A3 (לפני)	36	<.0001	0.6164	TN	A3
18	<.0001	0.9787	DOC	A3 (לפני)	39	0.0109	0.4033	DOC	A3
18	<.0001	0.9722	TC	A3 (לפני)	39	0.0034	0.458	TC	A3
18	0.1505	0.3532	IC	A3 (לפני)	39	<.0001	0.6696	IC	A3
18	0.2518	0.2849	Na	A3 (לפני)	39	<.0001	0.8101	Na	A3
18	0.0816	0.4213	K	A3 (לפני)	39	<.0001	0.8532	K	A3
18	0.3163	-0.2504	Ca	A3 (לפני)	39	0.9758	-0.005	Ca	A3
18	0.3402	0.2387	Mg	A3 (לפני)	39	0.684	0.0673	Mg	A3
18	0.7181	-0.0915	Ca+Mg	A3 (לפני)	39	0.7701	0.0483	Ca+Mg	A3
18	0.2555	0.2828	SAR	A3 (לפני)	39	<.0001	0.7949	SAR	A3
18	0.292	0.2629	n"גז	A3 (לפני)	39	0.0005	0.5317	n"גז	A3
15	0.3988	0.2352	Cl	A3 (לפני)	36	0.0006	0.5443	Cl	A3
18	0.0367	0.495	Abs ₂₅₄	A3 (לפני)	39	<.0001	0.7542	Abs ₂₅₄	A3
18	0.1257	0.3745	A1	A3 (לפני)	39	<.0001	0.9481	A1	A3
18	0.0368	0.4948	A2	A3 (לפני)	39	<.0001	0.6833	A2	A3
18	0.6724	-0.1071	pH	A6 (לפני)	39	0.8152	0.0387	pH	A6
18	0.0016	0.6884	HCO ₃	A6 (לפני)	39	<.0001	0.5928	HCO ₃	A6

18	0.032	0.5064	EC	(לפני) A6	39	<.0001	0.6173	EC	A6
18	0.0107	0.5855	TN	(לפני) A6	36	<.0001	0.8649	TN	A6
18	<.0001	0.9978	DOC	(לפני) A6	39	<.0001	0.5872	DOC	A6
18	<.0001	0.9958	TC	(לפני) A6	39	<.0001	0.6417	TC	A6
18	0.0841	0.4183	IC	(לפני) A6	39	<.0001	0.7728	IC	A6
18	0.2578	0.2815	Na	(לפני) A6	39	<.0001	0.5945	Na	A6
18	0.0607	0.4503	K	(לפני) A6	39	<.0001	0.6618	K	A6
18	0.5467	-0.1522	Ca	(לפני) A6	39	0.9599	-0.0083	Ca	A6
18	0.669	0.1083	Mg	(לפני) A6	39	0.5915	0.0887	Mg	A6
18	0.7299	-0.0875	Ca+Mg	(לפני) A6	39	0.6799	0.0682	Ca+Mg	A6
18	0.2566	0.2822	SAR	(לפני) A6	39	0.0003	0.5542	SAR	A6
18	0.2871	0.2654	ס"מ	(לפני) A6	39	0.0084	0.4161	ס"מ	A6
15	0.3979	0.2356	Cl	(לפני) A6	36	0.0023	0.4929	Cl	A6
18	0.0184	0.5485	Abs ₂₅₄	(לפני) A6	39	<.0001	0.9574	Abs ₂₅₄	A6
18	0.0728	0.4328	A1	(לפני) A6	39	<.0001	0.9111	A1	A6
18	0.0142	0.5666	A2	(לפני) A6	39	<.0001	0.9249	A2	A6
18	0.1078	0.3919	A3	(לפני) A6	39	<.0001	0.8323	A3	A6
18	0.042	0.4837	A6	(לפני) A6	18	0.0646	0.4445	A1	(לפני) A1
18	<.0001	0.9901	(לפני) A1	(לפני) A6	18	0.0159	0.5589	A2	(לפני) A1
18	<.0001	0.9929	(לפני) A2	(לפני) A6	18	0.0988	0.4013	A3	(לפני) A1
18	<.0001	0.9791	(לפני) A3	(לפני) A6	18	0.0448	0.4781	A6	(לפני) A1
18	0.15	0.3536	A3	(לפני) A3	18	0.0088	0.5976	A2	(לפני) A2
18	0.0708	0.4356	A6	(לפני) A3	18	0.094	0.4066	A3	(לפני) A2
18	<.0001	0.9752	(לפני) A1	(לפני) A3	18	0.0336	0.5025	A6	(לפני) A2
18	<.0001	0.9481	(לפני) A2	(לפני) A3	18	<.0001	0.9796	(לפני) A1	(לפני) A2

טבלה 16. קורלציות רעננה (r- מקדם מתאם, p- מובהקות, n- מספר דוגמאות).

n	p	r	משתנה	משתנה
32	0.1152	-0.284	pH	HCO ₃
32	0.1241	-0.2775	pH	EC
32	<.0001	0.8767	HCO ₃	EC
24	0.1032	-0.3408	pH	TN
24	<.0001	0.8805	HCO ₃	TN
24	<.0001	0.8411	EC	TN
24	0.274	-0.2327	pH	DOC
24	<.0001	0.929	HCO ₃	DOC
24	<.0001	0.8789	EC	DOC
24	<.0001	0.8808	TN	DOC
24	0.2813	-0.2292	pH	TC
24	<.0001	0.9703	HCO ₃	TC
24	<.0001	0.9136	EC	TC
24	<.0001	0.9145	TN	TC
24	<.0001	0.9782	DOC	TC
24	0.3051	-0.2184	pH	IC
24	<.0001	0.9723	HCO ₃	IC
24	<.0001	0.912	EC	IC
24	<.0001	0.9119	TN	IC
24	<.0001	0.9265	DOC	IC
24	<.0001	0.9844	TC	IC
32	0.2188	0.2235	pH	Na
32	0.0663	-0.3287	HCO ₃	Na
32	0.5555	-0.1082	EC	Na
24	0.0103	-0.5136	TN	Na
24	0.0077	-0.5305	DOC	Na
24	0.0145	-0.4924	TC	Na
24	0.0301	-0.4432	IC	Na
32	0.2085	-0.2285	pH	K
32	0.3267	0.1791	HCO ₃	K
32	0.1775	0.2444	EC	K
24	0.0574	0.3931	TN	K
24	0.3027	0.2195	DOC	K
24	0.239	0.2499	TC	K
24	0.2073	0.2669	IC	K
32	0.0192	-0.4117	Na	K
32	0.7781	0.0518	pH	Ca
32	0.6173	0.0918	HCO ₃	Ca
32	0.5088	0.1212	EC	Ca
24	0.9478	-0.0141	TN	Ca
24	0.7214	0.0768	DOC	Ca
24	0.5361	0.1328	TC	Ca
24	0.4119	0.1755	IC	Ca
32	0.9226	-0.0179	Na	Ca
32	0.9107	0.0206	K	Ca
32	0.5167	0.1189	pH	Mg
32	0.0351	0.3738	HCO ₃	Mg

32	0.747	0.0593	EC	Mg
24	0.3494	0.1997	TN	Mg
24	0.06	0.3894	DOC	Mg
24	0.0946	0.349	TC	Mg
24	0.1499	0.3031	IC	Mg
32	0.4206	-0.1475	Na	Mg
32	0.0373	-0.3696	K	Mg
32	0.8275	0.0401	Ca	Mg
32	0.9677	-0.0075	pH	Ca+Mg
32	0.7431	0.0603	HCO ₃	Ca+Mg
32	0.7766	0.0522	EC	Ca+Mg
24	0.7424	0.0708	TN	Ca+Mg
24	0.7145	0.0788	DOC	Ca+Mg
24	0.5197	0.1382	TC	Ca+Mg
24	0.3908	0.1835	IC	Ca+Mg
32	0.2577	-0.2061	Na	Ca+Mg
32	0.2693	0.2013	K	Ca+Mg
32	<.0001	0.8729	Ca	Ca+Mg
32	0.7103	0.0683	Mg	Ca+Mg
32	0.6027	0.0956	pH	SAR
32	0.553	-0.1089	HCO ₃	SAR
32	0.9669	0.0076	EC	SAR
24	0.4452	-0.1635	TN	SAR
24	0.4407	-0.1651	DOC	SAR
24	0.3419	-0.2028	TC	SAR
24	0.2848	-0.2276	IC	SAR
32	0.0018	0.5302	Na	SAR
32	0.0236	-0.3991	K	SAR
32	<.0001	-0.7047	Ca	SAR
32	0.4746	-0.1311	Mg	SAR
32	<.0001	-0.9087	Ca+Mg	SAR
32	0.9289	0.0164	pH	n"70
32	0.8988	0.0234	HCO ₃	n"70
32	0.8128	0.0436	EC	n"70
24	0.8995	0.0272	TN	n"70
24	0.8837	0.0315	DOC	n"70
24	0.6559	0.0959	TC	n"70
24	0.4936	0.1468	IC	n"70
32	0.6163	-0.0921	Na	n"70
32	0.3534	0.1696	K	n"70
32	<.0001	0.8845	Ca	n"70
32	0.8063	0.0451	Mg	n"70
32	<.0001	0.9932	Ca+Mg	n"70
32	<.0001	-0.8635	SAR	n"70
32	0.2444	-0.2119	pH	Cl
32	0.7349	-0.0623	HCO ₃	Cl
32	0.8233	-0.0411	EC	Cl
24	0.6636	0.0936	TN	Cl
24	0.9758	-0.0066	DOC	Cl
24	0.9211	-0.0214	TC	Cl
24	0.8772	-0.0333	IC	Cl
32	0.0172	-0.4181	Na	Cl
32	0.2817	0.1963	K	Cl
32	0.4294	0.1447	Ca	Cl
32	0.7867	-0.0498	Mg	Cl
32	0.1443	0.264	Ca+Mg	Cl
32	0.0506	-0.3485	SAR	Cl
32	0.2275	0.2194	n"70	Cl
32	0.0131	-0.434	pH	Abs ₂₅₄
32	<.0001	0.7981	HCO ₃	Abs ₂₅₄
32	<.0001	0.7724	EC	Abs ₂₅₄
24	<.0001	0.874	TN	Abs ₂₅₄
24	<.0001	0.8506	DOC	Abs ₂₅₄
24	<.0001	0.8726	TC	Abs ₂₅₄
24	<.0001	0.8614	IC	Abs ₂₅₄
32	0.0039	-0.4963	Na	Abs ₂₅₄
32	0.0656	0.3294	K	Abs ₂₅₄
32	0.2656	0.2028	Ca	Abs ₂₅₄
32	0.7448	0.0599	Mg	Abs ₂₅₄
32	0.1195	0.2808	Ca+Mg	Abs ₂₅₄
32	0.0566	-0.3404	SAR	Abs ₂₅₄
32	0.2074	0.229	n"70	Abs ₂₅₄
32	0.4097	0.1509	Cl	Abs ₂₅₄
28	0.0511	-0.3723	pH	FDA
28	<.0001	0.8884	HCO ₃	FDA
28	<.0001	0.8509	EC	FDA
20	<.0001	0.9605	TN	FDA

n	p	r	משתנה	משתנה	n	p	r	משתנה	משתנה
22	0.0342	-0.453	pH	(לפני) A1	26	<.0001	0.8944	DOC	FDA
22	<.0001	0.8362	HCO ₃	(לפני) A1	26	<.0001	0.9192	TC	FDA
22	<.0001	0.8271	EC	(לפני) A1	20	<.0001	0.9114	IC	FDA
14	<.0001	0.8991	TN	(לפני) A1	28	0.0785	-0.3381	Na	FDA
14	0.0001	0.8517	DOC	(לפני) A1	28	0.0703	0.3472	K	FDA
14	<.0001	0.8846	TC	(לפני) A1	28	0.7854	-0.0539	Ca	FDA
14	<.0001	0.8881	IC	(לפני) A1	28	0.5312	0.1235	Mg	FDA
22	0.0212	-0.4882	Na	(לפני) A1	28	0.9575	0.0105	Ca+Mg	FDA
22	0.1624	0.3086	K	(לפני) A1	28	0.6088	-0.1011	SAR	FDA
22	0.7612	0.0687	Ca	(לפני) A1	28	0.8966	-0.0257	n"קו	FDA
22	0.5255	0.143	Mg	(לפני) A1	28	0.8376	-0.0406	Cl	FDA
22	0.3728	0.1997	Ca+Mg	(לפני) A1	28	<.0001	0.886	Abs ₂₅₄	FDA
22	0.2129	-0.2765	SAR	(לפני) A1	26	0.0555	-0.38	pH	A1
22	0.512	0.1477	n"קו	(לפני) A1	26	<.0001	0.8754	HCO ₃	A1
22	0.0085	0.5467	Cl	(לפני) A1	26	<.0001	0.9014	EC	A1
22	<.0001	0.9176	Abs ₂₅₄	(לפני) A1	18	<.0001	0.9143	TN	A1
22	<.0001	0.922	FDA	(לפני) A1	18	<.0001	0.8168	DOC	A1
22	0.0081	-0.5493	pH	(לפני) A2	18	<.0001	0.8784	TC	A1
22	<.0001	0.8454	HCO ₃	(לפני) A2	18	<.0001	0.9032	IC	A1
22	<.0001	0.8055	EC	(לפני) A2	26	0.2097	-0.2545	Na	A1
14	<.0001	0.8785	TN	(לפני) A2	26	0.2356	0.241	K	A1
14	0.0003	0.8199	DOC	(לפני) A2	26	0.626	0.1003	Ca	A1
14	<.0001	0.8579	TC	(לפני) A2	26	0.6082	0.1054	Mg	A1
14	<.0001	0.8667	IC	(לפני) A2	26	0.7076	0.0773	Ca+Mg	A1
22	0.0795	-0.3819	Na	(לפני) A2	26	0.5887	-0.1112	SAR	A1
22	0.2893	0.2365	K	(לפני) A2	26	0.8056	0.0507	n"קו	A1
22	0.8787	-0.0345	Ca	(לפני) A2	26	0.933	0.0173	Cl	A1
22	0.5016	0.1513	Mg	(לפני) A2	26	<.0001	0.827	Abs ₂₅₄	A1
22	0.7973	0.0581	Ca+Mg	(לפני) A2	26	<.0001	0.9038	FDA	A1
22	0.5651	-0.1297	SAR	(לפני) A2	26	0.2022	-0.2586	pH	A2
22	0.9469	0.0151	n"קו	(לפני) A2	26	0.0004	0.6438	HCO ₃	A2
22	0.1037	0.3563	Cl	(לפני) A2	26	<.0001	0.6898	EC	A2
22	<.0001	0.8456	Abs ₂₅₄	(לפני) A2	18	0.0115	0.5808	TN	A2
22	<.0001	0.9096	FDA	(לפני) A2	18	0.0535	0.4621	DOC	A2
21	0.0005	0.6922	A1	(לפני) A2	18	0.0214	0.5376	TC	A2
22	0.025	-0.4764	pH	(לפני) A3	18	0.0104	0.587	IC	A2
22	<.0001	0.7689	HCO ₃	(לפני) A3	26	0.9844	-0.004	Na	A2
22	0.0002	0.7211	EC	(לפני) A3	26	0.3774	0.1806	K	A2
14	0.0007	0.7965	TN	(לפני) A3	26	0.9339	0.0171	Ca	A2
14	0.0007	0.7917	DOC	(לפני) A3	26	0.9707	0.0076	Mg	A2
14	0.0004	0.815	TC	(לפני) A3	26	0.5951	-0.1093	Ca+Mg	A2
14	0.0004	0.8121	IC	(לפני) A3	26	0.661	0.0903	SAR	A2
22	0.073	-0.3897	Na	(לפני) A3	26	0.5961	-0.109	n"קו	A2
22	0.5645	0.1299	K	(לפני) A3	26	0.5942	-0.1096	Cl	A2
22	0.8738	0.036	Ca	(לפני) A3	26	0.0233	0.4435	Abs ₂₅₄	A2
22	0.2627	0.2496	Mg	(לפני) A3	26	0.0008	0.6173	FDA	A2
22	0.4896	0.1555	Ca+Mg	(לפני) A3	26	<.0001	0.8456	A1	A2
22	0.3465	-0.2108	SAR	(לפני) A3	26	0.1742	-0.2748	pH	A3
22	0.6199	0.112	n"קו	(לפני) A3	26	0.0029	0.5608	HCO ₃	A3
22	0.0327	0.4566	Cl	(לפני) A3	26	0.0008	0.6188	EC	A3
22	<.0001	0.8377	Abs ₂₅₄	(לפני) A3	18	0.0263	0.5218	TN	A3
22	<.0001	0.8217	FDA	(לפני) A3	18	0.0867	0.4151	DOC	A3
21	0.0052	0.5869	A1	(לפני) A3	18	0.043	0.4816	TC	A3
21	0.398	0.1946	A2	(לפני) A3	18	0.0253	0.5249	IC	A3
22	0.0393	-0.4423	pH	(לפני) A4	26	0.7206	0.0737	Na	A3
22	0.0034	0.597	HCO ₃	(לפני) A4	26	0.6783	0.0854	K	A3
22	0.0176	0.5008	EC	(לפני) A4	26	0.8266	-0.0452	Ca	A3
14	0.0267	0.589	TN	(לפני) A4	26	0.9974	-0.0007	Mg	A3
14	0.0495	0.5334	DOC	(לפני) A4	26	0.3631	-0.186	Ca+Mg	A3
14	0.0379	0.5584	TC	(לפני) A4	26	0.3714	0.1828	SAR	A3
14	0.0355	0.5645	IC	(לפני) A4	26	0.382	-0.1789	n"קו	A3
22	0.0864	-0.374	Na	(לפני) A4	26	0.5665	-0.1178	Cl	A3
22	0.2147	0.2754	K	(לפני) A4	26	0.0585	0.3758	Abs ₂₅₄	A3
22	0.7667	-0.0671	Ca	(לפני) A4	26	0.0039	0.5466	FDA	A3
					26	<.0001	0.7848	A1	A3
					26	<.0001	0.9809	A2	A3
					26	0.234	-0.2418	pH	A4
					26	0.009	0.5017	HCO ₃	A4
					26	0.0041	0.5437	EC	A4
					18	0.0625	0.4476	TN	A4
					18	0.1776	0.3325	DOC	A4
					18	0.0865	0.4153	TC	A4
					18	0.0461	0.4756	IC	A4
					26	0.8721	0.0332	Na	A4
					26	0.4805	0.1447	K	A4
					26	0.6503	0.0933	Ca	A4

22	0.5145	0.1468	Mq	(לפני) A4	26	0.8514	-0.0386	Mq	A4
22	0.6961	0.0883	Ca+Mq	(לפני) A4	26	0.7995	-0.0524	Ca+Mq	A4
22	0.3519	-0.2084	SAR	(לפני) A4	26	0.8511	0.0387	SAR	A4
22	0.8337	0.0475	n"70	(לפני) A4	26	0.8199	-0.0469	n"70	A4
22	0.2211	0.2718	Cl	(לפני) A4	26	0.7055	-0.0778	Cl	A4
22	0.0017	0.6287	Abs ₂₅₄	(לפני) A4	26	0.1	0.3297	Abs ₂₅₄	A4
22	<.0001	0.7397	FDA	(לפני) A4	26	0.0178	0.4608	FDA	A4
21	0.1048	0.364	A1	(לפני) A4	26	<.0001	0.7316	A1	A4
21	0.9174	0.0241	A2	(לפני) A4	26	<.0001	0.9674	A2	A4
21	0.9275	-0.0212	A3	(לפני) A4	26	<.0001	0.977	A3	A4
21	0.8344	-0.0486	A4	(לפני) A4	7	0.9052	0.0559	pH	BOD
22	<.0001	0.8168	(לפני) A1	(לפני) A4	7	0.0008	0.9553	HCO ₃	BOD
22	<.0001	0.8659	A2 לפני	(לפני) A4	7	0.0009	0.9536	EC	BOD
22	<.0001	0.8838	(לפני) A3	(לפני) A4	7	0.0004	0.9668	TN	BOD
21	<.0001	0.7607	A1	(לפני) A1	7	0.0006	0.9613	DOC	BOD
21	0.1049	0.3639	A2	(לפני) A1	7	0.0002	0.9768	TC	BOD
21	0.2233	0.2775	A3	(לפני) A1	7	0.0004	0.9646	IC	BOD
21	0.2974	0.2387	A4	(לפני) A1	7	0.1274	-0.6325	Na	BOD
21	0.1388	0.3341	A2	(לפני) A2	7	0.8292	0.1011	K	BOD
21	0.2479	0.2638	A3	(לפני) A2	7	0.4404	0.3508	Ca	BOD
21	0.384	0.2003	A4	(לפני) A2	7	0.6663	0.2006	Mq	BOD
22	<.0001	0.9511	(לפני) A1	(לפני) A2	7	0.565	0.2655	Ca+Mq	BOD
21	0.4936	0.1581	A3	(לפני) A3	7	0.5767	-0.2578	SAR	BOD
21	0.6679	0.0995	A4	(לפני) A3	7	0.6586	0.2054	n"70	BOD
22	<.0001	0.9246	(לפני) A1	(לפני) A3	7	0.7974	-0.1202	Cl	BOD
22	<.0001	0.9514	(לפני) A2	(לפני) A3	7	0.008	0.8853	Abs ₂₅₄	BOD
					5	0.0712	0.8455	FDA	BOD
					4	0.0319	0.9681	A1	BOD
					4	0.2287	0.7713	A2	BOD
					4	0.7465	0.2535	A3	BOD
					4	0.8641	0.1359	A4	BOD
					3	0.1238	0.9812	(לפני) A1	BOD
					3	0.2594	0.9182	(לפני) A2	BOD
					3	0.1318	0.9786	(לפני) A3	BOD
					3	0.6989	0.4555	(לפני) A4	BOD
					13	0.4359	-0.2369	pH	COD
					13	0.0003	0.8425	HCO ₃	COD
					13	0.0002	0.8617	EC	COD
					9	0.0003	0.9262	TN	COD
					9	0.0036	0.8512	DOC	COD
					9	0.0009	0.9024	TC	COD
					9	0.0004	0.92	IC	COD
					13	0.166	-0.4083	Na	COD
					13	0.3837	0.2639	K	COD
					13	0.4453	0.2322	Ca	COD
					13	0.8757	0.0482	Mq	COD
					13	0.4131	0.2485	Ca+Mq	COD
					13	0.4661	-0.222	SAR	COD
					13	0.4944	0.2084	n"70	COD
					13	0.9824	-0.0068	Cl	COD
					13	0.0003	0.8408	Abs ₂₅₄	COD
					11	0.0003	0.8878	FDA	COD
					10	<.0001	0.9483	A1	COD
					10	0.0186	0.7213	A2	COD
					10	0.2136	0.4311	A3	COD
					10	0.1745	0.4662	A4	COD
					9	<.0001	0.9963	(לפני) A1	COD
					9	0.0006	0.9111	(לפני) A2	COD
					9	<.0001	0.958	(לפני) A3	COD
					9	0.0101	0.7973	(לפני) A4	COD
					7	0.0001	0.9772	BOD	COD
					13	0.4631	-0.2234	pH	TSS
					13	0.0008	0.8106	HCO ₃	TSS
					13	0.0002	0.859	EC	TSS
					9	0.0012	0.8934	TN	TSS
					9	0.0054	0.8322	DOC	TSS
					9	0.0018	0.8793	TC	TSS
					9	0.0011	0.894	IC	TSS
					13	0.1545	-0.4187	Na	TSS
					13	0.3953	0.2577	K	TSS
					13	0.3078	0.3069	Ca	TSS
					13	0.8206	0.0699	Mq	TSS
					13	0.2767	0.3262	Ca+Mq	TSS
					13	0.3463	-0.2844	SAR	TSS
					13	0.3395	0.2883	n"70	TSS
					13	0.8936	0.0412	Cl	TSS
					13	0.0005	0.8231	Abs ₂₅₄	TSS

11	0.0018	0.8237	FDA	TSS
10	0.0002	0.9137	A1	TSS
10	0.0403	0.6537	A2	TSS
10	0.3213	0.3501	A3	TSS
10	0.2543	0.3983	A4	TSS
9	<.0001	0.9884	(לפני) A1	TSS
9	0.0019	0.8763	(לפני) A2	TSS
9	0.0001	0.9454	(לפני) A3	TSS
9	0.0175	0.7598	(לפני) A4	TSS
7	0.0008	0.9553	BOD	TSS
13	<.0001	0.9899	COD	TSS
11	0.4325	-0.2641	pH	VSS
11	0.0055	0.7705	HCO ₃	VSS
11	0.0014	0.835	EC	VSS
7	0.0036	0.9176	TN	VSS
7	0.0166	0.8452	DOC	VSS
7	0.0081	0.885	TC	VSS
7	0.0072	0.8906	IC	VSS
11	0.2036	-0.4156	Na	VSS
11	0.35	0.3122	K	VSS
11	0.4078	0.278	Ca	VSS
11	0.9455	0.0234	Mg	VSS
11	0.3469	0.3141	Ca+Mg	VSS
11	0.4143	-0.2743	SAR	VSS
11	0.4102	0.2767	n"קו	VSS
11	0.0776	0.5532	Cl	VSS
11	0.0004	0.8784	Abs ₂₅₄	VSS
9	0.0017	0.8814	FDA	VSS
8	0.0006	0.9364	A1	VSS
8	0.1214	0.5928	A2	VSS
8	0.5725	0.2367	A3	VSS
8	0.4682	0.3014	A4	VSS
9	<.0001	0.982	(לפני) A1	VSS
9	0.0027	0.8633	(לפני) A2	VSS
9	0.0002	0.9356	(לפני) A3	VSS
9	0.0134	0.7786	(לפני) A4	VSS
5	0.0055	0.9723	BOD	VSS
11	<.0001	0.9901	COD	VSS
11	<.0001	0.9979	TSS	VSS
12	0.2073	-0.3922	pH	NH ₃
12	<.0001	0.9419	HCO ₃	NH ₃
12	<.0001	0.9275	EC	NH ₃
8	<.0001	0.9679	TN	NH ₃
8	0.0027	0.894	DOC	NH ₃
8	0.0005	0.9421	TC	NH ₃
8	0.0003	0.9518	IC	NH ₃
12	0.2878	-0.3346	Na	NH ₃
12	0.3056	0.3231	K	NH ₃
12	0.5973	0.17	Ca	NH ₃
12	0.4271	-0.2532	Mg	NH ₃
12	0.5924	0.1722	Ca+Mg	NH ₃
12	0.6862	-0.1304	SAR	NH ₃
12	0.6652	0.1396	n"קו	NH ₃
12	0.815	-0.0757	Cl	NH ₃
12	0.0004	0.855	Abs ₂₅₄	NH ₃
10	0.0001	0.9268	FDA	NH ₃
9	<.0001	0.9729	A1	NH ₃
9	0.0036	0.851	A2	NH ₃
9	0.1226	0.5529	A3	NH ₃
9	0.1167	0.5602	A4	NH ₃
8	<.0001	0.9849	(לפני) A1	NH ₃
8	<.0001	0.9803	(לפני) A2	NH ₃
8	0.0001	0.9634	(לפני) A3	NH ₃
8	0.0212	0.7844	(לפני) A4	NH ₃
7	<.0001	0.9838	BOD	NH ₃
12	<.0001	0.9727	COD	NH ₃
12	<.0001	0.9507	TSS	NH ₃
10	<.0001	0.9448	VSS	NH ₃

TWW shows that almost all of the fluorescent OM in this TWW belongs to the dissolved fraction, and it is possible to measure fluorescence of DOM without sample filtering in this water treatment level.

Compared with concentration scores of the fluorescent components, the extent of FDA decomposition (as a measure to assess the activity of hydrolytic enzymes, and which is not commonly used in TWW quality assessment) was found insensitive to changes in DOM composition in TWW after secondary or advanced treatments. Hence, the FDA decomposition cannot be considered as a suitable tool for characterizing changes in TWW quality from secondary or advanced treatments.

In three WWTPs of four studied (except for Lachish WWTP) and all the treatments levels (except the first one in Ayalon WWTP), the treatment did affect the DOM concentration. In Lachish WWTP, the DOM concentration was affected only by the origin of the TWW and not by the treatments. In Shafdan and Raanana WWTPs, the biological treatment reduced also concentrations of the inorganic components. In Shafdan WWTP, this trend was noted also, and, according to the parameters studied in this work, the quality of the TWW after the SAT (soil-aquifer treatment) was close to the quality of fresh water.

Except for the protein-like component, concentrations of which were correlated with the conventional parameters (e.g., BOD, COD etc), no consistent correlations between the concentrations of fluorescent components and the other measures could have been identified. In future, with more knowledge being gained, measurement of fluorescence of the protein-like component could serve as a replacement for measuring the conventional parameters in characterizing the organic fraction in TWW.

components and other parameters commonly used to characterize the TWW containing OM, with special emphasis given to quantitative indicators, (ii) the fluorescent components and parameters used for characterizing the inorganic matter, and (iii) between the activity of hydrolytic enzymes (decomposition of Fluorescein Diacetate - FDA) and parameters used to characterize TWW quality.

For one year and a half, samples of TWW from different treatment levels were collected from four WWTPs: TWW upgrade facility of Lachish, Ayalon WWTP, Shafdan WWTP and Raanana WWTP. Each sample was divided into half, with one being filtered through a 0.45 micron filter and the other left as is. In every sample, 3D fluorescence excitation-emission matrices and other parameters that characterize the organic and inorganic components in the water were measured. The excitation-emission matrices of fluorescence were analyzed by chemometric analysis using Parallel Factor Analysis (PARAFAC).

In each WWTP, four fluorescent components were identified, and a total of six components were identified in all of the WWTPs. These components characterize the DOM both quantitatively and qualitatively, as well as its similarity and the difference in its composition between the different WWTPs and the influence of different treatment levels on it. In all of the WWTPs we identified (i) proteinaceous (tryptophan-like) component which is influenced by microbial activity and was found to be affected by the biological treatment, and (ii) two humic-like components. Another humic-like component was identified only in Ayalon and Raanana WWTPs. In Lachish and Shafdan WWTPs we identified components with two emission peaks, a rare property for OM, which indicates the presence of a special component with a unique structure whose origin is from some pollution. In Lachish, its unique component was identified as PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)-like matter. In Shafdan, its unique component is probably not a single type of pollutant. It is supposed that the excitation-emission spectrum of the Shafdan's unique component was composed of two different excitation-emission spectrums belonging to two components, from protein-like and humic-like families that have the correlated concentration changes in the samples and the model failed to separate them. Another possible explanation for this unique Shafdan's component is that this component represents a substance with a longer life time of excited state, which may allow changes in the molecular geometry of the substance. Comparison between the dissolved fraction of the fluorescent OM and the total fluorescent OM in secondary

Abstract

In Israel, because of severe water shortage, treated waste water (TWW) is being used extensively for irrigation. TWW contains dissolved organic matter (DOM) compared to its fresh water (FW) of origin. The DOM in TWW is added to the soil during irrigation and can therefore influence the composition of soil organic matter (OM). Addition of DOM to the soil might affect the soil's physical properties, the microbial activity and the movement of organic and inorganic contaminants in it. Hence, agricultural use of TWW may pose an environmental risk to the soil, crops and the water bodies. It is therefore important to characterize and monitor DOM composition in TWW. The parameters required by regulations and thus used in wastewater treatment plants (WWTP) to characterize TWW and DOM (i.e., biochemical oxygen demand -BOD, chemical oxygen demand -COD, and total suspended solid -TSS) are quantitative and do not describe the composition of the DOM and changes therein during the process of treating the raw sewage water. The DOM composition can be characterized by using 3D fluorescence spectroscopy (a comfortable, easy and fast test) in combination with chemometric analysis, which allow identification of fluorescent components in the DOM.

In this study, the following hypotheses were tested: (1) concentration and composition of the DOM in TWW are affected by the quality of the treatment the TWW is subjected to; (2) changes in the fluorophores composition in the DOM present in TWW from different treatment levels, can be characterized and quantified by 3D fluorescence spectroscopy; (3) parameters that describe changes in the concentration of the fluorescent DOM components can be used as: (A) a tool to monitor the treatment wastewater is subjected to and the quality of the TWW, (B) a substitute for quantitative indicators (BOD, COD etc) commonly used for evaluating the water quality in WWTP.

The general objective of this study was to characterize the DOM composition in TWW from different WWTPs and different treatment levels by 3D fluorescence spectroscopy combined with chemometric analysis. The specific objectives were: (1) to characterize the fluorescent organic fraction and identify dominant fluorescent components in TWW from four chosen WWTPs, (2) to conduct a long term follow-up after changes in the fluorescent DOM composition and concentration, total DOM concentration and the inorganic matter in TWW from the different treatment levels from the four WWTPs, (3) to identify possible links between (i) fluorescent

**Characterization of dissolved organic matter in
treated wastewater at different treatment levels
using 3D-fluorescence spectroscopy**

Thesis

Submitted to the Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and
Environment

The Hebrew University of Jerusalem

For the degree
Master of Science

By

Elinatan Cohen

Rehovot

February, 2013