

**אפיון מרכיבים בחומר האורגאני המומס בקרקעות  
המושקות בקולחים בעזרת ספקטרוסקופיה תלת ממדית  
ותרומתם ליציבות מבנה הקרקע.**

### **עבודת גמר**

מוגשת לפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה, ע"ש רוברט ה. סמית  
האוניברסיטה העברית בירושלים,  
לשם קבלת תואר מוסמך במדעי החקלאות

מאת  
**אנה לורדיאן**



עבודה זו נעשתה בהדרכתם של ד"ר מיכאל בוריסובר וד"ר גיא לוי, המכון למדעי הקרקע המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני. תודה רבה לצוות המחלקה לכימיה של הקרקע, המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה שהיו מעורבים בעבודה זו – חוקרים, סטודנטים, טכנאים ומהנדסי מחקר:

ד"ר מיכאל בוריסובר, ד"ר גיא לוי, נדיה בוכנובסקי, תמר לוי, אנה בזינאן, לודמילה צכנסקי, לאה לייב ובמיוחד לדינה גולדשטיין על היחס האישי והמקצועי.



## תוכן עניינים

<b>10</b>	<b>.2 סקירת ספרות</b>
12	2.1 השקיה בקולחים
12	2.2 חומר אורגאני מומס (חא"מ) בקרקע ובקולחים
13	2.3 פלורסנציה ככלי לאפיון חא"מ
14	2.4 שימוש ב-PARAFAC לניתוח מטריצות ערעור פליטה תלת מימדיות של פלורוסנציה
15	2.5 השפעת השקיה בקולחים על התכונות הפיזיקאליות של הקרקע
16	2.6 תנועת מים בקרקע
16	2.7 יציבות מבנה הקרקע
17	2.8 סיכום
<b>19</b>	<b>.3 השערות המחקר</b>
<b>20</b>	<b>.4 מטרות המחקר</b>
<b>20</b>	<b>.5 שיטות וחומרים</b>
21	5.1 אפיון כללי של הקרקעות
21	5.2 אפיון החומר האורגאני המומס בתמיסת הקרקע
26	5.3 טיפול בנתוני פלורוסנציה
29	5.4 קביעת המוליכות ההידראולית של הקרקע
29	5.5 אפיון יציבות מבנה הקרקע
<b>34</b>	<b>.6 תוצאות ודין</b>
34	6.1 בחירת מודל PARAFAC (מספר מרכיבים) המתאים ביותר
41	6.2 תוצאות אפיון החא"מ
46	6.3 קשר בין היסטוריית השקיה להרכב החא"מ
50	6.4 הבדיקות הפיזיקליות
61	6.5 בדיקת קשרים לינאריים בין ובתוך קבוצות מדדים פיזקליים וכימיים של הקרקע ותמיסת הקרקע
66	6.6 בדיקת הקשרים בין ההשפעה של השקיה בקולחים על החא"מ הפלורוסנטי (משלבי הפרדה השונים) לבין השפעתה על יציבות תלכידי הקרקע
<b>72</b>	<b>.7 מסקנות</b>
<b>75</b>	<b>.8 ביבליוגרפיה</b>
<b>80</b>	<b>.9 נספחים</b>
80	9.1 קטעי קוד
91	9.2 מאזן מסה של המדדים האופטיים בין שלבי ההחמצה



## רשימת איורים

- 21..... **איור 1.** תיאור סכמטי של השערת המחקר.
- איור 2.** תיאור סכימטי של אופן הכנת 144 דוגמאות למדידת פלורוסנציה, בליעה ב UV ופא"מ מ 48 דוגמאות קרקע (על סמך עבודתה של אנה בזינאן, עבודת גמר)..... 26
- 28..... **איור 3** עיבוד נתוני פלורוסנציה ראשוניים באמצעות MATLAB
- 29..... **איור 4** עיבוד נתוני פלורוסנציה לבדיקת split half analysis
- 29..... **איור 5** עיבוד נתוני פלורוסנציה לבדיקת אינטגרל
- איור 6** חישוב והמחשת הפלורוסנציה הנמדדת, המחושבת והתרומה המרכיבית במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים ..... 30
- 33..... **איור 7.** מערכת לבדיקת יציבות תלכידי קרקע.
- איור 8.** עקום תאחיזה (משמאל), נגזרת עקום תאחיזה (מימין בכחול) וקו התכווצות הקרקע (מימין באדום)..... 33
- 35..... **איור 9.** בדיקת core consistency לקביעת מספר מרכיבים ומודל פלורוסנטי מייצג
- איור 10.** בדיקת מידת ההשפעה על המודל (leverage) וסטיות אחריגות (standard deviation) ביחס לאורכי גל הערעור (model), הפליטה (mode 2) והדוגמא המסוימת (mode 3) עבור מודל 3 ..... 35
- 37..... **איור 11.** תוצאות ניתוח split half analysis למודל הנבחר – מודל 3 מרכיבי
- 39..... **איור 12.** תוצאות ניתוח split half analysis למודל 4 מרכיבי
- 40..... **איור 13.** תוצאת בדיקת אינטגרל
- איור 14.** היחס בין הפלורוסנציה הנמדדת לפלורוסנציה הכללית (ע"י PARAFAC) במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים (>250 ו - 432\320 , 270 ו - 480\365 ו - 354\285 ננומטר ערעור\פליטה בהתאמה) עבור 141 הדוגמאות (מרכיב 1- קו מקוקו, מרכיב 2 - כוכביות, מרכיב 3 - קו רצוף)..... 41
- איור 15.** תרומה פלורוסנטית של כ"א מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית המחושבת (ע"י PARAFAC) במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים (250 ו - 432\320 (קו מקוקו) , 270 ו - 480\365 (כוכביות) ו - 354\285 (קו רצוף) ננומטר ערעור\פליטה בהתאמה) עבור 144 הדוגמאות..... 41
- איור 16.** הגרפים, 1 עד 4, מתארים את מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים (מרכיב 1, מרכיב 2 ומרכיב 3) בעומקי המדידה 0-20 ס"מ ו- 20-40 ס"מ כאשר ההשקיה היא בשפירים (עמודות אדומות) ובקולחים (עמודות ירוקות). כל אחד מ-4 הגרפים מתייחס לאחת מ- 4 הקרקעות – הקרקעות הקלות, חמרה ולס והקרקעות הכבדות – חרסית חולית וחרסיתית..... 48
- איור 17.** מדדי החא"מ - צפיפות אופטית ב 254 ננומטר, ריכוז פא"מ ומדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטיים, מנורמלים ביחס לערכם כאשר ההשקיה היא בשפירים. התרשימים 1 עד 4 מתייחסים לארבעת הקרקעות. העמודות הכחולות מייצגות את התוצאות עבור עומק דיגום 0-20 והאדומות את 20-40..... 49

- 52..... **איור 18** המוליכות ההידראולית בקרקע חמרה
- 54..... **איור 19** המוליכות ההידראולית בקרקע לס
- 56..... **איור 20** המוליכות ההידראולית בקרקע חרסית חולית
- 58..... **איור 21.** המוליכות ההידראולית בקרקע חרסיתית
- איור 22.** מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי הראשון (הומי) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת קרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR)..... 68
- איור 23.** מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי השני (הומי) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת הקרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR)..... 69
- איור 24.** מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי השלישי (דמוי חלבון) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת הקרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR)..... 70



## רשימת טבלאות

- 22..... **טבלה 1.** פירוט 16 הטיפולים - סוג הקרקע, מי ההשקיה ועומק הדיגום
- 23..... **טבלה 2.** תכונות הקרקעות
- 23..... **טבלה 3.** מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים
- 43..... **טבלה 4.** מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים
- 44..... **טבלה 5.** מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים
- 45..... **טבלה 6.** מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים
- 46..... **טבלה 7.** סיכום תוצאות השפעת ההשקיה בקולחים על מדדי החא"מ המנורמלים בכל אחד מעומקי הדיגום ובכל אחת מהקרקעות ביחס להשקיה בשפירים. כיוון שהערכים מנורמלים ביחס לשפירים, ערך גדול מאחד מצביע על עליה וערך נמוך אחד על ירידה כתוצאה מהשקיה בקולחים
- 51..... **טבלה 8.** השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות הידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חמרה
- 53..... **טבלה 9.** השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות הידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע לס
- 55..... **טבלה 10.** השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות הידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חרסית – חולית
- 57..... **טבלה 11.** השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות הידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חרסיתית
- 59..... **טבלה 12.** תוצאות מדידת יציבות תלכידים ומדד יציבות תלכידים בקולחים מנורמל לזה
- 61..... **טבלה 13.** בדיקת קורלציות לינאריות בין המאפיינים השונים. ערכי p וערכי מקדם הקורלציה
- 64..... **טבלה 14.** סיכום תוצאות בדיקת ההשפעה של ההשקיה בקולחים על החא"מ הפלורסנטי משלבי הפרדה השונים ועל מדד יציבות התלכידים ביחס להשפעת ההשקיה בשפירים
- 71.....

## רשימת משוואות

- 14..... משוואה 1. יחס ספיחת נתון
- 17..... משוואה 2. חוק דארסי
- 27..... משוואה 3. המשוואה הטריליניארית של PARAFAC
- 31..... משוואה 4. משוואת עקום התאחיזה
- 32..... משוואה 5. נגזרת אנליטית של משוואת עקום
- 32..... משוואה 6. קו התכונות הקרקע

## 1. תקציר

השימוש במי קולחים להשקיה נעשה נפוץ יותר כתוצאה מהמחסור במים שפירים. כיוון שמי קולחים מכילים חומר אורגאני ומלחים בהרכב וריכוז שונה מאשר במים השפירים, ההשקיה במי קולחים מעלה חשש לפגיעה בסביבה ובחקלאות, למשל, השפעה על מבנה הקרקע ועל איכות מי התהום. לחומר האורגאני המומס (חא"מ) בקרקע חשיבות רבה מבחינת התהליכים הכימיים, הפיסיקליים והביולוגיים המתרחשים בה. הקולחים מכילים חומר אורגאני מומס שמקורו בקבוצות שונות של חומר אורגאני. במסגרת עבודה זו נבחנה ההשערה שהרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה והשינויים בהרכב זה עלולים להשפיע על יציבות מבנה הקרקע. מכך נגזרה מטרת המחקר והיא לבחון את השפעת איכות מי ההשקיה (קולחים מול שפירים) על החא"מ בקרקע ועל קשרים אפשריים בין החא"מ לבין מדדים פיזיקאליים של הקרקע – יציבות תלכידים ומוליכות הידראולית.

במחקר זה, חא"מ מוצה מדוגמאות קרקע שנלקחו משני עומקים (20-0 ו-40-20 ס"מ) מארבעה טיפוסי קרקע שונים שהושקו במי קולחים ובמים שפירים ואופיין ע"י מדידת ריכוז פחמן אורגאני, צפיפות אופטית ב 254 ננומטר ומטריצות תלת מימדיות של ערעור פליטה שהושגו באמצעות מדידה של ספקטרוסקופיה פלורוסנטית. בנוסף, נבדקה בכל אחת מהקרקעות מידת יציבות תלכידי הקרקע בעזרת עקומי תאחיזה במתח נמוך והמוליכות ההידראולית של עמודות קרקע בעת שטיפה במים מזוקקים.

PARAFAC (Parallel Factor Analysis) שימשה כדי לנתח את הפלורוסנציה של החא"מ ולכמת את הרכב החא"מ בקרקעות השונות. השימוש ב PARAFAC, בניגוד לשיטות מסורתיות של ניתוח נתוני פלורוסנציה על סמך מיקום וגובה הפיק הפלורוסנטי, מונע איבוד מידע פלורוסנטי משמעותי. לכן, השימוש ב PARAFAC אפשר קבלת מדדי ריכוז (מדדים שהינם פרופורציונאליים לריכוזים המוחלטים) של מרכיבי החא"מ הפלורוסנטים והשוואתם למדדים פיזיקליים של הקרקע שצוינו לעיל.

נמצאו בעבודה זו 3 מרכיבי חא"מ פלורוסנטי עיקריים במיצויי הקרקע של הקרקעות שונות. מרכיבים אלה כללו שני מרכיבים הומיים המאופיינים באורך גל ערעור ופליטה של  $250 <$  ו 432\320 ו-270 ו 480\365 ננומטר בהתאמה, ומרכיב חלבוני (דמוי טריפטופאן) המאופיין באורך גל ערעור ופליטה של 354\285 ננומטר. נמצא קשר בין איכות מי ההשקיה (שפירים או קולחים) לבין מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים. השקיה בקולחים, לעומת השקיה בשפירים, העלתה את ריכוז מרכיבי החא"מ הפלורוסנטי בקרקעות המכילות אחוז חרסית נמוך מ – 20% (לס וחמרה) וגרמה לירידה בריכוז המרכיבים הפלורוסנטים בקרקעות בעלות אחוז חרסית גבוה מ – 40%. בבדיקת מתאם ליניארי בין תוצאות מדידת הצפיפות האופטית למדדי הריכוז, נמצא שערכו של מקדם הקורלציה בין הצפיפות האופטית למדדי הריכוז היה 0.98, 0.95 ו 0.85 עבור מדד הריכוז של מרכיב 1, 2 ו-3 בהתאמה.

דירוג הקרקעות לפי ערך מדד יציבות התלכידים שחושב על פי הערכים שהתקבלו עבור הדוגמאות שהושקו במי קולחים מנורמלים לערכים שהתקבלו עבור הדוגמאות שהושקו במים

שפירים וערכי המוליכות ההידראולית הסופיים (מנורמלים לשפירים גם כן) הראה שמלבד קרקע לס, דירוג הקרקעות נמצא, שלא כצפוי, ביחס הפוך עבור המוליכות ההידראולית ויציבות התלכידים. בנוסף, נמצא שרק בקרקע בעלת תכולת החרסית הנמוכה, ההשקיה בקולחים גרמה לעליה במדד יציבות התלכידים (מנורמל ביחס לשפירים). חלוקת הקרקעות לשלוש קבוצות על פי תכולת החרסית שלהן – נמוכה, בינונית וגבוהה הראתה שבקרקע החמרה החולית ובשתי הקרקעות הכבדות נמצא מתאם טוב בין ערכי ריכוז והרכב החא"מ לבין ערכי יציבות התלכידים שהתקבלו בשעת השקיה בקולחים ומנורמלים ביחס לערכיהם כאשר ההשקיה היא במים שפירים. בקרקע בעלת תכולת החרסית הבינונית (לס, 20% חרסית) הקשר היה פחות חד משמעי. תוצאות העבודה מראות כי הרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה ונראה שקיים קשר בין הרכב החא"מ בתמיסת הקרקע לבין מדדים המייצגים את יציבות מבנה הקרקע. עם זאת, הקשרים שנצפו היו תלויים בסוג הקרקע. נראה כי תוצאות המחקר תומכות בהשערת המחקר הראשונה (הרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה) עבור כל הקרקעות, בהשערה השנייה (שינויים בהרכב החא"מ בתמיסת הקרקע יכולים להשפיע על יציבות מבנה הקרקע) עבור חלק מהקרקעות.

## 2. סקירת ספרות

### 2.1. השקיה בקולחים

קולחים מוגדרים כשפכים אשר עברו טיפול מסוים על מנת להתאימם לשימוש חוזר. הרכב מי הקולחים על פי רוב הוא 99.9% מים ו- 0.1% חומר אורגני ואנאורגני במצב מרחף או בצורה מומסת (Feigin et al., 1991).

קולחים הם תמיסה מורכבת המכילה חומרים אורגניים ומרכיבים אנאורגניים. שפכים עירוניים שלא עברו כל טיפול, יכילו בדרך כלל כ 100-350 מג"ל של חומר מרחף המורכב מחומר אורגני ואנאורגני. מרבית החומר המרחף שוקע בבריכות שיקוע וריכוזו בקולחים המטוהרים נמוך בהרבה מריכוזו בשפכים לא מטופלים. במטרה לאפיין תמיסות קולחים פותחו מספר מדדים המאפשרים לכמת את המרכיבים האורגניים שבתמיסה (Greenberg et al., 1985). אחד המדדים הבולטים בטיפול בקולחים הוא מדד האומד את צריכת החמצן הביוכימית (צח"ב, מג"ל), שהיא כמות החמצן הנצרכת ע"י מיקרואורגניזמים על מנת לפרק מרכיבים אורגניים הנמצאים בתמיסה. בדיקה זו נעשית בתנאי חשיכה, בטמפרטורה קבועה של 20°C במשך חמישה ימים. הבדיקה הסטנדרטית של צח"ב מייצגת רק כ 70-80% מתוך צריכת החמצן הכוללת (Pescod, 1992). מדד מקובל נוסף הוא זה האומד את צריכת החמצן הכימית (צח"כ), שהיא כמות החמצן הנצרכת בחמצון כימי של כלל החומר האורגני בתמיסה. מדד זה נותן בדרך כלל ערכים גבוהים יותר מאשר ה צח"ב עקב חמצון של כל החומר האורגני ולא רק הפירוק הביולוגי (Feigin et al., 1991). מדידת ריכוזי הפחמן האורגני הכולל ("TOC") מג"ל, מהווה מדד נוסף המאפשר לכמת את תכולת הפחמן האורגני וכמו כן לתת מדד לאיכות הקולחים. היחס בין הצח"כ לבין ה TOC - משתנה בתחום רחב הודות לשינויים בתכונות ומקורות החומרים האורגניים (Feigin et al., 1991). מדד חשוב נוסף לאפיון מי קולחים הוא ריכוז כלל המוצקים המרחפים ("TSS") מג"ל. החומר המרחף מורכב מחומר אורגני לא מפורק, אצות, חרסיות ומרכיבי קרקע אחרים. חומר זה נתון במרבית המקרים להשפעת תהליכי חמצון ומתפרק בחלקו לאורך זמן.

ריכוז המלחים הכללי במי הקולחים גבוה מריכוזם במי האספקה העירוניים (Feigin et al., 1991). התורמים העיקריים לתוספת המלח לקולחים הינם: משקי בית פרטיים, תהליכי ריכוך מים, תעשיות הטכסטיל, תעשיות הבשר המעובד, תעשיית הדטרגנטים ואבקות הכביסה (Weber and Juanico, 2004). כמויות המלח המוספות לקולחים משתנות בהתאם למקורם. כמויות אלו נעות בין 100-800 מג"ל. ריכוזי הנתרן והכלוריד בקולחים גבוהים בשיעורים של 127-146 מג"ל ו-120-130 מג"ל בהתאמה, מעל ריכוזם במים שפירים (ובר, 1993).

ערכי ה SAR – (Sodium Adsorption Ratio) מתארים את היחס בין יוני הנתרן, ליוני הסיידן והמגנזיום בתמיסת הקרקע (משוואה 1). ערכי ה SAR במי הקולחים נעים בתחום רחב ובמקרים רבים ערכם עולה על 5. ערכים אלו גבוהים במידה ניכרת (Tarchitzky et al., 1996)

מערכי SAR השכיחים במים שפירים (2-0.5). רמות SAR גבוהות, עלולות לגרום לפגיעה במבנה ובתכונות הולכת המים בקרקע. כמו כן, ריכוזים גבוהים של נתרן (<5 מא"ק לליטר) עלולים להשפיע על צמחים, בגלל רעילותו הפוגעת בעיקר בעצי פרי.

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

משוואה 1 יחס ספיחת הנתרן

ESR (exchangeable sodium ratio) מנת הנתרן הספוח, מתאר את היחס בין ריכוז הנתרן הספוח, לריכוזי הסידן והמגנזיום הספוחים. כאשר ערכו גבוה הקרקע מכילה אחוז גבוה של נתרן ולכן נוטה לתפיחה ודיספרסיה של חרסית. אלה עשויים להוריד המוליכות ההידראולית של הקרקע למשל באמצעות סתימה של נקובים ע"י חלקיקי חרסית (Frenkel et al., 1992).

היונים  $HCO_3^-$  ו-  $CO_3^{2-}$  עלולים להגביר את פוטנציאל הניתרון של מי קולחים כתוצאה משקיעה של  $CaCO_3$  (Feigin et al., 1991). ערכי ה-pH בקולחים נוטים לכיוון הבסיסי, אך לרוב הערכים אינם גבוהים מ-8.4. ריכוז ה-  $HCO_3^-$  במי קולחים הינו גבוה ונע בין ערכים של 5-7 מא"ק לליטר, ריכוזים אלו הינם גבוהים ואף כפולים מריכוז ה-  $HCO_3^-$  במים שפירים.

האלקליניות בקולחים נקבעת על פי פוטנציאל השקיעה של ה-  $CaCO_3$  והיא מאופיינת בערכים 200-700 מג"ל (Feigin) et al., 1991).

בישראל, כ- 50% - 55% מהשטחים החקלאיים המושקים, מושקים במי קולחים (ועדת התקינה – תקן איכות קולחים "ועדת ענבר", 2004). כתוצאה מכך ישנו חיסכון משמעותי במשאב המים השפירים.

## 2.2. חומר אורגאני מומס (חא"מ) בקרקע ובקולחים

**חומר אורגאני מומס בקרקע:** חומר אורגאני מומס מורכב ממולקולות אורגאניות בעלות מבנים וגדלים שונים אשר יכולות לחצות פילטר סינון בעל קוטר חרירים של 0.45 מיקרון (Kalbitz et al., 2000). זוהי הפרקציה הניידת והזמינה (לחיידקים ותגובות בתמיסה) של החומר האורגאני הקרקעי (Hynes, 2005). לחא"מ בקרקע תרומה חשובה לתהליכים כימיים, פיסיקליים וביולוגיים המתרחשים בה. למשל, החא"מ משפיע ישירות על מאזן הפחמן בקרקע וזה משפיע על ייצור המתאן ותהליכי הדניטריפיקציה (שחרור תחמוצות חנקן לאוויר) (Zsolnay, 2003). בנוסף, חא"מ משפיע על תנועת מזהמים אורגאניים ואי-אורגאניים בקרקע וריכוזם (Zsolnay, 2003) (PAH's – Ravacha and Rebhun, 1992) למשל, תנועת פחמימנים ארומטיים רב-טבעתיים (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons) בקרקע, מושפעת דרך מנגנונים שונים ע"י החא"מ בקרקע וכך משפיעים על אופן ומידת הובלתם אל מי התהום (Zsolnay, 2003). החא"מ מעורב

ישירות בריאקציות כגון קומפלקסציה עם מתכות וספיחה לפני שטח בקרקע ( Sensei and Miamo, 1994; Zsolnay, 1996).

מקורות טבעיים של חא"מ בקרקע הם - בפסולת צמחית, פעילות מיקרוביאלית בקרקע והידרוליזה של חומר אורגני קרקעי שאינו מסיס (Hynes, 2005).

**חומר אורגני מומס בקולחים**: החא"מ במי הקולחים מכיל תרכובות אורגניות מקבוצות שונות, פחמימות, חומצות שומן וחלבונים, וחומרים בעלי עמידות ביולוגית גבוהה יותר כגון חומרים הומיים המורכבים מחומצות הומיות ופולביות (Rebhun and Manka, 1971; Manka et al., 1974; Ma et al., 2001). במסגרת אנליזה שנעשתה לבדיקת הרכב החומר האורגני בקולחים שניוניים (Manka et al., 1974) נמצא שכ - 40% עד 50% מהחומר האורגני הינו חומר הומי כאשר החומצה הפולבית היא העיקרית. שאר המרכיבים (באחוזים) - חומרים הממוצים ע"י אתר 8.3%, דטרגנטים אניונים 13.9%, פחמימות 11.5%, חלבונים 22.4% וטנינים 1.7%.

### 2.3. פלורסנציה ככלי לאפיון חא"מ

פא"מ (פחמן אורגני מומס - פא"מ) הינו פרמטר כללי לנוכחות חא"מ - הוא אינו מאפשר לקבוע את אופי החא"מ. קיימות מספר שיטות לקביעת אופיו הפיזיקו - כימי של החומר האורגני המומס בקרקע - (1) פרקציונציה על סמך תכונות פיזיקאליות לצורך אפיון חא"מ. למשל - HPLC (כרומטוגרפיה נוזלית בלחץ גבוה המאפשרת הפרדה של מרכיבים מתערובת נוזלית תוך זיהוי וכימות) (Wu, 2007) ו - ב. פרקציונציה באמצעות שיקוע וסינון תוך שינוי pH (Ma et al., 2001) (ראה פרק 5.2 - טיפול הפרדה). באמצעות שיטה "ב", ניתן להפריד את החא"מ למקטעים של חומצה הומית, חומצה פולבית וחומר הידרופילי (Ma et al., 2001). שיטות ספקטראליות כגון (2) FTIR (Wu, 2007) ו (3) NMR (Ma et al., 2001) ושיטות תרמיות כגון (4) פירוליזה ו (5) כימוליזה (Swift, 1996). מרבית השיטות מצריכות טיפול קדם לסילוק מים ומלחים אשר מסרבל את התהליך. לכן שיטות פשוטות יותר בהן ניתן למדוד ישירות מתמיסה מימית - כגון (6) בליעה UV ואור נראה ו (7) ספקטרוסקופיה פלורוסנטית, הן נוחות יותר (He et al., 2009). לחומר אורגני ישנם מאפיינים ספקטראלים מובהקים במונחים של בליעה ופלורוסנציה (Liu et al., 2007).

יעילה לאפיון חא"מ (Coble et al., 1990; Hudson et al., 2007; He et al., 2009) פלורוסנציה באה לידי ביטוי בבליעה של פוטון ע"י המולקולות בתמיסה, ערעורן לרמה אנרגטית חדשה (excited state), אבדן חלק מן האנרגיה במצב זה ולאחר מכן חזרה לרמה האנרגטית הקודמת (ground state) תוך פליטת פוטון בעל אנרגיה נמוכה יותר (אורך גל ארוך יותר). ההפרש באנרגיה מוסבר ע"י התנודות המולקולאריות והתנגשויות במצב המערער (Lakowicz, 1999). הפלורוסנציה היא שיטה מהירה ורגישה, במיוחד לאפיון נוכחות של קבוצות מסוימות בחא"מ (חומצות הומיות, פולביות, מספר חומצות אמינו) והיא מאפשרת את ההבחנה בין סוגים שונים

של חא"מ (Zsolnay et al., 1999; Ohno and Bro, 2006). יתרון נוסף לאפיון פלורוסנטי של חא"מ, מלבד רגישותו הרבה לנוכחות חומרים פלורוסנטיים, הוא האפשרות לקבל מטריצות תלת ממדיות של ערעור פליטה (עצמה פלורוסנטית כפונקציה של אורכי גל בערעור ובפליטה). מטריצות כאלה יכולות לשמש כטביעת אצבע ספקטרופלורומטרית של החא"מ, ויכולות לשמש ככלי יעיל לאפיון של הרכב ושינוי החא"מ (Hudson et al., 2007).

## 2.4. שימוש ב-PARAFAC לניתוח מטריצות ערעור פליטה תלת

### מימדיות של פלורוסנציה

מכיוון שבמטריצות ערעור ופליטה גלומה כמות עצומה של מידע פלורוסנטי (מידע זה מגדיר את העצמה הפלורוסנטית בכל אורך גל ערעור ופליטה) וישנה לעיתים חפיפה משמעותית בין שיאים (פיקים) בספקטרום הפלורוסנטי של קבוצות חומרים שונות, קיים צורך בשיטות מתמטיות מתקדמות לניתוח של המידע הפלורוסנטי והפרדה בין הספקטרומים של מרכיבים (Nahorniak and Booksh, 2003). פריצת דרך משמעותית, הושגה כאשר החלו להפעיל שיטות כימוטריות מתמטיות, כאשר הבולטת מביניהן היא PARAFAC (Bro, 1997; Bro and Kiers, 2003; Stedmon et al., 2003; Ohno and Bro, R., 2006). שיטה זו מאפשרת מעקב וכימות אחר השינויים בחא"מ בדיוק ובביטחון רב (Ohno and Bro, 2006). ניתוח כימוטרי כזה מאפשר לקבל ספקטרומי פלורוסנציה של ערעור ופליטה טהורים של המרכיבים הפלורוסנטיים (פלורופורים) העיקריים, את מספרם ואת מדדי הריכוז שלהם (Ohno and Bro., 2006) (מדד ריכוז, אינו הריכוז האבסולוטי אלא מדד שהינו פרופורציונאלי לריכוז האמיתי של המרכיב - פלורופור).

כאשר מנתחים פלורוסנציה ללא שימוש בשיטות כימוטריות, סוג ומספר המרכיבים נקבע על סמך מיקום הפיקים במפה הפלורוסנטית הנמדדת ומדד לריכוז של המרכיב נקבע על סמך העצמה הפלורוסנטית בפיק ("Pick Picking"). שיטה אחרת ללא ניתוח כימוטרי היא השיטה נקראת - "אינטגרציה פלורוסנטית איזורית" (Chen et al., 2003). בשיטה זו מבצעים אינטגרציה של הנפח מתחת למטריצת הערעור - פליטה, תוך חלוקת מטריצת הערעור - פליטה לחמישה איזורים. אינטגרציה של הנפח בכל אחד מהאיזורים, מנורמלת לשטח האיזור ולריכוז החא"מ, מספקת נפח ספציפי מנורמל של כל אחד מהאיזורים.

כאשר נעשה ניתוח כימוטרי ע"י PARAFAC, תופעת החפיפה בין פיקים מטופלת ומרכיבים ש"נעלמו" בעקבות החפיפה מתגלים. על פי PARAFAC, הפלורוסנציה של המרכיב מחושבת על סמך מודל תלת לינארי ולא מתקבלת ע"י העצמה הפלורוסנטית בפיק ("Pick Picking") או הנפח המנורמל ("אינטגרציה פלורוסנטית איזורית"). לכן, PARAFAC יכול לגלם, עבור כל קואורדינטה של ערעור - פליטה, את התרומה הפלורוסנטית של כל אחד מהמרכיבים לסה"כ הפלורוסנציה הכללית. כלומר ניתוח באמצעות PARAFAC מראה (כפי שנעשה בעבודה זו)



שלפלורופורים שונים, יכולה להיות תרומה משמעותית לעצמת הפליטה הפלורוסנטית הנמדדת באיזורי השיא (בפיק).

## 2.5. השפעת השקיה בקולחים על התכונות הפיזיקאליות של הקרקע

מספר מחקרים הראו שנוכחות החא"מ במי קולחים, בשילוב עם ה-SAR הגבוה יותר של מי הקולחים, מגבירה את הדיספרסיביות של החרסיות בקרקע ומובילה לערכי פלוקולציה גבוהים יותר של החרסיות (Durgin and Chaney, 1984; Frenkel et al., 1992; Tarchitzky et al., 1993). בבדיקה שנעשתה ע"י Mandal et al. (2008) נמצא שההשקיה בקולחים הובילה להתדרדרות במדדים הפיזיקאליים של הקרקע, אלה באו לידי ביטוי בירידה ביציבות תלכידית הקרקע ובירידה במוליכות ההידראולית ברוויה. אך כאשר הקרקע הייתה בעלת תכולת חומר אורגני גבוהה יותר, ערכי מדדים אלה השתפרו, כלומר נרשמה עלייה בשניהם. נמצא שחומר הומי מומס, משפיע על מידת הדיספרסיביות של הקרקע (Tarchitzky, 1999). תוצאות אלה מראות שנוכחות חא"מ במי קולחים יכולה להשפיע במידה משמעותית על התכונות הפיסיקליות של הקרקע. בנוסף, מספר מחקרים שנערכו בישראל הראו שהשפעת ההשקיה עם מי קולחים על התכונות הפיסיקליות וההידראוליות של הקרקע הינה מורכבת (Levy, 2005; Mandal et al., 2008). נראה שהתוצאות תלויות לא רק בשינויים באיכות מי הקולחים, אלה גם במאפייני הקרקע (מרקם, תכולת גיר ועוד) ובתנאים הקיימים בשדה (סוג עיבוד הקרקע, קצב ההרטבה ועוד) (Levy, 2005). לכן, אפשר להניח שלא רק ריכוזו הכולל של החא"מ במי ההשקיה אלא גם מאפייני החא"מ בקרקע, מושפעים ממי ההשקיה, מסוג הטיפול וממאפייני הקרקע, ולכן עשויים להשפיע על תגובת הקרקע להשקיה בקולחים.

## 2.6. תנועת מים בקרקע

את מהירות תנועת המים בקרקע ניתן לאפיין בעזרת מדידת המוליכות ההידראולית של הקרקע. מוליכות הידראולית ברוויה (KS) בתנאי שווי משקל הינה תכונת קרקע אשר מתוארת על ידי חוק דארסי :

$$q = \frac{V}{AT} = K \frac{\Delta H}{L}$$

משוואה 2. חוק דארסי

כאשר :

q - שטף המים (מ"מ לשעה)

V – נפח המים המועבר דרך עמודת קרקע (מ"מ<sup>3</sup>)

A – שטח חתך הקרקע בעמודה (מ"מ<sup>2</sup>)

T – מרווח הזמן (שעה)

HΔ - הפרש העומדים (מ"מ)

L – אורך עמודת הקרקע (מ"מ)

$\frac{\Delta H}{L}$

L - מפל הפוטנציאל ההידראולי

K - המוליכות ההידראולית (מ"מ לשעה)

המוליכות ההידראולית של הקרקע תלויה בהרכב הכימי- פיזיקאלי, הן של הקרקע והן של התמיסה השוטפת. קביעת המוליכות ההידראולית ברוויה בקרקעות נעשית על פי רוב על בסיס ניסיוני,

ישנם מספר מנגנונים מקובלים שיכולים להסביר את השינויים במוליכות ההידראולית בקרקע כתוצאה מהשקיה בקולחים –

(1) תפיחה ודיספרסיה של חרסית - תפיחה של חלקיקי חרסית כתוצאה מניתרון החרסית יכולה לגרום לאיטום של נקבובי הקרקע ולכן לירידה במוליכות הקרקע (Frenkel and Levy, 1992). מעבר לסף תפיחה מסוים, לוחות החרסית מתרחקים זה מזה במידה רבה כ"כ שהם מתנתקים לגמרי (דיספרסיה). חלקיקי החרסית החופשיים יכולים לאטום נקבובי קרקע ולכן להקטין את המוליכות ההידראולית שלה. ישנם דיווחים המצביעים על כך שעם העליה בערכי SAR, כבר בתחום ערכי SAR של 5 ו 8 (Shainberg and Letey, 1984) המופיעים בקולחים, מתרחשת תופעת התפיחה והסתמות נקבובים.

(2) חומר מרחף - שריכוזו בקולחים גבוה לעומת ריכוזו בשפירים, עלול פיזית לסתום נקבובים בקרקע ולכן להקטין את המוליכות ההידראולית (Rice, 1974). מידת הסתימה של נקבובי הקרקע תלויה באיכות מי ההשקיה, עומק הקרקע ותנאים נוספים (Rice, 1974).

(3) חומר אורגני מומס- החא"מ בקולחים נמצא כמפחית את המוליכות ההידראולית (Coppola et al., 2004) – כפי שתואר בסעיף 2.5, חומר הומי מומס, משפיע על מידת הדיספרסיות של הקרקע (Tarchitzky et al., 1999) ונוכחות חא"מ במי קולחים, בשילוב עם ה-SAR הגבוה יותר של מי הקולחים, מגבירה את הדיספרסיות של החרסיות בקרקע (Frenkel et al., 1992; Tarchitzky et al., 1993). שעלולה לגרום לפגיעה במוליכות ההידראולית של הקרקע מעבר לזו שניצפת בקרקע המושקה במים שפירים.

## 2.7. יציבות מבנה הקרקע

מקובל לבטא את יציבות מבנה הקרקע במונחים של מידת יציבות האגריגטים שלה. אגריגטים אלה הם תוצר של ארגון מחדש, פלוקולציה ושיקוע של חלקיקים. תהליכים אלה מושפעים במידה רבה מהפחמן האורגני הקרקעי, הרכב יוני, הרכב ותכולת החרסית והקרבוניטים (Bronick and Lal, 2005). השקיה בקולחים עשויה להגביר תהליכים של תפיחה ודיספרסיה של חרסית

כתוצאה מערך ה SAR הגבוה בקולחים (Shainberg and Latey., 1984). כלומר להרכב היוני השפעה על יציבות מבנה הקרקע. בנוסף, גם לתכולת החרסית (Levy and Mamendov, 2002) ולתכולת הקרבונטים (Feigin et al., 1991) השפעה על יציבות מבנה הקרקע – נמצא שעליה בתכולת החרסית מובילה לעליה ביציבות הקרקע ועליה בתכולת הקרבונטים עלולה להגביר את פוטנציאל הניתרון של מי קולחים ולכן להשפיע יציבות תלכיד הקרקע.

קצב היווצרות האגריגטים ומידת יציבותם תלויה בסוג הקרקע: קרקעות נבדלות בהרכב של הגורמים הבאים – חומר אורגני קרקעי (SOM), תחמוצות אלומיניום, חרסית, הידרוקסידים, קרבונטים ועוד. גורמים אלה, דרך השפעות עקיפות או ישירות, משפיעים על קצב היווצרות האגריגטים ומידת יציבותם (Bronick and Lal, 2005). למשל, לחומר אורגני קרקעי נטייה לייצב את האגריגטים בקרקע, יכולת זה קשורה ביציבותו היחסית של החומר האורגני הקרקעי כנגד פירוק מיקרוביאלי (Bronick and Lal, 2005). במיוחד חומר הומי, לחומר זה יכולת כל כך טובה להגביר את מידת יציבות הקרקע עד כדי שנעשה שימוש יזום בו על מנת לפתור את בעיית אבדן יציבות התלכידים בקרקע כתוצאה ממחזורי ייבוש והרטבה בקרקעות ים תיכוניות (Piccolo et al., 1996). דוגמא נוספת לקשר בין חומר אורגני ליציבות תלכידים באה לידי ביטוי בכך שמקובל להוסיף דשנים מסוגים שונים. למשל, שפכי רפפות ושאריות קציר לקרקעות, על מנת להגדיל את תכולת החומר האורגני בקרקע וע"י כך להגדיל את יציבות הקרקע (Piccolo et al., 1996). קיימת שונות במידת השיפור ביציבות התלכידים כתוצאה מהוספת חומרים ותרבות אורגניות שונות, למשל נמצא שהוספת חומר הומי ביחס להוספת פחמימות, יעילה יותר בשיפור יציבות הקרקע (Piccolo et al., 1996).

ישנם ארבעה מנגנונים עיקריים להפרת יציבות תלכיד הקרקע באמצעות מים – (1) הרס כתוצאה מאויר כלוא במהלך הרטבה מהירה (Panabokke and Quirk, 1957). (2) שבירה כתוצאה מתפיחה שנגרמה מהרטבה מהירה (Kheyrabi and Monnier, 1968). (3) שבירה כתוצאה מטיפות גשם (McIntyre, 1985) ו (4) פיזור פיזיקוכימי כתוצאה מלחץ אוסמוטי שנגרם כתוצאה מהרטבה עם תמיסה דלת מלח (Emerson, 1967).

ההשפעה של חומר אורגני על יציבות תלכיד הקרקע הינה פחות חד משמעית – אמנם ניתן לומר באופן כללי שלחומר אורגני, ובמיוחד לחומר הומי, השפעה מייצבת על חלקיקי הקרקע באמצעות מנגנונים שונים – למשל באמצעות מחזורי ייבוש והרטבה – בקרקעות בעלות מבנה חלש, מחזורי ייבוש והרטבה עשויים לרופף את פני השטח של הקרקע ולגרום לשיפור באגרציה של החלקיקים. ובקרקעות חזקות מבנה, הם עשויים לגרום להפרת המבנה (Piccolo et al., 1996), כתוצאה מהיווצרות קומפלקסים של חרסית וחומר הומי (Piccolo and Mbagwu, 1989) ועוד. מנגד, נמצא שבתנאים מסויימים חומר הומי מפר את יציבות תלכיד הקרקע (Tarchitzky et al., 1993). אחד המנגנונים שהוצע מתאר את השפעת ה pH על אופן ומידת ההשפעה של חומר הומי על יציבות תלכיד הקרקע (Tarchitzky et al., 1993) – כאשר pH תמיסת הקרקע נמוך מהערך עבורו הקצוות של לוחות החרסית בעלות מטען חיובי, נוכחותו של החומר ההומי הופכת את מטען קצוות החרסית מחיובי לשלילי ולכן מתרחש פיזור של החרסית.

סוג הקרקע הינו גורם נוסף המשפיע על מידת יציבות תלכידי הקרקע – בעבודה של Levy and Mamedov (2002) נבדקה עמידות תלכידי הקרקע לשבירה באמצעות הרוויה מהירה בקרקעות בעלות תכולת חרסית שונה. חוקרים אלו מצאו שבקרקעות בעלות אחוז חרסית נמוך מ 25%, מדד יציבות התלכידים (SR), היה נמוך יחסית וכמעט ולא הושפע מאיכות מי ההשקייה (בעלי ערכי SAR שונים). בקרקעות בעלות אחוז חרסית גבוה (<38%), SR היה גבוה יחסית, כנראה כתוצאה מאפקט מייצב של תכולת החרסית על תלכידי הקרקע, ונמצא הבדל בערכי SR כתלות באיכות מי ההשקייה – ההשקייה בקולחים הובילה לירידה בערכי SR, כלומר ירידה ביציבות תלכידי הקרקע.

בקולחים לעומת מים שפירים, ריכוז האלקטרוליטים, החומר האורגאני והמוצקים המרחפים, גבוה יותר (Levy, 2005). בישראל, ריכוז האלקטרוליטים הגבוה יותר מלווה בערכי SAR גבוהים יותר (Feigin et al., 1991) וזו מובילה לעלייה בניתרון הקרקע. יציבות הקרקע והמאפיינים ההידראולים שלה עלולים להפגע כתוצאה מהעליה בעומס האורגאני ובערכי ה SAR כאשר ההשקיה היא עם מים קולחים לעומת שפירים (Levy, 2005).

## 2.8. סיכום

החומר האורגאני המומס בקרקע הינו מקטע מורכב וחשוב שאופיין בדרך כלל תוך שימוש בשיטות מורכבות. אפיון החא"מ באמצעות פלורוסנציה תלת מימדית בשילוב שיטות סטטיסטיות מתקדמות (למשל PARAFAC), מאפשר אפיון פשוט של מרכיבים חשובים בחומר האורגאני המומס בקרקע – בעיקר חומר הומי. הפלורוסנציה מצטרפת ומשלימה את שיטות האפיון של חא"מ בתמיסת הקרקע באמצעות UV ו TOC. בעקבות זאת מתאפשרת קבלת תמונה ברורה יותר של הרכב החא"מ שמקורו בקרקע ו/או במי ההשקייה. לחומר האורגאני המומס בקרקע בכלל ולחומר הומי בפרט, השפעה על תכונות פיסיקליות שונות בקרקע. השפעה זו הינה מורכבת ותלויה בין השאר בהרכבו של החא"מ. הצורך באפיון החא"מ בקרקע והשפעתו על המדדים הפיזיקלים בקרקע, עלה במסגרת עבודה זו בעקבות השימוש המאסיבי והגובר במי קולחים להשקיה. מכאן, חשיבותה וייחודה של עבודה זו היא בכך שמוצע להשתמש בשיטה פשוטה יחסית, זולה, וכזו המספקת מידע מפורט יחסית לאפיון החא"מ בקרקע (בתמיסה מימית) וניתן בעזרתה ללמוד על התלות האפשרית בין שינוי במדדים המייצגים יציבות מבנה קרקע לבין שינויים החלים בהרכב החא"מ בקרקע.

### 3. השערות המחקר

עבודת המחקר מבוססת על שתי השערות

- א. הרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה.
  - ב. שינויים בהרכב החא"מ בתמיסת הקרקע יכולים להשפיע על יציבות מבנה הקרקע.
- השערות המחקר הנ"ל קשורות אחת לשניה באופן הבא (ראה גם איור 1):



איור 1. תיאור סכמטי של השערת המחקר

### 4. מטרות המחקר

- א. לימוד ההשפעה של השקיה בקולחים על ריכוז החא"מ בקרקע והרכב החומרים הפלורוסנטיים בו בהשוואה להשקיה במים שפירים (בחינה של השערת המחקר הראשונה).
- ב. לימוד השפעת השקיה בקולחים על יציבות מבנה הקרקע ועל מוליכותה ההידראולית.
- ג. בחינת קשר אפשרי בין השינויים בהרכב החומרים הפלורוסנטיים בחא"מ כתוצאה מהשקיה בקולחים לבין יציבות תלכידים והמוליכות ההידראולית ברוויה של הקרקע (מדדים המשמשים לאפיון יציבות מבנה הקרקע) (בחינה של השערת המחקר שנייה).

## 5. שיטות וחומרים

נדגמו ארבע קרקעות המייצגות קבוצות מרקם שונות, קרקע, חול סייני (חמרה), חול חרסיתי סייני (לס), חרסית חולית וחרסית. דוגמאות מכל אחד מטיפוסי הקרקע נלקחו משתי שכבות קרקע – עומק א: 0-20 ס"מ, ועומק ב: 20-40 ס"מ, ומשני שדות סמוכים, אחד המושקה במים שפירים והשני המושקה במי קולחים לפחות 5 שנים (טבלה 1). סה"כ נבחנו 16 טיפולים שונים כאשר לכל טיפול נלקחו 3 דוגמאות ממקומות שונים בשדה/מטע ששמשו כחזרות.

טבלה 1. פירוט 16 הטיפולים - סוג הקרקע, מי ההשקיה ועומק הדיגום

הערות	עומק דיגום [ס"מ]	השקיה	קרקע	טיפול
הקרקעות נדגמו משדו בוטנים של קיבוץ המעפיל. השדה המושקה במים שפירים שימש עד כשנה לפני תאריך הדיגום (אוגוסט 2008) לחקלאות בעל - גידול תירס	0-20	שפירים	חמרה	1
	20-40			2
	0-20	קולחים		3
	20-40			4
הקרקעות המושקות בשפירים נדגמו בישוב אשל הנשיא משדה כותנה. הקרקעות המושקות בקולחים נדגמו בשדה תימן (הסמוך) משדה ששימש לדו גידול	0-20	שפירים	לס	5
	20-40			6
	0-20	קולחים		7
	20-40			8
הקרקעות נדגמו משדות חיטה בקיבוץ חפץ חיים	0-20	שפירים	חולית - חרסיתית	9
	20-40			10
	0-20	קולחים		11
	20-40			12
הקרקעות נדגמו במטעי אבוקדו בחוות עכו	0-20	שפירים	חרסיתית	13
	20-40			14
	0-20	קולחים		15
	20-40			16

### 5.1. אפיון כללי של הקרקעות

כל אחת מ-48 דוגמאות הקרקע (16 טיפולים\*3 חזרות) אופיינה בעזרת הבדיקות הבאות:

**הרכב מכאני** - ההרכב המכני נבדק בשיטת ההידרומטר (Gee and Bauder, 1986).

**אחוז פחמן אורגני (OC)** - נמדד בשיטת השריפה הרטובה (Nelson and Somers, 1986) תוך שימוש בריאגנטים – די פניל אמין כאינדיקטור,  $H_3PO_4$  לתיקון pH, תמיסת "מלח מור" לטיטרציה, דו כרומט אשלגן לשריפה וחומצה גופריתנית.

**קיבול קטיונים חליפיים (CEC)** - נבדק בשיטת ה"אמון אצטט" (Rhoades, 1986).

**אחוז נתרן חליף (ESP)** - נקבע באמצעות אמוניום אצטט (Thomas, 1982).

**תכולת גיר (כ-  $CaCO_3$ )** – נמדד באמצעות קלצימטר וולומטרי (Nelson, 1986).

תוצאות הבדיקות מוצגות בטבלה 2.

טבלה 2. תכונות הקרקעות

פרקציית הגיר כ $\text{CaCO}_3$	פרקציית פחמן אורגני (OC)	ESP		קיבול קטיונים הליפיים (CEC)		הרכב מכאני			עומק דיגום [ס"מ]	איכות מי השקיה	קרקע		
		אחוז משקלי] סטיית תקן	אחוז משקלי] סטיית תקן	סטיית תקן	מא"ק/100 גרם] סטיית תקן	חרסית [%]	סילט [%]	חול [%]					
0.6	3.7	0.03	0.3	0.2	2.3	1.7	13.6	13	8	80	0-20	חמרה	
0.2	4.2	0.04	0.3	0.6	2.5	1.9	13.5	13	6	81	20-40		שפירים
0.7	3.3	0.04	0.4	0.5	2.8	0.2	12.6	15	5	80	0-20		קולחים
1	4.8	0.005	0.4	1	2.3	0.6	12.7	15	5	80	20-40		
0.9	17.1	0.04	0.5	0.3	2.9	0	14.2	20	13	67	0-20	לס	
0.3	18.7	0.04	0.4	0.9	3.5	0.5	13.9	19	14	67	20-40		שפירים
2.3	15.9	0.03	0.6	0.2	4.8	0.8	14.4	20	12	68	0-20		קולחים
2.1	17.9	0.04	0.5	0.2	6.4	1.1	14	21	10	69	20-40		
0.9	12	0.005	0.7	0.2	1.3	0.6	33.1	41	13	46	0-20	חרסית - חולית	
0.1	12.3	0.02	0.7	0.2	1.6	2.5	34.2	42	11	47	20-40		שפירים
0.4	12.1	0.03	0.7	0.2	4.2	0.8	34.3	39	12	49	0-20		קולחים
0.5	11.6	0.05	0.7	0.1	4.1	1.1	36	40	10	50	20-40		
1.3	5.1	0.02	1	0.3	1.3	7.1	61.5	55	13	32	0-20	חרסיתית	
1.2	4.6	0.06	0.7	0.3	1.2	6	62.6	54	12	34	20-40		שפירים
0.9	4.6	0.04	1.1	0.01	1.4	3.9	62.8	56	10	34	0-20		קולחים
0.4	5.4	0.3	0.9	0.8	2.3	4.5	61.5	52	12	36	20-40		

## 5.2. אפיון החומר האורגאני המומס בתמיסת הקרקע

### הכנת תמיסת הקרקע –

לדוגמאות הקרקע נעשה מיצויי במים כאשר ל 10 גרם קרקע כתושה ומנופה (> 2 מ"מ) הוספו 20 מ"ל מים בעלי ריכוז יונים נמוך (DW – deionized water)<sup>1</sup>. התערובת טולטלה במשך שעתיים במהירות 140 סל"ד. ולאחר מכן סרכוז במהירות 3500 סל"ד במשך 15 דקות. הנוזל העליון הועבר דרך ממברנה בעלת קוטר נקבובים של 0.45 מיקרומטר מסוג polyethersulfone Membrane filter (Bonna-Agela Technologies) ונשמר בטמפרטורה של 4 מ"צ.

### טיפול הפרדה –

תהליך הורדת והעלאת ה pH נעשית באמצעות תמיסת HCl M1.0 ותמיסת NaOH M0.1.

1. מתמיסת הקרקע המסוננת נלקחו כ 10 מ"ל לבדיקת TOC, בליעה ב-UV ופלורוסנציה.

a. TOC – 5 מ"ל תמיסה + 5 מ"ל מים (DW). החמצה ל pH 3.

b. בליעה ב-UV – כ 3 מ"ל תמיסה נלקחה למדידת בליעה ב 254 ננומטר

c. פלורוסנציה – כ 2 – 1 מ"ל נלקחו לצורך מיהול ולאחר מכן למדידת פלורוסנציה.

2. התמיסה שנתרה (כ 10 מ"ל), הוחמצה ל pH של 1.5 במשך לילה. לאחר מכן עברה

סינון דרך פילטר של 0.45 מיקרון. התסנין (כ 9 מ"ל), נשלח לבדיקת TOC, בליעה ב-UV ופלורוסנציה:

a. TOC – 5 מ"ל תמיסה + 5 מ"ל מים (DW). תיקון ל pH 3.

b. UV – כ 3 מ"ל תמיסה נלקחה למדידת בליעה ב 254 ננומטר

c. פלורוסנציה – כ 2 – 1 מ"ל נלקחו לצורך מיהול, תיקון pH ולאחר מכן למדידת פלורוסנציה.

3. המשקע הומס באמצעות 5 מ"ל בסיס אליו הוספו 10 מ"ל מים (DW). התמיסה נשלחה

לבדיקת TOC, UV ופלורוסנציה:

a. TOC – 5 מ"ל תמיסה + 5 מ"ל מים (DW). החמצה ל pH 3.

b. UV – כ 3 מ"ל תמיסה נלקחה למדידת בליעה ב 254 ננומטר

c. פלורוסנציה – כ 2 – 1 מ"ל נלקחו לצורך מיהול, תיקון pH ולאחר מכן למדידת פלורוסנציה.

מטרת החמצת התמיסה ל- pH של 1.5 (בשלב 2) היא להשקיע, בין היתר, את החומצה ההומית. ההחמצה נעשתה באמצעות טיפות ספורות ולכן תוספת הנפח שלה נחשבה זניחה ולא נלקחה בחשבון כבעלת אפקט של מיהול. בנוסף לחומצה ההומית, גם חומרים אורגניים

---

<sup>1</sup> אלא אם כן מצוין אחרת, מדובר על סוג זה של מים לאורך העבודה בכל מקום בו נעשה שימוש במים



אחרים יכולים לשקוע כתוצאה מהורדת ערך ה pH. למשל, חלבונים עלולים לעבור שינוי מבני (דנטורציה) ולשקוע גם כן. לאחר הפרדת הפזה הנוזלית מהפאזה המוצקה בעזרת סינון, תוקן ה- pH של הפאזה הנוזלית לערכו ההתחלתי  $6.5 < \text{pH} < 7.2$ . לפני בדיקה במכשיר הפלורוסנציה. הפאזה המוצקה עברה המסה חוזרת ע"י בסיס (5 מ"ל 0.1 מולר NaOH) ו- ערך ה pH תוקן בחזרה ל  $6.5 < \text{pH} < 7.2$ .

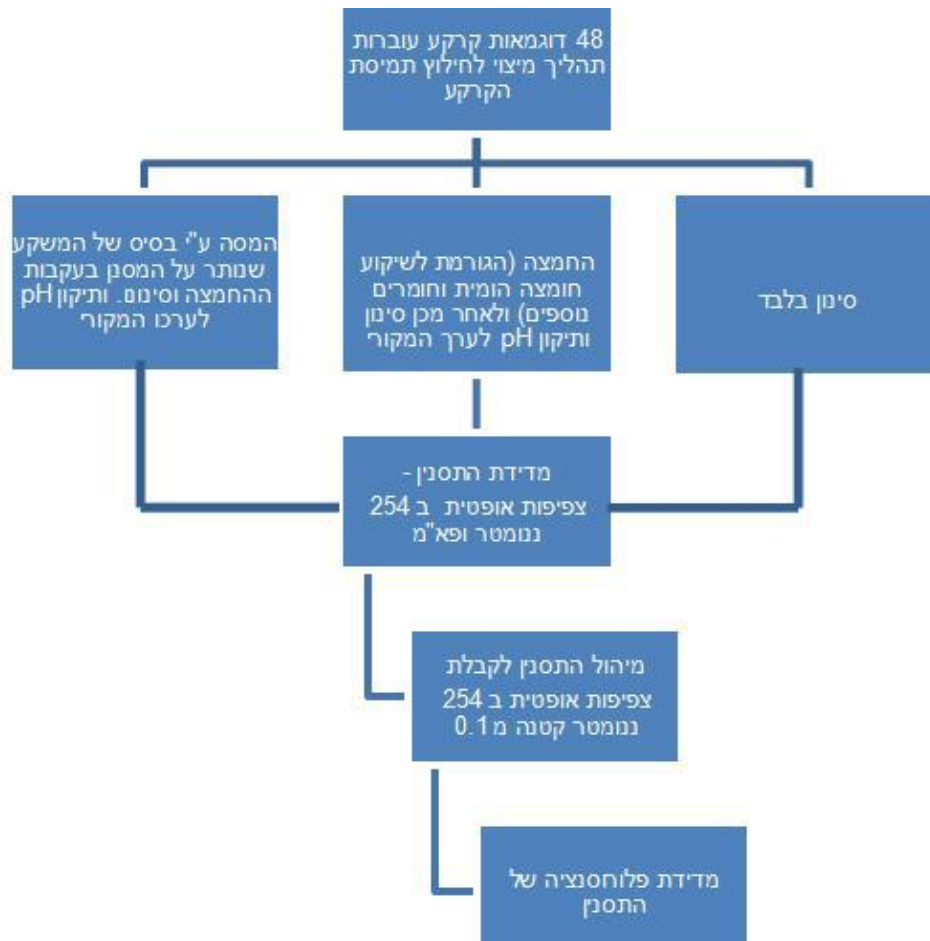
כך שלמעשה מ 48 הדוגמאות (16 טיפולים\*3 חזרות) התקבלו 144 דוגמאות – 48 אחרי שלב הפרדה 1 (סינון), 48 אחרי שלב הפרדה 2 (החמצה) ו- 48 נוספות אחרי שלב הפרדה 3 (המסה חוזרת ע"י בסיס). לכל 144 הדוגמאות נעשו מדידות צפיפות אופטית (OD) ב 254 ננומטר, ריכוז של פא"מ (פא"מ) ופלורוסנציה.

כתוצאה מבעיות טכניות שהתעוררו במהלך מדידת ה TOC של הפרקציות (אחרי החמצה ואחרי המסת המשקע ע"י בסיס), התעוררו ספקות באשר לאמינות של תוצאות מדידת ה TOC בפרקציות שהתקבלו אחרי שיקוע ב- pH נמוך והמסה ב pH- גבוה. לכן בניתוח תוצאות אפיון החא"מ התמיסת הקרקע, כאשר מדובר על פרקציות, ההתייחסות היא בעיקר לתוצאות המדידה הפלורוסנטית ובליעה ב UV.

**בדיקת התמיסות לזיהום בעקבות טיפול הפרדה** - על מנת לבדוק האם משתחרר חומר פלורוסנטי מהפילטר עצמו, מהמסנן ומתמיסות הבסיס/חומצה שהשתמשו בהמשך לתהליך הפרדה של חא"מ, נמדדה הפלורוסנציה בשש דוגמאות –

1. מים (DW)
2. מים (DW) אחרי סינון
3. מים (DW) אחרי החמצה ל pH 1.5
4. מים (DW) אחרי החמצה ל pH 1.5 וסינון
5. מים (DW) אחרי החמצה ל pH 1.5, תיקון pH באמצעות תמיסת הבסיס
6. תמיסת בסיס מסוננת.

דוגמאות 1 עד 4 התקבלו נקיות – כלומר, ללא סימני חומר אורגאני הן בבדיקת ה- TOC והן בבדיקת הפלורוסנציה. בדוגמא 5 התקבל פיק פלורוסנטי חזק ובדוגמא 6 פיק פלורוסנטי חלש. על סמך תוצאה זו נראה שהבסיס תורם חא"מ פלורוסנטי. לכן, בשלב עיבוד הנתונים, במטרה להוריד את הרקע הפלורוסנטי של התמיסה, הוחסרה הפלורוסנציה של דוגמא 5 מהדוגמאות שעברו החמצה וסינון בלבד והפלורוסנציה של דוגמא 6 (כיוון שלצורך תיקון ה pH הוסף להן בסיס לא מסונן) הוחסרה מהדוגמאות שעברו המסה ע"י בסיס (אותן דוגמאות אליהן הוספו 10 מ"ל מים לאחר המסתן וסינון ע"י 5 מ"ל תמיסת בסיס) מכיוון שהבסיס שהוסף אליהן היה בסיס מסונן בעל פלורוסנציה נמוכה יותר.



איור 2. תיאור סכימטי של אופן הכנת 144 דוגמאות למדידת פלורוסנציה, בליעה ב UV ופא"מ מ 48 דוגמאות קרקע (על סמך עבודתה של אנה בזינאן, עבודת גמר)

מדידת פחמן אורגאני מומס – הדוגמאות נבדקו במכשיר, Formacs<sup>HT</sup> Combustion TOC Analyzer.

**מדידת צפיפות אופטית ב- 254 ננומטר** – הצפיפות האופטית של התמיסה ב- 254 ננומטר, נמדדה בקיווטה בעלת מרחק אופטי של 1 ס"מ ע"י שימוש בספקטרופוטומטר UVIKON 933. כל דוגמא נמדדה בו זמנית, ביחס לדוגמת רפרנס שהכילה מים (DW) בלבד והונחה בקיווטה מקבילה לקיווטה של הדוגמא הנמדדת, כאשר המדידה הראשונה נעשתה עם שתי הקיווטות מלאות מים (DW). הצפיפות האופטית שנמדדה שמשה לחישוב מידת הדילול של הדוגמאות כך שהצפיפות האופטית שלהן ב- 254 ננומטר לא תעלה על 0.1. ערך סף זה נקבע על מנת לצמצם את תופעת ה- inner filter effect (בליעת פוטונים עודפת כתוצאה מצפיפות האופטית של התמיסה, (Ohno and Bro, 2006)). בכל אורך גל גדול מ 254 ננומטר, הצפיפות האופטית של התמיסה שנבדקה קטן מ 0.1.

**מדידת פלורוסנציה** - מדידת הפלורוסנציה נעשתה בקיווטת קוורץ סטנדרטית של 1 ס"מ במכשיר ספקטרופולורומטר – Shimadzu RF- 5301PC המצויד במנורת Xenon בעלת עצמה של 150 וואט. מעקב אחר יציבות המנורה נעשה ע"י מעקב תדיר אחר פיק רמן בדוגמת מים מזוקקים פעמיים (DDW- Double Distilled Water). ספקטרומי הפליטה נמדדו בטווח של אורכי גל הפליטה מ-220 ל 600 ננומטר בצעדים של 2 ננומטר כאשר ספקטרומי הערעור נמדדו בצעדים של 5 ננומטר מ 210 ל 590 ננומטר. לפני מדידה, pH הדוגמאות משני שלבי ההפרדה תוקן בחזרה לערך המקורי -  $6.5 < \text{pH} < 7.2$ . על פי הספרות, נמצא שבטווח ערכי pH בין 6 ל 9, השפעת ה pH על מטריצת הערעור פליטה של חומר הומי היא זניחה (Chen and Kenny, 2007). עבור פלורוסנציה של טריפטופאן וחומר אורגני דמוי-חלבון, בטווח pH של  $5 < \text{pH} < 8$  השפעת ה pH על הפלורוסנציה מועטה (Hudson et al., 2007).

### 5.3. טיפול בנתוני פלורוסנציה

#### 5.3.1 מודל (Bro, 1997) PARAFAC

([http://www.models.kvl.dk/~rasmus/presentations/parafac\\_tutorial/paraf.htm](http://www.models.kvl.dk/~rasmus/presentations/parafac_tutorial/paraf.htm)) מודל זה משמש לתיאור נתונים בעלי אופי תלת לינארי ומעלה (ניתן לארגן אותם בצורה של קוביה במקום מטריצה דו מימדית). נתוני פלורוסנציה שנמדדו למספר דוגמאות במספר אורכי גל של ערעור ופליטה מתאימים לכך.

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

משוואה 3 המשוואה הטריליניארית של PARAFAC

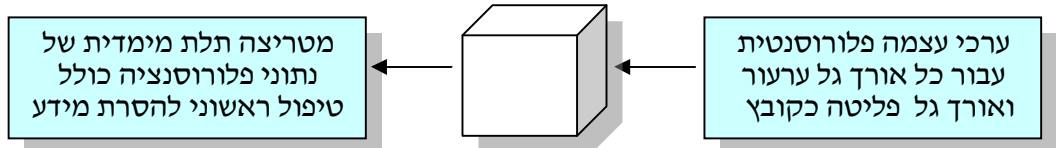
PARAFAC מספק מודל כימי למטריצת ערעור פליטה פלורוסנטי כך ש- עבור I דוגמאות, F מרכיבים, J אורכי גל ערעור ו K אורכי גל פליטה. a זהו מדד הריכוז של מרכיב f בדוגמא i, b זו הפליטה היחסית של מרכיב f באורך גל j, c כמות האור היחסית הנבלעת ע"י מרכיב f באורך גל ערעור k, e זו השגיאה של המודל ו x זו עצמת האור הנפלט בדוגמא i באורך גל פליטה j ואורך גל ערעור k (Ohno and Bro, 2006). כאשר יש F פלורופורים, העצמה x היא סכום תרומות כל אחד מהפלורופורים, לפלורוסנציה הכללית באותה נקודה עבור אורך גל ערעור ופליטה מסוימים ודוגמא מסויימת (משוואה 2) (Ohno and Bro, 2006).

הערה - מכיוון שבדרך כלל לא ניתן להשתמש בסטנדרט עבור חא"מ פלורוסנטי במדידה מסוג זה, ערך הריכוז שמתקבל הוא מדד יחסי ולא ערך מוחלט ולכן יכול לשמש לבדיקת דינמיקה ואו ביצוע השוואות בריכוז של הפלאורופור הספציפי בין הדוגמאות שונות. על סמך של מדד הריכוז לא ניתן להשוות בין ריכוזים של פלאורופורים שונים בדוגמה מסיימת אבל אפשר להשוות את ההשתנות היחסית שלהם בין דוגמאות שונות.

### 5.3.2. Pre – PARAFAC - טיפול מתמטי במטריצות הערעור – פליטה

לפני הפעלת המודל נתוני פלורוסנציה ראשוניים מתקבלים בצורה של קבצי ASCII מהספקטרופלורומטר. קוד MATLAB שנכתב ע"י ד"ר מרקוס לאדו, (University Coruna, Spain) file-treatment משמש להערמת נתוני הפלורוסנציה כשכבות במטריצה בה ציר ה-x וציר ה-y מייצגים את אורכי גל הפליטה והערעור. ציר z מייצג את העצמה הפלורוסנטית. לאחר מכן נערכו מספר שלבים לטיפול מתמטי בנתונים כך שמידע לא רלוונטי מבחינה פיזיקאלית, מטופל על ידי :

1. איפוס העצמה הפלורוסנטית בקואורדינטות בהן אורך גל ערעור גדול מאורך גל פליטה
2. הגדרה כערכי NAN (not a number) שתי רצועות ברוחב 20 ו- 40 ננומטר לרצועות אורך גל ערעור = אורך גל פליטה ו- אורך גל פליטה = \*2 אורך גל ערעור בהתאמה.



איור 3 עיבוד נתוני פלורוסנציה ראשוניים באמצעות MATLAB

בנוסף, ולא במסגרת הקוד "file\_treatment" על מנת שניתן יהיה להשוות את תוצאות הפלורוסנציה לתוצאות המתקבלות במכשירים אחרים, נעשה נרמול באמצעות פיק רמן (Stedmon et al., 2003) – נתוני הפלורוסנציה מכל יום מדידה נורמלו ביחס לפיק רמן של מים (DW) (302\275 ננומטר ערעור/פליטה). עצמת פיק רמן של מים הייתה קבועה יחסית עם ערך ממוצע של 29.3 וסטיית תקן של 2 יחידות. בנוסף, הוחסרה מכל מטריצת ערעור פליטה של כל אחת מהדוגמאות הנבדקות, מטריצת ערעור פליטה של מים (DW) מנורמלת עבור פיק רמן. כך התקבלו ערכים ספקטרלים בעלי יחידות רמן שניתנים להשוואה. עבור התמיסות שהתקבלו בשלב המסת המשקע, (אחרי ההחמצה, ולאחר מכן ההמסה ע"י הבסיס), הוסרה הפלורוסנציה של תמיסת בסיס מסוננת - תמיסה 6 (ראה סעיף טיפול הפרדה).

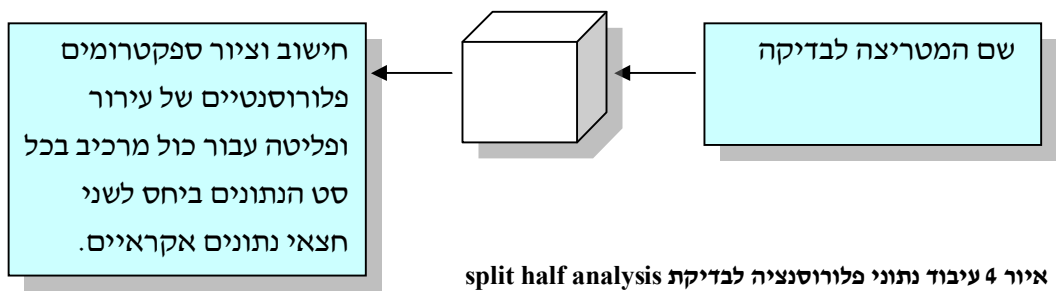
הפיכת ערכים שליליים שהתקבלו אחרי החסרת דוגמאות המים, לערכי NaN.

תופעת ה- IFE (inner filter effect) - בליעה עודפת של פוטונים כתוצאה מצפיפות גבוהה של התמיסה (Lakowicz, 1999), טופלה ע"י הסרת נתוני הפלורוסנציה עבורם הצפיפות האופטית של התמיסה גבוהה מ 0.1.

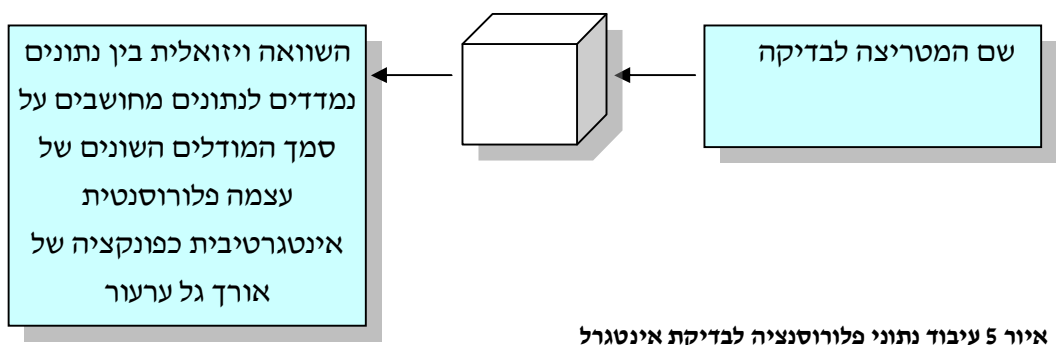
### 5.3.3. בחירת המודל (מספר המרכיבים) המייצג ביותר

בתום "ניקוי" הנתונים ממידע לא רלבנטי, מועברים הנתונים לתוכנת MATLAB, ובאמצעות PARAFAC מחושב המודל התלת לינארי שמייצג את המידע הפלורוסנטי. למעשה מחושבים מספר מודלים – מודל אחד מרכיבי, דו מרכיבי, תלת מרכיבי וכך הלאה. בשלב זה, על מנת לבחור מי מהמודלים מייצג בצורה הטובה ביותר את המידע הפלורוסנטי, נעשות הבדיקות הבאות -

בדיקת **split half analysis** (Stedmon et al., 2003) חישוב זה נעשה ע"י קטעי הקוד SHA, sha\_graph\_comp2, sha\_graph\_comp3, sha\_graph\_comp4 ו- sha\_graph\_comp5 שנכתבו במסגרת עבודת מסטר זו (ראה נספח).



### בדיקת אינטגרל (Stedmon et al 2003)

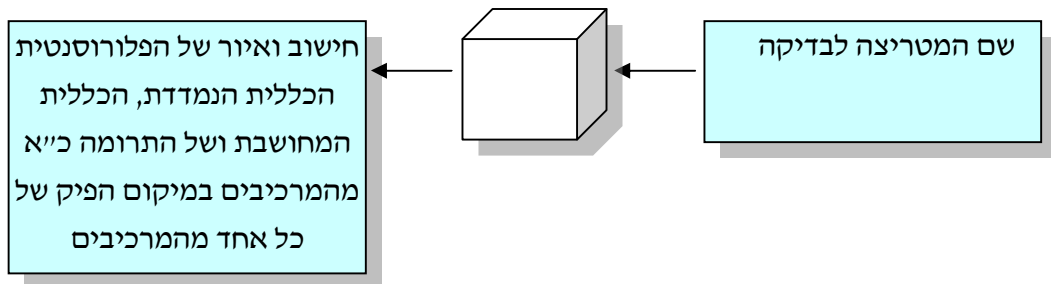


### 5.3.4. חשיבות השימוש בניתוח נתוני פלורוסנציה של ח"מ באמצעות

#### PARAFAC ביחס לניתוח המסורתי - pick picking

על מנת לבחון את משמעות הטיפול בנתונים המבוסס על ניתוח PARAFAC ביחס לשיטה המסורתית pick picking, נעשה שימוש בקוד flrdonation.

Flrdonation (fluorescent donation) מחשב וממחיש ויזואלית, את התרומה הפלורוסנטית של כל אחד מהמרכיבים במיקום הפיק של כל אחד מהם לפלורוסנציה הכללית, לכלל הדוגמאות.



איור 6 חישוב והמחשת הפלורוסנציה הנמדדת, המחושבת והתרומה המרכיבית במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים

#### 5.4. קביעת המוליכות ההידראולית של הקרקע

המוליכות ההידראולית נמדדה בעמודות פרספקס בעלות קוטר פנימי של 5.4 ס"מ. מנה של 100 גר' קרקע נארזה לגובה של 3.2, 3.3 ו- 3.6 ס"מ וצפיפות של 1.36, 1.32 ו- 1.21 גר'/סמ"ק עבור הקרקע החרסיתית, החרסיתית-חולית והלס, בהתאמה. בקרקע החמרה נלקחו 150 גר' קרקע שנארזו לגובה של 5 ס"מ בצפיפות של 1.3 גר'/סמ"ק. בתחתית כל עמודה הונחה שכבת חול בעובי של כ- 1 ס"מ, שמטרתה היא ניתוב קווי הזרימה לעבר פתח היציאה. מעל שכבת הקרקע הונח נייר סינון שמטרתו למנוע פגיעה בפני השטח מזרימת המים. בתחילת הניסוי הורותה הקרקע מלמטה עם מים חסרי יונים על מנת להוציא בועות אוויר. ההרווייה נעשתה באמצעות משאבה פריסטלטי שדחפה את המים דרך המצע במהירות של 20 מ"מ בשעה. בתום ההרווייה החלה שטיפת הקרקע מלמעלה ע"י מים חסרי יונים בעומד קבוע. התשטיפ נאסף ע"י אוסף מקטעים, נפחו נמדד והמוליכות ההידראולית חושבה על סמך נפח התשטיפ כתלות בזמן (משוואה 1). השטיפה הסתיימה כאשר עברו לפחות 14 נפחי נקבובים דרך עמודת הקרקע.

#### 5.5. אפיון יציבות מבנה הקרקע

יציבות התלכידים מהטיפולים השונים נקבעה בעזרת שיטת ה- High energy moisture characteristic (HEMC) (Levy and Mamendov, 2002) (איור 7). בשיטה זו נקבע עקום התאחיזה במהלך תהליך הייבוש של דוגמת תלכידים נתונה לאחר שנחשפו לתהליך של הרטבה מהירה. 15 גר' של תלכידים בגודל 0.5-1.0 מ"מ מקרקע יבשה (יבש אוויר) הונחו במשפך זכוכית בקוטר 5 ס"מ שבקרקעיתו מונחת דסקית העשויה מחומר נקבובי עם נקבובים בקוטר של 40-60 מיקרון. הדסקית נמצאת במצב רווי לפני הנחת התלכידים במשפך. התלכידים במשפך מורטבים בקצב מהיר (100 מ"מ/שעה) במים חסרי יונים

בעזרת משאבה פריסטלטיית עד אשר מים חופשיים מכסים את פני התלכידים. בתום הרווית התלכידים מפעילים על התלכידים מתח יניקה בעזרת עמודת מים, כאשר מגדילים את המתח בצעדים של 2 ס"מ בכל פעם עד למתח של 50 ס"מ. בכל מתח יניקה נתון, עוקבים אחר נפח המים שהתווסף לעמוד המים עקב התנקזות התלכידים. מהנתונים שנאספים מתקבלים עקומי התאחיזה (תכולת מים בקרקע כתלות במתח יניקה). המדד ליציבות תלכידים מחושב מניתוח הנגזרת האנליטית של עקום התאחיזה. לעקומי התאחיזה מותאמת משוואה המבוססת על מודיפיקציה של המודל של (van Genuchten, 1980). גזירת המשוואה הנ"ל מאפשרת את (1) חישוב נפח הנקבובים שמתנקזים, שהינו השטח מתחת לעקום ומעל לקו המקווקו (Levy and Mamedov, 2002) ו- (2) קביעת קוטר הנקבוב השכיח המיוצג על ידי מתח המים בו מתקבלת נקודת המקסימום בעקום (איור 8). היחס בין נפח הנקבובים שמתנקזים לבין מתח המים בנקודת המקסימום של עקום הנגזרת עבור קצב הרטבה נתון מוגדר כ"מדד יציבות". לאחר קבלת מדד היציבות מחלקים את מדד היציבות של הטיפול הנבחן עם מדד היציבות של טיפול הביקורת ומקבלים יחס הנקרא Stability Ratio (SR) אשר נע בתחום שבין אפס לאחד; ערך SR גבוה הקרוב ל-1 משמעו תלכידים יציבים בעלי רגישות נמוכה למיגוג, ערך SR נמוך הקרוב ל-0 מעיד על תלכידים לא יציבים הרגישים למיגוג.

עיבוד וניתוח נתוני יציבות התלכידים

ערכי תכולת הרטיבות בקרקע נמדדו כתלות במתח המטריצי ושמשו לבניית עקום תאחיזה. עקום זה מתואר ע"י משוואה כללית לתיאור עקום תאחיזה והיא בעלת 7 פרמטרים (Levy and Mamedov, 2002).

$$\theta = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) [1 + (\alpha\psi)^n]^{1/n - 1} + A\psi^2 + B\psi + C$$

משוואה 4 משוואת עקום התאחיזה

$\theta$  – תכולת מים בקרקע (קילוגרם/קילוגרם)

$\psi$  – מתח מטריצי (ג'אול/קילוגרם)

$\theta_s$  – תכולת מים מדומה ברוויה (קילוגרם/קילוגרם)

$\theta_r$  – תכולת מים שאריתית גרביטרית מדומה (קילוגרם/קילוגרם)

$\alpha$  – מיקום נקודת הפיתול של עקום התאחיזה (1/מטר)

$n$  – שיפוע נקודת הפיתול של עקום התאחיזה (חסר יחידות)

A, B, C - קבועים לשיפור התאמת המודל (קילוגרם<sup>2</sup>/ג'אול<sup>2</sup>, קילוגרם/ג'אול, קילוגרם/קילוגרם בהתאמה)

הערכים המדודים שמשו למציאת 7 הפרמטרים עבור כל אחת מדוגמאות הקרקע. לאחר מכן, פרמטרים אלה שמשו לחישוב עקום הנגזרת האנליטית של עקום התאחיזה (משוואה 4) וקו התכונות הקרקע (משוואה 5)

$$(d\theta/d\psi) = (\theta_s - \theta_r)[1 + (\alpha\psi)^n]^{[1/n-1]}$$

$$(1/n - 1)(\alpha\psi)^n \left( \frac{n}{\psi[1+(\alpha\psi)^n]} \right) + 2A\psi + B$$

משוואה 5. נגזרת אנליטית של משוואת עקום

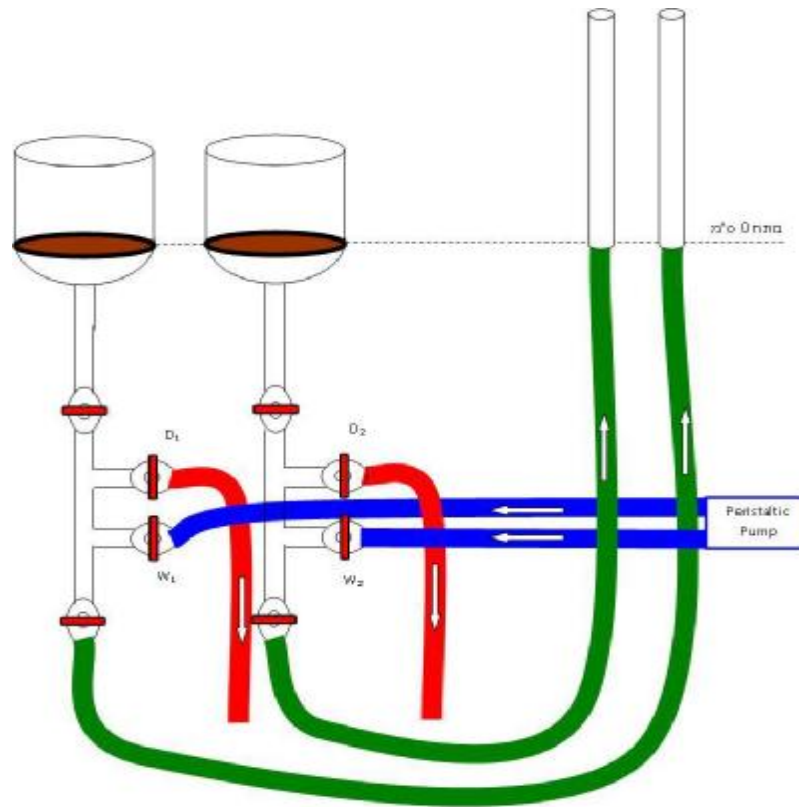
$$(d\theta/d\psi) = 2A\psi + B$$

משוואה 6. קו התכונות הקרקע

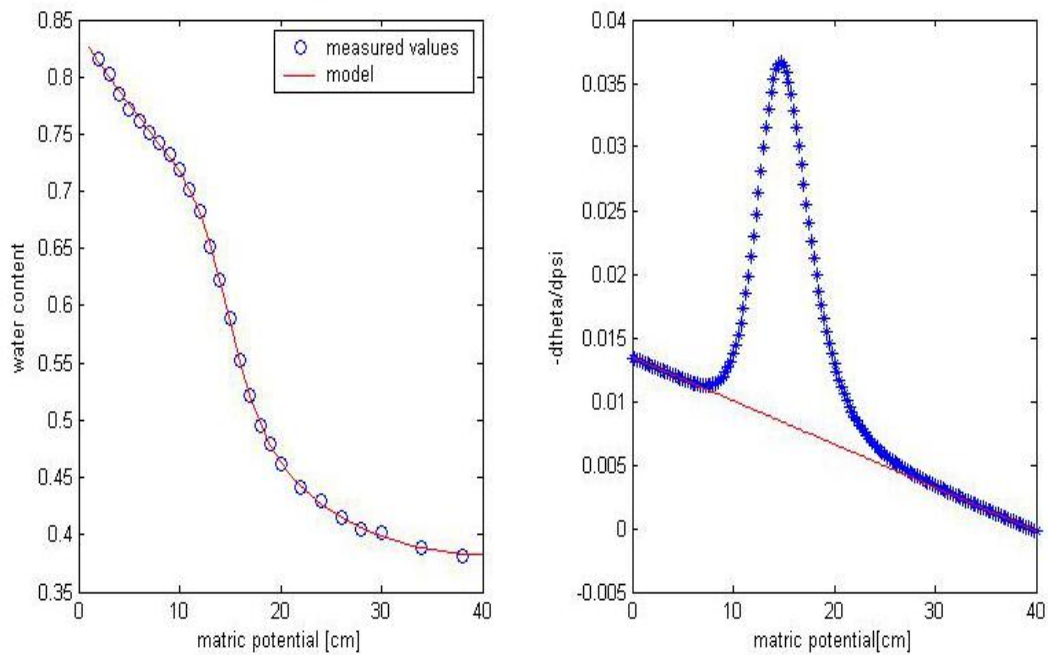
קו התכונות הקרקע (משוואה 6) מייצג את קצב יציאת המים כתוצאה מהתכונות תלכידים בניגוד ליציאת מים כתוצאה מהתרוקנות נקבובים (Levy and Mamedov, 2002).

מתוך עקום הנגזרת האנליטית של עקום התאחיזה (איור 8, צד ימין) ניתן לחשב את נפח הנקבובים שמתנקזים (השטח מתחת לעקום ומעל לקו התכונות הקרקע) וכן לקבוע את קוטר הנקבוב השכיח המיוצג על ידי מתח המים בו מתקבלת נקודת המקסימום בעקום (איור 8, צד ימין). שני מדדים אלו משמשים לקביעת יציבות התלכידים כפי שתואר לעיל.





איור 7. מערכת לבדיקת יציבות תלמידי קרקע



איור 8. עקום תאחיזה (משמאל), נגזרת עקום תאחיזה (מימין בכחול) וקו התכונות הקרקע (מימין באדום)

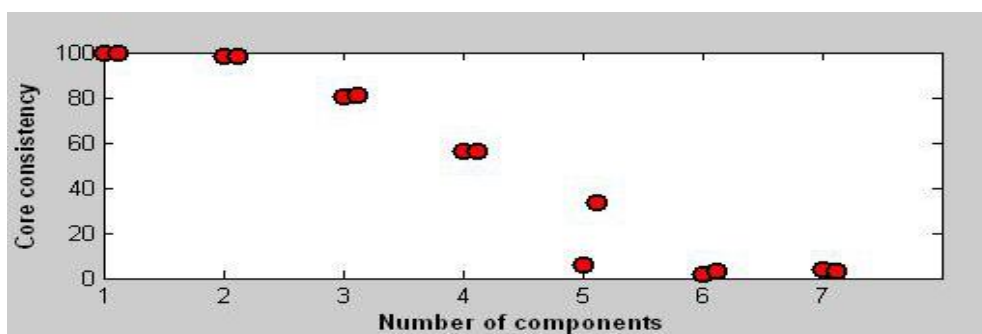
עקום תאחיזה ונגזרת של עקום התאחיזה עבור הקרקע החרסיתית (57% חרסית) המושקית במי קולחים.

משמאל - עקום התאחיזה – עקום זה מבוסס על מדידות ערכי תכולת מים בקרקע ( water content) כתלות במתח המטריצי (matric potential) המופעל על הקרקע. הערכים הנמדדים (כחול) וערכי המודל שחושבו על פיהם (אדום).  
מימין - הנגזרת (ערכי השינוי בתכולת המים –  $d\theta$  עם השינוי במתח המטריצי -  $d\psi$  כתלות במתח המטריצי – matric potential) האנליטית המחושבת על סמך ערכי הפרמטרים שחושבו.

## 6. תוצאות ודיון

### 6.1. בחירת מודל PARAFAC (מספר מרכיבים) המתאים ביותר

144 מטריצות ערעור ופליטה של 144 דוגמאות חא"מ עברו טיפול קדם מתמטי במטרה לצמצם הפרעות פסיקליות. ניתוח PARAFAC נעשה לדוגמאות המטופלות כפי שנראה באיור 9, כאשר מספר הפלורופורים במודל נע בין 1 ל 7 וכל הרצה נעשתה פעמיים. עם העלייה במספר הפלורופורים, מתרחשת ירידה במדד לתלת ממדיות של המודל ( core consistency) ולכן אמינות המודל יורדת (Bro, 1997).



איור 9. בדיקת core consistency לקביעת מספר מרכיבים מודל פלורוסנטי מייצג

הקריטריון של core consistency נגזר מהאלגברה של המטריצות ומבוסס על הרעיון שרעש בנתונים בניגוד לעצמה פלורוסנטית אינו טרילינארי באופיו. מטרת הקריטריון היא הצגת המצב עבורו כל מרכיב (פלורופור) נוסף מתבטא בהתאמה טרילינארית מאולצת של רעש. לכן מטרת מבחן זה הוא להשיג מודל טרילינארי שאינו מופרע ע"י עודף רעש (Bro, 1997). המודל הרצוי על פי מבחן זה נמצא עבור ערכי core consistency גבוהים ככל האפשר במקביל לשארית סכום הריבועים הנמוך ביותר האפשרי. ערכי core consistency מעל 90% מעידים על טרילינאריות גבוהה, וכאשר הערכים קרובים ל- 50% בעיתיות במודל הנבחר כתוצאה מטריילינאריות חלקית (Bro and Kiers, 2003).

על סמך התוצאה נבדקו מודלים של 3 מרכיבים ומעלה.

הבדיקות מפורטות בשלבים 1 עד 5.

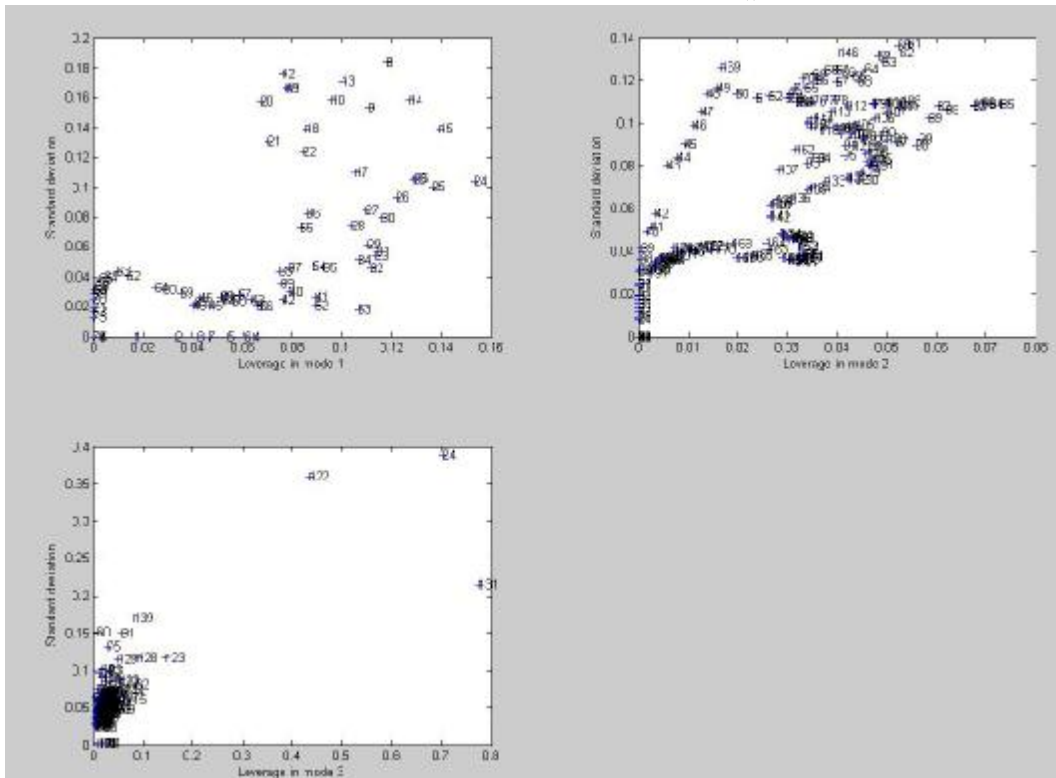
1. מבחן עצירה - חושבו מדדי הריכוז וסוג המרכיבים הפלורוסנטים (אלה אופיינו על סמך מיקום פיק הערעור והפליטה שלהם) של מודלים 3, 4, 5 וכן הלאה מרכיבים. נבדק קיום קורלציות בין מדדי הריכוז של מרכיבים מאותו סוג בין מודלים ובתוך מודלים. ההנחה בבסיס בדיקה זו היא שכאשר מרכיב נוסף, שהתווסף בעקבות עליה במספר המרכיבים של המודל, נמצא בקורלציה עם מרכיב דומה לו (למשל הומי מול

הומי) מהמודל הקודם ובמודל החדש, אז התרומה של המרכיב החדש, מבחינה סטטיסטית, זניחה ויש לעצור. כלומר המודל הקודם מייצג את מספר המרכיבים. בבדיקה זו נמצא, שישנה קורלציה בין המרכיב הנוסף כאשר בודקים מודל 4 מרכיבי לעומת המרכיב הדומה לו במודל 3 מרכיבי. ולכן, על סמך מבחן זה, המודל המתאים הוא מודל 3 מרכיבי. מבחן זה לא פוסל את ההיתכנות של מספר מרכיבים גבוה יותר, אלה הוא מציע, בצורה פרגמטית, להגביל את מספר המרכיבים מכיוון שתוספת מרכיבים הינה בקורלציה משמעותית עם מרכיבים קיימים. לכן, הוספת מרכיבים, במסגרת עבודה זו, הינה בעלת חשיבות ותועלת נמוכה. הצורך במבחן מסוג זה מתואר בספרות (Bro, 1997)

2. אחוז שונות מוסברת - מודל 4,3,2 ו-5 מרכיבי בהתאמה - 96.69%, 98.12% ו-98.69%.

3. סטית התקן (מחושבת ע"י המודל ביחס לנמדד) ביחס למידת ההשפעה (leverage) של כל אחד משלושת מקדמי המודל (a, b ו c) המתייחסים לאורך גל ערעור, אורך גל פליטה ומספר דוגמה מסוימים, והתאמה) -

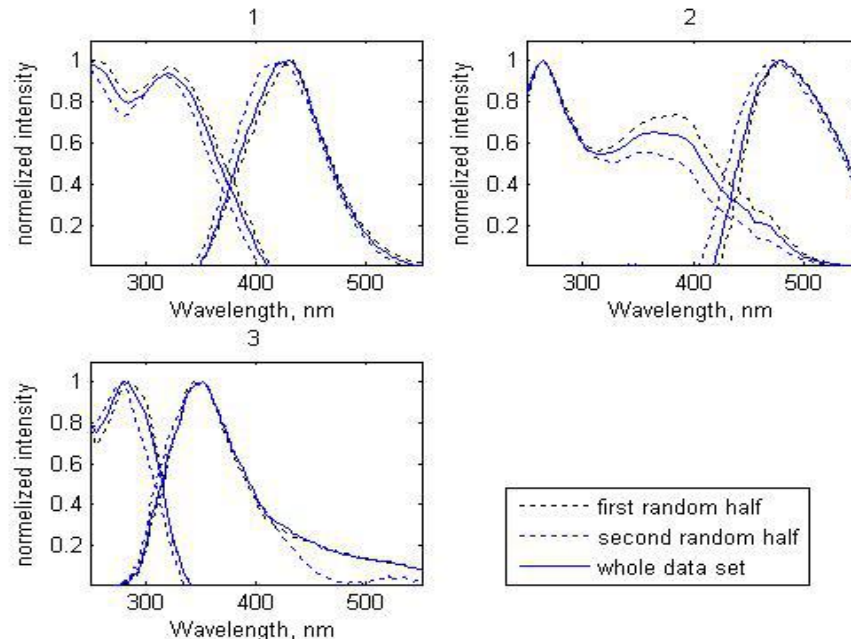
- Mode1 - סטיית התקן כתלות במידת ההשפעה עבור כל אחר מאורכי גל הערעור
- Mode2 - סטיית התקן כתלות במידת ההשפעה עבור כל אחר מאורכי גל הפליטה
- Mode3 - סטיית התקן כתלות במידת ההשפעה עבור כל אחת מ 144 הדוגמאות



איור 10. בדיקת מידת ההשפעה על המודל (leverage) וסטיות/חריגות (standard deviation) ביחס לאורכי גל הערעור (mode1), הפליטה (mode 2) והדוגמא המסוימת (mode 3) עבור מודל 3

באמצעות בדיקה זו ניתן היה לאתר דוגמאות או אורכי גל בעלי השפעה חזקה על המודל – leverage גבוה, ואלו שגורמים לסטיית תקן גדולה ביחס למוצע (Bro, 1997) כלומר כאלה שאינן מוסברות טוב ע"י המודל. ערכי ה leverage נעים בין 0 ל 1, כאשר ערך קרוב ל 1 מצביע על השפעה חזקה על המודל וערך קרוב לאפס על השפעה חלשה על המודל ( Bro, 1997). דוגמאות בעלות סטיית תקן גדולה והשפעה חזקה על המודל, הוסרו במטרה לשפר את ניתוח הנתונים. אלה דוגמאות – 122, 24 ו 131. אלה נבחרו ונמצאו באמצעות הגרף השלישי (שמאל למטה). כל אורכי גל הערעור והפליטה הושארו.

4. ניתוח השוואת הצאים (Split Half Analysis) (Stedmon et al., 2003) – ערכי ה-loading מתקבלים כתוצאה מחישוב PARAFAC למספר מרכיבים ולמספר דוגמאות שקובע המשתמש. חלוקה אקראית של הדגימות לשני חצאים, וחישוב PARAFAC לשני החצאים בנפרד מאפשרים השוואה ויזואלית בין ספקטרומי הערעור והפליטה שהתקבלו עבור כל מרכיב, על סמך כלל הנתונים ביחס לספקטרומים המתקבלים עבור כל מרכיב המבוססים על כל אחד משני החצאים האקראיים. בדיקה זו משמשת כמדד לטיב המודל – ככל שההתאמה טובה יותר, המודל חזק יותר. בדיקה זו נעשתה עבור מודלים של 3 עד 6 מרכיבים. ונמצאה ההתאמה הטובה ביותר עבור מודל 3 מרכיבי (איור 11). תוצאות ניתוח split half analysis למודל הנבחר – מודל 3 מרכיבי). תוצאה זו מראה שמידת ההתאמה של המודל, לא תלויה בגודלו של סט הנתונים או בהתפלגות הנתונים בתוך הסט.



איור 11. תוצאות ניתוח split half analysis למודל הנבחר – מודל 3 מרכיבי. כל תת איור מתייחס למרכיב - מרכיב 1, 2 ו-3 בהתאמה.

גרפים 1 עד 3 באיור 11 מתייחסים לעוצמה הפלורוסנטית המנורמלת של מרכיבים 1 עד 3 בהתאמה, עבור אורכי גל משתנים. בכל גרף מתוארת העצמה הפלורוסנטית המנורמלת

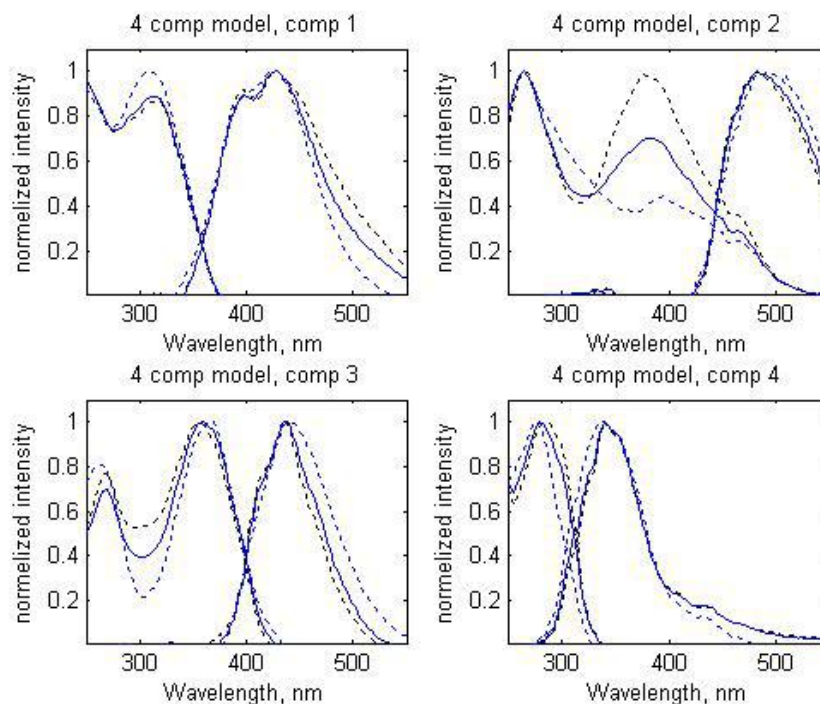
המחושבת כפונקציה של אורך גל ערעור (ספקטרום עירור; העקומה השמאלית) ואורך גל פליטה (ספקטרום פליטה; עקומה ימנית). הקווים המקווקים מקורם בניתוח שני חצאי הנתונים האקראיים והקו הרציף מניתוח כלל נתוני הפלורוסנציה יחד. הנירמול נעשה ע"י חלוקת העצמה בספקטרום פליטה או עירור בערך המקסימאלי של השיא.

כאשר בוצע split half analysis על מודל 4 מרכיבי, התוצאות לא היו מספקות (איור 12) – ניתן לראות את חוסר ההתאמה בין תוצאות ניתוח המבוססות על שני חצאים ועל סט הנתונים הכולל. במיוחד בולטת שונות זו במרכיב השני והשלישי. ולכן, על סמך מבחן זה, נבחר מודל 3 מרכיבי.

לפיכך התקבלו 3 מרכיבים פלורוסנטיים אשר נבחרו על סמך מיקום הפיק הפלורוסנטי:

1. >250 ו - 432\320 (ישנם שני שיאי ערעור) ננומטר ערעורפליטה - חומר דמוי הומי (Humic-like), (Leenheer and Croue, 2003, Stedmon et al., 2003)
2. 270 ו - 480\365 (ישנם שני שיאי ערעור) ננומטר ערעורפליטה - חומר דמוי הומי (Humic-like), (Leenheer and Croue, 2003, Stedmon et al., 2003)
3. 354\285 ננומטר ערעורפליטה - חומר דמוי טריפטופאן, חלבון או פנול (Tryptophan-like, protein-like or phenol-like), (Leenheer and Croue, 2003, Stedmon et al., 2003)

בניתוח דומה של נתוני ספקטרוסקופיה פלורוסנטית רב מימדית של מיצויי קרקע ( Ohno and Bro, 2006) נמצאו שני מרכיבים דמויי חלבון: דמוי טריפטופאן ודמוי טירוזין 354\270 ו- 309\273 אורך גל ערעורפליטה ננומטר בהתאמה. ושלושה מרכיבים הומיים: <465\240, 405\306 ו- 447\315 אורך גל ערעורפליטה ננומטר בהתאמה.

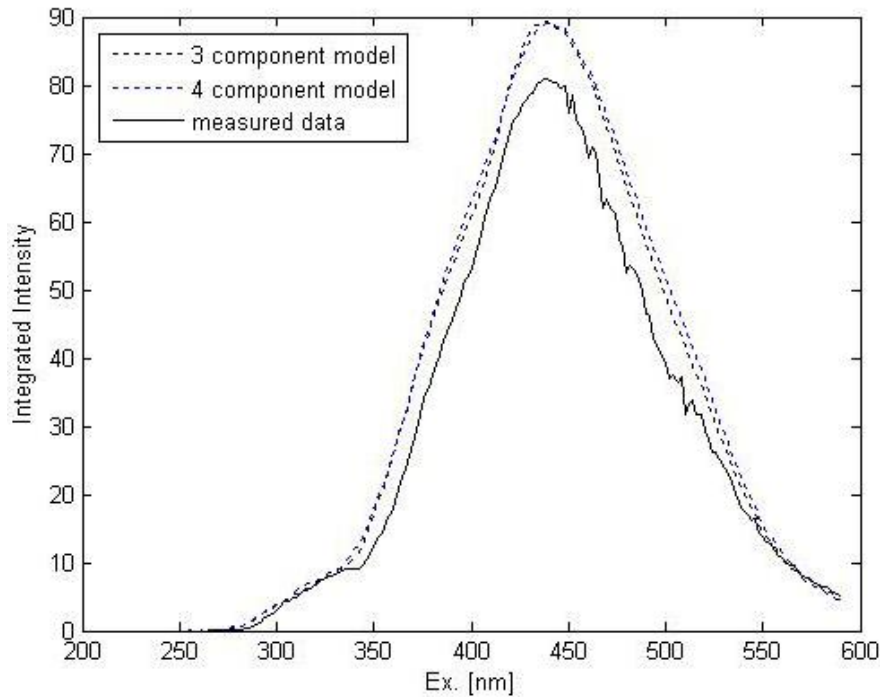


איור 12. תוצאות ניתוח split half analysis למודל 4 מרכיבי

בכל גרף מתוארת העצמה הפלורוסנטית המנורמלת המחושבת כפונקציה של אורך גל ערעור (ספקטרום עירור; העקומה השמאלית) ואורך גל פליטה (ספקטרום פליטה; עקומה ימנית). הקווים המקווקים מקורם בניתוח שני חצאי הנתונים האקראיים והקו הרציף מניתוח כלל נתוני הפלורוסנציה יחד. הנירמול נעשה ע"י חלוקת העצמה בספקטרום פליטה או עירור בערך המקסימאלי של השיא.

מבחן אינטגרל (Stedmon et al 2003) כאשר פורסים מטריצת הערעור - פליטה, פרוסות אנכיות לאורך ציר הערעור או הפליטה מקבלים שטחים - שטח הפרוסות. במבחן זה מחושבים שטחים אלה למטריצה הנמדדת ולמטריצות של המודלים הנבדקים. מאלה, יוצרים תמונות של שטח הפרוסה (Integrated Intensity) כתלות באורך גל העירור (Ex) או הפליטה (Em). סכום העצמת הפלורוסנטיות (שטח פרוסה) כתלות באורך גל ערעור מוצגות איור 13. בדוגמא זו מוצגת בדיקת אינטגרל שנערכה לאחת מ 144 הדוגמאות. עבור דוגמא זו ניתן לראות שלא התקבלה העדפה למודל מסוים מכיוון שההתאמה לתוצאות הנמדדות דומה למדי. (נבדקו עשרות דוגמאות נוספות שנבחרו באקראי, ואופי התוצאות היה דומה). סכימת העצמות הפלורוסנטיות פרופורציונאלי לערך שיתקבל אם יחושב שטח כל פרוסה. ניתן להבין זאת ע"י חלוקה דמיונית של כל פרוסה למלבנים, כאשר גובה המלבנים הוא העצמה הפלורוסנטית בקואורדינאטה המסוימת ורוחבם כרוחב צעדי אורך גל הפליטה - 2 ננומטר.

5.



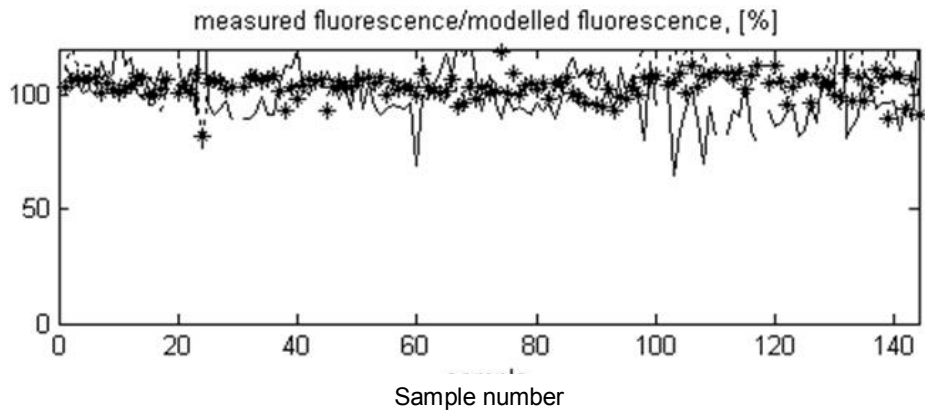
איור 13. תוצאת בדיקת אינטגרל

עצמה פלורוסנטית מצטברת (שטח הפרוסה לאורך ציר הפליטה) עבור מטריצת ערעור – פליטה נמדדת ביחס למטריצה המחושבת, כתלות באורך גל ערעור. ההשוואה כוללת מודל 3 ו-4 מרכיבי עבור דוגמה של חא"מ במיצוי של קרקע חמרה שהושקתה במים שפירים. קרקע נדגמה מעומק 0 עד 20 ס"מ ותמיסת המיצוי עברה סינון בלבד ללא החמצה.

6. השוואה ויזואלית בין מפות מטריצת ערעור פליטה נמדדות למחושבות – בבדיקה זו לא נמצאה העדפה לטובת אחד המודלים.
- Post PARAFAC**: לאחר וידוא מידת התאמת המודל, התקבלו – (1) מספר המרכיבים השולטים בפלורוסנציה של הדוגמאות, (2) ספקטרומי הערעור והפליטה ו- (3) מדדי הריכוז של המרכיבים.

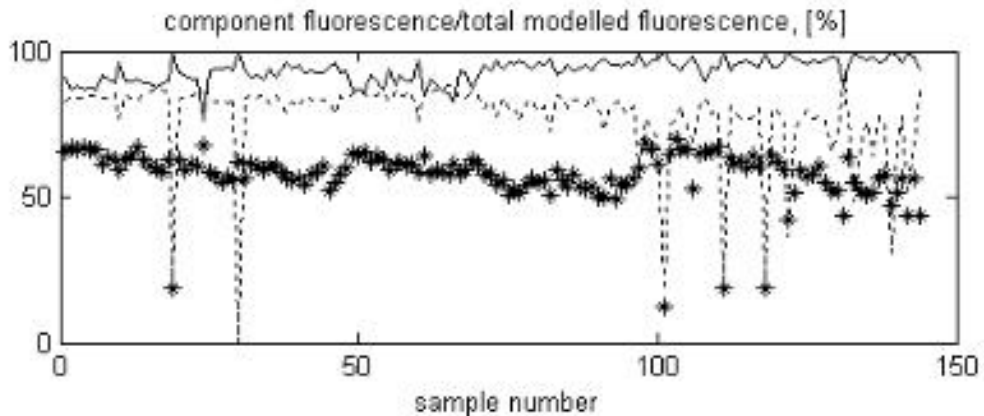
כאשר משווים את סה"כ העצמה הפלורוסנטית הנמדדת (ע"י המכשיר) במיקום הפיק של כל אחד מהמרכיבים לעומת זו המחושבת (ע"י המודל), נמצא שהן כמעט זהות. עובדה זו מצביעה על כך שהמודל מתאר את המציאות מנקודת המבט של העצמה הפלורוסנטית הכללית (איור 14)





איור 14. היחס בין הפלורוסנציה הנמדדת לפלורוסנציה הכללית (ע"י PARAFAC) במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים (>250 ו- 432\320 , 270 ו- 480\365 ו- 354\285 ננומטר ערעור\פליטה בהתאמה) עבור 141 הדוגמאות (מרכיב 1- קו מקווקו, מרכיב 2 - כוכביות, מרכיב 3 – קו רצוף).

וכאשר משווים את התרומה של כל אחד מהמרכיבים המחושבים ע"י המודל במיקום הפיק שלהם, ביחס לסה"כ העצמה הפלורוסנטית המחושבת באותה נקודה, נמצא שבחלק מהמקרים הפלורוסנציה של המרכיב במיקום הפיק שלו קטנה מהפלורוסנציה הכללית (למשל, עבור מרכיב 2 לעיתים עד -35%-60% ; איור 15). ולכן, נראה, על סמך עבודה זו ועבודה מקדימה, שהשיטה לכימות וזיהוי המרכיב הפלורוסנטי ללא שימוש בכימומטריה, עלולה להוביל לשגיאות של עד - 200% בהערכת הריכוז ולאובדן מידע.



איור 15. תרומה פלורוסנטית של כ"א מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית המחושבת (ע"י PARAFAC) במיקום הפיק של כ"א מהמרכיבים (>250 ו- 432\320 (קו מקווקו) , 270 ו- 480\365 (כוכביות) ו- 354\285 (קו רצוף) ננומטר ערעור\פליטה בהתאמה) עבור 144 הדוגמאות

מידת התרומה של כל אחד מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית (במיקום הפיק שלו) משתנה בין הדוגמאות במידה מסוימת. אם הייתה קבועה לחלוטין, ניתן היה לומר שעל מנת לכמת ולאתר את הדינאמיקה (או השתנות) הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטים, מספיק היה

להשתמש בשיטת "pick picking". כלומר, לאתר את מיקומי השיא הפלורוסנטי בסט נתוני פלורוסנציה ועל פיו לקבוע את סוג המרכיב וריכוזו היחסי (מדד ריכוז) ללא שימוש בכימומטריה. השתנות התרומה של כל אחד מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית (במיקום הפיק של המרכיב: איור 15) מעידה על מידת השגיאה בשימוש בשיטת pick picking לעומת כימומטריה גם עבור בדיקת הדינאמיקה (או השתנות) של ריכוז המרכיב בין הדוגמאות. כך למשל, התרומה הפלורוסנטית של מרכיב 2 לפלורוסנציה הכללית במיקום הפיק שלו משתנה בין 60 ל-35% (איור 15), ושימוש בפלורוסנציה הכללית במקום הפלורוסנציה של מרכיב יכולה להוביל לטעות של עד 70% בהערכת השוני בריכוז בין הדוגמאות.

## **6.2. תוצאות אפיון החא"מ**

תוצאות מאפייני החא"מ בקרקעות השונות מוצגות בטבלאות 6-3.

טבלה 3. מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים ופא"מ בתמיסות קרקע חמרה.

חמרה	איכות מי ההשקיה	עומק דיגום [ס"מ]	צפיפות אופטית ב 254nm		פחמן אורגני מומס		מדדים פלורוסנטים				
			סטיית תקן	סטיית תקן	[מג"ל]	סטיית תקן	מרכיב 1	מרכיב 2	מרכיב 3	סטיית תקן	
לפני החמצה	שפירים	0-20	0.06	0.38	2	35	0.06	0.39	0.08	0.15	0.03
		20-40	0.03	0.35	5	35	0.03	0.35	0.03	0.10	0.01
	0-20	0.10	1.13	4	71	0.10	0.94	0.11	0.42	0.07	
אחרי החמצה	שפירים	0-20	0.05	0.32			0.07	0.31	0.07	0.10	0.05
		20-40	0.03	0.29			0.05	0.28	0.04	0.10	0.05
	0-20	0.06	0.90			0.05	0.72	0.07	0.40	0.14	
אחרי המסה עם בסיס	שפירים	0-20	0.01	0.03			0.01	0.03	0.01	0.10	0.08
		20-40	0.01	0.04			0.01	0.03	0.01	0.05	0.02
	0-20	0.07	0.12			0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	
	קולחים	20-40	0.01	0.07			0.02	0.06	0.01	0.08	0.10

טבלה 4. מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים ופא"מ בתמיסות קרקע לס.

לפ	איכות מי ההשקיה	עומק דיגום [ס"מ]	צפיפות אופטית ב 254nm		פחמן אורגני מומס		מדדים פלורוסנטיים					
			סטיית תקן	0.50	0.11	סטיית תקן	[מג"ל]	מרכיב 1	סטיית תקן	מרכיב 2	סטיית תקן	מרכיב 3
לפני החמצה	שפירים	0-20	0.50	0.11	38	0	0.53	0.22	0.55	0.08	0.21	0.05
		20-40	0.43	0.08	39	4	0.52	0.12	0.53	0.08	0.18	0.02
	קולחים	0-20	0.71	0.07	43	6	0.70	0.06	0.67	0.03	0.32	0.08
		20-40	0.76	0.09	40	10	0.69	0.09	0.74	0.12	0.38	0.11
אחרי החמצה	שפירים	0-20	0.50	0.14			0.54	0.30	0.50	0.24	0.15	0.12
		20-40	0.32	0.11			0.36	0.15	0.32	0.12	0.09	0.04
	קולחים	0-20	0.66	0.13			0.61	0.13	0.60	0.10	0.41	0.21
		20-40	0.64	0.04			0.43	0.11	0.40	0.08	0.26	0.10
אחרי המסה עם בסיס	שפירים	0-20	0.12	0.01			0.08	0.04	0.10	0.04	0.07	0.06
		20-40	0.08	0.02			0.08	0.02	0.09	0.02	0.07	0.05
	קולחים	0-20	0.12	0.03			0.08	0.02	0.10	0.02	0.09	0.01
		20-40	0.14	0.02			0.09	0.04	0.11	0.03	0.08	0.06

טבלה 5. מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים ופא"מ בתמיסות קרקע חרסית חולית.

מדדים פלורוסנטיים						פחמן אורגני מומס		צפיפות אופטית ב 254nm		עומק דיגום	איכות מי	חרסית חולית
מרכיב 1	מרכיב 2	מרכיב 3	מרכיב 1	מרכיב 2	מרכיב 3	סט"ת תקן	[מג"ל]	סט"ת תקן	[ס"מ]	ההשקיה		
0.06	0.57	0.10	0.72	0.11	0.83	4	26	0.16	1.00	0-20	שפירים	לפני החמצה
0.02	0.66	0.05	0.75	0.07	0.83	7	21	0.34	1.00	20-40		
0.12	0.50	0.05	0.75	0.13	0.79	3	15	0.17	0.89	0-20	קולחים	
0.03	0.27	0.06	0.61	0.06	0.62	6	10	0.10	0.63	20-40		
0.41	1.25	0.15	0.70	0.12	0.83			0.14	0.74	0-20	שפירים	אחרי החמצה
0.10	0.67	0.04	0.61	0.04	0.74			0.07	0.67	20-40		
0.28	0.56	0.18	0.64	0.23	0.72			0.13	0.68	0-20	קולחים	
0.56	0.92	0.08	0.56	0.09	0.64			0.07	0.48	20-40		
0.17	0.30	0.03	0.17	0.03	0.17			0.03	0.17	0-20	שפירים	אחרי המסה עם בסיס
0.05	0.23	0.02	0.16	0.03	0.16			0.01	0.11	20-40		
0.14	0.31	0.04	0.17	0.03	0.16			0.02	0.12	0-20	קולחים	
0.10	0.25	0.05	0.16	0.06	0.16			0.00	0.11	20-40		

טבלה 6. מדדים אופטיים (פלורוסנציה וצפיפות אופטית) משלבי החמצה השונים ופא"מ בתמיסות קרקע חרסיתית.

חרסיתית	איכות מי ההשקיה	עומק דיגום [ס"מ]	צפיפות אופטית ב 254nm		פחמן אורגני מומס		מדדים פלורוסנטים			
			סטיית תקן	סטיית תקן	סטיית תקן	[מג"ל]	מרכיב 1	מרכיב 2	מרכיב 3	סטיית תקן
לפני החמצה	שפירים	0-20	0.13	0.33	10	29	0.01	0.22	0.03	0.20
		20-40	0.02	0.26	2	32	0.05	0.25	0.04	0.26
	קולחים	0-20	0.00	0.15	20	30	0.03	0.17	0.02	0.11
		20-40	0.00	0.20	4	22	0.01	0.21	0.01	0.19
אחרי החמצה	שפירים	0-20	0.07	0.25			0.08	0.18	0.06	0.19
		20-40	0.06	0.19			0.03	0.12	0.01	0.15
	קולחים	0-20	0.15	0.26			0.09	0.18	0.05	0.33
		20-40	0.03	0.19			0.03	0.16	0.03	0.17
אחרי המסה עם בסיס	שפירים	0-20	0.01	0.06			0.01	0.06	0.01	0.16
		20-40	0.02	0.04			0.01	0.05	0.01	0.12
	קולחים	0-20	0.03	0.07			0.02	0.08	0.04	0.11
		20-40	0.01	0.05			0.02	0.04	0.01	0.12

מהתוצאות ניתן לראות שבעזרת הניתוח באמצעות PARAFAC נמצאו שלושה מרכיבים פלורוסנטים עיקרים בחא"מ – שני מרכיבים הומיים, ומרכיב שלישי, דמוי טריפטופאן. התוצאות הן תוצאות המודל לאחר הכפלה בפקטור הדילול שנעשה במסגרת התמודדות עם IFE והן מציגות את ריכוז הפלאורופורים בתמיסת המיצוי מקורית. בתמיסות שעברו שיקוע ע"י החמצה ואח"כ המסה ע"י בסיס, נלקח בחשבון נפח התמיסה ששימש להמסה ומיהול הדוגמאות. בנוסף, נמדדה הצפיפות האופטית ב-254 ננומטר וריכוז הפחמן האורגני המומס. כאמור מסיבות שמקורן בקשיים טכניים, ערכי הפא"מ של התמיסות שעברו החמצה ואלו שעברו המסה חוזרת ע"י בסיס, לא הוצגו (ראה הסבר בסעיף 5.2).

באופן תיאורטי, אם התכונות האופטיות של הפלאורופורים לא משתנות ואין אבדן חומר (מסה) בתהליכי החמצה והמסה, מדד הריכוז של כל אחד מהפלאורופורים לפני החמצה, צריך להשתוות לסכום בשני השלבים העוקבים (השיקוע ע"י חומצה, והמסת המשקע שנוצר ע"י הבסיס). יחס סכום מדדי הריכוז משלבי השיקוע וההמסה למדד הריכוז של הפלאורופור לפני החמצה (ממוצה בין דוגמאות) היה (ב-%)  $99 \pm 17$  עבור המרכיב ההומי הראשון ו-  $93 \pm 18$  עבור המרכיב ההומי השני (בשניים דוגמה אחד חריגה מ-16 דוגמאות הוסרה). בנוסף, התקבל מאזן דומה עבור הצפיפות האופטית ב-254 ננומטר וערכיו (ב-%)  $97 \pm 17$ . כלומר, עבור שני הפלאורופורים ההומיים וחומרים עם בליעה ב 254 ננומטר, ריכוזם לפני החמצה שווה בקרוב לסכום הריכוזים בשני השלבים העוקבים (החמצה וסינון, וההמסה ע"י בסיס). המאזן המוצלח מצביע על שמירת הכמות והתכונות האופטיות של החומרים ההומיים וחומרים עם בליעה ב 254 ננומטר בתהליכי טיפול. יחס ממוצע זה (עם שני דוגמאות חריגות אשר הוסרו) עבור הפלאורופור דמוי החלבון (טריפטופן) היה (ב-%)  $48 \pm 143$ . יחס זה מצביע על תהליכי הידרוליזה של חומר חלבוני והתחזקות הפלורוסנציה של טריפטופן בתוצרי הידרוליזה. (ראה נספח 9.2 – "מאזן מסה של ח"א"מ פלורוסנטי בין שלבי החמצה"). בדיקת "מאזן מסה" דומה עבור ערכי הצפיפות האופטית מופיע גם הוא בנספח.

### 6.3. קשר בין היסטוריית ההשקיה להרכב הח"א"מ

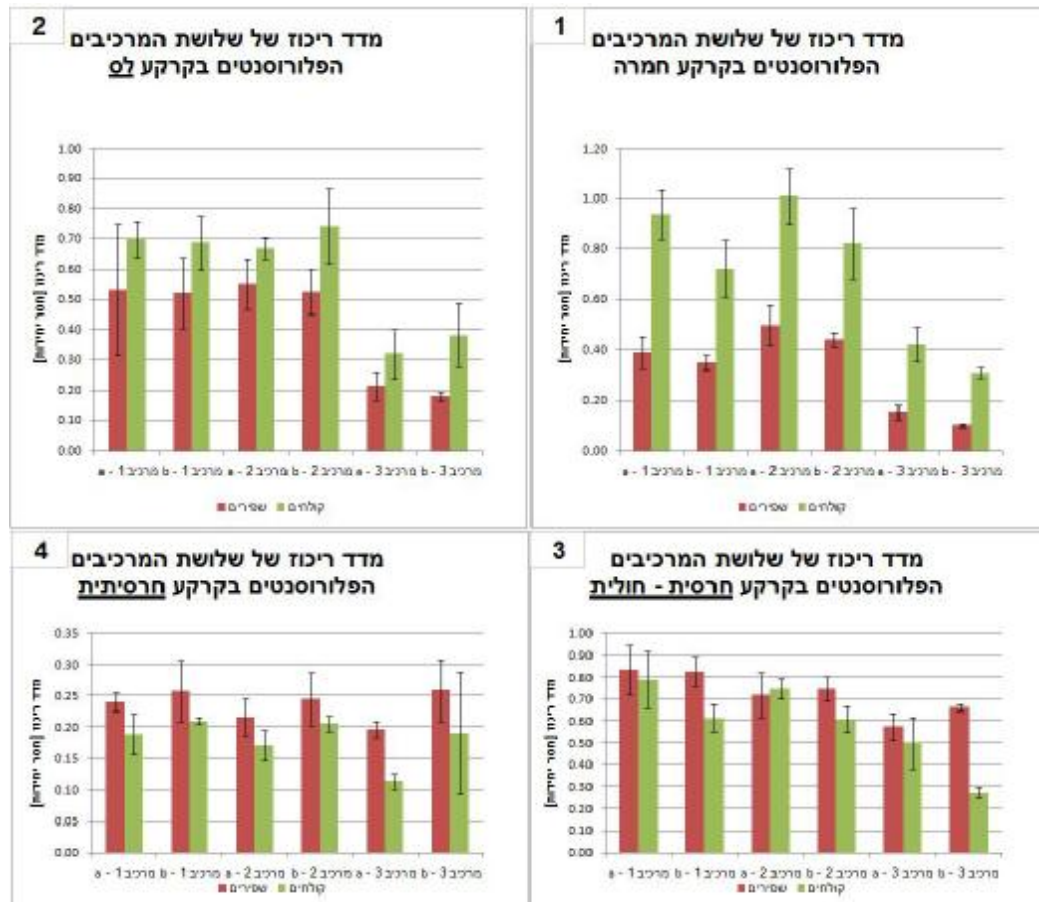
#### 6.3.1. תכולת ח"א"מ בקרקעות השונות

תכולת הפא"מ גבוהה יותר בקרקעות הקלות מאשר בקרקעות הכבדות, ללא תלות באיכות מי ההשקיה (טבלה 3 - טבלה 6) ייתכן שזה קשור באינטראקציה הקיימת בין הפא"מ לפאזה המוצקה בקרקע (Zsolnay, 2003). אולם בקרקעות הכבדות תכולת הפא"מ גבוהה יותר בקרקעות שהושקו במים שפירים ואילו בקרקעות הקלות התמונה הפוכה. ייתכן שקצב הפירוק של הפא"מ בקרקעות הקלות קבוע ולא מושפע מהוספת חומר אורגאני, בעוד שבקרקעות הכבדות, בהן תכולת הפא"מ נמוכה, המיקרואורגניזמים במצב רדום והם מופעלים כתוצאה מההוספה של החומר האורגאני ע"י ההשקיה בקולחים.

תופעה של ירידה בתכולת חומר אורגאני בקרקע כתוצאה מהשקיה בקולחים (ביחס לשפירים) נצפתה בעבודתה של Juschke (2009). בעבודתה מצאה, שהשקיה בקולחים, למרות שתכולת החומר האורגאני בהם גבוהה לעומת שפירים, הובילה לירידה בתכולת החומר האורגאני הקרקעי במקרים מסוימים (קרקעות מסוימות). תופעה זו מוסברת ע"י ה- Priming effect – הוספה של ח"א לקרקע יכולה להוביל לעליה במינרליזציה של ה-SOC. ישנם מספר מנגנונים שונים הגורמים לכך, אחד המנגנונים הנפוצים מתאר את האקטיבציה של מיקרואורגניזמים שנמצאים במעין מצב של תרדמת. כתוצאה מתוספת

חומר אורגאני לקרקע (זה משמש כסובסטרט), ובעקבות אקטיבציה זו מוגבר הפירוק של ה-SOC בתהליך חילוף החומרים שלהם. ייתכן שתופעה זו בקרקעות בעלות אחוז חרסית גבוה, מתרחשת בעוצמה רבה יותר ביחס לקרקעות בעלות אחוז חרסית נמוך אולי כתוצאה מאינטראקציה מוגברת בין חיידקים לחרסית. אם זאת, יש לציין שקיים הבדל בהרכב זמינות החומר האורגאני לפירוק מיקרוביאלי בין חומר אורגאני קרקעי לחומר אורגאני מומס וההסבר המוצע לא בהכרח תקף לגבי החא"מ.

### 6.3.2. חא"מ פלורוסנטי בקרקעות השונות



איור 16. הגרפים, 1 עד 4, מתארים את מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים (מרכיב 1, מרכיב 2 ומרכיב 3) בעומקי המדידה 0-20 ס"מ ו-20-40 ס"מ כאשר ההשקיה היא בשפירים (עמודות אדומות) ובקולחים (עמודות ירוקות). כל אחד מ-4 הגרפים מתייחס לאחת מ-4 הקרקעות – הקרקעות הקלות, חמרה ולס והקרקעות הכבדות – חרסית חולית וחרסית.

איכות מי השקיה - בקרקעות הקלות (חמרה ולס) (איור 16 גרפים 1 ו 2), ללא תלות בעומק הדיגום (0-20 ו 20-40 ס"מ), נראית מגמה ברורה של עלייה במדד הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטיים בקרקע כאשר היא מושקית במי קולחים. הקולחים יכולים לתרום חא"מ לקרקע. אבל, בקרקעות הכבדות (איור 16 גרפים 3 ו 4), המגמה שונה – תוך התחשבות בשונות בנתונים (קווי שגיאה), ניתן לומר בזהירות שבחלק מהמקרים המגמה הפוכה – כלומר, נראה שהשקיה בקולחים מורידה את מדד הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטיים ביחס להשקיה בשפירים (מרכיב 1 עומק 20-40 בשתי

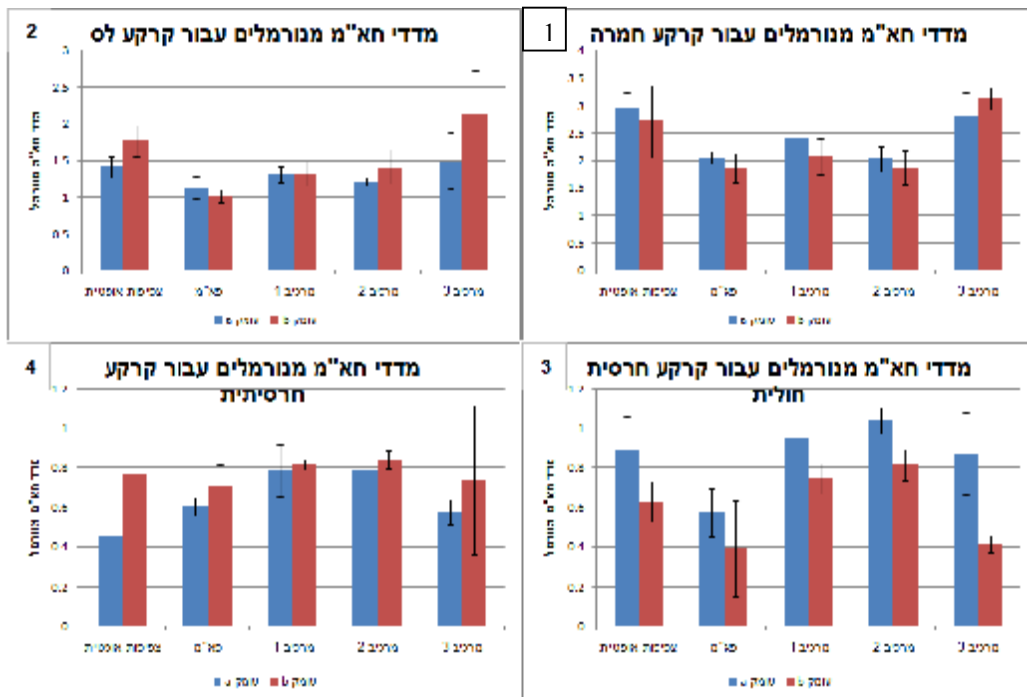


הקרקעות, מרכיב 2 עומק 20-40 בקרקע חרסיתית חולית, מרכיב 3 עומק 20-40 בקרקע חרסיתית חולית, מרכיב 1 עומק 0-20 בקרקע חרסיתית ומרכיב 3 עומק 0-20 בקרקע חרסיתית) כאשר בשאר המקרים לא ניתן לקבוע מגמה מסוימת.

**תכולת חרסית** (קרקעות קלות מול כבדות – איור 16) – בקרקעות המושקות בקולחים בחינת השתנות מדד הריכוז בין הקרקעות עבור כל אחד מהמרכיבים ועומקי הדיגום בנפרד הראתה בחלק משמעותי מהמקרים ירידה במדד הריכוז במעבר מקרקע חמרה ללס. במעבר מלס לקרקע החרסית-חולית נצפתה עליה עבור עומק דיגום 0-20 (0-20 ס"מ) וירידה עבור עומק דיגום 20-40 (20-40 ס"מ). במעבר מחרסית-חולית לקרקע חרסיתית, נרשמת ירידה ברוב המקרים. בקרקעות המושקות בשפירים, עבור כל מרכיב ועומק דיגום בנפרד, נצפתה עליה או אי השתנות במעבר מחמרה ללס, עליה נוספת במעבר מלס לחרסית חולית וירידה במעבר מחרסית חולית לקרקע חרסיתית.

**6.3.3. השוואה של השתנות במדדי ריכוז של החא"מ הפלורוסנטי, ריכוז הפא"מ והצפיפות האופטית בתמיסות הקרקע כתוצאה מהשקיה במי קולחים.**

באיור 17, על מנת לבחון את השפעת ההשקיה בקולחים הערכים שהתקבלו מקרקע שהושקתה בקולחים נורמלו כנגד ערכם באותה קרקע ובאותו עומק דיגום כאשר ההשקיה היא בשפירים.



איור 17. מדדי החא"מ - צפיפות אופטית ב 254 ננומטר, ריכוז פא"מ ומדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטיים, מנורמלים ביחס לערכם כאשר ההשקיה היא בשפירים. התרשימים 1 עד 4 מתייחסים לארבעת הקרקעות. העמודות הכחולות מייצגות את התוצאות עבור עומק דיגום 0-20 והאדומות את 20-40.

בחנינת הבדל **במידת ההשפעה של ההשקיה בקולחים (ביחס לשפירים)** בין המדדים – בבחינת הבדל בין המדדים מבחינת תרומת הקולחים לשינוי בערכם נראה דירוג שתלוי בסוג הקרקע ובחלק מהמקרים גם בעומק הדיגום (איור 17). מידת ההשפעה של ההשקיה בקולחים מתוארת כמרחק מהערך 1. זאת מכיוון שהערכים הם מנורמלים ביחס לשפירים – ככל שהערך גדול מ 1, ניתן לומר שההשקיה בקולחים מגדילה את ערכו, וככל שקטן מ 1 מקטינה את ערכו. ערך קרוב ל 1 מעיד על השפעה קטנה ביחס להשפעתם של השפירים עבור אותו ערך. בקרקעות הקלות רוב הערכים גדולים מ 1 ולכן כיוון ההשפעה הוא הגדלת ערכם כאשר ההשקיה היא בשפירים, זאת בניגוד לקרקעות הכבדות עבורן רוב הערכים קטנים מ 1. כתוצאה מחפיפה רבה בין גובהם של קווי השגיאה ניתן לומר בזהירות שדירוג המדדים על פי מידת השפעת הקולחים על ערכם (מרחק מהערך 1) מציגה את התמונה הבאה –

בקרקעות הקלות (חמרה ולס), בשני עומקי הדיגום, הצפיפות האופטית ומדד ריכוז המרכיב החלבוני, הם המושפעים ביותר. אחריהם מדדי הריכוז של שני המרכיבים ההומיים ולבסוף ערכו של הפא"מ. בקרקעות הכבדות בעומק 0-20 אין מגמה כ"כ ברורה מבחינת דירוג ובעומק דיגום 20-40 המדדים המושפעים ביותר הם הפא"מ ומדד הריכוז של המרכיב החלבוני, ואחריהם שאר המדדים. ניתן לראות תאחיזה כל שהיא בין מדד ריכוז המרכיב החלבוני לצפיפות האופטית מבחינת מידת ההשפעה של הקולחים בקרקעות הקלות, ובקרקעות הכבדות, בין מדד ריכוז המרכיב החלבוני לפא"מ. מדדי הריכוז של שני המרכיבים ההומיים, מתנהגים בצורה דומה בכל ארבעת הקרקעות ועומקי הדיגום.

**כיוון ומידת השפעת ההשקיה בקולחים (עליה או ירידה)** - עם העליה בריכוז החרסית מקרקע חמרה, לס, חרסית חולית ועד חרסיתית, אובחן שינוי במידת וכיוון התרומה של הקולחים (מידת וכיוון העליה או הירידה) למדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים עבור אותו עומק דיגום (איור 17) -

מידת השינוי (מרחק מהערך 1): שלושת המדדים מפגינים ירידה ברורה במידת תרומת הקולחים לריכוזם, עם העליה בריכוז החרסית, מקרקע חמרה, דרך לס ועד חרסית חולית. המשך השוואה זו לקרקע בעלת תכולת החרסית הגבוהה ביותר - החרסיתית, מידת השינוי נפסקת.

כיוונו של השינוי (ביחס ל 1): מראה עליה בערכי מדדי הריכוז עם ההשקיה בקולחים (ערכים גדולים 1) בקרקעות חמרה ולס, כאשר בקרקע חמרה מידת העליה גדולה יותר, ירידה עבור הקרקע החרסיתית ומגמת ביניים עבור הקרקע חרסית - חולית. מרכיבים 1 ו 2 עומק 20-40 לא משתנים מחרסית חולית לחרסיתית, ומרכיב 3, בעומק דיגום 20-40 עולה מחרסית חולית לחרסיתית.

טבלה 7. סיכום תוצאות השפעת ההשקיה בקולחים על מדדי החא"מ המנורמלים בכל אחד מעומקי הדיגום ובכל אחת מהקרקעות ביחס להשקיה בשפירים. כיוון שהערכים מנורמלים ביחס לשפירים, ערך גדול מאחד מצביע על עליה וערך נמוך אחד על ירידה כתוצאה מהשקיה בקולחים.

מדד	עומק	חמרה	לס	חולית - חרסיתית	חרסיתית
צפיפות אופטית	0-20 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
פא"מ	0-20 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה*	ירידה	ירידה
מרכיב 1	0-20 ס"מ	עליה	עליה	עליה*	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
מרכיב 2	0-20 ס"מ	עליה	עליה	ירידה*	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
מרכיב 3	0-20 ס"מ	עליה	עליה	ירידה*	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה*

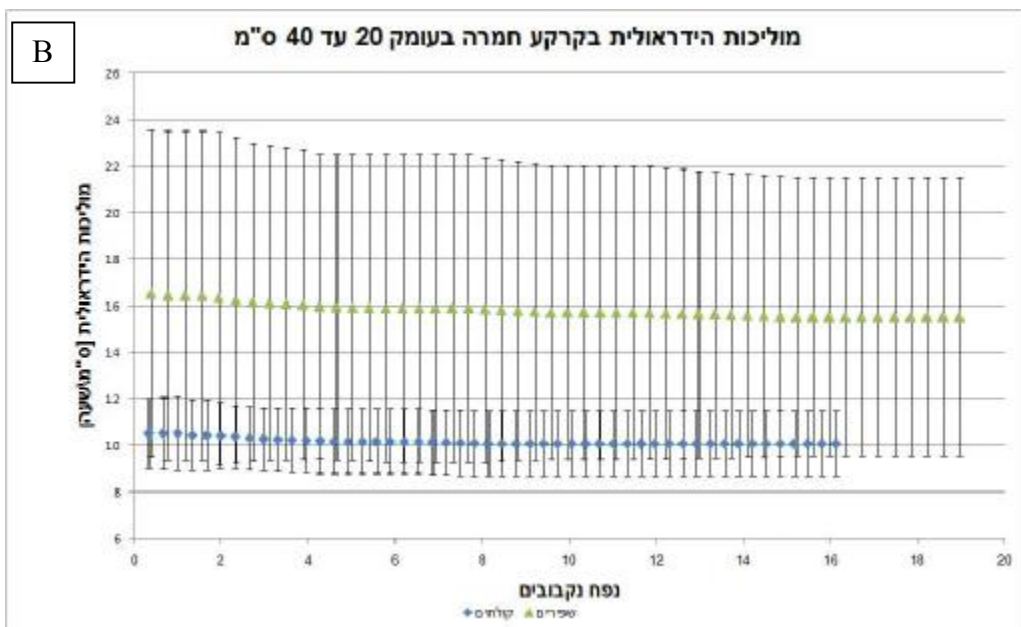
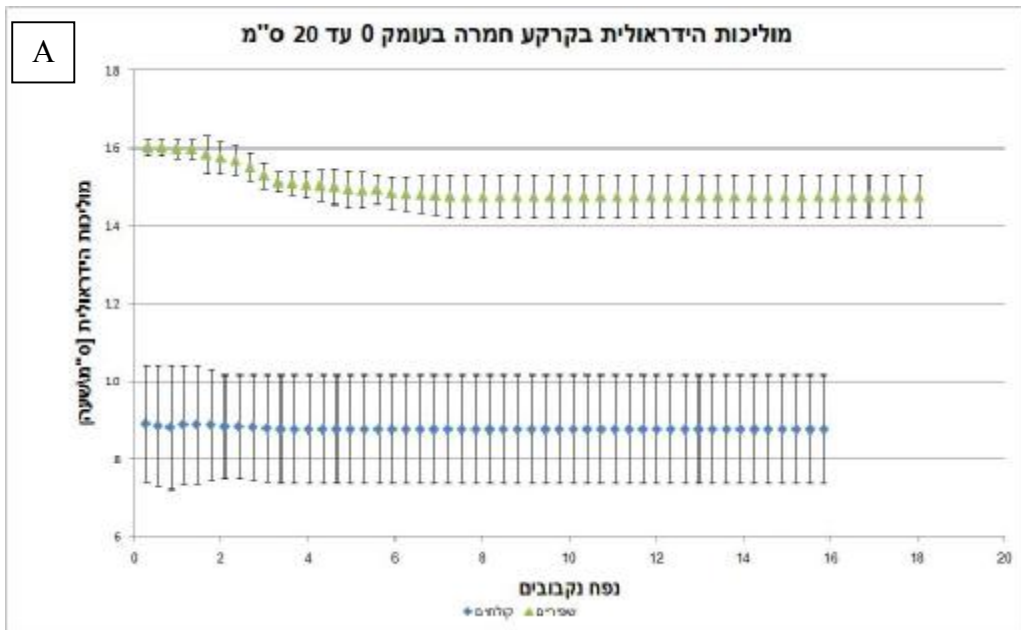
כאשר לא נצפתה מגמה חד משמעית – על פי השוואת גובה העמודות וואו חפיפה בין קווי השגיאה (error bar), סומנה עם \*.

תוצאות אלה (טבלה 7) מצביעות על כך שכנראה ישנה השפעה של תכולת החרסית בקרקע על אופן ההשפעה של ההשקיה בקולחים על מדדי החא"מ בתמיסת הקרקע – בקרקעות הקלות ישנה עליה בכל חמשת המדדים עם ההשקיה בקולחים וירידה בקרקעות החרסיתיות. ייתכן שישנה אינטראקציה כלשהי בין החרסית לחא"מ שמקורו בקולחים וזו מובילה לציפוי קרקע בחומר אורגאני שמפחית או אפילו מונע מהחומר האורגאני המומס המקורי (שמקורו לא במי ההשקיה) להשתחרר אל תמיסת הקרקע. ההבדל בין הקרקעות במידת וכיוון השפעת ההשקיה בקולחים על חמשת מדדי החומר האורגאני, כנראה קשור בכך שהחרסית בקרקע משפיעה גם על הרכב החומר האורגאני בקרקע ולא רק על כמותו.

## 6.4. הבדיקות הפיזיקליות

### 6.4.1. חישוב ערכי המוליכות ההידראולית

הגרפים הבאים מתארים את המוליכות ההידראולית עבור הטיפולים השונים כתלות בנפח הנקבובים.

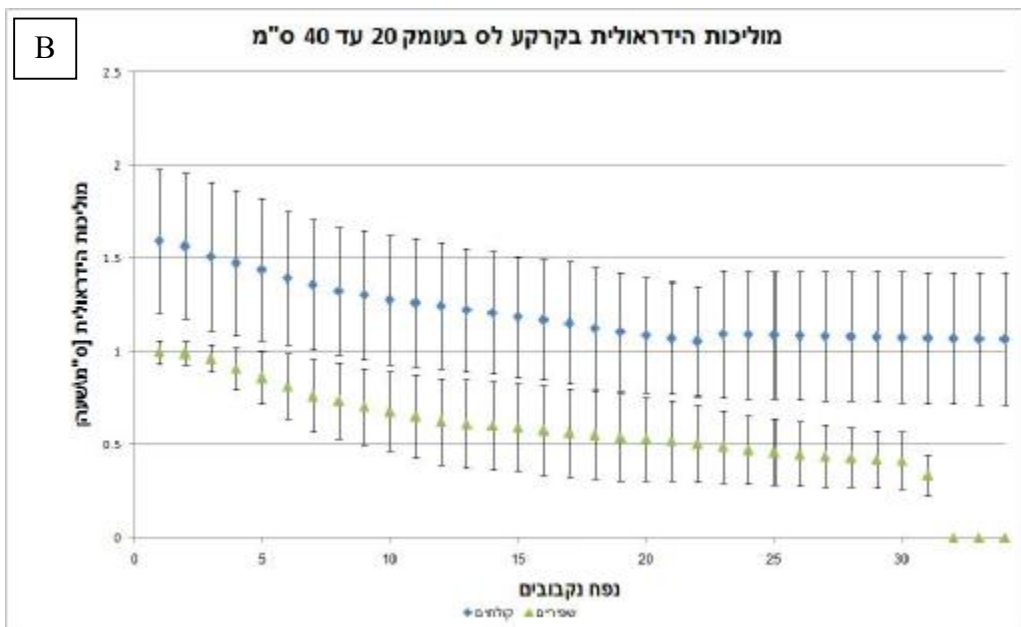
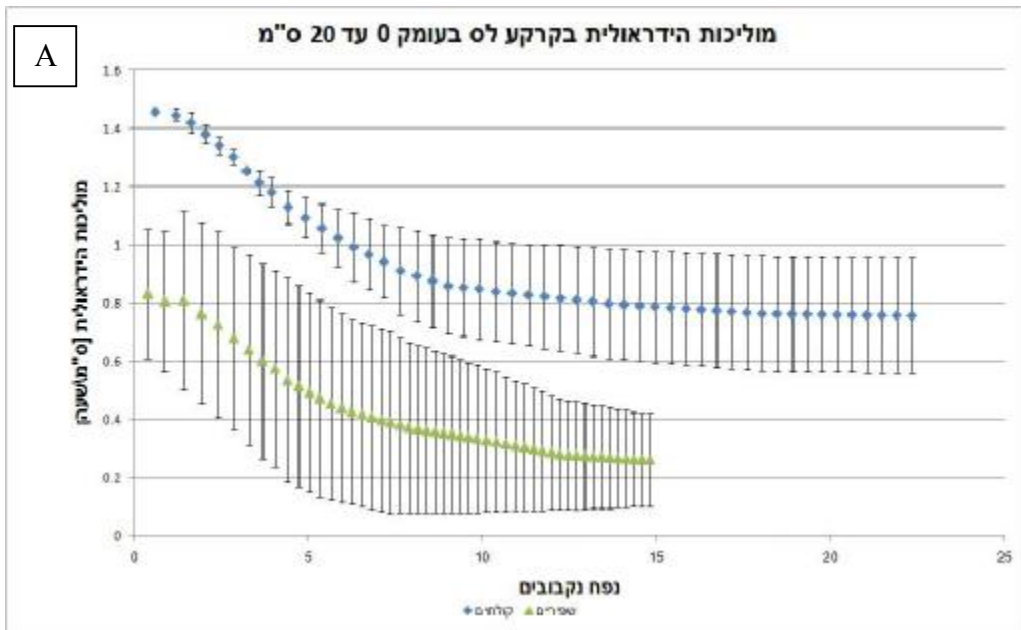


איור 18 המוליכות ההידראולית בקרקע חמרה

ערכי המוליכות ההידראולית בקרקע שהושקתה במים שפירים גבוהים בכ-30% לעומת אלו שהתקבלו בקרקע שהושקתה במי קולחים (איור 18). נראה כי השינויים במוליכות ההידראולית עם העליה בנפח הנקבובים (קרי נפח המים המצטבר בו נשטפה העמודה) היו זניחים.

טבלה 8. השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות הידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חמרה

מוליכות הידראולית בקרקע חמרה				
קולחים	קולחים	שפירים	שפירים	מי השקייה
20-40	0-20	20-40	0-20	עומק דיגום [ס"מ]
-0.02	-0.01	-0.05	-0.06	שיפוע (מדד לקצב הפחיתה במוליכות ההידראולית)
10.55	8.91	16.55	16.02	מוליכות הידראולית התחלתית [ס"מ/שעה]
1.75	1.5	7.02	0.2	סטיית תקן של מוליכות הידראולית התחלתית
10.09	8.77	15.55	14.77	מוליכות הידראולית סופית [ס"מ/שעה]
1.42	1.39	5.99	0.55	סטיית תקן של מוליכות הידראולית סופית
0.96	0.98	0.94	0.92	מוליכות הידראולית סופית יחסית



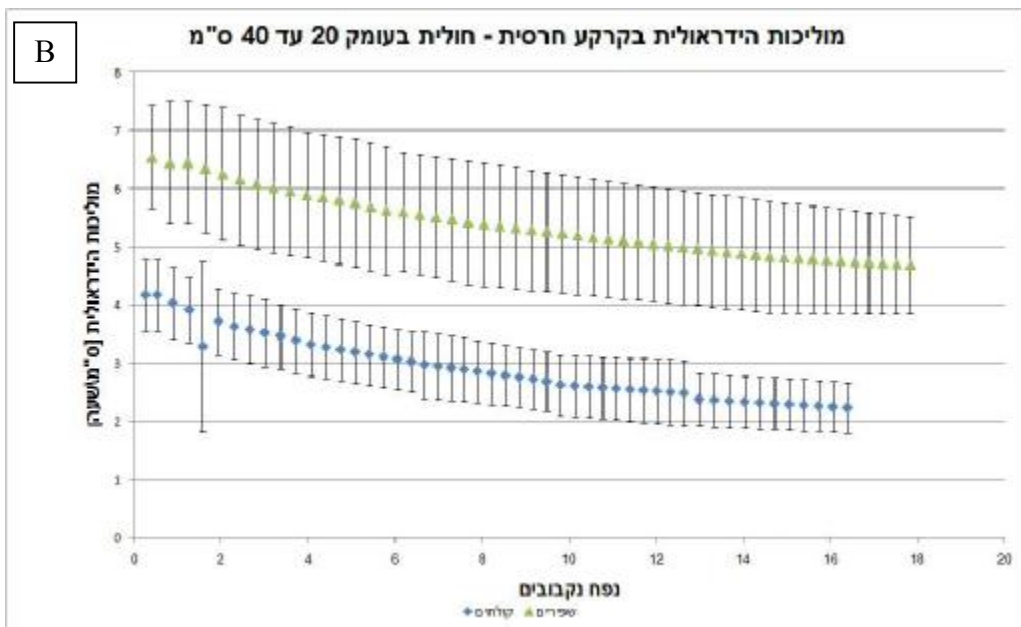
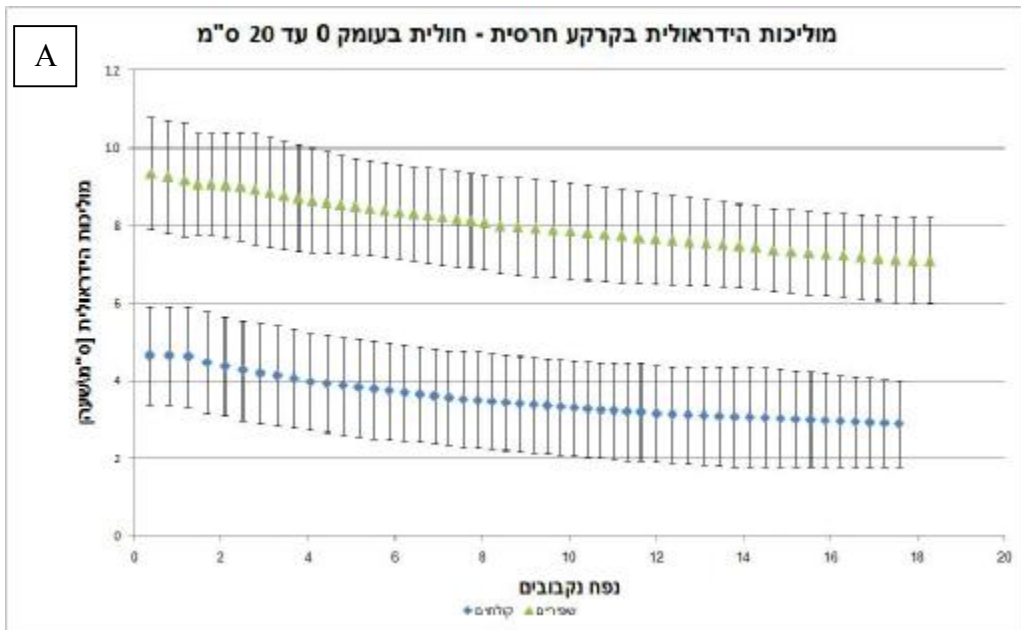
איור 19 המוליכות ההידראולית בקרקע לים

בקרע לים נצפתה התנהגות הפוכה לזו שבקרע חמרה (איור 19), ערכי המוליכות ההידראולית בקרקע המושקית בשפירים היו נמוכים בכ- 30% מהערכים שנמדדו בקרקע שהושקתה במי קולחים.

בנוסף, בשונה מקרקע החמרה, בלם ניתן להבחין בבירור בפחיתה ביכולת הקרקע להוליך מים עם העלייה בנפח השטיפה.

טבלה 9. השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות ההידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע לס

מוליכות ההידראולית בקרקע לס				
קולחים	קולחים	שפירים	שפירים	מ' השקייה
20-40	0-20	20-40	0-20	עומק דיגום [ס"מ]
-0.02	-0.03	-0.05	-0.04	שיפוע (מדד לקצב הפחיתה במוליכות ההידראולית)
1.59	1.45	1	0.83	מוליכות ההידראולית התחלתית [ס"מ/שעה]
0.39	0	0.06	0.22	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית התחלתית
0.9	0.75	0.55	0.75	מוליכות ההידראולית סופית [ס"מ/שעה]
0.11	0.2	0.11	0.16	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית סופית
0.57	0.52	0.55	0.90	מוליכות ההידראולית סופית יחסית



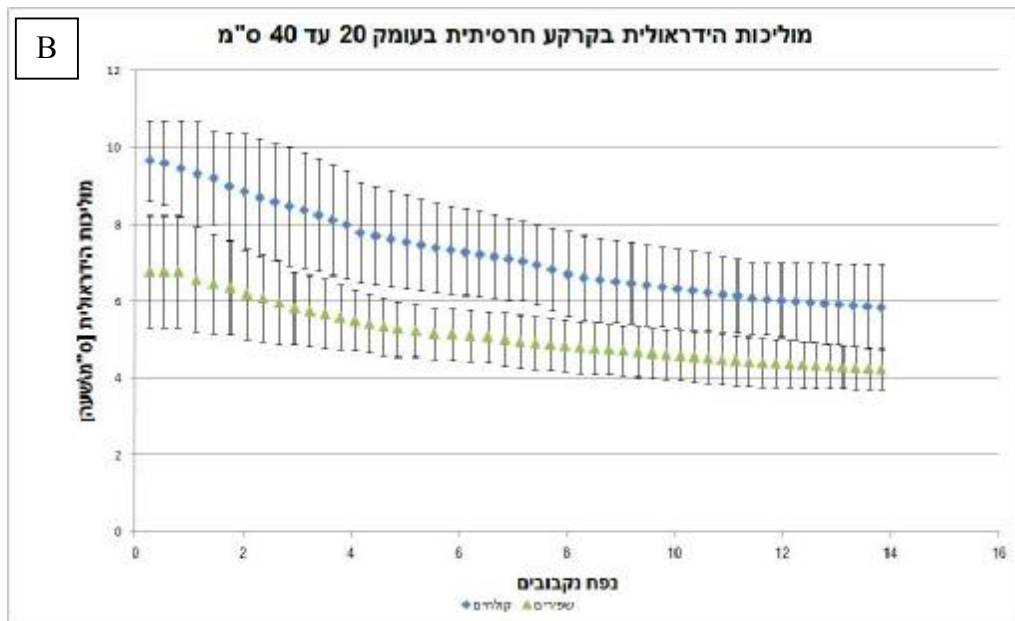
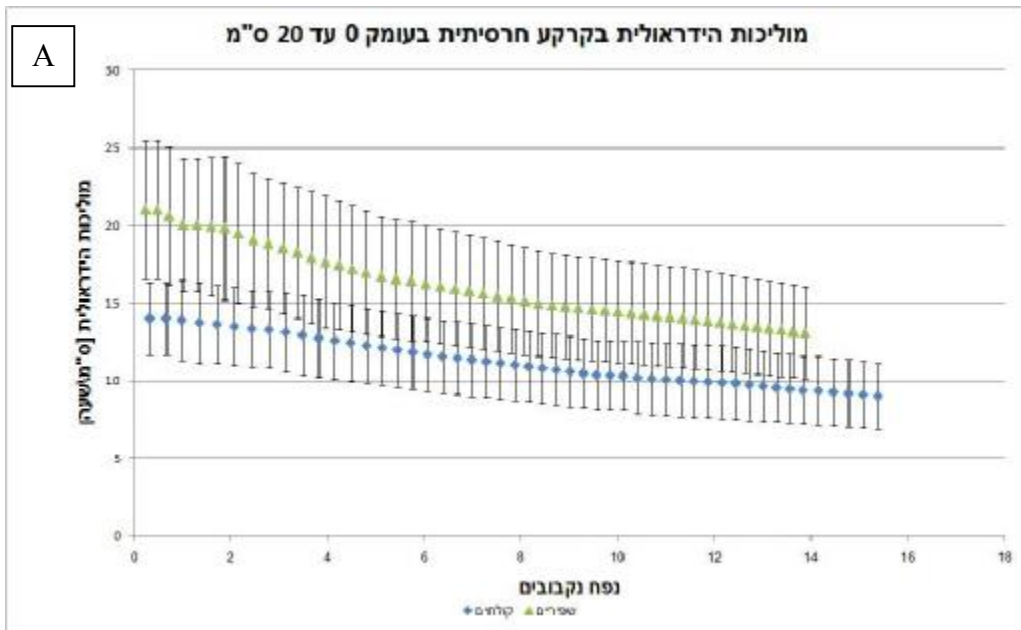
איור 20 המוליכות ההידראולית בקרקע חרסית חולית

בקרע החרסית חולית, כמו בקרקע החמרה, ערכי המוליכות ההידראולית גבוהים יותר בקרקעות המושקות בשפירים בהשוואה לאלו שהושקו במי קולחים (איור 20). עם זאת, ערכי המוליכות ההידראולית אינם גבוהים מ-10 ס"מ לשעה וקצב הירידה ביכולת הקרקע להוליך מים גבוה יותר לעומת זה שנצפה בחמרה ובלס (טבלאות 9-11).



טבלה 10. השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות ההידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חרסית – חולית.

מוליכות ההידראולית בקרקע חרסית חולית				
קולחים	קולחים	שפירים	שפירים	מי השקיה
20-40	0-20	20-40	0-20	עומק דיגום [ס"מ]
-0.11	-0.1	-0.1	-0.12	שיפוע (מדד לקצב הפחיתה במוליכות ההידראולית)
4.17	4.65	6.55	9.35	מוליכות ההידראולית התחלתית [ס"מ/שעה]
0.61	1.28	0.89	1.46	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית התחלתית
2.24	2.89	4.69	7.11	מוליכות ההידראולית סופית [ס"מ/שעה]
0.43	1.12	0.84	1.1	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית סופית
0.54	0.62	0.72	0.76	מוליכות ההידראולית סופית יחסית



איור 21. המוליכות ההידראולית בקרקע חרסיתית

בקרע החרסיתית, כמו בקרקעות החמרה והחרסית-החולית, ערכי המוליכות ההידראולית גבוהים יותר בקרקעות המושקות בשפירים קרוב לפני הקרקע (איור 21). קצב הירידה ביכולת הקרקע להוליך מים בקרקע זו היה הגבוה ביותר בהשוואה לשאר הקרקעות (על פי שיפוע הגרף). בעומק 20 – 40 ס"מ, כפי שנצפה בקרקע לס, ערכי המוליכות ההידראולית גבוהים יותר בקרקע שהושקתה בקולחים.

טבלה 11. השפעת שטיפה במים מזוקקים על קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית, וערכי מוליכות ההידראולית התחלתית וסופית עבור הטיפולים השונים בקרקע חרסיתית.

מוליכות ההידראולית בקרקע חרסיתית				
קולחים	קולחים	שפירים	שפירים	מי השקייה
20-40	0-20	20-40	0-20	עומק דיגום [ס"מ]
-0.28	-0.34	-0.18	-0.56	שיפוע (מדד לקצב הפחיתה במוליכות ההידראולית)
9.68	14.01	6.78	21.03	מוליכות ההידראולית התחלתית [ס"מ/שעה]
1.05	2.73	1.45	4.46	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית התחלתית
5.85	9.09	4.23	13.13	מוליכות ההידראולית סופית [ס"מ/שעה]
1.13	2.11	0.54	2.96	סטיית תקן של מוליכות ההידראולית סופית
0.60	0.65	0.62	0.62	מוליכות ההידראולית סופית יחסית

#### מסקנה כללית עבור תוצאות בדיקת המוליכות ההידראולית (טבלה 8-טבלה 11) -

השפעת עליית נפח התמיסה השוטפת על השינוי במוליכות ההידראולית - נרשמה ירידה במוליכות ההידראולית של כל הקרקעות, עם העלייה בנפח התמיסה השוטפת. ככל שאחוז החרסית גבוה יותר, קצב הפחיתה במוליכות ההידראולית (על פי שיפוע הגרף), גבוה יותר. החרסית השלטת בקרקעות ישראל היא מונטמורילוניט. חרסית זו נוטה לתפוח במגע עם מים. ככל שתכולת החרסית גבוהה יותר השפעת תהליך התפוחה על היצרות הנקבובים מוליכי המים גבוהה יותר ומכאן הפחיתה במוליכות ההידראולית גדולה יותר.

השפעת איכות מי ההשקייה על המוליכות ההידראולית הסופית היחסית – בקרקע חמרה השקיה בקולחים גורמת לערך המוליכות לרדת ב 42% ו 35% עבור העומקים 0-20 ו 20-40 בהתאמה בהשוואה לערך המתקבל בעת השקייה במים שפירים. ירידה במוליכות ההידראולית כתוצאה מהשקייה בקולחים, מתוארת בספרות (Mandal et al., 2008). עבור קרקע הלס ובקרקע החרסיתית בעומק 20-40 ס"מ, התקבלה תופעה הפוכה, קרי השקייה בקולחים גרמה לעליה במוליכות ההידראולית בהשוואה להשקייה במים שפירים. תופעה זו אינה ברורה די צורכה. אפשר שבקרקע הלס כתוצאה מהבדל במימשק הגידולים התקבלה התופעה של מוליכות ההידראולית גבוהה יותר בשדה שהושקה בקולחים בהשוואה לזה שהושקה במים שפירים.

בקרקה חרסית חולית, בשני עומקי הדיגום נרשמת ירידה של כ 55% במוליכות ההידראולית כתוצאה מההשקיה בקולחים נראה שכיוון השפעת ההשקיה בקולחים על המוליכות ההידראולית הסופית של הקרקע, תלויה בסוג הקרקע.

השפעת סוג הקרקע על המוליכות ההידראולית - בקרקע לס נרשמו ערכי המוליכות ההידראולית הנמוכים ביותר ביחס לשאר הקרקעות עבור שני העומקים ושני סוגי ההשקיה. אחריה, מבחינת ערכי המוליכות ההידראולית, נמצאת הקרקע החולית – חרסיתית, ואחריה חמרה וחרסיתית בקרקעות חוליות ובקרקעות חרסיתיות מתקבלים ערכי מוליכות הידראולית גבוהה כיון שבשני סוגי הקרקעות חלקיקי הקרקע גדולים. בקרקע החולית זה עקב נוכחות חול ובקרקע החרסיתית עקב תופעות תילכוד חלקיקים. בלס המוליכות היא הנמוכה ביותר עקב תכולת גיר גבוהה שמצויה בדרך כלל בפרקציית הסילט וגורמת להקטנת הנקבובים מוליכי המים. קיים קשר בין תכולת החרסית למוליכות ההידראולית כמתואר בספרות (Levy and Assouline, 2011).

מוליכות הידראולית סופית יחסית - המוליכות ההידראולית הסופית היחסית, משמשת כמדד להשוואה בין הטיפולים ע"י נרמול השפעת השונות באריזת העמודות וההבדל במוליכות ההתחלתית. ערכה הגבוה ביותר מבין הקרקעות בקרקע חמרה, אחריה, בסדר יורד, שתי הקרקעות הכבדות ולבסוף לס (טבלה 11). בנוסף, בקרקע לס, מדד זה שונה מאשר בקרקעות האחרות בשונות ערכיו בין הטיפולים – בעוד הפער בין ערכי מדד זה בין הטיפולים השונים (תוצאות המוליכות ההידראולית הסופית היחסית כאשר ההשקיה בשפירים בכל אחד משני עומקי הדיגום, ובקולחים בכל אחד משני עומקי הדיגום) הוא 6%, 28% ו 6% בקרקעות חמרה, חולית – חרסיתית וחרסיתית, בהתאמה, הפער בין ערכי מדד זה בלס מגיע עד 43%. לא נמצאה מגמה מסויימת המאפשרת להסביר את הערכים שהתקבלו עבור מדד זה כתלות בתכונות הקרקעות או איכות מי ההשקיה.

השפעת עומק הדיגום על המוליכות ההידראולית - במוליכות ההידראולית ההתחלתית והסופית נרשמת עליה בערכי המוליכות ההידראולית עם הירידה בעומק הקרקע בקרקעות הקלות (חמרה ולס) וירידה בערכים בקרקעות הכבדות (חרסית חולית וחרסיתית) מלבד מקרה אחד – עבור קרקע לס כאשר ההשקיה היא בשפירים.

## 6.4.2. יציבות תלכידים

טבלה 12. תוצאות מדידת יציבות תלכידים ומדד יציבות תלכידים בקולחים מנורמל לזה

של מים שפירים (SR)

סוג קרקע	עומק דיגום [ס"מ]	היסטורית השקיה	מדד יציבות תלכידים	SR
חמרה	0-20	שפירים	0.009	1.00
	20-40		0.008	1.00
	0-20	קולחים	0.014	1.49
	20-40		0.011	1.44
לס	0-20	שפירים	0.073	1.00
	20-40		0.080	1.00
	0-20	קולחים	0.061	0.83
	20-40		0.109	1.36
חרסית חולית	0-20	שפירים	0.017	1.00
	20-40		0.019	1.00
	0-20	קולחים	0.016	0.90
	20-40		0.016	0.86
חרסיתית	0-20	שפירים	0.021	1.00
	20-40		0.022	1.00
	0-20	קולחים	0.019	0.88
	20-40		0.021	0.95

במסגרת עבודה זו, נצפו עבור קרקע החמרה ערכי מדד יציבות תלכידים (SI) נמוכים מאשר הערכים בקרקעות הכבדות (חרסית חולית וחרסיתית) (טבלה 12) כפי שנצפה בעבודתם של Levy and Mamendov (2002). אולם כאשר בוחנים את השפעת ההשקיה בקולחים ביחס להשפעה של מים שפירים (SR), בקרקע חמרה היא באה לידי ביטוי בשיפור יציבות התלכידים (ערכי SR גדולים מ 1) בניגוד לקרקעות הכבדות עבורן ערכי SR נמוכים מ 1 עבור הקרקע חרסית - חולית וכמעט ללא שינוי עבור הקרקע החרסיתית, כלומר ההשקיה בקולחים בקרקעות הכבדות גרמה לירידה ואו חוסר שינוי ביציבות תלכידית בקרקע ביחס להשקיה בשפירים לעומת קרקע חמרה.

בחינת הקשר בין מדד יציבות התלכידים ובין המוליכות הידראולית מראה שקרקע הלס שונה ביחס לשאר הקרקעות. מדד יציבות התלכידים בקרקע לס גבוה במידה משמעותית, עבור כל הטיפולים, ביחס לשאר הקרקעות. ערכי המוליכות ההידראולית הסופית היחסית עבור קרקע לס נמצאו הנמוכים ביותר ביחס לשאר הקרקעות ובמקביל, עבור אותה קרקע, הערכים המוחלטים נמצאו נמוכים משמעותית ביחס לשאר הקרקעות. דירוג הקרקעות לפי מדד יציבות התלכידים (טבלה 12) והמוליכות

ההידראולית הסופית (טבלאות 8 עד 11) מספק את התמונה הבאה –

ערכי מוליכות הידראולית, סדר עולה – לס וחרסיתית חולית > חרסיתית > חמרה.

ערכי יציבות התלכידים, סדר עולה – חמרה > חרסית חולית > חרסיתית > לס.  
ניתן לראות שמלבד קרקע לס, נמצא יחס הפוך בין המוליכות ההידראולית ויציבות התלכידים. צפוי שקרקע עם מוליכות גבוהה תהיה גם בעלת יציבות תלכידים גבוהה. ייתכן שהפער בין המצב הצפוי למצב שנמצא בפועל קשור בכך שהשוואה נעשית בין הערכים המנורמלים, כלומר הערכים המתקבלים כאשר ההשקיה בקולחים ביחס להשקיה בשפירים. השקיה בקולחים תורמת חומר אורגני ומלחים בריכוזים גבוהים יותר ביחס להשקיה במים שפירים. גורמים אלה בעלי השפעה מורכבת על מבנה הקרקע והאינטראקציה בין תמיסת הקרקע לפזה המוצקה של הקרקע.  
בבחינת השוואת השפעת ההשקיה בקולחים בהשוואה להשקיה במים שפירים על יציבות התלכידים (SR) (טבלה 12) והמוליכות ההידראולית הסופית (טבלה 11) עבור אותה קרקע ועומק דיגום נמצא ש –

- ערכו של מדד יציבות התלכידים עולה עם ההשקיה בקולחים בקרקע חמרה ובקרקע לס בעומק 20-40 וערכו יורד בשאר המקרים (חרסית – חולית, חרסיתית ולס עומק 0-20).

- ערכי המוליכות ההידראולית הסופית יורדים עם ההשקיה בקולחים, בקרקע חמרה, חרסית חולית ובקרקע החרסיתית בעומק 0-20. ועולים עבור קרקע לס בעומק 20-40 ובקרקע החרסיתית בעומק 20-40 עם ההשקיה בקולחים.

כלומר, לפי השוואה זו, לא נמצאה מגמה אחידה בין שני המדדים – מדד יציבות תלכידים ומוליכות הידראולית סופית מבחינת כיוון השפעת ההשקיה בקולחים עליהם (עליה או ירידה ביחס להשקיה בשפירים). אולם ניתן לראות שבחלק גדול יותר מהמקרים בקרקעות הלס החרסית-חולית והחרסיתית השפעת השקיה בקולחים גורמת לפחיתה הן ביציבות התלכידים והן במוליכות ההידראולית הסופית.

## **6.5. בדיקת קשרים לינאריים בין ובתוך קבוצות מדדים פיזקליים**

### **וכימיים של הקרקע ותמיסת הקרקע**

בתום ביצוע הניסויים התקבלו עבור כל אחד מהטיפולים שנבחנו, מדדי ריכוז של המרכיבים הפלורוסנטים השונים בתמיסות המינרלי קרקע, תוצאות מדידות הבליעה ב- 254 ננומטר, פא"מ - טבלה) והמאפיינים היסודיים של הקרקע וגם התכונות הפיזיקליות (יציבות תלכידים) וההידראוליות (מוליכות הידראולית) של הקרקע (טבלה 13).  
ניתוח רגרסיה לינארית בוצע בין משתנים שונים והתוצאות מוצגות ב טבלה . תוצאות בדיקת הקורלציה הלינארית מבוטאות בטבלה ע"י שני סוגי מדדים – ערך  $p$  שמתאר את הסבירות שלא מתקיים קשר לינארי, ומקדם הקורלציה. מקדם הקורלציה הוא מדד למידת וכיוון המתאם בין כל שני סטי נתונים – אם הוא קרוב ל 1, ישנו מתאם חיובי בין

שני סטי הנתונים, אם ל מינוס 1 מתאם שלילי ואם קרוב לאפס, אין מתאם. ערך  $p$  מייצג את מובהקות הקורלציה. בדיקה סטטיסטית בסיסית זו נעשתה במטרה לאתר מתאמים בין המדדים השונים ולבדוק האם המתאמים הצפויים התקבלו.

טבלה 13. בדיקת קורלציות לינאריות בין המאפיינים השונים . ערכי ק ורכי מקדם הקורלציה.

CLAY	HC2	HC1	SI	OD	OC	ESP	DOC	CaCO3	CON3	CON2	CON1	CEC	מקדם קורלציה
												1	CEC
											1	-0.55	CON1
										1	<b>0.97</b>	<b>-0.69</b>	CON2
									1	<b>0.68</b>	<b>0.81</b>	-0.07	CON3
								1	0.30	0.30	0.40	-0.35	CaCO3
							1	-0.15	0.01	0.52	0.37	-0.62	DOC
						1	0.13	0.64	0.04	0.44	0.38	-0.54	ESP
					1	-0.39	-0.58	-0.18	-0.05	-0.61	-0.46	<b>0.90</b>	OC
				1	-0.39	0.25	0.40	0.25	<b>0.85</b>	<b>0.95</b>	<b>0.98</b>	-0.47	OD
			1	-0.02	-0.18	<b>0.67</b>	0.15	<b>0.81</b>	-0.04	0.11	0.11	-0.37	SI
		1	<b>-0.67</b>	-0.34	0.27	-0.65	-0.04	<b>-0.82</b>	-0.35	-0.43	-0.49	0.33	HC1
	1	<b>0.95</b>	<b>-0.67</b>	-0.20	-0.02	-0.56	0.15	<b>-0.83</b>	-0.32	-0.23	-0.34	0.06	HC2
1.00	-0.06	0.22	-0.29	-0.36	<b>0.92</b>	-0.49	<b>-0.68</b>	-0.19	0.07	-0.61	-0.44	<b>0.97</b>	CLAY
CLAY	HC2	HC1	SI	OD	OC	ESP	DOC	CaCO3	CON3	CON2	CON1	CEC	ערך ק
												0	CEC
											0	0.03	CON1
										0	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	CON2
									0	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.80	CON3
								0	0.25	0.25	0.13	0.19	CaCO3
							0	0.58	0.96	0.04	0.16	<b>0.01</b>	DOC
						0	0.63	<b>0.01</b>	0.88	0.09	0.14	0.03	ESP
					0	0.14	0.02	0.50	0.87	<b>0.01</b>	0.07	<b>0.00</b>	OC
				0	0.14	0.35	0.12	0.36	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.07	OD
			0	0.95	0.50	<b>0.00</b>	0.58	<b>0.00</b>	0.88	0.68	0.69	0.16	SI
		0	<b>0.00</b>	0.20	0.31	<b>0.01</b>	0.89	<b>0.00</b>	0.19	0.09	0.06	0.22	HC1
	0	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.46	0.95	0.02	0.58	<b>0.00</b>	0.23	0.39	0.20	0.83	HC2
0.00	0.83	0.41	0.27	0.17	<b>0.00</b>	0.05	<b>0.00</b>	0.47	0.80	<b>0.01</b>	0.09	<b>0.00</b>	CLAY



% clay - אחוז החרסית בקרקע. CEC - קיבול קטיונים חליפיים. ESP - אחוז נתרן חליף, OC - פרקציית הפחמן האורגני הכללי. CaCO<sub>3</sub> - תכולת גיר כקלציום קרבונט. HC - מוליכות הידראולית התחלתית (1) וסופית (2). OD - צפיפות אופטית של תמיסת הקרקע ב- 254 ננומטר. DOC תכולת פחמן אורגני מומס. Con1, Con2 ו-con3 הם מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים, שני המרכיבים ההומיים והמרכיב החלבוני, בהתאמה. SI = Stability Index, מדד ליציבות התלכידים.

במסגרת ניתוח זה, הדגש הוא על קורלציות עבורן מתקיים מקדם קורלציה גבוה מ- 0.81 וערך p נמוך מ- 0.01. ייתכנו קורלציות חלשות יותר אבל בעלות משמעות סטטיסטית עם p נמוך מ- 0.01.

#### קורלציות עבורן מקדם קורלציה גבוה מ- 0.81 וערך p נמוך מ- 0.01 -

CEC ו OC **ובין CEC ו CLAY** - הקורלציה בין CEC לחרסית ולתכולת החומר האורגני צפויה כיון שמטעני שטח הפנים של החרסיות ושל החומר האורגני הם אלו שגורמים לכך שלקרקע יש CEC. בנוסף, לעיתים קיימת קורלציה בין תכולת החרסית לתכולת החומר האורגני (Bronick and Lal, 2005) קורלציה כזו צפויה בהתחשב בכך שהחרסית הינה מקטע הסופח חומר אורגני. מתוך שתי הקורלציות הקודמות נגזרת גם הקורלציה בין CEC לאחוז פחמן אורגני. בנוסף, קורלציה "חלשה" אך בעלת משמעות סטטיסטית (עבורה מקדם קורלציה נע בין 0.65 ל 0.81 וערך p נמוך מ- 0.01) מתקיימת בין DOC ל CLAY. זו כנראה קשורה בתכונת החרסית לספוח חומר אורגני.

**שלושת המרכיבים הפלורוסנטים (CON1, CON2, ו CON3) ו OD** - מתאם חזק וצפוי מתקבל בין מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים ובין שלושת המדדים לצפיפות האופטית של התמיסה ב- 254 ננומטר.

CaCO<sub>3</sub> ו SI - הגיר בקרקע מעלה את ריכוז הסידן בקרקע שבתורו מפחית תופעות של תפיחה ודיספרסיה של חרסית ומכאן גורם להגברת יציבות תלכיד הקרקע (Shainberg and Latey., 1984).

CaCO<sub>3</sub> ו HC **(התחלתית וסופית)** - הקורלציה הלינארית השלילית שנמצאה בין ערכי המוליכות ההידראולית לריכוז הגיר בקרקע מוסברת ע"י אופן ארגון חלקיקי הקרקע והתפלגות גודל הנקבובים הנגזרת מכך. שבתורם משפיעים על תנועת המים בקרקע. תכולת גיר גבוהה יכולה לגרום להעלאת מקטע הסילט בקרקע, לקבלת נקבובים קטנים ולפגיעה במוליכות ההידראולית (ראה קרקע לס).

קורלציות "חלשות" אך בעלות משמעות סטטיסטית עבורן מקדם קורלציה נע בין 0.65 ל 10.81 וערך  $p$  נמוך מ- 0.01 נמצאו גם בין המדדים - ESP ו SI ו SI ו HC (התחלתית וסופית) הקשר בין מדד יציבות התלכידים למוליכות ההידראולית נמצא והוסבר בפרק הקודם (6.4.3). הקשר בין מדד יציבות התלכידים לאחוז הנתרן החליף כנראה קשור בהשפעתו של הנתרן על תופעת הדיספרסיה של החרסית בקרקע וזו קשורה קשר הדוק ליציבות תלכידית בקרקע.

מדד ליציבות התלכידים (SI) - מכיוון שחומר אורגאני ידוע כמשפר יציבות בקרקע (Piccolo et al., 1997), וזו משפיעה על תנועת המים בקרקע, צפינו שיתקבל מתאם בין המדד ליציבות קרקע (SI) לבין מדדי החומר האורגאני (%OC וואו פא"מ וואו מדד ריכוז פלורוסנט) וכן בין מדד ה-SI לבין המוליכות ההידראולית. למרות זאת לא נמצאה קורלציה כללית. ייתכן שקיים מערך תלות הדדית בין מדדים שונים, ואופי התלות הוא שונה. כלומר, ייתכן וישנה תלות מורכבת התלויה בגורמים אחרים, ולא תמצא בבדיקה פשוטה מסוג זה.

כפי שכבר צוין, בעבודות קודמות, נמצא קשר בין אחוז החרסית למדד יציבות התלכידים (Levy and Mamedov, 2002). בעבודה הנוכחית, לא נמצאה קורלציה לינארית בין שני המדדים. בנוסף, בבדיקה השוואתית כללית בין הקרקעות הקלות לכבדות, לא נמצא מתאם בין תכולת החרסית למדד יציבות התלכידים. לכן, אם קיים קשר, הוא קיים באופן עקיף ומשולב בגורמים נוספים.

החומר האורגאני בקרקע – לא נמצא מתאם מובהק בין מדדי החא"מ (פא"מ, צפיפות אופטית ב 254 ננומטר ומדדי הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטים למדד הכללי של חומר אורגאני בקרקע (%OC).

## **6.6. בדיקת הקשרים בין ההשפעה של השקיה בקולחים על החא"מ**

### **הפלורוסנטי (משלבי ההפרדה השונים) לבין השפעתה על יציבות**

#### **תלכידי הקרקע**

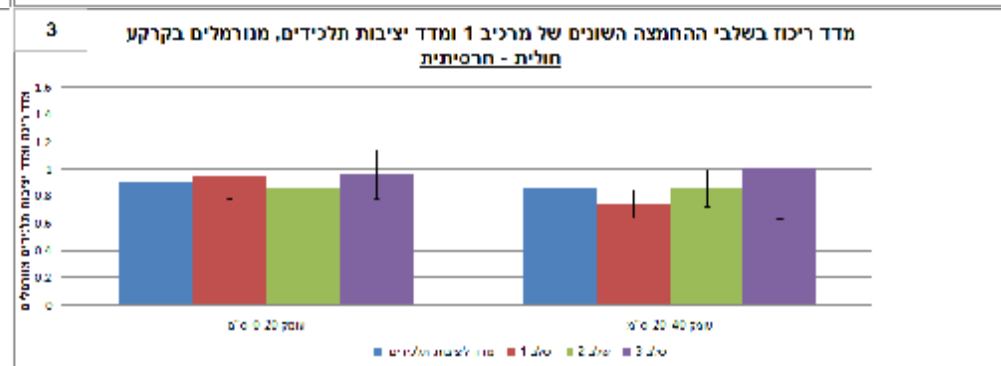
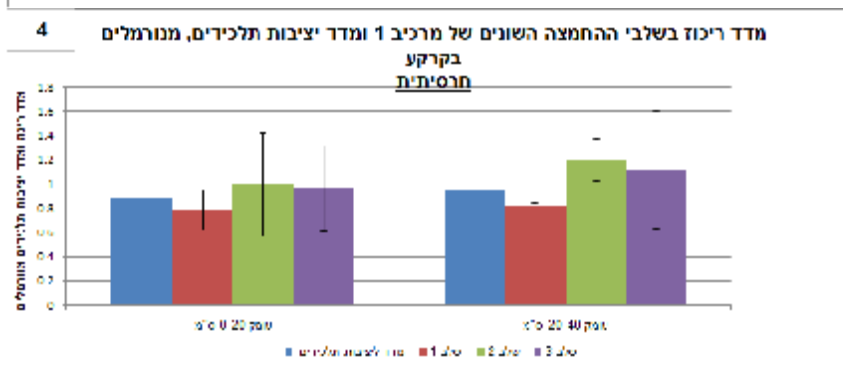
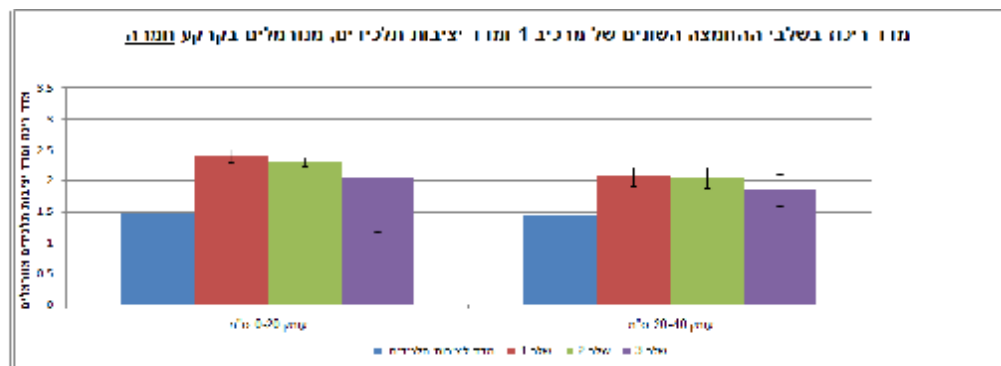
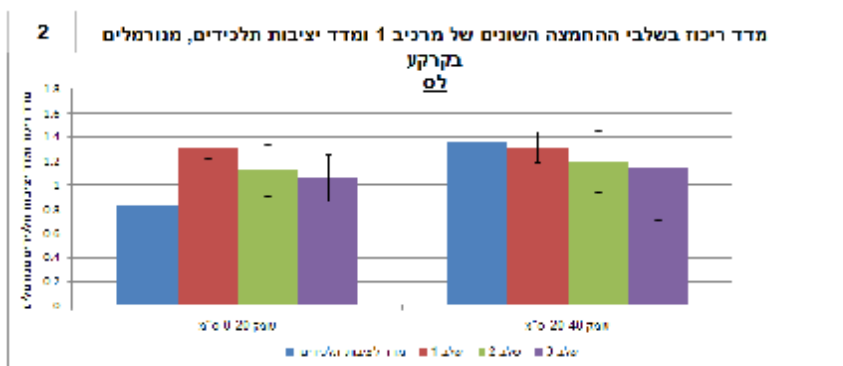
בפרק הקודם נבדק קשר כללי (קורלציה ליניארית) בין מדדי החא"מ ליציבות התלכידים. במסגרת בדיקה זו, נמצא שלא מתקיים קשר כזה כללי. בפרק זה נבדק קיומו של קשר מורכב יותר (לא ליניארי) בתוך קבוצות הקרקעות.

בהמשך (איורים 22 עד 24), מוצגת השוואה בין ההשפעה של השקיה בקולחים על מדדי הריכוז של כל אחד מהמרכיבים הפלורוסנטיים בשלושת שלבי ההפרדה, לבין השפעתה של השקיה בקולחים על מדד יציבות התלכידים (SR). בשני סוגי המדדים התוצאות מוצגות כיחס בין הערך שהתקבל בהשקיה בקולחים, לבין הערך המקביל (אותה קרקע, אותו מרכיב, ואותו עומק דיגום) כאשר הקרקע הושקתה עם מים שפירים. מכאן שערכים גבוהים מ-1 מעידים על עלייה באותו מדד ביחס להשקיה בשפירים, ולהיפך. בנוסף, בניתוח תוצאות אלה חשוב לשים לב שכל איור מתייחס למרכיב אחד מתוך שלושת המרכיבים ולכן ההתייחסות אל שלב ההפרדה, צריך להיות בהתאם.

מקרא –

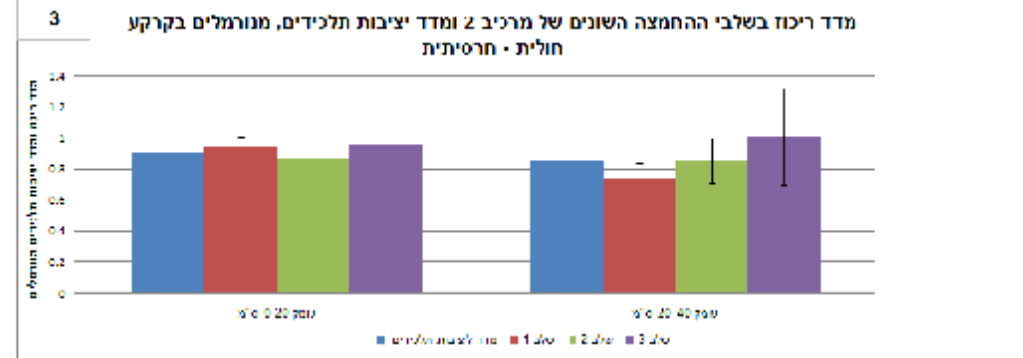
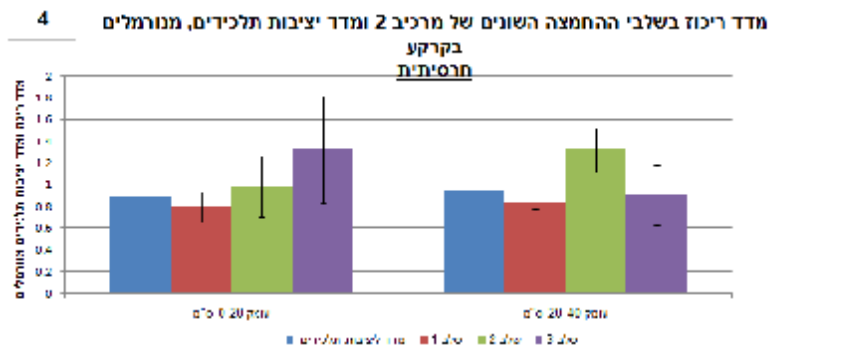
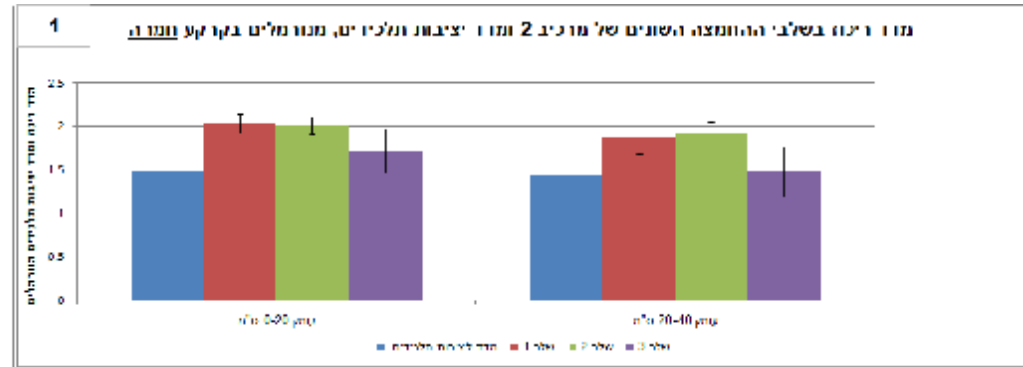
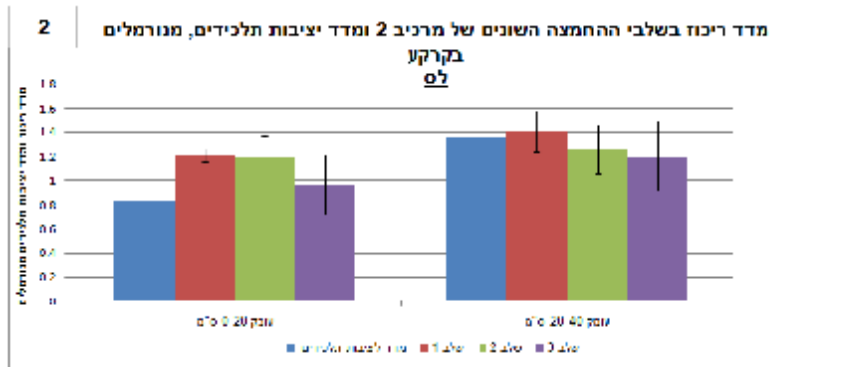
עומק דיגום - a - 0-20 ס"מ, b - 20-40 ס"מ שלב החמצה (מתייחס להכנת הדוגמאות למדידת החא"מ הפלורוסנטי, ראה איור 3) – שלב 1 – סינון בלבד, שלב 2 – סינון תמיסה מוחמצת, שלב 3 – סינון, החמצה והמסת המשקע ע"י בסיס.

**מרכיב 1:**



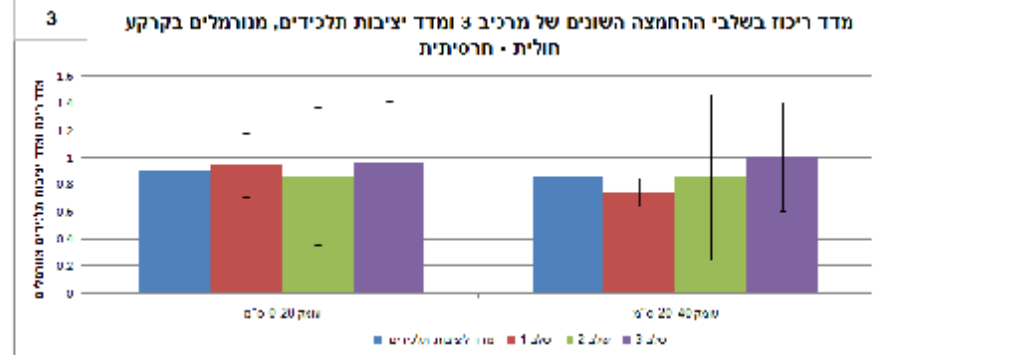
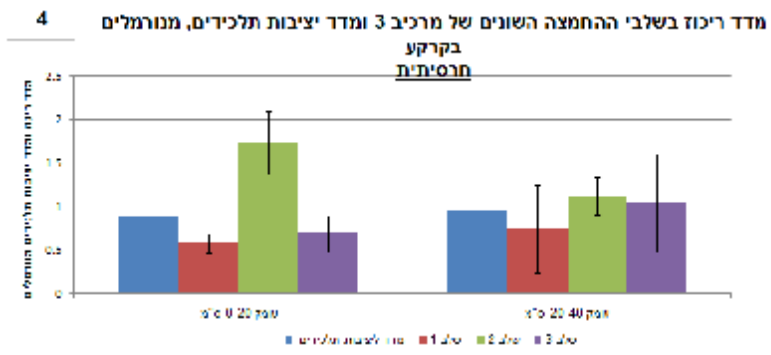
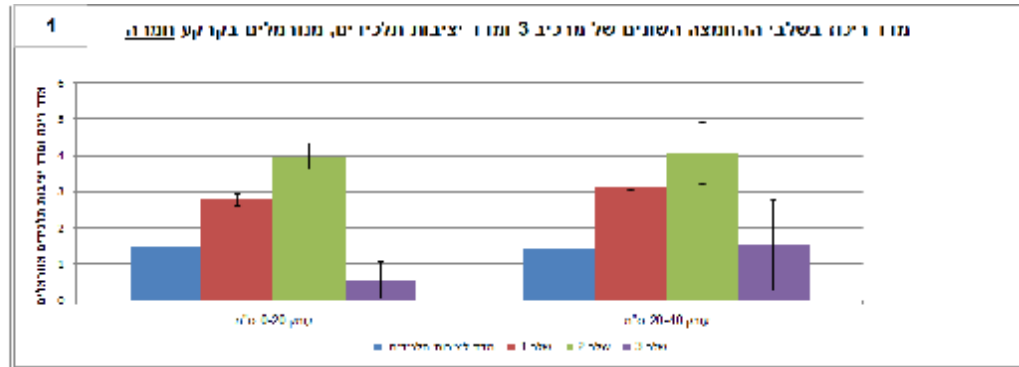
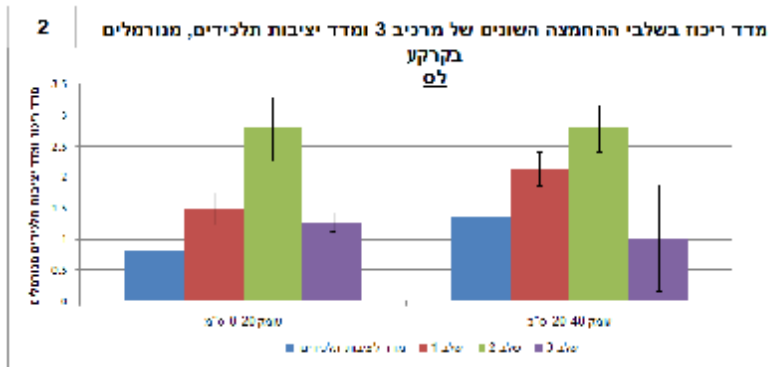
איור 22. מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי הראשון (הומי) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת קרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR).

מרכיב 2:



איור 23. מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי השני (הומי) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת הקרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR).

**מרכיב 3:**



איור 24. מדד ריכוז של המרכיב הפלורוסנטי השלישי (דמוי חלבון) בשלבי ההכנה השונים של תמיסת הקרקע לפני מדידת חא"מ פלורוסנטי ביחס ליציבות תלכידים (SR).

בטבלה הבאה מוצג סיכום מטריצי של השפעת ההשקיה בקולחים, שלב ההפרדה ועומק הדיגום על ערכיהם של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים ועל מדד יציבות התלכידים (איור 22 - איור 24).

התוצאות בטבלה מתארות כיצד השפיעה ההשקיה בקולחים ביחס להשקיה בשפירים בכל אחת מהקרקות על כל אחד מהמדדים – שלושת המרכיבים הפלורוסנטים ומדד יציבות התלכידים, בשלבי ההפרדה השונים ועבור עומקי הדיגום השונים. למשל, מדד הריכוז של המרכיב הפלורוסנטי הראשון, בתמיסה משלב ההפרדה הראשון ומדגימת הקרקע שנלקחה מעומק a – ריכוזו עלה בקרקעות חמרה ולס כאשר הושקו בקולחים ביחס לריכוזו כאשר הושקו בשפירים, ובקרקע החרסיתית ריכוזו ירד. כאשר לא נצפתה מגמה ברורה – על פי השוואת גובה העמודות ואו מעבר קווי השגיאה מעל ומתחת לערך 1, לא נרשם דבר.

טבלה 14. סיכום תוצאות בדיקת ההשפעה של ההשקיה בקולחים על החא"מ הפלורוסנטי משלבי ההפרדה השונים ועל מדד יציבות התלכידים ביחס להשפעת ההשקיה בשפירים

ממד	שלב הפרדה	עומק דיגום	חמרה	לס	חרסית חולית	חרסיתית
מרכיב 1	1	0-20 ס"מ	עליה	עליה		ירידה
		20-40 ס"מ	עליה	עליה		ירידה
	2	0-20 ס"מ	עליה			
		20-40 ס"מ	עליה	ירידה	עליה	
	3	0-20 ס"מ	עליה			
		20-40 ס"מ	עליה	ירידה		
מרכיב 2	1	0-20 ס"מ	עליה	עליה		ירידה
		20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה
	2	0-20 ס"מ	עליה	עליה	עליה	
		20-40 ס"מ	עליה	עליה	עליה	
	3	0-20 ס"מ	עליה			
		20-40 ס"מ				
מרכיב 3	1	0-20 ס"מ	עליה	עליה		ירידה
		20-40 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	
	2	0-20 ס"מ	עליה	עליה	עליה	
		20-40 ס"מ	עליה	עליה	עליה	
	3	0-20 ס"מ	עליה	עליה	עליה	ירידה
		20-40 ס"מ				
מדד יציבות תלכידים [SR]	0-20 ס"מ	עליה	עליה	ירידה	ירידה	ירידה
	20-40 ס"מ	עליה	עליה	עליה	ירידה	ירידה

בבחינת ההשפעה (ביחס לאותה קרקע, עומק דיגום וטיפול החמצה) של ההשקיה בקולחים על שלושת המדדים הפלורוסנטים, נראה דמיון בהתנהגות שלושת המרכיבים ושונות בין הקרקעות, טיפולי החמצה ועומקי הדיגום. הדמיון יותר חד משמעי בקרקע חמרה ובקרקע החרסיתית (הקרקעות בעלות תכולת החרסית הגבוהה והנמוכה ביותר בהתאמה) ובקרקעות הביניים, מבחינת תכולת החרסית, הדמיון או המגמה פחות חד משמעי.

שלב הפרדה 1 (סינון) - נראה שבקרקעות בעלות תכולת החרסית הנמוכה והבינונית (חמרה ולס) ישנה תמיד עליה במדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים כתוצאה מההשקיה בקולחים ובקרקעות החרסיתיות ירידה או אי מגמה.

שלב הפרדה 2 (החמצה) - נראה שבקרקעות החמרה והלס ובקרקע החרסיתית ישנה תמיד עליה או אי מגמה במדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים כתוצאה מההשקיה בקולחים ובקרקע החרסית-חולית ירידה או אי מגמה.

שלב הפרדה 3 (המסה חוזרת ע"י בסיס) - נראה שבקרקע חמרה ישנה תמיד עליה או אי מגמה במדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים כתוצאה מההשקיה בקולחים ובשאר הקרקעות אין מגמה ברורה.

מדד יציבות התלכידים, כאשר נמדד ביחס לאותה קרקע ועומק דיגום, ערכו גדול מ 1 עבור החמרה כלומר ההשקיה בקולחים גרמה לעליה ביציבות תלכיד הקרקע. בקרקעות הכבדות נצפתה מגמה הפוכה ובקרקע הלס השפעת ההשקיה בקולחים הייתה תלויה בעומק הדיגום.

על פי התוצאות נמצא שקיים קשר בין העליה או הירידה במדדי הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטים לעליה או לירידה במדד יציבות התלכידים – בקרקעות הקלות ובמיוחד בחמרה, ישנה עליה במדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים שלוותה ברוב המקרים גם בעליה במדד יציבות התלכידים כתוצאה מההשקיה בקולחים. בקרקעות הכבדות ובמיוחד בקרקע החרסיתית המצב הפוך – ישנה ירידה במדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים ובמדד יציבות התלכידים כתוצאה מההשקיה בקולחים ברוב המקרים. קשר זה מצביע על כך שההשקיה בקולחים משפיעה באופן דומה על שני המדדים – מדדי החא"מ הפלורוסנטי ומדד יציבות התלכידים. ייתכן שהשפעתה של איכות מי ההשקיה היא על הרכב החא"מ וזה מצידו משפיע על יציבות מבנה הקרקע ע"י אחד או יותר מהמנגנונים שתוארו בפרק המבוא – 1. תרומה של חא"מ ע"י השקיה עם העליה בערכי SAR מגביר דיספרסיה של חרסיות ומוביל לערכי פלו קולציה גבוהים. 2. קיימים מנגנונים שונים של ייצוב קרקע ע"י חומר אורגאני קרקעי כתלות ב - pH ובמדדים נוספים.



## 7. מסקנות

מטרת העבודה הייתה לבדוק את ההשערות הבאות:

1. הרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה.
2. קיים קשר בין שינויים בהרכב החא"מ בתמיסת הקרקע ליציבות מבנה הקרקע.

לצורך בדיקת ההשערה הראשונה נעשה שימוש בחומר אורגאני פלורוסנטי מומס וחומר בעל בליעה ב-UV- כדרך לאפיין מקטע משמעותי בחומר האורגאני הקרקעי המומס ועובדו נתוני החא"מ הפלורוסנטי באמצעות שיטה כימוטרית. לצורך בדיקת ההשערה השניה נבדקו מדדים שונים המייצגים את המוליכות ההידראולית של כל אחת מהקרקעות ומדד המייצג את יציבות תלכידי הקרקע ונבחן הקשר בינם לבין מדדים המאפיינים את הרכב החא"מ.

**בחירת מודל PARAFAC המתאים ביותר** - בניית פלורוסנטי של תמיסות הקרקע נמצא שניתן לייצג את החא"מ הפלורוסנטי בתמיסות הקרקע ע"י שלושה סוגי פלורופורים המצביעים על נוכחותם של שלוש משפחות עיקריות של חומרים בעלי מרכיבים פלורוסנטים שונים – שני מרכיבים פלורוסנטים הומיים המאופיינים במיקום שיא אורכי גל של  $>250$  ו  $432\backslash 320$  ו-  $270$  ו  $480\backslash 365$  ננומטר של ערעורפליטה. ומרכיב פלורוסנטי חלבוני (דמוי טריפטופאן) המאופיין במיקום שיא אורכי הגל שלו ב  $354\backslash 285$  ננומטר של ערעורפליטה. הצורך באפיון החא"מ הפלורוסנטי באמצעות PARAFAC נבחן ע"י בדיקת מידת התרומה של כל אחד מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית (במיקום הפיק שלו). נמצא שזו משתנה בין הדוגמאות במידה מסוימת. אם הייתה קבועה לחלוטין, ניתן היה לומר שעל מנת לכמת ולאתר את הדינאמיקה (או השתנות) הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטים, מספיק היה להשתמש בשיטת "pick picking". השתנות התרומה של כל אחד מהמרכיבים לפלורוסנציה הכללית (במיקום הפיק של המרכיב: איור 15) העידה על מידת השגיאה בשימוש בשיטת pick picking לעומת כימוטריה גם עבור בדיקת הדינאמיקה (או השתנות) של ריכוז המרכיב בין הדוגמאות כאשר השגיאה יכולה להגיע עד ל 70%.

**קשר בין היסטוריית ההשקיה להרכב החא"מ** – נמצא שרכוז הפא"מ ומדדי הריכוז הפלורוסנטים בקרקעות הקלות (חמרה ולס) גבוה יותר מאשר בקרקעות הכבדות (חרסית – חולית וחרסיתית) ושהינו מושפע מההשקיה בקולחים כתלות בסוג הקרקע: כלומר, בקרקעות הקלות, השקיה בקולחים גורמת לעליה בריכוז הפא"מ ומדדי הריכוז הפלורוסנטים ובקרקעות הכבדות לירידה.

**בדיקת השפעת ההשקיה בקולחים על שלושת המרכיבים הפלורוסנטים, עבור עומק דיגום נתון**, נמצא ששלושת המדדים מפגינים ירידה ברורה במידת תרומת הקולחים לריכוזם עם העליה

בריכוז החרסית, מקרקע חמרה, דרך לס ועד חרסית חולית. אולם בקרקע בעלת תכולת החרסית הגבוהה ביותר - החרסיתית, מידת השינוי נפסקת. כלומר, מידת השפעת ההשקיה בקולחים, ביחס להשפעה כאשר ההשקיה היא במים שפירים, על ריכוז שלושת מדדי החא"מ הפלורוסנטי אינה גדולה יותר בקרקע החרסיתית ביחס לקרקע החרסית - חולית, למרות העליה בריכוז החרסית. בחינה של כיוון השינוי מראה עליה בערכי מדדי הריכוז עם ההשקיה בקולחים (ערכים  $< 1$ ) בקרקעות חמרה ולס, כאשר בקרקע חמרה מידת העליה גדולה יותר, ירידה עבור הקרקע החרסיתית ומגמת ביניים עבור הקרקע חרסית - חולית. השפעת ההשקיה בקולחים על כ"א משלושת המרכיבים הפלורוסנטיים אחד ביחס לשני תלויה בסוג הקרקע - בקרקעות הקלות, המרכיב החלבוני מושפע במידה הרבה ביותר מהשקיה בקולחים, ובקרקעות הכבדות - בחלק מהטיפולים המרכיב החלבוני מושפע במידה הפחותה ביותר ובשאר הטיפולים לא נמצאה מגמה ברורה.

**הבדיקות הפיזיקליות** - דירוג הקרקעות לפי ערך מדד יציבות התלכידים, SR (קרי ערכו בהשקיה בקולחים ביחס לערכו כאשר ההשקיה בשפירים (טבלה 12) וערכי המוליכות ההידראולית (טבלאות 8 עד 11) מספק את התמונה הבאה -  
ערכי מוליכות הידראולית, סדר עולה - לס חרסית חולית > חרסיתית > חמרה.  
ערכי יציבות התלכידים, סדר עולה - חמרה > חרסית חולית > חרסיתית > לס.  
ניתן לראות שמלבד קרקע לס, נמצא, שלא כצפוי, יחס הופכי בין המוליכות ההידראולית ויציבות התלכידים.

**בדיקת קשר ליניארי בין ובתוך קבוצות מדדים פיזיקליים וכימיים של הקרקע ותמיסת הקרקע-**  
בדיקת קורלציה ליניארית הראתה על מתאם גבוה בין המדדים הפלורוסנטיים לבין הצפיפות האופטית. כמו כן נמצא מתאם גבוה בין CEC ל %OC, בין CEC לתכולת חרסית ובין תכולת גיר לכל מדדי התכונות הפיזיקליות שנבדקו - מוליכות הידראולית ויציבות תלכידים. מאידך לא נמצא מתאם גבוה בין המדדים האופטיים (OD, פא"מ, מדדים פלורוסנטיים), לבין מדדי הקרקע היסודיים (הרכב מכאני, CEC, ESP, OC ותכולת גיר) והתכונות הפיזיקליות של הקרקע (מוליכות הידראולית ויציבות תלכידים).

**בדיקת המתאם בין השפעת ההשקיה בקולחים על ריכוז והרכב החא"מ והשפעתה על מדד יציבות התלכידים** - אמנם לא נמצא קשר ליניארי כללי בין מדדי החא"מ (ריכוז ומדדי ריכוז של המרכיבים הפלורוסנטיים) לתכונות הפיזיקליות של הקרקע, אך חלוקת הקרקעות לשלוש קבוצות על פי תכולת החרסית שלהן מראה שבקרקע בעלת תכולת החרסית הנמוכה, ההשקיה בקולחים מובילה לעלייה בריכוז החא"מ ומדדי הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטיים וכן ולעלייה בממד יציבות התלכידים. בקרקעות בעלות תכולת החרסית הגבוהה, המצב הוא הפוך - השקיה בקולחים גורמת לירידה בתכולת החא"מ ומדדי הריכוז של המרכיבים הפלורוסנטיים ולירידה בממד יציבות התלכידים. בקרקע בעלת תכולת החרסית הבינונית, אין מגמה ברורה. ייתכן

שהסיבה לתוצאות שהתקבלו נעוצה ביכולתה של החרסית לספוח חומר אורגאני. ככל שתכולת החרסית בקרקע נמוכה יותר, פחות חומר אורגאני נספח ויותר נשאר מומס בתמיסת הקרקע, כך עולה תכולת החא"מ עם ההשקיה בקולחים ומנגד, השקיית קרקעות חרסיתיות מלווה ברידה בריכוז החא"מ כנראה כתוצאה מתופעת ה "priming effect" (פרק 6.3.1). החא"מ מצידו, ייתכן ומשפר את יציבות מבנה הקרקע – כפי שצוין בפרק המבוא, לחומר הומי למשל יכולת ייצוב קרקע.

תוצאות העבודה מראות כי הרכב החא"מ בקרקע מושפע מאיכות מי ההשקיה. בנוסף, בקרקעות בעלות תכולת החרסית הנמוכה ביותר (חמרה) והגבוהה ביותר (חרסיתית) נראה שקיים קשר בין הרכב החא"מ ליציבות מבנה הקרקע. בקרקעות הביניים, לס וחרסית חולית, המגמה הזו פחות ברורה. בין המוליכות ההידראולית למדדי החא"מ לא נמצא קשר ברור. ייתכן שהרחבת הבדיקה עבור לקרקעות נוספות יוכל להבהיר את התמונה ולגלות האם קיים קשר כזה או לא.

## 8. ביבליוגרפיה

- המשרד להגנת הסביבה המלצות למדיניות השקיה במי קולחין – 1997.
- ובר ב. 1993. מלח בשפכים עירוניים – היקף הבעיה והיערכות לצמצומה. ביוספרה כ"ב: 18-24.
- ועדת התקינה – תקן איכות קולחים ('ועדת ענבר'), עיקרי הדו"ח, 2004.
- רוזנטל אריאל. עבודת גמר – 1998.
- Borisover, M., Laor, Y., Parparov, A., Bukhanovsky, N., Lado, M. 2009. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin. *Water Research*. 43: 3104-3116.
- Bro, R. 1997. PARAFAC: tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 38: 149-171.
- Bro, R., and Kiers, H. A. L. 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *Journal of Chemometrics*. 17: 274-286.
- Bronick, C.J., and Lal, R. 2005. Soil Structure and Management: A review. *Geoderma*. 124: 3-22.
- Chen, W., Wasterhoff, P., Leenheer, J.A., and Booksh, K. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*. 37:5701-5710
- Chen, H., and Kenny, J. E. 2007. A study of pH effects on humic substances using chemometric analysis of excitation-emission matrices. *Annals of Environmental Science*. 1: 1-9.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*. 37: 5701-5710.
- Wosten, J. M. H., Pachepsky, Ya.A., Rawls, W.J. 2001. Pedotransfer functions: bridging the gap between available basic soil data and missing soil hydraulic conductivity. *Journal of Hydrology*. 251: 123-150.
- Coble, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*. 51: 325-346.
- Coppola, A., Santini, A., Botti, P., Vacca, S., Comegna, V., and Severino, G. 2004. Methodological approach for evaluating the response of soil hydrological behaviour to irrigation with treated municipal wastewater. *Journal of Hydrology*. 292: 114-134.
- Durgin, P. B., and Chaney, J.G. 1984. Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from Douglas-fir roots. *Soil Science*. 64: 445-455.
- Emerson, W.W. 1967. A classification of soil aggregates based on their coherence in water. *Journal of Soil Research*. 5: 47-57.

- Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J. 1991. Irrigation with sewage effluent. Berlin : Advanced Series in Agricultural Science.
- Frenkel, H., Levy, G.J., and Fey, M. V. 1992. Clay dispersion and hydraulic conductivity of clay-sand mixtures by the addition of various anions. *Clay and Clay Minerals*. 40: 515-521.
- Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. p. 383–409. In A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Greenberg, A.E., Trussell, R.R., and Clesceri, L.S (eds). 1985. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC.
- Haynes, R. J. 2005. Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: An overview. In: D. Sparks (Ed), *Advances in Agronomy*. 85:221-268.
- He, Z., Mao, J., Honeycutt, C.W., Ohno, T., Hunt, J. F., and Cade-Menun, B. J. 2009. Characterization of plant-derived dissolved organic matter by multiple spectroscopic techniques. *Biology and Fertility of Soils*. 45: 609-616.
- Hudson, N., Baker, A., and Reynolds, D. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - a review. *River Research and Application*. 23: 631-649.
- Juschke, E. 2009. *Effluent Irrigation and Agricultural Soils*. Hamburg: Verlag Dr Kovac.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.H., Michalzik, B., and Matzner, E. 2000. Controls of the dynamics of dissolved organic matter in soils: a Review. *Soil Science*. 165: 277-304.
- Kheyrabi, D., and Monnier, G. 1968. Etude experimentale de l'influence de la composition granulometrique des terres leur stabilite structurale. *Annales Agronomiques*. 19: 129-152.
- Lakowicz, R.J. 1999. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* - New York Plenum Publishers.
- Lal, R. 1991. Soil structure and Sustainability. *Journal of Sustainable Agriculture*. 1: 67-92.
- Levy, G.J. 2005. The consequences of long term irrigation with treated wastewater on soil structure - the Israeli experience. *Water and Land Management for Sustainable Irrigated Agriculture* .Adana. Turkey.
- Levy, G.J and Assouline, S. 2011. Treated wastewater in agriculture, ch9: Physical aspects.
- Levy, G.J., and Mamendov, A. I. 2002. High-Energy-Moisture-Characteristics aggregate stability as a predictor for seal formation. *Soil Science Society*. 66: 1603-1609.
- Liu, R., Lead, J R., and Baker, A. 2007. Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration driven freshwater colloidal and dissolved organic matter. *Chemosphere*. 68: 1304-1311.

- Ma, H., Allen, H. E., and Yin, Y. 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and waste water effluents. *Water Research*. 35: 985-996.
- Mandal, U. K., Warrington, D N., Bhardwaj, A. K., Bar-Tal, A., Kautsky, L., Minz, D., and Levy, G. J. 2008. Evaluating impact of irrigation water on a calcareous soil using principal component analysis. *Geoderma*. 144: 189-197.
- Manka, J., Rebhun, M., Mendelbaum, A., and Bortinger, A. 1974. Characterization of secondary effluents. *Environmental Science and Technology*. 8: 1017-1020.
- Marhaba, F. T., and Pu, Y. 2000. Rapid delineation of humic and non humic organic matter fractions in water. *Journal of Hazardous Material*. 73: 221-234.
- McIntyre, D.S. 1958. Permeability measurements of soil crust formed by raindrop impact. *Soil Science*. 85: 158-189.
- Nahorniak, M.L., Booksh, K. S. 2003. Optimizing the implementation of the PARAFAC method for near-real time calibration of excitation emission fluorescence analysis. *Journal of Chemometrics*. 17: 608-617.
- Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis. Part 2*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA. 181–196.
- Ohno, T., and Bro, R. 2006. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes. *Soil Chemistry*. 70: 2028-2037.
- Panabokke, C.R., and Quirk, J.P. 1957. Effect of initial water content on stability of soil aggregates in water. *Soil Science*. 83: 185-195.
- Page, A. L., Miller, R. H., and Keeney, D.R. 1982. *Methods of Soil Analysis part 2 Chemical and Microbiological Properties Second Edition*, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, inc.
- Pescod, M.B. 1992. *Wastewater Treatment and Use in Agriculture*. FAO Irrigation and drainage paper N. 47, FAO, Rome, Italy.
- Piccolo, A., and Mbagwu, J.S.C. 1989. Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates. *Soil Science*. 147:47-54.
- Piccolo, A., Pietramellara, G., and Mbagwu, J. S. C. 1996. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma*. 75: 267-277.
- Rav-Acha, C.H., and Rebhun, M. 2003. Binding of organic solutes to dissolved organic matter and its affects on adsorption and transport in the aquatic environmant. *Water Research*. 23: 1645-1654.
- Rebhun, M., and Manka, J. 1971. Classification of organics in secondary effluents. *Environmental Science and Technology*. 606-609.
- Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. p. 149–157. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Rice, R.C. 1974. Soil clogging during infiltration of secondary effluent. *Journal of Water Pollution and Control Federation*. 46: 708-716.

- Saadi, I., Borisover, M., Armon, R., and Laor, Y. 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere*. 63: 530-539.
- Sensei, N., and Miamo, T.M. 1994. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier.
- Shainberg, I., and Letey, J. 1984. Response of soils to sodic and saline conditions. *Hilgardia*. 52: 1-57.
- Stedmon, C. A., Markager, C., and Bro, R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach of fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*. 82: 239-254.
- Swift, R.S. 1996 . Organic matter characterization (chap 35). p. 1018–1020. In D.L. Sparks et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3*. SSSA Book Ser. No. 5. SSSA. Madison, WI.
- Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A. 1993. Humic substances and pH effects on sodium and calcium montmorillonite flocculation and dispersion. *Soil Science Society. American Journal*. 57: 367-372.
- Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A. 1993. Humic substances and pH effects on sodium- and calcium-montmorillonite flocculation and dispersion. *Soil Science Society American Journal*. 57: 367-372.
- Tarchitzky, J., Golobati, Y., Keren, R., and Chen, Y. 1999. Wastewater effects on montmorillonite suspensions and hydraulic properties of sandy soils. *Soil Science Society American Journal*. 63: 554-560.
- Thomas, G.W. 1982. Exchangeable cations. p. 159–164. In A.L. Page et al.(ed.) *Methods of soil analysis. Part 2*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- van Genuchten, M.Th. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*. 44: 892-898.
- Weber, B., and Juanico, M. 2004. Salt reduction in municipal sewage allocated for reuse: the outcome of a new policy in Israel. *Water Science and Technology*. 50: 17-22.
- Wu, F. C., Kothawala, D. N., Evans, R. D., Dillon, P. J., and Cai, Y. R. 2007. Relationship between DOC concentration, molecular size and fluorescent properties of DOM in a stream. *Applied Geochemistry*. 22: 1659-1667.
- Zsolnay, A. 1996. Dissolved Humus in Soil Waters. In: A. Piccolo (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, pp. 171-223. Elsevier, The Netherlands.
- Zsolnay, A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions and functions. *Geoderma*. 113: 187-2009.
- Zsolnay, A., Baiger, E., Jimenez, M., Steinweg, B and Saccomandi, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*. 38: 45-50.





## 9. נספחים

### 9.1. קטעי קוד

#### 9.1.1. חישוב Pre PARAFAC

##### File treatment

```
%input file names
A=input('File name ', 's')
%opening file and clearing no numeric
database=readall(A);
database (find(isnan(database)))=[];
%adding columns with coordinates
x=[220:2:600]';
y=ones(191,1);y=y*210;
Y=y;
X=x;
for a=1:95;
    X=[X;x];
    Y=[Y;y+5*a];
end
Database=Database(14707:1);
Database=[X Y Database];
%this routine filters scattering and adds 0s when exmission is smaller
%than excitation
[m,w]=size(Database);
for n=1:m
    x=Database(n,1);
    y=Database(n,2);
    if x<y
        Database(n,4)=0;
    elseif x>=(y) & x<=(y+20)
        Database(n,4)=NaN;
    end
end
```

```

elseif x>=2*y-20 & x<=2*y+20
    Database(n,4)=NaN;
else
    Database(n,4)=Database(n,3);
end
end
end
%defining coordinates columns and gridding
x=Database(:,1);
y=Database(:,2);
z=Database(:,5);
X=220:2:600;
Y=210:5:590;
Z=griddata(x,y,z,X,Y');

```

## 9.1.2 חישוב PARAFAC

### Sha

```

file_name=input('insert file name ');

[M1,M2,M3]=size(file_name);
random=randperm(M3);

SHA1=file_name(:, :, random(1:M3/2));
SHA2=file_name(:, :, random((M3/2)+1:M3));

[ssx,Corco]=pftest(2, file_name, 5, 0.001, [2 2 2]);
[ssx,Corco]=pftest(2, SHA1, 5, 0.001, [2 2 2]);
[ssx,Corco]=pftest(2,SHA2, 5, 0.001, [2 2 2]);

options=[0.001 2]
option=[0.01 2]
const=[2 2 2]

fac2=parafac(file_name,2,options,const);
fac2_SHA1=parafac(SHA1,2,options,const);

```

```
fac2_SHA2=parafac(SHA2,2,options,const);
```

```
fac3=parafac(file_name,3,options,const);
```

```
fac3_SHA1=parafac(SHA1,3,options,const);
```

```
fac3_SHA2=parafac(SHA2,3,options,const);
```

```
fac4=parafac(file_name,4,options,const);
```

```
fac4_SHA1=parafac(SHA1,4,options,const);
```

```
fac4_SHA2=parafac(SHA2,4,options,const);
```

```
fac5=parafac(file_name,5,options,const);
```

```
fac5_SHA1=parafac(SHA1,5,options,const);
```

```
fac5_SHA2=parafac(SHA2,5,options,const);
```

```
[ex2,em2,con2]=fac2let(fac2);
```

```
[ex2_SHA1,em2_SHA1,con2_SHA1]=fac2let(fac2_SHA1);
```

```
[ex2_SHA2,em2_SHA2,con2_SHA2]=fac2let(fac2_SHA2);
```

```
[ex3,em3,con3]=fac2let(fac3);
```

```
[ex3_SHA1,em3_SHA1,con3_SHA1]=fac2let(fac3_SHA1);
```

```
[ex3_SHA2,em3_SHA2,con3_SHA2]=fac2let(fac3_SHA2);
```

```
[ex4,em4,con4]=fac2let(fac4);
```

```
[ex4_SHA1,em4_SHA1,con4_SHA1]=fac2let(fac4_SHA1);
```

```
[ex4_SHA2,em4_SHA2,con4_SHA2]=fac2let(fac4_SHA2);
```

```
[ex5,em5,con5]=fac2let(fac5);
```

```
[ex5_SHA1,em5_SHA1,con5_SHA1]=fac2let(fac5_SHA1);
```

```
[ex5_SHA2,em5_SHA2,con5_SHA2]=fac2let(fac5_SHA2);
```

## **Sha graph comp2**

%2 component model, comp' 1 '

MAX=max(em2\_SHA1(11:191,1));

norm\_em2\_SHA1(:,1)=em2\_SHA1(11:191,1)/MAX;

MAX=max(em2\_SHA2(11:191,1));

norm\_em2\_SHA2(:,1)=em2\_SHA2(11:191,1)/MAX;

MAX=max(em2(11:191,1));

norm\_em2(:,1)=em2(11:191,1)/MAX;

MAX=max(ex2\_SHA1(7:77,1));

norm\_ex2\_SHA1(:,1)=ex2\_SHA1(7:77,1)/MAX;

MAX=max(ex2\_SHA2(7:77,1));

norm\_ex2\_SHA2(:,1)=ex2\_SHA2(7:77,1)/MAX;

MAX=max(ex2(7:77,1));

norm\_ex2(:,1)=ex2(7:77,1)/MAX;

MAX=max(em2\_SHA1(11:191,2));

norm\_em2\_SHA1(:,2)=em2\_SHA1(11:191,2)/MAX;

MAX=max(em2\_SHA2(11:191,2));

norm\_em2\_SHA2(:,2)=em2\_SHA2(11:191,2)/MAX;

MAX=max(em2(11:191,2));

norm\_em2(:,2)=em2(11:191,2)/MAX;

MAX=max(ex2\_SHA1(7:77,2));

norm\_ex2\_SHA1(:,2)=ex2\_SHA1(7:77,2)/MAX;

MAX=max(ex2\_SHA2(7:77,2));

norm\_ex2\_SHA2(:,2)=ex2\_SHA2(7:77,2)/MAX;

MAX=max(ex2(7:77,2));

norm\_ex2(:,2)=ex2(7:77,2)/MAX;

norm\_X=X(1,11:191)

norm\_Y=Y(1,7:77);

% 2 comp model comp 1

```

figure(1)
subplot(1,2,1)
plot(norm_X,norm_em2_SHA1(:,1),'k:',norm_X,norm_em2_SHA2(:,
1),'k:',norm_X,norm_em2(:,1),'k-
',norm_Y,norm_ex2_SHA1(:,1),'k:',norm_Y,norm_ex2_SHA2(:,1),'k:'
,norm_Y,norm_ex2(:,1),'k-');
title('2 comp model, comp 1')
xlabel('Wavelength, ננומטר')
ylabel('normalized intensity')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
axis([250 550 0.01 1.1])
%2 component model, comp 2 '

```

```

figure(1)
subplot(1,2,2)
plot(norm_X,norm_em2_SHA1(:,2),'k:',norm_X,norm_em2_SHA2(:,
2),'k:',norm_X,norm_em2(:,2),'k-
',norm_Y,norm_ex2_SHA1(:,2),'k:',norm_Y,norm_ex2_SHA2(:,2),'k:'
,norm_Y,norm_ex2(:,2),'k-');
title('2 comp model, comp 2')
xlabel('Wavelength, nm')
ylabel('normelized intensity')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
axis([250 550 0.01 1.1])

```

### **integral test**

```
%integral test
file=input('input file name    ')
[M1,M2,M3]=size(file);
for layer=1:M3,
    for ex=1:M1,
        for em=1:M2,
            A(ex,em,layer)=2.*file(ex,em,layer),
        end
    end
end

Area(ex,layer)=cumsum(A,2),

L=input('input layer number    ')
plot(1:M1,A(:,L),'k:')
title('integrated fluorescence')
xlabel('Ex [ננומטר]')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
legend('modelled intensity','measured intensity')
```

### ***Post PARAFAC* חישוב 9.1.3**

#### **paint spectra**

```
% paint_spectra
file_name=input('input file name    ')

[Y1(1,1),I1(1,1)] = max(ex3(:,1))
[Y1(2,1),I1(2,1)] = max(ex3(:,2))
```

```

[Y1(3,1),I1(3,1)] = max(ex3(:,3))
[Y2(1,2),I2(1,2)] = max(em3(:,1))
[Y2(2,2),I2(2,2)] = max(em3(:,2))
[Y2(3,2),I2(3,2)] = max(em3(:,3))

```

```

subplot(1,2,1)
plot(Y,ex3(:,1),'k:',Y,ex3(:,2),'K*',Y,ex3(:,3),'K-')
title('excitation')
xlabel('wavelength [ננומטר]')
ylabel('loading')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
%legend('1','2','3')
axis([250 400 0 200])

```

```

subplot(1,2,2)
plot(X,em3(:,1),'k:',X,em3(:,2),'K*',X,em3(:,3),'K-')
title('emission')
xlabel('wavelength [ננומטר]')
%ylabel('loading')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
axis([300 570 0 0.4])

```

### **flrdonation**

```
file_name=input('input file name  ')
[M1,M2,M3]=size(file_name);

[Y1(1,1),I1(1,1)] = max(ex3(:,1))
[Y1(2,1),I1(2,1)] = max(ex3(:,2))
[Y1(3,1),I1(3,1)] = max(ex3(:,3))

[Y1(1,2),I1(1,2)] = max(em3(:,1))
[Y1(2,2),I1(2,2)] = max(em3(:,2))
[Y1(3,2),I1(3,2)] = max(em3(:,3))

pick1=file_name(I1(1,1),I1(1,2),:);
pick2=file_name(I1(2,1),I1(2,2),:);
pick3=file_name(I1(3,1),I1(3,2),:);

measured_flr(1,1:M3)=pick1;
measured_flr(2,1:M3)=pick2;
measured_flr(3,1:M3)=pick3;

Xm3=רמטodel(fac3,[],[]);
total_model_flr(1,1:M3)=Xm3(I1(1,1),I1(1,2),:);
total_model_flr(2,1:M3)=Xm3(I1(2,1),I1(2,2),:);
total_model_flr(3,1:M3)=Xm3(I1(3,1),I1(3,2),:);

component_flr(1,1:M3)=Xm3(I1(1,1),I1(1,2),:);
component_flr(2,1:M3)=Xm3(I1(2,1),I1(2,2),:);
component_flr(3,1:M3)=Xm3(I1(3,1),I1(3,2),:);

[ex3,em3,con3]=fac2let(fac3);

for comp=1:3,
    for EX=1:M1,
        for EM=1:M2,
            for CON=1:M3,
```



```

component_flr2(EX,EM,CON,comp)=ex3(EX,comp)*em3(EM,comp)
*con3(CON,comp);
        end
    end
end
end

```

```

component_flr=ones(3,M3);

```

```

component_flr(1,1:M3)=component_flr2(I1(1,1),I1(1,2),1:M3,1);
component_flr(2,1:M3)=component_flr2(I1(2,1),I1(2,2),1:M3,2);
component_flr(3,1:M3)=component_flr2(I1(3,1),I1(3,2),1:M3,3);

```

```

FLRDONATION(1:3,1:M3)=component_flr(1:3,1:M3).*100./total_m
odel_flr(1:3,1:M3);

```

```

subplot(2,1,1)
plot(1:M3,FLRDONATION(1,1:M3),'k:',1:M3,FLRDONATION(2,1:
M3),'K*',1:M3,FLRDONATION(3,1:M3),'K-')
title('component fluorescence/total modelled fluorescence, [%]')
xlabel('sample')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
legend('component1','component2','component3')

```

```

FLRDONATION2(1:3,1:M3)=measured_flr(1:3,1:M3).*100./total_m
odel_flr(1:3,1:M3);

```

```

subplot(2,1,2)
plot(1:M3,FLRDONATION2(1,1:M3),'k:',1:M3,FLRDONATION2(2,
1:M3),'K*',1:M3,FLRDONATION2(3,1:M3),'K-')

```

```
title('measured fluorescence/modelled fluorescence, [%]')
xlabel('sample')
set(gca,'Color','w','XColor','k','YColor','k')
set(get(gca,'Title'),'Color','k')
set(get(gca,'XLabel'),'Color','k')
set(get(gca,'YLabel'),'Color','k')
set(gcf,'Color','w')
axis([0 M3 0 120])
```

## 9.2. מאזן מסה של המדדים האופטיים בין שלבי החמצה

הטבלה מכילה את מדדי הריכוז של שלושת המרכיבים הפלורוסנטים בכל אחד מ 16 הטיפולים בשלושת שלבי ההפרדה. העמודה 1\3+2 מייצגת את היחס בין מדדי הריכוז של כל אחד מהמרכיבים בכל אחד מ 16 הטיפולים אחרי סינון ולפני החמצה, לסכומם אחרי שני שלבי ההפרדה.

### 9.2.1 מאזן מסה של המדדים הפלורוסנטים

מרכיב 3				מרכיב 2				מרכיב 1				נומק דיגום [ס"מ]	הסטוריית השקייה	קרקע	
1\2+3	שלב 3	שלב 2	שלב 1	1\2+3	שלב 3	שלב 2	שלב 1	1\2+3	שלב 3	שלב 2	שלב 1				
131%	0.10	0.10	0.15	83%	0.05	0.36	0.50	88%	0.03	0.31	0.39	0-20	חמרה		
159%	0.05	0.10	0.10	80%	0.05	0.31	0.44	90%	0.03	0.28	0.35	20-40			שפירים
108%	0.06	0.40	0.42	80%	0.09	0.72	1.01	83%	0.06	0.72	0.94	0-20			קולחים
163%	0.08	0.42	0.31	80%	0.07	0.59	0.82	88%	0.06	0.58	0.72	20-40			
101%	0.07	0.15	0.21	106%	0.08	0.50	0.55	117%	0.08	0.54	0.53	0-20	לס		
93%	0.07	0.09	0.18	79%	0.09	0.32	0.53	83%	0.08	0.36	0.52	20-40			שפירים
156%	0.09	0.41	0.32	104%	0.10	0.60	0.67	100%	0.08	0.61	0.70	0-20			קולחים
88%	0.08	0.26	0.38	67%	0.09	0.40	0.74	75%	0.09	0.43	0.69	20-40			
270%	0.30	1.25	0.57	120%	0.17	0.70	0.72	120%	0.17	0.83	0.83	0-20	חולית - חרסיתית		
135%	0.23	0.67	0.66	104%	0.16	0.61	0.75	109%	0.16	0.74	0.83	20-40			שפירים
174%	0.31	0.56	0.50	108%	0.17	0.64	0.75	111%	0.16	0.72	0.79	0-20			קולחים
427%	0.25	0.92	0.27	119%	0.16	0.56	0.61	129%	0.16	0.64	0.62	20-40			
177%	0.16	0.19	0.20	112%	0.06	0.18	0.22	115%	0.05	0.22	0.24	0-20	חרסיתית		
104%	0.12	0.15	0.26	68%	0.05	0.12	0.25	74%	0.05	0.15	0.26	20-40			שפירים
387%	0.11	0.33	0.11	139%	0.06	0.18	0.17	149%	0.06	0.22	0.19	0-20			קולחים
154%	0.12	0.17	0.19	97%	0.04	0.16	0.21	108%	0.05	0.18	0.21	20-40			

9.2.2. מאזן מסה של ערכי הצפיפות האופטית ב 254 ננומטר

צפיפות אופטית ב 254 ננומטר				עומק דיגום [ס"מ]	הסטוריית השקייה	קרקע
1\2+3)	שלב 3	שלב 2	שלב 1			
92%	0.03	0.32	0.38	0-20	שפירים	חמרה
94%	0.04	0.29	0.35	20-40		
90%	0.12	0.90	1.13	0-20	קולחים	
89%	0.07	0.77	0.95	20-40		
124%	0.12	0.50	0.50	0-20	שפירים	לס
93%	0.08	0.32	0.43	20-40		
110%	0.12	0.66	0.71	0-20	קולחים	
103%	0.14	0.64	0.76	20-40		
92%	0.17	0.74	1.00	0-20	שפירים	חולית - חרסיתית
78%	0.11	0.67	1.00	20-40		
90%	0.12	0.68	0.89	0-20	קולחים	
93%	0.11	0.48	0.63	20-40		
94%	0.06	0.25	0.33	0-20	שפירים	חרסיתית
88%	0.04	0.19	0.26	20-40		
218%	0.07	0.26	0.15	0-20	קולחים	
120%	0.05	0.19	0.20	20-40		



The obtained results demonstrate that soil DOM composition is influenced by irrigation water quality, and it seems that the effect of the TWW irrigation on soil stability is in correlation with the change in soil DOM composition due to the irrigation water quality thus supporting the hypothesis raised in the research work. This relation between changes in soil stability and DOM composition may depend on the type of soil.



solution containing the DOM fraction that precipitated at low pH and was re-dissolved in a basic solution (further, acid-precipitated fraction). All together, the 48 soil samples studied (4 soil types X 2 irrigation water qualities X 2 sampling depths X 3 replicates), each yielding 3 DOM solutions, resulted in total of 144 DOM solutions that were analyzed.

PARAFAC (Parallel Factor analysis) was used in order to characterize DOM's fluorescence and quantify its composition. Using PARAFAC analysis enables obtaining concentration scores (proportional to absolute concentrations) of fluorescent DOM components and comparing them to soil physical parameters studied. In water-soluble soil extracts from different soil samples, three major fluorescent DOM components were obtained using PARAFAC analysis. These components included two typical humic components (I and II) differing in wavelengths of excitation ( $\lambda_{ex}$ ) and emission ( $\lambda_{em}$ ) maxima (I:  $\lambda_{ex}$  < 250 and 320 nm,  $\lambda_{em}$  432; II:  $\lambda_{ex}$  270 and 365 nm,  $\lambda_{em}$  480 nm). Third fluorescent component (III) was assigned to a proteinous matter characterized with tryptophan-like fluorescence at excitation/emission wavelengths of 285/354 nm.

The quality of irrigation water (FW vs, TWW) was found to affect the concentration scores of all three fluorescent components, and therefore, the composition of water-soluble soil DOM. Irrigation with TWW as compared with FW involved increases of the concentration scores of all three fluorescent components in soils containing low clay content (less than 20%) and resulted in decreases of concentration scores in soils containing high clay content (more than 40%). Strong linear relations were found between optical densities at 254 nm of DOM solutions and concentration scores of fluorescent components: the coefficients of correlations between OD<sub>254</sub> and concentrations scores were found to be - 0.98, 0.95 and 0.85 for components I, II, III, respectively. Opposite ranking of soils (except loess) in terms of soil stability was obtained by using two different approaches: with (a) normalized soil stability indexes and (b) final hydraulic conductivity values (where both the indexes and final hydraulic conductivities obtained on the TWW-irrigated soil were normalized against FW-irrigated soil). Only in the low clay content soil (hamra), effluent irrigation was associated with an increase in the normalized soil stability parameter. In soils with relatively low clay contents, i.e. hamra and loess, a link may be seen between the changes in the DOM composition (the changes in concentration scores of fluorescent components) and the normalized soil stability parameters.





## **Abstract**

Due to the shortage of fresh water (FW), use of treated wastewater (TWW) effluents became a common practice in the field of irrigation. Since TWW differs from FW in their organic and inorganic matter contents, irrigation with TWW may harm the environment, for example, by influencing soil structure and ground water quality. Specifically, irrigation by TWW containing different groups of organic matter may have an impact on water-soluble soil organic matter (dissolved organic matter, DOM). DOM is known to be of high importance for multiple chemical, physical and biological processes occurring in soil environment. The hypothesis of the work was that soil DOM composition is affected by quality of irrigation water and it may affect soil structure and stability. Therefore, the goal of this research was (1) to examine the effect of TWW on the composition of water-extractable soil DOM and (2) to find a possible connection between soil DOM characteristics and soil physical parameters – soil stability (measured as soil stability parameter) and hydraulic conductivity. In this work, four different soil types, representing main arable Israeli soils, were studied: loamy sand from the Coastal Plain, a sandy loam from the Northeastern Negev, dark brown sandy clay from the Pleshet Plains and clay from the Western Galilee, Israel. Each soil was sampled from two adjacent fields: one irrigated with FW and one that had been irrigated, for at least five years, with TWW. Soil samples were taken from two depths: 0-20 and 20-40 cm. Hence, 16 different combinations of soil type, irrigation water quality and soil depth were considered. For each combination, three samples were taken from different locations in the field; thus, altogether 48 soil samples were used in the study. All the soil samples were characterized for particle size distribution, organic carbon (OC) content, cation exchange capacity (CEC), exchangeable sodium percentage (ESP), and calcium carbonate content. In addition, each soil sample was tested for soil stability using high energy moisture characteristic (HEMC) and hydraulic conductivity of soil columns washed with distilled water. Soil DOM was obtained from shaking ground and sieved soil (<2 mm) with de-ionized water (at the 1 to 2 ratio) for two hours, filtered through 0.45 µm and characterized by measuring dissolved organic carbon (DOC) concentration, optical density (OD<sub>254</sub>) at 254 nm and excitation emission matrices (EEM) of fluorescence. For each soil sample, three different solutions were prepared for further analysis: (a) a solution containing the original water-soluble DOM, (b) an acidic solution containing the DOM fraction that did not precipitate at low pH (acid-soluble fraction) and (c) a



**Characterization of dissolved organic matter in  
soils subjected to treated waste water using three  
dimensional spectroscopy and its contribution to  
soil stability**

**M.Sc Thesis**

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

By

**Anna Lordian**

Rehovot, Israel

August 2011

