

השפעת פסולת נוזלית של בתי בד על אינטראקציות של
תרכובות אורגניות בקרקע

Olive oil mill wastewater land application: effect on
soil - organic compound interactions

עבודת גמר

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

האוניברסיטה העברית בירושלים

לשם קבלת תואר

'מוסמך למדעי החקלאות'

על ידי

יונתן קרן

עבודה זו נעשתה בהדרכת ד"ר מיכאל בוריסובר, המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מרכז וולקני,
מנהל המחקר החקלאי, בית דגן.

תודות

תודה רבה לד"ר מיכאל בוריסובר על ההנחיה, לנדיה בוחנובסקי ולאלה אוסיסקין על הסיוע והתמיכה.

לעמיתי המחקר מאוניברסיטת קובלנץ-לנדאו בגרמניה על שיתוף הפעולה:

Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann, Dr. Benjamin Peikert and Mr. Markus Kurtz

לד"ר ארנון דג, ומר יצחק ציפורי על הכנת חלקות הדיגום בגילת ונגבה, למר נמרוד פריאל ומר יזהר טוגנהפט על הסיוע בהכנת חלקת הדיגום ברביבים, לאחמד נאסר ממכון וולקני וגיוועד חסן מאוניברסיטת אל קודס על הסיוע בדיגום הקרקעות.

לקרן המחקר הגרמנית, DFG, עבור מימון המחקר.

תוכן עניינים

6	רשימת קיצורים
7	1. תקציר
10	2. מבוא
10	2.1 בתי הבד ופסולותיהם בישראל
12	2.2 מאפייני הפסולת הנוזלית של בתי בד- העקר
14	2.3 ספיחה של תרכובות אורגניות על קרקעות בנוכחות פסולת בתי בד
17	3. השערת המחקר
17	4. מטרת המחקר
18	5. חומרים ושיטות
18	5.1 דיגום קרקעות
19	5.2 בדיקות הקרקע
21	5.3 חומרים
23	5.4 הכנת התמיסות עבור ניסויי הספיחה
24	5.5 ביצוע ניסויי הספיחה
26	5.6 מדידות אנאליטיות של תרכובות בתמיסה
27	5.7 הדגרת קרקע עם עקר
28	5.8 ניתוח איזותרמות הספיחה
28	5.8.1 פירוט המודלים
30	5.8.2 ניתוח סטטיסטי
30	5.8.3 מקדם החלוקה

31	6. תוצאות ודיון
31	6.1 שינויים במאפייני החומר האורגני בקרקע כתוצאה מפיזור עקר
	6.2 השפעת פיזור עקר על אינטראקציות ספיחה של תרכובות אורגניות בסדרת קרקעות- ניסוי סקר
34	6.2.1 קרקעות מושפעות מפיזור עקר מבוקר
34	6.2.2 קרקעות מושפעות מפיזור עקר מתמשך
38	
42	6.3 הערכת קינטיקה לתהליכי ספיחה של סימזין ודירון לקרקעות נבחרות מרביבים, גילת ונגבה
	6.4 איזותרמות ספיחה של תרכובות אורגניות על קרקעות : השפעת פיזור העקר, מידול איזותרמות ומנגנונים אפשריים
44	
51	6.5 בחינת מקדמי החלוקה
58	6.6 חרסית כמרכיב קרקע המשפיע על אינטראקציות ספיחה
60	6.7 איזותרמות ספיחה על קרקע אשר הודגרה עם עקר בתנאי שונים
66	7. סיכום ומסקנות
68	8. מקורות ספרות
77	ABSTRACT

רשימת קיצורים

קבוע חלוקת התרכובת בין שתי פאזות	a
אפיניות אתר הספיחה במודל לנגמיר	b
ריכוז מולרי (מול/ליטר)	M
פחמן אורגני מסיס (dissolved organic carbon)	DOC
קבוע במשוואת האיזותרמות המתאר מילוי מלא של אתרי ספיחה חזקה בריכוזים נמוכים (החותך ציר Y)	i
ליטר	L
מקדם המתאר את מידת הלינאריות של איזותרמת הספיחה, המעריך במודל פרוינדליך	n
מקדם חלוקה	K_d
מקדם חלוקה מנורמל לתכולת הפחמן האורגני	K_{oc}
קילוגרם	K_g
משקל קרקע יבש	W_d
נפח התמיסה	V
ריכוז ספוח	S
פחמן אורגני (organic carbon)	OC
צריכת חמצן ביוכימית (biochemical oxygen demand)	BOD
צריכת חמצן כימית (chemical oxygen demand)	COD
קבוע פרוינדליך (במודל הספיחה של פרוינדליך)	K_f
ריכוז התרכובת בתמיסה	C
ריכוז התרכובת בתמיסה בשיווי משקל	C_e
ריכוז התחלתי של התרכובת הנספחת בתמיסה	C_0
הקיבולת המקסימלית של אתרי הספיחה בשכבה חד-מולקולרית במסגרת מודל לנגמיר	Q

1. תקציר

במקביל לגידול משמעותי לאורך השנים האחרונות בהפקת שמן הזית בישראל, חל גם גידול בכמות הפסולת הנוצרת במהלך ההפקה. בישראל נפוץ השימוש בתהליך הפקה תלת-פאזי, בו תוצרי הפסולת מתחלקים לפסולת מוצקה - גפת, ופסולת נוזלית - עקר. העקר המופק בישראל נאמד בכ- 50,000 מטר מעוקב בשנה (Laor, et al., 2007), ובשל העליה המתמידה בצריכת שמן הזית, מספר זה ממשיך לעלות. בשל העדר תקנות מפורטות, ובהעדר פיקוח מספק על הצורה בה יש לטפל בפסולת הנוזלית המצטברת, נוצר מצב בו דרך הטיפול הנפוצה הינה פיזור קרקעי, בייחוד בשטחים חקלאיים ודרכי עפר.

העקר מכיל שיעור גבוה של חומר אורגני הכולל תרכובות פנוליות, פוליסכרידים, ליפידים, חומצות שומן ונגזרות כימיות נוספות. העקר מתאפיין ב pH חומצי הנע בין 4-5 והינו בעל עומס ביולוגי וכימי גבוה. בשל תכונותיו אלה, לפיזורו על הקרקע עשויות להיות מספר השפעות סביבתיות כגון: חלחול של חלק ממרכיבי העקר לעבר מי תהום וזיהומם, השפעות פיטוטוקסיות על צמחים ונביטת זרעים, הסבת נזק לנישות אקולוגיות, פגיעה באוכלוסייה המיקרוביאלית בקרקע, וכדומה. יתר על כן, פיזור העקר אף עשוי להשפיע במישרין על התכונות הפיזיקאליות והכימיות של הקרקע, לדוגמה - השריית הידרופוביות על פני השטח, שינוי המוליכות ההידראולית, עידוד יצירת קרום וכן השפעה על פוטנציאל הקרקע לקיים אינטראקציות עם תרכובות אורגניות שונות (אגרוכימיקלים, מזהמים, תרופות וכו').

בעוד אפיון פסולת בתי בד אחרות, והשפעתן על פוטנציאל ספיחת כימיקלים אורגניים בקרקע נבדקו בצורה מפורטת יחסית (בעיקר במדינות בהן קיימת תעשיית ייצור שמן זית ענפה כספרד ויוון), השפעת פיזור העקר על אינטראקציות הקרקע-כימיקל טרם ברורה דיה. הפערים הקיימים נוגעים למגוון שאלות, בהן: האם, וכיצד יושפעו חוזק האינטראקציה ומנגנון הספיחה בין הקרקע לכימיקל בנוכחות העקר, תפקידם של מרכיבים בעקר בעידוד/דיכוי הספיחה, השפעת הפיזור על קרקעות בעלות מרקם שונה וכן היבטים נוספים.

ידע זה נחוץ לצורך הבנה טובה יותר של התנהגותן וגורלן של תרכובות אורגניות בקרקע, וכן עשוי לשפוך אור על פעולתם של מנגנונים דומיננטיים בספיחת כימיקלים אורגניים בקרקע.

לשם כך, נקבעו מספר יעדים עיקריים במחקר זה, אשר נועדו לעמוד על השפעתו של פיזור העקר על מנגנון וחוזק הספיחה של אגרוכימיקלים נבחרים בסדרה של קרקעות:

(1) ניסוי סקר - לצורך הערכת טיב תרומתו של העקר לספיחת מגוון כימיקלים על סדרת קרקעות בעלות אופי שונה, אשר חוו פיזור עקר מתון ומבוקר או לחילופין, פיזור אינטנסיבי וממושך.

(2) מדידת קינטיקות של תהליכי ספיחה ובניית איזותרמות בתנאי שיווי משקל לגבי מערכות נבחרות מתוך אלה הנבחנות בניסוי הסקר. במערכות הנ"ל נבדקו:

(א) צורת האיזותרמות ומנגנון הספיחה המשתקף בהן

(ב) היחס בין חוזק הספיחה ותכולת הפחמן האורגני בקרקע

3) אפיון האינטראקציה קרקע-כימיקל לאחר הדגרת הקרקעות עם עקר בתנאי מעבדה קבועים מראש: תנאים אווירניים/ אל-אווירניים, טמפרטורה משתנה, ותנאים המחקרים תנאי שדה.

היפותזות המחקר היו:

- א) גידול בתכולת הפחמן האורגני יגרור עליה בפרוטנציאל הקרקע לספוח כימיקלים ואגרוכימיקלים.
- ב) העלייה בפרוטנציאל הקרקע לספוח כימיקלים תגדל מעבר לעליה היחסית בתכולת הפחמן האורגני. השערה זו נשענת על הרכבו הכימי המגוון של העקר, אשר מחד גמיש מבחינה מבנית (מבנה אליפטי) שעשוי לתרום לנגישות אתרי הספיחה, ומאידך בעל קבוצות פונקציונליות (הידרוקסיליות וקרבווקסיליות) אשר מסוגלות לקיים אינטראקציה ספציפית עם הכימיקל.

לצורך השלב הראשון, שלוש קרקעות מישראל עליהן בוצע פיזור עקר מתון ומבוקר נדגמו בשני עומקים: 0-3, 20-3 ס"מ משטחי מטעי זיתים ברביבים, נגבה וגילת. נוסף על כך, נדגמו חמש קרקעות בעומק 0-3 ס"מ, אשר חוו פיזור אינטנסיבי ומתמשך משטחי הרש"פ: בתיר, ואדי רחל, אל-קום, ואדי אבו אלקמרה ודיר סמית. סדרות הקרקעות הנ"ל כללו דגימות ביקורת עליהן לא פוזר עקר. קרקעות אלה אופיינו מבחינת המרקם, תכולת הפחמן האורגני וכן הפחמן האורגני המסיס. מאפיון זה עולה כי בקרקעות המטופלות בעקר, השכבה העליונה הועשרה באופן מובהק בפחמן אורגני לעומת קרקעות הביקורת, בעוד שבשכבה התחתונה מגמה זו לא הובחנה. השלב הבא כלל ספיחה בשלוש חזרות, כלפי שלושה ריכוזי כימיקלים מתוך תמיסה מימית: סימזין, אטרזין, דיורון, פנול וחומצה קפאית. ניסויים אלה נערכו בפרק זמן בן 72 שעות, בנוכחות סודיום-אזיד אשר שימש כביוציד לצורך צמצום הפירוק המיקרוביאלי של התרכובות הנבחנות. במהלך ניסוי זה חלה התמקדות בסימזין ודיורון שהינם הרבצידים הנמצאים תחת שימוש תדיר, הן במדע והן בחקלאות, ויכולים לשמש כחומרי מודל.

התוצאות העולות משלב זה מספקות שלוש מסקנות עיקריות: א) ברובם ככולם של המקרים נצפתה התחזקות ספיחה בקרקעות המטופלות בעקר. ב) התחזקות הספיחה באה לידי ביטוי בעיקר בשכבת הקרקע העליונה. ג) התופעה מובחנת בכימיקלים הידרופוביים יחסית, וכמעט שאינה נראית בכימיקלים הידרופיליים.

בשלב השני, נבנו איזותרמות ספיחה בחזרות משולשות, בנות 7-9 ריכוזים התחלתיים עבור סימזין ודיורון על הקרקעות מהשכבה העליונה, 0-3 ס"מ אשר נדגמו בישראל. ניסויי קינטיקה מקדימים הצביעו על משך של 72 שעות כזמן הגעה לשיווי משקל. איזותרמות הספיחה חיזקו את הממצאים הקודמים בדבר התחזקותה של ספיחת הכימיקלים על הקרקע בנוכחות עקר, ומודלו ע"פ ארבעה מודלים: מודל לינארי, מודל לנגמיר, מודל פרוינדליך, ומודל פרוינדליך-לנגמיר המשלב בין השניים. בהתבסס על צורת האיזותרמות הוסק בחלק מהמקרים כי ספיחת הכימיקלים מתנהגת בצורה קואופרטיבית, אשר מתבטאת בצורות סיגמואידליות של האיזותרמות, או במעריך פרוינדליך הגדול מאחת. התנהגות זו גם השתקפה במקדם החלוקה (ריכוז ספוח של הכימיקל/ריכוזו בשיווי משקל בתמיסה) אשר עלה ככל שעלה ריכוז הכימיקל בתמיסה. תופעה זו קיבלה חיזוק נוסף לאחר בניית איזותרמת ספיחה מפורטת במיוחד לסימזין על גבי קרקע מטופלת בעקר מרביבים (0-3 ס"מ), בת 35 ריכוזים התחלתיים. תופעת הספיחה הקואופרטיבית עשויה להיות מוסברת על ידי: א) היותו של

המרכיב הסופח בקרקע בעל תכונות הנדמות כתפיחה (swelling)- הגדלה נפחית של המטריקס הסופח, וגידול במספרם של מספר אתרי האינטראקציה האפשריים לספיחה. (ב) ספיחה רב שכבתית.

בעת ניתוח מקדמי החלוקה עבור הסימזין והדירון בקרקעות מרביבים ונגבה ניכר היה כי ערכיהם גבוהים יותר מאלה אשר נצפו בסקר ספרותי אשר נערך בעבודה זו לגבי ספיחת אותם כימיקלים על קרקעות המטופלות בפסולת בתי בד. נרמול מקדמי החלוקה לתכולת הפחמן האורגני בקרקעות הציגה גם היא ערכים חריגים מאלה המוכרים מעבודות קודמות, ורמזו על כך שנרמול מסוג זה אינו נכון. בשל כך, הונח כי החרסית המינרלית אחראית, לפחות באופן חלקי, לערכי המקדמים הגבוהים שהתקבלו. על מנת לאשש טענה זו, נבנתה איזותרמת ספיחה לסימזין על גבי חרסית מונטמורילוניט-סידנית נטולת חומר אורגני. התוצאות אשר התקבלו מראות מקדמי חלוקה גבוהים אשר מצביעים על החרסית כגורם משמעותי בספיחת כימיקלים מסוג זה, ואף כתורם אפשרי לתופעת ההתנהגות הקואופרטיבית.

בחלק האחרון, עקר הוסף לקרקע מנגבה (3-0 ס"מ) בשיעור דומה לזה אשר פוזר בשדה. הקרקע לה הוסף עקר, וקרקע הביקורת הודגרו למשך חודשיים בארבעה תנאים מבוקרים: (א) תנאים אווירניים, 4 מ"צ. (ב) תנאים אווירניים, 35 מ"צ. (ג) תנאים אל-אווירניים, 35 מ"צ. (ד) תנאי שטח פתוח, הנועדו לחקות תנאי שדה. בסופה של תקופת ההדגרה התבצעו בדיקות פחמן אורגני, ונבנו איזותרמות ספיחה לסימזין לכל הקרקעות. המדידות הציגו עליה מובהקת בתכולת הפחמן האורגני בכל הקרקעות להן הוסף עקר לעומת קרקעות הביקורת, ובהתאם לכך גם עליה בחוזק ספיחת הסימזין בהן, זאת למעט בתנאי ההדגרה האווירנית ב- 35 מ"צ. הסבר אפשרי לממצאים הנצפים הינו החשת קצב ההומיפיקציה והפירוק של מרכיבים בחומר האורגני האחראים לספיחה תחת התנאים האווירניים ב 35 מ"צ. בתנאי ההדגרה האווירניים ב 4 מ"צ בקרקע לה הוסף עקר, הובחנה ספיחת הסימזין החזקה ביותר, על אף שתכולת החומר האורגני בקרקע זו לא הייתה הגבוה ביותר מבין תנאי ההדגרה. תוצאה זו מצטרפת לקודמתה, ורומזת על כך שיייתכן כי במערכות אלה אופיו וטיבו של החומר האורגני חשוב יותר מאשר כמותו בלבד.

לסיכום, תוצאות המחקר מאששות את ההיפותזה הראשונה, ומצביעות על עליה בפרוטנציאל הספיחה של כימיקלים לקרקע לאחר פיזור עקר, לצד עליה בתכולת הפחמן האורגני בקרקעות אלה. התוצאות אף תומכות בהשערה בדבר היותו של החומר האורגני תורם לאינטראקציות הספיחה בקרקע. עם זאת, בשל ממצאים אשר מצביעים על מעורבותם של גורמים אחרים בספיחה, דוגמת החרסית, ועל גידול בחוזק הספיחה שאינו הולם את הגידול בתכולת החומר האורגני, ישנו קושי לאמוד את תרומתם הספציפית של מרכיביו של העקר- כך שההיפותזה השנייה לא נענתה במלואה.

מחקר זה הינו בעל היבט סביבתי-חקלאי בשל תהליכי הספיחה המשפיעים על שאריתיות כימיקלים אלה ודומיהם כמזהמים אורגניים בקרקע, וכן בשל חלחולם של הכימיקלים לשכבת מי התהום. השפעה זו על הספיחה עשויה גם להתבטא בצורך החקלאי ליישם ריכוז גבוה יותר של כימיקל בשדה בשל איבודו כתוצאה מהספיחה לקרקע. בהיבט המכניסטי- בחינת השפעת החומר האורגני המוסף לקרקע על ספיחת כימיקלים, עשויה לקדם את ההבנה בדבר חשיבותו במנגנון האינטראקציות קרקע-כימיקל, ולשפוך אור על תרומתו לאור מבנהו ותכונותיו הכימיות.

2. מבוא

2.1 בתי הבד ופסולותיהם בישראל

כיום, תעשיית שמן הזית בעולם ובמזרח התיכון בפרט, נמצאת בצמיחה מואצת. בדו"ח של מרכז המחקר והמידע של כנסת ישראל על ענף הזית בישראל, (אוגוסט 2009) דווח כי בישראל לבדה בשנת 2009 היו כ- 200,000 דונם של מטעי זיתים לשמן, מתוכם ניטעו כ- 20,000 דונם בשנים האחרונות, ועוד כ- 10,000 דונם תוכננו עד סוף שנת 2012. נכון לשנת 2007, היו 120 בתי בד בשטחי ישראל, מספר זה גדל באופן לינארי מאז שנת 1995 (Laor, et al., 2007) בשטחי הרשות הפלסטינאית היו 284 בתי בד ע"פ נתוני משרד החקלאות של הרש"פ (2008). לאורך העשור האחרון, צריכת שמן הזית בישראל עלתה מ-7,000-8,000 טונות ל-16,000-17,000 טונות לשנה (Laor, et al., 2007) ובהתאם לכך עלתה כמות הפסולת המופקת בתהליך בבתי הבד. הפקת השמן נפוצה מאוד באגן הים התיכון ומעל ל 98% מכלל שמן הזית בעולם מיוצר בו (McNamara, et al., 2008), לשם כך נעשה שימוש בשתי שיטות עיקריות: שתי הפאזות ושלוש הפאזות. שיטת ההפקה הראשונה נחשבת ליעילה יותר, אך עם זאת שמן הזית המתקבל הינו פחות באיכותו (Spain Ministry of the Environment, 2000) ואילו שיטת ההפקה השנייה נחשבת לבעלת תוצאות טובות יותר מבחינת איכות השמן ונקראת כך הודות ליצירתן של שלוש פאזות בתום התהליך: פאזת השמן המבוקש, פאזה הפסולת המוצקה, ופאזת הפסולת הנוזלית.

בישראל מיוצרים מידי שנה בשיטת השלוש הפאזות כ 50,000 מטר מעוקב של שפכי בתי בד נוזליים וכ- 25,000 מטר מעוקב של גפת-פסולת מוצקה (Laor, et al., 2007). הפסולת הנוזלית מכונה "עקר", כאשר ההתייחסות היא לשמן המופק בישראל, ו"זיבר" כאשר השמן מופק בשטחי הרשות הפלסטינאית (הרש"פ). בעוד בפסולת המוצקה ישנן מספר דרכים ידועות לטיפול, אשר בסופן הופכת הפסולת בעיקר לביו-דלק, קומפוסט או דשן (Fernandez-Bolanos, et al., 2006) ואף כתוסף מזון לחיות משק (Molina-Alcaide & Yanez-Ruiz, 2008), הטיפול בפסולת הנוזלית שונה, ובישראל אין בנמצא מסמך רשמי אשר מפרט הנחיות מיוחדות לגבי דרך הטיפול בעקר המופק המתקבל. עד לא מכבר היו מחוברים חלק מבתי הבד למערכת מפעלי טיפול שפכים, אך בעקבות עומס חריג אשר נגרם למפעלים אלה כתוצאה בין השאר מהזרמת עקר (רשות המים של מדינת ישראל, חטיבת הכלכלה, 2011), עולה כי נחוצה חלופה. לצד זאת קיים מסמך עמדה רשמי אשר פרסם המשרד להגנת הסביבה המציג מספר דרכים לטיפול בפסולת זו (מובאה 1).

טיפול במפגעי בתי הבד והחלופות העומדות בפני בעלי בתי הבד - כללי:

- א. איגום העקר ופיזורו בשדות חקלאיים .
- ב. הסמכת מוהל בית הבד עם תוספים או מעבר למערך דו-פאזל³. והפניית פסולת זו לאתר קומפוסט מאושר, מרכז מזון או לאתרי ביוגז עתידיים .
- ג. התקנת מתקנים טכנולוגיים בכל בית בד - מתקן פלוטציה⁴ ובמקביל הצגת הסכם עם המט"ש הרלבנטי באשר לקליטת השפכים באיכויות המתקבלות.
- ד. הצבת מיכלי אגירה בכל בית בד לאיסוף העקר. העקר יופנה למט"ש לבריכת אגירה ובהתאם לכושר הטיהור של המתקן יוזן העקר במינון נמוך לתהליך. ייתכן שיידרש טיפול קדם של עקר בטרם הזרמתו לתהליך כגון הפרדת שמן, טיפול בפנולים ותיקון ערך הגבה .

מובאה 1. מפגעים סביבתיים מפעילות בתי בד - עמדת מחוז צפון מדינת ישראל, המשרד להגנת הסביבה, תחום תשתיות מחוז צפון, ינואר 2008.

ניתן לראות ממסמך זה כי ישנן מספר שיטות להתמודד עם פסולת העקר- ביניהן איגום ואגירת העקר עד לפיזורו בשדה חקלאי, מיהולו או העברתו לאתר קומפוסט מאושר, הקמת מתקנים טכנולוגיים ייעודיים לקליטת העקר, זאת לצד טיפולים מקדימים המוצעים.

יש לציין כי בעולם קיימות מספר גישות, אשר רובן ככולן נזכרות בפרסומו של (Azbar, et al., 2004) לטיפול בפסולת בתי הבד, עם זאת מודה המחבר כי עדיין אין בנמצא שיטה קבועה שהינה יעילה וסביבתית מספיק לטיפול בעקר.

בישראל קיים היתר לפיזור קרקעי של הפסולת הנ"ל בתוך חלקות מעובדות ובדרכי עפר, ולשם כך אף מוצעים מכרזים מטעם המשרד להגנת הסביבה :

"...בין השיטות הפשוטות לסילוק ידידותי של גפת ושפכים אלה ראוי לציין את הפיזור או סילוק מבוקר בתוך חלקות מעובדות. יתר על כן, נמצא שפיזור מוהל בתי בד (עקר) מביא לדיכוי הצימוח של עשבים בלתי רצויים, ואף לחסכון בקוטלי עשבים..."

מובאה 2. מכרז פומבי מספר 04/13 - סיוע בביצוע בקרה על סילוק מבוקר ומורשה של עקר/גפת בתי בד, תאריך פרסום- אוגוסט 2013.

היות ובאופן רשמי עד עתה לא גובשה אסטרטגיה מחייבת לטיפול בפסולת זו, ולא כל שכן חקיקה בנדון, אחת האופציות הנפוצות הינה פיזור קרקעי בשדה (Laor, et al., 2007).

אופציה הפיזור הקרקעי נשענת בעיקרה על ההיבט הכלכלי, כפי שמציינים לאור וחובריה (2012) :

"...פיזור מבוקר של עקר על הקרקע מקובל ומומלץ במדינות הים התיכון לרבות ישראל כאלטרנטיבה כלכלית לסילוקו..."

טבלה 1 מציגה שיעורי פיזור פסולת נוזלית המותרים/מומלצים במדינות שונות להן תעשיית שמן זית.

טבלה 1. שיעור פיזור מי פסולת מבתי בד במספר מדינות (Prosodol Project, 2012).

שיעור הפיזור המותר (מ"ק/הקטאראשנה)	מדינה
80	איטליה
^a 540	יוון
40-50	ישראל
50 (בעלת תקנות פיזור מפורטות)	ספרד
80	פורטוגל
כמויות משתנות	קפריסין

^a ע"פ חישוב של 36 עצים לדונם, 1.5 (מ"ק/עץXשנה).

ניתן לראות מטבלה זו כי מדינות שונות מאשרות היקף פיזור שונה, וכי בישראל ישנן המלצות מחמירות יותר משכנותיה. עם זאת, קיים פיזור קרקעי והזרמת הפסולת למערכות הניקוז אשר אינם מאושרים.

2.2 מאפייני הפסולת הנוזלית של בתי בד- העקר

העקר כפי שאופיין עד כה, מכיל שיעור גבוה של חומר אורגני (ח"א), כולל תרכובות פנוליות, פוליסכרידים, חומצות שומן ותרכובות אחרות עם שרשראות אליפטיות, ונגזרות שונות נוספות כגון חומצה קפאית, טירוזול ועוד (Mulinacci, et al., 2001, Sabbah, et al., 2005). העקר עוד מתאפיין ב pH חומצי הנע בין 4-5 ובעל צריכת חמצן ביוכימי (BOD (biochemical oxygen demand) וכימי (COD (chemical oxygen demand) גבוהים, ראה טבלה 2 להלן.

טבלה 2. מקבץ מאפיינים כימיים עיקריים עבור העקר (Roig, et al., 2006).

Table 1

Main chemical characteristics of olive mill wastewater (OMW) given by several authors

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Dry matter (%)	6.35	7.1	n.d.	n.d.	7.19	6.33	n.d.	n.d.
pH	4.8	4.93	4.8	n.d.	5.17	5.00	4.2	5.0
EC (dS/m)	12.0	7.3	n.d.	10.0	5.50	n.d.	7.0	n.d.
OM (g/l)	57.4	n.d.	62.1	n.d.	46.5	57.2	n.d.	n.d.
TOC (g/l)	39.8	n.d.	n.d.	n.d.	34.2	n.d.	n.d.	n.d.
TN (g/l)	0.76	0.62	0.79	n.d.	0.63	0.86	2.1	n.d.
P ₂ O ₅ (g/l)	0.53	n.d.	n.d.	n.d.	0.31	0.61	0.7	0.7
K ₂ O (g/l)	2.37	n.d.	n.d.	2.9	4.46	n.d.	3.5	10.8
Na (g/l)	0.30	n.d.	n.d.	0.2	0.11	n.d.	n.d.	0.42
Ca (g/l)	0.27	n.d.	n.d.	0.2	0.30	n.d.	n.d.	0.64
Mg (mg/l)	44	n.d.	n.d.	92	129	n.d.	n.d.	220
Fe (mg/l)	120	n.d.	n.d.	18.3	68.5	n.d.	n.d.	120
Cu (mg/l)	6	n.d.	n.d.	2.1	1.5	n.d.	n.d.	3
Mn (mg/l)	12	n.d.	n.d.	1.5	1.1	n.d.	n.d.	6
Zn (mg/l)	12	n.d.	n.d.	2.4	4.1	n.d.	n.d.	6
d (g/cm ³)	1.048	n.d.	n.d.	n.d.	1.02	1.048	n.d.	n.d.
Lipids (g/l)	1.64	8.6	12.2	n.d.	3.1	n.d.	n.d.	n.d.
Poliphenols (g/l)	10.7	0.98	3.8	n.d.	1.6	n.d.	7.8	n.d.
Carbohydrates (g/l)	16.1	4.8	4.7	n.d.	8.79	n.d.	1.4	n.d.
COD (g/l)	93	67	103	178	n.d.	130	177	n.d.
BOD ₅ (g/l)	46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55	94	n.d.

n.d., not determined; (a) Vlyssides et al. (2004); (b) Filidei et al. (2003); (c) Aktas et al. (2001); (d) Piperidou et al. (2000); (e) Paredes et al. (1999); (f) Vlyssides et al. (1996); (g) Saviozzi et al. (1991); (h) Moreno et al. (1987).

יש לציין שהעקר המופק בישראל, והעקר המופק בשטחי הרש"פ אינם זהים, על אף שהכוונה לאותה פסולת מימית. הלכה למעשה, קיימים הבדלים בין פסולתם של כל שני בתי בד נפרדים, הן בישראל והן ברש"פ. הבדלים אלה יכולים לנבוע ממספר גורמים ביניהם סוג הזימים במטע, משטר הדישון וההשקיה, אופן עיבוד המטע והפקת השמן, וכדומה.

מתוך התרכובות הנ"ל, נמצא כי חלקן משמשות כאנטי אוקסידנטים יעילים (Angelino, et al., 2011), אך עם זאת, בריכוזים מסוימים עשויים מרכיבי העקר שונים להיות פיטוטוקסים לצמחים, לפגוע בהתארכות שורשים (Aviani, et al., 2009), וכן לפגוע בבניית זרעים באופן זמני (Saadi, et al., 2007) ובאוכלוסייה המיקרוביאלית-המימית (Isidori, et al., 2005). השפעה ביולוגית-פתוגנית של העקר על הצומח נבחנה עוד על ידי (Kotsou, et al., 2004) אשר הצביעו על עליה משמעותית בפטרייה פתוגנית לצמחים, *Rhizoctonia solani*, בעת יישומו של העקר בקרקע.

בעבודתם של לאור וחובריה (Laor, et al., 2011) אשר בחנה את העקר ופיזורו בישראל על קרקע מרביבים, נמצא כי לא ניכרה פיטוטוקסיות בשכבות הקרקע על שכבה זו, אך לצד זאת מצוין כי ייתכן לחול מטה בקרקע של רכיבים אורגניים כחומר אורגני מסיס (כמוזכר לעיל, בעקר רכיבי חומר אורגני מגוונים, במקרה הנ"ל מדובר בחומר אורגני מסיס בעל קבוצה פונקציונלית הידרופילית כגון פנולים או פוליפנולים) אשר מקורם בעקר. יתר על כן נצפה גידול מסוים באוכלוסייה המיקרוביאלית בעת

הפיזור. לצד זאת הומלץ במאמר דנן גם על הגבלת פיזור של העקר, עד אשר ייבחנו בדיקות נוספות לקרקע ולסביבה, וכן בחינתן של כלל האפשרויות הגלומות בעקר כמשאב וסקירת הדרכים לטיפול בו. בהיבט הסביבתי, מחקרים דוגמת (Duarte, et al., 2012) מוסיפים כי פסולת זו ונגזרותיה אף עלולים להיות מפגע סביבתי ובריאותי לציבור במידה ואינם מנוטרים ומפוקחים. מלבד מפגעים כמפגע ריח, הוכח כי לפיזור הפסולת ישנן השפעות בריאותיות מרחיקות לכת כמו הרעלת מי תהום על ידי חלחול מי הפסולת ונגזרותיהם- בייחוד פנולים למעבי האדמה (Spandre & Dellomonaco, 1996). דוגמה לכך מישראל היא המקרה אשר התרחש בחודש אוקטובר 2006, כאשר חדר זיהום כבד למעיינות כברי געתון וזיו הנאמד בפסילת כ-15 מיליון מ"ק (מטר מעוקב) מי שתיה למשך כ-10 חודשים בעקבות הזרמה לא מבוקרת של עקר למט"שים (רשות המים של מדינת ישראל, משרד התשתיות הלאומיות, ניסוי סמנים במעיינות געתון וכברי, 2008, המשרד להגנת הסביבה, מכרז פומבי מספר 4/13, 2013).

מבחינת השפעות על הקרקע עצמה, נטען כי פיזור פסולת מעין זו עשויה לגרום להצטברות שכבה ליפידית- הומית על גבי הקרקע, ולעודד הידרופוביות (Gonzalez-Vila, et al., 1995), ומנגד נטען כי מי הפסולת דווקא יכולים לצמצם השפעות הידרופוביות בעת פיזורם. (Diamantis, et al., 2013) חרף העובדה כי עולות מסקנות סותרות, מסתמן כי לפיזורם של מי הפסולת ישנה השפעה ממשית על תכונות הקרקע ועשוי להוציא מאיזון את שיווי המשקל של משטר המים בקרקע.

2.3 ספיחה של תרכובות אורגניות על קרקעות בנוכחות פסולת בתי בד

ידוע כי טיפולים אורגניים המוספים לקרקע חקלאית הינם בעלי השפעה על תכונותיה הפיזיקו-כימיקליות כגון אופן ההרטבה, תאחיזת המים (Ojeda, et al., 2010) מוליכות הידראולית (Paul, et al., 1971) וכן על תכונותיה הביולוגיות כנשימה מיקרוביאלית (Ferrerias, et al., 2006) ופרמטרים מטבוליטיים המצויים בה (Romaniuk, et al., 2011). יתר על כן, טיפולים מסוג זה, ואף בוצות המיושמות בקרקע משפיעים על אינטראקציות הספיחה הקרקע עם אגרוכימיקלים- השפעה זו עשויה להתבטא בדרגת השאריתיות של האגרוכימיקל בקרקע, בכושר החלחול שלו, ואף בספיחתו לקרקע (Sluszny, et al., 1999; Fernandes, et al., 2006).

פסולת מוצקה או מוצקה למחצה מבתי בד, המפוזרת על קרקעות נחשבת גם היא לטיפול אורגני. מחקרים אשר בחנו פיזור פסולת זו בהקשר הכרוך בהשפעתה על ספיחת כימיקלים על מגוון קרקעות- הן בשדה והן בתנאי מעבדה תחת תנאים שונים - מצביעים על מגמה כללית בה מסתמן כי השפעת הוספת הפסולת משמעותית, ומתבטאת בגידול בשיעור הספיחה של אגרוכימיקלים לקרקע (Cox, et al., 2007) (Delgado-Moreno, et al., 2007), (Lopez-Pineiro, et al., 2012, Cabrera, et al., 2008) וכן בעיכוב יכולת החלחול שלהם אשר מגביל את העומק אליו מחלחלים האגרוכימיקלים (Gamiz, et al., 2012).

פסולת בתי בד נוזלית המופקת בשיטת שלוש הפאזות נבדלת מזו המוצקה או המוצקה-למחצה המופקות בשיטת שתי הפאזות ראשית כל בהיקף הפסולת המופקת (Azbar, et al., 2004), ושנית בפרמטרים שונים דוגמת: שיעור החומר האורגני המצוי בהן, אחוז החומר היבש, יחס חנקן/פחמן, הרכב יסודות, וכן שיעור תרכובות כימיות כפנולים, קרבוהידרטים, ליפידים ועוד (Prosodol Project, 2012). שוני זה באופיין של הפסולות עשוי לגרום השפעה שונה על ספיחת כימיקלים לקרקע, אך עם זאת, עבודות העוסקות בעקר והשפעתו על הספיחה של תרכובות אורגניות בקרקע, כמעט שאינן נמצא כלל.

דוגמה לעבודה מסוג זה הינה הפרסום של (Schaumann, et al., 2011), בו נמדדה ספיחת אטראזין תחת השפעת שפכים נוזליים של בתי בד על שלוש קרקעות: בית דגן - BD, עמק יזרעאל - Em, ושכם - Na, אשר טופלו בתנאי מעבדה בעקר ומסומנות באיור 1 כ- Ak/ Ze.

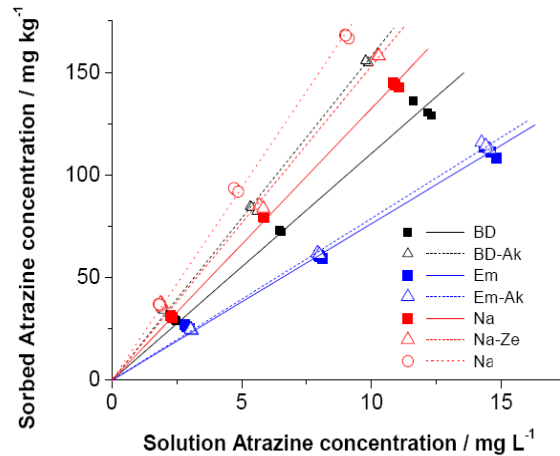


Fig. 2. Atrazine sorption isotherms on untreated (solid lines and symbols), treated and contaminated soils (open symbols, dashed lines). The lines represent linear fits (with fixed zero-intercept).

איור 1. ספיחה של atrazine לקרקעות מטופלות בעקר וקרקעות ביקורת אשר נדגמו בבית דגן - BD, עמק יזרעאל - Em, ושכם - Na. סמלים סגורים מציינים קרקעות ביקורת וסמלים פתוחים מציינים קרקע מטופלת בעקר. (Schaumann et al., 2011).

בניסוי נמצא כי אכן ישנה עליה בספיחת האטראזין על גבי הקרקעות המטופלות בעקר. חרף העובדה כי מגמה זו חלשה ואינה מוחלטת בקרקעות מעמק יזרעאל, ניתן לומר כי העקר עשוי להיות חומר אשר מגדיל את פוטנציאל הספיחה של הקרקע.

דוגמה נוספת היא מחקרם של (Cox, et al., 1997) המוצגת בטבלה 3, והינה ניסוי שדה בעיקרו, אשר בחן ספיחה וחלחול של ההרבצידים clocpyralid ו-metamitron בקרקע חרסיתית המטופלות במי הפסולת מבתי הבד. בחינת הספיחה נעשתה באופן מצומצם, כלפי ריכוז התחלתי אחד בלבד של כל כימיקל.

טבלה 3. מקדם חלוקה K_d , ומקדם חלוקה מנורמל לתכולת פחמן אורגני בקרקע K_{OC} עבור ספיחת clopyralid ו- metamitron לקרקע המטופלת במשך 3 שנים במי פסולת מבית בד (Cox et al., 1997).

קרקע מטופלת - 6 מ"ק/הקטאר בשנה		קרקע מטופלת - 3 מ"ק/הקטאר בשנה		קרקע שאינה מטופלת		
metamitron	clopyralid	metamitron	clopyralid	metamitron	clopyralid	
6.3	0.5	5.1	0.5	4.1	0.3	K_d (ל"ק"ג)
318	25	314	31	911	66	K_{OC} (ל"ק"ג)

בהנחה כי מותר לנרמל את מקדם החלוקה (K_d) לתכולת הפחמן האורגני בקרקע, כלומר בהנחה כי החומר האורגני הוא האחראי לספיחה, מסתמן מטבלה זו כי הספיחה עולה בעקבות יישום מי הפסולת מבית הבד, קרי- הוספת חומר אורגני, שכן מקדם החלוקה המנורמל (K_{OC}) קטן והולך.

עבודה של (Capasso & De Martino, 2010) התייחסה לפרקציה ממרכיביו של העקר- פולימרין שהינו תרכובת אורגנית הומית יציבה. נבדקה יכולתו להסיר על ידי קשירה מתוך מתכות כבדות והרבצידיים שונים מתוך תמיסה מימית, ביניהם סימזין, עמו נערכה עבודה במחקר זה. יש לציין כי מערכת זו לא כללה קרקע. הממצאים מצביעים על הסרה טובה של מתכות רב-ערכיות על גבי הפולימרין. כמו כן נמצא כי הקשירה החזקה ביותר של סימזין הינה בטווח pH נמוך של כ- 3.5. המנגנון המוצע הינו קשירה דרך קשרי מימן הנוצרים בין החנקן שעל הטבעת הטריאזינית ובין קבוצות פונקציונליות כוהליות אשר מצויות בפולימרין או דרך קישורי אניון מהפולימרין לקבוצת האמינו של הסימזין אשר עברה פרוטונציה. כאמור, העבודה לעיל מתייחסת רק לחלק ממרכיב העקר בתנאים שאינם רלוונטיים לתנאי שדה.

כפי שצוין לעיל, היקף העבודות אשר נעשו על עקר והשפעת פיזורו על אינטרקציות הספיחה בקרקע מצומצם מאוד, וטרם בוצע מחקר הבוחן זאת באופן שיטתי וסדור.

צורך במחקר מסוג זה נחוץ לאור פער הידע הקיים בנוגע להשפעתו של פיזור עקר על אינטרקציות קרקע-כימיקל, הן בבחינת השפעתו של העקר בתנאי שדה והן בתנאי מעבדה; טרם ברור דיו כיצד יושפע חוזק ומנגנון הספיחה בעקבות פיזור העקר, והאם יושפעו מאופיו הכימי או רק מהתווספת החומר האורגני (פחמן אורגני). בחינת ספיחת כימיקלים לקרקע בנוכחות עקר ובהעדרו, עשויה לקדם את ההבנה בדבר חשיבותו במנגנון האינטראקציות קרקע-כימיקל, ולשפוך אור על תרומתו לאור מבנהו ותכונותיו הכימיות, זאת בייחוד לאור ההתפתחויות בענף ייצור שמן הזית וגידול בשיעור הפסולת המתלווה, כפי שעולה מן המבוא.

3. השערת המחקר

השערת המחקר היא כי פסולת בתי הבד, העקר, המפוזר בקרקע, יכול להשפיע על אינטראקציות בין הקרקע ותרכובות אורגניות (כגון הרבצידיים או מזהמים אורגניים אשר יכולים להימצא במי קולחין, בוצות וכו'). המנגנון המשוער כדלקמן:

1. חלקיקי קרקע מועשרים בחומר אורגני עקב פיזור העקר, כך שהספיחה של התרכובות האורגניות על ידי הקרקע תעלה. הגידול בשיעור הספיחה עשוי לנבוע לפחות בצורה חלקית מעליה בכמותו של החומר האורגני בקרקע.

2. כתוצאה מפיזור עקר, פוטנציאל הספיחה של הקרקע עבור תרכובות אורגניות יגדל מעבר להשפעת תכולת החומר האורגני בשל העקר המוסף הכולל רכיבים אורגניים "טריים" שעודם פעילים מבחינת יכולתם לקיים אינטראקציות כימיות-פיזיקליות. החומר האורגני בעקר המוסף נבדל מהחומר האורגני הטבעי המצוי בקרקע שעבר תהליכי הומיפיקציה, והינו ארומטי ו"קשיח", קרי: נוקשה מבחינת מבנהו הפיזי. מחד, בעקר קיימות פרקציה אליפטית ושומנית ניכרת מטבע הפקתו- החומר האורגני הנ"ל "גמיש" יותר, כלומר: בעל אתרי אינטראקציה נגישים יותר, מסוגל לשנות את הקונפורמציה המבנית שלו, מגדיל את נפחו ומתרחב בעת ספיחה ובעת שינויי ריכוז הנספח בתמיסה. מאידך, בעקר קיימות תרכובות אורגניות בעלות קבוצות קרבוקסיליות והידרוקסיליות. בשל יכולת של אינטראקציות ספציפיות, פרקציות זו עשויות להוות תורם חשוב לספיחת תרכובות אורגניות לקרקע, ובעלות יכולת להשפיע על ולשנות את מנגנון הספיחה.

4. מטרת המחקר

מטרת העל של המחקר היא לבחון כיצד משפיע פיזורו של העקר בקרקע על אינטראקציות המתרחשות בינה ובין תרכובות אורגניות שונות- אפיון שינויים אפשריים ברמות ובמנגנוני הספיחה.

פרוט מטרות:

1. הערכת השפעת פיזור העקר בקרקעות בתנאי שדה שונים על ספיחת תרכובות אורגניות נבחרות. תבחן סדרה של קרקעות שונות ומשך ושיעור פיזור עקר שונה (פיזור אינטנסיבי לאורך זמן, פיזור מבוקר וחד פעמי)
2. עבור כימיקלים נבחרים, בחינה במעבדה של קינטיקות הספיחה והאיזותרמות המתקבלות בתנאי שיווי משקל על גבי קרקעות מטופלות בעקר וקרקעות ביקורת:
(א) בדיקת צורת איזותרמות הספיחה על מנת לבחון מנגנוני ספיחה אפשריים
(ב) בדיקת היחס בין חוזק הספיחה לקרקע ותכולת החומר האורגני בה.
3. בחינה של איזותרמות הספיחה במערכות קרקע/נספח נבחרות לאחר פיזור במעבדה של עקר על הקרקע והדגרתה בתנאים שונים ומבוקרים/ מבוקרים למחצה: טמפרטורות שונות, תנאים אווירניים/חוסר אוויר וחיקוי תנאי שדה.

5. חומרים ושיטות

5.1 דיגום קרקעות

קרקעות ישראל בעלות מרקם שונה נדגמו במושב גילת (צפון הנגב), ובקיבוצים רביבים (צפון הנגב) ונגבה (מישור החוף הדרומי). הדיגום התבצע בעומקים 0-3 ס"מ ו 20-3 ס"מ, עבור קרקע עליה פוזר עקר, וקרקע ביקורת חפה מפיזור. דיגום זה התבצע בשלושה מקומות שונים בשטח לכל סוג קרקע נדגמת. ברביבים- דגימות הקרקע עליהן פוזר עקר נדגמו באמצען של שורות מטע הזיתים אשר מרחקן זו מזו הוא 7 מטרים. דגימות אלו לא הופרו, עובדו ולא קיבלו דישון או השקיה ממוקדת. דגימות הביקורת נדגמו מחוץ למטע. בנגבה ובגילת הדגימות נלקחו מתוך אזור התחום בריבוע מוגדר (1מ'X1מ') במקומות במטע בהם פוזר העקר ובמקומות זהים בהן הקרקע הייתה חפה מפיזור. הקרקעות יובשו אוויר, ונופו בכברה של 2 מ"מ טרם הבדיקות. טבלה 4 מסכמת את מיקום אתרי דיגום קרקע, תאריך הדיגום, שיעור ומשך פיזור העקר. שני עומקים נדגמו כך שהשכבה העליונה תייצג את השפעת העקר על פני השטח, ואילו הדיגום בשכבה התחתונה יאפשר הסתכלות על חלחול אפשרי והשפעתו של העקר גם על שכבות קרקע עמוקות יותר.

טבלה 4. מיקום אתרי דיגום הקרקעות, תאריכי הדיגום, שיעור וזמן פיזור העקר ברביבים, גילת ונגבה.^a

מיקום הקרקע הנדגמת	תאריך הדיגום	זמן הפיזור	שיעור פיזור העקר (מ"ק/הקטאר)
רביבים	14.04.2011	2006, 2007, 2008, 2010	100-140
גילת	14.02.2011	2010	70
נגבה	31.05.2011	2010	70

^a מקורו של העקר אשר פוזר במטע הזיתים ברביבים הינו מבית בד מקומי השייך לקיבוץ רביבים, בגילת ונגבה מקורו של העקר הינו מבית הבד חלוצה של ניצני פעמונית ליד קיבוץ רביבים. הכנת הקרקע לקראת הדיגום בנגבה ובגילת נערכה על ידי ד"ר ארנון דג, ומר יצחק ציפורי (מרכז המחקר בגילת, מנהל מחקר חקלאי), ברביבים הוכן השטח בסיועם של מר נמרוד פריאל ומר יזהר טוגנדהפט.

מספר דוגמאות קרקע מנופות (2 מ"מ) התקבלו מהאתרים הבאים ברשות הפלשתינאית¹: ואדי רחל, אל קום- חברון, ואדי אבו אלקמרה, בתיר, ודיר סמית. בקרקעות אלה הייתה גם חלוקה פנימית בין קרקעות הביקורת לקרקעות אשר נדגמו בסמוך לבית הבד או אתר הפסולת הסמוך.

¹ דוגמאות הקרקע ופרטיהן הובאו על ידי ד"ר גיועד חסן מאוניברסיטת אל-קודס.

הקרקעות אשר נדגמו בשטחי הרש"פ נחשבות לקרקעות מאולחות, המטופלות בעקר בשיעור גבוה, לפחות פעם אחת בשנה, ולפרק זמן ממושך- בין שש לשמונה עשרה שנים ע"פ דברי בעל החלקה.

5.2 בדיקות הקרקע

תכולת מים היגרוסקופיים : המדידה התבצעה ע"י חימום הקרקע ל 105 מ"צ למשך 24 שעות וחישוב איבוד המים ע"פ פרוטוקול (חן וחובריו, 2008).

תכולת פחמן אורגני ($OC=organic\ carbon$): המדידה התבצעה ע"י אנליזה במכשיר – analyzer NC Thermo Finnigan. סילוק הפחמן האנאורגני נעשה בעזרת החמצת הדוגמאות ב 0.2M (מולאר) של חומצה כלורית- HCl. הבדיקה התבצעה בשלוש חזרות לכל דוגמה, לאחר אידוי המים ההיגרוסקופיים.

ריכוז פחמן אורגני מסיס ($dissolved\ organic\ carbon=DOC$) נמדד עבור קרקעות ישראל במיצויי הקרקעות בתנאים דומים לניסוי הספיחה (המפורטים בסעיף 5.5) עם תמיסת רקע ($CaCl_2\ 0.01M$, $NaN_3\ 200\ mg/l$), ביחס קרקע : תמיסה של 1 ג' : 20 מ"ל. טלטול הקרקע עם תמיסת הרקע בוצע למשך 72 שעות (בדומה למשך זמן ניסוי הספיחה) במבחנות זכוכית בעלות פקק טפלון תחת טמפרטורה מבוקרת של 25 מ"צ. לאחר מכן בוצע סרכוז של 2500 סל"ד למשך 15 דק', והתמיסה נבדקה במכשיר Shimadzu TOC analyzer.

מרקם אופיין בעזרת שיטת ההידרומטר, בהסתמך על פרוטוקול מאת חן וחובריו, 2008.

המיצוי המימי (המוזכר לעיל) של כל הקרקעות נבדקו באמצעות מכשיר Shimadzu HPLC לאיתור שאריות חומרים דומים לאלה איתם אנו משתמשים בניסוי ספיחה (המפורטים בסעיף 5.5) ונמצאו נקיות.

טבלה 5 וטבלה 6 מציגות את התפלגות אחוזי החול, הסילט והחרסית, וכן את תכולת הפחמן האורגני וריכוז הפחמן האורגני המסיס במיצויים עבור הקרקעות אשר נדגמו בישראל וברש"פ, בהתאמה.

טבלה 5. אחוזי חול, סילט וחרסית, תכולת הפחמן האורגני (OC) וריכוז הפחמן האורגני המסיס (DOC) במיצויים עבור הקרקעות מגילת, נגבה ורביבים עבור שני עומקים^a.

מרקם	חרסית %	סילט %	חול %	OC (אחוז משקלי)	DOC (מ"ג/ליטר)	סוג הקרקע	שם הקרקע (עומק, ס"מ)
חרסית סיין חולית	32.5	11.9	55.5	3.0 (0.3)	35 (10)	מטופלת ^b	גילת (0-3)
	31.2	12.9	55.7	1.5 (0.1)	12 (4)	ביקורת	
	32.5	11.2	56.3	1.4 (0.1)	12 (3)	מטופלת	גילת (3-20)
	31.3	13.1	55.6	1.38 (0.03)	19(3)	ביקורת	
סיין טיני	9.2	61.9	28.9	0.8 (0.2)	26 (11)	מטופלת	נגבה (0-3)
	7.5	63.5	29	0.56 (0.03)	7 (1)	ביקורת	
	13.3	57.9	28.7	0.5 (0.1)	8 (4)	מטופלת	נגבה (3-20)
	7.5	64.3	28.2	0.5 (0.1)	5.2 (0.2)	ביקורת	
חרסית סיין חולית	27.3	8.4	64.2	1.1 (0.3)	54 (2)	מטופלת	רביבים (0-3)
	28.6	7.06	64.3	0.23 (0.04)	17 (3)	ביקורת	
	28.3	7.3	64.3	0.9 (0.1)	14 (1)	מטופלת	רביבים (3-20)
	28.6	6.9	64.4	0.26 (0.04)	7 (1)	ביקורת	

^a בעמודות ה"פחמן האורגני", ו"פחמן האורגני המסיס" מופיעות סטיות התקן בסוגריים.

^b "קרקע מטופלת" = קרקע מטופלת בעקר.

טבלה 6. אחוזי חול, סילט וחרסית, ותכולת הפחמן האורגני (OC) עבור קרקעות מהרש"פ^a.

מרקם	חרסית %	סילט %	חול %	OC (אחוז משקלי)	סוג הקרקע	שם הקרקע
חרסית סיין	27.5	35.8	36.7	7.6 (1.1)	מטופלת ^b	בתיר
סיין	19.2	36.3	44.5	0.9 (0.05)	ביקורת	
סיין חולי	15.1	33.6	51.3	3.1 (0.5)	מטופלת	ואדי רחל
סיין	14.6	46.5	38.8	1.2 (0.05)	ביקורת	
חרסית סיין	30.3	42.6	27.1	3.1 (0.6)	מטופלת	אל-קום
סיין	19.8	35.2	44.9	1.6 (0.07)	ביקורת	
סיין	24.5	37.9	37.6	1.3 (0.07)	מטופלת	דיר סמית
סיין	11.2	40.7	48.2	0.2 (0.01)	ביקורת	
חרסית סיין	29.3	42.7	28	2.2 (1.0)	מטופלת	ואדי אבו אלקמרה
חרסית סיין	31.3	43.3	25.3	1.0 (0.3)	ביקורת	

^a נתונים עבור הקרקעות מהרש"פ נתרמו באדיבותם של Dr. Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann ו- Dr.

Benjamin Peikert, אוניברסיטת קובלנץ-לנדאו, גרמניה.

^b "קרקע מטופלת" = קרקע מטופלת בעקר, בעמודות ה"פחמן האורגני", ו"פחמן האורגני המסיס" מופיעות

סטיות התקן בסוגריים.

תרכובות נספחות:

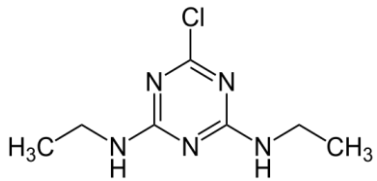
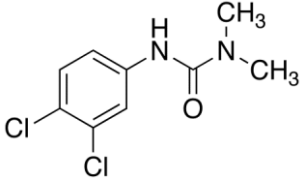
המחקר נערך על מספר תרכובות אורגניות אשר שימשו כנספחים : א) הרבצידיים בשימוש נרחב: אטראזין, סימזין, דיורון. ב) תרכובות שיכולות לייצג פרגמנטים של חומר אורגני בקרקע ותוצרי פרוק של העקר - קפאית ופנול. דיורון (>98% diuron), פנול (>99.5% phenol) וחומצה קפאית (caffaic acid, >98%) נקנו מ-Sigma- Aldrich. סימזין (>97% simazine) ואטראזין (>98.6% atrazine) התקבלו מאגן כימיקלים ישראל.

בתרכובות האורגניות הנ"ל נעשה שימוש בניסוי הסקר אשר בחן את יכולת הספיחה של קרקעות שונות המושפעות מיישום עקר. מדידות מפורטות יותר הכוללות איזותרמות ספיחה נבחנו עבור סימזין ודיורון בלבד.

סימזין, 6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine, קוטל עשבים סלקטיבי ממשפחת הטריאזינים, המשמש להדברת מגוון עשבים רחבי עלים. לסימזין זמן מחצית החיים בקרקעות ארוך באופן יחסי, ונע בין 28-149 ימים (EXTOXNET, 1996). דיורון, N-(3, 4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea, הינו קוטל עשבים אשר מהווה מעכב בשרשרת מעבר האלקטרונים בתהליך הפוטוסינתזה, ומשמש כקוטל עשבים מונע הצצה. דיורון עמיד למדי בתנאי פרוק של הידרוליזה וחמצון, וזמן מחצית החיים שלו עומד על כ 90 יום (EXTOXNET, 1996).

יש לציין כי חומרי ההדברה אלה נבחרו בעבודה בשל שימוש נרחב בהם בחקלאות והן בשל סכנות סביבתיות ובריאותיות הקשורות לשימוש בהם. נוסף על כך חומרים אלה נמצאים תחת שימוש מתמיד במעבדות ברחבי העולם כחומרי מודל במחקרים על אינטראקציות בין תרכובות אורגניות וקרקע. תכונות כימיו-פיסיקליות נבחרות עבור התרכובות האורגניות הנחקרות מוצגות בטבלה 7 ובטבלה 8.

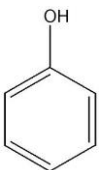
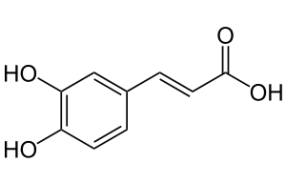
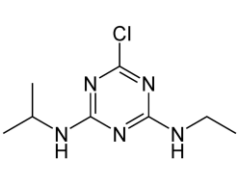
טבלה 7. מאפיינים נבחרים עבור הנספחים סימזין ודירון.^a

סימזין	דירון	
6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	שם IUPAC
		מבנה כימי
C ₇ H ₁₂ ClN ₅	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	נוסחה
201.66	233.1	משקל מולקולרי (גי/מול)
126	158 - 159	טמפי התכה (°C)
366	385	טמפי רתיחה (°C)
5 ^b	40	מסיסות במים- 25° מ"צ (מ"ג/ליטר)
12.38	13.55	pK _a
2.18	2.68	logK _{ow}

^a Chemical database of the department of chemistry- university of Akron,
<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>

^b EPA- <http://www.epa.gov/safewater/pdfs/factsheets/soc/tech/altrazine.pdf>

טבלה 8. מאפיינים כימיים עבור פנול, חומצה קפאית ואתרזין.^a

פנול	חומצה קפאית	אתרזין ^b	
Phenol	(2E)-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)acrylic acid	1-Chloro-3-ethylamino-5-isopropylamino-2,4,6-triazine	שם IUPAC
			מבנה כימי
C ₆ H ₆ O	C ₉ H ₈ O ₄	C ₈ H ₁₀ ClN ₅	נוסחה

94.11	180.16	215.7	משקל מולקולרי (ג'י/מול)
40.8	234-237	175	טמפי התכה (C°)
181.7	366	200	טמפי רתיחה (C°)
94	-מסיס מאוד-	30	מסיסות במים- 25° מ"צ (מ"ג/ליטר)
9.99	4.04	-אינו חומצי-	pK _a
1.46	1.15	2.5	logK _{ow}

^a Chemical database of the department of chemistry- university of Akron,
<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>

^b WHO/FAO data sheets on pesticides

כימיקלים וממסים:

נתרן האזיד (Sodium azid- 99%) וסידן כלורי (calcium chloride dehydrate- 99%) נרכשו בחברת Merck- Darmstadt, Germany. חרסית מונטמורילוניט סידנית Ca-montmorillonite, Gonzales Clay Mineral Society, Source clay minerals repository Dept. ,[STx-1 Country, Texas USA] of Geology, University of Missouri, Columbia

ממסים אורגנים:

אצטון (acetone AR), אתנול (ethanol absolute dehydrated AR), אצטוניטריל (acetonitrile) HPLC supra-gradient ומתנול (methanol absolute) נרכשו מחברת Merck (Darmstadt, Germany).

עבור מדידות ב-HPLC נרכשו מים (Water ULC/MS) בחברת (Biolab Chemicals, Jerusalem,) Israel, לצורך הכנת התמיסות נעשה שימוש במים נטולי יונים (deionized -Treion TSDI Std).

5.4 הכנת התמיסות עבור ניסויי הספיחה

תמיסות הכימיקלים הוכנו מתוך "תמיסת סטוק" באצטון. מתוך הסטוק נלקח הנפח הדרוש להכנת תמיסה מימית אשר היווה לא יותר מ-0.7% מנפח התמיסה המימית הכולל. לאחר מכן חל שלב נידוף, שבסופו ריכוז האצטון הסופי בתמיסה המימית, היה פחות מ-0.01% (כנבדק על-ידי ספקטרופוטומטר באורך גל 262 ננומטר). לא היו איבודים מהתרכובת האורגנית בזמן נידוף האצטון, כפי שנבדק כנגד סטנדרטים שהכנו במתנול כמתואר בפרק 5.6. התמיסה המימית הוכנה במים נטולי יונים בהם הומס נתרן-אזיד (NaN₃) בשיעור של 200 מ"ג/ליטר כביוציד, על מנת להקטין את הפעילות המיקרוביאלית, וסידן כלורי (CaCl₂) בריכוז 0.01M כדי לעבוד בחוזק יוני קבוע, ראה בהמשך- פרוטוקול ניסוי ספיחה (Borisover & Graber, 2003). טווח הריכוזים של התרכובות האורגניות עבור התמיסות אשר בהן

נעשה שימוש במדידות תהליכי ספיחה מוצג בטבלה 9 עבור כל כימיקל, ומייצג ריכוזים מעל גבול דיטקציה (ועבור סימזין, דיורון ואטרזין עד גבול מסיסות).
טבלה 9. טווח הריכוזים ההתחלתיים של הכימיקלים בתמיסות הרקע.

כימיקל	טווח הריכוז (מ"ג/ליטר)
סימזין	0.5-4.5
דיורון	2-30
אטרזין	1.5-25.2
פנול	50-4000
חומצה קפאית	50-700

תמיסות הכיול הוכנו במתנול, בחמישה ריכוזים שונים לאורך טווח הריכוזים בתמיסה המימית, כאשר הריכוזים הקיצוניים חרגו במקצת מהטווח המצוין לעיל, על מנת לייצר עקום כיול מהימן.

5.5 ביצוע ניסויי הספיחה

ניסויי הספיחה בוצעו לפי שיטת ה-batch בדומה לפרוטוקול של (Borisover & Graber, 2003), עבור כל תרכובת אורגנית על קרקעות הנזכרות לעיל עליהן פוזר העקר (קרקעות מטופלות), וקרקעות עליהן לא פוזר (קרקעות הביקורת). דגימות קרקע שקולות הוכנסו לבקבוקוני זכוכית אינרטיים (וייעודיים למכשיר HPLC), בעלי פקק עם מחיצת טפלון ונפח 1.5 מ"ל. לבקבוקונים הוספה 1.0 mL תמיסת רקע המכילה את התרכובת האורגנית (אשר הוכנה כפי שמתואר בסעיף 5.4).. על מנת לקבל ערכי ספיחה משמעותיים, ולהגיע לריכוז של התרכובת הניתן למדידה מאידך, נבחר יחס בין כמות הקרקע ונפח תמיסה לפיו מתקבל שיעור ספיחה בטווח 10-90% מריכוז הנספח ההתחלתי בתמיסה. יחסים אלה מופיעים בטבלה 10.

טבלה 10. משקלי קרקע הנדרשים לספיחת כ 10%-90 מריכוז הכימיקל ההתחלתי מתוך 1.0 מ"ל תמיסה מימית של החומר הנספח.

מסת קרקע (גרם) בנפח תמיסה קבוע של 1 מ"ל					קרקע/התרכובת הנספחת
חומצה קפאית	פנול	אטרזין	דיורון	סימזין	
0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	רביבים
			0.1	0.2	נגבה
			0.05	0.1	גילת
			0.1	0.5	אבו אלקמרה
			(קרקע ביקורת)		
				0.1	
				(קרקע מטופלת)	
			0.1	0.1	אל קום
			0.1	0.1	ואדי רחל
			(קרקע ביקורת)		
				0.01	
				(קרקע מטופלת)	
				0.1	בתיר
				0.1	דיר סמית
				0.05	חרסית
					מונטמורילוניט סידנית

הבקבוקונים הונחו בטלטול אופקי של 120 תנודות לדקה. במשך זמן הניסוי נשמרה טמפרטורת חדר של 25 מ"צ ובתנאים שאינם חשופים לאור. בתום הטלטול הדגימות הועברו סרכוז במשך 15 דקות ב 3500 סל"ד, התמיסה הנשפית הועברה לבדיקה בכרומוטוגרף HPLC. ספיחה נבדקה עבור כל ריכוז התרכובת בשלוש חזרות, עם חזרות כפולות של הבלאנק אותו היוותה תמיסה של התרכובת בלי נוכחות קרקע.

ניסוי הספיחה על הקרקעות מישראל התבצע על דגימות קרקע, אשר נלקחו משלושה מקומות נפרדים בתוך אזור הדיגום, כך שניסוי הספיחה היווה מדגם המושפע משונות המייצגת את השדה. בקרקעות שמקורן מהרש"פ, החזרות המשולשות התבצעו על בסיס דיגום מאתר אחד.

איבודים מהתרכובת נבדקו מתוך הבלאנק, כאשר רובם ככולם לא חרגו מ-4%.

חישוב הספיחה - S (ריכוז הכימיקל בפאזה סופחת) נעשה ע"פ הנוסחה הבאה:

$$S = (C_0 - C) \frac{V}{W_d} \quad (I)$$

C_0 - ריכוז התחלתי החומר הנספח בתמיסה (מ"ג/ליטר)

C - ריכוז החומר הנספח בתמיסה שהייתה במגע עם הקרקע (מ"ג/ליטר)

V - נפח תמיסה (מ"ל)

W_d - משקל קרקע יבשת תנור (גרם)

לאחר השלמת פרוטוקול הספיחה ומדידת התמיסות בכרומטוגרף, בוצעה בדיקות pH בבקבוקוני HPLC. המדידה בוצעה בעזרת אלקטרודת Semi micro combination, טבלה 11 מציגה את טווח ה-pH בתמיסות לאחר הספיחה בין קרקעות הביקורת והקרקעות מטופלות בשני עומקים (0-3, 3-20 ס"מ) אשר נבדקו בנוכחות הכימיקל הנספח.

טבלה 11. טווח ה-pH בתמיסות לאחר הספיחה בין קרקעות המטופלות בעקר וקרקעות הביקורת בשני עומקים (0-3, 3-20 ס"מ) בנוכחות הכימיקל הנספח.

חומצה קפאית	פנול	אטרזין	דיורון	סימזין	הקרקע
4.39-4.42	7.3-7.4	7.3-7.4	--	7.0-7.1	רביבים
			7.5-7.7	6.9-7.2	גילת
			7.7-7.8	7.6-7.7	נגבה

נתונים אלה מתיישבים עם העובדה כי טווח ה-pH של תמיסות הנמצאות במגע עם הקרקע היה רחוק מה- pK_a של אותם הכימיקלים (טבלה 7, טבלה 8), לבד מהחומצה הקפאית, אשר נקודת ה- pK_a שלה נמוכה מזו של תמיסת הקרקע ולכן חלה יציאה של פרוטון מהתרכובת, ובהתאם גם החמצה של התמיסה.

בניסוי הסקר קרקעות עבור יכולת הספיחה נעשה שימוש בשלושה ריכוזים שונים של תרכובת אורגנית, ע"פ זמן הגעה לשיווי משקל העומד על 72 שעות. משך זמן זה נבחר בהתאם לתוצאות המופיעות בספרות המוזכרות בפרק הדיון (טבלה 19).

לניסויי הספיחה בעבור האיזותרמות מפורטות יותר קדמו ניסויי קינטיקה למשך פרק זמן בן 96 שעות, בתוכן נבדקו 5-6 נקודות זמן, אשר הצביעו על זמן הגעה לשיווי משקל הנמוך מ-72 שעות. למען הסר ספק נבחר פרק זמן העומד על 72 שעות גם בעת בניית האיזותרמות. בבניית האיזותרמות נעשה שימוש בתשעה ריכוזים שונים, ואילו בבחינה מדוקדקת עבור סימזין בקרקע מטופלת מרביבים נעשה שימוש בשלושים וחמישה ריכוזים שונים של התרכובת הנבחנת.

5.6 מדידות אנאליטיות של תרכובות בתמיסה

מדידות של ריכוזים של תרכובות אורגניות בתמיסות נעשו על ידי Shimadzu HPLC עם דטקטור UV Diode Array וקולונת, Sorbent Lot No. HX128137, LiCroCART 250-4, RP-18 (5 micron), Merck KGaA, Darmstadt, Germany, קצב זרימה: 1 מ"ל/דקה. מדידות נעשו כנגד סטנדרטים חיצוניים של התרכובות במתנול. הרכבה של הפאזה הניידת ואורך הגל בו נעשה שימוש בדטקציה מוצגים עבור תרכובות שונים בטבלה 12.

טבלה 12. הרכב הפאזה הניידת ואורך גל לדטקציה במדידות על ידי HPLC.

אורך גל [ננומטר]	הרכב הפאזה הנעה	תרכובת נספחת
222	70% אצטוניטריל, 30% מים	סימזין
252	70% אצטוניטריל, 30% מים	דירון
222	70% אצטוניטריל, 30% מים	אטרזין
280	65% אצטוניטריל, 35% מים	פנול
254	60% מתנול, 40% מים, Trifluoroacetic acid 0.01%	חומצה קפאית

5.7 הדגרת קרקע עם עקר

ניסוי הדגרה, אינקובציה, נערך על דגימות קרקע הביקורת המקוריות ממטע הזיטים בקיבוץ נגבה. קרקע זו נבחרה בשל אפקט העקר המובחן אשר נצפה בה לאורך הניסויים השונים, וכן בשל היותה עומדת בהמלצות פיזור העקר המוכרות בישראל. עקר הוסף בצורה מדודה ביחס דומה לכמות שהוספה בשטח. חישוב להלן:

בהינתן צפיפות חלקיקים סטנדרטית- 1.5 גרם/ס"מ³, שכבת קרקע בעומק 3 ס"מ (כעומקה של השכבה הנדגמת העליונה) והמשתרעת על פני דונם אחד, שוקלת כ 45 טון. יחס הפיזור על הקרקע מקיבוץ נגבה עמד על 70 מ"ק/הקטאר- 155.5 ליטר/טון. בניסוי ההדגרה נלקח יחס קרקע-עקר זהה: 3.1 מ"ל של עקר פוזר על 20 גרם קרקע, בבקבוקי פלסטיק בנפח 50 מ"ל. הקרקע לא עורבבה לאחר הפיזור. קרקעות הביקורת בניסוי ההדגרה נותרו כשהיו בלא כל תוספת מים או עקר.

העקר בו נעשה שימוש בהדגרה נלקח מבית הבד חלוצה של ניצני פעמונית ליד קיבוץ רביבים. העקר הופק בדצמבר 2011 ונשמר במכלי אגירה אטומים לאור תחת כיפת השמיים, והכיל פחמן אורגני בריכוז של כ- 22.8 גרם/ליטר. כיוון שהעקר אינו טרי, ונשמר פרק זמן תחת התנאים המצוינים לעיל, הנתון המתייחס לתכולת הפחמן האורגני אינו בר השוואה למול מקורות ספרותיים, עם זאת מהתבוננות בטבלה 2, ניתן לראות כי תכולת הפחמן האורגני נמוכה יותר מהערכים המצויים בה, כמצופה.

ההדגרה מתמשכת על פני פרק זמן של 60 ימים, כאשר היא כוללת מספר תת טיפולים אשר כללו:

(א) הדגרה בתנאים אווירניים, בטמפ' של:

- 4 מ"צ,

- 35 מ"צ,

- תנאי שדה (ראה בהמשך)

(ב) הדגרה בתנאים אל אווירניים בטמפ' 35 מ"צ.

הטיפולים נערכו בחזרות משולשות, למעט טיפול "תנאי שדה" בו קבוצת הביקורת נבדקה בחזרה כפולה.

כל הבקבוקים בתוכם התבצעו ניסויי ההדגרה כוסו בד טול, אשר שימש ככברה נושמת למעט קבוצת הבקבוקים בהם שררו תנאים אל-אווירניים, אשר נפקו בפקק פלסטיק ייעודי. הדגרת תת הקבוצה ב- 35 מ"צ הוחזקו בתרמוסטט אטום, וההדגרה ב-4 מ"צ נעשתה במקרר תעשייתי; בשני המקרים נפח החלל בו נעשה ההדגרה היא גדול באופן משמעותי מנפח הדגימה. תת קבוצת הכללה הדגרה אווירנית בתנאי שדה הונחה תחת תנאים השוררים בשטח מכון וולקני בבית דגן בעת עריכת הניסוי. ההדגרה התפרשה על החודשים יוני-יולי, בהם טמפי' המינימום נעה בטווח 28-31 מ"צ בהתאמה, ואילו טמפי' המקסימום נעה בטווח 37-39 מ"צ (השירות המטאורולוגי הישראלי, בית דגן).

בתום תקופת ההדגרה נדגמה שכבת הקרקע העליונה, 0-1 ס"מ, עליה נערכה בחינה כיצד תנאים אלו עשויים להשפיע על תרומת העקר לשיעור החומר האורגני בקרקע, וכיצד ישפיעו על ספיחת כימיקלים. דגימות הקרקע הושאו זו לזו בעזרת קבוצת ביקורת עליה לא פוזרו עקר, אשר נשמרה באותם התנאים.

5.8 ניתוח איזותרמות הספיחה

ניתוח איזותרמות הספיחה מתחלק לשני חלקים- ראשית, בחירת מודלים המתארים ספיחה אשר יכולים להיות רלוונטים לאופי המערכת, ושנית, בחירת המודל המתאים ביותר מביניהם ע"פ התאמה של פרמטרים סטטיסטיים, והתאמתם של הפרמטרים במודל מבחינה פיזיקלית.

5.8.1 פירוט המודלים

ההתאמה לאיזותרמות כללה בחינה של ארבעה מודלי ספיחה:

מודל לינארי (~ מודל הנרי)

$$S=aC \quad (II)$$

S- ריכוז ספוח על הפאזה המוצקה, (מ"ג/ק"ג).

a- קבוע המתאר את חלוקת התרכובת בין שתי פאזות- התמיסה והסופח (ליטר/ק"ג).

C- ריכוז בתמיסה בשיווי משקל, (מ"ג/ליטר).

המודל הלינארי הינו מודל מקובל לתיאור ספיחה כאשר אין כלל השפעה של הריכוז הנספח על מקדם חלוקה, ובה המקדם הופך להיות קבוע. תהליך זה מתרחש כאשר דרגת מילוי אתרי האינטרקציה נמוכה מספיק (כמו באינטרקציות בעלות אפיניות נמוכה ו/או בריכוזי נספח נמוכים).

מודל לנגמיר

$$S = \frac{QbC}{1 + bC} \quad (III)$$

Q- קיבולת אתרי אינטרקציה הומוגניים הזמינים לתגובה עם הנספח עבור שכבה חד מולקולארית ע"ג הסופח (מ"ג/ק"ג).

b- קבוע התגובה (אפיניות) בין אתר הספיחה לנספח (ליטר/ק"ג).

הגדרות המודל הן כי מדובר על הומוגניות באופיים של אתרי האינטרקציה מבחינת האפיניות (b), ופרושו הפיזיקאלי של המודל הינו ספיחה בעלת אופי של מילוי אתרי אינטרקציה.

מודל פרוינדליך

$$S = K_f C^n \quad (IV)$$

K_f - קבוע פרוינדליך, $\frac{(מ"ג/ק"ג)^n}{(מ"ג/ליטר)^n}$.

n- מעריך קבוע, חסר יחידות. כאשר ערכו פחות מ-1, המודל מתאר את הספיחה כהתפלגות (דיסטריביוציה) של ריבוי אתרי ספיחה בעלי אנרגיה שונה, ומקובל לומר כי מודל פרוינדליך מורכב מאוסף אין-סופי של תת מודלים מצורת לנגמיר (Sheindorf, et al., 1981).

מודל פרוינדליך מייצג מספר רב של אתרים הנבדלים זה מזה באפיניות שלהם כלפי הכימיקל (הטרוגניות של אתרי הספיחה), וכן גם במספרם במטריקס הסופח. התפלגות של מספר אתרי הספיחה לפי אנרגיית הספיחה שלהם כלפי הנספח מבוטאת על ידי המעריך (n), אשר נמצא בחזקת הריכוז (C) במשוואה, ובאופן כללי ניתן לומר שהוא (n) הגורם המתאר את אי הלינאריות של איזותרמת ספיחה.

מודל פרוינדליך- לנגמיר

$$S = \frac{QbC^n}{1 + bC^n} \quad (V)$$

מודל פרוינדליך-לנגמיר הינו למעשה שילוב של שני המודלים, כאשר לגורם הריכוז ניתנת חשיבות על ידי הצבתו בחזקה. כאשר $n > 1$ משוואה זו יכולה לתאר עקומה סיגמואידית, בה ישנה נקודה אשר נגזרתה השנייה שווה לאפס ($S''=0$). במקרה של $n > 1$ ניתן להתייחס למשוואה V כמתארת תגובה כימית של השתתפות n מולקולות מהנספח בתהליך התגובה עם אתר ("מגיבי") מסוים.

היות ובמשוואה זו למשתנה אשר מייצג את הריכוז (C) מוצמד מקדם (n), הוא כביכול מקבל משקל רב יותר בקביעת תהליך הספיחה.

בחלק מהמקרים הוסף קבוע מלאכותי (i) לתבנית המודל- המשמש כחותך לציר (Y). קבוע זה למעשה מבטא ספיחה התחלתית חזקה, בה כמעט ולא נותר כימיקל בתמיסה המימית, אלא כולו בצורתו הספוחה על גבי הקרקע.

5.8.2 ניתוח סטטיסטי

תהליך התאמת המודלים התבצע בשני שלבים: (1) מידול איזותרמות ספיחה וסינון המודלים שאינם עונים להגדרות הבסיס, דוגמת ערכים חיוביים לפרמטרים, ערכים שנבדלים סטטיסטית מאפס וכדומה. (2) בחירת המודל המתאים ביותר מבין המודלים האפשריים נעשה על ידי בחינת שני פרמטרים סטטיסטיים: R^2 - המספק מידע לגבי אחוז השונות המוסבר במודל, וכן ב"שיטת הריבועים הפחותים", (Sum of least squares =LS), אשר משקלל את מרחקן של כל הנקודות באיזותרמה מקו ההתאמה, מרחק משקולל זה הינו "d" (משוואה VI). ככל שסכום הריבועים הפחותים (LS) קטן יותר, כך קרובה יותר האיזותרמה למודל המותאם:

$$LS / (\text{number of points}) = \sqrt{d} \quad (VI)$$

לצורך המידול והתאמת הפרמטרים נערך שימוש בתוכנת STATISTICA של חברת "Statsoft", גרסה 8.

5.8.3 מקדם החלוקה

בעבודה זו נעשה שימוש בבחינת מקדם החלוקה (K_d , ליטר/ק"ג) באיזותרמות הספיחה ובהשוואתן זו לזו. פרושו של ערך זה הינו היחס בחלוקת הנספח בין הפאזה הסופחת- הקרקע והפרקציה הנוזלית- התמיסה. ערך זה רגיש יותר מאשר הערך המייצג ספיחה (S- מ"ג/ק"ג) מבחינת השתנותו על פני טווח הריכוזים.

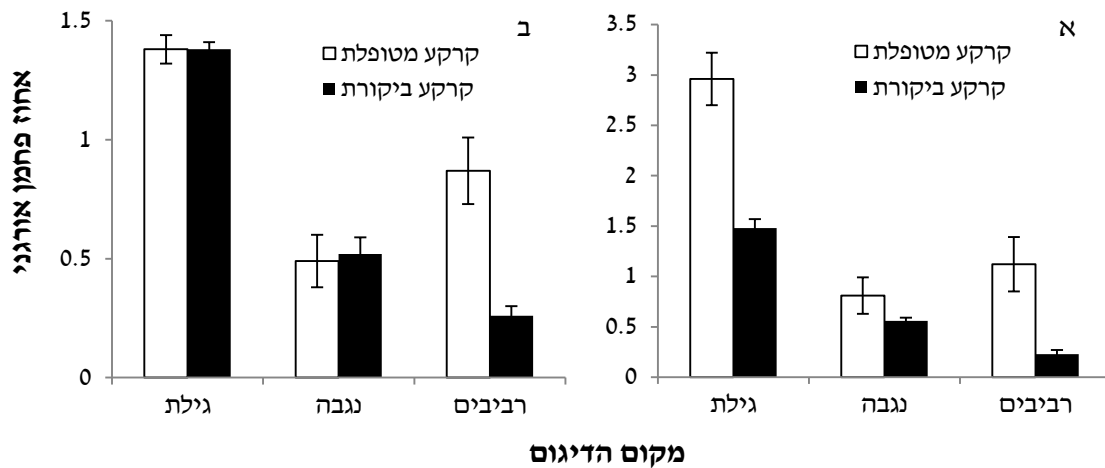
מקדם החלוקה מחושב כדלקמן:

$$K_d = S/C \quad (VII)$$

6. תוצאות ודיון

6.1 שינויים במאפייני החומר האורגני בקרקע כתוצאה מפיזור עקר

פיזור עקר עשוי להשפיע על תכולת החומר האורגני בקרקע, וכן על תכולת החומר האורגני המסיס בתמיסת הקרקע. איור 2 מציג השפעה זו על תכולת הפחמן האורגני של שני עומקים בקרקעות ישראל, עליהן היה פיזור עקר מבוקר בהיקף מצומצם כבגילת או נגבה, או מבוקר אך בהיקף נרחב יותר כברביבים.



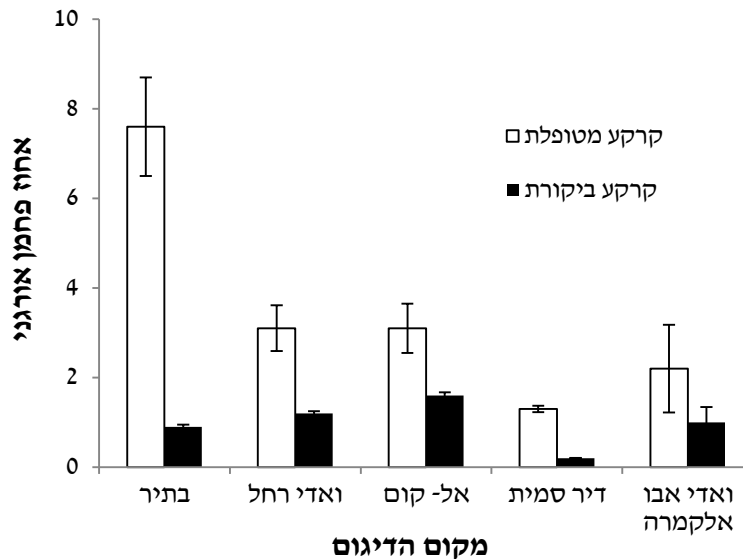
איור 2. תכולת פחמן אורגני עבור הקרקעות מישראל, בשני עומקים. איור א' - 0-3 ס"מ, איור ב' - 3-20 ס"מ. הקווים האנכיים ע"ג המלבנים מייצגים סטיית תקן.

בדיקות תכולת הפחמן האורגני העלו כי קיים הבדל מובהק בין הקרקעות אשר טופלו בעקר לבין קרקעות הביקורת בשכבת הקרקע העליונה, 0-3 ס"מ (איור 2א). ההבדל בין הקרקעות המטופלות בעקר לקרקעות הביקורת אשר חוו פיזור עקר חד פעמי מגילת ומנגבה עומד על טווח של פי 1.4-2 בתכולת הפחמן האורגני, בעוד בקרקע מרביבים אשר הייתה מטופלת בעקר באופן אינטנסיבי ומתמשך יותר (טבלה 4) ההבדל בתכולת הפחמן האורגני בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת משמעותי יותר ועומד על כפי 4.8. בשכבת התחתונה, 3-20 ס"מ (איור 2ב) נצפה הבדל מובהק בתכולת הפחמן האורגני בין הקרקעות המטופלות לקרקעות הביקורת רק ברביבים אשר עליה פוזר עקר בהיקף גדול יותר משתי הקרקעות האחרות. הבדל זה פחות משמעותי מאשר זה הנצפה בשכבה העליונה לאותה הקרקע ועומד על פי 3.5 לערך.

בעת בחינת ההבדל בין שתי שכבות הדיגום (0-3 ו 3-20 ס"מ) בנפרד עבור קרקעות הביקורת מתוך שלושת אתרי הדיגום, ניתן לראות מטבלה 5 כי תכולת הפחמן האורגני אינה משתנה באופן מובהק בין שתי השכבות. בקרקעות המטופלות ההבדל אינו מובהק באופן עקבי בין שתי השכבות. ניתן להניח כי הודות לספיחתו של העקר המוסף בשכבת הקרקע העליונה, וכן הודות לאופיו הצמיגי המצמצם את לחולו מטה, הרכב החומר האורגני אינו זהה בין שתי השכבות, וכי העקר ומרכיביו מצטברים בייחוד

בפני הקרקע. הנחה זו מתחזקת גם בהמשך, לאור ניסויי הספיחה. טענה זו באה לידי ביטוי גם באופן איכותי- דרך הסתכלות בצבעה של הקרקע, אשר כהה ושחור יותר, עדי כדי קרום של ממש בשכבה העליונה של הקרקע המטופלת. תופעה זו אינה מובחנת בקרקעות הביקורת.

בדומה להשוואה אשר נערכה בקרקעות ישראל, איור 3 מציג את השפעת פיזורו של העקר על תכולת הפחמן האורגני בקרקעות מהרש"פ, אשר בהן התבצע פיזור לא מבוקר ומתמשך של עקר, כמתואר בפרק 5.1.



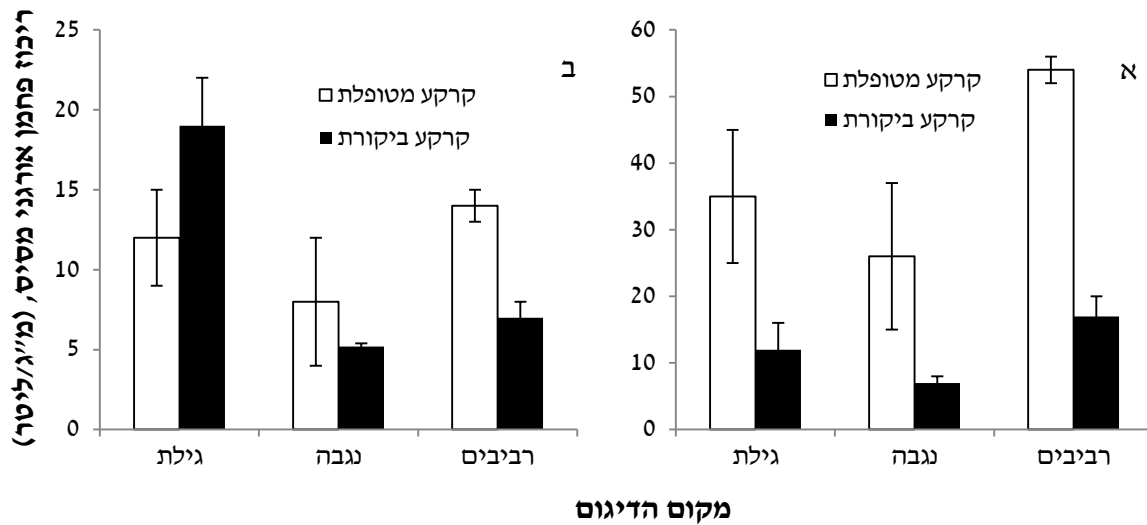
איור 3. תכולת פחמן אורגני עבור קרקעות מטופלות אשר בהן התבצע פיזור לא מבוקר ומתמשך של עקר, וקרקעות ביקורת מהרש"פ. הקווים האנכיים ע"ג המלבנים מייצגים סטיית תקן. נתונים אלה נתרמו באדיבותם של Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann ו- Dr. Benjamin Peikert, אוניברסיטת קובלנץ-לנדאו, גרמניה.

בכל הקרקעות אשר בהן התבצע פיזור לא מבוקר ומתמשך של עקר אשר הובא מהרש"פ, (איור 3), ההבדל בתכולת הפחמן האורגני הינו מובהק בין קבוצת הביקורת לקרקע המטופלת. בקרקעות הנ"ל ההבדל המשמעותי ביותר בתכולת הפחמן האורגני מצוי בקרקע מבתיר, ועומד על פי 8.4. לבד מעליה זו טווח העלייה בתכולת הפחמן האורגני בקרקעות המטופלות בעקר ביחס לקרקעות הביקורת בדגימות מהרש"פ הינו פי 6.5-1.9, ואילו מישראל הינו פי 4.8-1.

מחקרים אשר בחנו פיזור עקר על קרקעות גילו טווח השתנות תכולת פחמן אורגני הדומה לזה שנצפה בניסוי זה. לדוגמה: במחקריהם של (Di Bene, et al., 2013) ו- (Piotrowska, et al., 2006) אשר בחנו אתרים בהם פוזרה מנה הדומה לזאת אשר פוזרה בגילת ונגבה (80 מ"ק/הקטאר) נמצא טווח העומד על פי 1.1-1.7 ו 1.3 בהתאמה, ואילו במחקרם של (Mechri, et al., 2008) ההבדל עמד על פי 1.1 לאחר פיזור חד-פעמי של 100 מ"ק/הקטאר. לא נמצאה בספרות בדיקת חומר אורגני בקרקעות עליהן פיזור עקר היה דומה בהיקפו ובתדירותו לזה אשר נערך ברביבים. ישנם גורמים נוספים הנוגעים לעקר עצמו ועשויים להשפיע על שיעור החומר האורגני בקרקע, אך במחקר זה אינם ברי בדיקה, כגון: ריכוז

והרכב החומר האורגני בעקר, משך זמן האחסון של העקר בטרם פיזור בשטח, תחת אילו תנאים אוחסן וכדומה.

במקביל לעליה בתכולת הפחמן האורגני בדגימות קרקע משכבה העליונה (0-3 ס"מ, איור 2א) כתוצאה מהוספת עקר, ניכרת עליה מובהקת בריכוז הפחמן האורגני המסיס באותן דגימות, עבור הקרקעות מרביבים, נגבה וגילת כמוצג באיור 4.



איור 4. ריכוזי פחמן אורגני מסיס במיצוים עבור הקרקעות מישראל, בשני עומקים. איור א'- 0-3 ס"מ, איור ב'- 3-20 ס"מ. הקווים האנכיים ע"ג המלבנים מייצגים סטיית תקן.

ניתן לראות מאיור 4 כי הטווח היחסי בעליית ריכוז הפחמן האורגני המסיס שהתקבל מהשכבה העליונה של הקרקעות לעומת קרקעות הביקורת דומה לטווח העלייה בתכולת הפחמן האורגני בקרקע באותן דגימות עומד על פי 2.9-3.8 יותר בקרקעות המטופלות. בדומה לממצאים כי אין הבדל מובהק בתכולת הפחמן האורגני בקרקע בין הדגימה המטופלת לדגימת הביקורת בשכבה התחתונה של הקרקע מנגבה (איור 2ב), נצפה כי גם בריכוז הפחמן האורגני המסיס בין דגימות אלה אין הבדל מובהק. הקרקע מרביבים מציגה התנהגות עקבית, כשבשתי השכבות עולים שיעורי הפחמן האורגני המסיס באופן מובהק, בהתאם לעליה בפחמן האורגני הכללי בקרקע (איור 2). בקרקע מנגבה מוצגת אף מגמה הפוכה מהמצופה, כאשר באופן התחתון ריכוז הפחמן האורגני המסיס היה גבוה יותר בקרקע הביקורת מאשר בזו המטופלת בעקר.

לסיכום חלק זה, ניתן לומר כי ישנה השפעה כמותית על תכולת החומר האורגני בקרקע וריכוזו של החומר האורגני המסיס לאחר פיזורו של העקר בשדה. שוני זה אינו ברור מאליו, ובספרות מצויים ממצאים שונים המשתנים כתלות בשיעור הפיזור, סוג הקרקע ובמשך הזמן שעבר מרגע הפיזור עד זמן ביצוע הבדיקה (Piotrowska, et al., 2006, Aviani et al., 2009, Saadi, et al., 2013).

6.2 השפעת פיזור עקר על אינטראקציות ספיחה של תרכובות אורגניות בסדרת קרקעות- ניסוי

סקר

פרק ניסויי זה נקרא ניסוי "סקר", בו נבחנה השפעת פיזור עקר על אינטראקציות של תרכובות אורגניות על מגוון קרקעות שונות. פרק זה אינו בכדי לתת תמונה מפורטת של מנגנוני הספיחה, אלא נועד להבהיר ולהעניק מושג כללי על השפעות על הספיחה שייתכנו כתוצאה מפיזורו של העקר.

מטרתם של ניסויי הסקר הייתה משולשת: ראשית, לבדוק אם אכן ישנה השפעה כלשהי לפיזור העקר על ספיחה של תרכובות אורגניות בקרקעות שונות. שנית, באילו קרקעות מוטב להתמקד, ובאילו שכבות קרקע. שלישית, באילו תרכובות אורגניות כדאי לבחור להמשך העבודה.

כפי שהוזכר בפרק השיטות, נעשה שימוש בשלוש קרקעות מישראל, וחמש מהרש"פ. קרקעות מישראל מושפעות מפיזור עקר מבוקר יחסית, ואילו הקרקעות מהרש"פ מושפעות מפיזור עקר מתמשך ולא מבוקר. הניסויים בקרקעות מישראל כללו מדידות ספיחה על גבי דוגמאות קרקע משתי שכבות, 0-3 ו-20-3 ס"מ, כאשר בכל שכבה נדגמה קרקע מטופלת וקרקע ביקורת שלא טופלה בעקר. קרקעות מהרש"פ נדגמו מהשכבה העליונה בלבד, 0-3 ס"מ, גם הן בשתי קבוצות- ביקורת, וקרקע מטופלת.

הניסויים המקיפים ביותר נערכו על הקרקע מרביבים, וכללו אטרזין, סימזין, דיורון – אגרוכימיקלים ידועים, וכן חומצה קפאית ופנול שמייצגים תרכובות עם קבוצות פנוליות וקרבוקסיליות הנמצאות בעודף בתמיסות הקרקע ובמי הפסולת של בתי הבד. הספיחה ביתר הקרקעות נבדקה עם הכימיקלים סימזין ודיורון.

6.2.1 קרקעות מושפעות מפיזור עקר מבוקר

בחלק זה מנותח המידע שנצבר בניסוי הסקר לגבי הקרקעות מישראל, עליהן היה פיזור מבוקר. טבלה 13 מציגה ריכוזים ספוחים ממוצעים ולצדם סטיית התקן בעבורם (STDEV), וכן מקדמי החלוקה עבור סדרת הכימיקלים הנבדקים בדגימות הקרקעות מרביבים גילת ונגבה, בעומקים 0-3, 20-3 ס"מ, כנגד שלושה ריכוזי שיווי משקל בתמיסה.

טבלה 13. ריכוזים ספוחים (S) ממוצעים וסטיית התקן עבורם (STDEV), וכן מקדמי החלוקה K_d עבור סדרת הכימיקלים הנבדקים בדגימות הקרקעות מרביבים גילת ונגבה, בעומקים 0-3, 3-20 ס"מ, כנגד שלושה ריכוזי שיווי משקל (C) בתמיסה³.

קרקע מטופלת								קרקע ביקורת								קרקע	עומק (ס"מ)	
K_d	STDEV	S	3-20	C	K_d	STDEV	S	0-3	K_d	STDEV	S	3-20	C	K_d	STDEV			S
8.9	0.4	5.4	0.6	12	0.3	6.3	0.5	9	0.2	5.3	0.6	5.4	0.2	4	0.8	0.8	ריכוזים	כימיקל
8.5	0.5	11.5	1.4	11.6	0.2	13.5	1.2	7.9	0.1	10.9	1.4	5.9	0.3	9.3	1.6	1.6	סימזין	
8.1	0.7	22.4	2.8	11.5	0.5	26.8	2.3	7.2	0.6	20.9	2.9	5.1	0.4	17.1	3.4	3.4		
31.4	0.7	61.9	2	32	0.2	62.3	2	27.2	2	58	2.2	9.7	0.5	33.6	3.5	3.5	דירון	
17.2	6	116	6.8	13.5	3	101	7.5	11.8	5	93	7.9	7.9	3	71	9	9		
6.9	7	127	18.4	9.8	6	163	16.7	6.8	5	113	18.6	4.4	12	77	20.3	20.3		
1.1	0.2	1.6	1.5	31.4	0.7	61.9	2	1.9	1.2	2	1.4	27.2	2	58	2.2	2.2	אטרזין	
1.6	4	24	14.5	17.2	6	116	6.8	2.6	8	41	13.7	11.8	5	93	7.9	7.9		
1.5	5	33	22.2	6.9	7	127	18.4	2	5	43	21.7	6.8	5	113	18.6	18.6		
4.5	21	183	40.8	35.4	57	641	18.1	10.4	8	342	32.9	25.5	9	561	22	22	פנול	
1.5	399	2789	1853	15.4	610	17361	1127	4.9	247	7898	1600	11.6	371	14671	1263	1263		
0.7	502	2770	3856	12.2	672	30290	2484	4.9	557	15613	3217	11.4	120	29443	2589	2589		
27.1	38	713	26	35.1	41	789	22	25.7	15	696	27	23.9	73	691	29	29	חומצה קפאית	
26.6	31	3401	128	24.6	119	3297	134	20	79	2985	150	19.4	113	2938	152	152		
19.5	527	6854	352	16.1	286	6175	384	15.6	255	6106	391	17.5	329	6509	372	372		

המשך טבלה :

קרקע מטופלת								קרקע ביקורת								עומק (ס"מ)	קרקע
			3-20				0-3				3-20				0-3		
<i>K_d</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>K_d</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>K_d</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>K_d</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	כימיקל	
21.3	0.2	10.8	0.5	40.7	0.5	12.8	0.3	22.5	0.1	11.3	0.5	22.8	0.04	11.3	0.5	סימזין	גילת
10.5	0.4	15	1.4	13.4	0.3	16.7	1.3	13.2	0.7	16.9	1.3	12.8	0.3	16.7	1.3		
10.8	0.1	30.1	2.8	13.4	0.5	33.3	2.5	12.3	0.6	32.6	2.7	11.5	0.1	31.6	2.8		
23.6	2	55	2.3	24	0.5	55.1	2.3	31.2	1	62	2	16.5	1	46	2.8	דירון	
11.1	1	90	8.1	18	6	120	6.7	18.3	4	121	6.6	14.3	1	105	7.3		
10.7	19	181	17.1	7.6	5	143	18.9	8.3	14	153	18.4	4.5	13	96	21.1		
8.5	0.1	4.9	0.6	10	0.2	5.2	0.5	6.1	0.1	4.2	0.7	6.8	0.1	4.4	0.7	סימזין	נגבה
6.7	0.5	7.3	1.1	8.6	0.4	8.1	1	4.5	0.2	6	1.3	5.9	0.6	6.9	1.2		
6.2	0.5	14.3	2.3	8.9	0.6	16.6	1.9	4.6	0.2	12.4	2.7	5.7	0.2	13.8	2.4		
10.5	0.6	26.4	2.5	20.2	1	35	1.7	5.8	2	19	3.2	11.7	3	27.5	2.4	דירון	
10.9	4	66	6.1	20.2	3	85	4.2	10.5	2	65	6.1	14	3	74	5.3		
14.6	9	154	10.6	20.5	5	175	8.5	11.3	5	137	12.1	15.1	3	156	10.3		

^a הטבלה ע"פ המפתח הבא :

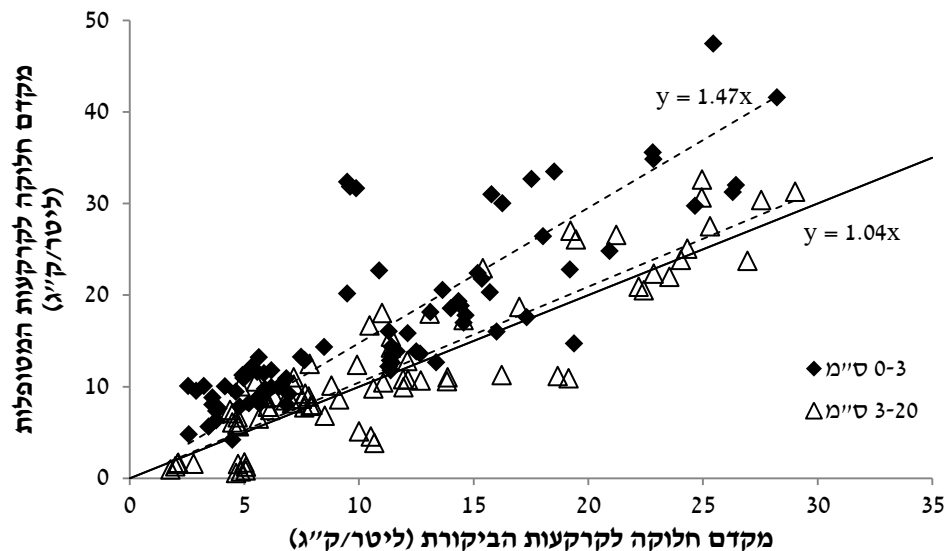
<i>K_d</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>אות</i>
מקדם חלוקה (ל/ק"ג)	סטיית תקן (מ"ג/ק"ג)	ריכוז ספוח (מ"ג/ק"ג)	ריכוז בתמיסה (מ"ג/ל)	משמעות יחידות

התבוננות בתוצאות שהתקבלו בקרקעות בהן נערך פיזור עקר מבוקר (טבלה 13) מעלה מספר אבחנות: ראשית, ניכר כי פיזור העקר על הקרקע משפיע על אינטרקציות ספיחה לקרקע של הכימיקלים סימזין, אטרזין ודירון הנחשבים להידרופוביים באופן יחסי (ע"פ מקדם החלוקה אוקטנול-מים (טבלה 7, טבלה 8). השפעה זו מתבטאת בעליה בשיעור הספיחה, מקדם חלוקה יותר גבוה באותם ריכוזי כימיקל בתמיסה, ונצפית בייחוד על שכבת הקרקע העליונה, קרי 0-3 ס"מ. שנית, מובחן באופן ברור כי השפעתו של העקר בספיחת חומרים הידרופיליים כמו הפנול והחומצה הקפאית משמעותית הרבה פחות, שכן ברביבים ההבדל בספיחה בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת מינורי עד כמעט לא קיים.

בשכבה התחתונה, 3-20 ס"מ, ההשפעה כמעט שאינה ניכרת ובמספר דגימות יוצאות דופן כדגימות הקרקע מרביבים- אטרזין ופנול, וגילת- סימזין ודירון, אף נצפית מגמה הפוכה בה בחלקם של ריכוזי התרכובת בתמיסה מקדמי החלוקה בקרקע הביקורת גבוהים מאלה שבקרקע המטופלת. ההסבר לעליה בספיחה היחסית בקרקע המטופלת לקרקע הביקורת וכן להבדל בין השכבות בקרקע המטופלת נעוץ ככל הנראה, לפחות בחלקו, בהצטברותם של חומר אורגני בשכבה העליונה (כמוצג בפרק הקודם), זאת כתוצאה מפיזור העקר.

בהשוואת קרקעות הביקורת של שני העומקים, לא מתקבל קו אחיד בעדיפותה של אחת מהשכבות מבחינת הספיחה של אחד מהכימיקלים. יתרה מזאת, במרבית הפעמים כלל לא ניתן לומר כי ישנו הבדל מובהק.

על מנת לפשט את ההסתכלות על ספיחת הכימיקלים בקרקעות הני"ל, ניתן להסתכל על התפלגות מקדמי החלוקה בקרקעות המטופלות בעקר כנגד מקדמי החלוקה בקרקעות הביקורת עבור רביבים גילת ונגבה, בשתי השכבות הנדגמות וכל התרכובות הנבדקות, כמוצג באיור 5.



איור 5. מקדמי חלוקה בשני עומקים של דגימות הקרקעות המטופלות בעקר כנגד מקדמי החלוקה בדגימות הביקורת לקרקעות מרביבים, גילת ונגבה עבור הכימיקלים סימזין, דירון, אטרזין, פנול וחומצה קפאית. (מרובעים שחורים 0-3 ס"מ, משולשים לבנים 3-20 ס"מ). האלכסון מייצג את משוואת הישר $y=x$.

ניתן לראות באיור 5 כי המרובעים השחורים ($x8y=1.4$) אשר מייצגים את התפלגות מקדמי החלוקה בקרקעות המטופלות בעקר כנגד מקדמי החלוקה בקרקעות הביקורת בשכבת הקרקע העליונה (3-0 ס"מ) נמצאים ברובם המוחלט מעל הישר אשר מסמל שיווין בחוזק הספיחה. המשולשים הלבנים ($y=1.04x$) המייצגים את התפלגות מקדמי החלוקה בשכבת הקרקע התחתונה (20-3 ס"מ) וניכר כי הינם מתפזרים באופן כמעט שווה בין שני צידי הישר, כך שאינה קיימת עדיפות מבחינת חוזק הספיחה בשכבה התחתונה.

לבסוף יש לציין כי התמונה המתקבלת בטבלה 13 לגבי ספיחת הכימיקלים סימזין ודיורון בקרקעות אשר טופלו בצורה מתונה בעקר- נגבה וגילת, דומה לזו המתקבלת בקרקע מרביבים, אשר טופלה באופן מבוקר אך לאורך זמן רב יותר ובהיקף גדול יותר בעקר (טבלה 4). בשני המקרים חלה השפעה על הספיחה שנעה סביב אותו קנה מידה של מקדמי חלוקה עבור אותם הכימיקלים, וכמו כך גם השוני במקדמי החלוקה בין הקרקע המטופלת לזו שאינה מטופלת משתנה בשיעור דומה. יתרה מכך, לא ניכרת השפעת הפיזור האגרסיבי על שכבת הקרקע המצויה מתחת ל- 0-3 ס"מ.

6.2.2 קרקעות מושפעות מפיזור עקר מתמשך

בחלק זה מנותח המידע שנצבר בניסוי הסקר לגבי הקרקעות עליהן היה פיזור עקר מתמשך, אינטנסיבי ובלתי מבוקר. טבלה 14 מציגה ריכוזים ספוחים ממוצעים ולצדם סטיית התקן בעבורם, וכן מקדמי החלוקה עבור סימזין ודיורון הנבדקים בדגימות הקרקעות מהרש"פ עליהן התבצע פיזור שאינו מבוקר, כנגד שלושה ריכוזי שיווי משקל בתמיסה. בהמשך לכך, איור 6 מציג מקדמי חלוקה בספיחת הסימזין והדיורון על דגימות הקרקע המטופלת בעקר כנגד מקדמי חלוקה בדגימות הביקורת, עבור הקרקעות: ואדי אבו אלקמרה, אל קום, ואדי רחל, בתיר ודיר סמית.

טבלה 14. ריכוזים ספוחים (S) ממוצעים וסטיית התקן (STDEV) עבורם, וכן מקדמי חלוקה K_d ממוצעים עבור סימזין ודיורון הנבדקים בדגימות הקרקעות מהרש"פ, עליהן התבצע פיזור שאינו מבוקר, כנגד שלושה ריכוזי שיווי משקל (C) בתמיסה^א.

קרקע מטופלת				קרקע ביקורת				כימיקל	קרקע
<i>Kd</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Kd</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>		
10.9	0.4	6.8	0.6	5.5	0.4	5.5	0.99	סימזין	ואדי אבו אלקמרה
10.8	0.8	12.8	1.2	2.5	1.4	5.1	2.1		
8	2.5	22	2.8	2	0.7	8.7	4.4		
28.2	0.9	41.2	1.5	1.8	0.9	8	4.6	דיורון	
30.1	2	102	3.4	1.4	3	16	11.4		
17.9	3	169	9.4	2	8	42	21.5		
3.1	0.8	3	1	3.6	0.3	3.4	0.95	סימזין	אל-קום
2.6	0.5	5.1	1.9	3.3	0.3	6.2	1.9		
3	1.3	11.4	3.8	4.1	0.5	14.4	3.6		
27.4	0.8	40	1.5	4	1	16	3.9	דיורון	
29.2	2	99	3.4	2.7	5	28	10.3		
18.3	6	167	9.1	3.1	1	61	19.8		
4.9	0.2	4.3	0.9	1.3	0.2	1.4	1.1	סימזין	ואדי רחל
4.6	0.3	7.6	1.7	1.3	0.4	2.8	2.2		
3.2	0.6	12	3.8	1.3	0.5	5.8	4.4		
38.1	3	151	4	3.6	1.5	14.2	4	דיורון	
27.1	22	252	9.3	3.1	0.6	31.3	10		
22.6	39	443	19.6	8.9	3	123	13.8		

המשך טבלה :

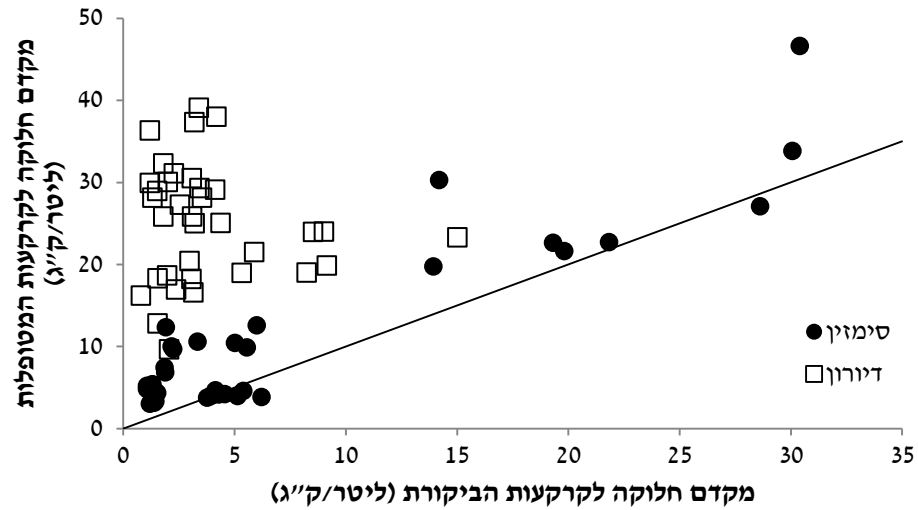
קרקע מטופלת				קרקע ביקורת					
<i>Kd</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Kd</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	כימיקל	
46.6	---	21.9	0.5	29.7	0.2	19.2	0.7	סימזין	בתיר
22.3	0.3	32.4	1.5	20.3	0.6	30.7	1.5		
55.9	4	159	2.8	25.1	3	37	1.5	דירון	
20.3	9	230	11.3	18.1	7	117	6.4		
				8.8	43	156	17.8		
30.2	0.8	19.8	0.7	31	0.5	19.4	0.6	סימזין	דיר סמית
22.4	3	32	1.5	14.1	0.2	26.7	1.9		
22.8	5	37	1.6	1	1.2	4.6	4.7	דירון	
9.4	15	89	9.4	1.8	4.7	27.2	15.2		
4.1	15	98	23.8	2.7	6.8	70.1	26.2		

^a הטבלה ע"פ המפתח הבא :

<i>Kd</i>	<i>STDEV</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	אות
מקדם חלוקה (ל/ק"ג)	סטיית תקן (מ"ג/ק"ג)	ריכוז ספוח (מ"ג/ק"ג)	ריכוז בתמיסה (מ"ג/ל)	משמעות יחידות

מטבלה 14 ראשית ניתן לראות כי באופן כמעט מוחלט שיעור הספיחה של התרכובות האורגניות בקרקעות המטופלות בפיזור עקר מתמשך גבוה יותר מקרקעות הביקורת. איור 6 משקף באופן גרפי את הנאמר, ובו ניתן לראות את מקדמי חלוקה בספיחת הסימזין והדירון על דגימות הקרקע המטופלת בעקר כנגד מקדמי החלוקה בדגימות הביקורת.

הנקודות עבור שני הכימיקלים, הסימזין והדירון, מצויות באופן מובחן מעל הישר אשר מסמל שיוויון בחוזק הספיחה בקרקע המטופלת בעקר ובקרקע הביקורת. מאיור זה אף עולה כי הדירון רגיש יותר מהסימזין מבחינת עוצמת הספיחה על גבי הקרקעות המטופלות בעקר, ויחס מקדמי החלוקה בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת גבוה באופן יחסי.



איור 6. מקדמי חלוקה בספיחת הסימזין (עיגולים שחורים) והדירון (ריבועים לבנים) על דגימות הקרקע המטופלת בעקר כנגד דגימות הביקורת, עבור הקרקעות: ואדי אבו אלקמרה, אל קום, ואדי רחל, בתיר ודיר סמית. האלכסון מייצג את משוואת הישר $y=x$.

השוואת הספיחה בין הקרקעות מישראל והקרקעות מהרש"פ והטיפוליים השונים אשר עברה כל קבוצה לא תערך במסגרת זו, שכן הקרקעות נבדלו זו מזו החל בסוג הקרקע, וכלה באופן הטיפול והיקפו. חרף זאת בהנתן ההנחה כי החומר האורגני הוא הדומיננטי בספיחת התרכובות, ניתן לומר כי התצפיות שתוארו לעיל מתיישבות עם התוצאות אשר התקבלו בפרק הדין בחומר האורגני בקרקע (6.1), כך שבשתי קבוצות הקרקע הנבדקות, ישראל 3-0 ס"מ, ומהרש"פ, חלה עליה בספיחה הכימיקלים בקרקעות להן הוסף עקר שהוביל לעליה בשיעור הח"א. יש לציין כי ספיחת הדירון עלתה בתלילות רבה יותר על גבי הקרקעות המטופלות מהרש"פ מאשר בקרקעות המטופלות (בשכבה העליונה) מישראל.

לתופעה זו יכולים להנתן מספר הסברים, ביניהם כפי שזכר בפרקים קודמים, ההסבר כי העקר אינו זהה בהרכבו מבית בד אחד למשנהו, ולא כל שכן לאחר תקופת אחסון משתנה. הודות לעובדה זו ייתכן כי לבד מהיותן של הקרקעות מהרש"פ שונות מהקרקעות אשר נדגמו בישראל, שפכי בתי הבד

מהרש"פ המופקים ונשמרים באופן שונה, עשויים להכיל תרכובות ספציפיות לאינטרקציה עם דיורון, אשר נעדרים מהעקר המופק בישראל.

ההבדל הנצפה במידת ספיחתם של הדיורון והסימזין יכול לרמוז על רגישות רבה יותר של הראשון, זאת בשל מסוגלותו לקיים קשרי מימן, הודות לקבוצה האמידית שעליו.

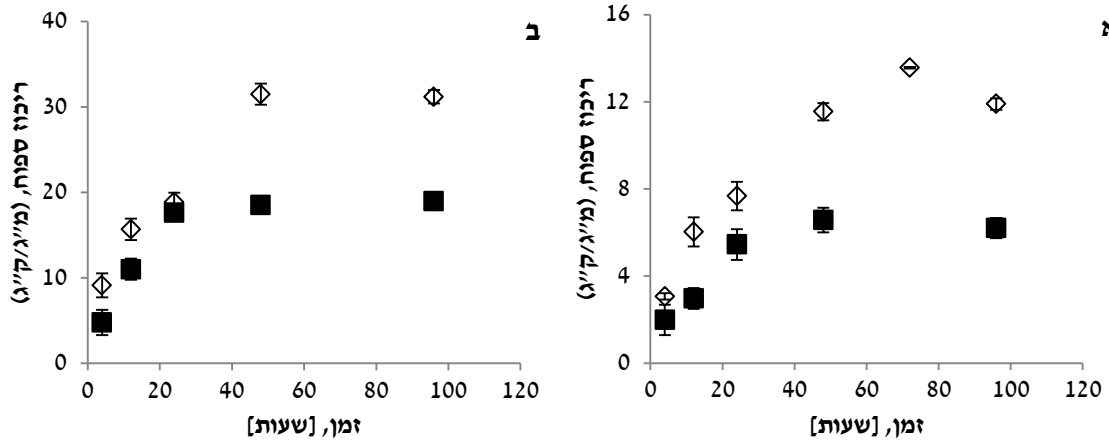
לסיכום פרק זה ניתן לקבוע כי פיזור העקר עשוי לחזק את ספיחתם של כימיקלים לקרקע, אך עם זאת השפעתו אינה מוחלטת, ותקפה באופן שונה לגבי כימיקלים שונים וכלפי שכבות קרקע שונות. עם זאת, היות ובשלב זה אין אפשרות להוציא מכלל חשבון את תרומתן של החרסיות המינרליות לספיחה, אין זה נכון לבצע נרמול של מקדם החלוקה לתכולת החומר האורגני. עם זאת ניתן לומר שדגימות הקרקע- המטופלת והביקורת - נבדלות האחת מהשנייה בתכולת הח"א שבהן, ולכן ככל הנראה הוא הגורם לעליה במקדם החלוקה במקרים הנ"ל.

6.3 הערכת קינטיקה לתהליכי ספיחה של סימזין ודיורון לקרקעות נבחרות מרביבים, גילת

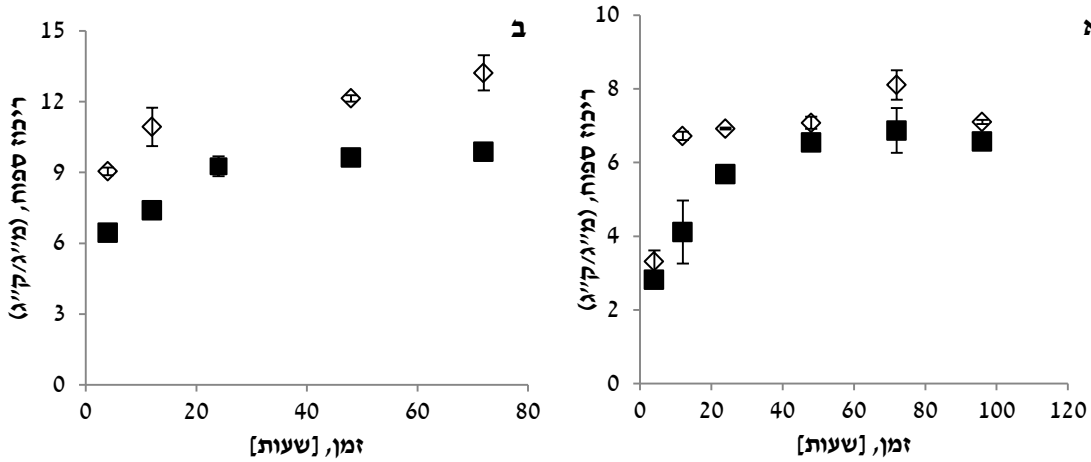
ונגבה

איזותרמות ספיחה מפורטות עבור הכימיקלים סימזין ודיורון נבנו על הקרקעות מרביבים, גילת ונגבה. כימיקלים אלה נבחרו להמשך העבודה משום שהינם כימיקלים בהם נעשה שימוש בשדות בפועל, וכן משום העובדה כי הינם כימיקלים מוכרים איתם נערכו עבודות מחקר בנושא הספיחה לקרקע. הקרקעות בהן התמקדה המשך העבודה הינן הקרקעות מישראל, עליהן פיזור העקר היה מבוקר, וכן קרקעות הביקורת. לצד זאת, בניית האיזותרמות הוגבלה לשכבה העליונה, 0-3 ס"מ, שכן בשכבה זו הובחן שוני משמעותי יותר בחוזק הספיחה בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת. בהתאם לכך, הקינטיקה נבדקה עבור ספיחה של סימזין ודיורון בדוגמאות קרקע מרביבים, גילת ונגבה הנלקחות מהשכבה העליונה. באיור 7 מוצגות תוצאות ניסויי הקינטיקה, קרי הצגה של הריכוז הספוח כפונקציה של זמן הספיחה במערכת נתונה, כפי שבוצעו על הקרקעות והכימיקלים הנזכרים. מערכות אלה נבנו על בסיס ריכוז התחלתי יחיד עבור הסימזין והדיורון, 2 ו- 8 מ"ג/ליטר בהתאמה. יחס המוצק תמיסה הינו בהתאם ליחס המוצג בטבלה 10.

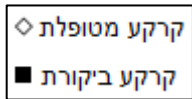
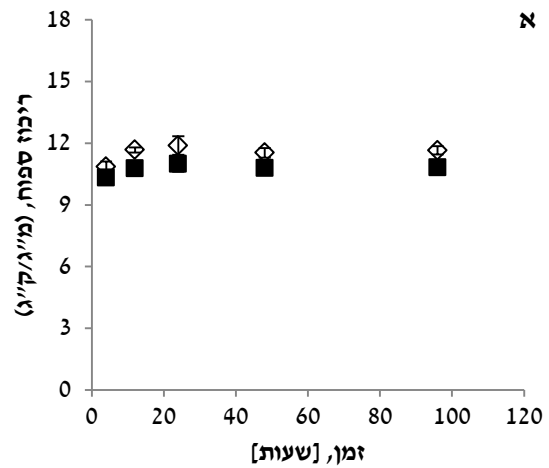
רביבים



נגבה



גילת



איור 7. קינטיקת ספיחה לסימזין (א') ודירון (ב'): ריכוז ספוח כנגד הזמן, על קרקעות מטופלות (מעויינים לבנים) וקרקעות ביקורת (מרובעים שחורים) מרביבים, נגבה, וגילת, 0-3 ס"מ. הקווים האנכיים ע"ג הסמלים מייצגים סטיית תקן. ריכוז התחלתי יחיד עבור הסימזין והדירון, 2 ו-8 מ"ג/ליטר בהתאמה, יחסי מוצק תמיסה ע"פ טבלה 10.

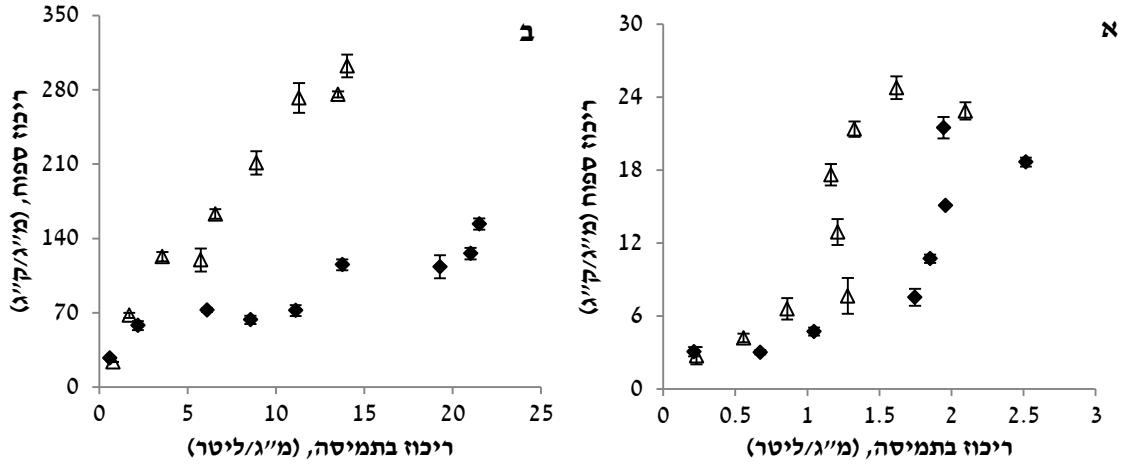
ניתן לראות באיור 7 כי עבור שני הכימיקלים בכל שלוש הקרקעות, ובשתי הקבוצות בכל קרקע, 72 שעות מספיקות להגעה לשיווי משקל בתהליך הספיחה. בפרסומם של (Borisover & Graber, 2002) מוצגת דוגמה ניסויית לכך שזמן הגעה לשיווי המשקל בספיחת תרכובת אורגנית על גבי חומר אורגני שמקורו בקרקע הוא אחיד בריכוזים התחלתיים שונים. תוצאות דומות נצפו בעבודה של בוריסובר וחובריו (Borisover, et al., 2011) אשר הצביעו גם הן על כך שזמן הגעה לשיווי המשקל (משך קינטיקת ספיחתן) של תרכובת אורגנית על חומר אורגני בקרקע דומה בריכוזים התחלתיים שונים. לכן, בהתבסס על ניסויי הקינטיקה שנעשו בעבודה זו לגבי ריכוז התחלתי יחיד של הכימיקל הנבדק, ניתן להניח כי גם בכל הריכוזים הנמדדים באיזותרמת הספיחה שיווי משקל הושג לאחר 72 שעות. ניסויים אלה מאשרים את אמיתותן של מדידות הספיחה בפרק ניסוי הסקר, בו נערכו הניסויים בהסתמך על פרק זמן זהה עד להגעה לשיווי משקל.

6.4 איזותרמות ספיחה של תרכובות אורגניות על קרקעות: השפעת פיזור העקר, מידול

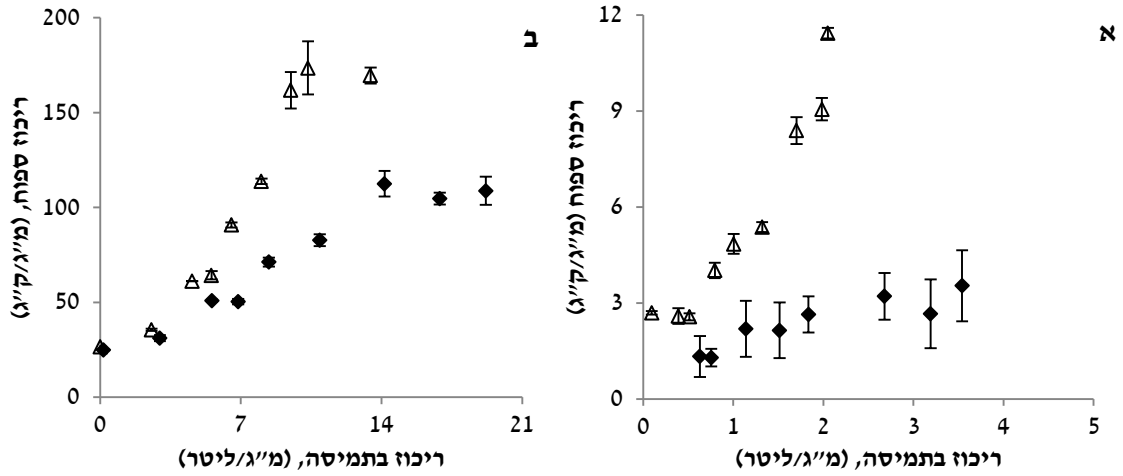
איזותרמות ומנגנונים אפשריים

באיור 8 מוצגות איזותרמות ספיחה עבור הכימיקלים סימזין ודירון לדוגמאות משכבת הקרקע העליונה, 0-3 ס"מ, אשר נדגמו ברביבים, גילת ונגבה כמוצג בטבלה 4. הדוגמאות כוללת קרקעות אחרי פיזור עקר מבוקר וקרקעות ביקורת. איזותרמות הספיחה מוצגות לאורך כל עבודה זו כריכוז הכימיקל הספוח לקרקע כנגד ריכוזו בתמיסה המימית בש"מ. הנקודות באיזותרמה הינן ממוצע החזרות בניסוי, המייצגות אזורי דיגום שונים בחלקת הביקורת או בחלקה המטופלת.

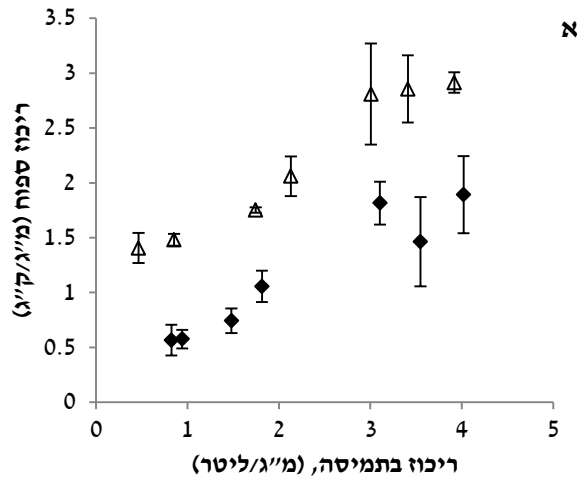
רביבים



נגבה



גילת



איור 8. איזותרמות ספיחה לסימזין (א') ודירון (ב') על קרקעות מטופלות (משולשים לבנים) וקרקעות ביקורת (מרובעים שחורים) מרביבים, נגבה, וגילת, 0-3 ס"מ. הקווים האנכיים ע"ג הסמלים מייצגים סטיית תקן.

באיזותרמות אשר נבנו נצפתה בכל הקרקעות מגמה עקבית הדומה למגמה בניסוי הסקר : קרקעות אשר טופלו בעקר הוכחו כסופחות חזקות יותר כלפי שני האגרוכימיקלים- סימזין ודירון. במרבית המקרים השוני בספיחה פחות מובהק בריכוזים נמוכים, ומתבטא ככל שחלה עליה בריכוז התרכובת בתמיסה או בפאזה הסופחת. יוצאת מן הכלל במגמות אלה היא הקרקע מגילת, בה נשמר הבדל כמעט קבוע בריכוזים הספוחים בין שני הטיפולים בעת ספיחת הסימזין שאינו תלוי בריכוז הסימזין בתמיסה.

על מנת לנסות לאפיין את מנגנון הספיחה המשתקף מהאיזותרמות, נערכה התאמת של ארבעה מודלים כמתואר בפרק השיטות (5.8), אשר מתוכם נבחר המודל אשר נמצא מתאר את האיזותרמות באופן המתאים ביותר מבחינה סטטיסטית.

תוצאות המידול של איזותרמות ספיחה הכוללת גם פרמטרים פיסיקליים וסטטיסטיים מוצגות בטבלאות 15,16,17.

הסבר בעבור ערכים סטטיסטיים מופיע בפרק (5.8.2).

יחידות עבור הפרמטרים :

b- ליטר/ק"ג, i- מ"ג/ק"ג, n- חסר יחידות, Q- מ"ג/ק"ג,

$$-K_f \frac{(m/g)^n}{(m/g \text{ ליטר})^n}$$

טבלה 15. מידול ספיחה של סימזין ודירון על קרקעות מרבניים: פרמטרים פיסיקליים וסטטיסטיים עבור המודל הטוב ביותר.

שגיאת תקן	ערך	פרמטר	Sum of Least squares	R ²	מודל	קרקע	כימיקל
1.3	3.6	i	190	0.88	$S=i+(Q*b*C^n)/(1+b*C^n)$	מטופלת	סימזין
2.3	20.6	Q					
0.18	0.46	b					
2.3	7.0	n					
--	3.2	i	190	0.81	$S=i+(Q*b*C^n)/(1+b*C^n)$	ביקורת ^a	
--	16.5	Q					
--	0.000237	b					
--	14.2	n					
4.9	40.0	K _f	11861	0.94	$S=K_f *C^n$	מטופלת	דירון
0.05	0.76	n					
4.7	28.0	K _f	6571	0.83	$S=K_f *C^n$	ביקורת	
0.06	0.50	n					

^a מודל זה חושב ע"פ אנליזה סטטיסטית מסוג (OBS-PRED) Loss function, אשר לא מספק סטיות תקן לפרמטרים.

טבלה 16. מידול ספיחה של סימזין ודירון על קרקעות מנגבה: פרמטרים פיסיקליים וסטטיסטיים עבור המודל הטוב ביותר.

שגיאת תקן	ערך	פרמטר	Sum of Least squares	R ²	מודל	קרקע	כימיקל
0.3	2.5	i	12.7	0.94	$S=i+K_f \cdot C^n$	מטופלת	סימזין
0.4	2.0	K_f					
0.26	1.94	n					
1.1	4.3	Q	13.2	0.57	$S=(Q \cdot C \cdot b)/(1+b \cdot C)$	ביקורת	
0.53	0.80	b					
11	156	Q	4884	0.88	$S=26.5+(Q \cdot b \cdot C^n)/(1+b \cdot C^n)$	מטופלת	דירון
2.4E-4	1.7E-4	b					
0.8	4.5	n					
8	95	Q	1149	0.96	$S=24.8+(Q \cdot b \cdot C^n)/(1+b \cdot C^n)$	ביקורת	
0.0016	0.0018	b					
0.5	2.9	n					

טבלה 17. מידול ספיחה של סימזין ודירון על קרקעות מגילת: פרמטרים פיסיקליים וסטטיסטיים עבור המודל הטוב ביותר.

שגיאת תקן	ערך	פרמטר	Sum of Least squares	R ²	מודל	קרקע	כימיקל
0.9	1.5	i	0.81	0.91	$S=i+(Q \cdot b \cdot C^n)/(1+b \cdot C^n)$	מטופלת	סימזין
0.2	1.5	Q					
0.01	0.005	b					
2.7	6.6	n					
0.08	0.64	K_f	1.28	0.79	$S=K_f \cdot C^n$	ביקורת	
0.11	0.77	n					

התבוננות במודלים המותאמים (טבלאות 15,16,17) אינה מעלה מסקנה גורפת באשר להשפעתו של פיזור העקר בקרקע על אינטרקציות הספיחה כלפי הכימיקלים סימזין ודירון. באופן כללי ניתן לומר שלבד מאשר בספיחת הסימזין בקרקעות מנגבה וגילת, סוג המודל אינו משתנה בין דגימות הקרקעות המטופלות ודגימות הקרקעות הביקורת. במודלים אלה לא נצפתה התנהגות אשר מזכירה התפלגות של תרכובת בין שתי פאזות בעלת מקדם חלוקה שאינו תלוי בריכוז.

במידול איזותרמות הבאות: סימזין- רביבים (קרקע מטופלת וקרקע הביקורת), גילת ונגבה (קרקע מטופלת בלבד), דירון- נגבה (קרקע מטופלת וקרקע הביקורת), עלה הכורח להוסיף קבוע (i) להתאמת המודל. כמוזכר בפרק (5.8) קבוע זה מתייחס למצב בו הספיחה בריכוזים נמוכים חזקה

מאוד, וכמעט שלא נותר כימיקל בתמיסה שיווי המשקל בריכוזים נמוכים. קבוע זה חושב בתהליך התאמת המודל ומופיע כ (i) בטבלת ההתאמה, או הוסף למשוואת המודל כתנאי התחלה בטרם העיבוד הסטטיסטי (דירון, נגבה). מכיוון שקבוע זה מופיע הן בקרקעות המטופלת והן בקרקעות הביקורת, לא ניתן לייחס את התרומה החזקה לספיחה בריכוזים הנמוכים לתוספת העקר לקרקע.

שתי תופעות חריגות הובחנו באיזותרמות הספיחה דלעיל: הראשונה, התנהגות סיגמואידלית (סימזין/רביבים בקרקע מטופלת ובקרקע הביקורת, דירון/נגבה בקרקע מטופלת ובקרקע הביקורת, סימזין/גילת בקרקע המטופלת), והשנייה, מעריך פרוינדליך (n) הגדול מאחת (סימזין/נגבה-קרקע מטופלת). שתי תופעות אלה מבטאות תופעה של ספיחה קואופרטיבית המציגה התנהגות בה ניכר כי הגדלת ריכוז התרכובת תורמת בדרך כלשהי להגברת חוזק הספיחה ולעליה בשיעור מקדם החלוקה, שלא כמו באיזותרמות הספיחה הקלאסיות המתארות אינטראקציות עם אתרי ספיחה בלתי תלויים.

בספרות לעיתים נמצא תיעוד לגבי איזותרמות בעלות מעריך פרוינדליך ($n < 1$, מחקרם של Xia & Pignatello, 2001) הבוחן ספיחת מספר כימיקלים ע"ג כבול, 93% ח"א (Pahokee soil), מצביע על תופעה כזו, ואף מציין כי על פי רוב כי גם בפרסומים בהם הובחנה התופעה קיים ערפול לגביה בשל המחסור ברצף נקודות. מחקר נוסף אשר מצביע על התופעה, הינו (Li, et al., 2006) אשר מדגים כי לספיחת הכימיקל אלכלור לסמקטיט אשלגנית ישנו אופי קואופרטיבי (כך במקור). במאמר זה מוצגים מספר הסברים לתופעה, כגון סידור מחודש של לוחות החרסית, ויצירת אתרי ספיחה נוספים, וכן קונדנסציה (דחיסה) של הנספח על גבי החרסית. עוד מוזכר כי תופעות אלה נצפו גם בספיחת פסטיצידים על סמקטיט סידנית, וסמקטיט רוויה ביוני אלומיניום.

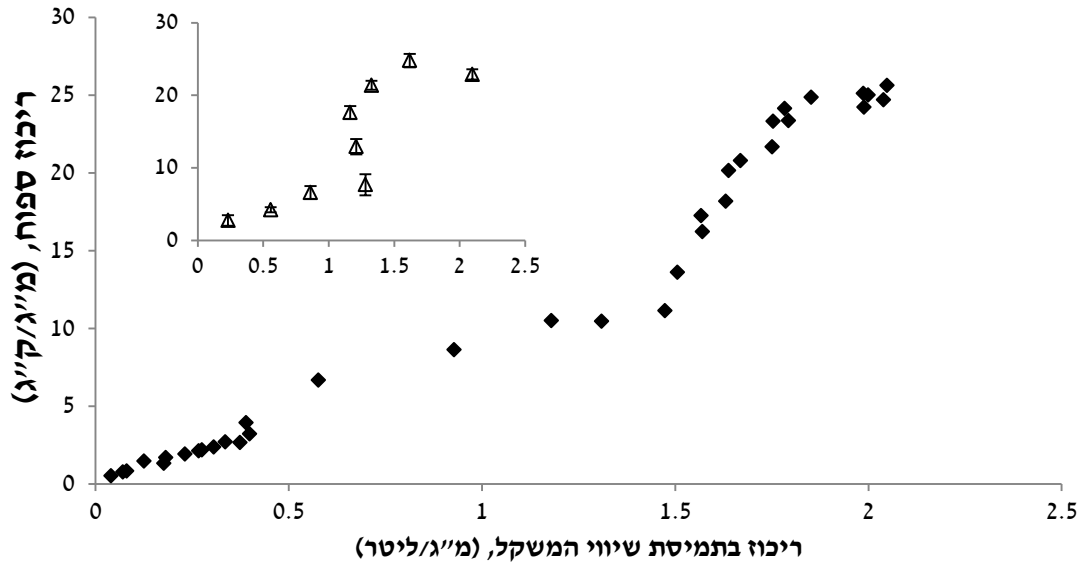
כאשר נבחנת משוואת פרוינדליך בהקשרה הפיזיקלי, קרי התפלגות של אתרי אינטרקציה בהתאם לאנרגיית הספיחה שלהם, עולה כי מעריך השווה או פחות מאחת מתקבל על הדעת לשם תיאור התופעה הפיזיקלית, וכן מתיישב עם הקשר למודל לנגמיר כפי שהוצג בפרק פירוט המודלים (5.8.1). בהינתן מעריך $n < 1$ אין זה ודאי כי ניתן לפרש את המשוואה בדרך המקובלת. באופן מעשי נדמה כי ישנה עליה במספר אתרי האינטראקציה הזמינים ו/או אפיניות עבורם ככל שעולה הריכוז- כלומר, עצם ספיחת הכימיקל מסייעת להגדלת פוטנציאל הספיחה. אפשרות זו נזכרת במאמרם של (Borisover & Graber, 2002), בו מצוין כי חומר נספח מסוגל לייצר לעצמו אתרי ספיחה חדשים על גבי הסופח ובכך גדל מעריך פרוינדליך (n). הסבר נוסף לתופעה זו הינו התרחשות השלב המעריכי של תהליך מאופיין על ידי מודל פלורי-היגנס, Flory-Huggins (Xia & Pignatello, 2001), ומשמעותו הינה עליה באינטראקציות בין הנספח לבין עצמו.

תופעה הנדמית כסיגמואידליות של ספיחה נצפתה לעיתים בספיחת גזים אורגניים כבזון, טולואן, דיכלורומתאן על גבי משטחים הידרופוביים (Yun, et al., 1998, Yun, 2000), וכן בספיחת גזים על גבי מזופורות (Groen, et al., 2003) בספיחת אלקטרוליטים מתוך תמיסה מימית על קולואידים (Nakagaki, et al., 1973) ואף בספיחת חומר אורגני לקרקע (Haham, et al., 2012, Borisover & Graber, 2003) אם כי תופעה זו אינה שכיחה. לתופעה זו נמצאו שלל הסברים, אשר בחלקם דומים להסברים אשר ניתנו לתופעה הקודמת אשר נזכרה, אשר הציגה מעריך פרוינדליך גדול מאחת, כגון:

א. ספיחה רב שכבתית ואינטרקציות של החומר הנספח עם עצמו במגוון דרכים- אינטרקציות אופקיות ולטרליות (Nakagaki, et al., 1973), ב. מילוי נקבובים בתהליך קונדנסציה המערב אינטרקציות נספח-נספח (Park & Knaebel, 1992), ג. גידול במספר אתרי האינטראקציה הזמינים בסופח (Borisover & Graber, 2002), אשר, במקרה של ספיחה לחומר האורגני בקרקע, מוסבר על ידי תפיחת החומר האורגני, כלומר התרחבות נפחית ופתיחה של אתרים נוספים המסוגלים לקיים אינטרקציה על גבי ובתוככי החומר האורגני הסופח (intra/extra organic matter interactions).

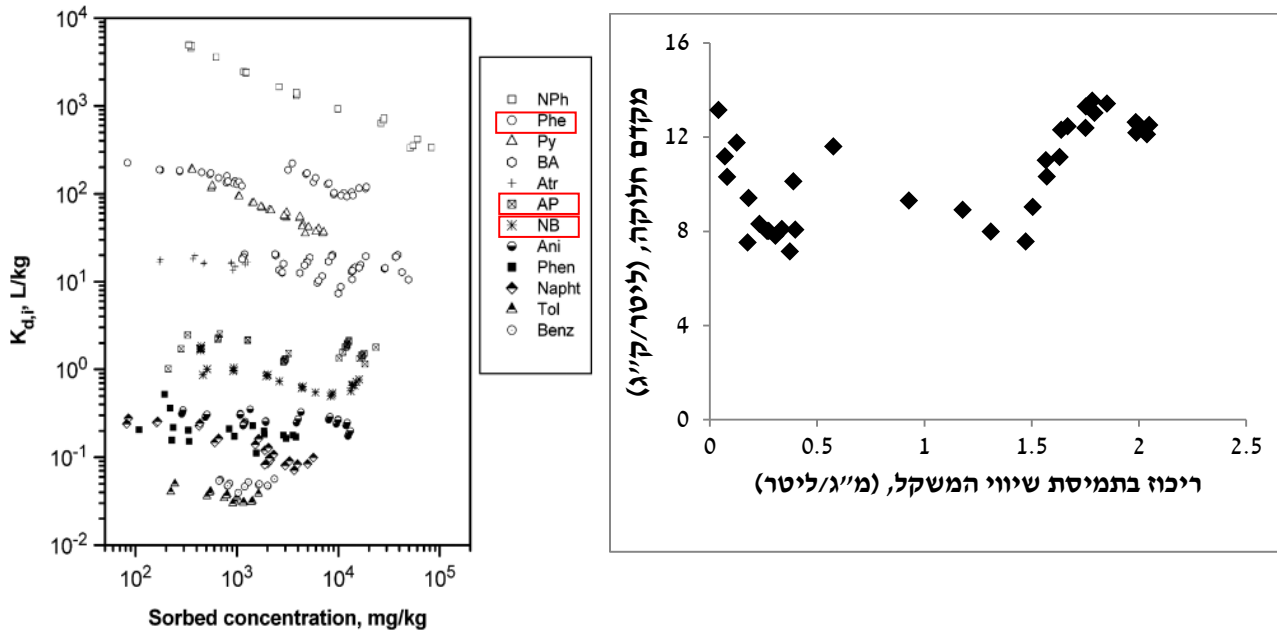
אחת הדרכים לתאר את איזותרמת הסיגמואיד, הינה מודל פרוינדליך-לנגמיר (משוואה V) אשר מופיע בפרק פירוט המודלים (5.8.1). כמצוין, ייחודה של משוואה זו תלויה בהיותו של ריכוז הכימיקל נתון בחזקה אשר גדולה מאחת ($n > 1$), עובדה זו מעניקה לו משקל רב יותר בקביעת צורת האיזותרמה.

התאמתה של איזותרמת הסיגמואיד נבחנה באיזותרמה מפורטת אף יותר בעלת שלושים וחמישה ריכוזים התחלתיים בטווח של 0.09-4.61 מ"ג/ליטר של הכימיקל סימזין, אשר נבנתה על הקרקע המטופלת מרביבים כמוצג באיור 9.



איור 9. איזותרמת ספיחת סימזין ע"ג קרקע מטופלת מרביבים, 0-3 ס"מ, בשלושים וחמישה ריכוזים. בתמונה העליונה האיזותרמה המקורית עבור הסימזין על אותה הקרקע, כמופיע באיור 8.

עבור איזותרמה זו לא התאפשר להתאים את מודל פרוינדליך-לנגמיר, ככל הנראה בשל העקמומיות בצורת האיזותרמה אשר מופיעה סביב טווח הריכוזים 0.3-0.5 מ"ג/ליטר בתמיסת שיווי המשקל. עם זאת, ישנן שיטות נוספות להוכיח את התנהגותה של האיזותרמה כסיגמואידלית, דוגמת בחינת התנהגותו של מקדם החלוקה, אשר רגיש יותר לשינויים מאשר ערך הספיחה עצמה כפי שנעשה במאמר של בוריסובר וגרבר (Borisover & Graber, 2003).



איור 10. השתנות מקדם החלוקה K_d באיזותרמה. הגרף מימין: נתונים מאיור 9 עבור ספיחת סימזין ע"ג קרקע מטופלת מרביבים, 0-3 ס"מ. משמאל הגרף כפי שלקוח מאת (Borisover and Graber 2003) - באדום מסומנים החומרים בעלי ההתנהגות הסיגמואידלית.

באיור 10 ניתן לראות התנהגויות זהות של מקדם החלוקה בנתוני שתי העבודות- חלה ירידה בשיעורו של מקדם החלוקה עם הריכוז עד הגעה לנקודת מינימום, ומשם מתהפכת המגמה ומקדם החלוקה שב ועולה. בנתונים מעבודה זו התופעה מובחנת בברור פעם ראשונה באזור הריכוזים 0.3-0.5 מ"ג/ליטר ופעם נוספת, ברורה יותר, בסביבת הריכוז 1.5 מ"ג/ליטר. עם זאת, ההסתכלות על נקודות המינימום של מקדם החלוקה אינה הכרחית, משום שניתן להבחין כי מקדם החלוקה בריכוזים הגבוהים גבוהה מזה אשר מופיע בכל ריכוזי הביניים.

פרסום נוסף אשר הציג איזותרמות ספיחה מפורטות הינו פרסומם של (Xia & Pignatello, 2001), בו נבנו איזותרמות מלמעלה מ-64 ריכוזים התחלתיים, ובו נזכרה חשיבותה של בניית איזותרמת ספיחה מפורטת ומרובת ריכוזים, על מנת לעמוד על טיבו האמיתי של מנגנון הספיחה.

בהנחה שאכן האיזותרמות בשיווי משקל, תופעות אלה, על אף שניתוחן לא הגיע לכלל בשלות, עשויות לחזק את רעיון תפיחת המטריקס הסופח.

6.5 בחינת מקדמי החלוקה

בחינה נוספת של תהליכי הספיחה נעשתה ע"י ניתוח מקדמי החלוקה כמפורט בפרק (5.8.3). מקדמי חלוקה אלה חושבו מתוך האיזותרמות אשר הוצגו באיור 8, עבור הסימזין והדיורון ומופיעים כממוצע החזרות הנבדקות בשני קצוות טווח הריכוזים, כלומר בריכוז הנמוך ביותר ובריכוז הגבוה ביותר בתמיסת שיווי המשקל.

בחירה של חישוב מקדמי החלוקה בערכי הקצה של תמיסת שיווי המשקל התבצעה בכדי לייצג את התנהגותה של הספיחה כתלות בריכוז המשתנה, וזאת היות והמודלים המותאמים אינם זהים בכל האיזותרמות, ואינם מאפשרים השוואה ישירה ביניהם (איור 6).

עבור איזותרמות הספיחה של סימזין ודיורון בקרקעות מרביבים גילת ונגבה (0-3 ס"מ) מוצגים מקדמי החלוקה בטבלה 18.

טבלה 18. מקדמי החלוקה (ליטר/ק"ג) של סימזין ודיורון בקרקעות מנגבה, רביבים וגילת (0-3 ס"מ) אשר התקבלו בריכוז התמיסה הנמוך ביותר ובריכוז הגבוה ביותר באיזותרמת הספיחה^a.

קרקע	טיפול בעקר	סימזין			דיורון		
		$K_d (1)^c$	סטיית תקן	$K_d (2)^c$	סטיית תקן	$K_d (1)$	סטיית תקן
רביבים	מטופלת	13.3	6.6	10.9	0.7	30.5	0.5
	ביקורת	14.9	4.6	7.4	0.3	46.0	1.7
נגבה	מטופלת	28.9	3.6	5.6	0.2	13.9	0.5
	ביקורת	1.7	0.5	1.0	0.4	10.5	1.1
גילת	מטופלת	3.0	0.4	0.74	0.03		
	ביקורת	0.7	0.2	0.47	0.09		

^a בקרקע מנגבה, בספיחת הדיורון על שתי דגימות הקרקע, ובספיחת הסימזין על הקרקע המטופלת נלקח מקדם החלוקה של הריכוז השני בסדרת הריכוזים, זאת משום שהראשון הינו בעל ערכים גדולים בשני סדרי גודל ומעלה מערכי מקדם החלוקה בשאר חלקי האיזותרמה, ואינם מייצגים את ההתנהגות הכללית בריכוזים אחרים.

^b $K_d (1)$ - מקדם החלוקה עבור הריכוז הנמוך ביותר המרכיב את האיזותרמה.

^c $K_d (2)$ - מקדם החלוקה עבור הריכוז הגבוה ביותר המרכיב את האיזותרמה.

בחינה ראשונית של הנתונים מעלה כי בכל המקרים חלה ירידה בערכו של מקדם החלוקה בין ריכוז התמיסה הנמוך ביותר לזה הגבוה ביותר. תופעה זו יוצרת רושם מנוגד לכאורה לתופעת הספיחה הקואופרטיבית שהוסברה בפרק (6.4). הסבר להתנהגות זו של מקדמי החלוקה היא היותו של מודל הספיחה קואופרטיבי רק בחלק מוגדר באיזותרמות המדוברות- במודלים המתארים עקומה סיגמואידלית (סימזין/ רביבים, דיורון/נגבה, וסימזין/גילת- קרקע מטופלת) הספיחה הקואופרטיבית מתבטאת רק בחלק בו ישנה עליה במקדמי החלוקה עם עליית ריכוז הכימיקל בתמיסה. במודל בו

מעריך פרוינדליך גדול מאחת (סימזין/נגבה- קרקע מטופלת) הספיחה היא קואופרטיבית בכל הריכוזים. ההשתנות של מקדמי החלוקה בין הריכוז הגבוה ביותר לזה הנמוך ביותר אינה עקבית בשני הכימיקלים הנבדקים בין קרקע הביקורת לקרקע המטופלת, כלומר, לא ניתן לקבוע באופן חד משמעי כי בקרקעות המטופלות בעקר חל שינוי חד יותר מאשר בקרקעות הביקורת במקדם החלוקה בין הריכוז הנמוך לגבוה ביותר, ולהפך.

הקרקע מרביבים, אשר טופלה בעקר באופן האינטנסיבי ביותר מבין שלוש הקרקעות (טבלה 4) לא הצטיינה בכושר ספיחת סימזין גבוה יותר מאשר הקרקע מנגבה, אך לעומת זאת ספיחת הדירון בה הייתה גבוהה באופן מובהק מאשר ספיחתו מנגבה. הקרקע מגילת אשר עלתה על שתי הקרקעות האחרות בשיעור הפחמן האורגני (איור 2) הציגה את הספיחה החלשה מבין הקרקעות ביותר כלפי הסימזין, הן בקרקע הביקורת והן בקרקע המטופלת. הממצאים לעיל עשויים לרמז על כך שבעת בחינה השוואתית של תהליכי ספיחה בין אתרים שונים אשר חוו היקפי פיזור עקר כניסוי זה, ישנה חשיבות גבוהה יותר להרכבו של החומר האורגני בעקר ובקרקע (ואולי אף בהרכבה המינרלי של הקרקע) מאשר לכמותו של העקר והשפעתו על תכולת הפחמן האורגני בקרקע.

יש לציין כי מקדמי החלוקה אשר התקבלו באיזותרמת הספיחה של הסימזין על קרקע מגילת לא תאמו את מקדמי החלוקה אשר נמצאו בניסוי הסקר, והציגו הבדל של למעלה מסדר גודל אחד. הבדלים אלה ניכרו הן בקרקע המטופלת והן בקרקע הביקורת, וניתן ליחסם לפרק הזמן אשר עבר בין עריכת ניסוי הסקר לשלב בניית האיזותרמות (כשישה חודשים).

לצורך השוואתם של מקדמי החלוקה לסימזין ודירון מעבודה זו לעומת מקורות ספרותיים המתמודדים עם ספיחתם לקרקעות, נערכה סקירה של עבודות המתייחסות לפיזור קרקעי של פסולת פסולת מוצקה למחצה (שמקורה בתהליך דו פאזי של הפקת שמן הזית), ולהשפעה על האינטרקציות כימיקל-קרקע. על אף שלא ניתן להתייחס לפסולות אלה כאל גורם המדמה בצורה נאמנה את העקר, ניתן באופן זה לקבל תמונה כללית לגבי השפעתם של תוצרי לוואי אלה על הספיחה.

טבלה 19 מציגה מקדמי חלוקה (K_d) ממוצעים עבור תרכובות אורגניות זהות או דומות לאגרוכימיקלים איתם נעשה שימוש בעבודה זו על קרקעות שונות המטופלות בפסולות בתי בד שאינן עקר. האותיות א', ב', ג' מייצגות טיפולים שונים כמפורט לאחר הטבלה. במקרים בהם לא הופיעו מקדמי חלוקה נתונים, חושבו ערכיהם מתוך משוואות המודל שהוצגו במאמר. החישוב מתייחס לטווח הריכוזים הרלוונטי לאגרוכימיקלים בניסויים אשר בוצעו בעבודה הנוכחית, וערך מקדם החלוקה המוצג להלן הוא למעשה ממוצע בין הערך בריכוז הגבוה ביותר, לזה הנמוך ביותר.

טבלה 19. מקדמי חלוקה (ליטר/ק"ג) עבור דיורון, סימזין ואטרזין^א על קרקעות המטופלות בפסולת שמקורה בבתי בד. האותיות א', ב', ג' מייצגות טיפולים שונים, והמספרים 1/2 מייצגים קרקעות מאזורים שונים.

סימזין				דיורון					
ג	ב	א	ביקורת	ג	ב	א	ביקורת	מקור	
		2.6	0.6					1	<i>Cabrera et al., 2008.</i> ¹
		11.7	7.9					2	
	2.4	1.9	1.1						<i>Albarran et al., 2004.</i> ²
				17.7	23.6	12.5	5.8		<i>Lopez-Pineiro et al., 2010.</i> ³
					8.3	3.0	1.9	1	<i>Cox et al., 2007.</i> ⁴
					9.8	5.2	9.8	2	
	8.9	2.8	1.1						<i>Albarran et al., 2003.</i> ⁵
						8.8	2.0	1	<i>Cabrera et al., 2007.</i> ⁶
				3.3	7.5	9.9	3.7	2	
					6.2	7.8	3.4		<i>Cabrera et al., 2009.</i> ⁷
1.9	2.2	4.8	0.8						<i>Delgado-Moreno et al., 2007.</i> ⁸

^א בעבודתם של (Cabrera et al., 2008) נערך שימוש באטרזין.

- 1- ניסוי מעבדה. פיזור פסולת עד העשרת הפחמן האורגני בקרקעות ל 2.78% ו- 4.38%.
- 2- ניסוי מעבדה. פיזור פסולת, כ- 5% ו 10% אחוז משקלי בטיפולים א' וב' בהתאמה.
- 3- ניסוי שדה. פיזור של 24-27 טון/הקטאר. טיפול א': דגימת קרקע בשנת פיזור הפסולת, טיפול ב': דיגום הקרקע כשנתיים מזמן פיזור הפסולת, טיפול ג': פיזור פסולת במעבדה- בין 5-10% אחוז משקלי.
- 4- ניסוי מעבדה. פיזור בשיעור 10% משקלי בשני הטיפולים, טיפול א': פיזור פסולת נוזלית אשר עברה קומפוסטציה, טיפול ב': פיזור פסולת נוזלית אשר עברה לא קומפוסטציה.
- 5- ניסוי מעבדה. פיזור פסולת מוצקה, כ- 5% ו 10% אחוז משקלי בטיפולים א' וב' בהתאמה.
- 6- ניסוי מעורב. טיפול א': מעבדה, פיזור פסולת בשיעור 10% משקלי, טיפול ב': מעבדה, פיזור פסולת אשר עברה קומפוסטציה בשיעור 10% משקלי, טיפול ג': פיזור בשדה, 18 טון/הקטאר.
- 7- ניסוי מעבדה. טיפול א': פיזור בשיעור 10% משקלי בשני הטיפולים, טיפול א': פיזור פסולת אשר לא עברה קומפוסטציה, טיפול ב': פיזור פסולת אשר עברה קומפוסטציה.
- 8- ניסוי מעבדה. פיזור ע"ג קרקע כ 200 טון/הקטאר של סוגי פסולות. טיפול א': פסולת אשר עברה קומפוסטציה, טיפול ב': פסולת אשר עברה קומפוסטציה, טיפול ג': פסולת טרייה.

(עבור הפרוט דלעיל, אחוז משקלי = אחוז משקלי של פסולת מפוזרת מתוך משקל דגימת הקרקע הנבדקת).

ראשית יש לציין כי בכל המחקרים לעיל, זמן הקינטיקה של הגעה לשיווי משקל בתהליכי הספיחה היה למטה מ- 24 שעות. בחינה של הנתונים מטבלה 19, מעלה את המסקנה כי פיזור הפסולת האורגנית מבתי הבד על הקרקע מגביר באופן מובחן את ספיחתם של הסימזין, האטרזין והדירון לקרקע, כמעט בכל המקרים הנבדקים.

מקדמי החלוקה הממוצעים לכל הקרקעות המטופלות בעת ספיחת הדירון עומדים על 9.5 ל"ק"ג לעומת 4.43 ל"ק"ג בקרקעות הביקורת, ואילו בספיחת הסימזין המקדמים הינם 3.55 ו 0.99 ל"ק"ג בהתאמה. סטית תקן במקרים אלה לא חושבה שכן מדובר על טיפולים שונים בהיקפם ובטיבם על קרקעות אשר שונות גם הן זו מזו. מהשוואת מקדמי החלוקה המתקבלים בעבודה זו (איור 8, טבלה 18) עם הערכים דלעיל, ניתן לראות כי במקרים הנבחנים, הערכים בעבודה זו גבוהים פי 3-4.5 בסימזין, ופי 2-4 בדירון. בהתבסס על ההנחה כי החומר האורגני הוא הסופח העיקרי בקרקע, כפי שמשקף במחקרים הספרותיים הנזכרים, עשויה לעלות ההיפותזה כי הקרקעות הנבחנות במחקר זה עשירות ביותר ח"א לעומת אלו המצוינות בספרות. טענה זו שגויה, שכן כפי שעולה מטבלה 20, ניכר כי המצב הפוך, ושיעור הפחמן האורגני בכל הקרקעות במאמרים הנבחנים גבוה באופן משמעותי מהקרקעות אשר נדגמו ברביבים ובנגבה אשר נבדקו במחקר זה. הקרקע מגילת גבוהה בשיעור הפחמן האורגני שבה רק מחלקן של הקרקעות (הן בקרקע הביקורת והן בקרקע המטופלת), אך מאידך בהתבוננות מקרוב ניתן לראות כי מקדמי החלוקה בה נמוכים, בייחוד בריכוזים הגבוהים- מקדמי חלוקה בריכוזים הגבוהים ביותר עומדים על 0.74 ו- 0.47 ליטר/ק"ג בקרקע המטופלת והביקורת בהתאמה.

טבלה 20. אחוז הפחמן האורגני בקרקעות המופיעות בטבלה 19, ובקרקעות אשר נבדקו בעבודה זו (עומק 0-3 ס"מ).

מקור	שיעור פחמן אורגני (% משקלי)			
	קרקע/טיפול	ביקורת	א	ב
1 <i>Cabrera et al., 2008.</i> ¹	0.36	2.78		
	1.85	4.38		
2	0.56	2.2	3.62	
	1.05	4.6	4.8	
3. <i>Lopez-Pineiro et al., 2010.</i> ³	0.6	1.7	3.3	
	1.5	2.2	3.7	
1 <i>Cox et al., 2007.</i> ⁴	0.56	2.2	4.5	
	0.63	4.8		
2 <i>Albarran et al., 2003.</i> ⁵	1.8	4.3	4.5	2.8
	1.1	2.5	2.6	
1 <i>Cabrera et al., 2007.</i> ⁶	2.1	4.4	3.5	3.4
עבודה זו :	רביבים	0.23	1.1	
	נגבה	0.56	0.8	
	גילת	1.5	3	

בשל הפרכת ההיפותזה לעיל, יש לבחון את היתכנות ההנחה הראשונית כי החומר האורגני בקרקע הוא הסופח העיקרי. לשם כך נערך נרמול של מקדם החלוקה (K_d) לשיעור הפחמן האורגני בקרקע ע"פ:

$$K_{oc} = K_d / \%OC \times 100 \quad \text{(VIII)}$$

היחידות הצמודות למקדם החלוקה המנורמל הינן ליטר/ק"ג פחמן אורגני.

מקדם החלוקה K_d הנבחר לצורך חישוב זה הינו הממוצע אשר חושב בין מקדמי החלוקה בריכוז הגבוה ביותר ובין זה אשר בריכוז הנמוך ביותר של התרכובת בתמיסה (ע"פ טבלה 18), וערכיו מופיעים בטבלה 21. סטיית תקן לא תוצג שכן במקרה של ממוצע בין מקדמי החלוקה היא תציג את מידת אי הלינאריות של איזותרמת ספיחה ולא את טווח הערכים של המקדם.

טבלה 21. מקדמי חלוקה ממוצעים (K_d) ומנורמלים לתכולת פחמן אורגני (K_{oc}) לסימזין ודירון, מתוך איזותרמות הספיחה על קרקעות מרביבים, נגבה וגילת (0-3 ס"מ).

קרקע	טיפול	סימזין		דירון	
		K_d (ל"/ק"ג)	K_{oc} (ל"/ק"ג)	K_d (ל"/ק"ג)	K_{oc} (ל"/ק"ג)
רביבים	קרקע מטופלת	12.1	1100	26.1	2371
	קרקע ביקורת	11.1	4844	26.6	11561
נגבה	קרקע מטופלת	17.2	2152	13.3	1660
	קרקע ביקורת	1.4	245	8.1	1449
גילת	קרקע מטופלת	1.9	63		
	קרקע ביקורת	0.6	39		

הערה:

מטבלה 21 נדמה כי ההבדל בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת אינו גדול מבחינת הספיחה כפי שמתבטא ממקדמי החלוקה המוצגים. עם זאת, יש לציין כי זהו מקדם חלוקה ממוצע בין הריכוזים הקיצוניים, ועשוי לעוות את התמונה. בפועל- ההבדל משמעותי יותר, וממוצע של כל מקדמי החלוקה באיזותרמה ניתן לראות בברור את עדיפותה של הקרקע המטופלת מבחינת פוטנציאל הספיחה, כפי שמשקף באיור 8.

מטבלה 21 עולה כי בקרקע מגילת התקבלו מקדמי חלוקה מנורמלים (K_{oc}) נמוכים, לעומת מקדמי החלוקה המנורמלים בקרקעות מרביבים ונגבה, אשר הינם גבוהים ביותר.

ידוע כי תחת תנאים מסוימים קיים קשר בין המקדם המנורמל – K_{oc} , למקדם חלוקת התרכובת בין אוקטנול ומים – K_{ow} , כמתואר ב- (Di Toro, et al., 1991):

$$\log K_{oc} = 0.00028 + (0.983 * \log K_{ow}) \quad (IX)$$

טבלה 22 מציגה את מקדמי K_{oc} המחושבים מתוך מקדם החלוקה אוקטנול/מים של סימזין ודירון (טבלה 7) בהתאם למשוואה IX, וכן את מקדמי K_{oc} מתוך נתונים ספרותיים, למול המקדמים שהתקבלו בניסויים בעבודה זו.

טבלה 22. מקדמי חלוקה מנורמלים לתכולת פחמן אורגני בקרקע (ל"ק"ג): מחושבים מתוך משוואה IX, מתוך נתונים ספרותיים, וכפי שהתקבלו בעבודה זו עבור ספיחה של סימזין ודירון בקרקעות מרביבים ונגבה (בדוגמאות משכבה 0-3 ס"מ).

עבודה זו	ערך מחושב	ערך ספרותי	
245-4844	139	130 ^a	סימזין
1448-11561	431	418-560 ^b	דירון

^a Gunasekara., 2004.

^b Moncada., 2004.

מתוך טבלה 22 מסתמנת חריגה משמעותית של מקדם החלוקה המנורמל לתכולת הפחמן האורגני בעבודה זו לבין הערכים הספרותיים הידועים והערכים המחושבים על פי משוואה IX. חריגה זו עשויה לרמז על כך שלמעשה נרמול מקדם החלוקה לתכולת חומר אורגני אינו נכון במקרים אלה, וזאת חרף העובדה כי הוא הוכח כתורם לעליה בספיחה בכל קרקע בפני עצמה.

בחינה נוספת אשר נערכה לשני הכימיקלים לכל שלוש הקרקעות כללה נרמול הפרש מקדמי החלוקה בריכוז יחיד להפרש בתכולת הפחמן האורגני בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת (טבלה 23). הריכוז הנבחר הינו השישי בסדר עולה בתמיסת שיווי המשקל, כאשר הריכוזים ההתחלתיים בשתי האיזותרמות המשוות היו זהים לחלוטין, וכן גם יחס המוצק תמיסה, כמפורט בטבלה 10. ריכוז זה נבחר משום שהינו מייצג באופן נאמן את התנהגות האיזותרמות ואת מקדם החלוקה שלהן, בשל היותן לא לינאריות.

טבלה 23. נרמול הפרש מקדמי החלוקה בריכוז נבחר^a להפרש בתכולת הפחמן האורגני בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת עבור סימזין ודירון בדגימות הקרקע מרביבים ונגבה וגילת.

קרקע	הפרש תכולת פחמן אורגני (%)	הפרש מקדם חלוקה (ל"ק"ג)		הפרש מנורמל להפרש הפחמן האורגני (ל"ק"ג)	
		סימזין	דירון	סימזין	דירון
רביבים	0.87	4.7	15.4	543	1767
נגבה	0.24	2.7	6.6	1129	2762
גילת	1.5	1.3		87	

^a ריכוז שיווי המשקל השישי בסדר עולה מתמיסת שיווי המשקל.

כפי שעולה מטבלה 23, ערכי הפרש מקדמי החלוקה המנורמלים להפרש בתכולת הפחמן האורגני בקרקעות מרביבים ונגבה גבוהים באופן יחסי לערכים הספרותיים. לתופעה זו עשויים להיות שני פירושים: א) תרומתו של החומר הינה איכותית בעיקר, ומעידה על פוטנציאל ספיחה גבוה במיוחד של העקר ומרכיביו ב) בהנתן העובדה כי הרכבן המכני של הקרקעות דומה, יתכן כי ישנו מרכיב או תהליך נוסף במערכת הקרקע-העקר המעודד "ספיחה בעלת אפיניות חזקה" לכימיקלים המדוברים. בקרקע מגילת לא הובחנה תופעה יוצאת דופן בנרמול דיפרנציאלי של עליית הספיחה בנוכחות העקר, והערכים המתקבלים אף מצויים מתחת לטווח המצופה- דבר אשר יכול לאשש את התרומה לספיחה הודות לחומר האורגני המוסף.

בעבודתם של (Cox, et al., 2007), בה נבחן שיעור קשירת דיורון לחומר אורגני מסיס אשר מקורו בפסולת בתי-בד נמצא כי שיעור הקשירה קטן בשני סדרי גודל מהספיחה על גבי קרקע שעברה פיזור של פסולת זו. לא נמצאו ממצאים בספרות לגבי יכולתו של הסימזין להקשר באופן משמעותי לחומר אורגני מסיס אשר מקורו מבתי בד.

משום כך, עולה הסברה כי ייתכן שהחומר האורגני אינו הסופח החשוב היחיד במערכת זו, ויש לבחון את תפקידה של החרסית המינרלית כסופח משמעותי לתרכובות הסימזין והדיורון בקרקעות מרביבים ונגבה.

6.6 חרסית כמרכיב קרקע המשפיע על אינטראקציות ספיחה

כפי שהסתמן מפרק (6.5) קיימת האפשרות כי החומר האורגני אינו בהכרח הסופח העיקרי היחיד בקרקע. במחקרים אשר בוחנים ספיחת אגרוכימיקלים לקרקעות אשר מטופלות בפסולת שמקורה בבתי בד דוגמת, אלה הנזכרים בטבלה 19, מקובל כי החומר האורגני בקרקע הוא האחראי העיקרי בקרקע לספיחה.

עם זאת, גם החרסית המינרלית מוכרת כסופחת יעילה של כימיקלים. טבלה 24 מתייחסת למקדמי חלוקה מתוך מאמרים הבוחנים ספיחת סימזין לחרסיות מינרליות שונות, אשר כולן בעלות תכולת חומר אורגני זניח.

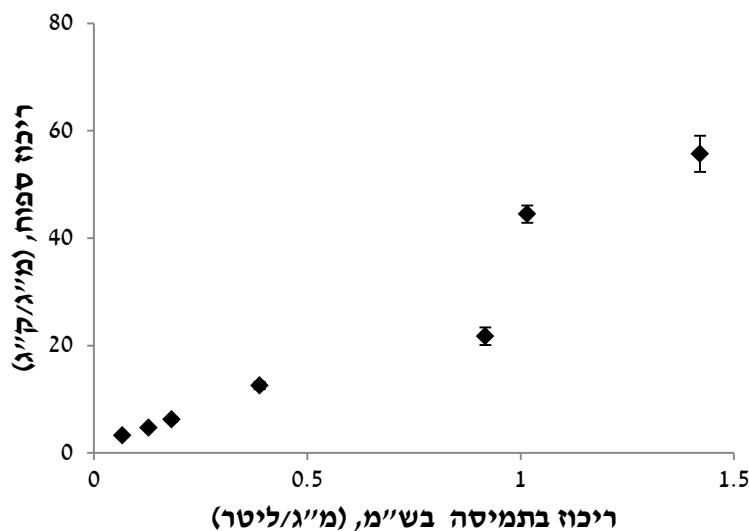
טבלה 24. ערכי מקדמי חלוקה בספיחת סימזין ע"ג מגוון חרסיות נטולות ח"א:

מקור	סוג חרסית	מקדם חלוקה (ליטר/ק"ג)
<i>Celis et al., 1997</i>	בנטוניט סידנית (וויומינג)	19
<i>Cox et al., 2000</i>	מונטמורילוניט סידנית (וויומינג)	17
<i>Cruz-Guzmán et al., 2004.</i>	מונטמורילוניט (וויומינג) מושרית ב HNO_3 ושטופה במים מזוקקים	34-51
<i>Sanchez-Martin et al., 2006^a</i>	מונטמורילוניט	9
	קאוליניט	8
	מוסקוביט	9
<i>Sannino et al., 1999</i>	מונטמורילוניט נתרנית	16 ^b

^a שימוש באטרזין במקום סימזין, לא קיים אזכור לגבי קטיונים חליפיים
^b ערך נתון

מתוך טבלה 24 ניכר כי בספיחת סימזין על גבי חרסיות, מתקבלים מקדמי חלוקה קרובים למדי למקדמי החלוקה של סימזין אשר התקבלו בעבודה זו. יתרה מכך, מספר מאמרים נוספים דוגמת זהו של (Gunasekara, 2004), וכן (Sheng, et al., 2001) מציינים מפורשות כי חרסית מסוג סמקטיט עשויה להוות סוכני ספיחה משפיעים ביותר בקרקע.

על מנת לאשש את הטענה כי החרסית יכולה להיות אחראית, לפחות באופן חלקי, לספיחת הרבצידיים כסימזין, נבנתה איזותרמת ספיחה לסימזין על גבי חרסית מונטמורילוניט-סידנית, כמוצג באיור 11.



איור 11. איזותרמת ספיחת סימזין על גבי חרסית מונטמורילוניט-סידנית, כל נקודה הינה ממוצע של 3 חזרות. הקווים האנכיים ע"ג הסמלים מייצגים סטיית תקן.

לנתונים המוצגים באיור 11 הותאם המודל המתאים ביותר מתוך ארבעת המודלים אשר הותאמו לאיזותרמות כמפורט בפרק 5.8. פרמטרים למודל זה מוצגים בטבלה 25.

טבלה 25. התאמת מודל פרוינדליך לאיזותרמת ספיחת סימזין ע"ג חרסית מונטמורילוניט סידנית (איור 12).

כימיקל	סופח	מודל	R^2	Least squares	פרמטר	ערך	שגיאת תקן
סימזין	חרסית מונטמורילוניט סידנית	$S=K_f \cdot C^n$	0.88	879	K_f	36.1	2.1
					n	1.1	0.15

המודל באיזותרמה זו הוא מודל פרוינדליך, בעל מקדם אי לינאריות גדול מאחת. יש להתייחס לקביעת מודל זה באופן זהיר, שכן התאמת המודל נשענת על שתי הנקודות העליונות באיזותרמה, ואינה נצפית לכול אורכה. ייתכן שבמקרה זה מסתמנת התנהגות דומה להתנהגותה של איזותרמת הספיחה של סימזין על הקרקע המטופלת מנגבה, בה נצפתה ספיחה קואופרטיבית. ספיחה מסוג זה על גבי חרסיות נצפתה במספר מקרים בהם בעת ספיחת חומרי הדברה נמצא כי מקדם החלוקה עולה כנגד העלייה בריכוז הכימיקל בתמיסה, ואף מוזכרת התייחסות מפורשת לכך (Li, et al., 2003, Li, et al., 2006).

מקדמי החלוקה באיזותרמה (איור 11) אשר מצויים בטווח של בין 48.2 ל 23.7 ליטר/ק"ג, נמצאים במרבית המקרים מעל לטווח הערכים שהתקבלו במקבץ הניסויים בספיחה על קרקעות בעבודה זו. ניתן להניח כי בקרקעות הנבדקות היה למקטע החרסיתי-מינרלי תפקיד מפתח בספיחת הכימיקלים, ואפשר לשער כי סייע בקביעת מקדמי החלוקה הגבוהים ושיעורי הספיחה של החומרים הנבדקים.

יתרה מכך, ממצאים אלה מצביעים על כך שאין הצדקה מוצקה לנרמול מקדמי החלוקה אשר נמצאו בספיחה הסימזין והדירון לקרקעות לשיעור הפחמן האורגני בהן.

6.7 איזותרמות ספיחה על קרקע אשר הודגרה עם עקר בתנאי שונים

כלל הניסויים בפרקים הקודמים התמקדו בקרקעות שעליהן פוזר עקר בשטח בהיקף שונה, ובאופן מבוקר או בלתי מבוקר. ניסויים אלה הובילו למסקנות בדבר תרומתו של העקר לספיחת כימיקלים לקרקע, הכוללת תרומה לפוטנציאל הספיחה, ואף שינוי מנגנון הספיחה במספר מערכות (סימזין/נגבה, סימזין/גילת). על מנת לבחון את היתכנות של תוצאות דומות בתנאי מעבדה, נערך ניסוי הדגרה (אינקובציה) תחת תנאים שונים כמתואר בפרק (5.7).

ניסוי ההדגרה התבצע במעבדה, ובו פוזרו עקר באופן מבוקר על קרקע לא מטופלת מנגבה שנדגמה מהשכבה העליונה, 0-3 ס"מ. לאורך תקופת הדגרה בת חודשיים, הדגימות היו תחת תנאים שונים, ואילו הכימיקל בו נעשה שימוש היה הסימזין. מערכת זו נבחרה משום שבשלב בניית ומידול האיזותרמות הציגה שוני משמעותי בין הקרקע המטופלת וקרקע הביקורת מבחינת מקדמי החלוקה, ומבחינת המודל המתאים לכל איזותרמה.

ארבעת תנאי ההדגרה אשר הוצבו היו: הדגרה בתנאים אווירניים, בטמפ' של 4°C , 35°C ותנאי שדה (טמפ' משתנות) וכן תנאים אל-אווירניים ב- 35°C . אופן ביצוע ניסויי ההדגרה וכן פרוט לגבי התנאים מופיעים בפרוט בפרק 5.7. הסיבה בגינה נבחר משך הדגרה כמוזכר הינו ראשית כל מתן זמן מספק לאינטרקציות בין העקר לחלקיקי הקרקע אשר יכולים לספק מצב של התייצבות המערכת קרקע-עקר. תנאי ההדגרה נבחרו בהתאם לקשת אפשרית של תנאים פיזיקליים שונים: הדגרה ב 35°C מייצג מדמה את הממוצע הרב שנתי של ששת החודשים החמים בשנה באזור בו חלו הפיזורים (תחנת ייחוס: באר שבע), וכן יכולה להחיש את קצב ההומיפיקציה והפרוק של העקר בקרקע, הדגרה ב 4°C מייצג נועדה להאט כמה שניתן את קצב פירוקו, ולמעשה לשקף את כוחו של העקר המפוזר בעידוד או דיכוי הספיחה של התרכובות האורגניות הנבדקות. הדגרה בתנאי שדה נועדה לחקות תנאים טבעיים (אך לא זהים לתנאים מהם נדגמה הקרקע במקור), ואילו התנאים האל-אווירניים הינם מקרה פרטי של טיפול בעקר, כפי שמתארים (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006). טבלה 26 מציגה את תכולת הפחמן האורגני כאחוז משקלי בקרקעות הנבדקות לאחר 60 ימי הדגרה.

טבלה 26. תכולת פחמן אורגני כאחוז משקלי בקרקע המודגרת מנגבה.

טיפול	קרקע מטופלת		קרקע ביקורת	
	פחמן אורגני (%)	סטיית תקן (%)	פחמן אורגני (%)	סטיית תקן (%)
4 מ"צ (תנאים אווירניים)	1.11	0.13	0.58	0.10
35 מ"צ (תנאים אווירניים)	0.99	0.09	0.62	0.13
תנאי שדה	1.26	0.45	0.53	0.07
35 מ"צ (תנאים אל אווירניים)	1.93	0.21	0.61	0.11

מתוך טבלה 26 ניתן לראות כי כמצופה, בקרקעות המטופלות תכולת הפחמן האורגני גבוהה באופן מובהק מקרקעות הביקורת. קרקעות הביקורת אינן נבדלות זו מזו בתכולת הפחמן האורגני, ובדומה גם שלוש מהדגימות המטופלות. דגימת ההדגרה תחת התנאים האל-אווירניים יוצאת דופן, ובעלת תכולת פחמן אורגני גבוהה במובהק מן הדגימות המטופלות האחרות. פרושו של דבר הוא פירוק איטי יותר של העקר תחת תנאים של חוסר אוויר (תנאים אנארוביים), ככל הנראה הודות להתפתחות איטית יותר וריסון פעולתה של האוכלוסייה המיקרוביאלית. הדמיון בתכולת הפחמן האורגני בשאר הדגימות המטופלות בעקר תחת התנאים האווירניים הינו בניגוד לצפי כי שיעור החומר האורגני בתנאי הטמפי' הנמוכה יהיה הגבוה ביותר בשל האטת הפעילות המיקרוביאלית. הסבר אפשרי לתוצאה זו היא תכולת המים הגבוהה ששררה בהדגרה תחת תנאים אלה (טבלה 27) אשר עשויה הייתה להוות תווד מעודד פרוק חרף הטמפי' הנמוכה יחסית.

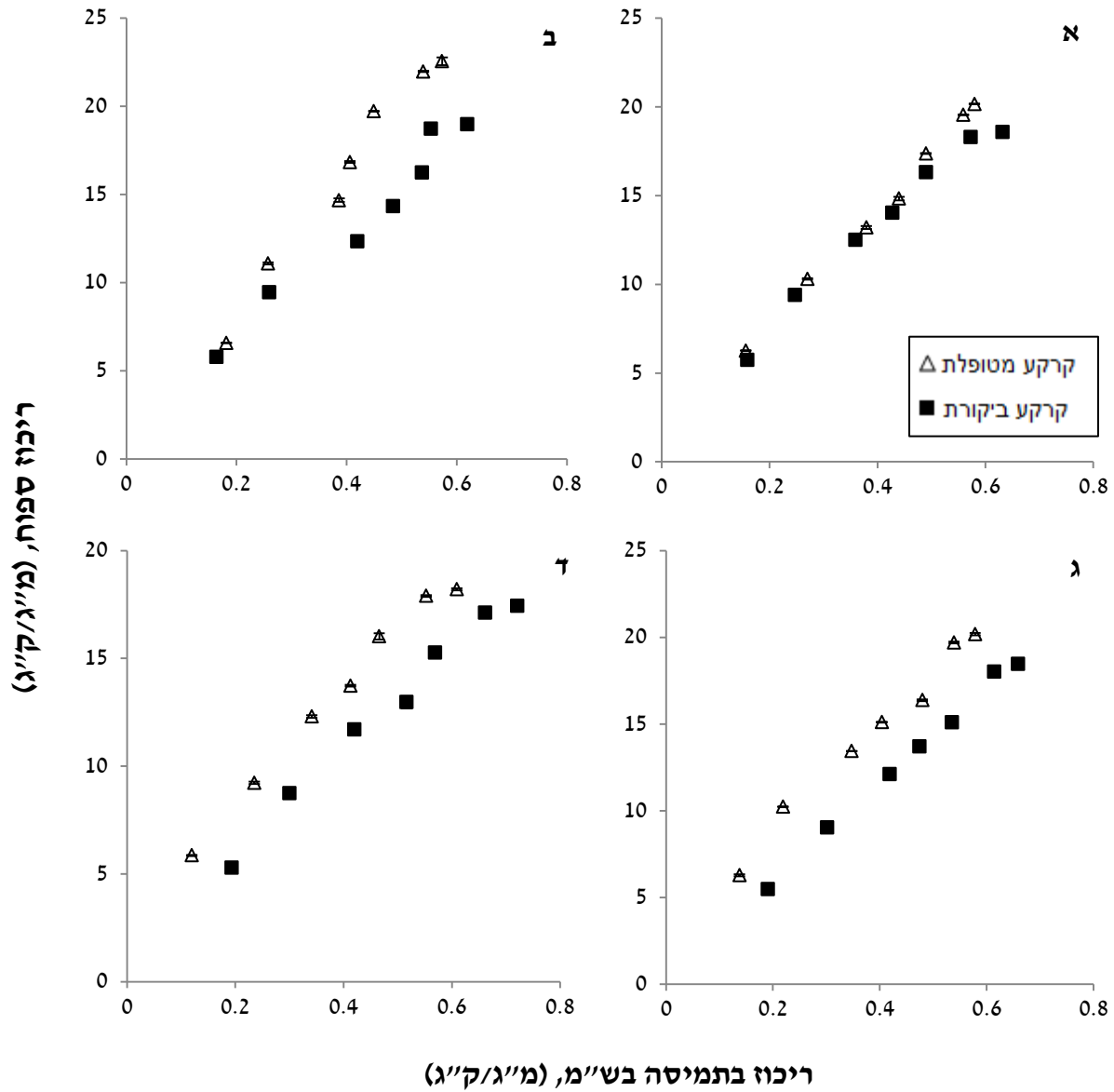
טבלה 27. תכולת מים כאחוז משקלי בדגימות הקרקע המודגרות מנגבה.

תכולת מים (% משקלי)

טיפול	4 מ"צ	35 מ"צ	תנאי שדה
	תנאים אווירניים	תנאים אווירניים	
קרקע ביקורת	7.8	6.1	2.7
קרקע מטופלת	25.9	12.8	3

ככל הנראה הסיבה כי אין הבדל מובהק בין שלושת התנאים המוזכרים (4, 35 מ"צ בתנאים אווירניים, ותנאי שדה) בקרקעות המטופלות הינה בשל הגעתו של החומר האורגני המוסף לשלב יציב בתהליך הדגרה וההומיפיקציה. ייתכן שבהתאם לצפי, ההדגרה תחת טמפי' 35 מ"צ אכן תרמה לקצב הפירוק, אך בטווח זמן של 60 ימים מספיק שיעור הפרוק בשני הטיפולים האחרים להגיע לאותה תכולת פחמן אורגני.

על מנת לאמוד את השפעת פיזור העקר על ספיחת הסימזין בניסוי ההדגרה, נבנו איזותרמות מפורטות של ריכוז הסימזין הספוח כתלות בריכוז הסימזין בתמיסה בש"מ (איור 13).



איור 13. איזותרמות ספיחה של סימזין ע"ג קרקע מנגבה שעברה הדגרה ללא עקר (ביקורת, מרובעים שחורים) וקרקע אשר הודגרה עם עקר (מטופלת, משולשים לבנים) בתנאים הבאים: 35 מ"צ (א), 4 מ"צ (ב) בתנאים אווירניים, תנאים אל אווירניים ב- 35 מ"צ (ג), תנאי שדה (ד). הקווים האנכיים ע"ג הסמלים מייצגים סטיית תקן, בקרקעות הביקורת קו סטיית התקן קטן מגודל הסמל.

עבור איזותרמות הספיחה לסימזין המוצגות באיור 13 סוכמו התאמות עבור המודל המתאים ביותר בטבלה 28.

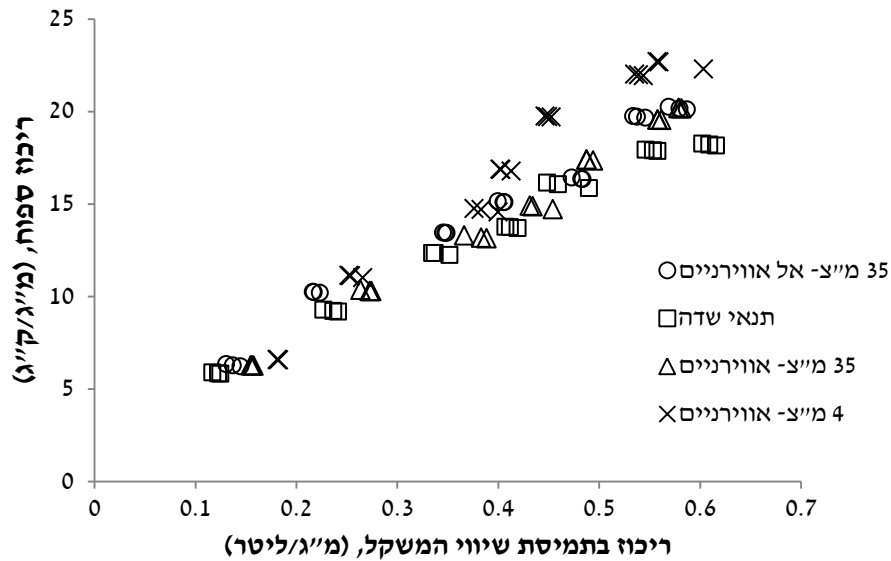
טבלה 28. מידול ספיחה של סימזין לקרקע אשר נדגמה בנגבה ועברה הדגרה: פרמטרים פיסיקליים וסטטיסטיים עבור המודל הטוב ביותר.

שגיאת תקן	ערך	פרמטר	R ²	Sum of least squares	מודל	תנאי הדגרה	
1.6 0.05	40.2 0.98	K _f n	0.96	19.2	S = K _f * C ⁿ	קרקע מטופלת	4 ⁰ C תנאים אווירניים
1.2 0.05	29.1 0.89	K _f n	0.96	17.6	S = K _f * C ⁿ	קרקע ביקורת	
0.6 0.02	32.8 0.91	K _f n	0.98	3.9	S = K _f * C ⁿ	קרקע מטופלת	35 ⁰ C תנאים אווירניים
7.9 0.09	68.4 0.62	Q b	0.98	3.6	S = (Q * C * b) / (1 + b * C)	קרקע ביקורת	
0.5 0.02	26.8 0.72	K _f n	0.98	4.6	S = K _f * C ⁿ	קרקע מטופלת	תנאי שדה
18.2 0.11	79.6 0.40	Q b	0.98	6.8	S = (Q * C * b) / (1 + b * C)	קרקע ביקורת	
0.7 0.02	30.6 0.77	K _f n	0.98	7.2	S = K _f * C ⁿ	קרקע מטופלת	35 ⁰ C תנאים אל אווירניים
0.4 0.02	28.0 0.96	K _f n	0.98	2.3	S = K _f * C ⁿ	קרקע ביקורת	

ניתן לראות באיור 13 כי בכל הטיפולים למעט טיפול ההדגרה ב-35 מ"צ תחת תנאים אווירניים, הספיחה חזקה באופן מובהק בקרקעות עליהן פוזר עקר מאשר הספיחה בקבוצת קרקעות הביקורת, כאשר מגמה זו קיימת בכל ריכוזי שיווי המשקל. התוצאה יוצאת הדופן עבור טיפול ההדגרה ב-35 מ"צ תחת תנאים אווירניים תואמת חלקית את ההשערה בתחילת ניסוי זה, כי טמפרטורה גבוהה יותר יכולה להפחית את כושרם לייצר או לתווך באינטרקציות הספיחה של הסימזין לקרקע. דבר זה מתרחש למרות העובדה כי לא קיים שוני מובהק בתכולת החומר האורגני תחת הדגרה ב-35 מ"צ בתנאים אווירניים מאשר טיפולי ההדגרה האווירניים בתנאי השדה ו ב 4 מ"צ. עובדה זו עשויה לרמוז על כך שעיקר השינוי היה באופיו של הח"א ולא בכמותו. לצד כך יש לציין כי בהדגרת הדגימות ב 35 מ"צ בתנאים אל אווירניים ההבדל בספיחה בין הקרקע המטופלת לקרקע הביקורת מובהק גם הוא לכל אורך האיזותרמות, ומרמז על כך שיתכן כי העדר האוויר עיכב את פירוק מרכיבי העקר העיקריים אשר תורמים לספיחה.

ניתן לראות מטבלה 28 כי למרבית האיזותרמות המודל המתאים ביותר הוא מודל פרוינדליך בעל מקדם אי לינאריות (n) הקרוב לאחת או פחות מאחד. ניתן לראות כי המודלים אשרו הותאמו לספיחת הסימזין בדגימות הקרקע לאחר ההדגרה אינם תואמים את המודלים אשר הותאמו לאותה קרקע אשר לא עברה כל הדגרה ועליה פוזר העקר בשדה; באיזותרמות המוצגות באיור 13 לא ניכרה כל מגמה של ספיחה קואופרטיבית- לא נצפתה צורת איזותרמות סיגמואידלית ולא התקבל מעריך פרוינדליך הגדול מאחת ($n > 1$) במשוואת פרוינדליך.

בהשוואת איזותרמות הספיחה של סימזין בין דגימות הקרקע עליהן פוזר עקר במסגרת ההדגרה במעבדה בתנאים שונים (איור 14), ניכר כי אין הבדל דרסטי מבחינת חוזק הספיחה בין דגימות ההדגרה השונות, אך עם זאת הספיחה על גבי הדגימה אשר הודגרה ב 4 מ"צ חזקה יותר בייחוד בריכוזים גבוהים מהדגימות בתנאי ההדגרה האחרים (ההבדל העומד על 1.6-9.5 מג/ק"ג בריכוז הגבוה ביותר). ניתן לייחס תופעה זו לשיעור נמוך יותר של קצב פירוק של הרכיבים הפעילים בחומר האורגני, אשר הואט הודות לטמפ' הנמוכה- בשל כך החומר האורגני נותר בעל פוטנציאל ספיחה גבוה יותר בדגימה זו מאשר בדגימות האחרות.



איור 14. השוואת איזותרמות ספיחת של סימזין על גבי דגימות קרקע מנגבה עליהן פוזר עקר, ואשר הודגרו בתנאים שונים כמפורט במקרא. באיור יוצגו חזרות בפני עצמן, ולא כממוצעים.

בעת השוואת התוצאות המתקבלות מפרק (6.5) הבוחן ספיחה של סימזין לקרקעות המטופלות בעקר בתנאי שדה, והתוצאות המוצגות בפרק זה המתאר ניסוי הדגרה המדמה תנאי שדה (איור 14) ניכר כי סטיות התקן בין החזרות המשולשות על פי רוב קטנה יותר במדידות ספיחה על קרקע שעברה הדגרה במעבדה (הפרק הנוכחי), זאת הודות לתנאים המבוקרים בהם נערך הניסוי. השוואה זו אף מראה כי בעת ספיחתו של הסימזין על דגימות הקרקע מהשדה לעומת הספיחה על דגימות הקרקע בניסוי ההדגרה, ישנה נטייה לספיחה חזקה יותר בניסוי המעבדה כמוצג בטבלה 29.

טבלה 29. ריכוז ספוח מקסימלי אשר התקבל עבור סימזין על הקרקע מנגבה (0-3 ס"מ) בניסוי השדה וכממוצע לכל ארבעת תנאי ההדגרה השונים.^{b,a}

הדגרת מעבדה (מ"ג/ק"ג)	ניסוי שדה (מ"ג/ק"ג)	
20.3 (1.8)	11.4 (0.1)	קרקע מטופלת
18.4 (0.7)	4.2 (0.0)	קרקע ביקורת

^a סטיית התקן בסוגריים- בניסוי השדה סטיית התקן הינה עבור חזרות משולשות לנקודה אחת, בניסוי ההדגרה סטיית התקן הינה עבור ממוצע הריכוז הספוח המקסימלי לכל ארבעת תנאי ההדגרה.

^b בשני המקרים המותגים נעשה שימוש באותו ריכוז התחלתי בספיחת הסימזין- 1 מ"ג/ליטר, וכן ביחס מוצק תמיסה זהה העומד על 0.2 ג' קרקע ל 1 מ"ל תמיסה.

שוני בחוזק ואי העקביות במנגנוני הספיחה של סימזין בין ניסויי הספיחה על הקרקע שעברה הדגרה לבין הדגימות אשר נלקחו מהשדה טמון בהבדלי המערכות ההתחלתיות- מקורו של העקר אשר פוזר בשני המקרים הוא אותו בית בד, אך גורמים שונים כגון משך הזמן בו בא במגע עם הקרקע, התנאים תחתם הייתה שרויה הקרקע (מתייחס בייחוד לדגימות הביקורת), ומצבו הכימי של העקר בטרם הפיזור היו נבדלים, ועל כן השוני.

7. סיכום ומסקנות

עקר המפוזר על הקרקע תורם באופן ניכר לעלייה בתכולת החומר האורגני בקרקע, מגביר את פוטנציאל הספיחה של הקרקע לתרכובות אורגניות, ואף עשוי לגרום לשינוי מנגנון הספיחה בתנאים מסוימים. ניכר כי השפעת פיזור העקר על ספיחת הכימיקלים לקרקע תקפה בייחוד לשכבה העליונה שעמוקה ס"מ בודדים. בקרקעות מישראל, לא נצפה הבדל משמעותי בתרומה לספיחה בין האתרים בהם פוזר עקר באופן חד פעמי מגילת ונגבה, ובין האתר ברביבים אשר חווה פיזור מתמשך. הקרקעות עליהן פוזר עקר בהיקף נרחב ובלתי מפקח מהרש"פ היוו גם הן סופח חזק יותר לסימזין ולדירון מהקרקעות הביקורת המקבילות מאותו מקום, ובכך הציגו התנהגות דומה לקרקעות אשר עליהן היה פיזור מבוקר מישראל. הממצאים המוזכרים לעיל תומכים בהשערת המחקר הראשונה, שכן העלייה בשיעור תכולת הפחמן האורגני אשר גרם פיזור העקר הוכח כתורם לעלייה בספיחה. בעבודה זו נצפו צורות איזותרמות ספיחה התואמות מנגנון קואופרטיבי, בה כושר הספיחה עולה במקביל לעליית ריכוז החומר הספוח. ספיחה זו עשויה להיות מוסברת על ידי ספיחה רב שכבתית, או לחילופין על ידי תפיחת חומר המטריקס הסופח, אשר מוסיף אתרי אינטראקציה. ממצאים אלה תואמים חלקית להשערת המחקר השנייה המציעה כי הספיחה תעלה מעבר להשפעת התוספת הכמותית בח"א, הודות לגמישותו של החומר האורגני המוסף, יכולתו לתפוח ועלייה בזמינותם של אתרי אינטראקציה. ההשערה נותרה לא מאומתת לחלוטין, שכן בבחינת תרומתו היחסית של החומר האורגני לספיחה על ידי נרמול מקדמי החלוקה (ואף נרמול ההפרשים ביניהם) להפרש תכולת הפחמן האורגני בקרקעות, נמצאו ערכים גבוהים וחריגים בקרקעות מרביבים ונגבה, אשר אינם תואמים אלה הספרותיים. ממצאים אלה אינם עולים בקנה אחד עם היותו של החומר האורגני הסופח העיקרי, או בעל אפיינות ופוטנציאל ספיחה גבוה במיוחד, ומעמידים בספק את מרכזיותו של החומר האורגני כסופח של הסימזין והדירון בקרקע. בשל אבחנה זו, חלקה האחרון של השערת המחקר הדרן בהיתכנות לעדיפות של אפיינות הספיחה בחומר האורגני הטבעי בא לכלל פתרון. הסיבה לכך היא משום שעל פי רוב הייתה הספיחה חזקה יותר בקרקעות המטופלות בעקר מאשר בקרקעות הביקורת, אך לא הוכח כי החומר האורגני הוא הדומיננטי בספיחה. לשם בחינת תפקידו של החומר האורגני בספיחה, נערך ניסוי ספיחה על גבי חרסית סידנית משוללת חומר אורגני. ניסוי זה הציג מקדמי ספיחה גבוהים בעיקרם מאלה אשר התקבלו בספיחה על הקרקע, והראה את חשיבותה של החרסית המינרלית להוות סופח משמעותי ולתרום לחוזק הספיחה ואולי אף למנגנון הספיחה הקואופרטיבי, לצד החומר האורגני בקרקע. חלקה האחרון של השערת המחקר השנייה, הדרן בפרקציות העיקריות בח"א המשתתפות בספיחה ותפקידן בקביעת המנגנון אינה נבדקה. זאת משום שלא הוברר דיו מהו תפקידו הממשי של הח"א בספיחתם של הסימזין והדירון במערכות אלה. ניסוי ההדגרה בעבודה זו סייע לחזק את הטענות בדבר תרומתה של תוספת החומר האורגני לספיחה, ניסוי זה הראה כי בין תנאי ההדגרה (4 מ"צ- אווירניים, תנאי שדה, 35 מ"צ תנאים אל אווירניים) לא ניכר הבדל של ממש בהתנהגות הסופח-נספח בתום תקופת ההדגרה, זאת בניגוד להדגרה תחת טמפ' 35 מ"צ בתנאים אווירניים, אשר ככל הנראה זירזה את תהליך ההומיפיקציה של העקר בקרקע ופגמו במקצת בכושרו לעודד ספיחה. במסגרת ההדגרה בתנאים אל אווירניים עולה כי חלה האטה בפירוק החומר האורגני

לעומת הטיפולים האווירניים (בהתבסס על תכולת ח"א), אך לא ניכרה עליה או ירידה בספיחה לעומתם, זאת במקביל להדגרה ב 4 מ"צ אשר אמנם לא הראתה את שיעורי הח"א הגבוהים ביותר בדגימות המטופלות, אך הספיחה בריכוזים גבוהים הייתה חזקה יותר מאשר בטיפולים האחרים.

לתוצאות אלה עשויות להיות השלכות חיוביות, כגון הגנה על מאגרי מי תהום מפני חלחול כימיקל, אך מנגד במקרים אחרים ההשפעה עשויה להיות שלילית- צורך בשימוש כמות גבוה יותר של אגרוכימיקל על מנת להשיג את האפקט החקלאי הרצוי, ויצירת מצב בו הקרקע מזוהמת לאורך זמן. נוסף על ההיבט הסביבתי-חקלאי הכרוך בשינוי כושר הספיחה של הקרקע לכימיקלים בעקבות הטיפול, ישנו ההיבט המכניסטי- בחינת השפעת החומר האורגני המוסף לספיחת כימיקלים עשוי לקדם את ההבנה בדבר חשיבותו במנגנון האינטראקציות קרקע-כימיקל, ולשפוך אור על תרומתו לאור מבנהו ותכונותיו הכימיות.

- Albarran, A., Celis, R., Hermosin, M. C., Lopez-Pineiro, A., & Cornejo, J. (2004). Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere*, *54*, 717-724.
- Albarran, A., Celis, R., Hermosin, M. C., Lopez-Pineiro, A., Ortega-Calvo, J. J., & Cornejo J. (2003). Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage*, *19*, 150-156.
- Angelino, D., Gennari, L., Blasa, M., Selvaggini, R., Urbani, S., Esposto, S., . . . Ninfali, P. (2011). Chemical and cellular antioxidant activity of phytochemicals purified from olive mill waste waters. *J. Agric. Food Chem.*, *59*, 2011-2018.
- Aviani, I., Raviv, M., Hadar, Y., Saadi, I., & Laor, Y. (2009). Original and residual phytotoxicity of olive mill wastewater revealed by fractionations before and after incubation with *pleurotus ostreatus*. *J. Agric. Food Chem*, *57*, 11254-11260.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., & Ozer, A. (2004). A review of waste management options. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, *34*(3), 209-247.
- Borisover, M., & Graber, E. R. (2002). Relationship between strength of organic sorbate interactions in NOM and hydration effect on sorption. *Environ. Sci. Technol.*, *36*, 4570-4577.
- Borisover, M., & Graber, E. R. (2002). Simplified link solvation model (LSM) for sorption in natural organic matter. *Langmuir*, *18*, 4775-4782.
- Borisover, M., & Graber, E. R. (2003). Classifying NOM -organic sorbate interactions using compound transfer from an inert solvent to the hydrated sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, *37*, 5657-5664.
- Borisover, M., Sela, M., & Chefetz, B. (2011). Enhancement effect of water associated with natural organic matter (NOM) on organic compound–NOM interactions: A case study with carbamazepine. *Chemosphere*, *82*(10), 1454-1460.
- Cabrera, A., Cox, L., Fernandez-Hernandez, A., Garcia-Ortiz Civantos, C., & Cornejo, J. (2009). Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: Effect on herbicide retention. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, *132*, 260-266.

- Cabrera, A., Cox, L., Koskinen, W. C., & Sadowsky, M. (2008). Availability of triazine herbicides in aged soils amended with olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.*, *56*, 4112-4119.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W. C., & Cornejo, J. (2007). Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.*, *55*, 4828-4834.
- Capasso, R., & De Martino, A. (2010). Polymerin and lignimerin, as humic acid-like sorbents from vegetable waste, for the potential remediation of waters contaminated with heavy metals, herbicides, or polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Agric. Food Chem.*, *58*, 10283-10299.
- Celis, R., Cornejo, J., Hermosin, M. C., & Koskinen, W. C. (1997). Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci.Soc. Am. J.*, *61*(2), 436-443.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2000). Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.*, *48*, 93-99.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, M. C., Becker, A., & Cornejo, J. (1997). Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, *65*, 151-161.
- Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2007). Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *European Journal of Soil Science*, *58*, 714-721.
- Cruz-Guzman, M., Celis, R., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2004). Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations. *Environ. Sci. Technol.*, *38*(1), 180-186.
- Delgado-Moreno, L., Almendros, G., & Pena, A. (2007). Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments - Effect on sorption-desorption of Triazine Herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, *55*, 836-843.
- Di Bene, C., Pellegrino, E., Debolini, M., Silvestri, N., & Bonar, E. (2013). Short and long term effects of olive mill wastewater land spreading on soil chemical and biological properties. *Soil. Biol. Biochem.*, *56*, 21-30.
- Di Toro, D. M., Zarba, C. S., Hansen, D. J., Berry, W. J., Swartz, R. C., Cowan, C. E., . . . Paquin, P. R. (1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for

- nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(12), 1541-1583.
- Diamantis, V., Pagorogon, L., Gazani, E., Doerr, S. H., Pliakas, F., & Ritsema, C. (2013). Use of olive mill wastewater (OMW) to decrease hydrophobicity in sandy soil Vasileios. *Ecological Engineering*, 58, 393-398.
- Duarte, K., Freitas, A., Pereira, R., Pinheiro, J., Gonçalves, F., Fernando, A., . . . Rocha-Santos, T. (2012). Treatment of olive oil mill wastewater by Silica Alginate Fungi biocomposites. *Water, Air & Soil Pollution*, 223, 4307-4318.
- Eusufzai, M. K., & Fujii, K. (2012). Effect of organic matter amendment on hydraulic and pore characteristics of a clay loam soil. *Open Journal of Soil Science*, 2, 372-381.
- EXTOXNET. (1996). Extension Toxicology Network- Pesticide Information Project. *Cornell University; Oregon State University; University of Idaho; University of California; Michigan State University; USDA Extension Service National Agricultural Pesticide Impact Assessment Program*. <http://extoxnet.orst.edu/>: Cooperative Extension Offices of Cornell University, Michigan State University, Oregon State University, University of California at Davis. Retrieved November 1, 2013, from <http://extoxnet.orst.edu/>
- Fernandes, M. C., Cox, L., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2006). Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest Management Science*, 62(12), 1207-15.
- Fernandez-Bolanos, J., Rodriguez, G., Rodriguez, R., Guillen, R., & Jimenez, A. (2006). Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. *Grasas y Aceites*, 57(1), 95-106.
- Ferreras, L., Gomez, E., Toresani, S., Firpo, I., & Rotondo, R. (2006). Effect of organic amendments on some physical, chemical and biological properties in a horticultural soil. *Bioresour Technology*, 97(4), 635-40.
- Gamiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2012). Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in mediterranean olive groves. *Sci. Total. Environ.*, 429, 292-299.
- Gonzalez-Vila, F. J., Verdejo, T., Delrio, J. C., & Martin, F. (1995). Accumulation of hydrophobic compounds in the soil lipidic and humic fractions as result of a long-term land treatment with olive oil mill effluents (Alpechin). *Chemosphere*, 31(7), 3681-3.

- Groen, J. C., Peffer, L. A., & Perez-Ramirez, J. (2003). Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, *60*, 1-17.
- Gunasekara, A. S. (2004). *Environmental fate of simazine*. Sacramento, CA 95812 : Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation .
- Haham, H., Oren, A., & Chefetz, B. (2012). Insight into the role of dissolved organic matter in sorption of sulfapyridine by semiarid soils. *Environ. Sci. Technol.*, *46*(21), 11870-11877.
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., & Parrella, A. (2005). Model study on the effect of 15 phenolic olive mill wastewater constituents on seed germination and vibrio fischeri metabolism. *J. Agric. Food Chem.*, *53*, 8414-8417.
- Kotsou, M., Marib, I., Lasaridia, K., Chatzipavlidisc, I., Balisa, C., & Kyriacou, A. (2004). The effect of olive oil mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*. *Applied Soil Ecology*, *26*(2), 113-121.
- Laor, Y., Raviv, M., & Capua, S. (2007). The Israeli olive oil industry and viable solutions for its associated wastes. *Proceeding of the International Conference on New Technologies for The Treatment and Valorization of Agro By-products*, (pp. 14-24). Terni, Italy.
- Laor, Y., Saadi, I., Raviv, M., Medina, S., Erez-Reifen, D., & Eizenbergc, H. (2011). Land spreading of olive mill wastewater in Israel: Current knowledge, practical experience, and future research needs. *Israel J. of Plant Sciences*, *59*, 39-51.
- Li, H., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T., & Boyd, S. A. (2003). Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *67*(1), 122-131.
- Li, H., Teppen, B. J., Laird, D. A., Johnston, C. T., & Boyd, S. A. (2006). Effects of increasing potassium chloride and calcium chloride ionic strength on pesticide sorption by potassium- and calcium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *70*, 1889-1895.
- Li, R., Wen, B., Zhang, S., Pei, Z., & Shan, X. (2009). Influence of organic amendments on the sorption of pentachlorophenol on soils. *Journal of Environmental Sciences*, *21*(4), 474-480.
- Lopez-Pineiro, A., Albarran, A., Cabrera, D., Pena, D., & Becerra, D. (2012). Environmental fate of terbutylazine in soils amended with fresh and aged final

- residue of the olive-oil extraction process. *International Journal of Environmental Research*, 6(4), 933-944.
- Lopez-Pineiro, A., Cabrera, D., Albarran, A., & Pena, D. (2010). Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. *Chemosphere*, 78(2), 139-146.
- McNamara, C. J., Anastasiou, C. C., O'Flaherty, V., & Mitchell, R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater- A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, 127-134.
- Mechri, B., Ben Mariem, F., Baham, M., Ben Elhadj, S., & Hammami, M. (2008). Change in soil properties and the soil microbial community following land spreading of olive mill wastewater affects olive trees key physiological parameters and the abundance of arbuscular mycorrhizal fungi. *Soil. Biol. Biochem.*, 40(1), 152-161.
- Molina-Alcaide, E., & Yanez-Ruiz, D. R. (2008). Potential use of olive by-products in ruminant feeding: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 147(1-3), 247-264.
- Moncada, A. (2004). *Environmental Fate of Diuron*. Sacramento, CA, 95812-4015.: Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation.
- Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., & Vincieri, F. F. (2001). Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3509-3514.
- Nakagaki, M., Handa, T., & Shimabay, S. (1973). S-shaped adsorption isotherms of surface active electrolytes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43(2), 521-529.
- Ojeda, G., Mattana, S., Alcniz, J. M., Marando, G., Bonmati, M., Woche, S. K., & Bachmann, J. (2010). Wetting process and soil water retention of a minesoil amended with composted and thermally dried sludges. *Geoderma*, 156, 399-409.
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1475-1485.
- Park, I., & Knaebel, K. S. (1992). Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes. *AIChE Journal*, 38(5), 660-670.

- Paul, J. L., Madison, J. H., & Waldron, L. (1971). Effects of organic and inorganic amendments on the hydraulic conductivity of three sands used for turfgrass soils. *California turfgrass culture*, 21(2), 9-16.
- Piotrowska, A., Iamarino, G., Antonietta Rao, M., & Gianfreda, L. (2006). Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical. *Soil. Biol. Bioch.*, 38(3), 600-610.
- Prosodol Project. (2012, December). (1)Analysis of national and European legislative frameworks for Oil Olive (2)Characteristics waste. Retrieved December 25, 2013, from http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/ACT15_1.pdf:
(1)<http://www.prosodol.gr/?q=node/1> (2)
http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/Characteristics_waste.pdf
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sanchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26, 960-969.
- Romaniuk, R., Giuffre, L., & Romero, R. (2011). A soil quality index to evaluate the vermicompost amendments effects on soil properities. *Journal of Environmental Protection*, 2, 502-510.
- Saadi, I., Laor, Y., Raviv, M., & Medina, S. (2007). Land spreading of olive mill wastewater: Effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity. *Chemosphere*, 66, 75-83.
- Saadi, I., Raviv, M., Berkovich, S., Hanan, A., Aviani, I., & Laor, Y. (2013). Fate of soil-applied olive mill wastewater and potential phytotoxicity assessed by two bioassay methods. *J. Environ. Qual.*, 42, 1791-1801.
- Sabbah, I., Yazbak, A., Haj, J., Saliba, A., & Basheer, S. (2005). Biomass selection for optimal anaerobic treatment of olive mill. *Environmental Technology*, 26, 47-54.
- Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., & Sanchez-Camazano, M. (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 216-228.
- Sannino, F., Filazzola, M. T., Violante, A., & Gianfreda, L. (1999). Adsorption-desorption of simazine on montmorillonite coated by hydroxy aluminum species. *Environ. Sci. Technol.*, 33(23), 4221-4225.

- Schaumann, G. E., Shemotyuk, L., Borisover, M., Nasser, A., Bukhanovsky, N., Hasan, J., & Sawalha, A. M. (2011). Potential effects of olive oil production waste water on soil quality. *Horticulture Acta.*, 888, 337-344.
- Sheindorf, C., Rebhun, M., & Sheintuch, M. (1981). A Freundlich type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 136-142.
- Sheng, G., Johnston, C. T., Teppen, B. J., & Boyd, S. A. (2001). Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49(6), 2899-2907.
- Slusznay, C., Graber, E. R., & Gerstl, Z. (1999). Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115(1-4), 395-410.
- Spain Ministry of the Environment. (2000). *Pollution Prevention in olive oil production*. [http://www.industry.org.il/_UploadsCl/dbsAttachedFiles/oliveoilproduction\(1\).pdf](http://www.industry.org.il/_UploadsCl/dbsAttachedFiles/oliveoilproduction(1).pdf).
- Spandre, R., & Dellomonaco, G. (1996). Polyphenols pollution by olive mill waste waters, tuscan, italy. *Journal of Environmental Hydrology*.
- University of Akron. (2010, September 27). *Chemical database of the department of chemistry*. Retrieved November 1, 2013, from <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>.
- World Health Organization, & Food and Agriculture Organization . (1994). *WHO/FAO Data Sheet on Pesticides*. Retrieved November 1, 2013, from <http://www.who.int/ipcs/publications/pds/en/>
- Xia, G., & Pignatello, J. J. (2001). Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environ. Sci. Technol.*, 35(1), 84-94.
- Yun, J. H. (2000). Unusual adsorber dynamics due to S-shaped equilibrium isotherm. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17(5), 613-617.
- Yun, J. H., Choi, D. K., & Kim, S. H. (1998). Adsorption of organic solvent vapors on hydrophobic Y-type zeolite. *AIChE Journal*, 44(6), 1344-1350.

- חן י., ענבר י., ברק פ., שנקר מ. שיטות לבדיקת קרקעות מהדורה רביעית, ינואר 2008, רחובות.
- כנסת ישראל, מרכז המחקר והמידע- גלעד נתן, שרון סופר, ענף הזית בישראל. אוגוסט 2009.
<http://www.knesset.gov.il/mmm/data/pdf/m02288.pdf> (תאריך כניסה: נוב' 13)
- לאור, י, רביב, מ, סעדי, א. איזנברג, ח. פיזור מבוקר של שפכי בתי בד על הקרקע – היבטים חיוביים וסיכונים פוטנציאליים למקורות מים. יום עיון בנושא השפעות פעילות חקלאית על משאבי מים, נובמבר 2012.
<http://www.water.gov.il/Hebrew/ProfessionalInfoAndData/Water-Quality/DocLib5/water-resources1.11.12.pdf> (תאריך כניסה: נוב' 13)
- מדינת ישראל, המשרד להגנת הסביבה, תחום תשתיות מחוז צפון, מפגעים סביבתיים מפעילות בתי בד- עמדת מחוז צפון. ינואר 2008.
<http://www.sviva.gov.il/YourEnv/NorthCounty/Projects/Documents/OilPressNorth.pdf> (תאריך כניסה: נוב' 13)
- מדינת ישראל, המשרד להגנת הסביבה, מכרז פומבי מספר 4/13, סיוע בביצוע בקרה על סילוק מבוקר ומורשה של עקרוגפת בתי בד. אוגוסט 2013.
http://www.sviva.gov.il/InfoServices/MimshalZamin/Tenders/Documents/2013/Tender04_13/Tender04_13.pdf (תאריך כניסה: נוב' 13)
- רשות המים של מדינת ישראל, משרד התשתיות הלאומיות- המכון הגיאולוגי, ניסוי סמנים במעיינות געתון וכברי, דו"ח מספר GSI/10/08, תשס"ח, 2008.
<http://www.gsi.gov.il/Uploads/382GSI-10-2008.pdf> (תאריך כניסה: נוב' 13)
- רשות המים של מדינת ישראל, חטיבת הכלכלה, ההיבט הכלכלי לעניין עלויות שפכים חריגים ושפכים אסורים - נספח. תשע"א-2011.
<http://www.water.gov.il/Hebrew/about-reshut-hamaim/Authority-Board/DocLib11/sewer-financial-look.pdf> (תאריך כניסה: נוב' 13)

Olive oil mill wastewater land application: effect on soil - organic compound interactions

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
Yonatan Keren

Abstract

Olive oil mill wastewater (OMW) is the by-product of the three-phase extraction procedure, which is the major olive oil production method in Israel and the important route for extracting olive oil in other Mediterranean areas. The current estimation for the OMW production in Israel is about 50,000 cubic meter of waste per year (Laor, et al., 2007), and due to the growth of the olive oil industry those numbers are consistently raising. As a result of the lack of a declared strategy for treating OMW, the common way to dispose it is a ground spreading at orchards and unpaved roads. It is known that the OMW is characterized by high chemical and biochemical oxygen demands and contains many different components such as phenolic compounds, polysaccharides, lipids and others. Therefore, its land application may cause multiple negative environmental effects, e.g., the groundwater leaching of the OMW components, toxic effects on plants and ecology niches, seeds germination, etc. The OMW-soil interactions may also affect soil physico-chemical properties, i.e., inducing soil hydrophobicity, affecting soil hydraulic conductivity, encouraging crust formation, and among others, influencing the ability of soils to undergo interactions with organic compounds including both agrochemicals and contaminants. However, little is known about the OMW effects on soil-organic compound interactions, and, to this point, there are multiple gaps concerning, for example, the strength and mechanisms of the OMW influence on soil-chemical interaction, the role of the molecular structure of organic sorbates, the effect of the soil type and the OMW composition and many others. This information is important both for the better understanding of the fate and behaviour of agrochemicals and organic pollutants in the soil environment affected by OMW, and, on the other hand, it can shed light on the basic mechanisms controlling soil sorption interactions of organic compounds.

Therefore, the overall objective of this research was to examine the effect of the prior OMW-soil interactions on soil sorption of selected organic compounds, both in terms of the strength and mechanisms of organic compound – soil interactions. The specific objectives were:

- 1) in the screening tests, to estimate the significance of the effects of the land OMW spreading on soil sorption of chosen chemicals, in a series of various soils at various OMW application rates and durations (i.e., in the intensive long-term application and a controlled single application);
- 2) to determine (in the batch experiments) the sorption kinetics and sorption isotherms for selected organic compounds on original and OMW-treated soils; and to examine

- 2a) the shapes of the isotherms in order to test the sorption mechanisms,
 - 2b) the relations between the sorption strength and the soil OM contents.
- 3) to characterize organic compound - soil sorption interactions after soil incubation with OMW under various lab-controlled conditions, i.e., aerobic vs. anaerobic, 2 incubation temperatures, and at the temperature-variable conditions mimicking these expected in the field.

It was hypothesized that:

- a) the increase in the soil OM content due to the OMW-soil interactions may enhance the soil sorptive potential towards multiple organic compounds including agrochemicals.
- b) the increase in the soil ability to sorb organic compounds, as induced by prior OMW-soil interactions, may exceed the concomitant rise in soil OM. It is because OMW contains multiple organic components with (i) flexible aliphatic structures (fatty compounds) rendering the soil OM sorption sites more accessible, and (ii) such functional groups as hydroxyl and carboxyl capable of specific interactions with organic sorbates.

Therefore, to address the first specific objective, the soils affected by variously controlled OMW application were sampled from the 0-3 and 3-20 cm depths in the three olive tree orchards located in the southern Israel – Revivim, Gilat and Negba. In addition, the OMW-affected soil samples from the 0-3 cm depth layer were also obtained from five locations in Palestinian Authority (PA) - Battir, Wadi Rahal, El-Qoom, Dier Smit, and Wadi Abu-Alkamera. The soil sets included also the control samples not affected by OMW. Soils were characterized for the basic properties (i.e., texture, OM content, dissolved organic carbon concentration). The data clearly showed that the top layers of the soils were enriched by OM due to the prior OMW application, while in the lower layer this trend was not observed.

Then, the aqueous sorption of simazine, diuron, atrazine, phenol and caffeic acid was examined in triplicate, at three different solute concentrations, on various original and OMW-affected soils in the batch experiments lasting 72 hours, at the presence of sodium azide biocide to minimize a biodegradation of sorbing compounds. The major focus in the sorption determinations was made on simazine and diuron which are widely-used herbicides and were used further in this research as the relevant model chemicals. Based on the results of this screening test, it was found that in all the soil systems studied the OMW-treated soils demonstrated a stronger sorptive potential, especially towards hydrophobic organic compounds, as compared with the original soils; furthermore, this

OMW effect was more pronounced in the upper 0-3 cm layer as compared with the 3-20 cm soil layer.

Then, to address the second specific objective, the sorption isotherms including 7-9 triplicated concentration points were detailed for simazine and diuron in a series of Israeli soils sampled from upper 0-3 cm layer. Sorption kinetics was demonstrated to be completed after 72 hours. The sorption isotherms supported the earlier observations obtained in the survey phase that the sorption extent is increased on the soils affected by OMW as compared with the control soils. The sorption isotherms were modelled by four models – (1) a model presuming a linear relation between sorbed and solution concentrations, (2) the Langmuir (L) model, (3) the Freundlich (F) model, and (4) the L-F model combining the elements of both L- and F-models. Based on the shape of sorption isotherms and the specific sorption models applied, it was concluded that in many cases soil sorption seems to demonstrate a co-operative behaviour, which made itself evident by rise in a compound' distribution coefficient (K_d , i.e., sorbed concentration over solution concentration) at increasing a solute (sorbate) concentration. The phenomenon of the cooperative sorption was additionally validated for simazine on the OMW-treated Revivim soil (from the 0-3 cm depth layer), by generating an even-more-detailed sorption isotherm consisting of 35 solute concentrations. The cooperative sorption seen as a sigmoid in an isotherm or the rise in the K_d values upon the solute concentrations may be explained by swelling of the sorptive matrix or multilayer sorption of the chemical.

The analysis of the distribution coefficients K_d of simazine and diuron in a series of the soils studied demonstrated also that the K_d values were generally greater as compared with the data from literature survey that was conducted in the work. The K_d normalization by the soil OC content produced extraordinary large K_{oc} values which suggested that this normalization procedure may not be justified. Sorbate interactions with the clay fraction of soils were considered to be responsible, at least, in part, for non-reliably high K_{oc} values. This assumption was tested by sorption experiments carried out with simazine on organic-matter-free calcium montmorillonite. The measured sorption data obtained for simazine indicated that the clayey fraction may be an important component of a sorbent matrix along with organic matter and may be responsible both for high apparent K_{oc} values and possible cooperative sorption mechanism.

Finally, to address the third specific objective, OMW was applied to the soil from Negba (0-3 cm) [at the same rate as used in the Negba field application of OMW]. The OMW-treated and control soil samples were incubated in triplicate for two months, at variable

conditions: (a) aerobically at 4 °C, (b) aerobically at 35 °C degrees, (c) anaerobically at 35 °C and (d) at open ground mimicking field conditions. At the end of the incubation period, sorption of simazine was examined on the OMW-affected and control soil samples. The data demonstrated significant increases in the OM content in the OMW-treated soils as compared with the control soils, at all four incubation conditions. In addition, except the soil incubated aerobically at 35 °C (b), the soil incubation with OMW at the lab conditions (a,c,d) enhanced also simazine-soil interactions, in an agreement with the simazine sorption data obtained on the soils affected with OMW in the field conditions. Regarding the soil incubated aerobically at 35 °C, a faster humification (and disappearance) of some OM components was suggested to be responsible for the lack of the effect of the prior OMW-soil interactions on simazine-soil interactions. The the strongest sorption of simazine was observed in the soil incubated with OMW at 4 °C (the aerobic treatment); despite the soil OM content in this case was not the highest among the four treatments. This observation implies that the OM character might be more meaningful in those systems than the OM content.

To summarize, the experimental data showed that the OMW-soil interactions due to the OMW application in the field or the soil incubation in the lab resulted, together with an increase in the soil OM content, also in enhancement of sorption of organic compounds thus supporting the first hypothesis and linking the changes in the soil OM content and the soil sorptive ability. However, sorption of organic compounds by soils seems to be affected also by clay fraction thus making questionable the procedure of the sorption normalization by the soil OC content. Therefore, although the role of soil OM in sorption enhancement seems to be clearly demonstrated, no decisive conclusions can be made regarding the specific components of OMW, and the second hypothesis may not be properly addressed.

The results obtained in this work may be important for estimating the impact of the OMW spreading on the application rate of herbicides in the field, the persistence of agrochemicals and other pollutants in the soil, and also for preventing groundwater pollution by agrochemicals and low-molecular organic contaminants due to their increased soil interactions and a decreased leakage. Further, this work contributes to the better understanding of soil sorption of organic compounds, and, specifically, reveals new possibilities of cooperative sorption processes in soils and demonstrates the relations in sorptive ability of the clay vs. organic matter fractions.