

## סקר סמן קולחין וביוב באקוויפר החוף תחת שימושי קרקע שונים

גיא רשף, ד"ר גיא גסר

פברואר 2018

## רקע כללי בנושא מיקרו-מזהמים אורגניים:

מיקרו-מזהמים אורגניים הוא שם כללי למזהמים אורגניים המצויים במים בריכוזים של מיקרוגרמים לליטר. הם כוללים מאות תרכובות כימיות הנכללות בין היתר בקבוצות הבאות: חומרים רפואיים, הורמונים, חומרים פעילי שטח, מוצרים קוסמטיים, חומרים נוגדי רנטגן, חומרים מעכבי בערה ועוד.

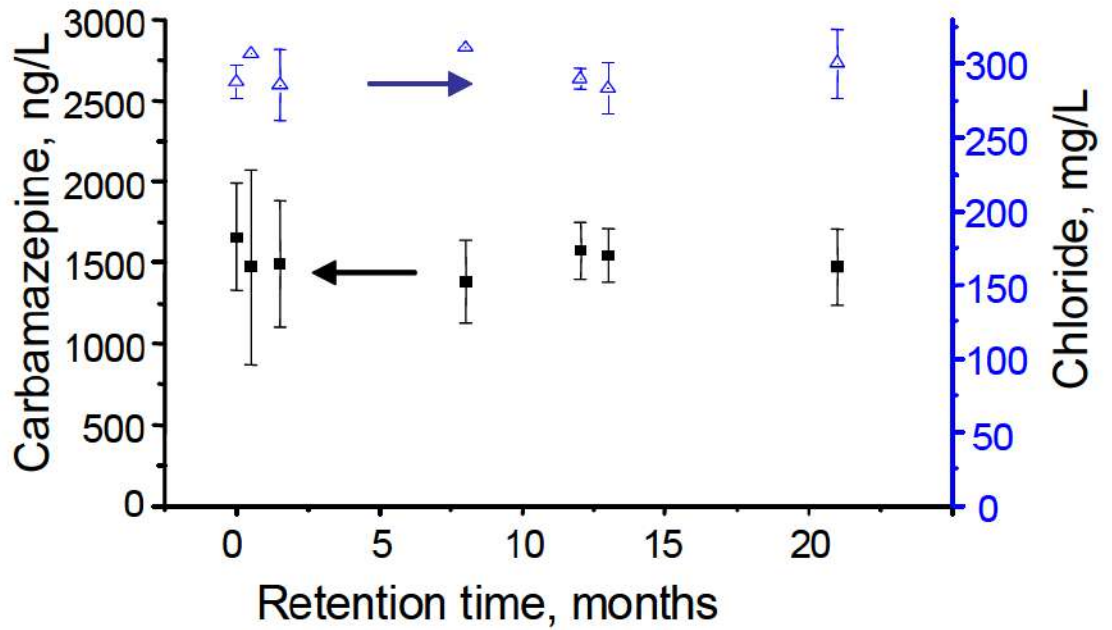
מזהמים אלו מהווים מקור לדאגה מיוחדת משום שהם מתערבים במערכות הרבייה, המטבוליזם, ופעולות קשירה וסילוק של הורמונים בגוף. התעשייה הרפואית מוציאה לשוק מוצרים חדשים (ומעודדת את צריכתם), וכתוצאה מכך גדל נפח השפכים המכילים את אותם מזהמים.

המאמץ המחקרי לקביעת מיקרו-מזהמים במים הואץ כשהתברר שרבות מהתרכובות האורגניות שורדות את תהליכי הטיפול בשפכים העירוניים (Luo et al. 2014; Focazio et al. 2008). בישראל, יש לכך חשיבות כפולה מאחר שהחקלאות, שממוקמת באופן חלקי מעל אקוויפרים פעילים, משתמשת להשקיה במרבית הקולחים המטוהרים. כמו כן, עיקר חקר המיקרו-מזהמים האורגניים מתמקד כיום בריכוזים נמוכים ממיקרוגרם לליטר, שכן יש חלק שמצויים ואפילו משפיעים בריאותית (באופן שלילי) כבר בריכוז של מאות ננוגרם לליטר.

מאחר שהטוקסיקולוגיה של מזהמים אלה לא נחקרה כל צורכה, והכלים האנליטיים לניטורם בריכוזים מזערניים אינם מוכנים, לא בשלו התנאים להכנת תקן מי שתייה עבורם. יש לזכור כי סדרת המזהמים הכלולים בתקנות מי שתייה נבחרה בחלקה הגדול כאשר מים באיכות (טבעית) גבוהה יותר שמשו כמקור הראשי למי שתייה. עם גידול האוכלוסייה והתארכותה של תוחלת החיים, העקות על מקורות מים מסורתיים גדלות וכתוצאה מכך מספר גדל והולך של מזהמים חדשים חודרים אל מי התהום ולנחלים. במקביל, מתקני הטיפול במים לא תוכננו מעולם להשיג סילוק מלא של מזהמים ספציפיים שרובם כאמור עדיין אינם כלולים בתקנות מי השתייה.

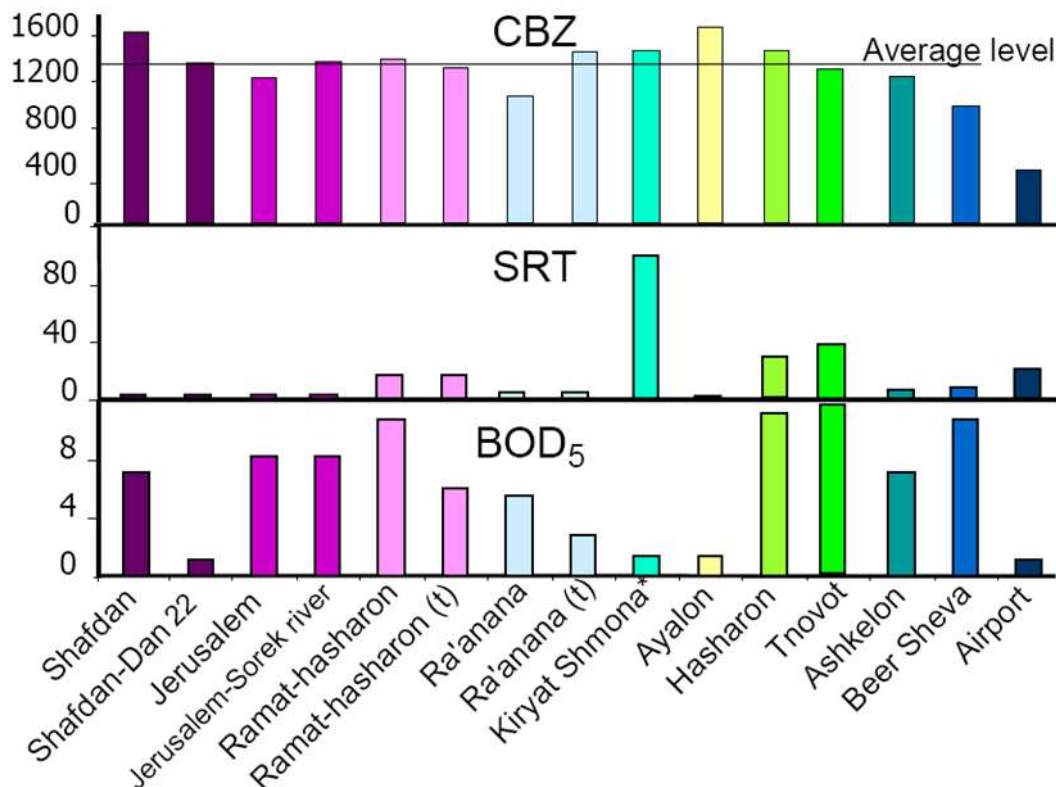
## קרבימזפין - Carbamazepine (CBZ) :

הקבוצה העיקרית של מיקרו-מזהמים אורגניים, שנחקרה בארץ במקורות מים, ביוב וקולחין, הינה של חומרים רפואיים הכוללת בין היתר את המרכיב הפעיל קרבימזפין המצוי בתרופות אנטי-אפילפטיות המשמשות גם כמייצבות מצב רוח. החומר הזה כבעל פוטנציאל רב לשמש כסמן כמותי לזיהום מקורות מים בקולחים (לרבות אזורים בהם יחסי הערבוב בין קולחים למים טבעיים נמוכים מ-5%). זהו סמן יציב המראה חוסר תלות בזמן השתייה בתת הקרקע (ראה איור 1), מגיע כמומס בשפכים, אינו מתפרק או נספח בתהליכי הטיפול במתקן טיהור לרמה שניונית באמצעות בוצה משופעלת ושומר על ריכוזו המקורי גם בתהליך ה-SAT במפעל השפד"ן (Gasser et al. 2010).



איור 1 – ריכוז קרבמזפין וכלוריד כפונקציה של זמן הזרימה מאגן ההחדרה ועד לקידוחים שנדגמו.

במחקר נוסף (Gasser et al. 2011) הרחיבו את השימוש בקרבמזפין מסמן ספציפי למקור שפכים מסוים לסמן כללי (בישראל), כשהימצאותו, גם ללא ידע ברור על מקור הזיהום, תוכל לספק אינפורמציה על מידת הזיהום (ראה איור 2).



איור 2 – ריכוז קרבמזפין (CBZ), גיל בוצה (SRT) וצריכה ביולוגית של חמצן (BOD<sub>5</sub>) ב-12 מט"שים בישראל.

בשנים האחרונות אגף איכות מים בשיתוף עם האונ' העברית בירושלים החלו בבדיקה של מיקרו-מזהמים אורגנים בשפכים, קולחים, מעיינות ובקידוחי הפקה ככלי לזיהוי השפעות אנושיות על מקורות מים. מרבית העבודות התרכזו באזור אקוויפר החוף ובאזור השפד"ן בפרט (Arie et al, 2011. Gasser et al. 2010). קרבמזפין נמצא כסמן טוב לקביעת התפשטות חזית הקולחים לאזורי מים שפירים בתחום פרויקט השפד"ן (Gasser et al, 2010). בדיקה של קידוחי הפקה במרכז אקוויפר החוף הראתה ממצאים חיוביים של קרבמזפין בקידוחים הקרובים או באלו הנמצאים בסמוך לשטחי השקיה בקולחים (לב וחוב', 2014). קרבמזפין נמצא בנוסף בבדיקות של מעיינות כברי שזוהמו בביוב שמקורו במט"ש בית ג'אן ובמעיינות שעונים בהרי יהודה.

במחקר שנעשה ב-23 מדינות באירופה (Loos et al. 2010) נבדקו 164 קידוחים במי תהום. ב-42% מתוכם זוהו שאריות קרבמזפין, ריכוז הקרבמזפין הממוצע היה 12 ננוגרם לליטר במי תהום, והריכוז המירבי היה 390 ננוגרם לליטר. בסקירה שנערכה במחקרם של סואי וחובריו (Sui et al 2015) אשר בחן הימצאות חומרים שונים במי תהום, וביניהם קרבמזפין במקומות שונים בעולם, נמצא קרבמזפין במי תהום בשתי ערים בגרמניה בריכוזים מירביים של 75 ננוגרם לליטר. בסקר במונטנה, ארה"ב, נמצא קרבמזפין ב 12 מתוך 38 בארות ובריכוז מירבי של 400 ננוגרם/ליטר. מספר מחקרים הראו שקרבמזפין אינו מתפרק או נספח במי התהום ונותר בריכוזו המקורי לאורך תקופה ארוכה של עד 10 שנים.

חשיפה לקרבמזפין ממזון – במחקרו של תומר מלכי וחובריו (Malchi et al. 2015) נמצאו שאריות קרבמזפין בגזר ובטטה בריכוזים נמוכים ממאות ננוגרם לגרם שורש/ירק. קביעתם של החוקרים הנה, כי לפי חישוב סף רעילות טקסוקולוגית (TTC), הסיכון לרעילות הנו כשאדם בוגר יאכל מאות קילוגרם גזר/בטטה ליום, ועל כן ריכוז הקרבמזפין אינו מהווה סיכון בריאותי. על פי חוות דעת של שרות המזון הארצי (רייכר. 2018) להערכת חשיפה לקרבמזפין ממקור של תוצרת צמחית טרייה שהושקתה בקולחין, נמצא כי צריכה מצרפית של ירקות מביאה לחשיפה יומית נמוכה ב 4 סדרי גודל מה **ADI (Acceptable daily intake)** למבוגר, ולכן הצרכן אינו צפוי להיחשף לנזק בריאותי בעקבות צריכה של ירקות שהושקו בקולחין.

דליפות ביוב הם מקור לזיהום מקורות מים באזורים עירוניים. איתור דליפות מים מצנרת אספקת המים נחקרו באופן נרחב, לעומת דליפות ממערכות איסוף השפכים שלא נחקרו דיים. הסיבה לכך היא המוטיבציה הגבוהה לאיתור דליפות מים עקב ההפסד הכספי הכרוך בזה, והקלות באיתורן באמצעות אובדן הלחץ. בניגוד לכך, הנזק הכלכלי מדליפת שפכים נמוך יותר, וכן קשה לאתר דליפות מצנרת גרביטציונית (ללא לחץ). קיימת חשיבות רבה לאיתור דליפות שפכים, לא רק מסיבה כלכלית, אלא גם עקב הצורך במניעת זיהום מקורות מים ופגיעה בבריאות הציבור. בדיקה של קרבמזפין בקידוחי הפקה באזורים עירוניים יכול לתת מידע על דליפות ביוב באזורים סמוכים לקידוחים.

## מבנה הסקר

במסגרת הסקר נדגמו 64 קידוחי הפקה תחת שלוש קטגוריות שונות:

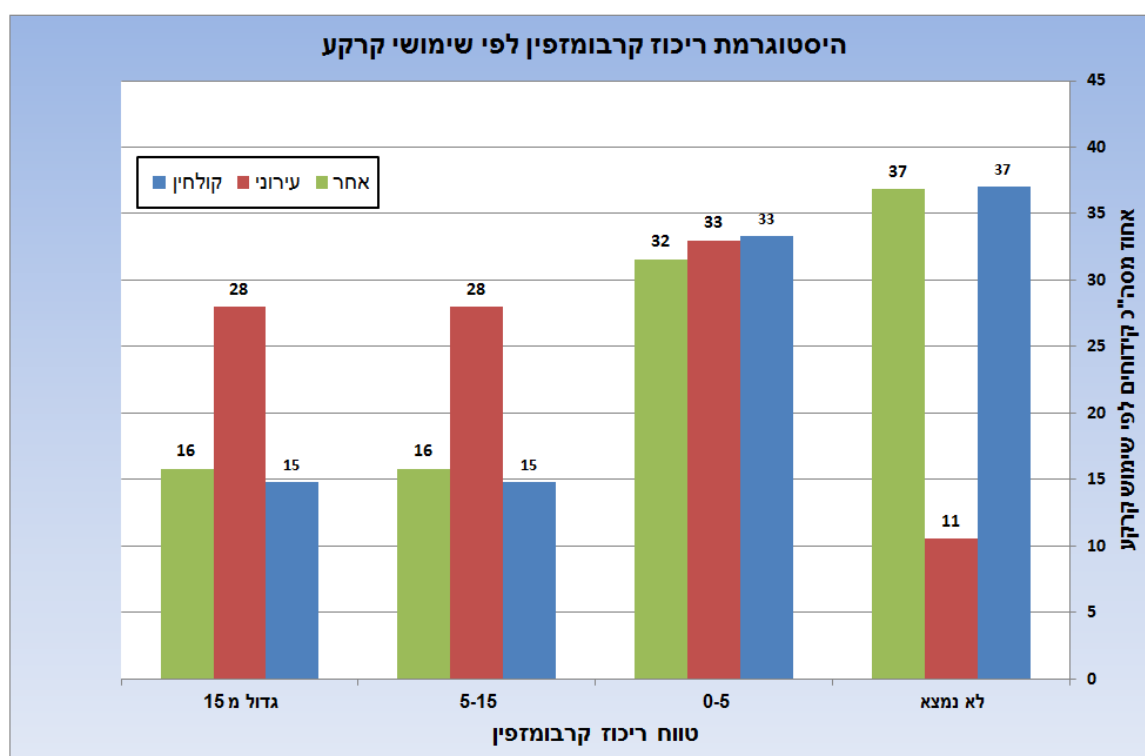
- 27 קידוחי הפקה חקלאיים שנמצאים עד 250 מטר משדות מושקים בקולחין
- 18 קידוחים באזורים עירוניים.
- 19 קידוחים "אחרים" שנמצאים בשטחים חקלאיים שחלקם סמוכים ליישובים כפריים

הקידוחים נדגמו על ידי עובדי יחידת ההידרומטריה של השרות ההידרולוגי, כל הקידוחים פעלו לפחות חצי שעה לפני הדיגום. בקידוחים בהם אותרו ריכוזים חריגים, בוצעו מספר דיגומים לצורך אימות התוצאה.

אנליזה כימית לבדיקה של קרבומזפין בוצעה במעבדת רשות המים: כרומטוגרפיה נוזלית בשילוב גלאי מסות בשני שלבי שבירה, לפי שיטת 1694 של ה-USEPA, לצורך בדיקת תרופות במי תהום. גבול הכימות הינו 0.2 ננוגרם/ליטר.

## תוצאות הסקר

היסטוגרמה של ריכוזי קרבומזפין לפי שימושי קרקע מתוארת באיור 3. ב 37% מהקידוחים באזורים המושקים בקולחין ואחרים לא נמצא כלל קרבומזפין, לעומת זאת באזורים עירוניים רק ב 11% מהקידוחים לא נמצא קרבומזפין. בכשליש מהקידוחים בכול שימושי הקרקע נמצאו ריכוזים עד 5 ננוגרם/ליטר. אחוז הקידוחים שבהם נמצא קרבומזפין מעל 15 ננוגרם/ליטר באזורים מושקים בקולחין, עירוניים ואחר היה 15%, 28% ו 16%, בהתאמה.



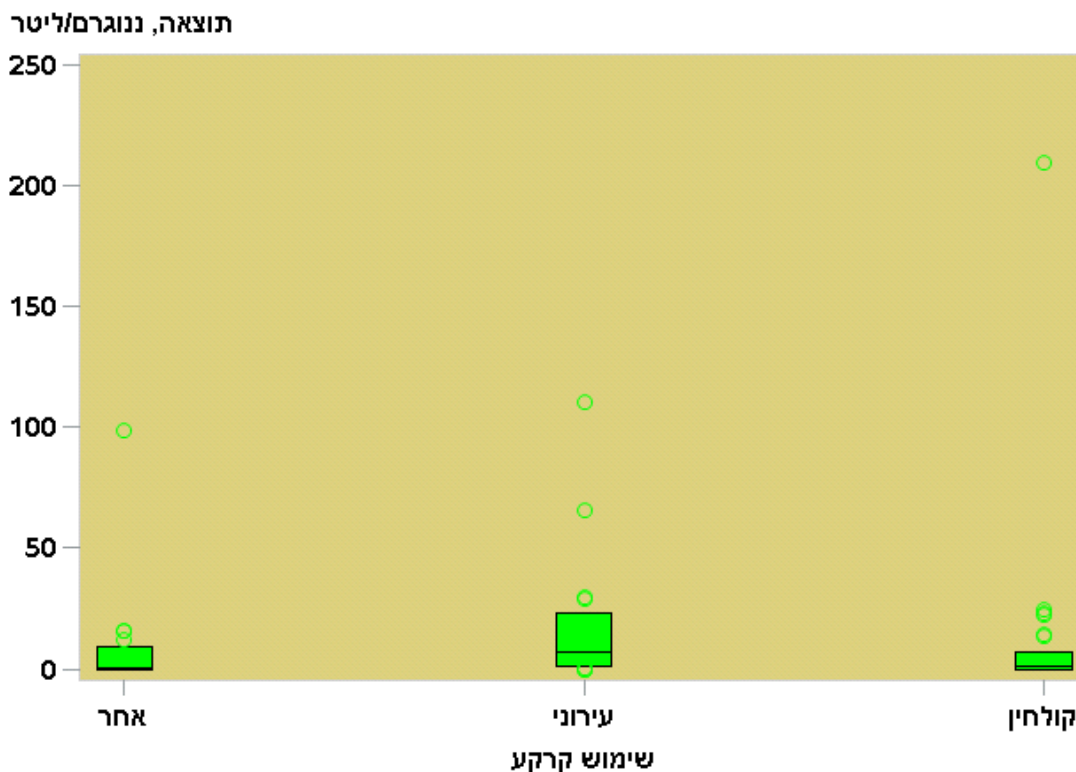
איור 3 – היסטוגרמה של טווח ריכוז קרבומזפין בקידוחי הפקה לפי שימושי קרקע

הניתוח הסטטיסטי שמוצג בטבלה 1 מראה שבשטחים המושקים בקולחין ב 50% מהקידוחים (חציון) נמצא ריכוז הנמוך מ 1.2 ננוגרם/ליטר בעוד שבאזורים העירוניים החציון הינו 7.1 ננוגרם/ליטר, ובאזורים החקלאיים האחרים החציון נמוך מ 0.5 ננוגרם/ליטר. מגמה דומה נצפתה גם באחוזון השלישי, 25% מהקידוחים באזורים המושקים בקולחין נמצא בהם קרבומזפין מעל 7 ננוגרם/ליטר, בעוד שבאזורים העירוניים ריכוז הקרבומזפין היה גבוה מ 23.4 ננוגרם/ליטר. תוצאות הממוצעים על המדגם של הקידוחים מראים שבאזורים עירוניים קיים זיהום גדול יותר מאשר בשטחים המושקים בקולחין או באזורים החקלאיים האחרים. באיור 4 ניתן לראות שבאזורים העירוניים היו מספר נתונים חריגים (out layers) שמובדלים סטטיסטית משאר הנתונים, שנעו בין 30- 110 ננוגרם/ליטר. באזור המושקה בקולחין החריגות היו קרובות יותר ליתרת הנתונים, למעט ריכוז מירבי של 210 ננוגרם/ליטר בקידוח המעפיל ד'.

טבלה 1: עיבוד סטטיסטי של תוצאות

שימוש קרקע	מס' קידוחים	חציון	ממוצע	סטיית תקן	מינימום	מקסימום	25 percentile	75 percentile
קולחין	27	1.2	12.6	22.4	0	210	0	7
עירוני	18	7.1	17.6	28.5	0	110.6	0.9	23.4
אחר	19	0.5	8.7	22.4	0	98.5	0	9.3

BOX PLOT נתוני קרבומזפין בקידוחי הפקה



איור 4 – Box Plot של ריכוז קרבומזפין בקידוחי הפקה לפי שימושי קרקע

טבלה 2 מפרטת את נתוני הקבע של הקידוחים הכוללים את שם הקידוח, שיוך לשימוש קרקע, עומק הקידוח, ותוצאה של קרבומזפין.

טבלה 2 : מאפייני קידוחי הסקר ותוצאות קרבומזפין ביחידות של ppt (ננוגרם לליטר)

תוצאה	עומק קידוח	שימוש קרקע	שם של מקור המים
0	97	קולחין	פ חוות מחצב ב
0	103	קולחין	מק גת 25 א'
0	97	קולחין	ירקונה ג מושב
0	71	קולחין	פ. עין חורש ז
0	98	קולחין	פ. עין חורש ו
0	62	קולחין	פ. עין חורש ג
0	102	קולחין	פ. עין חורש ד
0	36	קולחין	כ. ויתקין י
0	70	קולחין	מעפיל ג'
0	107	קולחין	כפר הירוק ב
0.5	124	קולחין	מק כוכב 8
0.5	85	קולחין	פ חצור קבוץ ג
1.1	98	קולחין	מק יואב 1
1.2	95	קולחין	פ חוות מחצב ג לכיש
2.4	130	קולחין	מק גת 21 א
2.4	67	קולחין	מעפיל ב'
2.8	87	קולחין	ניצנים רסקו
3.5	72	קולחין	פ.בית יצחק א
3.9	89	קולחין	בני דרום א
6.6	135	קולחין	בני דרום ב
7	51	קולחין	פ.המעפיל ה
14	69	קולחין	מק משואות יצחק 2 א
14.7	133	קולחין	מק משען 4
22.8		קולחין	פ בית עובד מושב
23.4	33	קולחין	מעפיל א'
24.4	55	קולחין	מק גת 22
227	46	קולחין	מעפיל ד'
0	122	עירוני	כפר הירוק ה
0	47	עירוני	פ.חיבת ציון 4
0.4	136	עירוני	גבעת חן ב
0.9	107	עירוני	פ.רעננה 23
0.9	113	עירוני	פ.רעננה 19
1	128	עירוני	10 בת ים
1.7	129	עירוני	נתניה 42
3.4	127	עירוני	נתניה 40
7	130	עירוני	ת"א עיר חייל
7.2	106	עירוני	פ.רעננה 13
8	100	עירוני	עיריה ז בת ים
12.6	104	עירוני	עיריה ח בת ים
14.3	105	עירוני	פ.רעננה 16

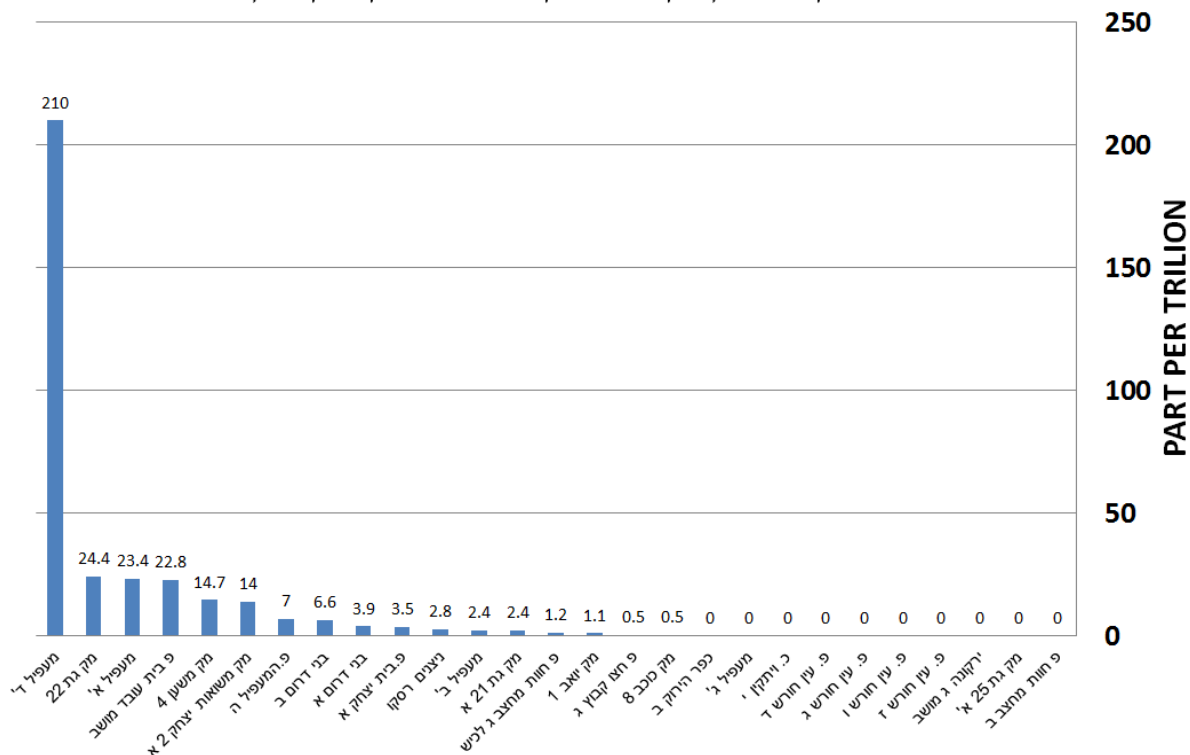
תוצאה	עומק קידוח	שימוש קרקע	שם של מקור המים
23.4	126	עירוני	בת ים 12
26	86	עירוני	נתניה 37
29.9	107	עירוני	פ.רעננה 22
66	62	עירוני	נתניה 26
110.6	83	עירוני	נתניה 35
0	105	אחר	פ גן חיים מושב
0	36	אחר	פ א.יהודה א
0	123	אחר	מק ארז 3
0	57	אחר	כ. ויתקין ז
0	48	אחר	פ.ויתקין ב
0	73	אחר	פ.ויתקין ה
0	120	אחר	פ. בצרון ב מושב
0.4	105	אחר	ניצנים 1
0.4	106	אחר	פ נתיב העשרה
0.5	100	אחר	פ חרב לאת ב (רסקו)
1.1	105	אחר	נתניה 43
1.2	33	אחר	פ א.יהודה ב
2.1	60	אחר	פ.ויתקין ח
9	84	אחר	מק יד מרדכי 3
9.3	0	אחר	מק יד מרדכי 16
12.3	127	אחר	גבעת חן ד
15.5	128	אחר	גבעת חן ג
15.6		אחר	בית חנה ה
98.5	56	אחר	כפר ידידיה א'



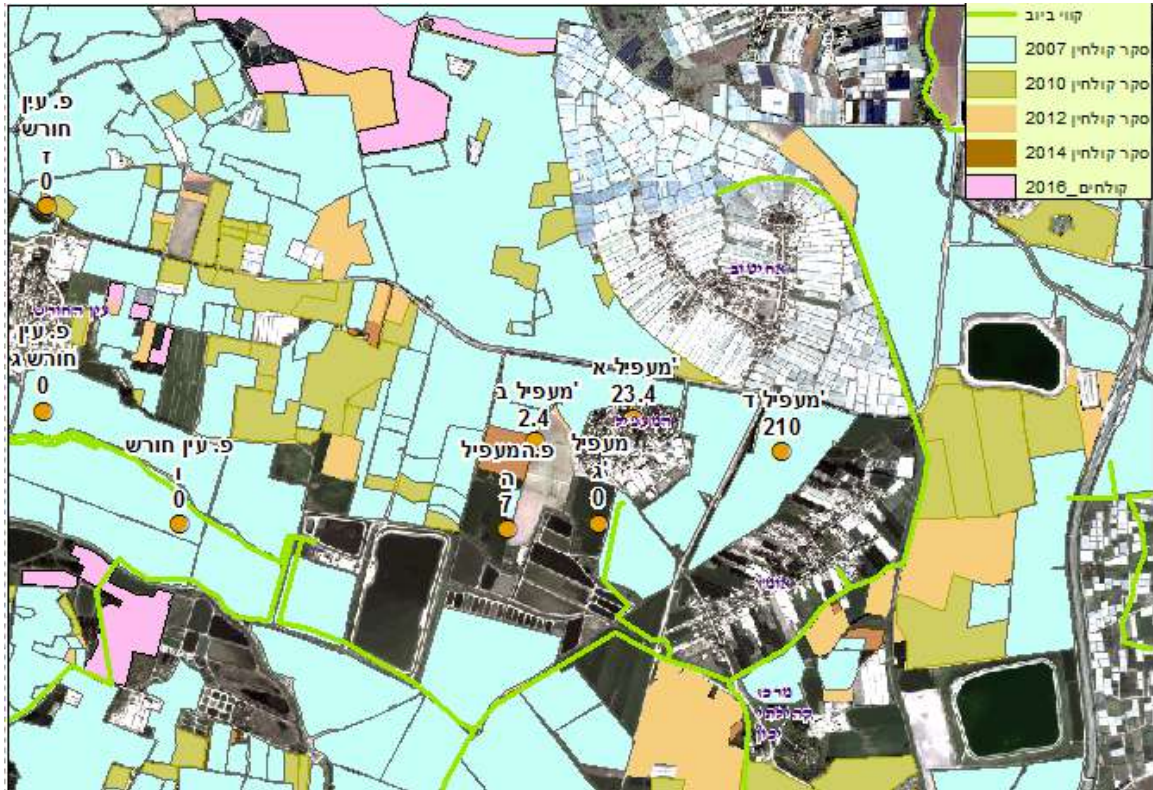
## תוצאות קרבומזפין בקידוחים בקרבה לשדות מושקים בקולחין

איור 5 מציג את נתוני הקרבומזפין באזורים המושקים בקולחין, ריכוזים הגבוהים מ 5 ננוגרם/ליטר נמצאו ב 8 קידוחים בלבד, כאשר מקבץ נתונים חריג אותר באזור המעפיל (איור 6), אזור נוסף בו נמצאו ריכוזים חריגים של קרבומזפין הוא בקידוחי גת וניצנים (איור 7), הריכוז הגבוה ביותר נמצא בקידוח גת 22, אמנם הקידוח נמצא באזור השקייח בקולחין אך הוא גם קרוב לקו ביוב ראשי, בקידוחי גת וניצנים האחרים נמצאו ריכוזים שלא עלו על 5 ננוגרם/ליטר.

ריכוז קרבומזפין בקידוחי הפקה באזור מושקה בקולחין



איור 5 – מציג את נתוני הקרבומזפין בקידוחים הסמוכים לאזורים המושקים בקולחין



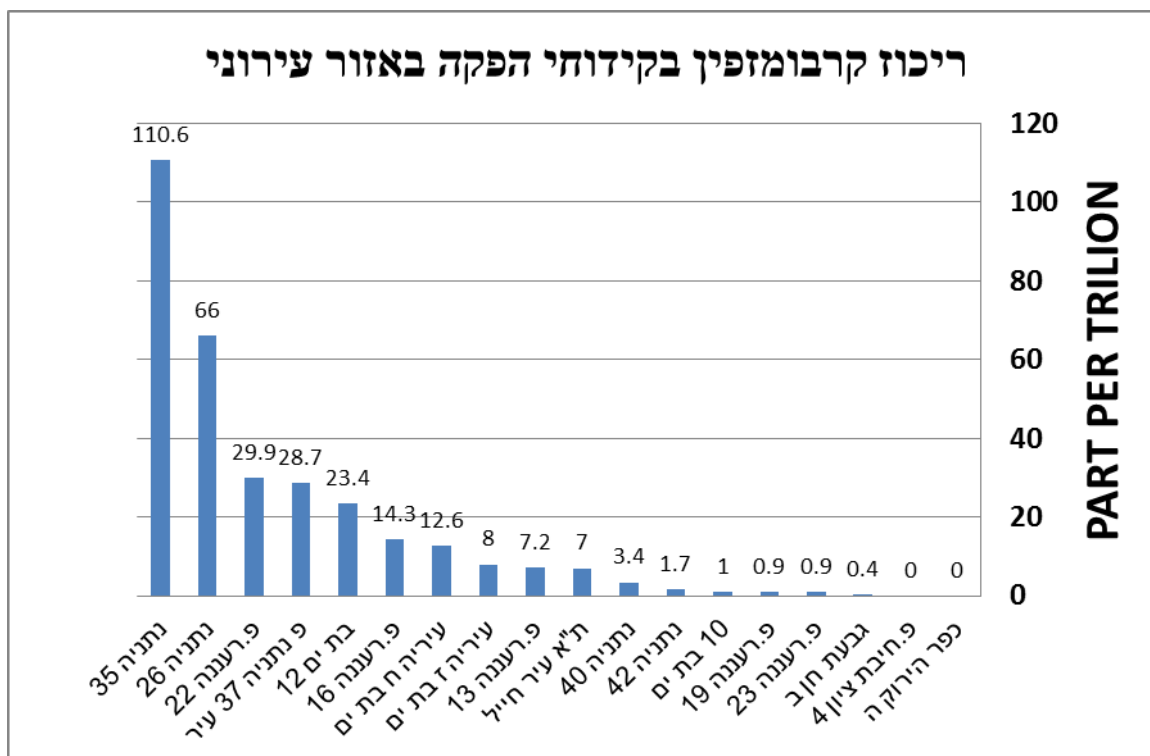
איור 6 – ריכוז קרבוּמזפין (ננגרם/ליטר) בקידוחי הפקה באזור המעפיל



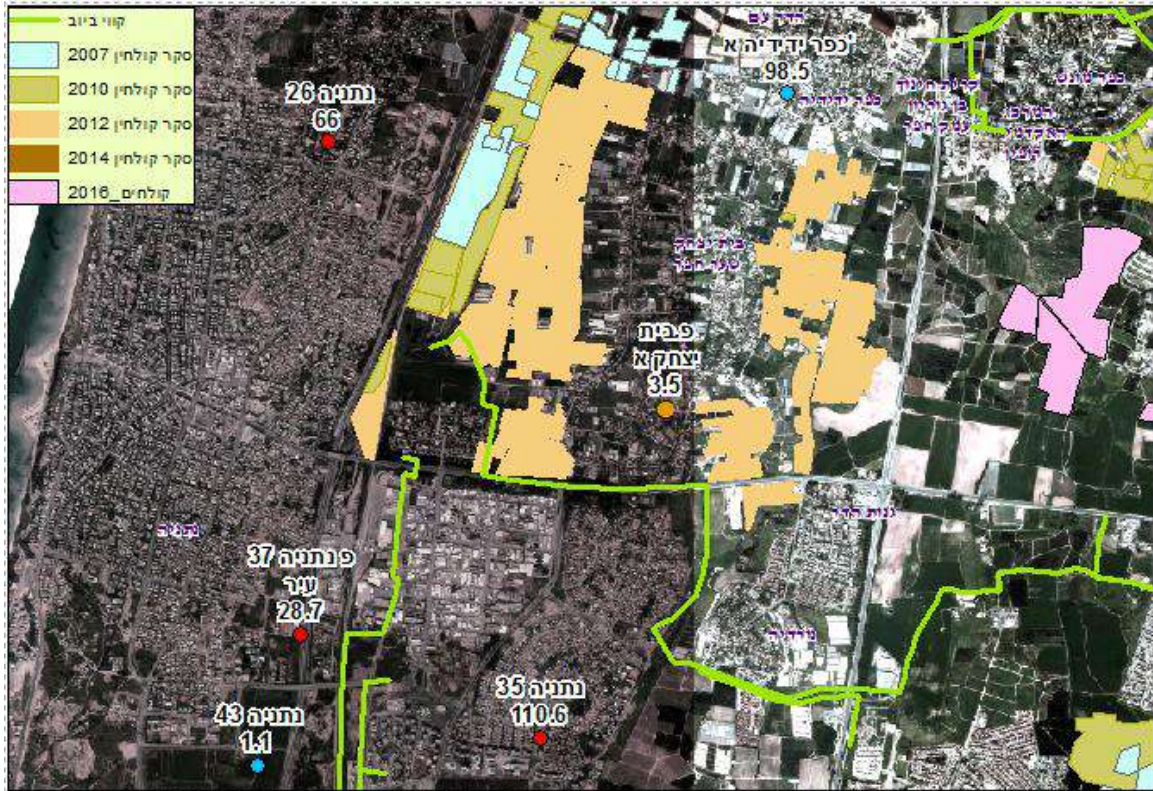
איור 7 – ריכוז קרבוּמזפין (ננגרם/ליטר) בקידוחי הפקה באזור ניצנים

## תוצאות קרבומזפין בקידוחים באזורים עירוניים

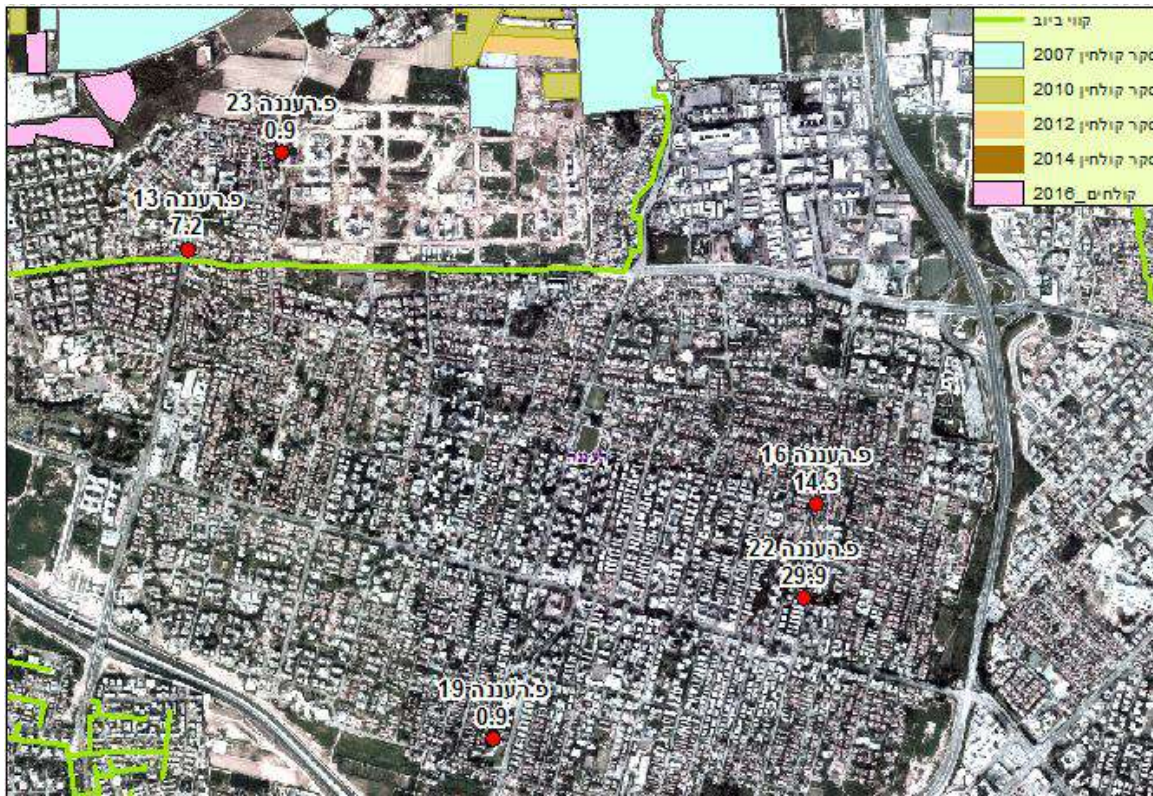
איור 8 מציג את נתוני הקרבומזפין באזורים עירוניים, ריכוזים הגבוהים מ 5 ננוגרם/ליטר נמצאו ב 10 קידוחים, כאשר מקבץ נתונים חריג אותר באזור נתניה (איור 9). בקידוח נתניה 35 נמצא הזיהום הגבוה ביותר של 110 ננוגרם/ליטר, שמהווים כ 10% מהממוצע הארצי של קרבומזפין. במספר קידוחים שנדגמו באזור רעננה (איור 10), נמצאו גם ריכוזים גבוהים של קרבומזפין, המעידים על חדירת ביוב למי התהום. בקידוח רעננה 22 נמדד ריכוז של כ 29 ננוגרם/ליטר ובקידוח 16 ריכוז של 14 ננוגרם/ליטר. בקידוחי רעננה 19 ו 23 שנמצאים בצפון העיר, לא נמצאו ריכוזים גבוהים.



איור 8 – נתוני הקרבומזפין בקידוחים הנמצאים באזורים עירוניים



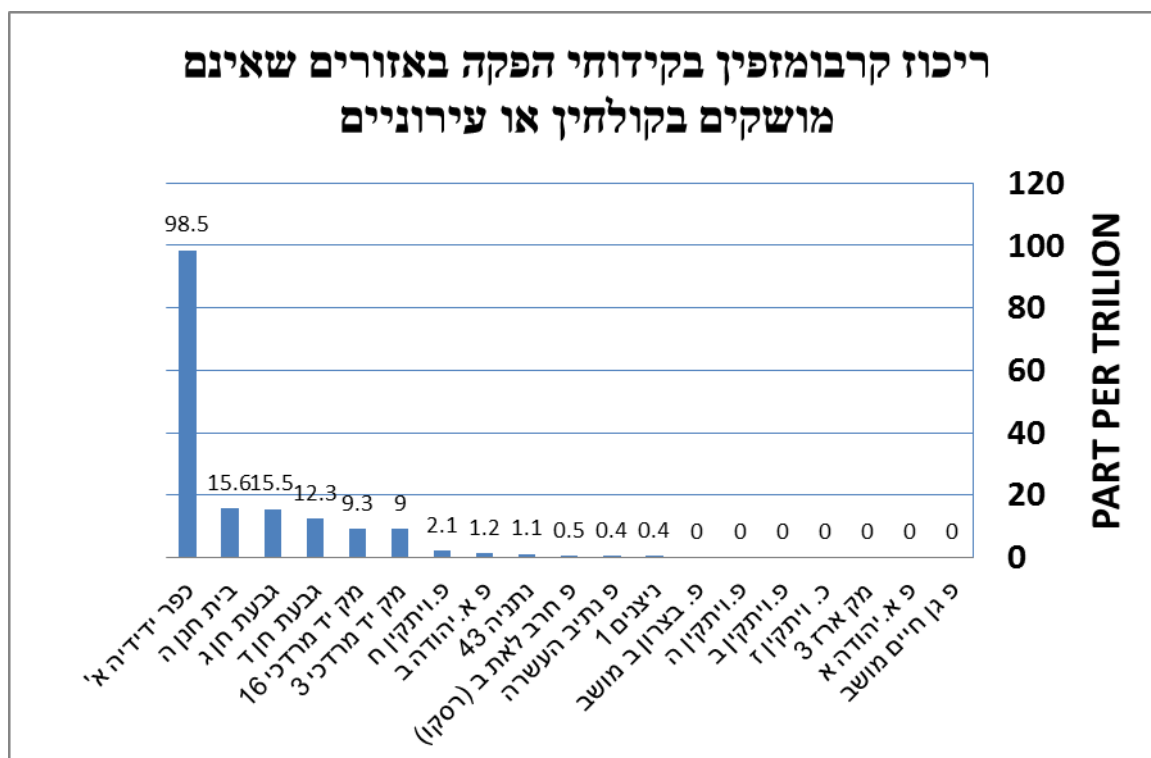
איור 9 – ריכוז קרבומזפין (נגורם/ליטר) בקידוחי הפקה באזור נתניה



איור 10 – ריכוז קרבומזפין (נגורם/ליטר) בקידוחי הפקה באזור רעננה

## תוצאות קרבומזפין בקידוחים באזורים חקלאיים שחלקם סמוכים ליישובים כפריים

איור 11 מציג את נתוני הקרבומזפין בקידוחים באזורים חקלאיים שחלקם סמוכים ליישובים כפריים. ניתן לראות שרק ב 6 קידוחים אותר קרבומזפין בריכוז הגבוה מ 5 ננוגרם/ליטר, כאשר בקידוחי גבעת ח'ן שנמצאים בסמיכות למבני היישוב נמצא ריכוז של כ 15 ננוגרם/ליטר, וריכוז חריג מאוד נמדד בקידוח כפר ידידיה א', ברמה של 99 ננוגרם/ליטר, הקידוח נמצא במרכז היישוב.



איור 11 – נתוני הקרבומזפין בקידוחים הנמצאים באזורים חקלאיים

### סיכום

קרבומזפין משמש כסמן לחדירת שפכים או קולחין למי התהום. בסקר נבדק ריכוז קרבומזפין ב 64 קידוחי הפקה שנמצאים בשימושי קרקע הבאים: אזורים מושקים בקולחין, אזורים עירוניים ושטחים חקלאיים המושקים במים שפירים. תוצאות הסקר הראו שבאזורים עירוניים נמצאו הריכוזים הגבוהים ביחס לשימושי הקרקע האחרים, שמקורם ככול הנראה בדליפות של קווי ביוב. במי התהום שנמצאים בסמיכות לשטחים המושקים בקולחין נמצאו ריכוזים משתנים של קרבומזפין, שמעידים על הגעה של מרכיבי קולחין למי התהום. החציון של הבדיקות באזורים אלו היה 1.2 ננוגרם/ליטר, שמהווה כ 0.09% מריכוז קרבומזפין המאפיין שפכים באזור אקוויפר החוף.

## מקורות ספרות:

- לב ע' וגסר ג', 2015. פיתוח פרוטוקול ישים להערכה כמותית של זהום מקורות מים במיקרומזהמים אורגנים מקולחים ושפכים ביתיים, רשות המים.
- רייכר ש', 2018. חוות דעת לרשות המים לגבי הימצאות שאריות של התרופה קרבומזפין בקידוחי הפקה.
- Arye, G., Dror, I., Berkowitz, B., 2010, Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils, **Chemosphere**, 82, 241-251.
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K.; et al, 2008, A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources, **Science of the Total Environment**, 402, 201-216.
- Gasser, G, Rona, M., Voloshenko, A.; Pankratov, I., Elhanany, S., Ler, O., 2010, Quantitative Evaluation of Tracers for Quantification of Wastewater Contamination of Potable Water Sources, **Environmental Science and Technology**, 44, 3919-3925.
- Luo, Y., Ngo, H.H., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, C.X, 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, **Science of the Total environment**, 473, 619-641.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M, 2010, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, **Water Research**, 44, 4115-4126.
- Malchi, M., Maor, Y., Tadmor, G., Shenker, M., Chefetz, B., 2014 Irrigation of root vegetables with treated wastewater: evaluating uptake of pharmaceuticals and the associated human health risks, **Environmental Science and Technology**, 48, 9325–9333.
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G, 2015, Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review, **Emerging Contaminants**, 1, 14-24.