

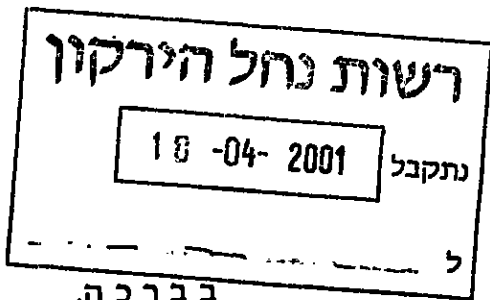
אוניברסיטת בן-גוריון בנגב
הפקולטה למדעי הטבע
המחלקה למדעי הגיאולוגיה והסביבה
טל. 07-6461288/9 פקס. 07-6472997

16.04.2001

אבא שלום.

בהמשך אליהם, מציבה

יציאת מאוי 2000.



בברכה,

[Handwritten signature]

60513911



איפיון כימי של דוגמאות זיהום מדלקים בירקון בעקבות הדליפה מתחנת הכוח רידינג

ב-31.5.2000

שמעון פיינשטיין, איתמר פלאי, שי עזרא

המחלקה למדעי הגיאולוגיה והסביבה, אוניברסיטת בן-גוריון בנגב, באר שבע



- המחקר נעשה ביוזמת ובמימון חברת החשמל, בתיאום עם גבי ענת גלזר – היחידה למניעת מפגעים ורישוי סביבתי.
- אנחנו מבקשים להודות לפרופי זאב איזנשטט וגבי אירנה מילוסלבסקי מהמחלקה לכימיה אורגנית ומכון קזלאי באוניברסיטה העברית בירושלים. ולגבי יהודית פרידמן במערך לאיפיון חומרים במכונים למחקר שימושי באוניברסיטת בן-גוריון שחלצו לסייע בידנו וביצעו חלק מהאנליזות

איפיון כימי של דוגמאות זיהום מדלקים בירקון בעקבות הדליפה מתחנת הכח רידינג ב- 31.5.2000

שמעון פיינשטיין, איתמר פלאי, שי עזרא
המחלקה למדעי הניאולוגיה והסביבה, אוניברסיטת בן-גוריון בנגב, באר שבע

אוגוסט 2000

תקציר

ב- 31.5.2000 דלפה לירקון כמות קטנה של מזוט מתחנת הכח רידינג ויצרה מוקדי זיהום בחופו. הוחלט לבצע ניקוי של הזיהום ולקיים בדיקות כימיות פרטניות של דוגמאות זיהום לפני ואחרי פעולת הניקוי על מנת לנסות לבדוק את מידת היעילות שלה, לנסות להעריך האם מקור הזיהום בקטע הזה של הירקון כולו מאותה הדליפה ומה התהליכים שעוברים על המזוט שדלף. לשם כך בוצע דיגום שכלל 19 דוגמאות מ- 9 תחנות לפני ואחרי הטיפול ודוגמא של המזוט שדלף שנדגמה מהמאצרה. הדוגמאות מוצו על ידי ממיס אורגני, עברו הפרדה לפרקציות באמצעות כרומטוגרפיה רטובה ולאחר מכן נבדקו בשיטות ספקטרליות פרטניות באמצעות GC-MS, GC ו-ICP.

מסקנות:

1. מקורות הזיהום ודגרדציה
תוצאות הבדיקות שנעשו מצביעות על כך שלא כל הדוגמאות מקורן במזוט שדלף ב- 31.5.2000. חלק מדוגמאות הזיהום מקורן בדלקים (!) בעלי מאפיינים כימיים שונים משל המזוט. ספקטרום המאפיינים הכימיים בחלק מהדוגמאות דומה לזה של המזוט ומעיד על כך המקור שלהן הוא במזוט בהרכב דומה. על סמך עובדה זו ביחד עם תצפיות השדה סביר להניח שמקורן במזוט שדלף ב- 31.5.2000, אם כי לא ניתן לקבוע זאת חד משמעית. מרבית הדוגמאות עברו בלייה חזקה מאד (לפני הטיפול). על פי המאפיינים הכימיים הבלייה בכל הדוגמאות היא בעיקרה ביוכימית. לגבי אותן דוגמאות שמקורן במזוט שדלף ב- 31.5.2000, בהנחה שזה אכן מקורן, קצב הבלייה שלהן מהיר מאד.

2. יעילות פעולת הניקוי

כמות הדוגמאות והאנליזות שנעשו אינן מאפשרות מסקנות מוחלטות ואו כמותיות. יחד עם זה, על פי התוצאות שהתקבלו, הטיפול הוריד במרבית הדוגמאות (להוציא 3), בצורה בולטת, את ריכוז הפחמימנים המתמצים. יעילות הניקוי איננה אחידה ומשתנה בין מה שניתן להגדיר כניקוי מלאי (> 0.01% מתמצים בדוגמא) בחלק מהדוגמאות לבין הפחתה לכ- 1/3 מהריכוז המקורי. נראה שמידת האפקטיביות של הניקוי לא קשורה למקור הזיהום ו/או למשך זמן שהות הזיהום ומידת הדגרדציה. לעומת זה מסתמנת אפשרות כי לתשתית עליה נמצא הזיהום יש השפעה והטיפול בזיהום על גבי סדימנט אפקטיבי יותר מאשר בזיהום על גבי אבנים.

אין באפשרותנו להעריך על סמך המחקר הנוכחי מה היה קורה (בהשוואה) לו היו משאירים את הזיהום לבלייה טבעית. כאמור, הבלייה העיקרית במקרה זה היתה ככל הנראה ביוכימית והיתה מהירה מאד, אולם סביר מאד להניח שלא היתה נמשכת בקצב הזה לאורך זמן. השיקול לקביעת מדיניות בנושא הוא מורכב (רמדיאציה טבעית, סוגי טיפול שונים, מבחן התוצאה, השלכות סביבתיות, משאבים) וצריך להביא בחשבון את התנאים בסביבה הנדונה.

מטרות המחקר

בעזרת בדיקות כימיות פרטניות של דוגמאות זיהום לפני ואחרי פעולת ניקוי:

- א. לנסות לבדוק את מידת היעילות של פעולת הניקוי.
- ב. לנסות להעריך האם מקור הזיהום בקטע הזה של הירקון כולו מדליפת המזוט מתחנת הכח רידינג ב- 31.5.2000.
- ג. לנסות להעריך מה התהליכים שעוברים על המזוט שדלף.

דוגמאות

הדיגום נעשה פעמיים, פעם ראשונה לפני הטיפול ופעם שניה לאחריו. הדיגום הראשון (לפני פעולת הניקוי) נעשה על ידי צוות מאנשי היחידה למניעת מפגעים ורישוי סביבתי של חברת החשמל וצוות מהמחלקה למדעי הניאולוגיה והסביבה מאוניברסיטת בן גוריון בנגב. הדיגום בוצע בעזרת סירה. נקודות הדיגום סומנו על ידי יתד ברזל ותווית וצולמו. נדגמו 19 דוגמאות מ- 9 תחנות. ההחלטה על מיקום התחנות והדוגמאות התבססה על בדיקות קודמות של התפשטות הזיהום שנעשו על ידי הצוות של היחידה למניעת מפגעים ורישוי סביבתי של חברת החשמל ולאחר סריקה קצרה בהדרכתם, לפני התחלת הדיגום. חשוב לציין כי הדיגום הראשון בוצע כשבועיים לאחר הדליפה וכפי שהערכנו על סמך עבודות קודמות (ובדיעבד גם אושרה על ידי האנליזות שנעשו) הזיהום שנדגם עבר בינתיים בלייה. הדיגום לאחר הטיפול נעשה באותן נקודות דגימה, על ידי הצוות של היחידה למניעת מפגעים ורישוי סביבתי של חברת החשמל. הדוגמאות שנדגמו לאחר הטיפול נושאות אותו הסימון כמו לפני הטיפול בתוספת האות 't' (t=treatment). כמו כן, נדגמה מהמאצרה דוגמה של המזוט שדלף.

פירוט נקודות הדיגום:

תחנה 1

גדה צפונית, מזרחית למעגן החדש, כמחצית המרחק למגרשי הטניס.
התחנה הרחוקה ביותר ממקום כניסת המזוט, לא נראים בעין סימני זיהום.
TSL דוגמת סדימנט בקו המגע מים-חוף.
TR1 דוגמת אבן בקו המגע מים-חוף.
WR1 דוגמת מים (1/2 ליטר, בקבוק זכוכית).

תחנה 2

גדה צפונית, ליד עץ האשל, ממערב לנקי המחסום המזרחי (הצד הפונה לכיוון איזור הזיהום).
TW2 מזוטי שגורד מעץ טבול במים.
TS2 דוגמת חול/אבן באיזור המגע מים-חוף.

תחנה 3.

גדה צפונית, כ- 100 מ' מערבית לעץ האשל (מעל לנקי מונחים שילדה כחולה וגיפ חום).

TS3 סדימנט באיזור המגע מים-חוף (ליד הסימון).

TR3 דוגמת אבן באיזור המגע מים-חוף.

Tmix3 חומר אורגני וקלקר באיזור המגע מים-חוף.

TB3 בקבוק פלסטיק מזוהם על ידי דלק.

תחנה 4.

גדה דרומית, איזור התחלת החול מול תחנה 3.

TR4 דוגמאות אבן עם זיהום באיזור המגע מים-חוף, חשוד (!) לפי צורת ההופעה כזיהום ממקור שונה.

TG4 דוגמת זיהום שגורד מסלע.

תחנה 5.

גדה צפונית, כ- 70 מ' מערבית לתחנה 3.

TR5 2 אבנים באיזור המגע מים-חוף.

תחנה 6.

גדה צפונית, בין השיחים מתחת למבנה של יהתימני.

TR6 דוגמת אבן באיזור המגע מים-חוף.

תחנה 7.

גדה צפונית, כ- 10 מ' מערבית לתחנה 6, לפני 'המסעדה ואולם האירועים'.

TR7 דוגמת אבן באיזור המגע מים-חוף.

TL7 דוגמת נוזל (מים/מזוט) מתוך גדיקן פלסטיק צהוב.

TZ7 דוגמת גוש ביטומני מתוך הגדיקן הצהוב.

תחנה 8.

גדה צפונית, כ- 30 מ' מערבית לתחנה 7 (מתחת ל'מסעדה').

TR8 דוגמת אבן באיזור המגע מים-חוף.

TS8 סדימנט עם מעט יחצץ באיזור המגע מים-חוף.

גדה צפונית, מתחת לגשר.

TR9 דוגמת אבן, הזהום חשוד כזיהום ישן (נראה שזרם מי הקירור יוצר קשת שעוקפת איזור זה).

* בדקנו גם את צינור הפליטה של תעלת הניקוז - הבטון היה יחסית נקי ולא מצאנו זיהום שנראה קשור לאירוע או שכדאי לדגום. נראה שקשת הזרימה של מי הקירור עוקפת איזור זה.

אנליזות

על מנת לנסות להשיג את המטרות שהוגדרו בצענו את הבדיקות הבאות:
 דוגמאות הזיהום (כ- 40 גרי) נוקו ועברו מיצוי בממיס אורגני (Toluene) והפרקציות של המתמצים והלא מתמצים נשקלו. הפרקציה של המתמצים עברה טיפול ב- hexane להפרדה בין האספלטנים והמלטנים (הפחמימנים הרוויים והארומטיים + השרפים) ושתי הפרקציות נשקלו. במספר דוגמאות נעשתה גם פרקציונציה של המלטנים ע"י כרומטוגרפיה רטובה לקבלת: פחמימנים רוויים (saturates); ארומטים (aromatics); ושרפים (resines) ושלוש הפרקציות נשקלו. ההפרדה המקובלת לשלושת הפרקציות נמצאה לא מועילה במיוחד בתנאי המחקר, בין השאר עקב דרגת הבליה הגבוהה של הדוגמאות, ולכן הגבלנו אותה למספר דוגמאות בלבד (במקביל בצענו מספר רב יותר של אנליזות שמאפשרות טיפול במולקולות עמידות יותר לבלייה). בדקנו את הפרקציה המלטנית ובחלק מדוגמאות את הפחמימנים הרוויים ב- gas chromatograph לאיפיון ספקטרום ה- n-alkanes וחלק מה- iso-alkanes. מרבית הדוגמאות מהדיגום לפני הנקוי וחלק מהדיגום שלאחר הטיפול עברו אנליזה ב- GC-MS. נבחנו הפרקציה של הפחמימנים הרוויים (בעיקר ה- steranes וה- hopanes) ותרכובות פוליארומטיות (polyaromatics). כמוכן בצענו למספר דוגמאות אנליזת ICP לקביעת ניקל וונדיום.

תוצאות ודיון

אחוזי המתמצים שהתקבלו מהמיצויים, ובחלק מהדוגמאות גם החלוקה בין אספלטנים למלטנים מפורטים בטבלה 1. טבלה 2 מציגה את היחס בין אחוז המתמצים לפני ואחרי הטיפול כמדד לידרגת הניקוי. מספר כרומטוגרמות מייצגות שהתקבלו מהגז-כרומטוגרף מוצגות באיורים f1- a1. כפי שיובהר בהמשך, במרבית הכרומטוגרמות הללו קשה להבחין בפיקים של מולקולות ספציפיות. חשוב להדגיש כי חלק מהפיקים שבולטים באותן דוגמאות מייצגים זיהום, ככל הנראה של חומרים איתם הם נמצאים במגע או של פלסטיסיזרים מכלי הדיגום. מספר כרומטוגרמות מייצגות שהתקבלו מאנליזות GC-MS מוצגות באיורים f2- a2 (steranes), f3- a3 (hopanes) ו-f4- a4 (polyaromatics). ריכוז של מאפיינים כימיים מייצגים שהתקבלו מאנליזות GC, GC-MS ואחוזי Ni ו-V שהתקבלו על ידי בדיקה ב- ICP מוצג בטבלה 3.

נפט גולמי הוא תערובת של מגוון גדול מאד של תרכובות, בעיקר פחמימניות (hydrocarbons). ההשוואה בין דוגמאות שונות של זיהום דלקים ונגזרותיהם ובין לבין המקור המשוער שלהן והאבחנה בתהליכים שונים אותם עובר הזהום מבוססים על שתי הנחות יסוד. ההנחה הראשונה היא שהרכב הראשוני של הנפט הגולמי נובע מסוג החומר האורגני ממנו הוא נוצר ומושפע על ידי תהליכי המטורציה התרמלית שהוא עובר. תהליכים מאוחרים יותר (מטורציה תרמלית נוספת, גיאוכרומטוגרפיה, דגרדציה) יכולים אף הם להשפיע על ההרכב. במקרה של דלק צריך להביא בחשבון גם שנויים אפשריים בהרכב בגלל השפעת תהליכי העיבוד והזיקוק (מקטע סלקטיבי מתוך ספקטרום ההרכבים, עיבוד תרמוכימי וכו). ההנחה השניה היא שלמרכיבים שונים בתוך מגוון המרכיבים של הדלק יש רגישות שונה לתהליכים שונים. בהתאם לכך, אפשר להשתמש במרכיבים עמידים יותר לבליה, המשמרים את החתימה הביוכימית המקורית (biomarkers) למטרות קורלציה בין דוגמאות בעוד שמרכיבים בעלי רגישויות דיפרנציאליות לתהליכים שונים (מטורציה תרמלית, סוגים שונים של בליה) משמשים כמעין מדדים להתפתחות של אותם תהליכים.

הרכב המזוט שדלף

לאיפיון מפורט של הרכב המזוט שדלף יש חשיבות רבה היות והרכב זה משמש בסיס להשוואה ובחינה באם דוגמאות הזיהום שנדגמו מקורן באותה הדליפה. כמו כן, הרכב המזוט הוא הרכב המוצא לבחינת מידת השינוי שחל בדוגמאות הזיהום כתוצאה מהשפעת תהליכים שונים (לדוגמא דגרדציה). על פי תוצאות האנליזות שעשינו המזוט שדלף הוא דלק כבד, עשיר באספלטנים (~ 39%) כשהפרקציה המלטנית (61%) מורכבת מכ- 32% פחמימנים רוויים, 19% ארומטים ו- 10% שרפים. המעטפת של ה- n-alkanes (איור a1) מאופיינת בשליטה של המולקולות הכבדות (עד C35) עם מקסימום ב- C25 וחוסר של המולקולות הקלות (> C12). מבין המולקולות של ה- iso-alkanes ה- pristane (Pr) < מה- phytane (Ph). קבוצת ה- polycyclic alkanes מאופיינת על ידי יחס $hopanes > steranes$, בתוך קבוצת ה- steranes יש יחס פחות או יותר שווה בין ההומולוגים C27:C28:C29 - 35:31:34 (נמדד לפי האיזומר $\beta\beta$) ומבין ה- $hopanes > C29 > C30$ (טבלה 3, איורים a2 ו-a3). הפרקציה של ה- polyaromatics מאופיינת על ידי ספקטרום מלא, לרבות קבוצת ה- naphthalenes (איורים a4 - c4, טבלה 3). ריכוז הונדיום במזוט מגיע לכ- 37 מ"ג/ק"ג והניקל ל- 20 מ"ג/ק"ג (V/Ni ~ 1.9) (טבלה 3).

מקור הזיהום שנדגם ותהליכי הבלייה

תוצאות אנליזת גז-כרומטוגרפיה של הפחמימנים הרוויים בעלי השרשרות הישרות ושל הפחמימנים המסועפים מצביעות על דגרדציה חזקה מאד בכל הדוגמאות, אם כי בדדגות שונות. למעשה, במרבית הכרומטוגרמות שהתקבלו האלמנט העיקרי הוא הידבשתי של ה- unresolved compounds mixture (UCM) שמיצגת מרכיבים שהגז-כרומטוגרף לא מסוגל להפריד ביניהם וכמעט שאין אפשרות להבחין בהן בפיקים המייצגים מולקולות ספציפיות (לדוגמא איורים c1 - f1). באותן כרומטוגרמות בהן ניתן לזהות חלק מהפיקים ניתן להבחין בבירור שהבליה מתקדמת מהמרכיבים הקלים יותר לכוון הכבדים (מצד שמאל של הכרומטוגרמה לצד ימין) ולשרידות גבוהה יותר של המולקולות בעלות המבנה המסועף (isoalkanes), למשל ה- Pr וה- Ph בדוגמת זיהום על סלע בתחנה 5 (TR5 - איור c1). צורה

כזו של בלייה המתפתחת בהתאם למשקל המולקולרי ופוגעת באופן מועדף ב- n-alkanes אופיינית בעיקר לבלייה בקטריאלית, זאת בניגוד למשל לבלייה פיסיקלית המתפתחת גם כן בהתאם למשקל המולקולרי אך כמעט ללא העדפה לסוג ולמבנה המולקולה. גם הידבשת הגדולה שהתקבלה בכל הדוגמאות אופיינית בדרך כלל לביודגרדציה, אם כי 'דבשת' של UCM יכולה להתפתח גם במקרים של דגרדציה על ידי מכניזם שונה.

עדות נוספת לדרגה גבוהה יחסית של בלייה אפשר לראות בהרכב ה- polyaromatics בעיקר בקבוצת ה- naphthalenes. חוץ מהמוזוט (איורים c-a4) אפשר לזהות dimethyl naphthalen ו- naphthalene רק בשתי דוגמאות, TB3 ו- TS2 (איור f-d4). בכל שאר הדוגמאות קבוצה זו חסרה או שניתן להבחין בקושי בשרידיה (איור i-g4). זהות הפיק בכרומטוגרמה m/z 128 של דוגמה TR5 (איור g4) לא ברורה וככל הנראה הוא לא מייצג naphthalene. כמעט כל הדוגמאות לפני הטיפול מכילות dibenzothiophenes (DBT) ו- phenanthrenes (P) (טבלה 3), אם כי בריכוזים נמוכים מאשר במוזוט. יתכן שהריכוז הנמוך מעיד על רמה גבוהה יחסית של דגרדציה.

השוואה בין הכרומטוגרמות של קבוצת ה- naphthalenes באיורים c-a4 ו- f-d4 מצביעה על כך שגם בדוגמה TS2 שבה כן ניתן להבחין בבירור בפיקים המייצגים מולקולות מקבוצת ה- naphthalenes מולקולות אלה נתונות לתהליך של דגרדציה. המעניין הוא שהדגרדציה מתפתחת דוקא במולקולות הכבדות יותר, trimethylnaphthalenes, dimethylnaphthalenes, methylnaphthalenes, וכחות במולקולה הקלה יותר naphthalene. צורה כזו של דגרדציה יכולה אולי להעיד על השפעה מסוימת של תהליך photooxidation, אך קביעה כזו מחייבת בדיקה יותר יסודית.

הדוגמאות שככל הנראה עברו הכי מעט דגרדציה ושניתן עדיין לזהות בהן בבירור חלק גדול מהמעטפת של ה- n-alkanes שלהן הן דוגמאות שגורדו מבקבוק פלסטיק ומקלקר בתחנה 3 (TB3 ו- TMix - לדוגמא איור b1). יחד עם זה, מידת הדגרדציה הגדולה של הפחמימנים הישרים והמסועפים ברובן ככולן של הדוגמאות הופכת מולקולות אלו בעיקר לריקורדרים, למידת ההתפתחות של תהליך הבלייה, ובאותה עת לכלי לא יעיל לקורלציה.

לעומת זאת, חשוב לציין, כי על אף שצורת הכרומטוגרמות מעידה על דגרדציה מפותחת מאד ניתן להבחין בהן לפחות בשתי קבוצות עיקריות מבחינת אופי הכרומטוגרמה, בעיקר לפי צורת ומיקום הידבשת של ה- UCM. קבוצה אחת כוללת לדוגמה את דוגמת הזיהום על האבנים בתחנה 5 או על הבקבוק בתחנה 3 (איור c1) והקבוצה השנייה את הדוגמאות על האבנים בתחנות 4, 6, ו- 12 (לדוגמא איור d1).

השוואה של הספקטרום המולקולרי שהתקבל באנליזות GC-MS מצביעה על כך שלמרות הבלייה החזקה של דוגמאות הזיהום קיים מתאם טוב בין הספקטרום של מולקולות המוזוט היותר עמידות לבלייה לזה של דוגמאות האבן מתחנות 5 ו- 8 (TR5, TR8) דוגמאות הסדימנט מתחנות 2, 3, ו- 8 (TS2, TS3, TS8) והדוגמאות שהופרדו מקלקר ומבקבוק פלסטיק בתחנה 3 (TMix, TB3) (טבלה 3, איורים b&a2 - c2, d2, ואיורים a3 - c&b3). על סמך המתאם הזה וההתרשמות בשטח ניתן להניח שמקורן של אותן דוגמאות הוא מאותו המוזוט שדלף ב- 31.5.2000. גם ריכוזי

הניקל והונדיום והיחס ביניהם בדוגמאות TR5 ו-TR8 דומה מאד לזה של המזוט (טבלה 3) ויתכן שעובדה זו אף היא מצביעה על אפשרות שמקורן באותו המזוט. במידה ואכן כך (! לא ניתן לקבוע חד משמעית), הרי שזמן החשיפה של הדוגמאות מהדליפה עד לדיגום הוא כשבועיים ודרגת הבלייה הגבוהה שהתפתחה בתקופה הזו (בהשוואה להרכב המזוט) מצביעה על קצב בלייה מהיר מאד. חשוב להדגיש, הדמיון במאפיינים הכימיים מעיד על כך שמקור הדוגמה הוא במזוט מאותו סוג של המזוט שדלף ב- 31.5.2000. אולם, לא ניתן לקבוע באופן חד משמעי אם מדובר באותה הדליפה או בדליפות קודמות של מזוט מאותו סוג. נושא זה פחות משמעותי לגבי הקביעה של סוג התהליכים אולם הוא משמעותי מאד לגבי קביעת הקצב שלהם.

לעומת זה, בדוגמאות אחרות, ההשוואה של ספקטרום המולקולות העמידות יותר לבלייה מאששת את ההנחה שהסתמנה כבר בעת הדיגום ובמהלך אנליזות הגז-כרומטוגרפיה, שחלק מהדוגמאות הן ממקור שונה ולא מהמזוט שדלף ב- 31.5.2000. הדבר בולט בעיקר לגבי הדוגמא מתוך מיכל פלסטיק פתוח בתחנה 7 (TZ7) ודוגמת הזיהום שגורדה מעץ שגדל במים בתחנה 2 (TW2). בשתי הדוגמאות הללו יש יותר steranes מ- hopanes, ריכוז גבוה יותר של C27- $\alpha\beta$ sterane מאשר ההומולוג C29- $\alpha\beta$ sterane ו- C30-hopane > C29-hopane בשונה מהיחסים המאפיינים את דוגמת המזוט (טבלה 3, איורים 2 ו-3, איורים a3 ו- e3). בדוגמאות הזיהום על האבנים בתחנות 3, 4, 6, 7, 9 (TR3, TG4, TR6, TR7, TR9) יש אמנם יותר hopanes מאשר steranes בדומה למזוט, אולם הריכוז של C27- $\alpha\beta$ sterane נמוך מאשר ההומולוג C29- $\alpha\beta$ sterane (טבלה 3, איורים e2 ו- e3) בשונה גם מהיחסים המאפיינים את דוגמת המזוט וגם מאלה המאפיינים את דוגמאות TZ7 ו- TW2. לפיכך, אפשר להסיק על סמך השוואת הספקטרום של המולקולות היותר עמידות לבלייה והתרשמות בשטח כי חלק ממוקדי הזיהום בקטע חוף הירקון שנבדק הם ממקורות אחרים ואינם קשורים למזוט שדלף ב- 31.5.2000.

יעילות הטיפול

טבלה 2 מציגה סיכום של ריכוזי הפרקציה המתמזה בממיס אורגני בדוגמאות הזיהום לפני ואחרי (t) הטיפול. היות שמדובר בזיהום של דלק, הגם שדלק 'כבד', סביר להניח שנתון זה מייצג בקירוב טוב את ריכוז הזיהום. ככלל, על פי התוצאות שהתקבלו נראה שברוב המקרים (להוציא 3 דוגמאות) הטיפול הוריד באופן ניכר את רמת הזיהום. בחלק מהדוגמאות רכוז המתמצים ירד בעקבות הטיפול מתחת ל- 0.01%. בדוגמאות אחרות הטפול היה פחות אפקטיבי, אולם, להוציא דוגמאות TR6, TR7 ו- TR8, מידת ההפחתה בריכוז המתמצים היתה לפחות ב- 65%. מעיון בטבלה 2 לא נראה שיש קשר בין יעילות הטיפול (שבאה לידי ביטוי בריכוז המתמצים) לבין מקור הדוגמה, ולפיכך גם לא להבדלים בהרכב הראשוני, לזמן שהות בחוף ולדרגת הבלייה בין הדוגמאות. לעומת זה, מסתמנת מגמה המצביעה על אפקטיביות גדולה יותר של הטיפול בדוגמאות זיהום הנמצאות על מצע חולי לעומת אלה הדבוקות על אבנים.

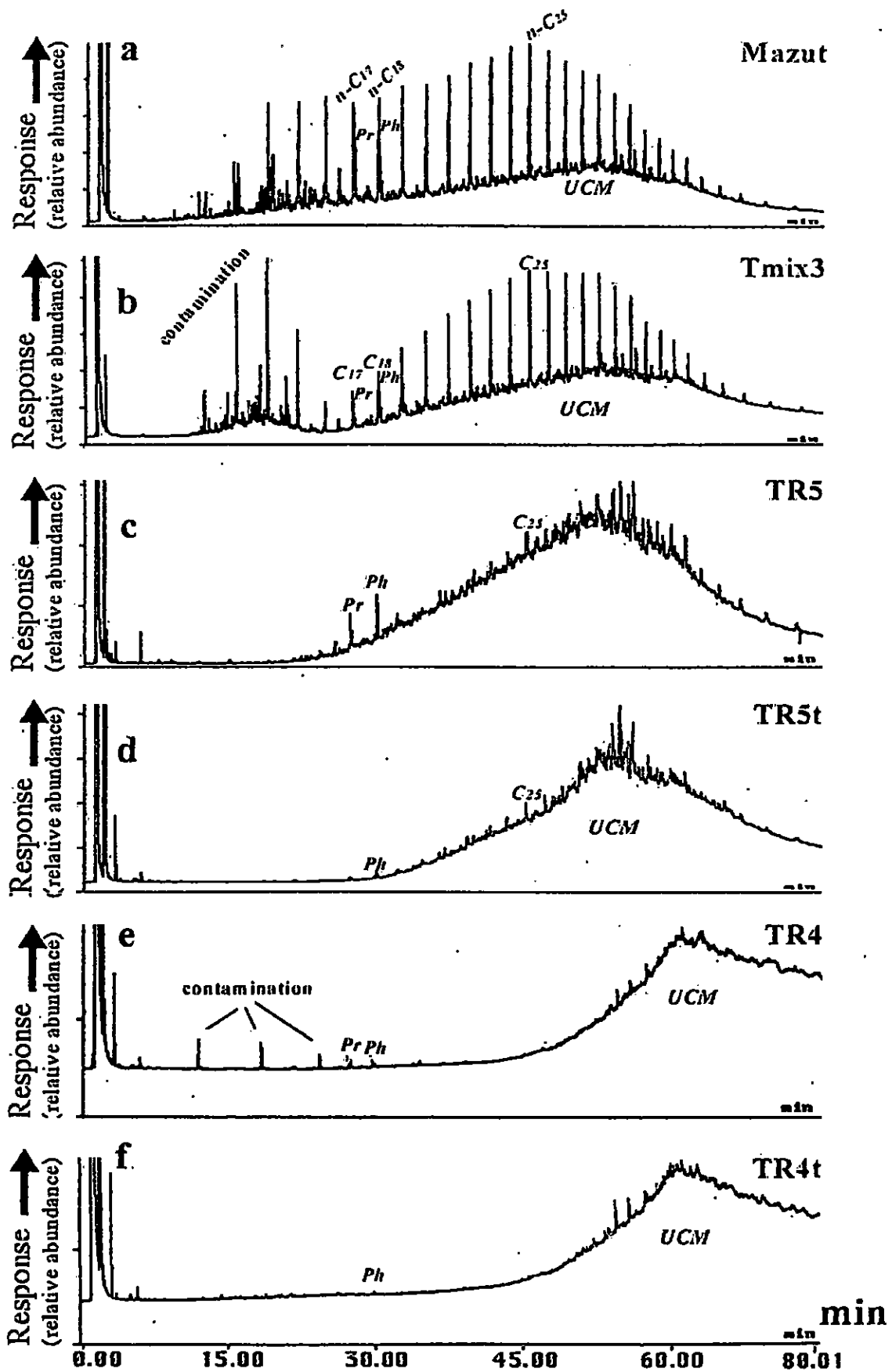
בהקשר זה חשוב להדגיש שהדיגום שנעשה כאן איננו מאפשר מסקנות כמותיות וצריך להתייחס אל המספרים כאל אינדיקציה איכותית המייצגת מגמה. השתדלנו לבחור דוגמאות המייצגות את מוקדי הזיהום שנידגמו. אולם, מידת אי האחידות בריכוזי הזיהום בתוך אותו המוקד היתה גדולה מאד ואי אפשר להניח שדוגמא אחת או שתיים נותנות תמונה

מייצגת. יותר מכך, באותה דוגמה שלקחה רכזו הזיהום אינו אחיד. הזיהום מרוכז בדרך כלל בפני השטח של הדוגמא ועל מנת שניתן יהיה להשוות באופן כמותי ולקבל דיגום מייצג חיוני לדגום דוגמה עם שטח ועובי אחידים ו/או לבדוק מספר גדול של דגימות בתוך כל דוגמא. בנוסף, בדיגום החוזר נעשה מאמץ לדגום באותן הנקודות שנדגמו בדיגום הראשוני. אולם, בדרגת אי ההומוגניות של ריכוזי הזיהום בכל נקודה סביר בהחלט להניח שבחלק מהמקרים הדוגמה שנדגמה לאחר הטיפול לא היתה בעלת ריכוזי זיהום אחיד גם לפני הטיפול. אנחנו מעריכים שזה יכול להיות ההסבר לתוצאה האירונית שהתקבלה לגבי דוגמאות TR6, TR7 ו-TR8 על פיהן לכאורה ריכוז המתמצים אחרי הטיפול גדול מזה שלפניו (טבלה 2). ניתן לצמצם את רמת אי הודאות ולקבל תוצאות מייצגות יותר בהיבט הכמותי אך הדבר מחייב בדיקה של מספר רב של דוגמאות, הרבה מעבר למסגרת שנקבעה למחקר הנוכחי. כמו כן, צריך להביא בחשבון את מגבלות הדיוק של המיצוי כפי שנעשה כא, על מספר מועט של דוגמאות. יחד עם זה, כפי שצינו, התוצאות המוצגות בטבלה 2 מצביעות בהחלט על מגמה ומאפשרות הערכה חצי כמותית של יעילות הטיפול.

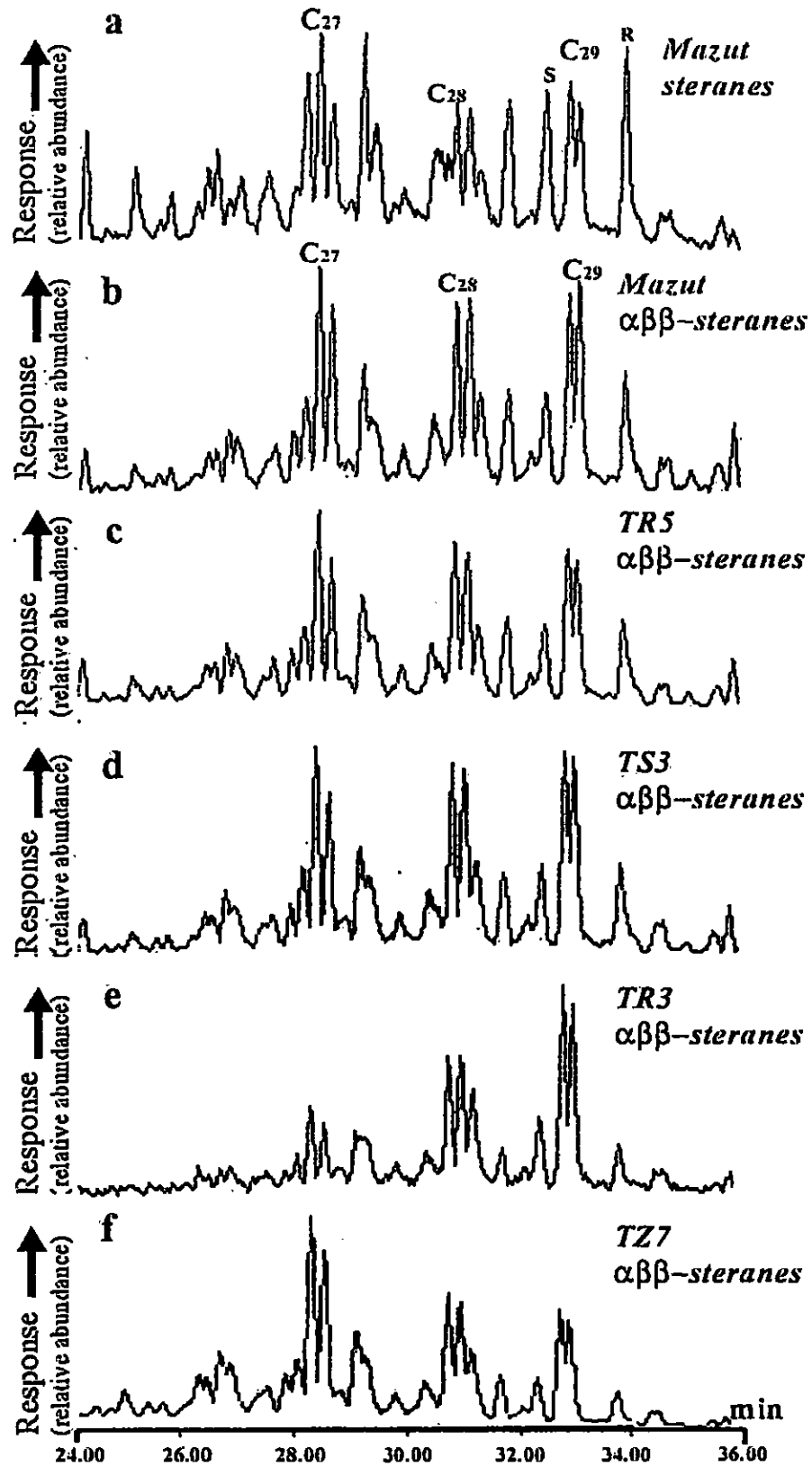
קשה להעריך מהנתונים שהתקבלו באיזה מידה היתה לטיפול הכימי השפעה על הרכב הזיהום שנשאר. אחד ההבדלים הברורים הוא עליה משמעותית בריכוזי הניקל והונדיום וביחס ונדיום/ניקל לאחר הטיפול. בחלק מהדוגמאות (TR5t, TR8t, TR3t) ניתן להבחין בכרומוטוגרמות שהתקבלו ב-GC מאנליזות של דוגמאות לאחר הטיפול (t = treated). בהסטה מסויימת של הידבשת של ה-UCM ימינה (לכוון המולקולות הכבדות יותר) בהשוואה לכרומוטוגרמות של אותן דוגמאות לפני הטיפול (לדוגמא איורים d&c1) ובשינוי ביחס C27- $\alpha\beta$ sterane ל-C29- $\alpha\beta$ sterane (טבלה 3). בדוגמה TR3t גם מסולקות המולקולות של ה-DBT (אבלה 3). לעומת זה יש דוגמאות (לדוגמא TS2) בהן לא מובחן שינוי בין המאפיינים הכימיים בדוגמאות לפני ואחרי הטיפול (איורים f&e1, טבלה 3).

מסקנות

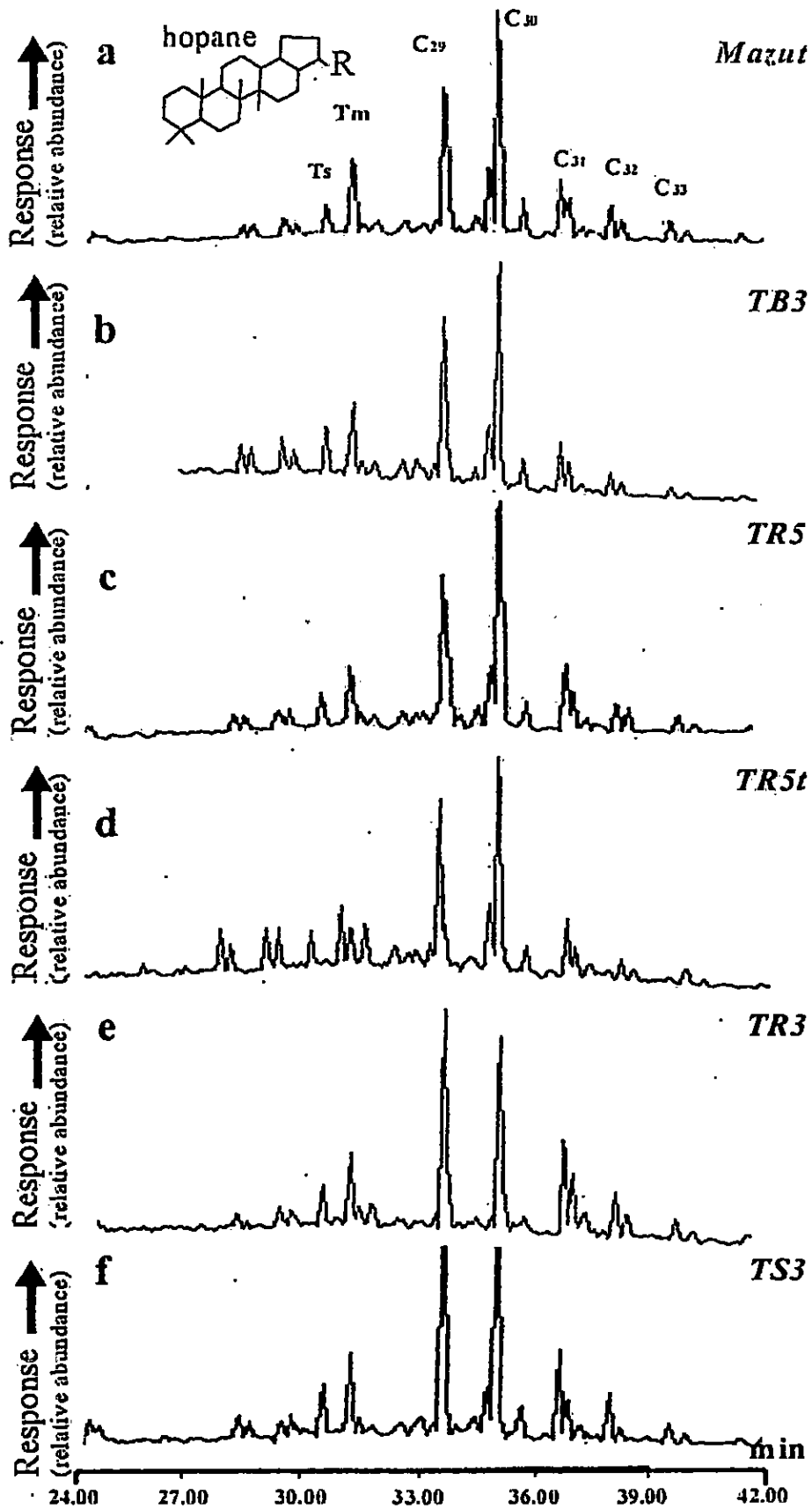
1. תוצאות הבדיקות שנעשו מצביעות על כך שלא כל הדוגמאות מקורן במזוט שדלף ב-31.5.2000.
2. מרבית הדוגמאות עברו בלייה חזקה מאד.
 - א. על פי המאפיינים הכימיים הבלייה בכל הדוגמאות היא בעיקרה ביוכימית.
 - ב. לגבי אותן דוגמאות שמקורן במזוט שדלף ב-31.5.2000, במידה והנחה זו נכונה, קצב הבלייה מהיר מאד.
 3. על פי התוצאות שהתקבלו הטיפול הוריד במרבית הדוגמאות (להוציא שלוש) את ריכוז הפחמימנים המתמצים.
 - א. יעילות הניקוי איננה אחידה ומשתנה בין מה שניתן להגדיר כניקוי מלא (> 0.01% מתמצים בדוגמא) בחלק מהדוגמאות לבין הפחתה ל-1/3 מהריכוז המקורי.
 - ב. מסתמנת אפשרות שהניקוי של הזיהום בסדימנטים אפקטיבי יותר מאשר של זיהום דבוק לסלעים.



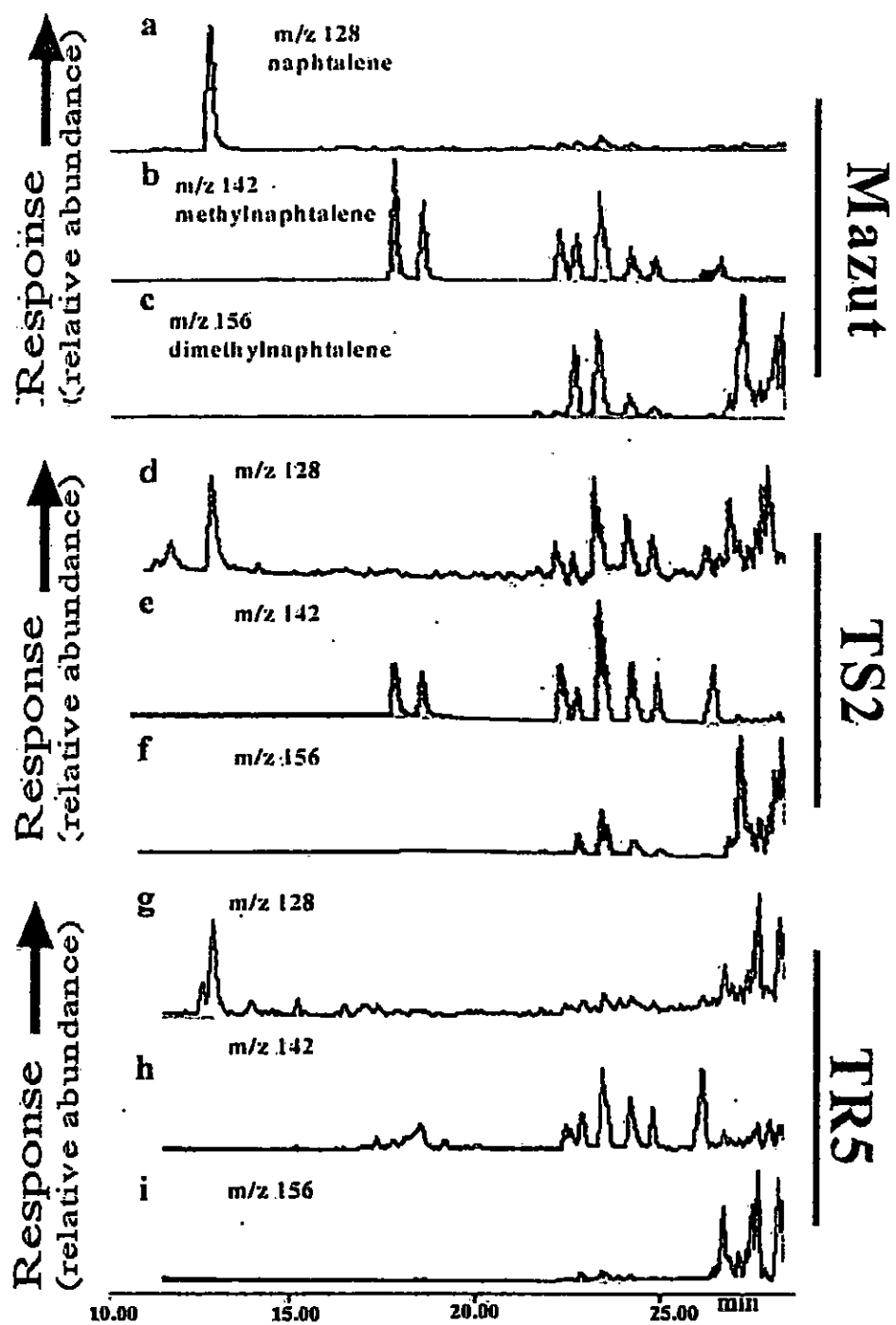
איור 1. גרף כרומטוגרמות (C_{15+}) של פחמימים רוויים בדוגמאות מייצגות.



איור 2. כרומוטוגרמת מאסות א: של קבוצת ה-steranes במוט ($m/z = 217$); b-f: האיזומרים $\alpha\beta\beta$ -steranes במיספר דונמאות ($m/z = 218$).



איור 3. כרומוטוגרמת מסות של קבוצת ה-*Hopanes* (m/z 191).



איור 4. ספקטרום מאסות של קבוצת ה-*naphthalenes* (m/z 128, 142, 156).

טבלה 1. הריכוז היחסי של המתמצים, האספלטנים והמלטנים

דוגמא	מתמצים %	אספלטנים %	מאלטנים %	דוגמא	מתמצים %	אספלטנים %	מאלטנים %
mazut	81.57%	39%	61%	TW2t	0.02%		
TS1	0.003%			TS2t	0.00%		
TS2	2.04%			TS3t	0.01%		
TW2	17.91%			TR3t	0.48%	59%	41%
TS3	0.05%			TG4t	0.01%		
TB3	24.55%	35%	65%	TR4t	2.90%	47%	53%
Tmix3	7.84%	17%	83%	TR5t	0.67%	68%	32%
TR3	3.47%			TR5t-2	0.57%		
TR4	8.28%	51%	49%	TR6t	8.1%		
TR5	2.12%	43%	57%	TR6t-2	0.33%	62%	38%
TR5-2	0.62%			TR7t	1.08%	39%	61%
TR6	5.44%			TR8t	0.67%	59%	41%
TR7	0.18%			TR8t-2	0.51%		
TR8	0.44%			TR9t	1.11%	42%	58%
TR9	1.20%						

טבלה 2. הריכוז היחסי של המתמצים לפני ואחרי הטיפול.

דוגמא	מתמצים לפני טיפול	מתמצים אחרי טיפול	דרגת הניקיון
TS1	0.003%		נקי
TS2	2.0%	0.005%	נקי
TW2	17.9%	0.02%	נקי
TR3	3.5%	0.48%	86%
TS3	0.05%	0.01%	נקי
TR4	8.3%	2.90%	65%
TR5	2.1%	0.67%	69%
TR6	5.4%	8.12%	?
TR7	0.2%	1.08%	?
TR8	0.4%	0.67%	?
TR9	1.2%	1.11%	10%

דרגת הניקיון = 1 - היחס בין המתמצים אחרי ולפני הטיפול
נקי = מתמצים >= 0.1%

טבלה 3. מאפיינים כימיים ומולקולריים של דוגמאות הזרות.

sample	n-alkanes	Pr, Ph	steranes/h opane	hopanes C29/C30	steranes C27:C28:C29	naphthalens phenantrene	DBT	V (ppm)	Ni (ppm)	V/Ni
M1	C15+	*	5.3	0.65	35:31:34	*	*	37	20	1.9
TW2	C25+	*	0.5	0.69	41:30:29	*	*			
TS2	C20+	*	4	0.75	35:30:35	*	*	26	16	1.6
TS3	C25+	*	3	0.97	33:31:36	*	*			
TR3		*	2.1	1.13	20:34:46	*	*	150	36	4.2
TB3	C20+		2.1	0.77	39:29:32	*	*			
TG4	C20+	*	2.5	0.70	42:31:27	*	*			
TR5	C25+	*	2	0.74	35:33:32	*	*	37	23	1.6
TR6		*	1.3	0.78	20:33:37	*	*	160	38	4.2
TR7		*	2.2	0.69	29:31:40	*	*			
TZ7			0.7	0.97	44:30:26		*			
TR8	C21+	*	2.5	0.70	38:31:31	*	*	40	23	1.7
TS8	C21+	*	5.5	0.92	39:30:31	*	*			
TR9				0.72	30:24:46					
TS3i						*	*			
TR3i						*	*			
TR4i						*	*			
TR5i	C25+	*	4.5	0.76	18:40:42	*	*	173	52	3.3
TR6i						*	*	100	36	2.8
TR8i	C21+	*	3.1	1.70	25:35:40	*	*	173	45	3.8

Phytane = Ph ; Pristane = Pr ; Dibenzothiophenes = DBT

* = טי; * = נר.