

דו"ח לתכנית מחקר מספר 301-085-316

שנת המחקר: 1 מתוך 1 שנים

תנועת מזהמים מעל- ובתת הקרקע ממכלאות צאן של עדרי הבדואים בצפון הנגב

Soil contamination in the corrals of the Bedouin herds at the Northern Negev

מוגש לקרן המדען הראשי במשרד החקלאות ולהנהלת ענף פרחים

ע"י

אורי נחשון	המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי
עדי אורן	המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה, מינהל המחקר החקלאי
אלי צעדי	מרכז מחקר גילת, המכון למדעי הצמח, מינהל המחקר החקלאי

Uri Nachshon, Institute of soil, water, and environmental sciences, ARO - Volcani Center, 68
HaMakkabbim Road, P. O. Box 15159, Rishon LeZiyyon 7528809. E-mail: urina@agri.gov.il

Adi Oren, Institute of soil, water, and environmental sciences, ARO - Volcani Center, 68
HaMakkabbim Road, P. O. Box 15159, Rishon LeZiyyon 7528809. E-mail: adior@volcani.agri.gov.il

Eli Zaady, Institute of Plant Sciences, ARO, Gilat Research Center, Mobile Post Negev 2, 85280,
Israel. E-mail: zaadye@volcani.agri.gov.il

תקציר

עבודה זו בחנה באופן ראשוני את השפעת ממשק הרעייה של עדרי הצאן של אוכלוסיית הבדואים בצפון הנגב על איכות הקרקע ופוטנציאל זיהום הקרקע בחומרים אורגניים ואנ-אורגניים, תוך התמקדות במכלאות הארעיות אשר משמשות את העדרים בחודשי האביב. לשם כך, נבחרו שלושה אתרים באזור יער פלוגות שליד קרית-גת. האתר הראשון (מכלאה 80) היה של מכלאה הפעילה מדי אביב; האתר השני (מכלאה 71) היה של מכלאה אשר ננטשה בשנת 2009 והאתר השלישי היה ביקורת בשטח פתוח ביער. מכל אתר נלקחו מספר רב של דוגמאות קרקע לצורך אפיון המזהמים האורגניים והאנ-אורגניים שבאזור המכלאה. בנוסף, נערכו בחינות פיזיקליות של הקרקע באתרים השונים. תוצאות המחקר הצביעו על שינויים משמעותיים בתכונות הקרקע במכלאות הכוללים הידוק של הקרקע, עלייה בתכולת הרטיבות (במכלאה הפעילה), עלייה בריכוז המלחים ומליחות הקרקע, עלייה בריכוז המומסים ממקור אורגני (חנקן ופחמן) וגידול משמעותי בביומסה המיקרוביאלית. בעוד שמצב הקרקע לא מאפשר התפתחות צומח במכלאה הפעילה, עקב ריכוזי חנקות ומליחות גבוהים, לא נראה כי יש השפעה למליחות על רמת הביומסה המיקרוביאלית בקרקע ולמעשה ההפך הוא הנכון. שכבת מדרך בעובי של כמה ס"מ מעל פני הקרקע, מתחת לשכבת הגללים, במכלאה הפעילה אופיינה מבחינה פיזיקלית ונמצא כי היא מהווה שכבת חיפוי לקרקע אשר מקטינה אידוי ושומרת על תכולת רטיבות גבוהה יחסית בקרקע שמתחתיה. נמצאו קשרים בין ריכוז הפחמן האורגני המומס וריכוז החנקן האנאורגני המומס במי הנקבובים לרמת הפעילות המיקרוביאלית בקרקע וכן פותחה שיטה אמפירית להערכת רמות חומר אורגני מומס בקרקע על פי בליעה ספקטראלית של מיצוי מימי של הקרקע. מדידות המומסים האנ-אורגניים הצביעו על ריכוזי ניטרט גבוהים בכשני סדרי גודל מהמותר בתקן למי שתייה. ברוב אזורי הנגב עובדה זו אינה בעייתית מכיוון שגם כך מי התהום באזור עמוקים ומליחים. עם זאת – באתרים מסוימים באזורים צפוניים יותר, כדוגמת שפלת יהודה ומישור החוף, מתקיימת פעילות רעייה דומה ושם פוטנציאל זיהום מי התהום משמעותי ביותר ויש להתייחס לנושא זה בעת מתן אישורי הרעייה.

.....

הצהרת החוקר הראשי:

הממצאים בדו"ח זה הינם תוצאות ניסויים.
הניסויים מהווים המלצות לחקלאים: לא

חתימת החוקר:  תאריך: 7/3/2017

רשימת פרסומים שנבעו מהמחקר: טרם התקבלו

1. מבוא:

כללי: רעיית צאן ובקר ככלל, ובאזורים צחיחים בפרט, הינה אחד הגורמים המשמעותיים, בעולם כולו, לתהליכי דלדול קרקעות [1] הכוללים סחף קרקע, הידוק וזיהום קרקעות בחומרים אורגניים [2] ואנאורגניים [3]. למרות זאת, מספר עבודות הראו שלרעייה נכונה מספר יתרונות כאשר הבולט שבהם הוא סילוק עשבייה וחומרי בערה מן היערות והשטחים הפתוחים והקטנת הסיכון לשריפות קיץ, כמו גם שיפור של איכות הקרקע, הגדלת מגוון מיני הצומח והרחקת מיני צמחים פולשים [1], [2]. יחד עם זאת, ממשקי רעייה שכאלה, בדרך כלל דורשים עדרים קטנים יותר מהנחוץ לרעייה מסחרית וכלכלית [1]. בישראל, צפון הנגב הינו אחד מאזורי רעיית הצאן העיקריים, המכיל קרוב ל – 200,000 ראשי צאן בכ – 2,000 עדרים לערך [1], [4], ברובם של רועי צאן בדואים. בקרב אוכלוסיית הבדואים, במהלך החורף העדרים מגודלים בדירים, קרוב לבית המשפחה, בפזורה הבדואית וניזונים ממספוא ותערובות מזון קנויות. מדי שנה, לאחר קבלת רישיונות רעייה מהרשויות (משרד החקלאות, קק"ל והסיירת הירוקה), מוקצים לרועים אזורי מרעה, על ידי מינהל מקרקעי ישראל וקק"ל בשטחים הטבעיים וביערות הנטועים של אזור צפון הנגב. בדרך כלל, תקופת הרעייה באזורים אלה נמשכת בין החודשים פברואר למאי-יוני. לאחר מכן – בקיץ, עם סיום הקציר בשדות הפלחה, עוברים העדרים לשדות השלף, עם הסכמים בין בעלי הקרקעות ובעלי העדרים [5]. בממשק הרעייה הנוכחי, כל עדר מקבל כמה עשרות עד מאות דונמים לעונה כאשר מדי בוקר יוצא העדר לרעייה ומדי ערב שב לנקודת המאהל, שם העדר מרוכז במכלאות בגודל של כ-200 מטרים מרובעים. בעוד שעבודות רבות בחנו את השפעת רעיית הבדואים על השטחים הפתוחים הטבעיים, תוך בחינה של השפעת הרעייה על האקולוגיה וחברות הצומח [6]–[8], כמו גם על עולם החי [9], מיעוטם בחנו את השפעת הרעייה על איכות הקרקע בשטחים המיוערים והחקלאים, על אף חשיבותה של איכות הקרקע לבריאות המערכות האקולוגיות, הטבעית והחקלאית. מטרת המחקר הנוכחי הייתה לבחון את השפעת מכלאות הצאן באזורי הרעייה המיוערים של צפון הנגב על איכות הקרקע וזיהומה בחומרים אורגניים ואנאורגניים. הבחירה להתמקד באזורי המכלאות ולא ביתר אזורי המרעה נובעת מכך שעיקר ריכוז הפרשות הצאן, שהינן מקור הזיהום העיקרי, מצטברים באזורי המכלאות, שם מרוכז הצאן בשטח מצומצם, לפחות חצי משעות היממה.

2. מטרת המחקר:

מטרות המחקר שהוגדרו בהצעת המחקר המקיפה שתוכננה למשך שלוש שנים הן:

- (1) אפיון מרחבי של הרכב ותנועת המזהמים לתת הקרקע ומעליה באזורי מכלאות הצאן.
- (2) הערכת השפעת הצאן במכלאות על תכונות הקרקע הפיזיקליות, הכימיות והמיקרוביולוגיות.
- (3) הגדרת הקשרים בין השינויים הכימו-פיזיקליים החלים על הקרקע, כתוצאה מריכוז – הצאן במכלאות, לשינויים התפקודיים מטבוליים של האוכלוסייה המיקרוביאלית בקרקע – ודפוסי הפיזור המרחבי של מרכיבי הזיהום השונים מהפרשות הצאן באזורי המכלאות.
- (4) מידול תנועת המזהמים.

(5) הגדרת מדדים להערכת הסיכון לפיזור המזהמים בסביבה.

(6) ייסוד "טביעות אצבע" ספקטרליות של חומר אורגני מסיס ממקור פרש הצאן.

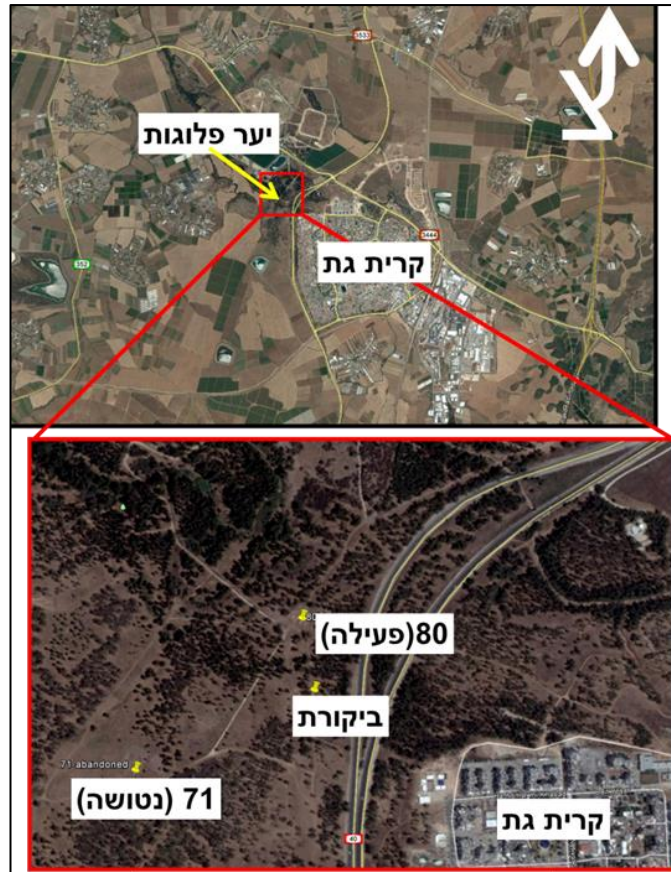
(7) המלצות לשיפור ממשק הרעייה.

לאור החלטת וועדת השיפוט שקיצרה את משך המחקר לשנה אחת בלבד ועל פי המלצות דוחות השיפוט הוחלט להתמקד במטרות: (1), (2), (6) ו-(7). לצערנו נפלה טעות ולא עידכנו את שינויי המטרות בהתאמה להחלטת וועדת השיפוט בהצעת המחקר ולכן קיים פער בין המטרות המוצהרות לאלו שבוצעו.

3. פירוט עיקרי הניסויים ותוצאות המחקר:

3.1 שיטות וחומרים:

המחקר התבסס על דוגמאות קרקע שנאספו משלושה אתרים שביער פלוגות (איור 1). האתרים כללו את מכלאה מספר 71 אשר שימשה כמכלאה פעילה במשך שש שנים וננטשה ב-2009, מכלאה מספר 80 שפעילה משנת 2007 ועד היום ושטח טבעי, בו לא הייתה מכלאה מעולם, כביקורת. דוגמאות הקרקע נלקחו באוקטובר 2015 ובאפריל 2016. מכל מכלאה נלקחו הדוגמאות מעומקים של: פני הקרקע (בעיקר גללים), ובעומק הקרקע: 0-5 ס"מ, 5-10 ס"מ, 25 ס"מ, 50 ס"מ, 100 ס"מ ו-150 ס"מ. במכלאה 80 נלקחה דגימה נוספת משכבה עבה ומהודקת שבין הגללים ופני הקרקע המקוריים. במדידות הסתיו (אוקטובר) נלקחו מדידות ממרכז המכלאות ומארבע נקודות נוספות לאורך היקף המכלאה. הדגימות נאטמו במכלי פלסטיק ונשמרו בקירור ובמעבדה נלקחו מהם מיצויים מימיים ביחס של 1 גר' קרקע ל- 5 גר' מים לצורך אנליזות כימיות.



איור 1: אזור המחקר ביער פלוגות על יד קרית-גת. המספרים מציינים את מספרי המכלאות.

האנליזות הכימיות כללו: מדידות EC ו- pH שבוצעו במכשיר מעבדה סטנדרטי (86505- Flame, AZ Instruments, Taiwan, pH/ORP/Cond./ TDS/Salinity, Taiwan) ו- Na ו- K בוצעו ב- Flame Photometer (M Flame Photometer, Sherwood Scientific LTD, UK410), Ca ו- Mg נמדדו במכשיר בליעה אטומית (Analyst 400, PerkinElmer, USA) וריכוזי היונים NO_3 , NO_4 ו- Cl בוצעו ב- Auto Analyzer (QuickChem 8500 – Lachat Instruments, USA). ריכוז פחמן אורגני מסיס (TOC) במיצוי מימי ביחס 1:4 נמדד באמצעות TOC analyser (VCPH Shimadzu TOC). בליעת אור בתחום ה- UV במיצוי בוצעה לשם אפיון כימי של החומר האורגני המומס (בוצע ב- Genesys 10S UV-Vis. Thermo Instrument).

האנליזות הביולוגיות כללו כימות הביומסה המיקרוביאלית בקרקע הן על בסיס פחמן והן על בסיס חנקן מיקרוביאליים באמצעות וריאציה משופרת של שיטת הפומיגציה בכלורופורם [10], [11], שפותחה במהלך עבודה מוקדמת במעבדה של ד"ר עדי אורן. העיקרון בבסיס השיטה הינו תמותת מיקרואורגניזמים בקרקע עקב פירוק הממברנה שלהם באמצעות מגע עם כלורופורם. חלק ניכר (מחצית בקירוב) מהתוכן המיקרוביאלי (בעיקר מהציטופלסמה) מפורק ע"י אוטוליזה אנזימתית לרכיבים הניתנים למיצוי מימי. כימות הפחמן המיקרוביאלי המתמצה נעשה באמצעות ה- TOC analyzer תוך החסרת ערך הפחמן האורגני המתמצה מדוגמת ביקורת שלא עברה פומיגציה. ריכוז החנקן המיקרוביאלי בקרקע נקבע באותו מיצוי המשמש לכימות פחמן מיקרוביאלי בשיטה

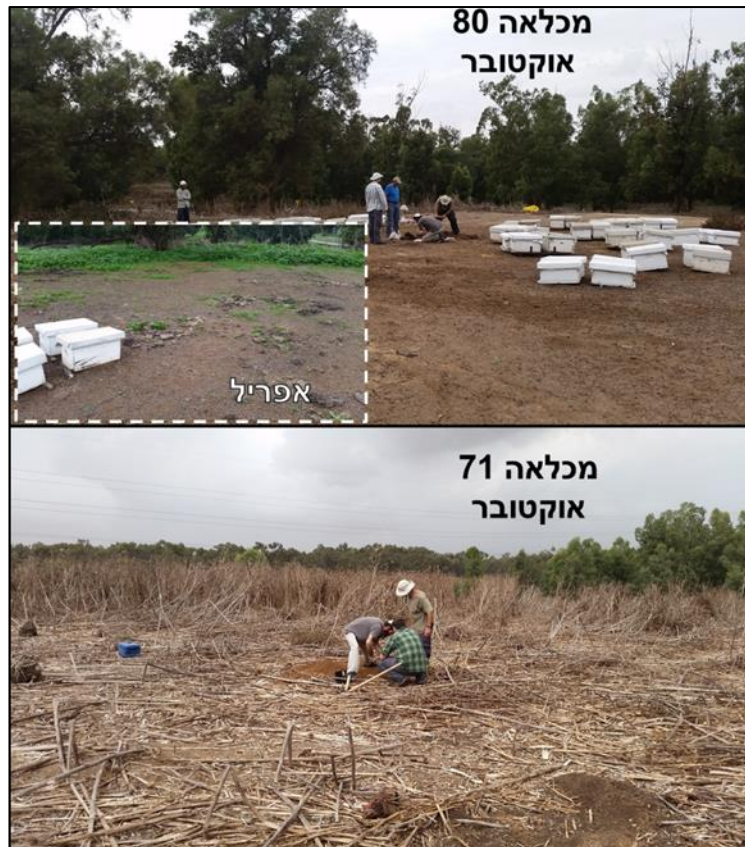
ספקטרופוטומטרית המבוססת על ריאקציה של קבוצות אמין חופשיות (המצויות בתרכובות אמיניות אורגניות המשתחררות מהקרקע לאחר הפומיגציה בכלורופורם) עם ריאגנט הצבע ninhydrin [12]. הבליעה הנמדדת באורך גל 225 ננומטר (Genesys 10S UV-Vis. Thermo instrument) ותוך שימוש בחומצת האמינו ליאוצין כסטנדרט לכימות חנקן מיקרוביאלי.

אפיון טקסטורת הקרקע בוצע על דוגמאות הקרקע מנקודת הביקורת, בעזרת שיטת ההידרומטר [13].

בשדה בוצעו ניסויי חידור בשיטת ה-Ring infiltrometer [14]. ניסויי החידור בוצעו במספר נקודות בתוך מכלאה 80, מחוץ לתחומי המכלאה אך בצמוד לה ובנקודת הביקורת ביער. דוגמאות בלתי מופרות משכבת החומר האורגני המהודק ומשכבת הקרקע שמתחתיה נלקחו לשם אפיון הנקבוביות בסורק סי.טי. (SKYSCAN, Micro CT 1172, Bruker, Belgium).

3.2 תוצאות:

כללי: היער מורכב מעצים רחבי-עלים, בשליטה כמעט מוחלטת של מיני אקליפטוס בעיקר אקליפטוס סרג'נטי (*Eucalyptus sargentii*) ואיקליפטוס מסמרי (*E. gomphocephala*) וכן אשלים *Tamarix* spp. בעונת הקיץ הקרקע חשופה או מכוסה בעשבונים יבשים ובחודשי החורף היא מכוסה בצמחייה עשבונית, חד-שנתית. מכלאה 80 על אף שאינה מאוכלסת בחודשי החורף חשופה לגמרי ואין עליה שום התפתחות צומח בכל עונות השנה. במכלאה 71 שבה אין פעילות רעייה משנת 2009 גם כן אין צימוח טבעי כפי שנצפה בכלל היער אלא שליטה של צמחים ניטרופילים כדוגמת גדילן מצוי וברקן סורי (איור 2). בחורף, כאשר מכלאה 80 איננה מאוכלסת - כוורות דבורים מוקמות על שטח המכלאה, כנראה באיור 2, אך אנו מניחים כי לפעילות הדבוראים אין השפעה על תכונות הקרקע הפיזיקליות והכימיות.



איור 2: מכלאה 80 (הפעילה) חשופה מכל צומח גם בסתיו וגם באביב. מכלאה 71, הנטושה מספר שנים, מאופיינת בחברת צומח אופיינית של גדילנים וברקנים – צמחים ניטרופילים.

קרקע: הקרקע באזור המחקר הינה אלוביאלית – חרסיתית עם 49% חרסית, 13% סילט ו-38% חול. בשתי המכלאות הקרקע הייתה מהודקת יחסית לסביבתה. רמות ההידוק לא נמדדו באופן כמותי ומדויק אך ניכר הבדל משמעותי בהתנגדות הקרקע לדחיקה של טבעת המתכת לבדיקת המוליכות ההדראולית. בקרקעות היער הפתוח טבעת המתכת נכנסה בקלות לעומק של 5 ס"מ על ידי מספר הקשות פטיש בודדות. לעומת זאת במכלאה 80 נדרשו מספר רב של הקשות עזות. בהתאמה לרמות ההידוק, ניסויי ה- Ring infiltrometer הצביעו על קצבי החידור נמוכים ביותר במרכז המכלאה, בסדר גודל של פחות מ- 1 מ"מ לשעה. לעומת זאת, קצבי החידור מחוץ למכלאה היו גבוהים יותר ונעו בין חצי ס"מ לדקה ל-1 ס"מ לשעה. למרות שערכי החידור במכלאה נראים נמוכים, הם לא זניחים מכיוון שלאורך תקופות זמן ארוכות, גם בקצבי החידור האיטיים, כמויות גדולות של מלחים ומזהמים אורגנים יכולים לחלחל אל עבר מי התהום. מעבר לכך, סביר להניח כי בתקופת הרעייה הקרקע מתחת למכלאה רטובה יחסית בגלל הפרשות הצאן וכתוצאה מכך המוליכות ההידראולית של הקרקע גבוהה יותר ממה שנמדד תחת תנאים יבשים יחסית.

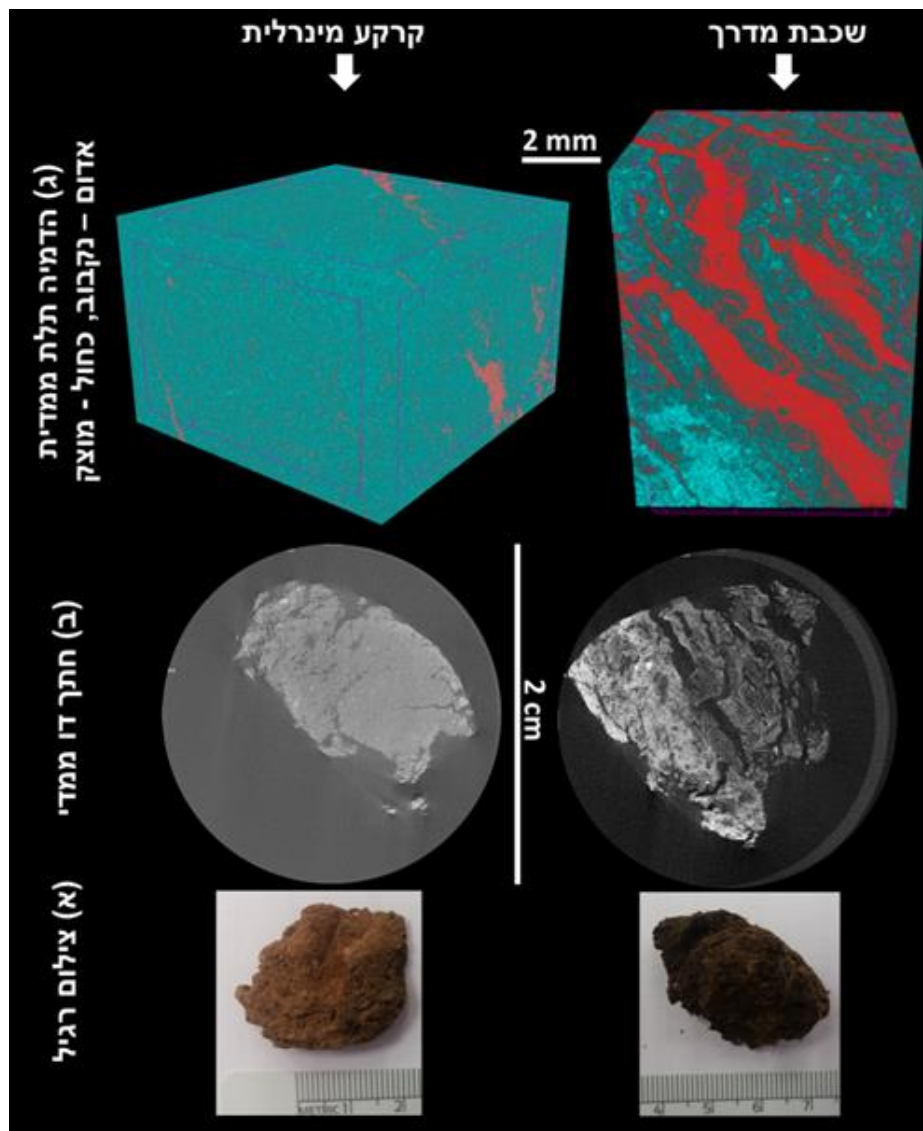
במכלאה 71 נצפתה שכבה של חומר אורגני ושאריות גללים בעובי של 2 ס"מ לערך, מעל לפני הקרקע המינרלית. שכבה זו הייתה אוורירית ופריכה. במכלאה 80 נצפתה אותה שכבה של חומר אורגני, עם ריכוז גבוה יותר של גללים טריים. לעומת זאת, מתחת לשכבת הגללים, במכלאה 80, נצפתה עוד שיכבה של חומר אורגני אך שכבה זו הייתה מהודקת וקשיחה וקיבלה את הכינוי –

"שכבת מדרך". בתחתית השכבה הזו, ממש מעל פני הקרקע המקוריים נצפו קרומי מלח בעובי של מספר מ"מ (איור 3).



איור 3: שכבת הגללים, שכבת המדרך וקרומי המלח מעל שכבת הקרקע המינרלית במכלאה 80.

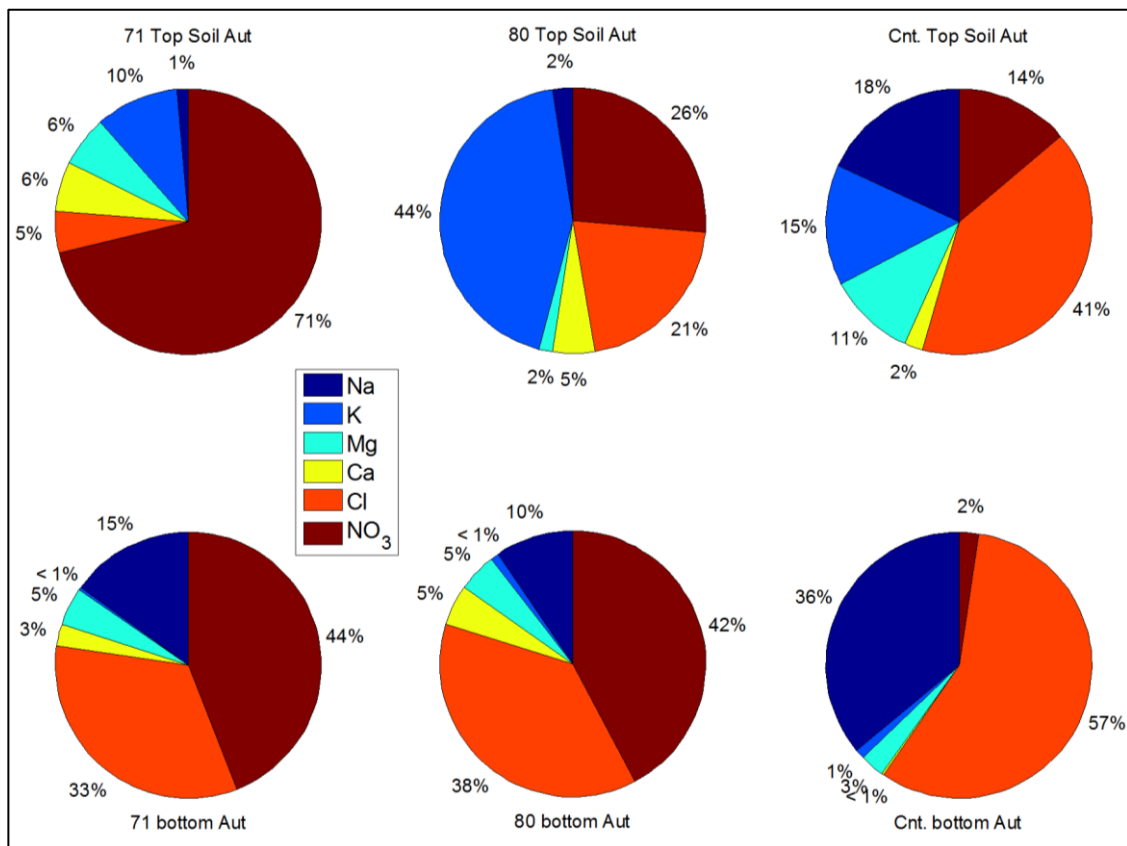
שכבת המדרך מורכבת מהפרשות הצאן אשר הודקו מהדריכה היומיומית של הצאן במכלאה. על אף ההידוק הרב של שכבת המדרך היא עדיין נקבובית הרבה יותר משכבת הקרקע שמתחתיה. בשכבת המדרך נקבובים רבים גדולים מ- 2 מ"מ בעוד שבשכבת הקרקע גודל הנקבובים הממוצע קטן מ- 7 מיקרון. בקרקע יש מספר מצומצם של חללים הגדולים מ- 1 מ"מ עם רמת קישוריות מוגבלת מאוד לעומת הקישוריות שבין הנקבובים הגדולים שבשכבת המדרך (איור 4). תצפית זו, מצביעה על כך ששכבת המדרך מתפקדת כשכבת כיסוי עשירה בחומר אורגני מעל לקרקע המינרלית. שכבה זו מאפשרת שטיפה מהירה יחסית של החומרים האורגנים והמלחים המומסים אל הקרקע בעת אירועי גשם או אפילו עם השתן של הכבשים. מנגד, שכבת הכיסוי מקטינה את האידוי מפני הקרקע ובכך שומרת על תכולות רטיבות גבוהות יחסית בקרקע שבמכלאות ומגבירה את שטיפת המומסים מטה. לראיה, במכלאה 80 נמדדו תכולות רטיבות גבוהות יותר ב- 10 הס"מ העליונים של הקרקע. ההבדל בגדלי הנקבובים בין הקרקע לשכבת המדרך יוצר חסם קפילרי המונע את זרימת המים בנקבובי הקרקע אל עבר שכבת המדרך. מסיבה זו, נתקבלו שכבות המלח בפני הקרקע מתחת לשכבת המדרך ולא מעליה (איור 3).



איור 4: אפיון הנקבוביות של שכבת המדרך והקרקע המינרלית שמתחתיה. (א) צילום רגיל של האגרגטים לפני סריקתם ב-CT; (ב) חתך דו-ממדי ממכשיר ה-CT של האגרגטים; (ג) הדמיה תלת-ממדית של נפחי קרקע ממרכז האגרגטים.

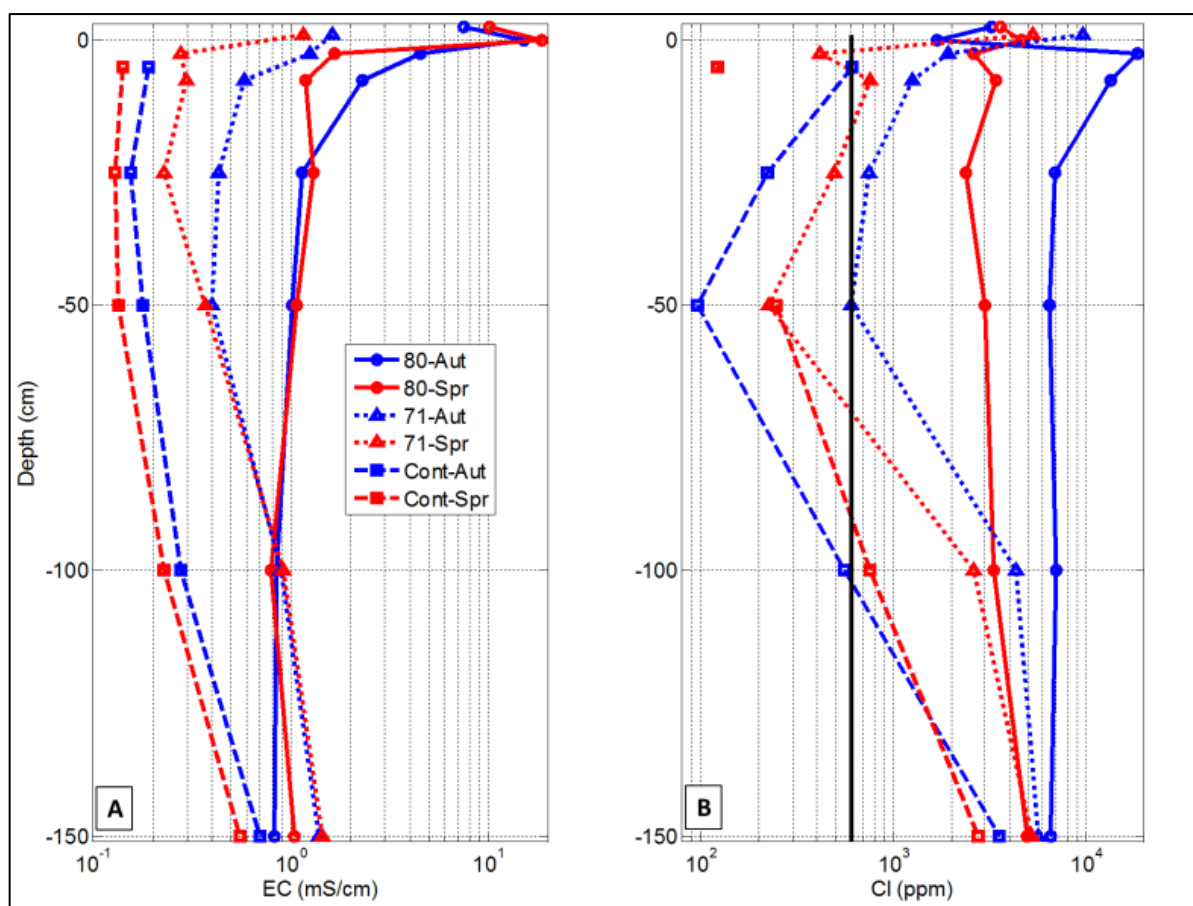
אנליזות כימיות: האנליזות הכימיות של מיצוי מימי מדוגמאות הקרקע הצביעו על ריכוזי מלחים גבוהים מתחת למכלאות, גם זו הפעילה (80) וגם הנטושה (71). תוצאות האנליזות הכימיות יוצגו בעבור המדידות שבוצעו בסתיו (אוקטובר) – לפני עונת הגשמים ועם סיום עונת הרעייה ובעבור המדידות שבוצעו באביב (אפריל) – לאחר עונת הגשמים ולפני עונת הרעייה. לא נצפה הבדל ברור וקונסיסטנטי בפיזור המלחים במימד האופקי בתוך המכלאות. בעבור העומקים השונים והתכונות שנמדדו, בתוך כל מכלאה, סטיות התקן הממוצעות היו בסדר גודל של 30% מהממוצע. לכן, תוצאות האנליזות מן הקידוח המרכזי בכל מכלאה נבחרו כמייצגות ועיקר הדיון ייסוב סביב התנועה האנכית של המלחים והחומרים האורגנים. היונים הראשיים העיקריים שנמצאו בחתכי הקרקע שנמדדו כוללים כלור, נתרן, אשלגן, וניטרט (איור 5). כלור הופיע בצורה משמעותית בכל החתכים אך נתרן היה דומיננטי בעיקר במדידות מתחנת הביקורת אשר היו יחסית עניות בניטרט ואשלגן. לעומת זאת,

המדידות מן המכלאה הנטושה (71) היו עשירות בניטרט והמכלאה הפעילה, בנוסף לריבוי הניטרט הייתה עשירה גם באשלגן, בעיקר קרוב לפני השטח. מקור שני היונים הללו הוא בהפרשות הצאן ולכן כמעט שלא נצפו בתחנת הביקורת.



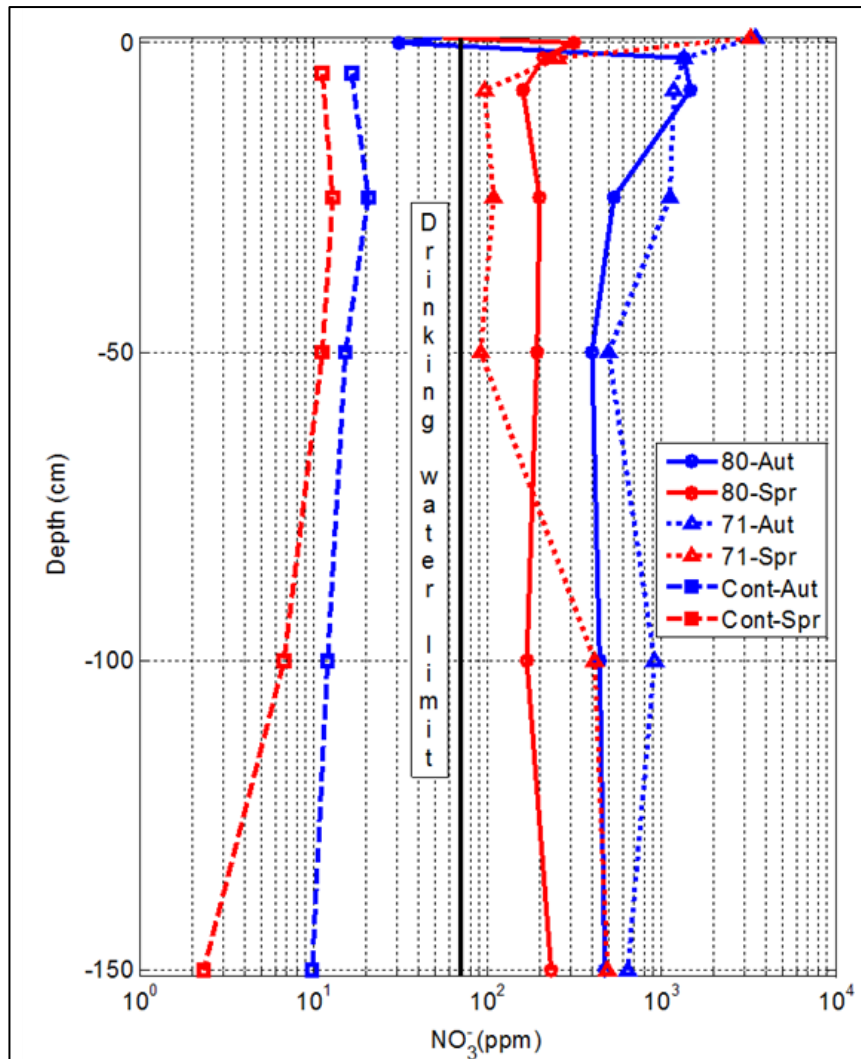
איור 5: הרכב יחסי של היונים הראשיים שנמדדו במכלאות 71 ו-80 ותחנת הביקורת בתקופת הסתיו (Aut) בפני הקרקע המינרלית (Top Soil) ובעומק של מטר וחצי.

מליחות: המליחות הכללית, שנבדקה על ידי מדידת המוליכות החשמלית (Electrical conductivity, EC) של המיצויים המימיים מן דוגמאות הקרקע הצביעה על ריכוזי מלח גבוהים קרוב לפני השטח בשתי במכלאות. במכלאה 80 (הפעילה) המליחות המקסימלית נמדדה בשכבת המדרך, במכלאה 71 (הנטושה) רמת המליחות המקסימלית נמדדה בשכבת הגללים והייתה נמוכה בסדר גודל מן המליחות במכלאה 80. בתחנת הביקורת, בפני השטח נמדדו רמות מליחות נמוכות בסדר גודל יחסית למכלאה 71. במדידות הסתיו, בתחנת הביקורת ובמכלאה הנטושה, נמדדו ערכי מליחות בפני השטח גבוהים יחסית למדידות שבוצעו באביב. תצפית זו הגיונית מכיוון שלאורך חודשי הקיץ מעט מי הנקבובים שבקרקע עלו אל פני הקרקע, אל חזית האידוי, בזרימה קפילרית ולאורך נתיב הזרימה הוסעו המלחים מעלה והצטברו בחזית האידוי. מדידות האביב שבוצעו לאחר גשמי החורף הראו ירידה ברמת המליחות בפני השטח בגלל שטיפה של המלחים מטה עם מי הגשם המחלחלים (איור 6).



איור 6: שינויים לאורך פרופילי הקרקע במכלאות 71 ו-80 ותחנת הביקורת ברמת המליחות (A) וריכוז הכלור (B), מחושב עבור ריכוז מי הנקבובים כתלות בתכולת הרטיבות שנמדדה. Aut מציין מדידות שנלקחו בסתיו (אוקטובר) ו-Spr מדידות מחודשי האביב (אפריל). הקו השחור ב-B מציין את ריכוז ה-Cl המותר במי שתייה. עומק 0 מציין את פני הקרקע המינרלית מתחת לשכבות הגללים והמדרך.

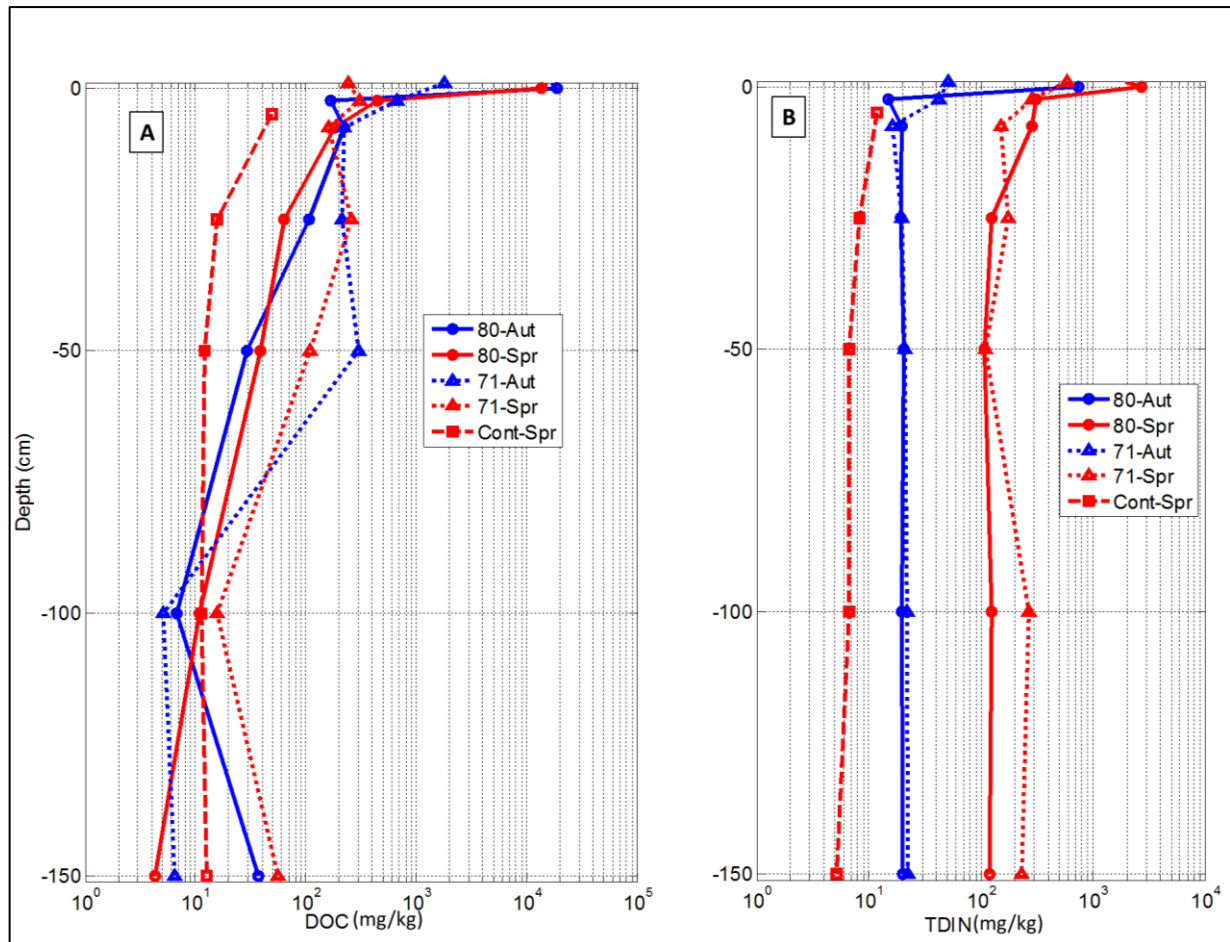
עם העליה בעומק - המליחות הכללית, כמו גם ריכוזי ה-Cl הלכו והשתוו לערכים שנמדדו בתחנת הביקורת. תבנית זו הייתה נכונה גם בעבור יונים אחרים שנמדדו כדוגמת נתרן, אשלגן וסידן. יחד עם זאת, ריכוזי הניטרט, היו גבוהים מאוד לכל אורך הפרופילים בשתי המכלאות ולא נצפתה דעיכה בריכוזים עם העומק. ריכוזי הניטרט המחושבים במי הנקבובים (איור 7) היו גבוהים בסדר גודל מהתקן המותר במי שתייה.



איור 7: ריכוזי ניטרט לאורך פרופילי הקרקע במכלאות 71 ו- 80 ותחנת הביקורת (Cont). Aut. מציין מדידות שנלקחו בסתיו (אוקטובר) ו- Spr מדידות מחודשי האביב (אפריל). הקו השחור מציין את ריכוז הניטרט המותר במי שתייה. עומק 0 מציין את פני הקרקע המינרלית מתחת לשכבות הגללים והמדרך.

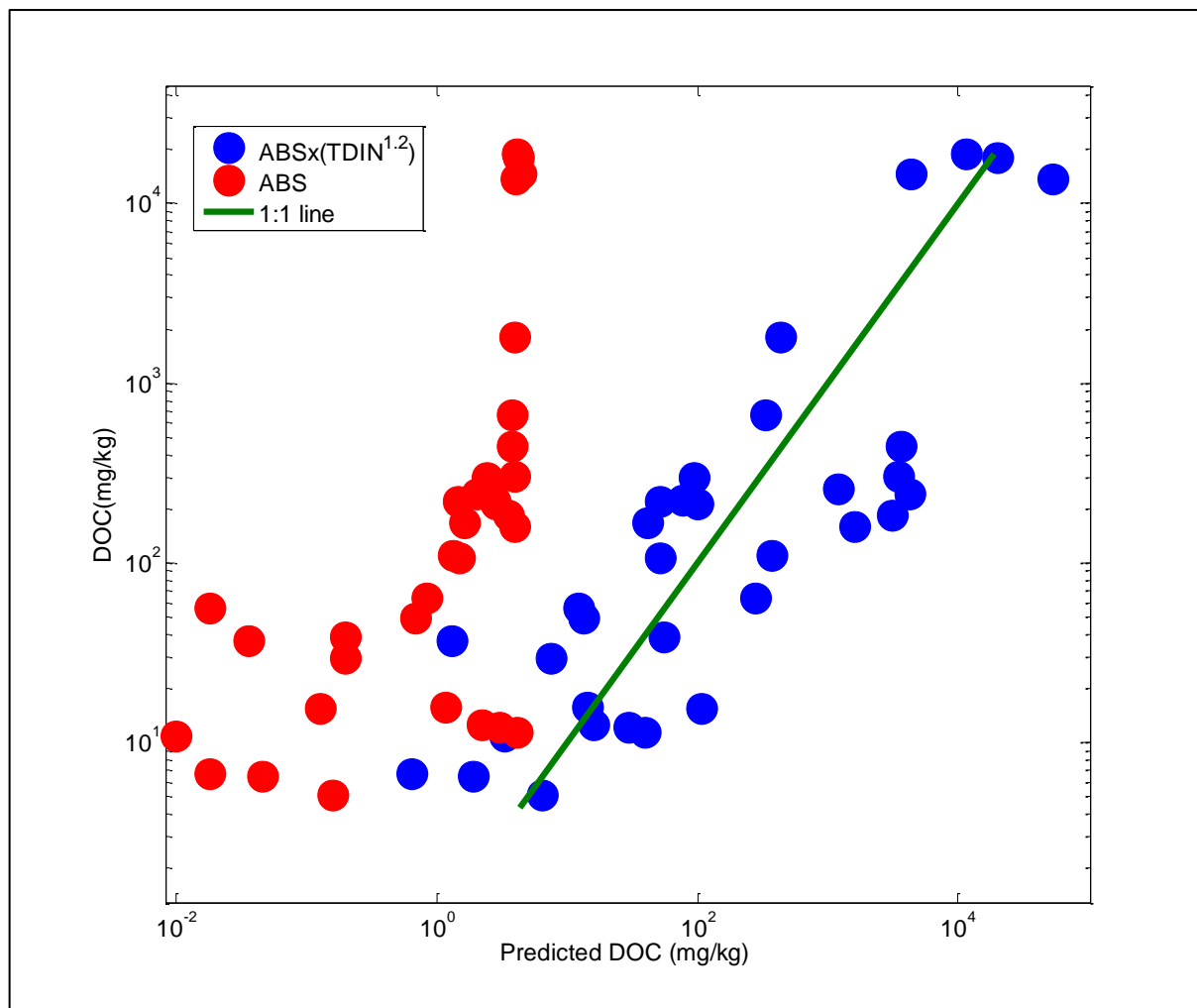
ריכוז חומר אורגני: ערכי הפחמן האורגני המסיס (DOC) שנמדדו בדוגמאות הקרקע מחתך הביקורת (איור 8A) דומים לערכים שנמדדו בשנת 2016 בקרקע לס חקלאית מתחנת המחקר בגילת (הממוקמת בקירוב מקום לאתר המחקר הנוכחי) במעבדה של ד"ר עדי אורן. למשל, ריכוז פחמן אורגני מסיס בקרקע מהשכבה העליונה (0-10 ס"מ) של חתך הביקורת מדיגום האביב היה כמעט זהה לערך השנתי הממוצע הנמדד בקרקע מגילת בשכבת עומק דומה (49 לעומת 52 מ"ג פחמן לק"ג קרקע, בהתאמה). בחתכי הקרקע ממכלאות הצאן נרשמה השפעה דרמטית (בהשוואה לביקורת) של פעילות הצאן על ערכי הפחמן האורגני המסיס. בשני מועדי הדיגום נרשמה בשתי המכלאות הנבחנו השפעה משמעותית עד לעומק 50 ס"מ (איור 8A). במכלאה 71 (הנטושה מ-2009) הריכוזים הנמדדים היו גבוהים בסדר גודל בהשוואה לחתך הביקורת. במכלאה 80 (הפעילה) השפעת פעילות הצאן הייתה של שני סדרי גודל בשכבות הקרקע העליונות (שכבות הגללים והמדרך) אך מתונה יותר בעומק רב יותר. ריכוזי סך החנקן האנאורגני המסיס, TDIN, (אמון+ניטרט)

בדוגמאות מחתך הביקורת (איור 8B) היו נמוכים במעט בהשוואה לערכים שנמדדו בשנת 2016 בקרקע הלס החקלאית מתחנת המחקר בגילת (למשל 12 מ"ג/ק"ג בשכבת הקרקע העליונה לעומת ממוצע שנתי של 20 מ"ג/ק"ג בשכבת עומק דומה בגילת). סביר כי ההבדל נובע מהדישון באוריאה בקרקע החקלאית. לעומת חתך הביקורת, ערכי סך החנקן המסיס בחתכי המכלאות (איור 8B) היו גבוהים ביותר (כאמור ריכוזי הניטרט המחושבים במי הנקבובים היו גבוהים בסדר גודל מהתקן המותר במי שתייה). בדיגום הסתיו הערכים שנמדדו במכלאה 80 היו גבוהים בסדר גודל בהשוואה למכלאה 71, אך ההבדל ניכר רק בשתי השכבות העליונות. בדיגום האביב (לאחר עונת הגשמים), הערכים הנמדדים בשתי המכלאות (בכל העומקים) היו גבוהים בסדר גודל מבדיגום הסתיו, כאשר ההבדל בשכבות העליונות בין מכלאה 80 למכלאה 71 ניכר עד עומק רב יותר (25 ס"מ) בהשוואה לדיגום הסתיו. בעוד שריכוזי החנקן המתמצה שנמדדו באביב בשכבות העליונות היו גבוהים יותר במכלאה 80, ההיפך נרשם בשכבות העמוקות (ריכוזים גבוהים פי 2 במכלאה 71, הוותיקה יותר). ראוי לציין כי ריכוזי סך החנקן המסיס שנמדדו בדיגום האביב בשכבות הקרקע העליונות גבוהים בסדר גודל אחד (מכלאה 71) עד שניים (מכלאה 80) בהשוואה לערכים שנמדדו בחלקות קרקע לס חקלאית מתחנת המחקר בגילת, שטופלו במשך 5 שנים בקומפוסט ממקור זבל רפתות במינון של 6 קוב לדונם לשנה. בשכבת הקרקע העמוקה ביותר שנבחנה (150 ס"מ) הריכוזים שנמדדו בדיגום האביב גבוהים פי 3 (מכלאה 80) ופי 6 (מכלאה 71) בהשוואה לערכים שנמדדו בשכבת הקרקע העליונה בחלקות בגילת שטופלו בקומפוסט במינון של 6 קוב לדונם לשנה.



איור 8: (A) שינויים בריכוזי הפחמן האורגני המסיס (DOC) ו- (B) סך החנקן האנאורגני המסיס (TDIN) עם העומק במכלאות 71 ו- 80 ותחנת הביקורת (Cont). Aut מציין מדידות שנלקחו בסתיו (אוקטובר) ו- Spr מדידות מחודשי האביב (אפריל). עומק 0 מציין את פני הקרקע המינרלית מתחת לשכבות הגללים והמדרך.

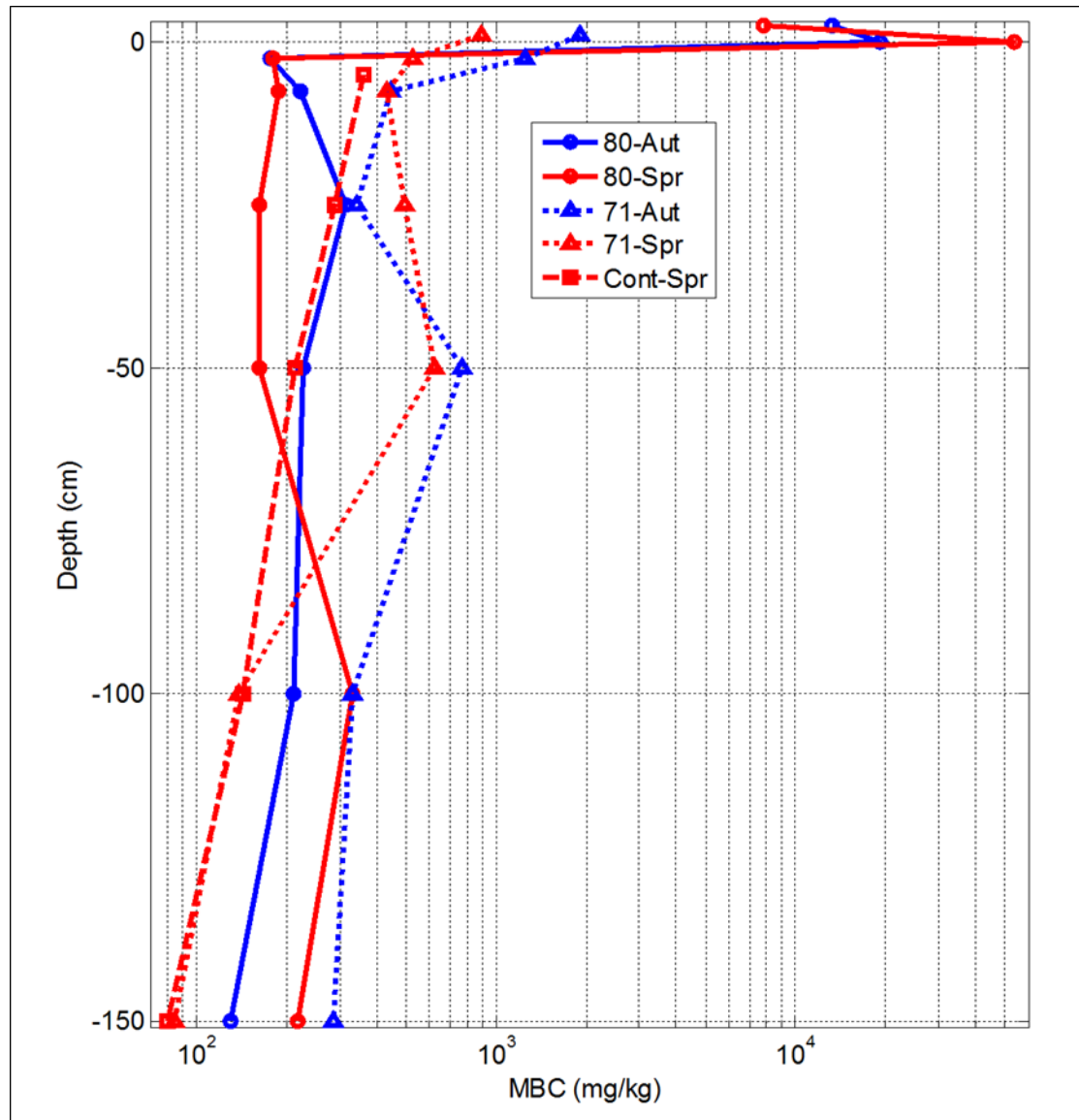
אנליזת בליעת קרני UV: לא אובחן קשר ברור בין ערכי בליעת האור (ABS) באורך גל 254 ננומטר לערכי ה- DOC, אף על פי שידוע כי חומר אורגני מומס (בעיקר מרכיביו הארומטיים) בולע בתחום אורך הגל הנמדד [15]. היחסים שבין בליעת קרני ה- UV שנמדדו לערכי ה- DOC בדוגמאות השונות מוצגים באיור 9 על ידי הנקודות האדומות. ניתן לראות בבירור כי אין כל קשר בין שני המשתנים המאפשר חיזוי אמין של רמת ה- DOC על בסיס בליעת קרני ה- UV. אולם, כאשר התחשבנו ברמת ה- TDIN בדוגמאות השונות על פי היחס: $DOC = ABS \cdot TDIN^{1.2}$, קיבלנו חיזוי טוב של רמת ה- DOC כמודגם באיור 9 על ידי הנקודות הכחולות.



איור 9: ריכוז DOC מדוד (ציר Y) מול ריכוז DOC חזוי על בסיס אנליזת בליעת UV. הנקודות האדומות מבוססות על ערכי הבליעה הגולמיים (ABS) אשר לא הצביעו על קשר לריכוז ה-OC. הנקודות הכחולות חושבו לאחר הכפלת ה-ABS בריכוז החנקן האנ-אורגני המסיס (בחזקת 1.2). הקו הירוק הוא היחס 1:1 בין המדוד לחזוי המדגיש את החיזוי הטוב המתקבל מההתייחסות לחנקן המומס.

ביומסה מיקרוביאלית: ערכי הביומסה המיקרוביאלית שנמדדו מוצגים באיור 10. הערכים מחתך הביקורת דומים לערכים שנמדדו בשנת 2016 בקרקע לס חקלאית מתחנת המחקר בגילת. למשל, תכולת פחמן מיקרוביאלי בקרקע מהשכבה העליונה (0-10 ס"מ) של חתך הביקורת מדיגום האביב הייתה כמעט זהה לערך השנתי הממוצע הנמדד בקרקע מגילת בשכבת עומק דומה (359 לעומת 327 מ"ג פחמן מיקרוביאלי לק"ג קרקע, בהתאמה). ערך גבוה מעט יותר בקרקע הביקורת בהשוואה לקרקע חקלאית מסוג דומה (לס מגילת) הינו סביר שכן ידוע כי פעילות חקלאית, בהיעדר זיבול, גורמת ירידה בתכולת החומר האורגני בקרקע ובהתאם לכך גם בביומסה המיקרוביאלית. בחתכי הקרקע ממכלאות הצאן, בשכבות הקרקע העליונות, נרשמה השפעה חיובית דרמטית (בהשוואה לביקורת) של פעילות הצאן על ערכי הביומסה המיקרוביאלית (MBC), עם ערכים בסדר

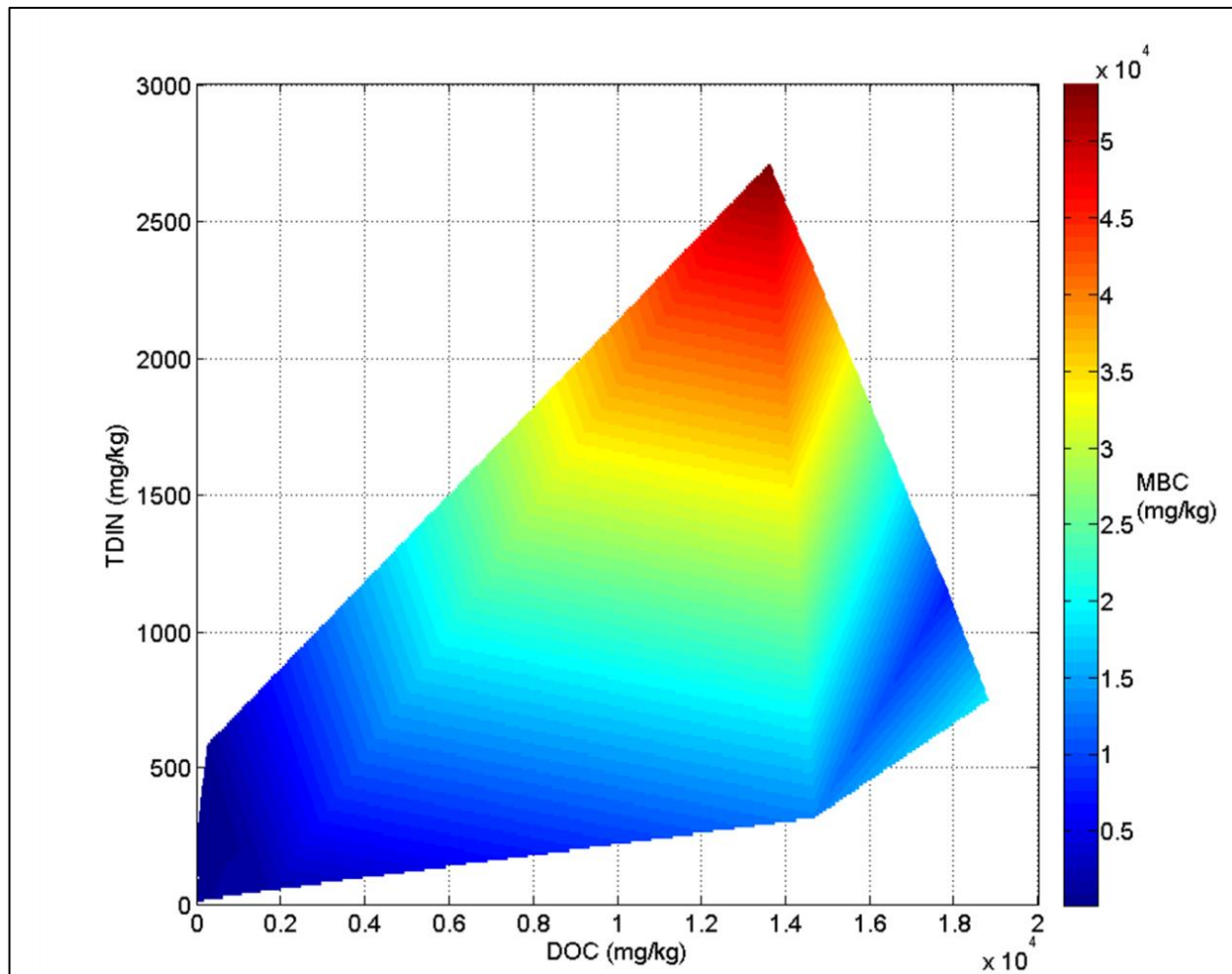
גודל אחד עד שניים גבוהים בהשוואה לביקורת. ראוי לציין כי ערכי הפחמן המיקרוביאלי שנרשמו בשכבות העליונות במכלאות הצאן היו פי 1-2 (מכלאה 71) ופי 10-60 (מכלאה 80) גבוהים בהשוואה לערכים המקסימליים שנמדדו בחלקות קרקע לס חקלאית מתחנת המחקר בגילת שטופלו במשך 5 שנים בקומפוסט ממקור זבל רפתות במינון של 6 קוב לדונם לשנה. מגמות דומות לאלו שתוארו לעיל עבור פחמן, נתקבלו גם עבור חנקן מיקרוביאלי.



איור 10: מדידות של ערכי הביומסה המיקרוביאלית (MBC) לאורך חתכי הקרקע במכלאות 71 ו-80 ותחנת הביקורת (Cont). Aut מציין מדידות שנלקחו בסתיו (אוקטובר) ו-Spr מדידות מחודשי האביב (אפריל). עומק 0 מציין את פני הקרקע המינרלית מתחת לשכבות הגללים והמדור.

השפעת ריכוזי יסודות מסיסים על הביומסה המיקרוביאלית בקרקע: נמצאו קשרים חיוביים בין ריכוז הפחמן האורגני המסיס וכן בין ריכוז סך החנקן האנאורגני המסיס ובין גודל הביומסה המיקרוביאלית בקרקע. קשרים אלו נרשמו בכל חתכי הקרקע הנבחרים אך היו חזקים יותר בדיגום הסתיו בהשוואה לדיגום האביב. תלות גודל הביומסה המיקרוביאלית בזמינות פחמן אורגני מסיס

וחנקן אנאורגני מסיס נובעת מנחיצות פחמן וחנקן לסינתזת חומצות אמינו [16]. התלות המשולבת של הביומסה בזמינות פחמן וחנקן מסיסים משתקפת באופן ויזואלי **באיור 11** המתבסס על סך כל המדידות של ה- TDIN, DOC ו- MBC מכל החתכים. האיור מצביע על קשר חזק יותר בין ה- TDIN ל- MBC מאשר השפעתו של ה- DOC.



איור 11: התלות המשולבת של הביומסה המיקרוביאלית (MBC) בזמינות פחמן (DOC) וחנקן (TDIN) מומסים.

בחתך מכלאה 80 בלבד נמצא קשר חיובי חזק בין המוליכות החשמלית במיצוי המימי של הקרקע לבין ריכוז הפחמן האורגני המתמצה. חומר אורגני מסיס יכול לתרום למוליכות החשמלית במיצוי שכן הוא מכיל קבוצות פונקציונליות בעלות פוטנציאל מטען תלוי-pH (בעיקר קרבוקסיל ופנול). עם זאת, החלק הכמותי היחסי של קבוצות אלה מכלל היסודות הטעונים במיצוי הינו קטן ובהתאם לכך גם התרומה הישירה למוליכות. הקשר החזק בין המוליכות לריכוז הפחמן האורגני במיצוי עשוי לנבוע, באופן עקיף, מתהליכי דיספרסיה בקרקע המונעים מנוכחות דומיננטית של קטיונים חד-ערכיים (Na^+ , K^+) הגורמים הרחבת השכבה החשמלית הכפולה. דיספרסיה נוטה לגרום עלייה בשחרור חומר אורגני למיצוי. דומיננטיות קטיונים חד-ערכיים במיצוי אכן נרשמה בחתכי מכלאות הצאן וכנראה נגרמת מריכוזים גבוהים בשתן ובגללים. יש לציין כי בשכבות העליונות של חתכי מכלאה 80 נרשמו

ערכי המוליכות החשמלית המקסימליים במיצוי (איור 6) לצד ערכי ביומסה מיקרוביאלית מקסימליים (איור 10). ממצא זה מעיד כי רמת המליחות הקיצונית לא דיכאה את השרידות ו/או הגידול המיקרוביאלי בשכבות האורגניות. יש להביא בחשבון כי תרומת צורוני חנקן אנאורגני (אמון וניטרט) למטען החשמלי הכללי במיצוי אינה מבוטלת. לפיכך, מליחות תמיסת הקרקע אוצרת בחובה פוטנציאל הזנה למיקרואורגניזמים. גורם זה בא לידי ביטוי גם בגידול המשמעותי בביומסה המיקרוביאלית בעומק הקרקע (כאמור עד 50-100 ס"מ) בהשוואה לחתך הביקורת. עם זאת, ערכי הביומסה המיקרוביאלית הנמוכים (בהשוואה לחתך הביקורת) בעומק 5-50 ס"מ במכלאה 80, במיוחד בדיגום האביב, עשויים להצביע על פגיעה בתפקוד האוכלוסיה המיקרוביאלית, שיתכן ונגרמת מרמת המליחות הגבוהה ו/או מתהליכי הדיספרסיה המצוינים לעיל והפגיעה הנלווית למבנה הקרקע ובכך אולי לפוטנציאל הגידול של האוכלוסיה המיקרוביאלית.

4. דיון ומסקנות:

מחקר זה שנערך על פני שנה אחת בלבד, איפשר הצצה לתוך התהליכים הביולוגיים – כימיים – פיזיקליים המתרחשים בקרקע עליה ממוקמות מכלאות הצאן הארעיות של עדרי החברה הבדואית בצפון הנגב. המדידות הראו שקיום הרעייה וריכוז הצאן במכלאות הארעיות גורם לשינויים משמעותיים בתכונות הקרקע באזור המכלאה. מליחות הקרקע עולה בצורה משמעותית עקב הפרשות הצאן כאשר אשלגן וחנקות הם המזהמים המשמעותיים ביותר מן הצאן. בעוד שרוב המומסים אינם מגיעים לעומק הגדול מ- 50 ס"מ (בתנאים שנבדקו), נמצא כי החנקות נודדות בריכוזים גבוהים, בסדר גודל או שניים מעל למותר בתקנות מי השתייה, לעומקים הגדולים ממטר וחצי ולא מן הנמנע שאף מעבר לכך. באזור ביצוע המחקר, כמו ברוב הנגב, לעובדה זו אין משמעות סביבתית אקוטית מכיוון שממילא רוב מי התהום באזור מליחים ועמוקים מאוד. יחד עם זאת, פעילות רעייה נרחבת מתקיימת באזורים צפוניים יותר הרגישים לזיהום מי התהום, כדוגמת שפלת יהודה, מישור החוף ואזור פלשת. באזורים אלה מומלץ להכליל במימשק ניהול הרעייה גם את ההשפעה הפוטנציאלית של מכלאות הצאן הזמניות על זיהום מי התהום. למיטב ידיעתנו – נכון להיום אין התייחסות לנושא זה.

אפיון תכונות הקרקע הפיזיקליות הראו כי שכבת המדרך, המצוייה מתחת לשכבת הגללים, שקולה לשכבת חיפוי (mulch) המהווה מחסום קפילרי – חד-כיווני לתנועת מי הגשם (והשתן של הצאן) כלפי מטה ומקטינה אידוי ומעבר נזלים אל פני השטח בזרימה נימית. עובדה זו מגבירה את קצבי שטיפת המזהמים מטה מכיוון שהיא מגדילה את תכולת רטיבות הקרקע מתחת למכלאה וממתנת את האידוי. יחד עם זאת נצפו קרומי מלח משמעותיים שהצטברו מתחת לשכבת המדרך מכיוון שבשכבה זו נעצרת הזרימה הנימית כלפי מעלה (בגלל המחסום הקפילרי) ושם מתרחש אידוי מוגבל אשר בסופו של דבר גורם להצטברות המלחים.

מדידות הביומסה המיקרוביאלית הצביעו על פעילות ביולוגית אינטנסיבית בחלקים העליונים של הקרקע ודעיכה מהירה ברמת הפעילות עם העומק. בכך נמנעת אימוביליזציה של עודפי הניטרט

ומתאפשרת הסעתם הבלתי מוגבלת. מדידות המעבדה הצביעו על קשר אמפירי בין בליעת קרני UV באורך גל 254 ננומטר לרמת ה- DOC בקרקע, כאשר נלקח בחשבון החנקן האנ-אורגני המסיס. קשר זה עשוי להיות שימושי להערכת רמות DOC בשיטה ספקטרופוטומטרית אשר הינה פשוטה וזולה יחסית למדידות ה- DOC המקובלות.

5. סיכום:

אנא פרט מהם הניסויים שנעשו תוך השוואה לתכנית העבודה המתוכננת והתאמתם למטרות המחקר כפי שהופיעו בהצעה המקיפה
הניסויים שבוצעו התבססו על מדידות קיץ וחורף בשלושה אתרים באזור יער פלוגות. בכל אחד מהאתרים נלקחו דוגמאות קרקע עד לעומק של 1.5 מטר ובוצעו אנליזות לקביעת הרכב של יונים עיקריים בקרקע, מליחות, תכולת פחמן אורגני וחנקן מסיסים וביומסה מקרוביאלית.
מהם עיקרי הניסויים והתוצאות שהושגו בתקופה אליה מתייחס הדו"ח?
הושג תיאור כמותי של המזהמים האנ-אורגנים והאורגנים המאפיינים את מכלאות הכבשים בשטח המחקר. הובן כיצד המזהמים מתפזרים על פני חתך הקרקע ומה הקשרים ביניהם והאם הם מהווים סכנה לאיכות מי התהום והקרקע. בנוסף – נמצא קשר בין בליעת אור במדידות ספקטראליות לריכוז DOC תוך הבאה בחשבון של ריכוזי חנקן מומס, קשר העשוי לשמש ככלי פשוט להערכת רמות חומר אורגני מומס.
בעקבות הניסויים שנעשו, אנא פרט והסבר כיצד הושגו מטרות המחקר בתקופת הדו"ח או חלק מהן
הניסויים והמדידות איפשרו להבין טוב יותר את אופי המזהמים ופיזורם בשטח המכלאות וזוהי מטרת המחקר העיקרית כפי שהוגדרה בהצעת המחקר. בנוסף נמצאה טביעת אצבע ספקטראלית לאפיון פחמן מומס בקרקע ונוסחו המלצות לבחינת השפעת המכלאות על זיהום מי התהום.
בהתאם להצעה המקיפה, ציין מה התבצע מתוך טבלת המשימות ואבני דרך, כולל אבני דרך כמותיות (סעיפים VI-IV) ומהם הקריטריונים שפורטו בהצעה המקיפה כבחון להצלחת המחקר אכן הושגו.
כפי שצוין בהצעה (בעבור השנה הראשונה) – בוצעו מדידות השדה, אופיינו המזהמים האורגנים והאנאורגניים ואופיינו הקשרים שבין המזהמים השונים ופיזורם בקרקע והשפעתם על הפעילות המיקרוביאלית בקרקע. פוטנציאל זיהום מי התהום מן המכלאות הובן אף הוא טוב יותר גם כן.
מהן המסקנות המדעיות ומהן ההשלכות לגבי יישום המחקר והמשכו בעתיד?
המסקנות המדעיות העיקריות הן כי פוטנציאל הזיהום מן המכלאות גבוה באזורים עם מי-תהום רדודים. אומנם באזור המחקר אין סכנה של זיהום מי תהום מכיוון שמי התהום באזור עמוקים ומלוחים אך ישנם אזורים, בהם מתבצעת רעייה, השוכנים מעל אקויפרים רדודים וטובים ובאתרים אלו יש לבחון את הנושא.
מהן הבעיות שנותרו לפתרון ו/או שינויים טכנולוגיים, שיווקיים ואחרים(שחלו במהלך העבודה ומה אמורה להיות ההתייחסות בהמשך?
כאמור – יש לבחון את מידת הסכנה שבזיהום מי תהום רדודים מעל אזורים חוליים בהם מתקיימת רעייה. באזורים שכאלו, על בסיס המחקר הנ"ל, סביר להניח כי מזהמים אורגנים ואנאורגניים, מלחים וחנקות יגיעו אל מי התהום וייתכן שיגרמו לזיהום. בנוסף יש להמשיך ולחקור את השימוש בשיטות ספקטראליות לאפיון חומר אורגני מומס בקרקע, כמו גם מומסים אחרים ומידת פעילות מיקרוביאלית.
הפצת הידע שנוצר בתקופת הדו"ח: פרסומים בכתב ציטט ביבליוגרפי כמקובל בפרסום מאמר מדעי; פטנטים יש לציין שם ומס' פטנט; הרצאות וימי עיון יש לפרט מקום, תאריך, ציטוט ביבליוגרפי של התקציר כמקובל בפרסום- מאמר מדעי.
יש מאמר בהכנה המתאר את הקשר שבין פיזור מזהמים אנאורגניים בקרקע לביומסה המיקרוביאלית.
פרסום הדו"ח: אני ממליץ לפרסם את הדו"ח: (סמן אחת מהאופציות)
⬅ ללא הגבלה (בספריות ובאינטרנט)

- [1] E. Wachs and A. Tal, "Herd no more: Livestock husbandry policies and the environment in Israel," *J. Agric. Environ. Ethics*, vol. 22, no. 5, pp. 401–422, 2009.
- [2] W. C. Krueger, M. A. Sanderson, J. B. Cropper, M. Miller-Goodman, C. E. Kelley, R. D. Pieper, P. L. Shaver, and M. J. Trlica, "Environmental impacts of livestock on U. S. grazing lands," Ames, Iowa, 2002.
- [3] R. M. Monaghan and D. Barraclough, "Some Chemical and Physical Factors Affecting the Rate and Dynamics of Nitrification in Urine-Affected Soil," *Plant Soil*, vol. 143, pp. 11–18, 1992.
- [4] L. Olsvig-whittaker, E. Frankenberg, A. Perevolotsky, and E. D. Ungar, "Grazing , overgrazing and conservation: Changing concepts and practices in the Negev rangelands," *Secheresse*, vol. 17, no. 1/2, pp. 195–199, 2006.
- [5] M. Ginguld, A. Perevolotsky, and E. D. Ungar, "Living on the Margins: Livelihood Strategies of Bedouin Herd-Owners in the Northern Negev, Israel," *Hum. Ecol.*, vol. 25, no. 4, pp. 567–591, 1997.
- [6] E. Zaady, R. Yonatan, M. Shachak, and A. Perevolotsky, "The Effects of Grazing on Abiotic and Biotic Parameters in a Semiarid Ecosystem: A Case Study from the Northern Negev Desert, Israel," *Arid L. Res. Manag.*, vol. 15, no. 3, pp. 245–261, 2001.
- [7] C. Golodets and B. Boeken, "Moderate sheep grazing in semiarid shrubland alters small-scale soil surface structure and patch properties," *Catena*, vol. 65, no. 3, pp. 285–291, 2006.
- [8] I. Stavi, E. D. Ungar, H. Lavee, and P. Sarah, "Livestock Modify Ground Surface Microtopography and Penetration Resistance in a Semi-Arid Shrubland," *Arid L. Res. Manag.*, vol. 23, no. 3, pp. 237–247, 2009.
- [9] A. Bouskila, "Reptiles in Israel," in *The red book: Vertebrates in Israel*, A. Dolev and A. Perevolotsky, Eds. Jerusalem: Israel Nature and Parks Authority and the Society for the Protection of Nature in Israel, pp. 73–83, 2004.

- [10] E. D. Vance, P. C. Brookes, and D. S. Jenkinson, "An extraction method for measuring soil microbial biomass C", *Soil biology and Biochemistry*, vol. 19, no. 6, pp. 703-707, 1987.
- [11] P. C. Brookes, A. Landman, G. Pruden, and D. S. Jenkinson. "Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: a rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil." *Soil biology and biochemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 837-842, 1985.
- [12] R. G. Joergensen. "Quantification of the microbial biomass by determining ninhydrin-reactive N", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 301-306, 1996.
- [13] G. Huluka and R. Miller. "Particle size determination by hydrometer method" *Southern Cooperative Series Bulletin*, vol. 419, pp. 180-184, 2014.
- [14] R. Angulo-Jaramillo, J. P. Vandervaere, S. Roulier, J. L. Thony, J. P. Gaudet and M. Vauclin. "Field measurement of soil surface hydraulic properties by disc and ring infiltrometers: A review and recent developments". *Soil and Tillage Research*, vol. 55, no. 1, pp. 1-29, 2000.
- [15] J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper. "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon". *Environmental science & technology*, vol 37, no 20, pp. 4702-4708, 2003.
- [16] A. S. Allen and W. H. Schlesinger. "Nutrient limitations to soil microbial biomass and activity in loblolly pine forests". *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 36, no. 4, pp. 581-589, 2004.