

308-0169-98

קוד מחקר:

נושא: השפעת השימוש במי קולחין על מיקרומזהמים בקרקע

מוסד: מינהל המחקר החקלאי

ד"ר זאב גרסטל

חוקר ראשי:

3

חוקרים שותפים:

1996-1998

תקופת מחקר:

מאמרים:

תקציר

מטרות המחקר: מטרת העבודה העיקרית הייתה לבחון השפעת חומר אורגני מומס אשר נמצא בקולחין על תנועת מזהמים אורגניים בקרקע. נוכחות ח"א מומס עשוי להגביר את מסיסות המזהמים ולגרום לתנועה מזוהזת שלהם לעבר מי התהום.

עיקרי הניסויים והתוצאות: בשנה האחרונה של העבודה פותח מודל מתמטי המתאר השפעת ח"א מומס על תנועת מזהמים אורגניים בקרקע. המודל נבחן עם תוצאות מניסויי עמודות שבהם נקבעו הפרמטרים השונים בצורה עצמאית (ללא התאמה מתמטית). נמצא שמקדם הקישור בין המזהם לבין הח"א מומס קובע רגישות המערכת לתנועה מזוהזת. לחומצה הומית יש כושר קשירה גבוה יותר מאשר לחומצה פולבית. לכן חומצות פולביות ישפיעו על תנועת מזהמים באופן פחות מאשר אותו ריכוז של חומצה הומית. מדד מצוין לכושר הקשירה של מזהמים אורגניים הוא ה- $K_{ow}$  (מקדם חלוקה בין מים ואוקטנול). ככל שה- $K_{ow}$  גבוה יותר אזי החומר יעבור קשירה חזקה יותר ע"י ח"א מומס. המודל הצליח לחזות עקומות פריצה של מספר מזהמים מקרקעות קלות בהצלחה רבה.

המסקנות המדעיות: ריכוז הח"א המומס בקולחין תלוי במכון הטיהור ממנו הוא יוצא. במפעלי טיהור כמו השפד"ן שריכוז הח"א מומס פחות מ- 20-30 מ"ג/ל לא צפויות בעיות בתנועה מזוהזת של חומרי הדברה או מזהמים אחרים כאשר משתמשים בקולחין להשקיה. בשפכים ממפעלים אחרים (כגון: נתניה, עכו וכו') שבהם ריכוז הח"א המומס בקולחין גבוה יותר ויכול להגיע ל- 50-100 מ"ג/ל או יותר עלולה להיות בעיה בהשקיה ממושכת כתוצאה מהתרכזות הח"א בקרקע ע"י ריכוז תמיסת הקרקע (כתוצאה מאבפוטרינספירציה). במקרים אלו ריכוז הח"א המומס עשוי להיות פי כמה יותר גבוה ולכן כושר הקישור שלהם עולה בהתאם. נקודה זאת נבדקת היום בניסוי חממות.

תוצאות העבודה הוגשו בכמה כנסים וסדנאות הן בארץ והן בחו"ל. כמו כן הם היוו חלק חשוב בעבודת הדוקטור מספר מאמרים כרגע נמצאים כעת בשלבי הכנה.

תוכנית מס. 308-0169-98

## השפעת השימוש במי קולחין על מיקרומזהמים בקרקע

## The Effect of Effluents on the Fate of Pollutants in Soil

דו"ח סופי

מוגשת למדען הראשי, משרד החקלאות

ע"י

זאב גרסטל, אורי מינגלגרין, לאה לייב ועיסאם סבאח

המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה

מינהל המחקר החקלאי, בית דגן 50-250

Zev Gerstl, Uri Mingelgrin, Leah Leib and Isam Sabbach

Inst. Soil, Water & Environmental Sciences

Volcani Center, ARO, Bet Dagan 50-250, ISRAEL

[zgerstl@ias.volcani.agri.gov](mailto:zgerstl@ias.volcani.agri.gov)

### מבוא

שנה השלישית של העבודה נבחן מודל שפותח לתאר השפעת חומר אורגני מומס על תנועת מזהמים אורגניים. התוצאות מובאות כאן בהרחבה.

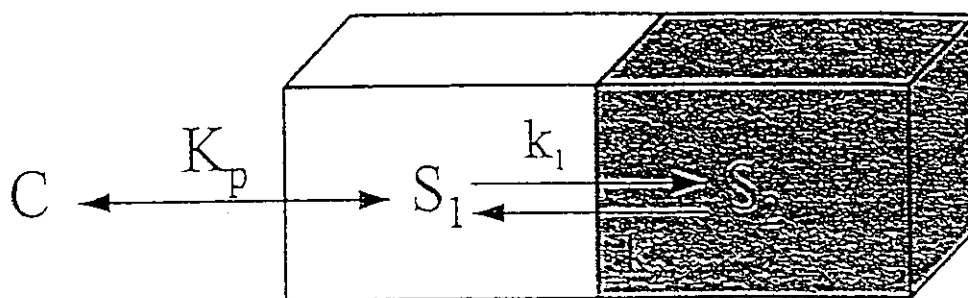
### פיתוח והתאמת מודל מתמטי

במודל הדו-רצף (Bicontinuum Model) ספיחת חומרים אורגניים נספחים בשני שלבים: א) שלב מהיר (מיד) - זהו שלב השיווי משקל ומתרחש תוך דקות ו- ב) שלב קינטי איטי יותר המתרחש תוך שעות ויותר. גישה זו מתוארת בציור 1. מודל זה ידוע בשם מודל שתי הקופסאות (TBM-Two Box Model).

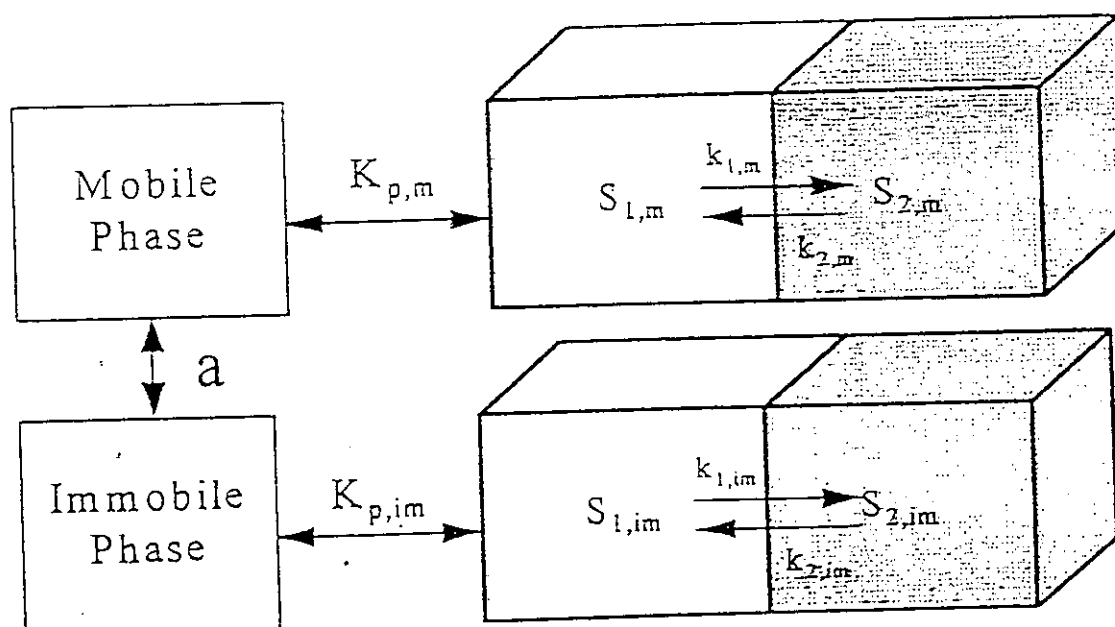
נגדיר את הפרמטרים הבאים:

C - ריכוז בפאזה הנוזלית

S<sub>1</sub> - ריכוז נספח בשלב הראשון (שלב שווי-משקל מיד)



ציור 1 : תאור סכימטי של מודל שתי הקופסאות (TBM)



ציור 2 : מודל רב מרכיבי של (Brusseau et al. 1989)

$S_2$  - ריכוז נספח בשלב השני (שלב איטי קובע קצב)

$k_1$  - מקדם קצב הספיחה מסדר ראשון (זמן<sup>1</sup>)

$k_2$  - מקדם קצב הדסורפציה מסדר ראשון (זמן<sup>1</sup>)

$K_p$  - מקדם הספיחה הלינארי

ע"י חיבור בין מודל שתי הקופסאות ומשוואת האדויקציה-דיספרסיה (A - D) החד מימדית, ניתן לכתוב את המודל החסר מימד, כאשר איזותרמת הספיחה מתוארת ע"י מודל לינארי, בצורה הבאה (ראה דוחות שנה א' ו- ב'):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + (\beta R - 1) \frac{\partial C}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial S^*}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial S^*}{\partial T} = \omega (C - S^*) \quad (2)$$

כאשר:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_p \quad (3)$$

$$\beta = \frac{1 + \frac{\rho}{\theta} F K_p}{R} \quad (4)$$

$$\omega = k_2 (1 - \beta) R L / \nu = k_2 (1 - F) \frac{\rho}{\theta} K_p L / \nu \quad (5)$$

$$S^* = \frac{S_2}{K_p (1 - F) C_0} \quad (6)$$

כאשר:

$\beta$  - פרקצית העיכוב המידי (fraction of instantaneous retardation)

$\omega$  - Damkohler number מייצג את היחס של זמן השהייה הידרודינמי לזמן ספיחה אופייני

$F$  - הפרקציה של המזהם הנספחת מהר (שווי-משקל)

מודל זה יכול לתאר שני מצבים של ספיחה קינטית האחת שבו ספיחה לא מגיעה לשיווי משקל מידית כתוצאה מתהליך ספיחה איטי (SNE-Sorption NonEquilibrium) והשני שבו האי שיווי משקל נובע מנוכחות מים נייחים והמזהם צריכים לעבור דיפוזיה מהמים הניידים למים הנייחים (TNE-Transport NonEquilibrium). מבחינה מתמטית אין הבדל בתיאור שני המצבים אמנם ישנה משמעות שונה למקדמים.

מודל הקינטי רב תהליכי (MPNE-Multiple Processes NonEquilibrium) פותח ע"י Brusseau et al. (1989) עבור המקרה שבו הקינטיקה (אי שווי-משקל) נגרמת ע"י שני הגורמים קובעי קצב, גורם ספיחה-דסורפציה (SNE) וגורם קשור להסעה (TNE). מודל זה פותח על מנת לתאר מעבר מזהם במצע נקבובי בו TNE ו SNE תורמים לאי שווי-משקל. ניתן לראות את התאור הקונספטואלי של מודל זה בציוור 2. מודל שתי הקופסאות שהתקבל עבור גישת הדו-רצף מייצג את מנגנוני התהליכים קובעי הקצב SNE, TNE ואת הדיפוזיה פנים חומר אורגני.

לפי מודל זה ספיחה מהירה מתרחשת בין האזור הנייד (mobile) לבין החומר האורגני הנמצא על השטח החיצוני של האגריגטים (שלב 1). המעבר מ 1 ל- 2 יתרחש כתוצאה מדיפוזיה פנים חומר אורגני ויהיה איטי יותר. המעבר בין האזור הנייד לבין האזור הנייח (immobile) יתרחש כתוצאה ממעבר מסה דיפוזיוני פנים חלקיקי (TNE) והוא שלב איטי. באזור הניח, המעבר לשלב 3 יהיה זהה למעבר לשלב 1 (ספיחה מידית) והמעבר מ 3 ל- 4 יהיה איטי יותר ולפי אותה עקרון של המעבר מ 1 ל- 2 (דיפוזיה פנים חומר אורגני הנמצא בפורות הפנימיות של האגריגטים).

התאמת מודל TBM לתוצאות נסיוניות כפי שדווח בספרות מאפשרת לשמש בסיס לפיתוח מודל מתמטי חדש שיתאר הסעת וגורל מזהמים הידרופוביים בנוכחות חומרים אורגניים מומסים. הרעיון של המודל מתבסס על ההנחה מנגנון הקינטיקה של שלושת המרכיבים, מזהם חופשי, מזהם קשור עם חומר אורגני מומס וחומר אורגני מומס חופשי, זהה ומתנהג לפי מודל שתי הקופסאות או שני אתרי ספיחה.

חומרים אורגניים מומסים נקשרים למזהמים אורגניים ע"י אנטראקציות הידרופוביות. הקישור בין המזהם לבין החומר האורגני המומס גורם לעליה מדומה במסיסותו של המזהם בפאזה המימית, תהליך שקבל השם "המססה" (הקטנת יכולת הספיחה על הקרקע, כלומר זה גורם לירידה בערכו של קבוע הספיחה  $K_p$ ). המנגנון של הקישור (binding) זהה למנגנון החלוקה (partitioning) של המזהם בין הפאזה המימית לבין הפאזה האורגנית בקרקע (Wershaw 1969, 1986; Chiou et al. 1983, 1986, 1987).

חשיבותה של התופעה הזו גדלה לאחרונה כתוצאה מכך, שחוקרים רבים טוענים שהסיבה לסטיות שהתקבלו בחזוי תנועת מזהמים בתת קרקע ובמי תהום נעוצה בכך שלא התחשבו, קודם, בנוכחות חומרים אורגניים מומסים במים. עבודות אחרונות הראו שנוכחות חומרים אורגניים והיומיים מומסים גרמה לזירוז הסעת ושחרור מזהמים הידרופוביים בקרקע חולית (Johnson & Amy, 1995; Johnson et al., 1995; Brusseau, 1993; Magee et al., 1991; Abdul et al., 1990).

בהנחה שההשערה, שחומרים אורגניים מומסים גורמים להורדת כושר הספיחה (ירידה של ערכו של  $K_p$ ) ועליה בקצב השחרור (עליה בערכו של  $k_2$ ) של המזהם, אזי לדבר זה תהיה משמעות חשובה בפיתוח טכנולוגיות לנקוי אתרים מזוהמים.

מוצע כאן מודל שמטרתו חזוי תנועת מזהמים הידרופוביים בקרקע בנוכחות חומרים אורגניים מומסים. מודל זה יתאר את משוואת המאזן של המזהם, החומר האורגני המומס והמזהם הקשור במערכת רציפה של קולונת קרקע חולית עניה בחומר אורגני הנמצאת בתנאי רוויה.

### מודל קונספטואלי

במודל המוצע הפאזה הנוזלית מכילה שלושה מרכיבים, מזהם חופשי (free) ומסומן באותיות  $f$ , מזהם קשור (bound) ומסומן באות B וחומר אורגני מומס DOM. הנחה ראשונית מראה התנהגות זהה של כל שלושת המרכיבים לפי מודל שתי הקופסאות (ראה ציור 3).

בתאור הסכימטי הקבועים מוגדרים בצורה הבאה:

$K^f, K^b, K^{DOM}$  - קבועי הספיחה (חלוקה) של החומר האורגני החופשי, המזהם הקשור (b) והמזהם החופשי ( $f$ ) בהתאם.

$S_1^f, S_1^b, S_1^{DOM}$  - כמות החומר האורגני המומס החופשי, המזהם הקשור והמזהם החופשי שנספחה בשלב הראשון (מידי).

$S_2^f, S_2^b, S_2^{DOM}$  - כמות החומר האורגני המומס החופשי, המזהם הקשור והמזהם החופשי שנספחה בשלב השני (שלב קובע קצב).

$k_1^f, k_1^b, k_1^{DOM}$  - קבוע קצב הספיחה בשלב קובע קצב (1 / זמן) עבור חומר אורגני מומס, מזהם קשור ומזהם חופשי בהתאם.

$k_2^f, k_2^b, k_2^{DOM}$  - קבוע קצב השחרור עבור חומר אורגני מומס, מזהם קשור ומזהם חופשי בהתאם.

מעברי המסה המהירים (ספיחה מיידית) 1, 3 ו- 5 מתרחשים בין התחום הנייד (בין חלקיקי לבין שטח החומר האורגני המצוי בחלק החיצוני של החלקיקים או לבין אתר ספיחה שלא בהכרח מכיל חומר אורגני. שלב זה נקרא שלב שווי-משקל ובד"כ 40 - 60% מכלל המזהם האורגני נספח בשלב זה. תהליך ספיחה -דסורפציה קובע קצב מתרחש בשלבים 2, 4 ו- 6 עבור מזהם אורגני חופשי, מזהם קשור וחומר אורגני מומס בהתאם. תהליך זה מתרחש לפי מנגנון דיפוזיה פנים חלקיקית או פנים מטריצת החומר האורגני ו/או פנים אתרי ספיחה שונים מבחינה אנרגטית.

### הנחות ותנאי המודל יהיו כדלהלן:

- 1 - קיום הנחת REV (נפח בסיסי מייצג)
- 2 - גישת הרצף
- 3 - קולונה חד מימדית, הומוגנית וסופית
- 4 - הזנחה תהליך הפירוק הביולוגי
- 5 - תנאי רוויה
- 6 - מנגנון קובע קצב לפי מודל שתי קופסאות TBM
- 7 - הקישור בין המזהם האורגני והחומר האורגני המומס יתרחש ביחס 1:1
- 8 - קצב ראקצית הקישור מהיר (מידי) ולכן, מתקיימת הנחת שווי - משקל

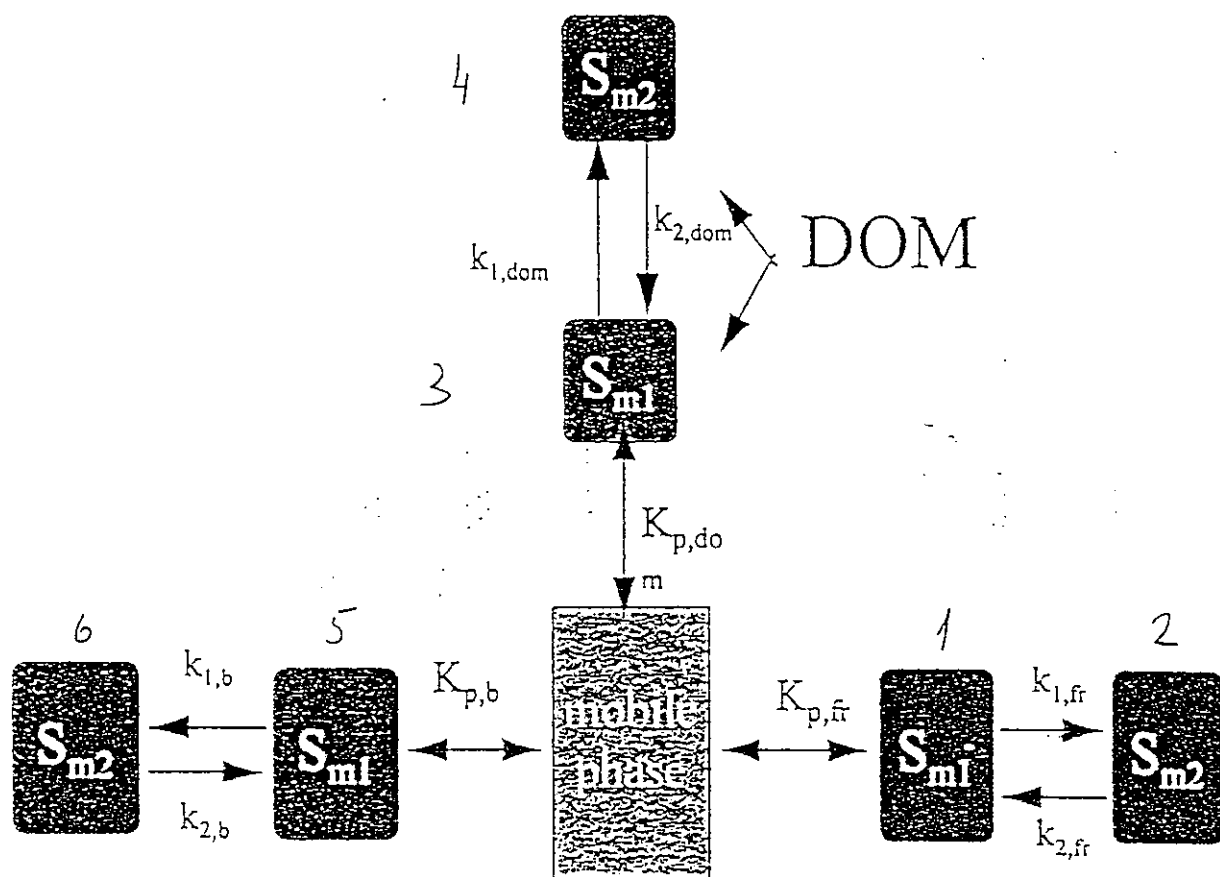
### מודל מתמטי

בשווי-משקל מתקיים הקשר הבא:

$$[DOM] + C^f \Leftrightarrow C^b \quad (7)$$

ואז קבוע הקישור מוגדר בצורה הבאה:

$$Kb = C^b / (C^f [DOM]) \quad (8)$$



ציר 3  
תאור סכימתי של המודל המוצע

כאשר  $C^b, C^{\bar{b}}$  ריכוז המזהם האורגני החופשי והקשור בהתאם.

ע"י השימוש בקשר:  $C^b + C^{\bar{b}} = C^T$  מתקבלים הבאים עבור המזהם הקשור והחופשי:

$$C^{\bar{b}} = C^T / (1 + K_b[DOM]) \quad (9)$$

$$C^b = C^T / (1 + (1/K_b)[DOM]) \quad (10)$$

מודל שני אתרי ספיחה או שתי הקופסאות ניתן לתאור באופן עקרוני בצורה הבאה:

$$C \leftrightarrow S_1 \leftrightarrow S_2 \quad (11)$$

כאשר  $C$  הינו ריכוז המזהם בפאזה הנוזלית,  $S_1$  ריכוז מזהם נספח בשלב הראשון (משקל/משקל) ו  $S_2$  ריכוז מזהם נספח בשלב קובע קצב.

בהנחה שתהליך הספיחה מתרחש לפי מודל ספיחה לינארית בשני אתרי ספיחה, איזותרמת הספיחה הכללית תהיה:

$$S_T = S_1 + S_2 = K_p C \quad (12)$$

כאשר:

$$S_1 = FK_p C \quad (13)$$

$$S_2 = (1-F)K_p C \quad (14)$$

ע"י חיבור בין מודל שני אתרי ספיחה לבין משוואת האדויקציה-דיספרסיה (A-D) החד מימדית, ניתן לכתוב את המודל באותה צורה כפי שתואר ע"י Selim et al. (1976). בצורת משוואה חסרת מימד שמתארת תנועת מזהם ספיח דרך מצע נקבובי הומוגני חד מימדי בתנאי רוויה וזרימת מים יציבה:

$$\frac{\partial C}{\partial T} + (\beta^* R^* - 1) \frac{\partial C}{\partial T} + (1 - \beta^*) R^* \frac{\partial S^*}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (15)$$

$$(1 - \beta^*) R^* \frac{\partial S^*}{\partial T} = \omega^* (C - S^*) \quad (16)$$

כאשר:

$$R^* = 1 + \frac{\rho}{\theta} F \left( \frac{K_p^f + K_p^b K_b [DOM]}{1 + K_b [DOM]} \right) \quad (17)$$

$$\beta^* = \frac{1 + \frac{\rho}{\theta} F \left( \frac{K_p^f + K_p^b K_b [DOM]}{1 + K_b [DOM]} \right)}{R^*} \quad (18)$$

$$\omega^* = k_2 (1 - \beta^*) R^* L / \nu = k_2^* (1 - F) \frac{\rho}{\theta} K_p^* L / \nu \quad (19)$$

$$K_p^* = \left( \frac{K_p^f + K_p^b K_b [DOM]}{1 + K_b [DOM]} \right) \quad (20)$$



$$S^* = \frac{S_2}{\left( \frac{K_p^{fr}}{1 + K_b[DOM]} \right) (1-F)C_0} \quad (21)$$

כאשר:

$K_p^{fr}, K_p^b$  - מקדמי ספיחה (חלוקה) עם הפאזה המוצקת (קרקע) של המזהם הקשור והחופשי בהתאם.

$K_b$  - מקדם הקישור בין המזהם האורגני לבין החומר האורגני המומס.

$[DOM]$  - ריכוז חומר אורגני מומס.

שאר הפרמטרים והמשתנים נשארו כפי שהוגדרו בדיחות הקודמות. בהנחה שמזהם אורגני קשור מתנהג בצורה דומה לחומר אורגני, ז"א כושר הספיחה שלו מאד חלש יחסית למזהם החופשי ( $K_p^{fr} \gg K_p^b$ ) יתקבלו הבטויים הבאים עבור הפרמטרים הנ"ל בצורה הבאה:

$$R^* = 1 + \frac{\rho}{\theta} \left( \frac{K_p^{fr}}{1 + K_b[DOM]} \right) \quad (22)$$

$$\beta^* = \frac{1 + \frac{\rho}{\theta} F \left( \frac{K_p^{fr}}{1 + K_b[DOM]} \right)}{R^*} \quad (23)$$

$$K_p^* = \left( \frac{K_p^{fr}}{1 + K_b[DOM]} \right) \quad (24)$$

$$S^* = \frac{S_2}{\left( \frac{K_p^{fr}}{1 + K_b[DOM]} \right) (1-F)C_0} \quad (25)$$

על מנת שתהיה אפשרות לשימוש במודל הנ"ל בטור מודל חזוי ולא רק מודל התאמה יש לחשב את הפרמטרים השונים בצורה בלתי תלויה וע"י קשרים וקורלציות אמפיריות שונות.

### קורלציה לחישוב מקדם הקישור $K_b$

כפי שניתן לראות משתי קבוצות המשוואות הנ"ל, בהתחשב עם ספיחת המזהם האורגני הקשור או בהתעלם ממנה, יש צורך בחישוב או חזוי מקדם הקישור  $K_b$ . לעיתים, מקדם הקישור של אותו מרכיב היה שונה בעבודות שונות כפונקציה של מקור החומר האורגני המומס כמו תומצה אורגנית מסוג מסויים או ממקור מסוים או תומצה פולבית, אם בכלל, כפי שניתן לראות בטבלה 1 נעשה שימוש רב בקורלציות מבוססות על הקשר של האנרגיה החופשית אשר שומשו בהצלחה לחזוי מקדמי הספיחה והחלוקה של מרכיבים אורגניים שונים.

(1992) Rav-Acha & Rebhun הציעו את הקשר:

$$\log K_b = 1.85 + 0.67 \log K_{ow} \quad (26)$$

לעומת קשר זה (1996) Rebhun et al. קבלו, על סמך ניתוח רחב יותר של התוצאות המסוכמות בטבלה מספר 1 את הקשר:

$$\log K_b = 0.71 + 0.8 \log K_{ow} \quad (27)$$

עבור שתי הקורלציות (משוואות 26 ו- 27) הנ"ל, השתמשו החוקרים במקדם החלוקה אוקטנול-מים ( $K_{ow}$ ) ממאגר הנתונים של EPA.

בחירת הערך הנכון של  $K_{ow}$  דרשה בדיקה מעמיקה יותר. אי לכך, בוצעה סקירה רחבה יותר עבור המקדם  $K_{ow}$ . מסקירת הספרות המקצועית נמצאו  $K_{ow}$ -ים שונים עבור אותו מרכיב כתלות במקור ובדרך החישוב או המדידה.

טבלה 1. ריכוז ערכי מקדמי אוקטנול-מים ומקדמי הקישור מהספרות.

Compound	Log-Kow (ave)	Log-Kow (EPA)	Log Kow (lit)	Log-Kb	Method
Naphthalene	3.359	3.37	3.37	3.02	Dialysis
Anthracene	4.473	4.45	4.54	4.42	Fluorescence
			4.55	4.93	Fluorescence
			4.45	4.3	Dialysis
			4.45	4.15	Dialysis
Phenanthrene	4.494	4.46	4.34	4.73	Fluorescence
			4.16	4.02	Dialysis
				4.64	Fluorescence
Pyrene	5.06	5.18	5.18	4.37	Fluorescence
			5.18	5.23	Fluorescence
Fluoranthene	5.142	5.33	5.22	5.32	Fluorescence
Benz[α]anthracene	5.738	5.61	5.91	5.67	Dialysis
			5.62	5.17	Dialysis
Benzo[α]pyrene	6.197	5.98	6.5	6.44	Dialysis
			6.06	6.12	Dialysis
Perylene	6.368	6.5	6.5	5.98	Fluorescence
3-methylcholanthracene	6.878	7.11	6.31	5.49	Dialysis

לחישוב או מדידת  $K_{ow}$  ישנם דרכים ושיטות שונות שהם:

1 - נסיונית

2 - חישובית לפי מבנה מולקולרי

3 - חישובית לפי שטח פנים מלקולרי כללי

4 - קורלציה עם המסיסות

ז"א אין דרך אחת ויחידה שמקובלת על כולם לחשוב ו/או למדידת הערך של  $K_{ow}$  ולכן בוצע נסיון למצוא רוב הנתונים המדווחים בספרות המקצועית. הנתונים נותחו סטטיסטית במטרה לקבל ערך מייצג ביותר למקדם אוקטנול-מים.

למטרה זו נלקחו עשרות ערכים של  $K_{ow}$  עבור 9 מרכיבים מקבוצת שמדווחים ב-Mackay et al. (1992). לערכים השונים בוצע ניתוח סטטיסטי רחב שכלל, ממוצע, סטית תקן, חציון, וכל מני מבחנים סטטיסטיים. הערכים שנפלו מחוץ לסטית התקן נזרקו והניתוח בוצע שנית על מנת להקטין את ההפרשים ולקבל סטיית תקן מנימלית.

#### קורלציה בין $K_{ow}$ לבין $K_p$

בעבודות קודמות סוכם רוב הקורלציות המקשרות בין  $K_{ow}$  לבין  $K_p$  או  $K_{oc}$  כאשר:

$$K_p = f_{oc} K_{oc} \quad (28)$$

התברר, מסקירה זו, שהקורלציות שונות ותלויות בקבוצת המזהמים האורגניים. תוצאה זו ברורה

בצורה טובה יותר כאשר מבצעים את ההשוואה בין הקורלציות של Means et al. (1980)

$$\log K_{oc} = -0.37 + \log K_{ow} \quad (29)$$

ושל Karickhoff et al. (1979)

$$\log K_{oc} = -0.21 + \log K_{ow} \quad (30)$$

שתי הקורלציות התקבלו עבור מזהמים מקבוצת PAH. קורלצי ראשונה (29) כללה 22 מזהמים אורגניים רבי טבעות ארומטיות והשנייה כללה 10 מרכיבים. לעבודה זו נבחרה הקורלציה של Means et al. (1980) מהסיבה שהיא מייצגת מספר רב יותר של מזהמים.

על סמך שתי הקורלציות המקשרות מקדם הקישור עם  $K_{ow}$  והמשוואה של חישוב מקדם הספיחה או החלוקה מה  $K_{ow}$  הנתונים הפסיקליים של המצע הפרוויבי ונתוני הזרימה, ניתן לחשב את כל הפרמטרים של שווי משקל הדרושים לחזוי עקומת הפריצה של מזהם אורגני כל שהוא בקרקע. על מנת לחשב את הפרמטר הקינטי ( $\omega$ ) יש צורך בהערכת מקדם הקצב מסדר ראשון ( $k_2$ ). על כן, יש צורך בקורלציה נוספת המקשרת בין מקדם הספיחה (חלוקה) לבין המקדם הקינטי.

#### קורלציה בין $K_p$ לבין $k_2$

גם קשר זה אינו חדש, חוקרים רבים כבר התייחסו אליו (Brusseau et al., 1989, 1990). קשר הפוך בין  $k_2$  לבין מקדם הספיחה הוצע, גם ע"י Nkedi-Kizza et al. (1989). Brusseau & Rao (1989) התאימו גישת הקשר של אנרגיה תופשית לינארית (LFER) לניתוח מספר רב של מזהמים אורגניים הידרופוביים עם סוגי סופחים שונים. מהניתוח שלהם התקבל הקשר הלינארי ההפוך של log-log בין  $k_2$  לבין  $K_p$ . קשר זה נחשב לכלי חשוב להערכת מקדמי הקינטיקה לפחות עבור סופחים הזהים

לאילו שנחקרו ע"י Brusseau & Rao (1989). האחרונים חזו, ובהצלחה, עקומות פריצה של מזהמים אורגניים והידרופוביים ע"י שימוש בקורלציה זו. כמוכן, בפרק הבא ניתן לראות שימוש רחב בקורלציה זו ובקורלציות האחרות במטרה לביצוע חזוי בלתי תלוי של מזהמים הידרופוביים אחדים בקרקעות חוליות.

הקשר שהוצע ע"י Brusseau & Rao (1989) עבור המדגם הגדול של המזהמים היה:

$$\log k_2 = 0.301 - 0.668 \log K_p \quad (31)$$

$$\log k_2 = 0.96 - 0.84 \log K_p \quad (32) \text{ ו-}$$

עבור מזהמים מקבוצת ה PAH.

קשר זה ניתן לקבל מתוצאות נסויי מזהמים אורגניים עם ממיסי עזר (מתנול). ממס העזר גורם להגדלת מסיסות המזהם בפאזה הנוזלית, אי לכך, הספיחה קטנה ומקדם הקינטי של הדסורפציה גדל. לכל אחד משלושת המזהמים נבחנו עקומת הפריצה והאלוציה עם 4 ריכוזים שונים של ממיס עזר (מתנול) והתוצאות נותחו לפי מודל אי שווי-משקל לפי שני אתרי ספיחה בעזרת מודל CFITIM (Van Genuchten, 1981). תוצאות אלו עם תוצאות שחולצו מעקומות הפריצה של naphthalene, toluene ו-phenanthrene לבד עם קרקע חמרה חולית עניה בחומר אורגני, נותחו סטטיסטית וחולץ מהניתוח קשר לינארי הפוך בין  $k_2$  לבין  $K_p$  בצורה הבאה:

$$\log k_2 = 0.51 - 0.7 \log K_p \quad n=13, R^2 = 0.94 \quad (33)$$

בציור הבא (4) מתואר הקשר הנ"ל עבור התוצאות הנסיוניות (נקודות מלאות) של עבודה זו אשר בוצעו בשתי המערכות הנחקרות (קרקע חמרה וחול מטופל). לעומתם, ועל אותה התאמה לינארית מתוארים הערכים מהספרות המקצועית עבור קבוצת כלורובנזנים וקבוצת חומרים רבי טבעות ארומטיות (Brusseau & Rao (1989).

תוצאות נסיוניות התקבלו מנסויי השפעת ממיסי עזר על קצבי ספיחה ושחרור ומנסויים רציפים אחרים במערכות קרקע טבעית ונסויים במערכת חול מטופל עבור המזהמים פנטרן אנטרסן ופלורנטין בנוכחות ובהעדר חומרים אורגניים מומסים.

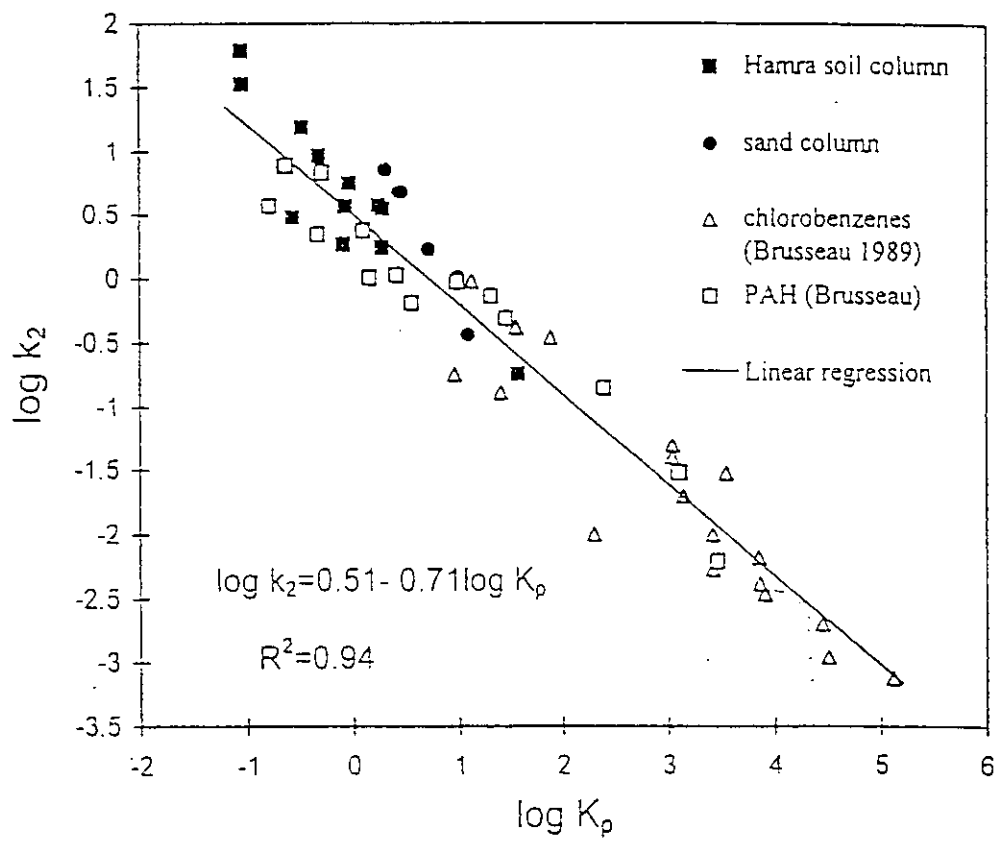
Brusseau & Rao (1989) סכמו הרבה תוצאות נסיוניות שחלקם התבצעו במערכות, דרכים וקרקעות שונות אשר צוטטו מהספרות נמקצועית וחלקם האחר בוצע ע"י החוקרים עצמם. מציור זה ניתן לראות בצורה ברורה ביותר את נכונות הקשר המוצע ע"י ההתאמה הטובה בין ספקטרום הערכים הרב ששיך למערכות, מזהמים ודרכי ביצוע שונים. למרות השונה הרב במגוון הרחב של הנסויים הרבים, התקבלה קורלציה טובה  $R^2 = 0.94$ .

גם, לגבי התוצאות הנסיוניות של עבודה נוכחית וגם, לגבי, הנתונים מהספרות המקצועית, ספקטרום המזהמים, השיטות, והמערכות הנסיוניות רחב ומשונה. למרות שוני זה, הנתונים מתאימים לקורלציה בצורה טובה, דבר זה מוכיח את נוכחות התלות המוצעת.

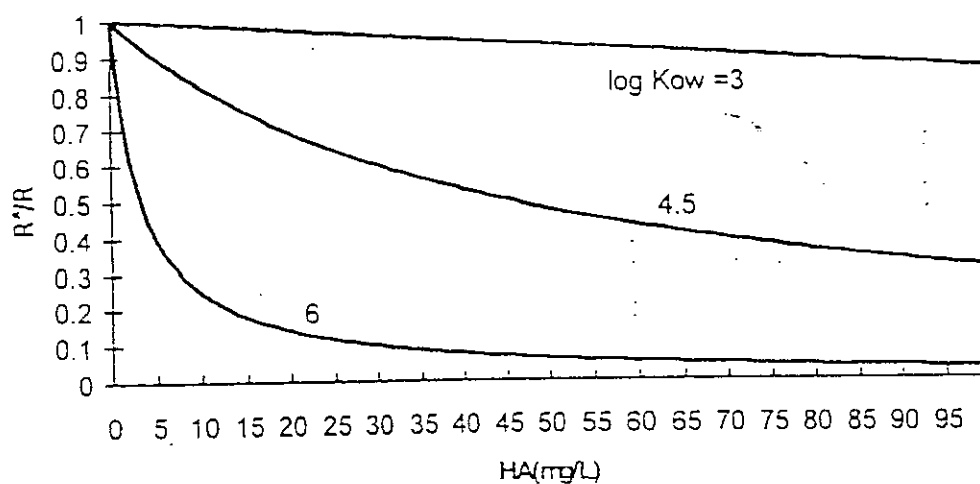
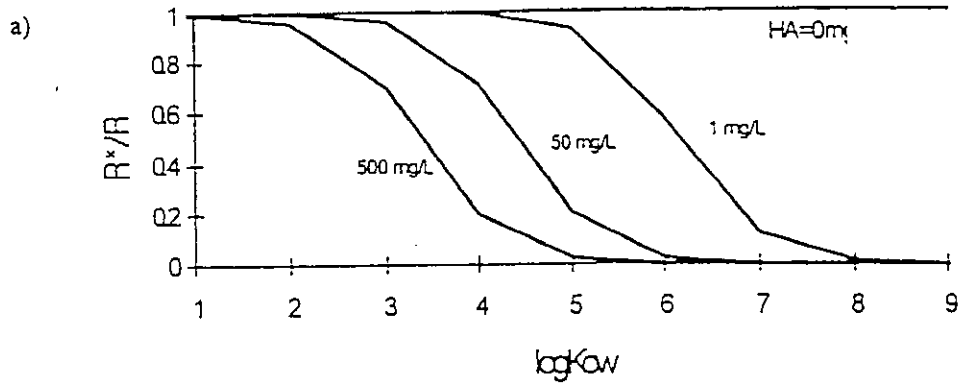
#### השפעת הקישור על העיכוב:

השפעת הקישור בין חומר אורגני מומס לבין מזהם אורגני הידרופובי על העיכוב שלו בקרקע כפי שחושב ממודל מתואר בציור 5 בצורה של  $R^*$  כנגד  $\log K_{ow}$  וריכוז חומר אורגני מומס בתחום 0-500 מג"ל מסומן כ- DOM.  $R^*$  חושב לפי משוואה 22.

ציור זה מראה שהשפעת ח"א מומס על העיכוב זניחה בתחום של  $\log K_{ow} < 4$ . במטרה להוריד את העיכוב היחסי ב- 40-50% בתחום  $\log K_{ow} = 3$  דרוש חומר אורגני מומס בריכוז גבוהה מאוד (מעל

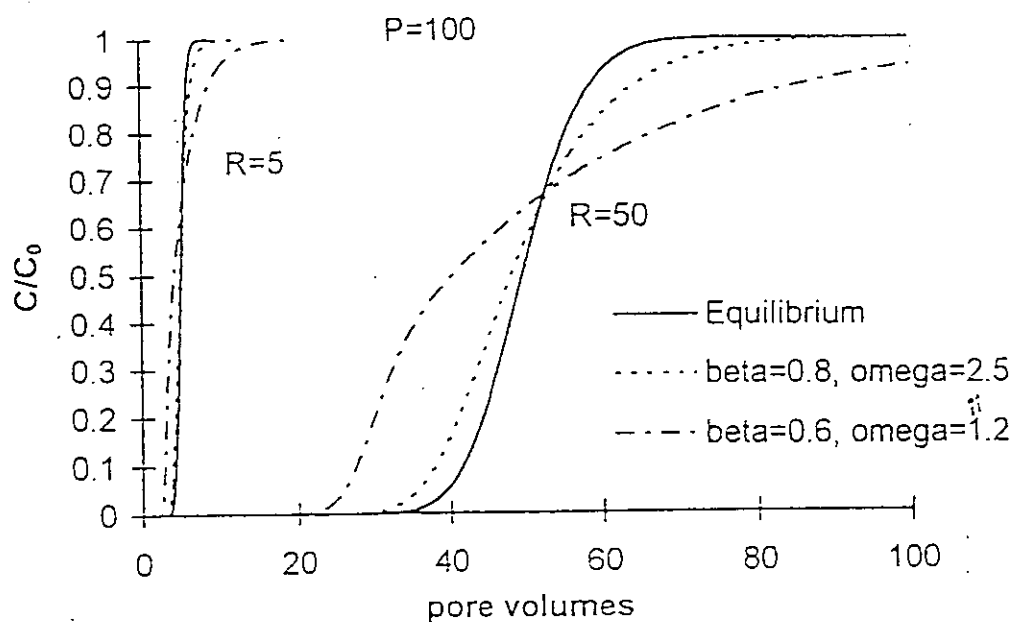


ציור 4: תלות בין המקדם הספיחה הקינטי  $k_2$  לבין מקדם השווי משקל של הספיחה  $K_p$



(b)

ציור 5 : הקטנת העיכוב של מזהם אורגני ע"י קישור עם הא"ם (a) השפעת ריכוז חה"ם (b) השפעת הידרופוביות המזהם



ציור 6 : השפעת קצב התהליכים על תופעת הזינוב והמריחה של עקומות הפריצה

500 מג"ל). ריכוז זה קשה להשגה בגלל תחום המסיסות המוגבל של חומר אורגני מומס בתנאי pH נורמליים (6-8). לעומת זאת, הורדה ניכרת הושגה עבור מזהם הידרופובי חזק ( $\log K_{ow} \geq 5$ ). הורדה של פי 10-30 בערכו של מקדם העיכוב התקבלה עבור מזהמים הידרופוביים חזקים וע"י שימוש בריכוז נמוך יחסית של חומר אורגני מומס (10-30 מג"ל). מהצורים 5a ו-5b ניתן לראות שהורדה משמעותית באחוז הספיחה והעיכוב מתקבלת עבור מזהמים אורגניים הידרופוביים בעלי  $\log K_{ow} > 4$  והורדה חזקה יותר מתקבלת עבור  $\log K_{ow} > 5$ . כושר הספיחה והעיכוב של מזהמים בעלי הידרופוביות חלשה מושפעים מעט מאד מאפקט הקישור שלהם עם חומר אורגני מומס בתחום הריכוזים שנחקרו. מאידך, יש לזכור שמזהמים מהקטגוריה הזו שכמעט לא מושפעים מהקישור עם חומרים אורגניים מומסים, הם בעצמם נספחים חלש ולא מהווים בעיה של עיכוב משמעותי בקרקע ובמי תהום. ז"א, צריך מעט נפחי פורות של מים בלבד לנקוי מושלם של קרקע ספוחה במזהם הידרופובי חלש. לעומת זאת, מזהמים הידרופוביים חזקים מתעכבים יותר בקרקע ודרושים אלפי נפחי פורות לשטיפים ע"י מים בלבד. לדוגמא מזהם בעל  $\log K_{ow} = 6$  מתעכב פי 3 סדרי גודל יותר ממזהם בעל  $\log K_{ow} = 2$  ולכן זה לא מפתיע בכלל שהקישור משפיע חזק על העיכוב של מזהמים בעלי הידרופוביות חזקה. לדבר זה השלכה חשובה מאד על נושא נקוי אתרים מזהמים. ז"א למזהמים בעלי הידרופוביות חלשה דרוש מספר קטן של נפחי פורות של מים בכדי לשחררם מהקרקע, לעומת מאות ואפילו אלפי נפחי פורות הדרושות לשחרור ונקוי אתרים מזהמים במזהמים הידרופוביים חזקים. למזהמים אלו יש צורך בהקטנת העיכוב שלהם בקרקע ולהגדלת הדסורפציה והשחרור שלהם, דבר המתבטא בהקטנת נפח המים הדרוש לנקוי אתר מזהם וזה כתוצאה מאפקט הקישור של המזהמים עם חומר אורגני מומס.

#### חזוי עקומי הפריצה

חזוי של עקומת פריצה של מזהם במצע נקבובי על סמך נתוני היסוד (חזוי בלתי תלוי) דורש חישוב של הפרמטרים הבאים:  $\beta$ ,  $\omega$ , ו- $R$  ניתן לחשב את מקדם העיכוב  $R$ . מקדם הקישור חושב ע"י משוואה 27 ומקדם הספיחה ע"י משוואה 29 בהנחה ש  $F=0.6$  (שבר הספיחה המיידית) ניתן לחשב את  $\beta$  לפי משוואה 23. לחישוב  $\omega$  דרושה הקורלציה 31 או 32 המקשרת בין מקדם השווי משקל (חלוקה) לבין קבוע הקצב של השחרור מסדר ראשון. בעזרת קבוע הקצב המחושב לפי משוואה 32 ניתן לחשב  $\omega$  לפי משוואה 19.

כדי להראות חשיבות הפרמטרים הנ"ל ובמיוחד הפרמטר הקינטי (נכלל ב  $\omega$ ), ציורו עקומי פריצה השערתיים עבור שני מזהמים בעלי כושר ספיחה שונה על מספח כלשהוא. בציור 6 ניתן לראות שתי סדרות של עקומי פריצה, אחת עם מקדם עיכוב 5 (מזהם הידרופובי חלש) והשני עם מקדם עיכוב של 50 (הידרופובי חזק יותר). העקומות צוירו בהנחה שמקדם פכלט שווה 100 (דיספרסיה זניחה) והתייחסו למצב של שווי-משקל (עקומה חדה), מצב שליטת קצב קלה ומצב של שליטת קצב חזקה יותר (תופעת זינוב ומריחה). ההבדל בין המצב הראשון לאחרון גדול יותר ככל שהמזהם נספח חזק יותר כפי שניתן לראות בציור זה ומבחינה יישומית הבדל זה גורם להפרש גדול של כמות המים הדרושה עד הפריצה (גם הדרושה לשטיפה) בין אם התהליך מתרחש בתנאי שווי-משקל לבין אם הוא נשלט ע"י מנגנון קצב דיפוזיוני למשל. ז"א ככל שתהליכי ספיחה - דסורפציה נשלטים ע"י קצב התהליכים אזי תופעת זינוב ומריחה תתקבל ותגרום להפרש גדול

יותר בכמות המים או בזמן עד הפריצה והזמן וכמות המים הדרוש לשטיפת קרקע ממזהם אורגני הידרופובי.

### חזוי עקומי מומסים פריצה בנוכחות חומרים אורגניים טבעיים

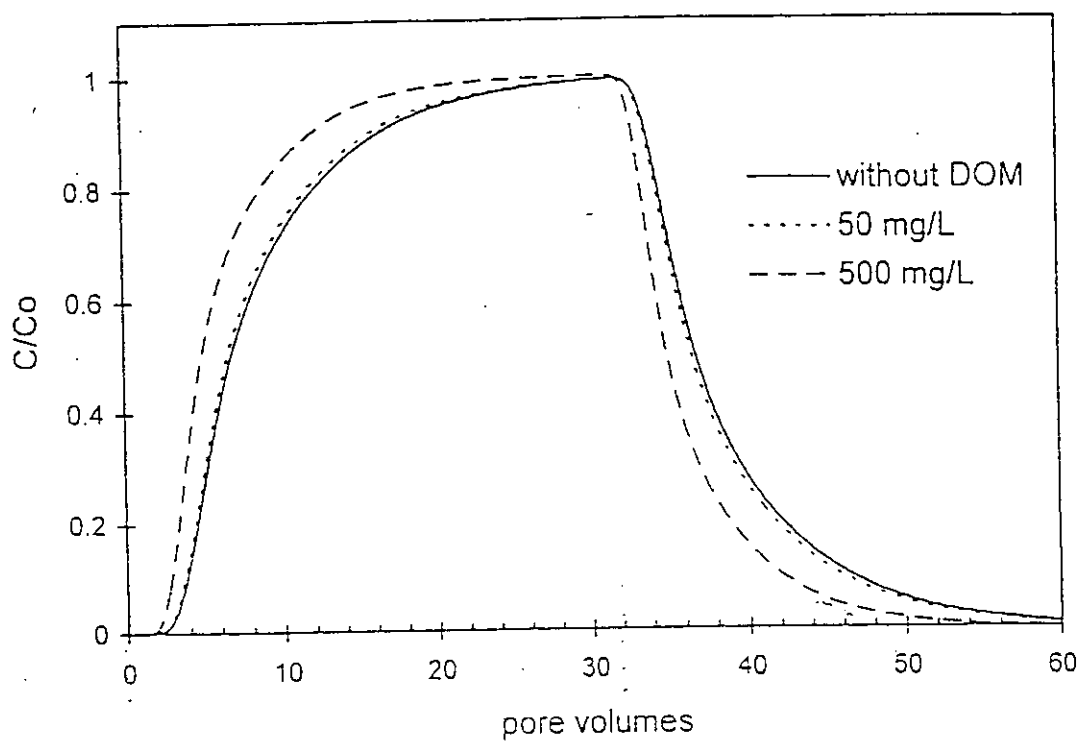
החשובים בוצעו עבור מודל של קולונת קרקע חולית עם אחוז חומר אורגני של 0.4%, צפיפות של 1.6 גרם/סמ"ק ושבר חללים של 0.4. החישובים בוצעו עבור מזהמים בעלי  $\log K_{ow} = 3, 4, 5, 6$  עם ריכוזי חומר אורגני מומס הנעים בין 0-500 מג"ל. חישוב קבוע הספיחה נעשה בהנחה שתכולת חומר אורגני היא התורם העיקרי לספיחה.

ציור 7 מתאר את עקומי הפריצה ואלוציה של מזהם בעל  $\log K_{ow} = 3$  בנוכחות חומר אורגני טבעי מומס בריכוז 50,0 ו-500 מג"ל. כפי שניתן לראות מציור זה, דרוש חומר אורגני מומס בריכוז גבוהה יחסית על מנת לראות השפעה משמעותית של חומר אורגני מומס על זירוז תנועה למזהם זה, הדבר זהה, גם, עבור האילוציה (שטיפה) של המזהם מהקרקע. ציור זה מראה בצורה ברורה מאד שמזהם הידרופובי חלש ( $\log K_{ow} = 3$ ) לא מושפע מאפקט הקישור אפילו אם ריכוז החומר האורגני המומס הוא גבוהה (500 מג"ל).

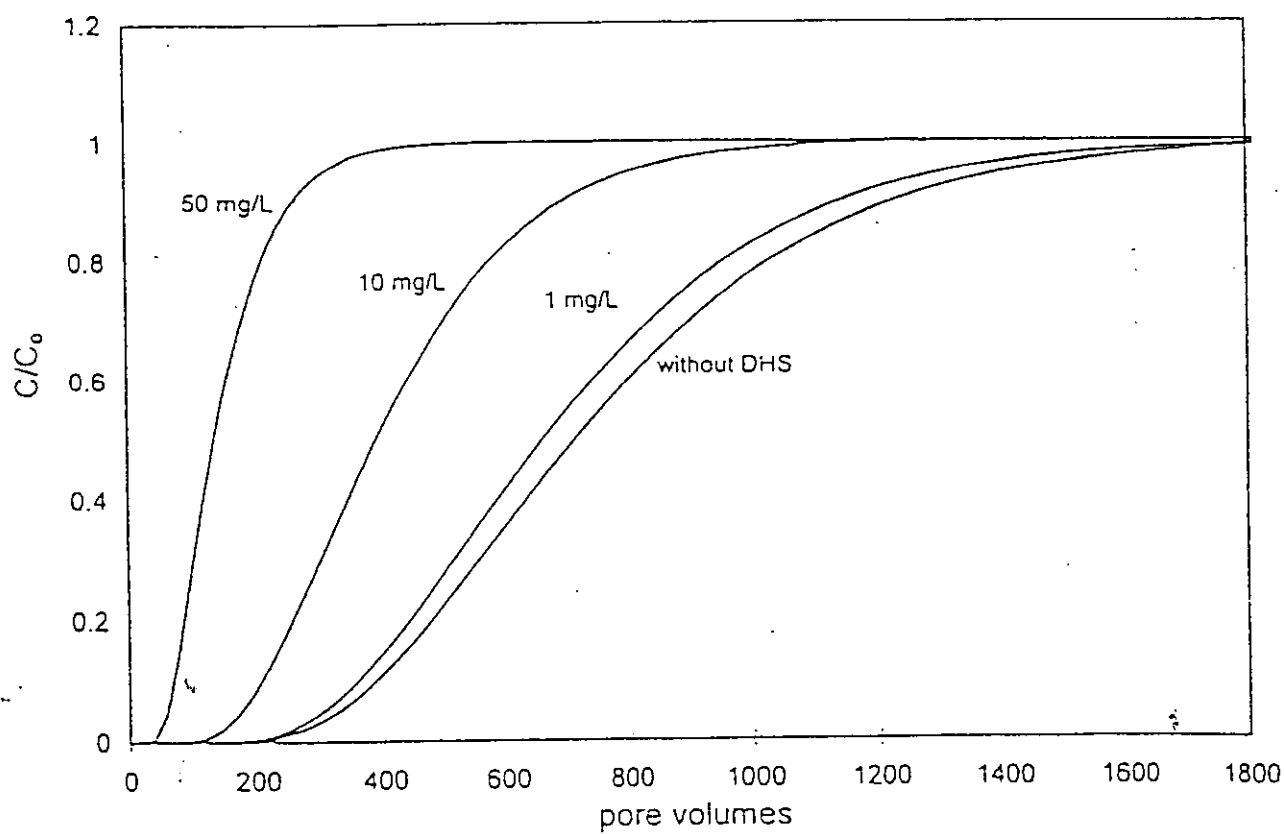
בציור 8 ניתן לראות את ההשפעה החזקה של חומר אורגני מומס על זירוז עקומי הפריצה של מזהם בעל  $\log K_{ow} = 5$  בריכוזים שונים של חומר אורגני מומס. כפי שזכר קודם, ככל שהמזהם הידרופובי יותר אפקט הקישור חזק יותר. בציור 8 ניתן לראות, שמקדם העיכוב של המזהם לבד היה בסביבות 800 נפחי פורות של מים. ע"י השימוש בחומר אורגני מומס בריכוז 10 מג"ל בלבד ירד מקדם העיכוב ל 400 נפחי פורות של מים כאשר השימוש בריכוז של 50 מג"ל של חומר אורגני מומס הראה הורדה של סדר גודל בערכו של מקדם העיכוב (80-100). הורדה משמעותית זו בערכו של מקדם העיכוב מלווה בזירוז קצב תהליכי הספיחה והדסורפציה. את הזירוז בקצב התהליכים ניתן ע"י השנוי בצורות עקומות הפריצה. כפי שניתן לראות בציור 8 ככל שריכוז החומר האורגני הטבעי המומס גדל המריחה והזינוב בעקומות הפריצה קטן. משמעות הדבר שמיעוט ספיחה מביאה להגדלת קבוע הקצב  $k_2$  של ספיחה - דסורפציה. כפי שהוסבר קודם המקור של הקשר ההפוך בין קבוע הקצב לבין קבוע הספיחה בשווי-משקל הינו נובע מקשר מנגנוני של דיפוזיה פנים חלקיקית ואו דיפוזית שטח. ז"א ככל שמקדם הדיפוזיה פנים חלקיקית גדול יותר קצב תהליכי ספיחה ודסורפציה מהירים יותר ולכן ניתן לומר שקישור המזהם ההידרופובי ע"י חומר אורגני מומס גורם, ככל הנראה, לזירוז והגדלת מקדם הדיפוזיה פנים חלקיקית.

זירוז ספיחה ודסורפציה צפוי עבור מזהמים הידרופוביים ( $\log K_{ow} > 4.5$ ) ואפקט חזק של הקישור על הספיחה והדסורפציה צפוי עבור מזהמים הידרופוביים מאד ( $\log K_{ow} \geq 5$ ). בציור 9 מוצגות עקומות האילוציה (שטיפה) של מזהם הידרופובי חזק (בעל  $\log K_{ow} = 5$ ). בציור זה רואים שדרושים כ- 2000 נפחי פורות של מים על מנת לשטוף את המזהם מהקרקע בצורה כללית. ע"י השימוש בחומר אורגני מומס בריכוז של 50 מג"ל, נפח המים הדרוש לשטיפת המזהם קטן עד ל- 400 נפחי פורות. בנוסף לזה, חזית עקומת האילוציה בציור 9 עבור מזהם לבד מאופיינת ע"י זינוב ומריחה בסופה, כאשר השטיפה בחומר אורגני מומס בריכוזים השונים הקטינה תופעה זו של זינוב באופן ברור. תופעה של זינוב בחזית עקומת הפריצה והאילוציה התקבלה כתוצאה של תהליכים קובעי קצב המושפעים מאי שווי-משקל של ספיחה-דסורפציה ושל הסעה (Brusseau & Rao, 1989). לכן, ניתן לומר שהקטנת תופעה זו פירושה זירוז בקצב תהליכי ספיחה ודסורפציה כאחד ולא רק

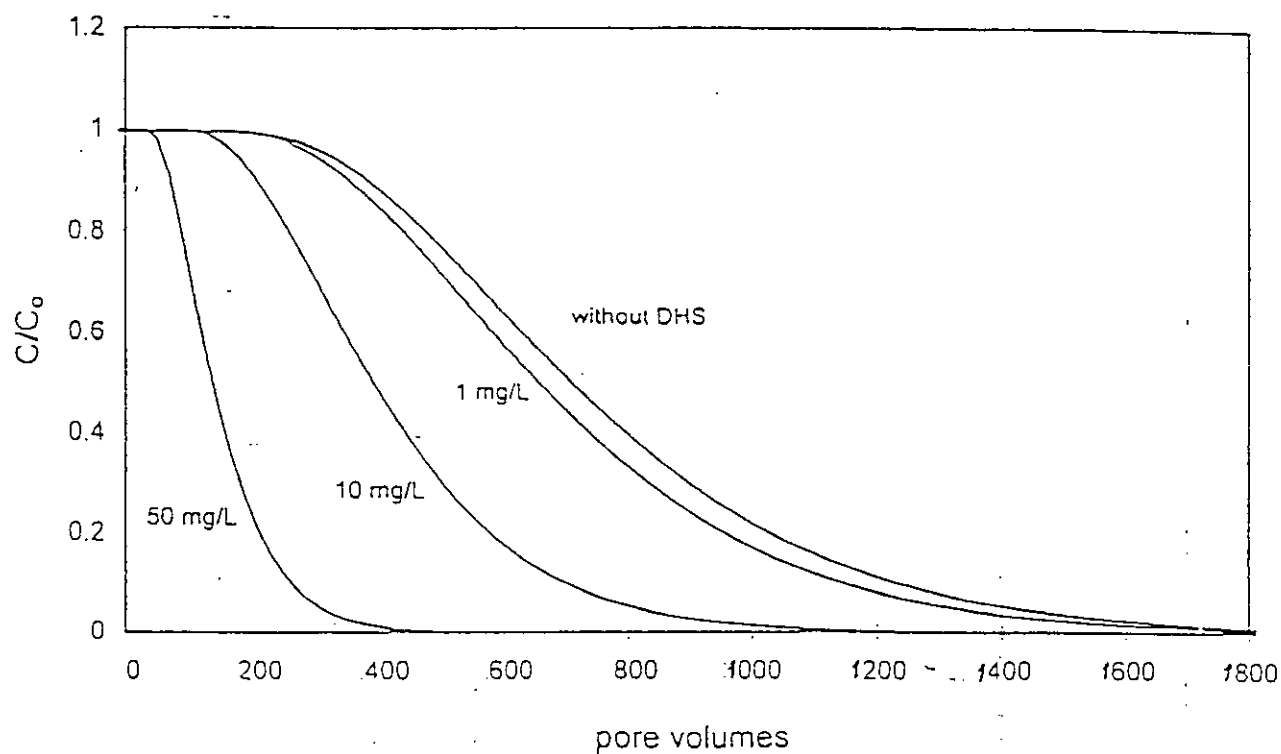




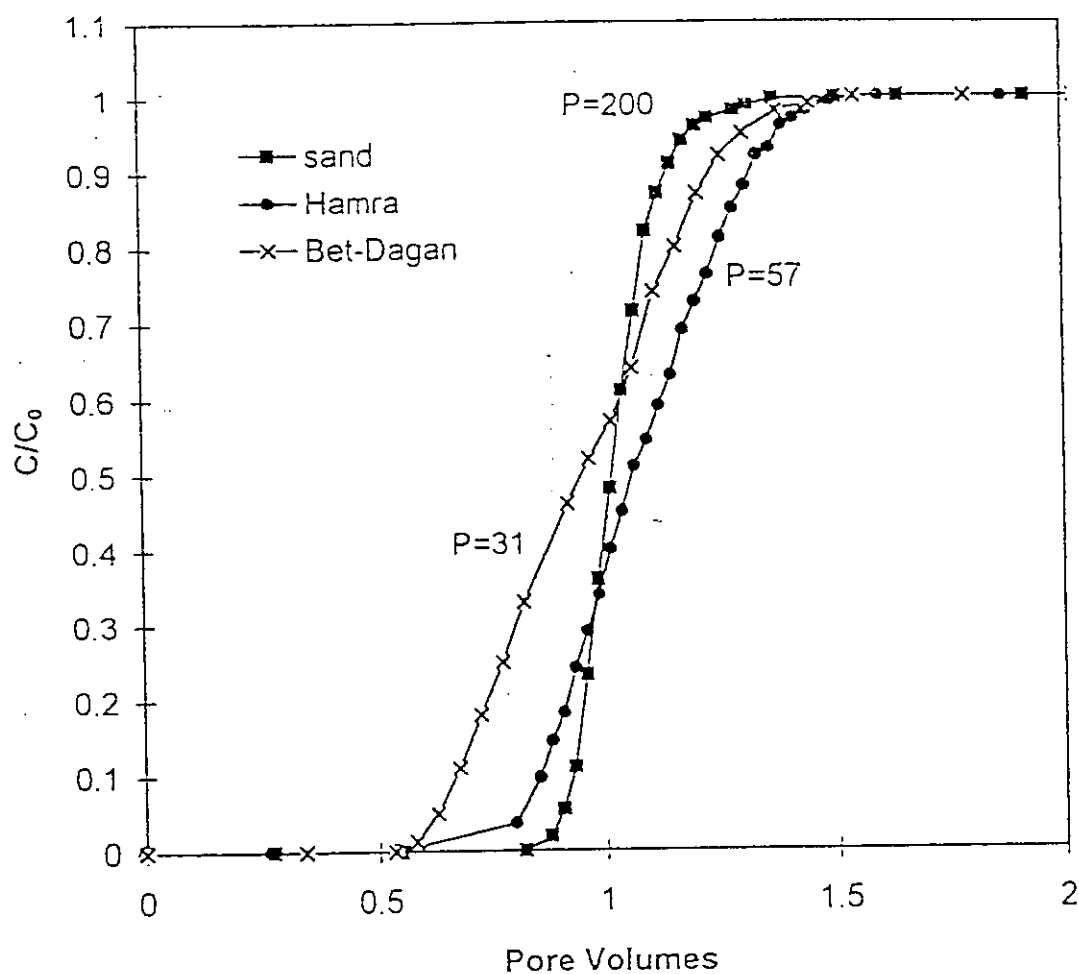
ציור 7 : השפעת חומר אורגני מומס על עקומת פריצה של מזהם אורגני בעל  $\log K_{ow} = 3$



ציור 8 : השפעת חומר אורגני מומס על מזהם בעל  $\log K_{ow} = 5$



ציור 9: השפעת חומר אורגני מומס על שחרור מזהם בעל  $\log K_{ow} = 5$ .



ציור 10: עקומות הפריצה של הנוזל עם הקרקעות הנחקרות

הורדה בערכו של מקדם העיכוב (שווי-משקל). לדבר חשיבות עליונה בנושא נקוי אתרים מזהמים (site remediation). ככל שריכוז חומר אורגני מומס גדול יותר צריכות כמיות קטנות יותר של מים וגם דרוש זמן קטן בהרבה על מנת לשטוף קרקע מזהמת במזהם אורגני הידרופובי. ז"א זירוז בקצב השטיפה הנובע מזירוז בקצב תהליך הדסורפציה שמאופיין בהקטנת המריחה והזינוב בצורת עקומת הפריצה ומשמעו היישומי הקטנה והורדה משמעותית בזמן הדרוש לשטיפת ולשיקום קרקע או אתר מזהם. את זה ניתן לראות בציור 9 בהשוואה בין שטיפת קרקע מהמזהם ע"י מים בלבד לבין השטיפה ע"י תמיסת חומר אורגני טבעי מומס בריכוז של 50 מג"ל. כדי להוציא 20% מהזיהום (ז"א להגיע ל  $C/C_0=0.8$ ) ההפרש בין שטיפה ע"י מים לבין שטיפה ע"י חומר אורגני מומס בריכוז 50 מג"ל למגיע לכ 400 נפחי פורות וכדי להגיע להרחקה של כ 80% ההפרש מגיע לכ- 1000 נפחי פורות של מים. הגדלת ההפרש משמעותה היישומית הורדה בכמות מים הדרושה לנקוי כללי של אתר מזהם והינה תוצאה של הגדלת מקדם הקצב (זירוז קצב תהליך השחרור) ע"י חומר אורגני טבעי מומס.

### בחינת המודלים והקורלציות השונות

#### חזוי והשוואה לתוצאות נסיוניות

באופן כללי ניתן להשתמש במודל אדויקציה-דיספרסיה-ספיחה (תנועה-ספיחה) לחזוי בלתי תלוי של עקומת פריצה של מזהם אורגני כלשהוא בתנאים הידרודנמיים ומצע נקבובי נתונים. בפרק זה בוצעו נסויים רציפים מקדימים עם מזהמים אורגניים בטווח רחב של הידרופוביות דרך קרקעות שונות בכדי לבחון את התאמת החזוי הבלתי תלוי המוצע באופן כללי. גם כן, נבחן המודל והקורלציות לחזוי בלתי תלוי לשם השוואה עם תוצאות מהספרות המקצועית.

#### עקומת פריצה של נותב

זרימת נוזל במצע נקבובי ספציפי ניתנת לתאור ע"י הניתונים ההידרודנמיים והדיספרסיה. במטרה לאפיין את המצעים הנחקרים בוצע נסוי קולונה רציפים עם PFBA שהינו חומר נותב לא מסתפח (tracer) בספיקה קבועה. ע"י השימוש באנליזת מומנטים (Valocchi, 1985) כפי שהוסבר בפרק חומרים ושיטות נותחו עקומות הפריצה של הנותב ומהניתות חולץ מספר פכלט "Pe" המאפיין רמת הדיספרסיה של המצע הנקבובי הספציפי. בציור 10 מוצגות עקומות הפריצה של הנותב (PFBA) עם הקרקעות הנחקרות: חול, חמרה וחמרה בית-דגן. מספרי פכלט הנסיוניים לכל עקומה מצבעים על רמת הדיספרסיה של תנועת נוזל או חומר לא ספיח עם הקרקע הספציפית בתנאי זרימה ספציפיים. ככל שמספר פכלט גדול יותר משמעו, הדיספרסיה קטנה יותר ועקומת הפריצה תהיה חדה ומהירה יותר עם מריחה וזינוב מנימליים. תוצאה זו מאפיינת את עקומת הפריצה של הנותב דרך קרקע חול כאשר מספר פכלט היה 200. מספר המצביע על רמת דיספרסיה נמוכה מאד ועקומת הפריצה נוטה להתקרב ככל האפשר לצורת פונקצית מדרגה בריאקטור צנורי בתנאי זרימה בוכנתית אידאלית. לעומתה, בשתי הקרקעות האחרות (חמרה וחמרה בית-דגן), מספרי פכלט שהתקבלו היו קטנים יותר, 57 ו 31 עבור קרקע חמרה וקרקע בית-דגן בהתאם. תוצאה זו אופיינה ע"י פריצה מוקדמת, מריחה וזינוב קלים בסוף עקומת הפריצה בהתאם למספר פכלט. ההבדל בין מספר פכלט המתקבל מהניסוי הרציף עם קרקע חמרה לבין המתקבל מהנסוי עם חול הינו נובע מכך, שקרקע חמרה הינה תערובת של מספר מקטעים שונות של חרסית חול, סילט

ותכולת חומר אורגני. אי הומוגניות זו גורמת לעליה ברמת היספרסיה (ירידה במספר פכלט. אמנם מספר פכלט אחרונים היו נמוכים מזה שהתקבל עם חול, אבל, תחום זה עדין ברמת דיספרסיה נמוכה, מספרי פכלט שומשו בהמשך לציור עקומות הפריצה החזויות וגם שומשו לציור והתאמה של העקומות הנסיוניות.

#### מזהם בודד (בהעדר חומר אורגני מומס אחר)

חלק זה מטרתו לבחון אפשרות חזוי עקומי פריצה של מזהמים (כל אחד לחוד) על סמך נתוני יסוד (מהקשרים בין נתוני ופרמטרי המודל למקדם  $K_{ow}$ ) ודרך החזוי הזאת תקרא "חזוי בלתי תלוי". בחינת החזוי תעשה בהשוואה לתוצאות נסיוניות שבוצעו בעבודה זו ובעבודות מהספרות המקצועית. המשוואות 1 ו-2 יתארו את התנועה - ספיחה בתנאי אי שווי-משקל (שליטת קצב התהליכים). משוואות אלו פתחו בהנחה שקצב התהליכים מתרחש לפי מודל שני אתרי ספיחה אחד מהיר ונקרא שלב שווי-משקל והשני איטי והוא שלב קובע קצב כאשר איזותרמת הספיחה מתוארת ע"י מודל לינארי.

לחזוי וציור עקומת פריצה של מזהם דרך מצע נקבובי כלשהוא דרושים הפרמטרים הבאים:

R - מקדם העיכוב.

$\beta$  - מקדם העיכוב המהיר אשר מתאר את הפרקציה המתעכבת בשלב הראשון לפי מודל שני אתרי ספיחה.

$\omega$  - Damkohler number המייצג את היחס של זמן שהייה הידרודינמי לזמן ספיחה אופייני. לחישוב מקדם העיכוב דרושים קבוע הספיחה הלינארי ונתוני המצע הנקבובי כמפורט בטבלה 2. את קבוע הספיחה ניתן לחשבו ע"י השימוש בקשר בין קבוע זה לבין מקדם אוקטנול-מים ו/או מאיזותרמת ספיחה מנסוי מנתי. נתוני המצע הנקבובי נלקחו מנתוני הנסויים (הקולונות) שלגביהם בוצעה ההשוואה ההנסויית עם החזוי הבלתי תלוי. לחישוב  $\beta$  דרושים R ו-F כפי שמפורט בטבלה 2.  $\omega$  ניתן לחישוב בעזרת מקדם הקצב  $(k_2)$ , R,  $\beta$  והנתונים של הקולונה (L - אורך הקולונה ומהירות דרסי ממוצעת v).

#### טבלה 2 : סיכום דרך חישוב הפרמטרים לחזוי עקומת פריצה לפי נתוני יסוד

עקום פריצה									
(משוואה 3) R			(משוואה 4) $\beta$		(משוואה 5) $\omega$				
$K_p$	$\rho$	$\theta$	R	F	$K_2$	$\beta$	R	L	v
					משוואה 32				
קורלציה	ניסויי	משוואה	תוצאות	משוואה	$K_p$	משוואה	משוואה	נסויי	
עם Kow	קולונה	3	נסיוניות	29	משוואה 29	4	3	קולונה	
משוואה	מתאימים		מהספרות						
29									

את הנסויים המיועדים להשוואה עם העקומות המחושבות בוצעו במערכת רציפה כפי שתואר קודם ועם הקרקעות חמרה, קרקע בית-דגן וחול. בחינת החזוי הבלתי תלוי מול התוצאות הנסיוניות בפרק זה חולקה לפי:

- מזהמים שונים עם אותה קרקע (טולאן), נפתלן ופנטרן עם קרקע חמרה ופנטרן ופלורנטן עם חול).

- מזהם אחד עם קרקעות שונות (פנטרן עם קרקע חמרה, בית-דגן וחול).

### מזהמים שונים עם קרקע חמרה

קרקע חמרה ששומשה במחקר זה הינה קרקע חולית עניה בחומר אורגני (מכילה 89% חול, 2% חרסית השאר סילט ותכולת הפחמן האורגני שלה הינה כ 0.13%). בהנחה שהספיחה מתרחשת הודות לחומר האורגני שבקרקע בלבד ז"א התרומה של אחוז החרסית על הספיחה זניחה (אחוז קטן מאוד), אזי ניתן לחשב את מקדם הספיחה הלינארי של כל מזהם שהוא לפי הקורלציה 29 המקשרת בין קבוע הספיחה לבין מקדם אוקטנול-מים.

שלושת המזהמים שנחקרו בפרק זה היו טולאן ( $\log K_{ow} = 2.69$ ) נפתלן ( $\log K_{ow} = 3.37$ ) ופנטרן ( $\log K_{ow} = 4.49$ ) הפרמטרים הדרושים לציור עקומת הפריצה החזויה חושבו לפי הפרוצדורה המוסברת בטבלה 2 והתוצאות סוכמו בהשוואה לתוצאות הנסיוניות בטבלה 3.

הערך של  $F=0.52$  (שבר המזהם שנספח בשלב המהיר) נבחר בהסתמך על הרבה תוצאות נסיוניות שבוצעו עם קרקע זו והראו ערך ממוצע של 0.52.

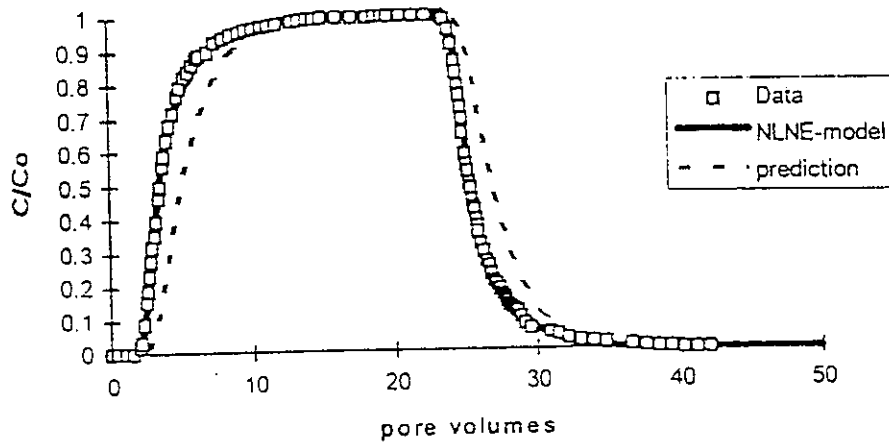
הנסויים בוצעו לפי הפרוצדורה של נסויים רציפים המפורטת קודם (ראה דו"ח שנה ב'). בנוסף לחזוי הבלתי תלוי של עקומי הפריצה מנתוני היסוד של החומרים ונתוני הקרקע המספחת ותנאי הנסוי בכל קולונה, בוצעה התאמה של התוצאות הנסיוניות למודל האופטימיזציה הלא לינארית CFITIM של Van Genuchten (1981) מודל ההתאמה הינו מסתמך על תוכנית אופטימיזציה המחשבת לפי עקומת הפריצה והאלוציה הנסיונית את המקדמים הדרושים לציור עקומת הפריצה (מקדם העיכוב  $R$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ ).

בציורים 11 ו-12 ניתן לראות את עקומי הפריצה והאלוציה הנסיוניים, החזוי הבלתי תלוי וההתאמה האופטימלית (לפי CFITIM) של נפתלן וטולאן בהתאם, עם קרקע חמרה. באופן כללי, הצורה של עקומי הפריצה החזויים בדרך הבלתי תלויה מתאימות לצורות ולמיקום של עקומות הפריצה הנסיוניות והמותאמות למודל CFITIM העקומות החזויות פרצו מהר מאשר הנתונים הנסיוניים, דבר שנגרם, ככל הנראה, מההנחות הרבות בדרך החישוב וההערכות השונות החל בערכו של מקדם הקצב מסדר ראשון ועד ערכי פרמטרי השווי-משקל בנוסף להנחה הגסה הקשורה בערכו של  $F$  (שבר הספיחה המהירה) כאשר לערכו של  $F$  יש השפעה על  $\beta$ .

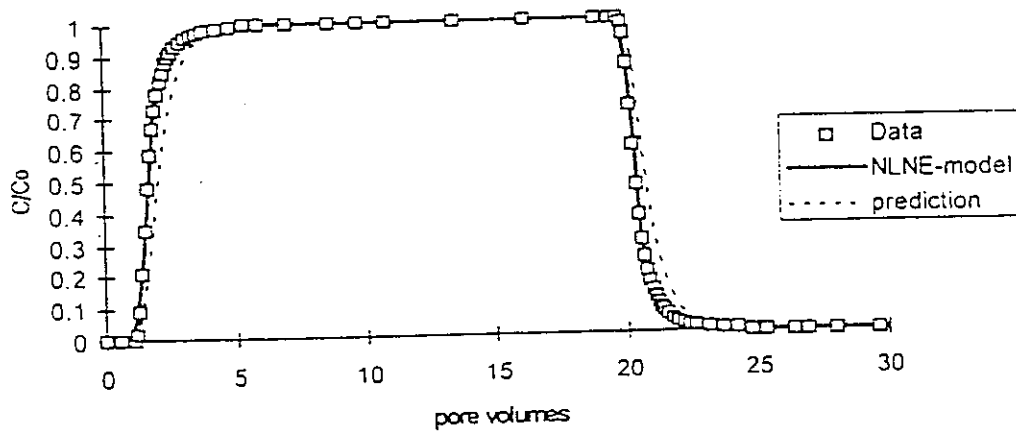
ציור 13 מתאר את עקומי הפריצה החזוי והנסיוני של פנטרן עם קרקע זו. גם כאן החזוי הבלתי תלוי של עקומת הפריצה של פנטרן התאים בצורה מצויינת לעקום הפריצה הנסיוני. מסדרת הציורים הנ"ל של המזהמים השונים על קרקע חמרה ניתן לראות ככל שהמזהם הידרופובי יותר קבוע הספיחה גדול יותר וקצב התהליכים איטי יותר. תוצאה זו מאפיינת עקום פריצה מוקדם עם זינוב ומריחה גדולים יותר. דבר המאפיין את עקומת הפריצה של פנטרן (הידרופובי חזק) לעומת המזהמים הפחות הידרופוביים כמו נפתלן וטולאן.

### פנטרן ופלורנטן עם חול

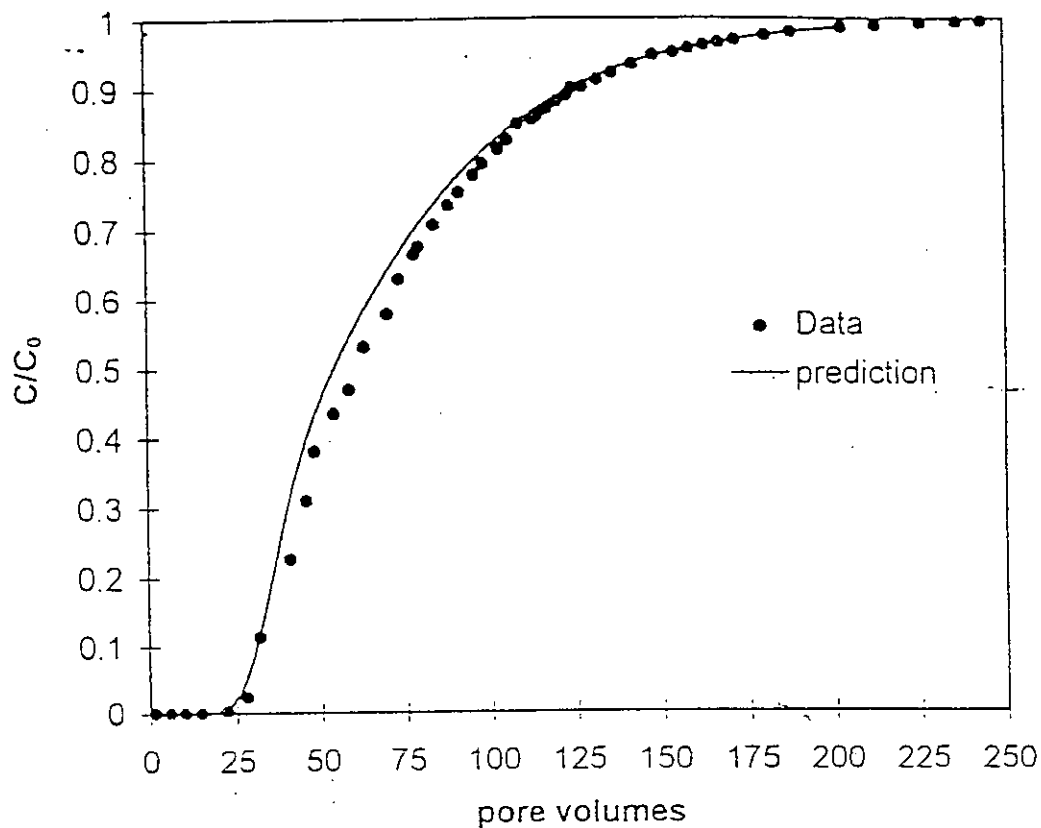
החול מכיל כ 0.019% חומר אורגני. מספר פכלט מנסוי נותב PFBA עם קולונה של חול היה 200. ערך גבוה זה מראה רמת דיספרסיה מינמלית שניתן להזניחה. במערכת חול בוצעו נסויים רציפים



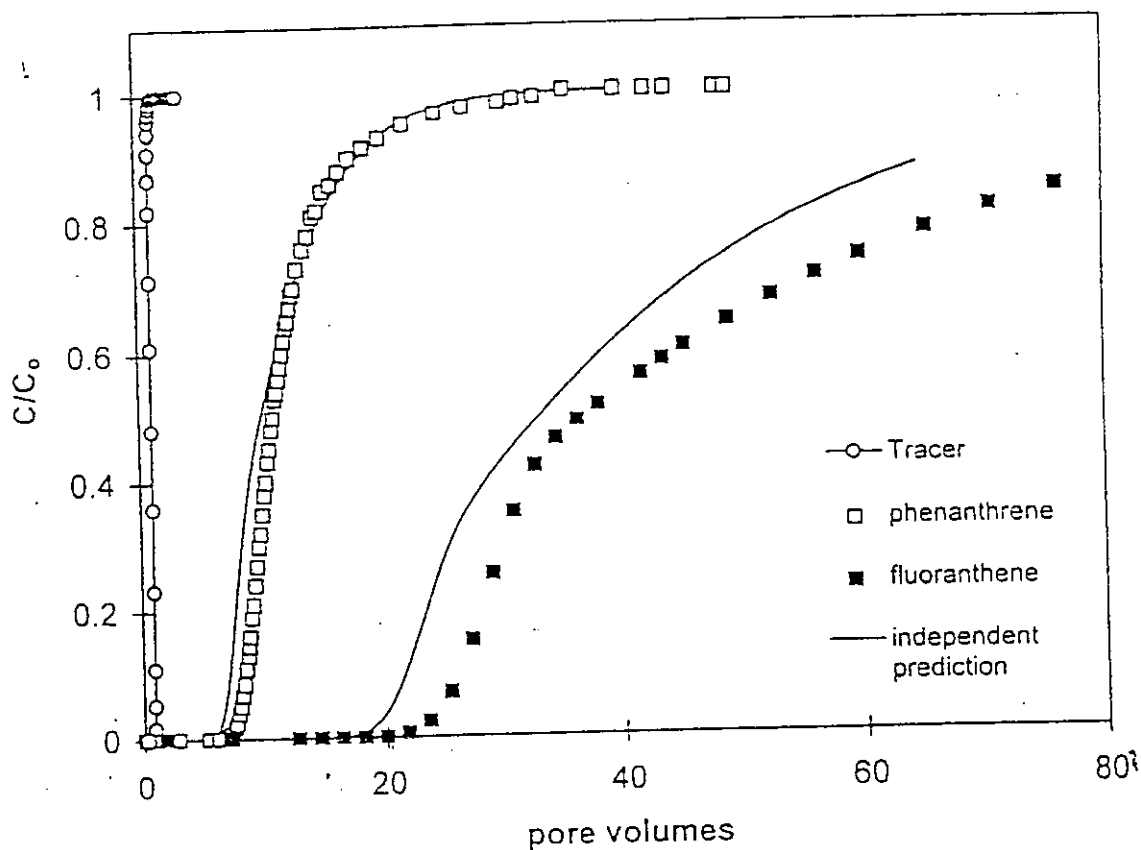
ציור 11: עקומת פריצה ואילווציה של נפתלן עם קרקע חמרה (השוואה בין מודל NLNE לבין מודל בלתי תלוי)



ציור 12: עקומת פריצה ואילווציה של טלואן עם קרקע חמרה (השוואה בין מודל NLNE לבין מודל בלתי תלוי)



ציור 13 : עקומת פריצה של פננטרן עם קרקע חמרה (השוואה תוצאה נסיונית לבין מודל בלתי תלוי)



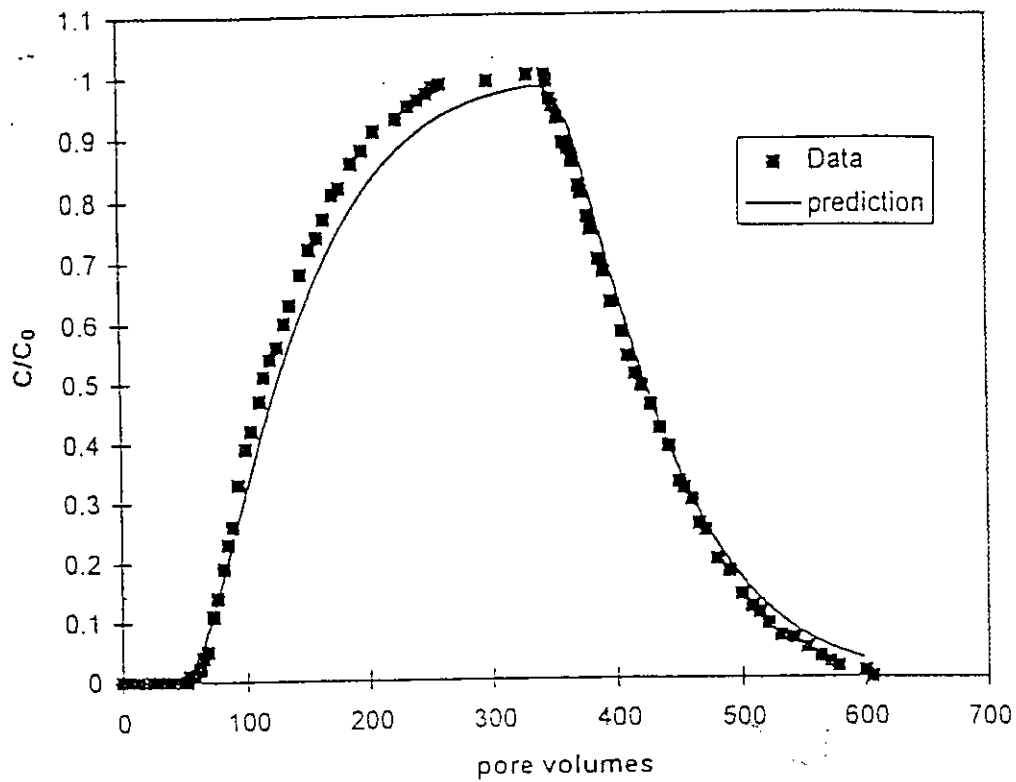
ציור 14 : עקומות הפריצה הנסיוניות והחזויות של פננטרן ופלורנטין דרך קרקע חול

פננטרן ופלורנטן. בציר 14 מוצגים עקומי הפריצה הנסיוניים של פננטרן ופלורנטן במערכת קרקע חול כנגד העקומות החזויות באופן בלתי תלוי. החזוי הבלתי תלוי של עקומות הפריצה בוצע לפי שתי שיטות: הראשונה כאשר קבוע הספיחה בשווי-משקל חושב לפי משוואה 29 והשנייה לפי קבועי הספיחה של שני המזהמים חולצו מאיזותרמות הספיחה שלהם מנסויי ספיחה מנתיים. בציר 14 ניתן לראות בצורה ברורה ביותר את ההבדל בצורת עקומי הפריצה של פלורנטן ופננטרן. העובדה שתול הינו מספח חלש מאד אפשרה בחינת מזהם אורגני דוגמת פלורנטן שהינו מזהם הידרופובי חזק מאד ( $\log K_{ow} = 5.14$ ) לעומת פננטרן שנחשב להידרופובי בינוני עד חזק. בציר זה ניתן להצביע על שתי תוצאות חשובות, הראשונה והיא העובדה שיש עוד בחינה למודל החזוי והפעם בהסתמכות על תוצאות מנסויים מנתיים לחישוב מקדם הספיחה (נסויים מנתיים לקביעת איזותרמות הספיחה של פלורנטן ופננטרן עם חול). תוצאה שניה הינה העובדה הנסיונית עצמה שהתקבל הבדל בין צורת עקומת הפריצה של פלורנטן (פריצה מוקדמת, זינוב ומריחה גדולים) לבין עקומת הפריצה של פננטרן (פריצה חדה). הדבר שנובע מכך שקצב תהליך הספיחה של פלורנטן איטי יותר כתוצאה מזה שהוא הידרופובי חזק יותר (קבוע הספיחה גדול). תוצאה אשר התבטאה בפריצה מוקדמת (ביחס לציר האמצעי) וזינוב ומריחה גדולים יותר מאשר עקומת הפריצה של פננטרן. תלות הפוכה בין מקדם הקצב לבין קבוע הספיחה (משוואה 33) ניתן לייחס למנגנון דיפוזיית שטח. מסקר הספרות ניתן לראות שהקשר ההפוך הינו מתבסס על יחס בין שווי-משקל לבין הקצב הדיפוזיוני (דיפוזיה פנים חלקיקית ו/או דיפוזיית שטח) ולא רק עוד קורלציה אמפירית (Brusseau et al., 1990). שמודבר במקרה של חול, אז ניתן לומר שדיפוזיה פנים חלקיקית הינה זניחה ודיפוזיית שטח יכולה להיות המנגנון השולט בקצב התהליכים ואז ככל שהמזהם הידרופובי יותר הוא מתעקב יותר על אתר מסויים ויידרש לו זמן גדול יותר עד שיעבור לאתר חדש פנימי יותר או אתר בעל אינרגיית ספיחה שונה. קפיצה איטית זו מאתר לאתר או על דפנות שטחי אתרי הספיחה השונים בחול ומרכיביו האחרים נקראת מגרצית שטח והיא מנגנון הקובע קצב. לכן ככל שהמזהם הידרופובי יותר, לפי מנגנון דיפוזיית שטח, קצב תהליך הספיחה יהיה איטי יותר.

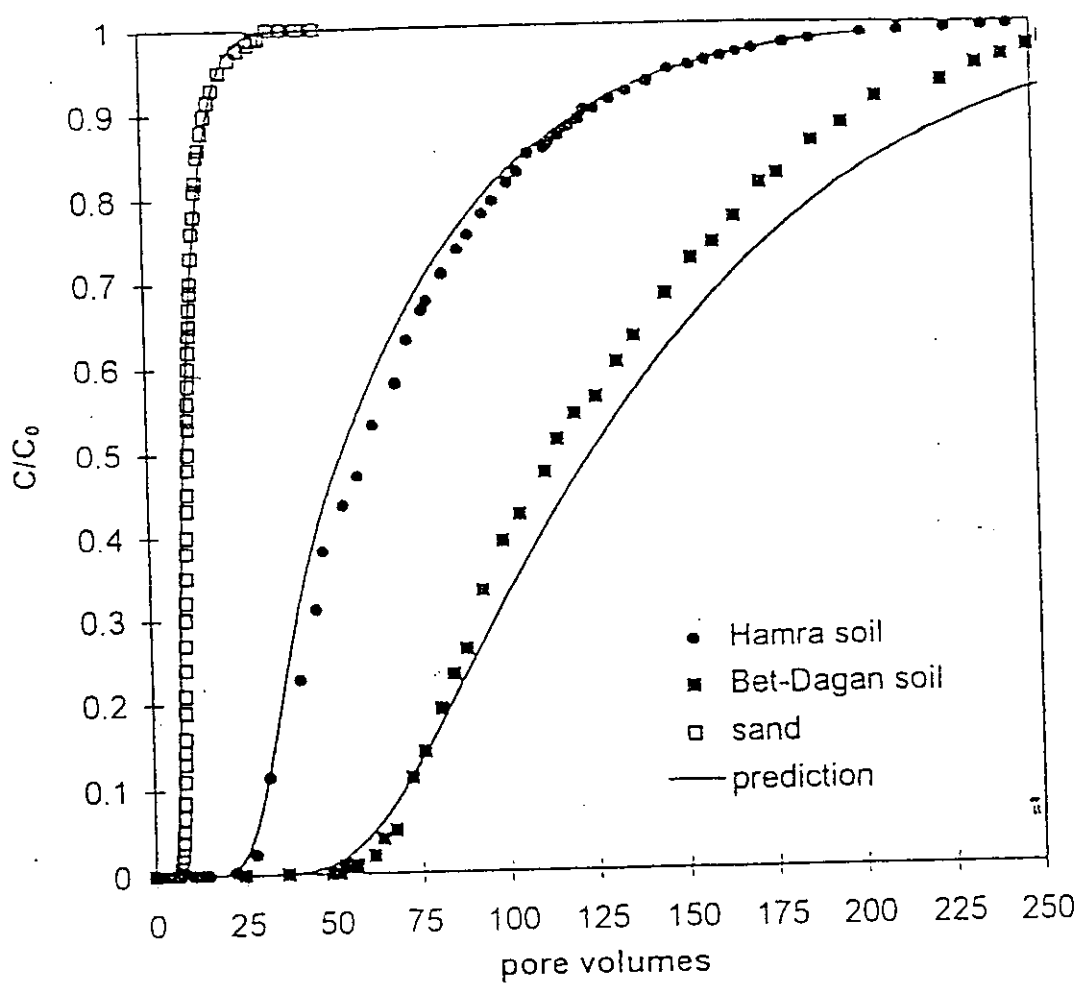
#### פננטרן עם קרקעות שונות (חמרה, קרקע בית-דגן וחול)

קרקע חמרה בית דגן דומה בהרכבה הפיסיקלי לקרקע חמרה הקודמת, אבל מכילה חרסית וחומר אורגני באחוזים גדולים יותר (85% חול, 10% חרסית, 5% טין ו-0.3% פחמן אורגני). משמע שיכולת הספיחה של קרקע זו תהיה גדולה יותר. הנסוי בוצע בתנאי מהירות דרסי של 6 סמ/שעה, שעבורה מספר פכלט המתאים היה  $P=31$ , צפיפות הקרקע ( $\rho=1.47$ ) ושבר החללים ( $\theta=0.47$ ). בציר 15 ניתן לראות את עקומת הפריצה והשטיפה של פננטרן עם קרקע חמרה בית דגן כנגד עקומת הפריצה המתושבת (חזוי בלתי תלוי) שחושבה לפי אותה דרך כמו עקומות הפריצה והשטיפה בצירים 11-13. קבוע הספיחה המחושב לפי משוואה 29 היה  $K_p = 42.1 \text{ mL/g}$ . לפי אותה פרצודורה כפי שמופיעה בטבלה 2 חושבו שאר הפרמטרים ( $\beta$ ,  $\omega$ , ו- $R$ ). ציור 16 מתאר את עקומי הפריצה הנסיוניים והחזויים באופן בלתי תלוי של פננטרן עם שלושת הקרקעות הנחקרות בפרק זה (קרקע חמרה, קרקע בית דגן וחול). בציר זה רואים שעקומת הפריצה של פננטרן התקבלה ראשונה בקרקע חול עם מקדם עיכוב של 12.8, לאחר מכן התקבלה עם קרקע חמרה כאשר מקדם





ציור 15: עקומת פריצה ואילווציה של פננטרן עם קרקע בית דגן (השוואה בין תוצרות נסיוניות לבין תחזית בלתי תלוי)



ציור 16: עקומות הפריצה נסיוניות וחזיות של פננטרן דרך קרקע חמרה, בית-דגן וחול

העיכוב היה 21.1 ובסוף הפריצה של פננטרן האחרונה היתה עם קרקע בית-דגן ועם מקדם עיכוב של 40.73.

בסעיפים הקודמים של פרק זה נותחה התוצאה של התאמת החזוי הבלתי תלוי של אותם עקומי הפריצה עם התוצאות הנסיוניות כאשר הניתוח התייחס לקטגוריות אחרות שבהן הוצגו הנסויים. החדש בציור זה הינו הבלטת ההבדל בין הקרקעות השונות. אמנם לא היתה אפשרות לשלוט ולשנות רק הרכב מסוים של הקרקעות הנחקרות מהסיבה שהן קרקעות טבעיות, אבל נוכל להתמקד בתכולת הפחמן האורגני כפרקציה הדומננטית ביותר לגבי קבולת הספיחה. את ההתמקדות בתכולת הפחמן האורגני כתורם עיקרי לתהליך הספיחה אפשרית במקרה זה מהסיבה שבשלושת הקרקעות אחוז החרסית (התורם השני אם בכלל) הינו נמוך מאוד 0.5-10%.

המסקנה המתקבלת מציור זה היא ככל שתכולת הפחמן האורגני בקרקע גבוהה יותר אזי הספיחה של אותו המזהם תהיה חזקה יותר וקצב התהליך יהיה איטי יותר. משמעו ככל שהקרקע הידרופובית יותר (תכולת הפחמן האורגני שלה גדולה יותר) אותה תופעה מתקבלת עם אותו המזהם כפי שהתקבל עבור המקרה של מזהמים שונים (הידרופוביות שונה) עם אותה קרקע.

#### בחינת החזוי הבלתי תלוי עם תוצאות נסיוניות מהספרות המקצועית

עוד בחינה של החזוי הבלתי תלוי של עקומות הפריצה בוצעה עם תוצאות נסיוניות מהספרות המקצועית. (1991) Magee et al. הציגו עקומת פריצה של פננטרן (phenanthrene) דרך קרקע חולית עניה בחומר אורגני ( $p=1.65$ ,  $\theta=3.38$ ,  $OC=0.11\%$ ). כפי שניתן לראות מהרכבה של קרקע זו את מידת הדמיון עם קרקע חמרה אשר שומשה במחקר זה. על סמך אחוז הפחמן האורגני ולפי משוואה 29 מקדם הספיחה (חלוקה) המחושב היה  $15.43 \text{ mL/g}$  ומקדם העיכוב היה 74 לפי משוואה 3 הערך של מקדם העיכוב המחושב התאים בצורה טובה לערך הנסיוני שהתקבל ע"י החוקרים ( $R=79$ ).

השימוש בקשר בין מקדם הקצב מסדר ראשון ( $K_2$ ) לבין מקדם החלוקה ( $K_p$ ) היה מוצלח, גם בהערכת מקדמי הקצב הדרושים לחזוי בלתי תלוי עבור תוצאות הנסוי של (1991) Magee et al. במטרה לחשב את הערך של מספר פכלט בוצעה אנליזה מומנטים (Valocchi, 1985) על תוצאות עקומת הפריצה של נותב ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) שהתקבלה בחקירתם של החוקרים הנ"ל והתקבל הערך  $P=11$ . מאחר והקרקע שנחקרה ע"י (1991) Magee et al. היתה דומה בהרכבה לקרקע חמרה שנחקרה בעבודה זו אזי ניתן להניח ערך  $F=0.52$  (הפרקציה הנספחת בשלב המהיר). על סמך ערך זה של  $F$  של  $R$  ושל קבוע הספיחה המחושב, חושבו הערכים  $\beta$  (0.47) ושל  $\omega$  (2.12) לפי המשוואות המתאימות ועל סמך הפרוצדורה המתוארת בטבלה 2 כל הערכים של הפרמטרים השונים סוכמו בטבלה 3.

בציור 17 ניתן לראות את עקומת הפריצה הנסיונית של פננטרן עם הקרקע הנחקרת ע"י (1991) Magee et al. בהשוואה לעקומה החזויה מנתוני יסוד ונתוני הקרקע. בנוסף לחזוי הבלתי תלוי, מוצגת בציור זה, גם ההתאמה לפי מודל CFITIM (NLNE). ציור זה מראה התאמה טובה מאד בין העקומה החזויה בדרך בלתי תלויה לבין התוצאות הנסיוניות. עוד הוכחה והתאמה של גישת החזוי הבלתי תלוי גם עבור תוצאות נסיוניות מהספרות המקצועית.

את הדמיון בין הקרקע של (1991) Magee et al. וקרקע חמרה שלנו גרם לקבלת עקומי פריצה של פננטרן זיהם מאד כפי שניתן לראות בפרמטרי העקומות בטבלה 3.

בנסוי אחר, Magee et al. (1991) חקרו את הפריצה של פנטרן בנוכחות חומר פולבי דרך אותה קרקע (חולית). את החזוי הבלתי תלוי של עקומת הפריצה של פנטרן בנוכחות חומר פולבי (חומר הומי מומס) בוצע על סמך חישוב הפרמטרים לפי פרוצדורת החזוי שפורטו קודם רק מנקודת מבט של בחינת מודל החזוי הבלתי תלוי וההתאמה עם תוצאות נסיוניות.

בהמשך בוצעו תחזיות של עקומות הפריצה של מזהמים שונים (ערכי Kow שונים) ונבחנה ההשפעה של חומר אורגני מומס על זירוז תנועה וקצב תהליכי ספיחה ושחרור. השתמשנו במשוואות 29 לחישוב מקדם הספיחה, 27 לחישוב מקדם הקישור, 22 לחישוב מקדם העיכוב, 23 לחישוב  $\beta$  ומשוואה 19 לחישוב  $\omega$  כאשר המקדם הקינטי  $k_2$  חושב ע"י משוואה 33.

את תוצאות החזוי הבלתי תלוי לעומת התוצאה הנסיונית מוצגות בציור 19 כפי שניתן לראות מהציור התקבלה התאמה טובה בין עקומת הפריצה החזויה לבין העקומה הנסיונית. ההבדל בין שתי העקומות נבע מההבדל בין מקדם הקצב המחושב ( $\omega = 4.2$ ) לבין המקדם הנסיוני  $\omega = 0.6$ . הבדל, קטן, שגרם לפריצה חזויה של פנטרן אחרי הפריצה הנסיונית. בכל אופן, הסטיה בין שתי עקומות הפריצה זניחה וניתן לייחסה לשגיאה היחסית של הקורלציה המקשרת בין מקדם הקצב לבין קבוע הספיחה.

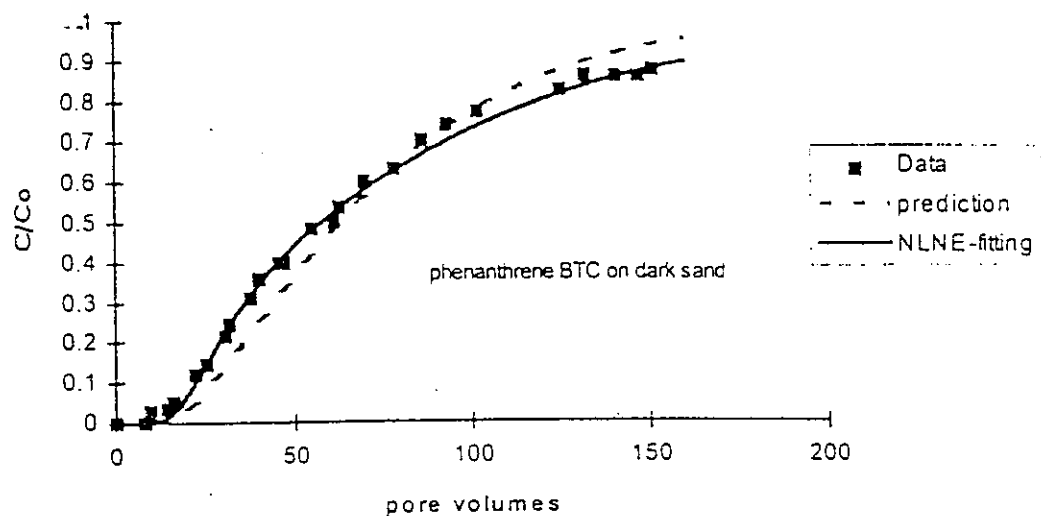
בנוסף להבדל בין קבוע הקצב במחושב והנסיוני התקבל הבדל קל בין מקדם הקישור המחושב לפי משוואה 27 שהיה  $\log K_b = 4.351$  לעומת הערך המדוד ( $\log K_b = 4.64$ ) לפי שיטת הדעיכה הפלורוסנטית (Magee et al. 1991).

### טבלה 3: תוצאות נסיוניות וחזויות של מזהמים אורגניים הידרופוביים

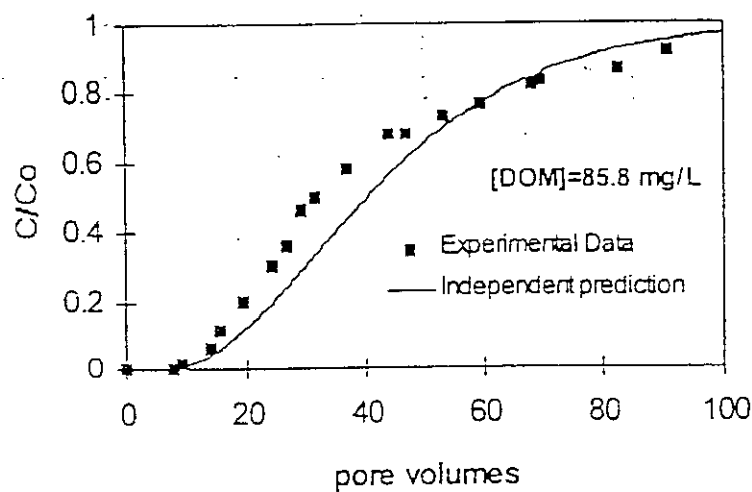
	P	K <sub>p</sub> (mL/g)		R		$\omega$		$\beta$	
		calc	Exper.	Calc	Exper.	calc	Exper.	calc	Exper.
Toluene	57	0.31	0.22	2.17	1.811	1.21	.26	0.8	0.88
Naphthalene	57	1.48	0.83	5.5	4.13	1.6	.707	0.68	0.706
Phenanthrene (Hamra soil)	57	19.54	21.1	67.7	72.99	1.66	1.41	0.58	0.53
Phenanthrene Bet-Dagan soil	31	45.10	40.73	141.9	130.8	1.83	1.91	0.6	0.61
Phenanthrene (with DOM) (Magee et al.)	11	10.1	6.4	44.86	44.6	4.2	0.6	0.511	0.6

### ניתוח כללי

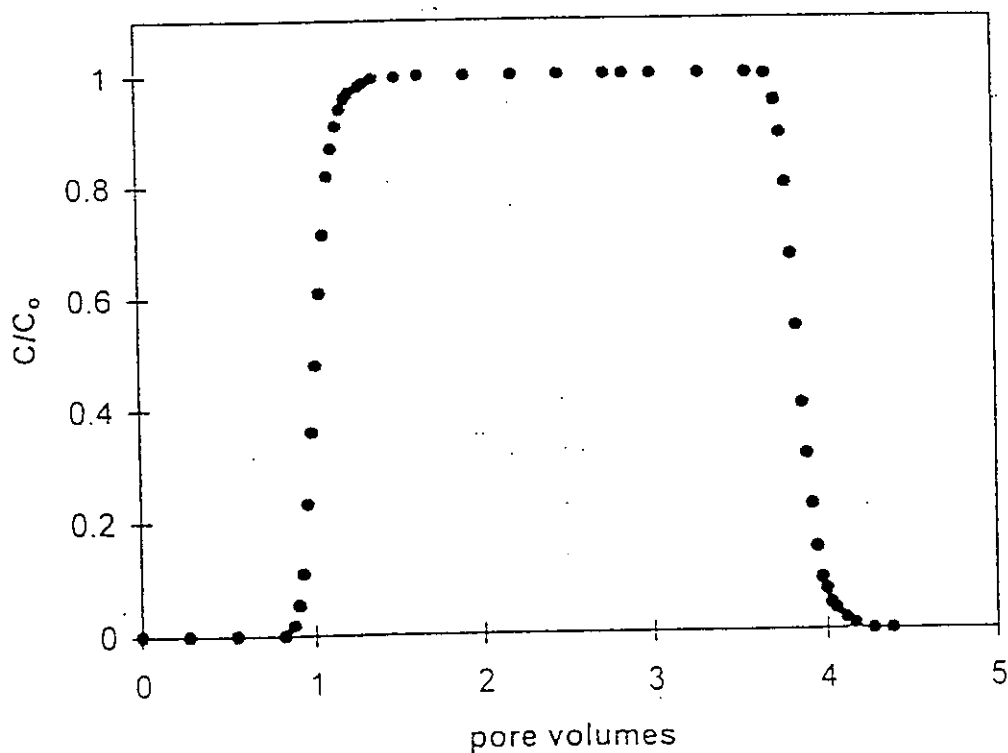
פרמטרי תנועה-ספיחה של פנטרן עם קרקע חמרה בית דגן ופנטרן, טולאן ונפתלן עם קרקע חמרה ופנטרן ופלורנטן עם חול סוכמו בטבלה 3. מעקומות הפריצה ומהערכים אשר סוכמו בטבלה 3 ניתן לראות התאמה טובה מאוד בין עקומות הפריצה החזויות באופן בלתי תלוי בדרכים השונות (מנתוני היסוד כפי שמופיע בטבלה 2 או מנסויים מנתיים) לבין העקומות הנסיוניות. בנוסף לכך, ניתן להבחין בהבדל גדול בין צורות עקומי הפריצה של המזהמים השונים עם אותה קרקע ושל אותו המזהם עם הקרקעות השונות כפי שניתן לראות בציור 16 את עקומות הפריצה



ציור 17: חזוי בלתי תלוי מול התאמת מודל NLNE עבור התוצאות של Magee et al. 1991



ציור 18: חזוי בלתי תלוי עבור פננטרן (Magee et al. 1991) עם חומר אורגני מומס



ציור 19: עקומות הפרציה של נותר (PEBA) בדרך בולטת של מול

של פננטרן עם שתי הקרקעות חמרה וקרקע בית דגן. אותו הדבר, ככל שהמזהם האורגני יותר הידרופובי עקומת הפריצה מאופיינת בפריצה מוקדמת יותר ומתקבלת צורה של זינוב בסופה. מצד אחר ניתן להבחין בתופעה זהה עם אותו המזהם כאשר הקרקע שונה. ככל שהקרקע מכילה יותר חומר אורגני (מדובר על שתי הקרקעות חמרה ובית דגן) ז"א כושר הספיחה שלה חזק יותר אזי עקומת הפריצה מתקבלת מוקדם ותאופיין ע"י זינוב בסופה. משמעות הדבר הינו, ככל שמקדם הספיחה גדול יותר תופעת הפריצה המוקדמת והזינוב בסופה מתקבלת. דבר המצביע על קצב איטי יותר ככל שכושר הספיחה לקרקע גדול יותר ומהווה הוכחה ועובדה נסיונית נוספת לנכונות הקשר ההפוך בין מקדם הקצב לבין קבוע השווי-משקל. ז"א ככל שקבוע הספיחה גדול יותר קצב התהליכים איטי יותר.

פריצה מוקדמת עבור המקרה של שליטת קצב התהליכים עבור מזהם אורגני הידרופובי חזק, משמעותה, שהפריצה של המזהם מתחילה מוקדם יותר מאשר פריצתו לו תהליך הספיחה היה מתרחש בתנאי שווי-משקל. אמנם, ערך מקדם העיכוב של מזהם כלשהוא תלוי בנתונים הפיסקליים של הקרקע לא תלות במנגנון התהליכים (תנאי שווי-משקל או בתנאי שליטת קצב דיפוזיונית) אבל, עקומת הפריצה של המזהם תהיה תלויה ומושפעת בצורה משמעותית במנגנון התהליכים. ז"א, לתהליכי ספיחה-דסורפציה שמתרחשים בתנאי שווי-משקל או בתנאי שליטת קצב דיפוזיוני לפי המודלים השונים אשר נבחנו בעבודה זו אין השפעה על ערכו של מקדם העיכוב, אבל הבדל משמעותי יתקבל בצורת עקומת הפריצה (מרוחה עם זינוב או חדה). המשמעות היישומית מתוצאה זו היא שבנוסף לחישוב והערכת מקדם העיכוב של המזהם נחוצה הערכה וחשוב של מקדם הקצב לחזוי מושלם של תנועה ופריצה של המזהם במצע נקבובי בתנאי זרימת מים מוגדרים. הפריצה המוקדמת עם זינוב ומריחה תאופיין בהפרש והבדל של עד עשרות אחוזים בין אם תהליכי הספיחה-דסורפציה התרחשו בתנאי שווי-משקל לבין התרחשותם בתנאי שליטת קצב התהליכים.

את שליטת קצב התהליכים ניתן לייחס לדיפוזיה פנים חלקיקית תוך חומר אורגני (Brusseau et al. 1989, 1990, 1991) במקרים בהם הקרקע מכילה אחוז חומר אורגני בלתי זניחה וחומר אורגני זה הוא הדומננטי לתהליך הספיחה. במקרים אחרים וכשמדובר בספיחה על שטח פנים של מינרל אזי ניתן לייחס את שליטת הקצב למנגנון דיפוזיית שטח (מגרצית שטח). את הקשר ההפוך בין מקדם הקצב לבין קבוע הספיחה הינו נגזרת של מנגנון דיפוזיה פנים חלקיקית או פנים חומר אורגני בפאזה המוצקה במקרה של קרקע חמרה כאשר עיקר הספיחה התרחשה עם תכולת החומר האורגני שבקרקע או דיפוזיית שטח כאשר מדוברך בחול. לגבי חול תאור שטח הפנים של חול כשטח הומוגוני הינה טעות, להיפך ניתן להניח שהטיפול בחומצה גרם לייצירת אתרי ספיחה שונים במרחקים וזמינות שונה. כתוצאה מכך נוצרו אתרי ספיחה הן על שטח הפנים של החול והן על שטח הפנים של המינרלים ותחמוצות השונות עם אנרגיות ספיחה שונות. ז"א מולקולה של מזהם אורגני שנספחה על אתר ראשון תעבור ע"י מגרצית שטח לאתר ספיחה אחר ולזה כוונתנו מנגנון דיפוזיית שטח.

## סיכום ויישום

באופן כללי בפרק זה בוצע נסיון מיוחד של חקירת ולימוד מצעים וקרקעות שונות עם מזהמים בטווח הידרופוביות רחב (מ-  $\log K_{ow}=2.5$  ועד ל-  $\log K_{ow}=5.2$ ). לממצאי פרק זה חשיבות ומשמעות

שונים במצעים נקבוביים ובתת קרקע בכלל. ניתן לסכם את ממצאי חלק זה של המחקר בכך, שבאופן כללי ניתן לבצע תחזית טובה לתנועה של חומר אורגני מסוים נתון בקרקע (מצע נקבובי) אם ידועים לנו נתוני המצע הפסיקליים (צפיפות ופרוזיביות) והנתונים ההידרודינמיים (מהירות דרסי ודיספרסיה). המסקנה החשובה כאן, היא שליטת קצב התהליכים ספיחה-דסורפציה בכל המקרים שנחקרו (חמרה, בית דגן וחול) ולכן על מנת לבצע תחזית מדויקת לעקומת פריצה יש לקחת בחשבון את שליטת הקצב של התהליכים השונים. בפרק הקודם התקבלו עובדות נסיוניות רבות אשר הצביעו בצורה חד משמעית, שאכן, התהליכים נשלטים ע"י קצבי ספיחה ודיסורפציה והנחת שווי-משקל מקומי לא התקיימה ברוב המקרים. מצד אחר, הוכחה הקורלציה המקשרת בין קבוע הקצב באופן הפוך לקבוע הספיחה בכל המקרים והתקבלו תחזיות טובות מאוד עם התוצאות הנסיוניות של עבודה זו ושל תוצאות מהספרות המקצועית.

#### חומרים אורגניים טבעיים מומסים (חומצה הומית ופולבית)

בחלק זה נחקרה השפעת חומרים אורגניים טבעיים מומסים (חומצה הומית וחומצה פולבית) על תנועה ספיחה ושחרור של המזהמים פנטרן ופלורנטן דרך חול. לפי עקומת הפריצה והאלוציה של הנוטב PFBA (tracer) המתוארת בציור 19 ניתן לראות עקומת פריצה סימטרית המוכיחה תנועת נוטב אידיאלית שלא מושפעת מדיספרסיה הדבר הנובע מהומוגניות המצע הנקבובי. עקומת הפריצה הסמטרית והאדיאלית של PFBA עם חול מתבטאת במספר פכלט גבוהה (200) דבר המצביע על דרגת הומוגניות גבוהה של החול ועל דרגת דיספרסיה נמוכה מאד. גם כן, קבלת מקדם עיכוב של 1 מהניתוח של אנליזת מומנטים (Valocchi 1985) מוכיחה אי קיום ספיחה כתוצאה מהמצאות פאזה ניידת ופאזה נייחת (mobile-immobile phase).

#### עקומות פריצה של חומר אורגני טבעי מומס

עקומות הפריצה של חומר הומי "dissolved humic substances" (חומצה הומית (HA) וחומצה פולבית (FA) ממצוי מכבול) בהשוואה לעקומת הפריצה של הנוטב (PFBA) דרך קולונה של קרקע חול מתוארות בציור 20 כפי שניתן לראות מציור זה עקומות הפריצה הנסיוניות של הנוטב ושל החומר ההומי והפולבי דומות מאוד, דבר המראה שאין כל ספיחה ועיכוב של החומר ההומי והפולבי על קרקע זו.

ממצאי חלק זה מאפשרים שימוש בחומרים אורגניים טבעיים אלו לחקירת השפעת הקישור שלהם עם המזהמים האורגניים ומאפשרים בחינת המודל הפשוט שבו מתקיימת ההנחה שחומר הומי ומרכיב קשור הומי-מזהם לא מסתנפים על הקרקע. הנחה שהסתמכה על כך, שמהמרכיב הקשור הומי-מזהם מתנהג כמו החומר ההומי החופשי ורק המזהם החופשי יכול להסתנף ולהתעכב בקרקע. זאת היתה האבן המכוננת בחלק זה של העבודה אחרי חיפוש קרקע או מצע נקבובי שלא מתעכב דרכו החומר ההומי והפולבי. קרקע חול שעברה טיפול בחומצה ענתה על דרישה זו כפי שניתן לראות בציור 20.

### עקומות פריצה של מזהמים מקבוצת PAH

תנועת וגורל המזהמים פננטרן ופלורנטן נחקרו בעבודה זו עם קרקע חול מטופל. נבחרו שני המזהמים עם דרגות ההידרופוביות שונות: פננטרן עם  $\log K_{ow}$  של 4.46 ופלורנטן  $\log K_{ow}$  של 5.14 על מנת להבטיח את התלות של הקישור עם ההידרופוביות של המזהם. המסיסות של פננטרן ופלורנטן הינה 1200 ו-260 מיקרוגרם/ליטר בהתאם. מסיסות של פננטרן נחשבת לגבוהה יחסית למזהמים מקבוצת ה-PAH.

בציור 21 מוצגות עקומות הפריצה של פננטרן ופלורנטן דרך קרקע חולץ. כפי שניתן לראות מציור זה עקומות הפריצה לא סימטריות ותופעת זינוב המעידה על שליטה קצב תהליכי ספיחה ודסורפציה שמדובר על מנגנון מעבר חומר ודיפוזית שטח במרה זה (ראה ניתוח מפורט בפרק 7). לשתי עקומות הפריצה הותאמו מודל NLNE של Brusseau et al. (1990) המתבסס על מודל CFITIM של Van Genuchten (1981) לפיו מנגנון קצב התהליכים מתואר לפי שני אתרי ספיחה (מודל שתי הקופסאות).

לפי מודל האופטימיזציה CFITIM חושבו הפרמטרים  $\beta$  ו- $\omega$ .  $\beta$  הינו הפרמטר של פרקצית המזהם הנספח בשלב המהיר (שווי משקל) ו- $\omega$  מקדם המתאר את השלב הקינטי בתהליך ספיחה-דסורפציה המתאים למודל שתי הקופסאות.

בטבלה 4 סוכמו פרמטרי מודל CFITIM עבור עקומות הפריצה של פננטרן ושל פלורנטן. מטבלה זו ניתן לראות, את ההשפעה של ההידרופוביות על דרגת הספיחה מצד אחד ועל קצב התהליכים מצד אחר כאשר מקדם הקצב של הדסורפציה מסדר ראשון  $K_2$  עבור פננטרן היה  $4.79 \text{ hr}^{-1}$  עבור פלורנטן שהינו מזהם בעל דרגת ההידרופוביות גדולה יותר וכושר ספיחה גדול יותר, קבוע הקצב היה  $0.37 \text{ hr}^{-1}$ . בדר גודל בערכו של המקדם הקינטי הינה נחשבת לירידה משמעותית מאוד ומתבטאת בצורת עקומת פריצה המתחילה מוקדם, שטוחה ובעלת זינוב גדול וארוך בסופה. קצב הולך ונשלט בצורה ברורה יותר ככל שהמזהם האורגני ההידרופובי יותר. כמו כן, הערך של  $\beta$  יותר גדול עבור פננטרן (0.70) מאשר הערך שלו עבור פלורנטן (0.58). תוצאה זו מוכיחה את הקשר בין הפרקציה הנספחת בשלב המהיר לפי מודל שתי הקופסאות לבין דרגת ההידרופוביות של המזהם, ז"א ככל שהמזהם ההידרופובי יותר הפרקציה הנספחת בשלב המהיר קטנה יותר.

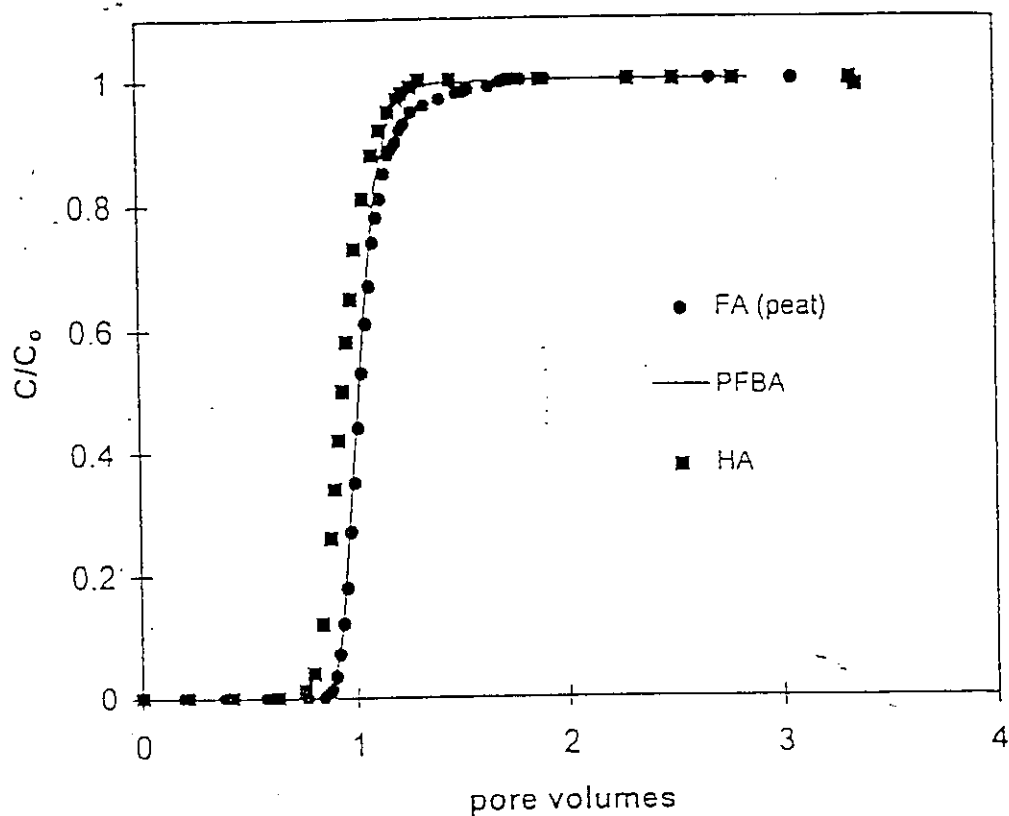
תוצאה זו מצביעה על כך, שכלל שהמזהם האורגני ההידרופובי יותר קצב תהליך הספיחה והדסורפציה איטי יותר. מפרקים קודמים נותחו מקרים דומים והתקבל שקצב זה קשור באופן הפוך עם קבוע הספיחה. תוצאה אשר התקבלה בצורה נסיונית ואשר נותחה ונקשרה למנגנון דיפוזית שטח במקרה של הספיחה על חול.

### השפעת חומרים הומים מומסים (הומי ופולבי) על עקומות הפריצה

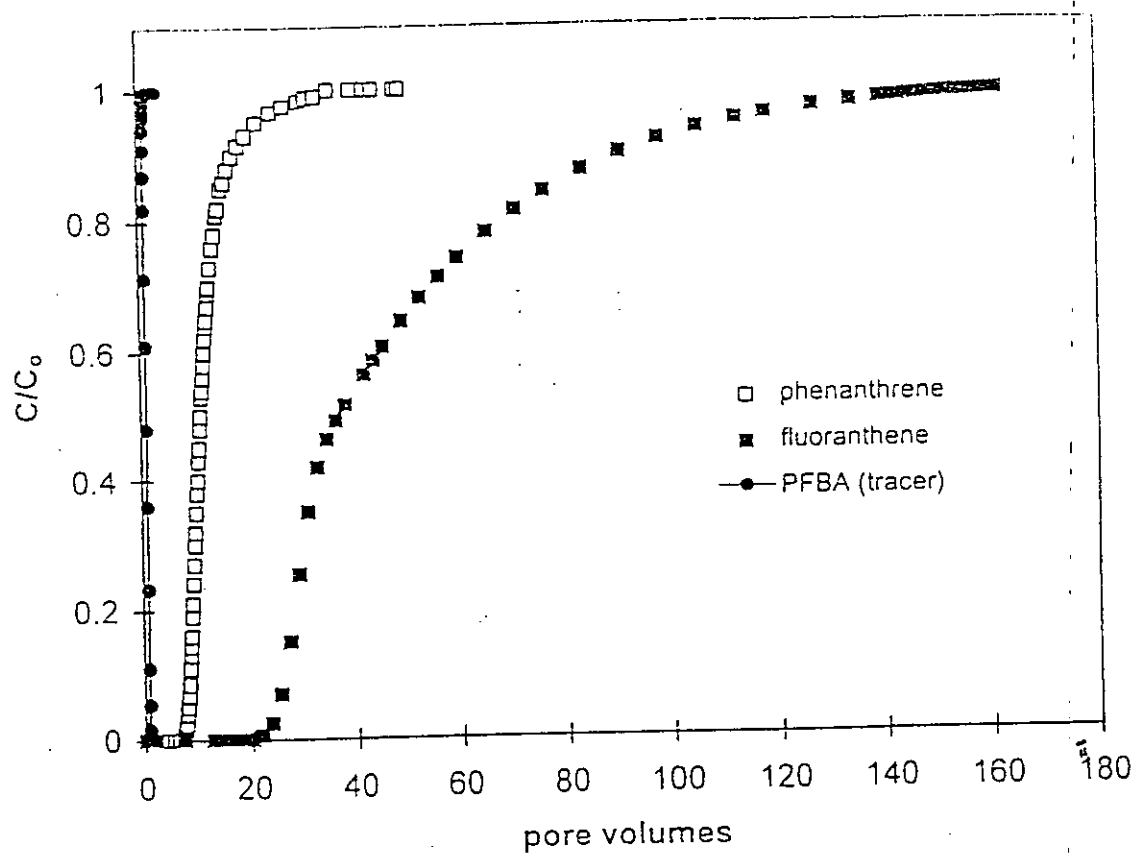
זירוז התנועה וקצבי תהליכי ספיחה ושחרור ע"י חומרים אורגניים מומסים בריכוזים שונים ממקורות שונים נחקרו בחלק זה.

### השפעת מקור חומר אורגני מומס

ציור 22 מתאר את השפעת חומרים הומיים מומסים (DHS) ממקורות שונים על התהליכים המתרחשים בין פננטרן לבין קרקע חול. בציור זה מתוארות עקומות הפריצה של פננטרן לבד דרך קולונה של חול, פננטרן בנוכחות 30 מג"ל של חומר פולבי ממוצוי מכבול (דרך מצוי של חומצה

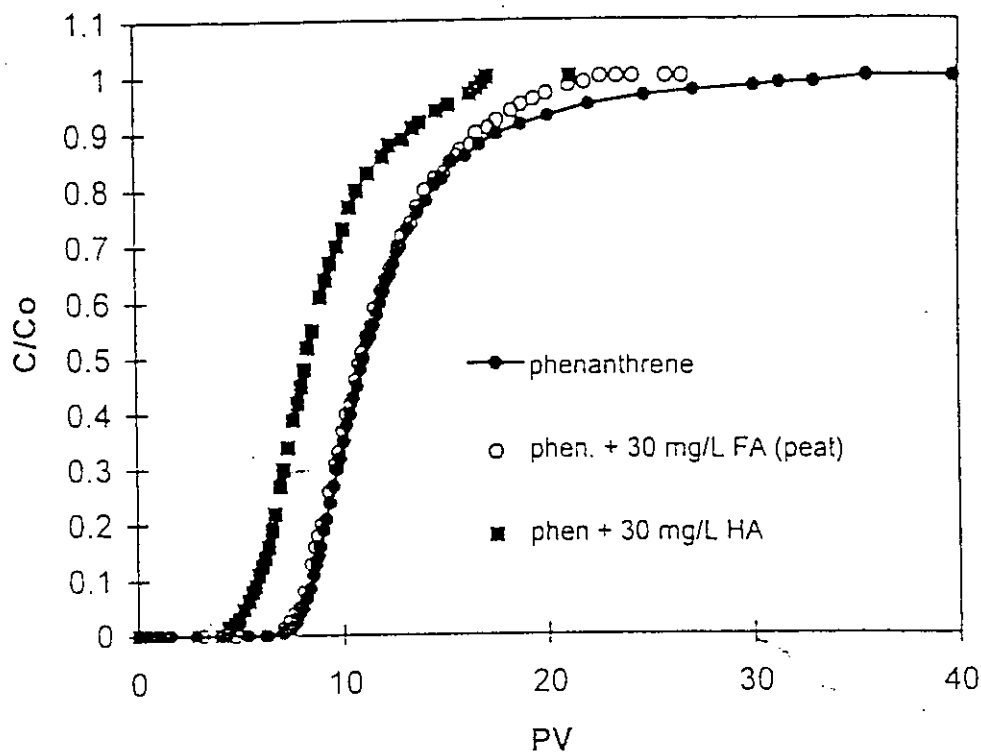


ציור 20: עקומות הפריצה של PFBA חומצה הומית וחומצה פולבית בקרקע חול

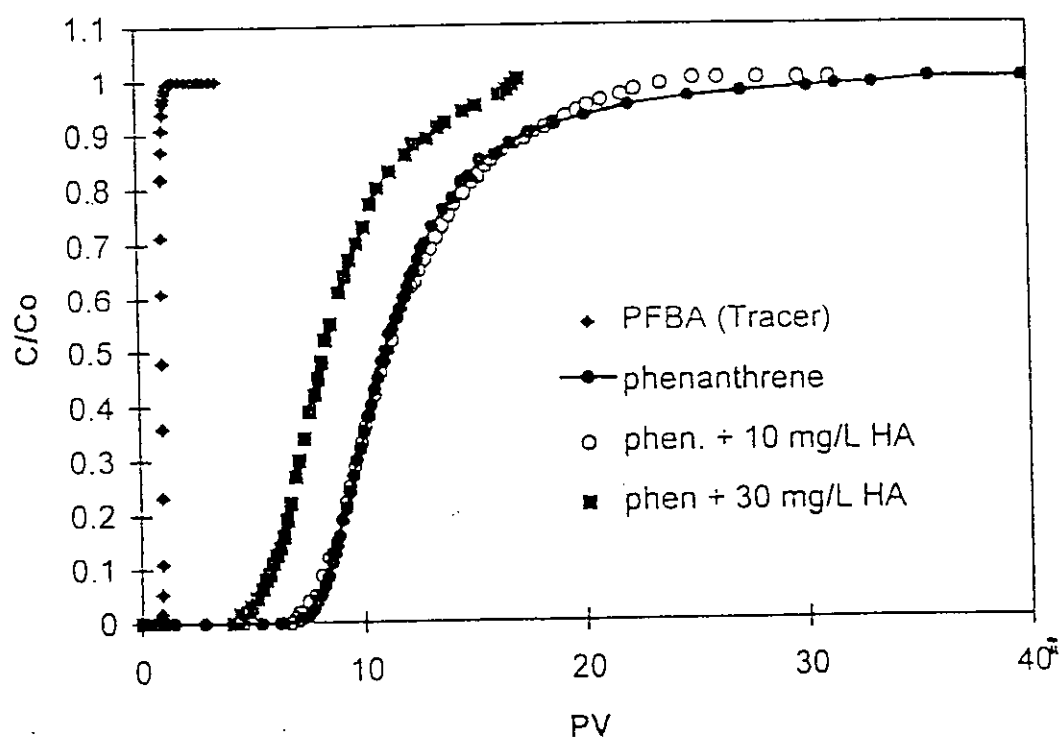


ציור 21 : עקומות הפריצה של פננתרן ופלורנטן במצע חול





ציור 22 : השפעת חומר אורגני מומס ממקורות שונים (הומי ופולבי) על עקומת הפריצה של פננתרן במערכת חול



ציור 23 : השפעת ריכוז חומצה הומית על עקומת הפריצה של פננתרן במערכת חול

פולבית לפי שיטת IHSS) ועקומת הפריצה של פננטרן בנוכחות חומצה הומית מקורה מחומצה הומית מסחרית (Aldrich) מאחר ומקדם הקישור של פננטרן עם חומר פולבי מכבול קטן יחסית אז היה צפוי שהשפעת חומר זה על עקומת הפריצה תהיה זניחה ולא משמעותית מלבד זירוז קינטי קטן הניתן לראות בסוף עקומת הפריצה. לזירוז זה לא היתה השפעה ממשית על מקדם העיכוב (טבלה 4) ועל עקומת הפריצה בכלל.

**טבלה 4: נתוני מודל ההתאמה עבור פרמטרי עקומת הפריצה של פננטרן ופלורנטן בנוכחות חומצה הומית**

מזהם	R	$\beta$	$\omega$	$K_p$ (mL/g)	$k_2$ (1/hr)
פננטרן	12.64	0.70	2.34	2.87	4.79
פננטרן עם 10 מג"ל חא"מ	11.92	0.71	1.68	2.68	4.75
פננטרן עם 30 מג"ל חא"מ	9.08	0.56	4.36	1.99	7.20
פלורנטן	49.70	0.58	0.94	12.00	0.37
פלורנטן עם 8 מג"ל חא"מ	33.90	0.53	1.90	8.10	1.00
פלורנטן עם 20 מג"ל חא"מ	21.77	0.58	2.45	5.11	2.11

עקומת פננטרן עם חומצה הומית, לעומת העקומה הקודמת, פרצה לפני עקומת פננטרן לבד ושל פננטרן עם חומר פולבי מכבול.

הפריצה של פננטרן עם חומצה הומית (HA) היתה מלווה בזירוז קינטי המתבטא במקדם קצב גדול יותר כפי שניתן לראות בטבלה 4 ( $7.2 \text{ hr}^{-1}$  בנוכחות חומצה הומית לעומת  $4.79 \text{ hr}^{-1}$  ללא חומצה הומית). ההשפעה הזניחה של חומר פולבי מכבול על עקומת הפריצה של פננטרן הינה תוצאה של קישור חלש יחסית. החומר הפולבי בעל משקל מולקולרי קטן (500-1000) וזאת הפרקציה הקלה של החומר האורגני המומס מבין החומרים ההומיים בכלל מבחינת משקלם המולקולרי והפחות הידרופובית. בנוסף לכך, באופן נסיוני מקדם הקישור בין חומר פולבי למזהם קטן יותר לעומת מקדם הקישור בין הפננטרן לבין חומצה הומית.

#### השפעת ריכוז חומר הומי מומס

השפעת חומצה הומית (HA) על תנועה ספיחה (עקומי פריצה) של פננטרן ופלורנטן נבדקה בריכוזים שונים של חומצה הומית (ח"ה).

ציור 23 תאר את עקומי הפריצה של פננטרן עם חומצה הומית (HA) בריכוזים של 10 ו-30 מג"ל. מציור זה ניתן לראות שהשפעת ח"ה בריכוז של 10 מג"ל על עקומת הפריצה של פננטרן בחול

זניחה ורק בריכוז של 30 מג"ל של חומצה הומית ניתן להבחין בזירוז ממשי של עקומת הפריצה של פננטרן על חול. באופן כמותי הזירוז מתבטא בהורדה בערכו של מקדם העיכוב מ 12.64 לערך של 9.08 בנוכחות חא"מ בריכוז של 30 מג"ל ועליה במקדם הקצב מערך מ  $4.79 \text{ hr}^{-1}$  עד לערך של  $7.196 \text{ hr}^{-1}$ .

ציור 23 מתאר את עקומי הפריצה של פלורנטן עם קרקע חול בנוכחות חומצה הומית בריכוזים 8 ו 20 מג"ל. לעומת עקומי הפריצה של פננטרן עם חול, ניתן להבחין בהשפעה משמעותית של חומצה הומית בריכוז 8 מג"ל בלבד על זירוז פריצת פלורנטן וזירוז גדול מאוד בנוכחות 20 מג"ל. מקדם העיכוב של פלורנטן ירד מ- 49.7 ועד 33.9 עם 8 מג"ל ועד 21.77 עם 20 מג"ל של ח"ה ומקדם הקצב של השחרור עלה מ  $0.373 \text{ hr}^{-1}$  ועד הערך  $1 \text{ hr}^{-1}$  בנוכחות חומצה הומית בריכוז של 8 מג"ל ועד ערך של  $2.11 \text{ hr}^{-1}$  בנוכחות 20 מג"ל (ראה טבלה 4).

מאחר ופלורנטן הינו מזהם בעל דרגת הידרופוביות גבוהה ( $\log K_{ow} = 5.14$ ) אזי היתה צפויה השפעה משמעותית יותר של חומר אורגני טבעי מומס, אפילו, בריכוזים נמוכים ואכן, עקומי הפריצה כפי שרואים בציור 24 מראות זאת. כפי שניתן לראות מציור זה ההשפעה על קצב התהליכים (בנוסף לערכים הכמותיים של מקדם הקצב שסוכמו בטבלה 4) מתבטאת בהקטנת הזינוב והמריחה של עקומות הפריצה ככל שריכוז ח"ה גדל. תוצאה זו רואים בצורה ברורה עם עקומת הפריצה החדרה של פלורנטן בנוכחות 20 מג"ל של חומצה הומית לעומת העקומה המרוחה והמזונבת של פלורנטן בהעדר חומצה הומית. ע"י השוואה בין עקומת הפריצה של פלורנטן בנוכחות 20 מג"ל של ח"ה לבין העקומה בנוכחות 8 מג"ל מוכיחה את התלות בין ריכוז חומצה הומית (דרגת הקישור) לבין זירוז קצב התהליכים בכך שעקומת הפריצה עם הריכוז הגבוהה חדה יותר והזינוב בסופה מינימלי.

#### חזוי והתאמה למודל

##### פננטרן

בנתוח מתמטי הוצע מודל פשוט לפיו ניתן לחזות עקומי פריצה של מזהמים אורגניים הידרופוביים והשפעת חומרים אורגניים מומסים על תנועת וגורל המזהמים בקולונה של קרקע. המודל התבדד על ההנחה שחומר אורגני טבעי מומס (חומר הומי) לא מסתפח על הקרקע, הקומפלקס מזהם-חא"מ (DHS) מתנהג כמו חומר הומי מומס, ז"א גם הוא לא מסתפח על הקרקע.

לפי מודל זה ניתן לחשב את הפרמטרים הדרושים לחזוי והערכה של עקומת הפריצה בנוכחות חומר הומי מומס. את  $\omega$  מתוך משוואה 5.10 את  $\beta$  לפי משוואה 6.14 את R מתוך משוואה 22 על מנת לחשב את הערך של  $\omega$  דרוש לחשב מקדם הקצב  $K_2$  לפי הקורלציה המוצעת (משוואה 33/34). עבור המקרה של עקומות הפריצה בנוכחות חומר הומי מומס וקיום קישור, יש לקחת בחשבון את מקדם הקישור ( $K_b$ ) הניתן לחישוב מתוך הקורלציה עם  $K_{ow}$  או (במקרים ספציפיים) ניתן להשתמש בערך המדוד ע"י נסויי הקישור אשר בודקצו במערכת המנתית עבור פננטרן ופלורנטן עם החומרים ההומיים המומסים.

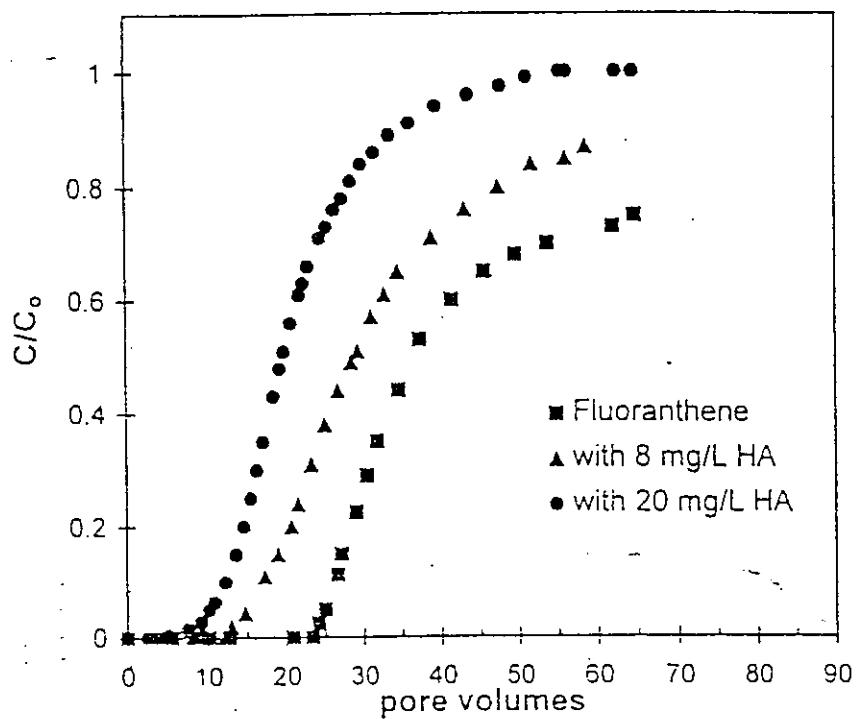
בציור 25 רואים את עקומות הפריצה הנסיוניות של פננטרן ללא חומצה הומית ועקומת הפריצה הנסיונית והחזויה של פננטרן בנוכחות 30 מג"ל חומצה הומית. מקדם הקישור של פננטרן עם חומצה הומית נמדד לפי שיטת הדעיכה הפלורוסנטית (QF). מציור זה ברור כי עקומת הפריצה החזויה של פננטרן לא התאימה את העקומה הנסיונית וההבדל מתבטא בתנועה מזוהזת יותר

וקצב התהליכים המחושב גדול מהקצב הנסיוני. כמו כן, מקדם העיכוב המחושב קטן מהנסיוני. לאחרונה פותחה שיטת בדיקה נסיונית חדשה למדידת הקישור בין חומר אורגני טבעי מומס לבין מזהמים אורגניים הידרופוביים לפיה הוכח ששיטת הדעיכה הפלורוסנטית לחישוב מקדם הקישור של פננטרן אינה מדויקת (Laor et al. 1997). שיטה זו מתבסס על קומפלקסציה (קישור) בין חומר הומי לבין מזהם אורגני בשלב ראשון ופלוקולציה ושיקוע הקומפלקס מזהם-הומי הקשור בשלב שני והשיטה סומנה באותיות CF (complexation-flocculation). שיטה זו הוכחה כשיטה יעילה ומהירה לחישוב ומדידת מקדם הקישור בין מזהמים אורגניים לבין חומרים הומיים ופולביים (Laor and Rebhun 1997). מקדם הקישור המדוד לפי שיטה זו עבור פננטרן עם חומר הומי קטן מזה המדוד שלפי שיטת הדעיכה הפלורוסנטית ועל כן כל פרמטרי עקומת הפריצה החזויים על סמך ערך יהיו שונים (טבלה 5). (Danielsen et al. 1995). הראו שערך מקדם הקישור המתקבל לפי שיטת הדעיכה הפלורוסנטית (QF) בכל המקרים היה גדול מערך המקדם לפי שיטות המדידה האחרות, כמו דיאליזה reverse-phase chromatography או שיטת הגדלת המסיסות (solubility enhancement). הם הסבירו תופעה זו ע"י כך שחמצן מומס מגדיל את ערכו של מקדם הקישור בנוכחות חומרים הומיים מומסים, דבר המתבטא בתוספת מדומה של הדעיכה הפלורוסנטית. ההבדל בין הערך שהתקבל בין שתי השיטות FQ והגדלת המסיסות (solubility enhancement) היה בתחום פקטור של 2-3 (Danielsen et al. 1995). לעומתם היחס בין הערך של מקדם הקישור המדוד לפי שיטת FQ לבין זה שנמדד לפי שיטת CC היה 2.2 ( $K_b(CF)=1.66 \times 10^4$ ,  $K_b(FQ)=3.7 \times 10^4$ ). ציור 26 מתאר את עקומת הפריצה החזויה על סמך מקדם הקישור המדוד לפי שיטת FQ לעומת העקומה החזויה על סמך מקדם הקישור המדוד לפי שיטת CF. התאמה בין עקומת הפריצה הנסיונית לבין החזויה לפי שיטת CF מוכיחה שמקדם הקישור המדוד לפי שיטת הדעיכה הפלורוסנטית (FQ) הינו מדומה וגדול מהערך האמיתי שלו (ראה פרק ...). תיקון זה מראה כי מודל החזוי נותן תוצאות טובות בהשוואה לתוצאה הנסיונית.

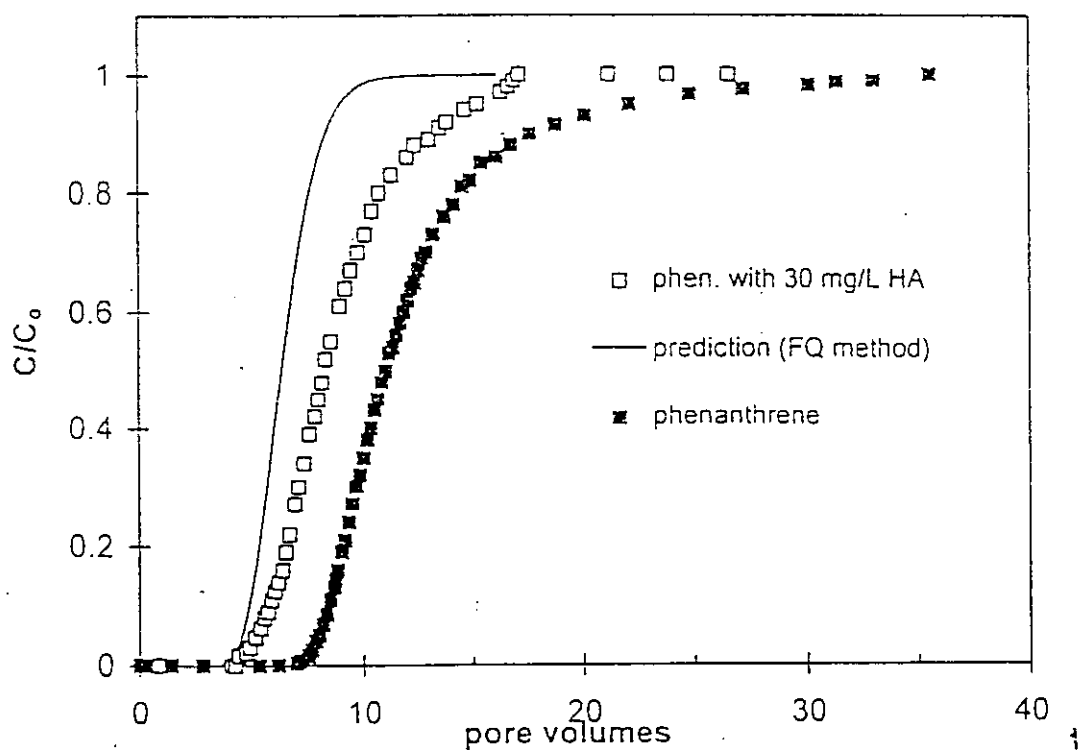
### פלורנטן

ציור 27 מסכם את עקומות הפריצה של פלורנטן. בציור זה מתוארת השוואה בין עקומות הפריצה הנסיוניות של פלורנטן עם חא"מ בריכוזים 8 ו 20 מג"ל לבין עקומות הפריצה החזויות לפי המודל המוצע כאשר מקדם הקישור נמדד לפי שתי השיטות FQ ו CF. כפי שניתן לראות מציור זה ההתאמה בין עקומות הפריצה הנסיוניות והחזויות הינה טובה מאד וההבדל בין התחזית על סמך מדידת מקדם הקישור לפי שיטת FQ לבין התחזית על סמך שיטת CF אינה גדולה בהשוואה להבדל שהתקבל בנסוי הקודם עם פננטרן. היחס בין מקדם הקישור לפי שיטת FQ לבין המקדם לפי שיטת CF היה 1.22. הבדל זה אינו משמעותי עבור עקומות הפריצה החזויות של פלורנטן דרך חול. (Laor and Rebhun 1997) קבלו הבדלים באותו סדר גודל בין הערכים המדודים לפי שתי השיטות עבור פלורנטן ופיירן.

ממצא זה מוכיח נכונות גישת החזוי הבלתי תלוי של עקומות הפריצה, גם עבור המקרה של נוכחות חומרים אורגניים טבעיים מומסים כמו חומרים היומיים (חומצה הומית וחומצה פולבית). כפי שהוסבר קודם, האפקט הקינטי של חומרים אורגניים מומסים הינו משמעותי וברור יותר במקרה של תנועה של פלורנטן (הידרופובי חזק) לעומת השפעה קלה ומתונה על תהליכי ספיחה ושחרור של פננטרן (הידרופובי בינוני).

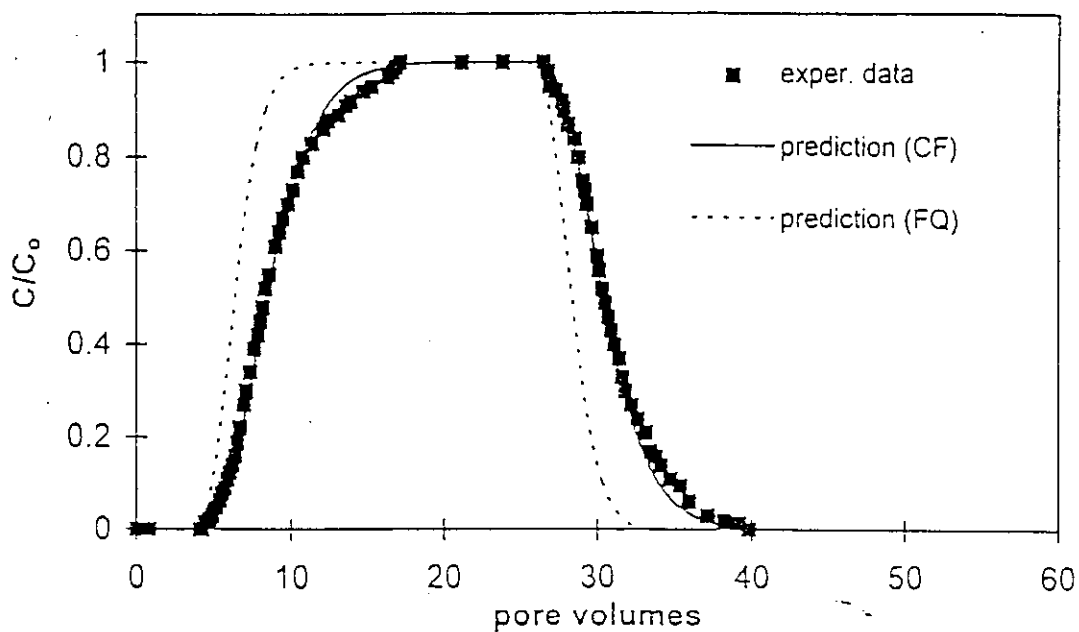


ציור 24 : השפעת ריכוז חומצה הומית על עקומת הפריצה של פלורנטן במערכת חול

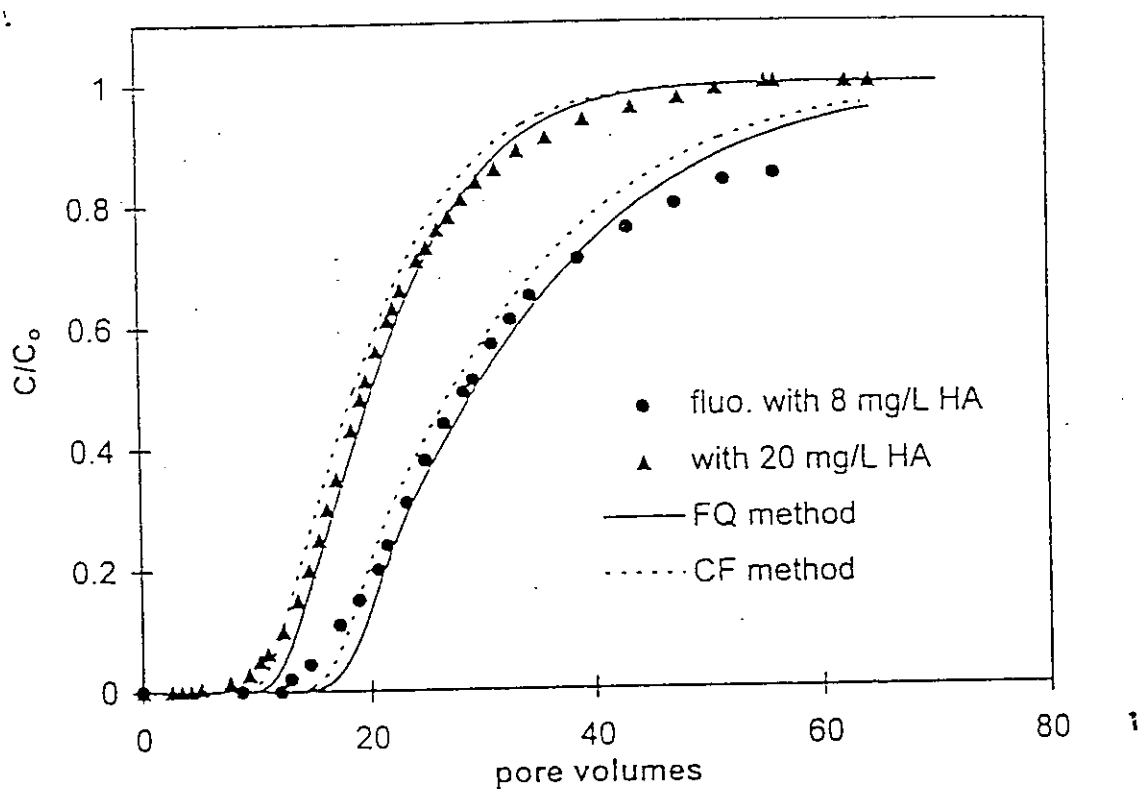


ציור 25 : השוואה בין עקומת הפריצה של פננטרן במערכת חול בנוכחות ח"מ

עם עקומת הפריצה החזויה לפי שיטת FQ



ציור 26 : השוואה בין עקומת הפריצה של פנטרן במערכת חול בנוכחות ח"ה עם עקומות הפריצה החזויות לפי שיטת FQ ושיטת CF



ציור 27 : השוואה בין עקומת הפריצה של פלורנטן במערכת חול מטופל בנוכחות ח"ה בריכוזים של 8 ו 20 מ"ג ל עם עקומות הפריצה החזויות לפי שיטת FQ ושיטת CF

התוצאות התאימו בצורה טובה, גם למודל החזוי על סמך הקורלציות הבלתי תלויות כאשר מקדם הקישור  $K_b$  חושב ע"י הקורלציה עם מקדם  $K_{ow}$ .

טבלה 5: מקדם העיכוב עבור פננטרן ופלורנטן הנסיוני והמחושב בנוכחות ובהעדר חומצה הומית לפי שיטות שונות.

מזהם	נסיוני	מחושב EQ	מחושב GC	מחושב יסוד	מנתוני
R	R	R	R	R	R
פננטרן	12.64				
פננטרן עם 10 מג"ל ח"מ	11.92	9.50	10.98	10.39	
פננטרן עם 30 מג"ל ח"מ	9.08	6.50	8.80	7.70	
פלורנטן	49.70				
פלורנטן עם 8 מג"ל ח"מ	33.90	31.40	33.60	27.30	
פלורנטן עם 20 מג"ל ח"מ	21.77	20.21	22.00	16.53	

#### סיכום

בעבודה זו נקבעו מספר מטרות עקרויות והן: הערכת וחזוי קצבי ספיחה ושחרור של מזהמים אורגניים הידרופוביים בנכחות חומרים אורגניים מומסים הנמצאים בקולחין. הבנת מנגנון תהליך השחרור בהעדר ובנוכחות חומרים אורגניים מומסים ופיתוח ומדיפקציה של מודל מתמטי שיתן הבנה, בטוי וחזוי של מזהמים אורגניים הידרופוביים בקרקע בנוכחות חומרים אורגניים מומסים (סנטטים וטבעיים).

נעשה שימוש במודל תנועה-עיכוב המסתמך על משוואת אדויקציה-דיספרסיה-עיכוב תוך כדי התחשבות במנגנון קובע קצב לפי שני אתרי או שני שלבי ספיחה. הותאם המודל למצב של תנועה-עיכוב בנוכחות חומר אורגני טבעי מומס ונעשה שימוש בקורלציות  $\log k_2 - \log K_p$ ,  $\log K_p - \log K_{ow}$ ,  $\log K_b - \log K_{ow}$  (מקדם העיכוב  $R$ ), מקדם העיכוב המהיר  $\beta$  ומקדם הקינטי  $\omega$ ). חישוב זה של הפרצטרים מקורלציות המתבססות על נתוני היסוד (מקדם אוקטנול-מים ו/או נסויי מנתי) אפשר חזוי בלתי תלוי של תנועת מזהמים אורגניים הידרופוביים בנוכחות ובהעדר חומרים אורגניים טבעיים מומסים דוגמת חומצות הומיות ופולביות. התקבלה התאמה טובה בין החזוי הבלתי תלוי לבין התוצאות הנסיוניות של עבודה זו ושל עבודות מהספרות המקצועית. ממצאי פרק זה, הנסיוניים והמחושבים לפי חזוי בלתי תלוי, הראו שליטת מנגנון קצבי התהליכים לפי מודל שני אתרי או שני שלבי ספיחה.

המסקנה מהעבודה היא שבנוסף לחישוב והערכה של מקדם העיכוב של מזהם בקרקע דרושה התחשבות במנגנונים קובעי קצב במטרה להעריך את מקדם הקצב לשם חזוי מושלם של תנועת

מזהם כלשהוא במצע נקבובי ותנאי זרימה מוגדרים. חזוי בלתי תלוי וממצאים ניסיוניים הצביעו על כך, שככל שהמזהם הידרופובי יותר, מקדם העיכוב גדול יותר, קצב התהליכים קטן יותר ועקומת הפריצה תאופיין ע"י תופעת זינוב ומריחה גדולים. חשיבות תופעה זו גדולה יותר כאשר מדובר במזהמים הידרופוביים מאד כי, אז, מריחה וזינוב יהיו משמעותיים יותר בהערכת כמות המים הדרושה עד פריצה ואז שטיפה מושלמת. ז"א פריצה מושלמת עם תופעת זינוב תאריך זמן יותר מאשר פריצה ללא זינוב (מצב שווי-משקל מקומי) הדבר מתבטא בכמות מים גדולה יותר עד השלמת הפריצה או עד שטיפת הקרקע מהזיהום. מבחינתה הנדסית ויישומית לתופעה זו ישנה חשיבות עליונה לחזוי והערכת תנועת מזהמים בהשקייה בקולחין, ומבחינת תכנון ומעקב מבוקרים לאיכות מי תהום התקדמות מזהמים קרקע ותכנון ופיתוח שיטות לנקוי אתרים מזהמים.

חקירת ההשפעה של חומרים הומיים מומסים (חומצה הומית ופולבית) על קצב ותנועת מזהמים אורגניים בקרקע היתה מטרה חשובה. בוצעה בחינה של החזוי בלתי תלוי של עקומות הפריצה של מזהמים אורגניים הידרופוביים בנוכחות חומצה הומית וחומצה פולבית.

התקבלה התאמה טובה בין התוצאות הניסיוניות לבין החזוי הבלתי תלוי של עקומות הפריצה של פננטרן ושל פלורנטן בנוכחות חומר הומי מומס (חומצה הומית מסחרית) על קרקע חול.

תוצאה נוספת הייתה ההשפעה של חומצה הומית על הקטנת מקדם העיכוב וזירוז תנועה וקצב תהליכי ספיחה ודסורפציה של פננטרן ושל פלורנטן דרך החול. ככל שהמזהם הידרופובי חזק יותר, ההשפעה של חומצה הומית הייתה גדולה יותר. דבר זה התבטא בהורדת מקדם העיכוב של פלורנטן דרך דחול ביותר מ- 56% ע"י שימוש בחומצה הומית בריכוז של 20 מג"ל כאשר הירידה של מקדם העיכוב עבור פננטרן (פחות הידרופובי) באותה מערכת עם חומצה הומית בריכוז 30 מג"ל לא עברה את ה- 28%. תוצאה נוספת הייתה העליה בקצב תהליכי ספיחה ושחרור של פלורנטן ופננטרן ככל שריכוז חומצה הומית היה גדול יותר. תוצאה זו אופיינה בהקטנה משמעותית בתופעת הזינוב והמריחה שאפיינה עקומת הפריצה של פלורנטן על חול, תופעה אשר נחשבת לתוצאה של שליטת קצב התהליכים, ז"א ככל שהמזהם האורגני הידרופובי יותר, מקדם העיכוב יהיה גדול יותר והפריצה מאוחרת, מרוחה יותר ועם זינוב. המשמעות היישומית של השימוש בחומרים הומיים, בנוסף להורדת מקדם העיכוב, הינה בזירוז קצבי התהליכים, הקטנת הזינוב והמריחה והורדת כמות המים הדרושה עד הפריצה והדרושה למטרות ניקוי אתרים מזהמים.

ניתן לסכם שממצאי עבודה זו מספקים כלי הערכה וחזוי בלתי תלוי של תנועה של מזהמים אורגניים הידרופוביים במצע נקבובי בהתבסס על נתוני יסוד, נסויי ספיחה מנתיים ונתונים הידרודנמיים של המצע הנקבובי. החזוי הבלתי תלוי התאים בכל שלבי העבודה לתוצאות הניסיוניות שהתקבלו בעבודה הנוכחית ותוצאות ניסיוניות מהספרות המקצועית. מודיפקציה של מודל תנועה עיכוב בנוכחות חומרים אורגניים טבעיים מומסים אפשרה ביצוע חזוי בלתי תלוי של פריצה ושטיפה של מזהמים אורגניים מאתרים מזהמים ע"י חומרים אורגניים טבעיים מומסים כשיטה לזירוז שטיפת קרקע מזהמת הודות לקישור בין חומרים אורגניים טבעיים מומסים ולבין המזהמים האורגניים.



- Abdul, A.S., T.L. Gibson and D.N. Rai (1990) Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems, *Environ. Sci. Technol.* 24, 328-333.
- Brusseau, M.L., R.E. Jessup and P.S.C. Rao (1990) Sorption kinetics of organic chemicals: Evaluation of gas-purge and miscible-displacement techniques, *Environ. Sci. Technol.* 24, 727-735.
- Brusseau, M.L. and P.S.C. Rao (1989) Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media, *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 19, 33-99.
- Brusseau, M.L. (1993) The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil, *Water Resour. Res.* 29, 1071-1080.
- Chiou, C.T., P.E. Porter and D.W. Schmedding (1983) Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17, 227-231.
- Chiou, C.T., R.L. Malcolm, T.I. Brinton and D.E. Kile (1986) Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids, *Environ. Sci. Technol.* 20, 502-508.
- Chiou C.T., Kile D.E., Brinton T.I., Malcolm R.L., Leenheer J.A., and MacCarthy P. (1987) A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids, *Environ. Sci. and Technol.*, 21, 1231-1234.
- Danielsen, K.M., Y.P. Chin, J.S. Buterbaugh, T.L. Gustafson and S.J. Traina (1995) Solubility enhancement and fluorescence quenching of pyrene by humic substances: The effect of dissolved oxygen on quenching processes, *Environ Sci Technol*, 29, 2162-2165.
- Johnson, W.P. and G.L. Amy (1995) Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.* 29, 807-817.
- Johnson, W.P., G.L. Amy and S.C. Chapra (1995) Modeling of NOM-facilitated PAH transport through low-  $f(oc)$  sediment, *J. Environ. Eng-ASCE*. 121, 438-446.
- Karickhoff W.S., and Morris K.R. (1985) Sorption dynamic of hydrophobic pollutants in sediments, *Environ. Tox. Chem.*, 4, 469-479.
- Laor, Y. and M. Rebhun (1997) Complexation-flocculation: A new method to determine binding coefficients of organic contaminants to dissolved humic substances, *Environ Sci Technol*, 31, 3558-3564.

- Magee, B.R., L.W. Lion and A.T. Lemley (1991) Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media, *Environ. Sci. Technol.* 25, 323-331.
- Means, J.C., S.G. Wood, J.J. Hassett and W.L. Banwart (1980) Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils, *Environ. Sci. Technol.* 14, 1524-1528.
- Nkedi-Kizza, P., M.L. Brusseau, P.S.C. Rao and A.G. Hornsby (1989) Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and  $^{45}\text{Ca}$  through soil columns with aqueous and mixed solvents. *Environ. Sci. Technol.* 23(7), 814-820.
- Rav-Acha, C. and M. Rebhun (1992) Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effect on adsorption and transport in the aquatic environment, *Weed Res.* 26, 1645-1654.
- Rebhun, M., F. Desmedt and J. Rwetabula (1996) Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. Binding-desorption model predictions, *Water Res.* 30, 2027-2038.
- Selim, H.M., J.M. Davidson and P.S.C. Rao (1977) Transport of reactive solutes through multilayered soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 3-10.
- Valocchi, A.J. (1985) Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.* 21, 808-820.
- Van Genuchten M.T. (1981) Research reports NO. 119
- Wershaw R.L. (1986) *J. Contam. Hydrol.*, 1, 29-45.
- Wershaw R.L. (1993) Model for humus. *Environ. Sci. and Technol.*, 27,5.
- Wershaw R.L., Burcar P.J., and Goldberg M.C. (1969) Interaction of pesticides with natural organic materials, *Environ. Sci. and Technol.*, 3,271-273.

### (1) מטרת המחקר לתקופת הדו"ח תוך התייחסות לתוכנית העבודה

מטרת העבודה העיקרית היתה לבחון השפעת חומר אורגני מומס אשר נמצא בקולחין על תנועת מזהמים אורגניים בקרקע. נוכחות ח"א מומס עשוי להגביר את מסיסות המזהמים ולגרום לתנועה מזוהזת שלהם לעבר מי התהום.

### (2) עיקרי הניסויים והתוצאות שהוגשו בתקופה אליה מתייחס הדו"ח

בשנה האחרונה של העבודה פותח מודל מתמטי המתאר השפעת ח"א מומס על תנועת מזהמים אורגניים בקרקע. המודל נבחן עם תוצאות מניסויי עמודות שבהם נקבעו הפרמטרים השונים בצורה עצמאית (ללא התאמה מתמטית). נמצא שמקדם הקישור בין המזהם לבין ח"א מומס קובע רגישות המערכת לתנועה מזוהזת. לחומצה הומית יש כושר קשירה גבוה יותר מאשר לחומצה פולבית. לכן חומצות פולביות ישפיעו על תנועת מזהמים באופן פחות מאשר אותן ריכוז של חומצה הומית. מדד מצוין לכושר הקשירה של מזהמים אורגניים הוא ה- $K_{ow}$  (מקדם חלוקה בין מים ואוקטנול). ככל שה- $K_{ow}$  גבוה יותר אזי החומר יעבור קשירה חזקה יותר ע"י ח"א מומס. המודל הצליח לחזות עקומות פריצה של מספר מזהמים מקרקעות קלות בהצלחה רבה.

### (3) המסקנות המדעיות וההשלכות לגבי יישום המחקר והמשכו

ריכוז ח"א המומס בקולחין תלוי במכון הטיהור ממנו הוא יוצא. במפעלי טיהור כמו השפד"ן שריכוז ח"א המומס פחות מ- 20-30 מ"ג/ל לא צפויים בעיות בתנועה מזוהזת של חומרי הדברה או מזהמים אחרים כאשר משתמשים בקולחין להשקיה. בשפכים ממפעלים אחרים (כגון: נתניה, עכו וכו') שבהם ריכוז ח"א המומס בקולחין גבוה יותר ויכול להגיע ל- 50-100 מ"ג/ל או יותר עלול להיות בעיה בהשקיה ממושכת כתוצאה מהתרכוזות ח"א בקרקע ע"י ריכוז תמיסת הקרקע (כתוצאה מאבפוטורנספירציה). במקרים אלו ריכוז ח"א המומס עשוי להיות פי כמה יותר גבוה ולכן כושר הקישור שלהם עולה בהתאם. נקודה זאת נבדקת היום בניסוי חממות.

### (4) הבעיות שנותרו לפתרון ו/או השינויים במהלך העבודה, התייחסות המשך המחקר לגביהן

כפי שצוין לעיל, תוצאות המודל מראים שלריכוז החומר האורגני המומס חשיבות רבה בתופעת התנועה המזוהזת של מזהמים אורגניים. יש לבחון השפעת התרכוזות תמיסת הקרקע כתוצאה מאבפוטורנספירציה על תנועת מזהמים אלו.

### (5) האם הוחל כבר בהפצת הידע שנוצר בתקופת הדו"ח

תוצאות העבודה הוגשו בכמה כנסים וסדנאות הן בארץ והן בחו"ל. כמו כן הם היוו חלק חשוב בעבודת הדוקטור של ע. סבאח. מספר מאמרים כרגע נמצאים בשלבי הכנה.