

## מחזור החנקן בכינרת

### אורה הדס

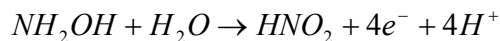
בני האדם גרמו לשינויים במעגל החנקן בעשורים האחרונים והכפילו את קלט החנקן המקובע בביוספירה. הדבר גרם לעליה בכמויות החנקן, בעיקר ניטראט שנשטפו מקרקעות ודרך נהרות הגיעו לאגמים, מיצרים וחופי אוקיינוסים והאצו תהליכים של אוטריפיקציה, התפתחות אנוקסיה, והיכולים להיות קשורים בפריחות של אצות מזיקות. נהרות משמשים כמלכודות (sink) לחנקן אך חנקן אנאורגני מסולק ממים ע"י קליטה והטמעה של צמחים וחיידקים וספיחה לסדימנטים. בנוסף, שקיעה של חנקן אורגני חלקיקי ודניטריפיקציה הם התהליכים העיקריים הגורמים לאובדן תמידי של חנקן. בכנרת, הופיעה לראשונה בסתיו של שנת 1994 אצה כחולית חוטית, רעילה, מקבעת חנקן, שזוהתה כ *Aphanizomenon ovalisporum* ומאז היא מופיעה מדי שנה. בשנים האחרונות הופיע מין נוסף של ציאנובקטריה שזוהה כ *Cylindrospermopsis raciborskii* שגרם לפריחה בשנת 2005. שינוי דרמטי זה באקולוגיה ובביוגיאוכימיה של האגם יכול לנבוע מהירידה בעומסי החנקן העלולה לאיים על האיזון של המערכת האקולוגית ומכאן לפגיעה באיכות המים. תהליכי המפתח המעורבים במעגל החנקן בכנרת (ניטריפיקציה, דניטריפיקציה, קיבוע חנקן) מופרדים במרחב ובזמן אם כי באזור הכמוקלינה ובפן הביני (interface) מים - סדימנט, יכול להיות צימוד (coupling) בין תהליכי הניטריפיקציה והדניטריפיקציה. תהליך הניטריפיקציה (חמצון אמוניה) מתרחש בעקרו עם ההיפוך בסוף חודש דצמבר - תחילת ינואר בחורף, הדניטריפיקציה בתחילת הקיץ עם התמוטטות פריחת הפרידיניום, וקיבוע החנקן בסתיו. הדניטריפיקציה מסלקת כ 60% מהחנקן בכנרת.

### ניטריפיקציה.

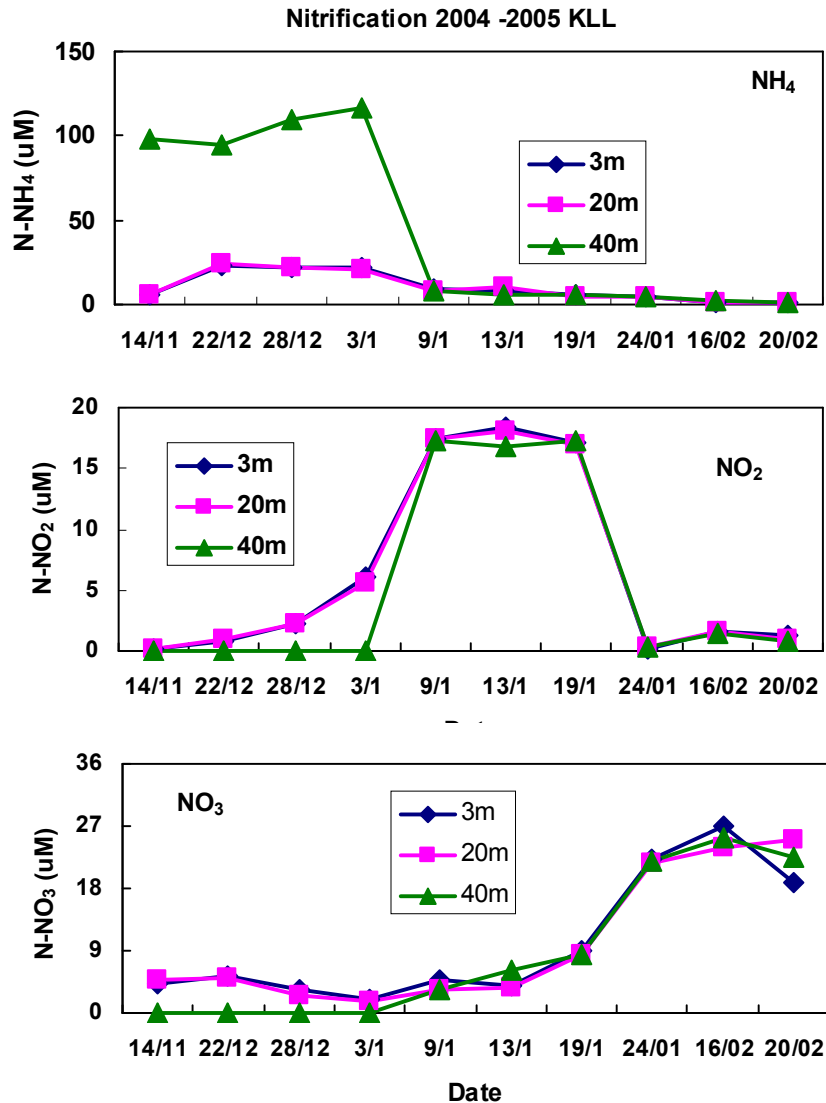
תהליך הניטריפיקציה כלומר חימצון האמוניה הוא תהליך דו שלבי כאשר בשלב הראשון אמוניה מחומצנת להידרוקסילאמין באמצעות האנזים אמוניה מונואוקסיגנאז (AMO).



בשלב השני הידרוקסילאמין מחומצן לניטריט ע"י האנזים הידרוקסילאמין אוקסידורדוקטאז.



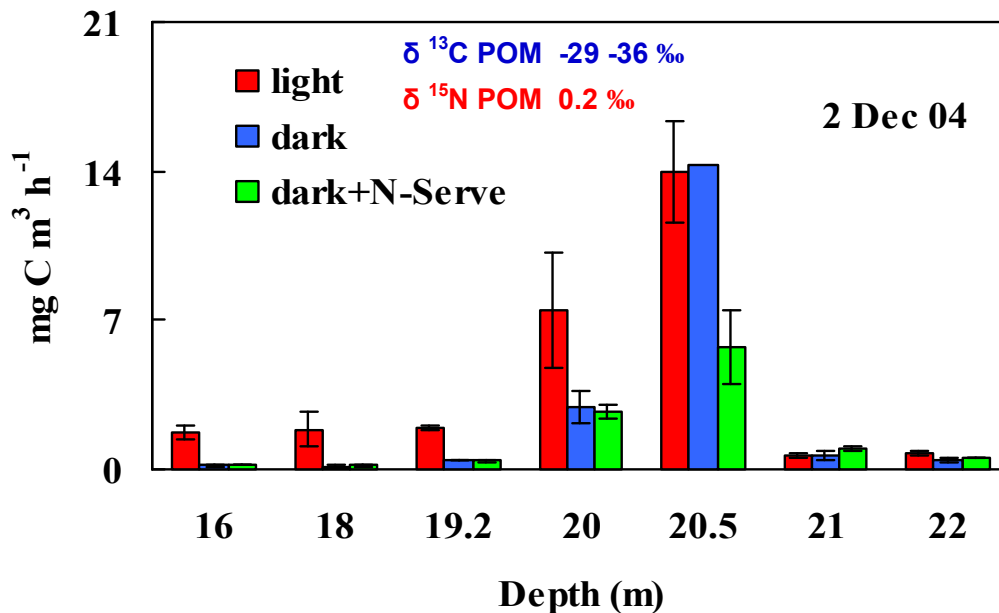
הניטריט מחומצן בהמשך לניטראט. התהליכים עד שלב הניטריט מבוצעים על ידי חיידקי הניטרוזומנס והשלב מהניטריט לניטראט מבוצע על ידי חיידקים מקבוצת הניטרובקטר. רוב תהליכי הניטריפיקציה מתרחשים לאחר ההיפוך בתקופת החורף (ינואר).



**איור 1:** ריכוזי האמוניה ( $\mu\text{M N-NH}_4$ ) וריכוזי הניטראט והניטריט ( $\mu\text{M N-NO}_2, \text{NO}_3$ ) בעמודת המים בתחנה A בכנרת מנובמבר 2004 עד פברואר 2005. כדוגמא לתהליך הניטריפיקציה בחורף ניתנת הכימיה של צורוני החנקן בסתיו חורף 2004 - 2005 (איור 1). החל מנובמבר ריכוזי הניטראט נעים בין  $1.5 - 5 \mu\text{M N-NO}_3$ , וריכוזי הניטריט מתחת ל  $1 \mu\text{M}$  בשכבות המים האפילימנטיות בעוד שההיפולימניון עשיר באמוניה עם  $116 \mu\text{M N-NH}_4$  (איור 1). בינואר לקראת ההיפוך, ערכי הניטריט עולים אך בניגוד לשנים קודמות, שיש עליה מקבילה בניטראט, משום שהניטריט מתחמצן מיידית לניטראט, בינואר 2005 הניטריט מצטבר בעמודת המים עם peak של  $18 \mu\text{M N-NO}_2$  למשך כשבועיים, עם פעילות של חיידקי הניטרוזומנס, ורק לאחר מכן מושלם השלב השני בחימצון האמוניה קרי, המעבר מניטריט לניטראט על ידי חיידקי הניטרובקטר. מכאן שב 2005 היתה הפרדה בין שני שלבי הניטריפיקציה. במקביל לעליה בניטריט, ריכוזי האמוניה ירדו בצורה חדה בכל עמודת המים. הניטריפיקציה

באגם (ככלל) נמשכת כחודש מאמצע דצמבר ועד סוף ינואר, כשבסוף ינואר ריכוז הניטראט גבוה בכל עמודת המים ומקורו בניטריפיקציה ו במי שטפונות שהגיעו מאגן ההיקוות. ריכוזי הניטריט והאמוניה נמוכים. יש לציין שאמנם תהליכי הניטריפיקציה בכנרת חלים בעקר לאחר ההיפוך בחורף, אך לאורך כל תקופת השיכוב בכמוקלינה שבין אמוניה לחמצן תתאפשר פעילות של חיידקי ניטריפיקציה, וכן בפן הביני שבין הסדימנטים העשירים באמוניה לבין עמודת המים העשירה בחמצן, באזור הליטוראל של האגם. כמו כן בזמן תהליכי הדניטריפיקציה, בתחילת הקיץ, חלק מן החנקן עובר מניטראט לאמוניה (בנוסף ליצירת  $N_2$ ) ואמוניה זו יכולה להתחמצן חזרה לניטראט, כך שיש צימוד בין תהליכי ניטריפיקציה ודניטריפיקציה. צימוד כזה בין תהליכי ניטריפיקציה ודניטריפיקציה יהיה גם בשכבת הכמוקלינה בסתיו. תהליך הניטריפיקציה הוא תהליך כמואוטוטרופי, ובמהלכו תוך כדי חימצון האמוניה יש קיבוע של פחמן אנאורגאני והפיכתו לחומר אורגאני.

בתחנה A המייצגת את המים העמוקים - בדצמבר השיכוב חד, התרמוקלינה והכמוקלינה מצויות באותו עומק כשמים עשירים באמוניה וסולפיד מצויים בקרבה למים אפילימנטיים עשירים בחמצן. באיזור העליון של הכמוקלינה חלים תהליכי ניטריפיקציה כשתוך כדי חימצון האמוניה מקובע פחמן, וקיבוע הפחמן נמדד בעזרת תוספת של  $NaH^{14}CO_3$  רדיואקטיבי לבקבוקי הניסוי. פוטנציאל חימצון האמוניה נבדק על ידי תוספת המעכב N-serve. בעומק של 20.5 מ' נמדדו ערכי קיבוע פחמן גבוהים ( $14.29 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ) בחושך (בניגוד לקיבוע פחמן פוטוסינתטי באור) עקב פעילות חיידקים מחמצני סולפיד וחיידקים מחמצני אמוניה (השפעת N-Serve), כש 40% תרמו חיידקים מחמצני אמוניה. שכבה צרה זו בה מתרחש תהליך חימצון האמוניה מצביעה על החשיבות של דיגום נכון, בפרט כשהכמוקלינה חדה וצרה. בנוסף, נמצא הרכב איזוטופי קל של חנקן ופחמן בחומר האורגאני בשכבת מים זו דבר המאפיין חיידקים כמואוטוטרופים (איור 2).



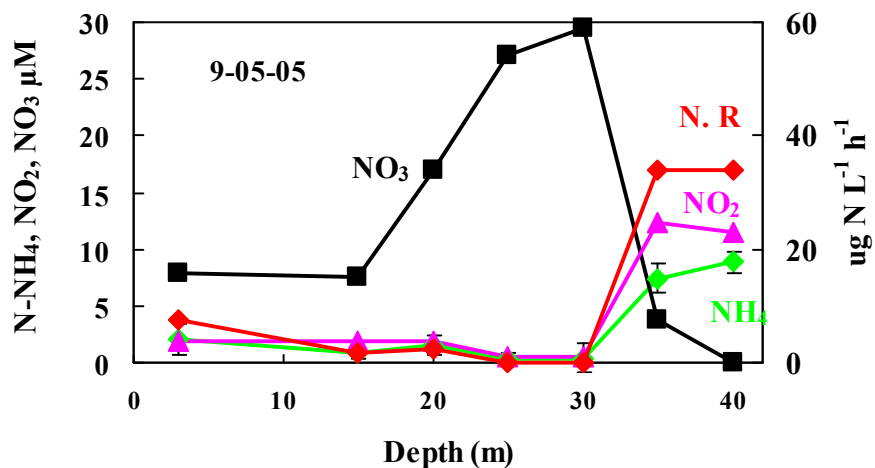
איור 2: קיבוע פחמן פוטוסינתטי וכמוסינתטי באיזור הכמוקלינה בתחנה A בדצמבר 2004 עם תחילת הניטריפיקציה.

### תהליכי הדניטריפיקציה.

בשנת 2005 לא הייתה פריחה של פרידיניום אך הופיעה פריחה של אצה ירוקת *Debaria*, כששיא הביומסה בחודש מאי עם 156.3 מג' למ"ר. הביומסה המצטברת מתפרקת על ידי חיידקים הטרוטרופיים אארוביים, צורכת חמצן, אך כמות החמצן אינה מספקת לפרוק כל החומר האורגני. לאחר העלמות החמצן ונוכחות של ניטראט בעמודת המים מתחילה פעילות של חיידקים הטרוטרופיים בדרך כלל אנארוביים פקולטיביים המשתמשים בניטראט ובניטריט כאקספטור לאלקטרונים תוך חימצון חומר אורגני ויצירת  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  או  $\text{N}_2\text{O}$ .



שיעורי הדניטריפיקציה תלויים ב 1. ריכוזי החמצן (redox) 2. ריכוזי הניטראט 3. זמינות חומר אורגני לבילי 4. טמפרטורה. דוגמא לתהליך הדניטריפיקציה בחודש מאי 2005 מוצגת באיור 3.



איור 3. פעילות האנזים ניטראט רדוקטאז וריכוזי הניטראט והניטריט בעמודת המים בתחנה A בכנרת במאי 2005.

הפיכת הניטראט לניטריט ב- 2005 החלה כבר בסוף חודש מרץ בהיפולימניון, עם פעילות של  $5.04 \mu\text{g N l}^{-1} \text{h}^{-1}$  בעומק 30 מ' והגיעה לשיא של  $34.04 \mu\text{g N l}^{-1} \text{h}^{-1}$  בעומק 35-40 מ' בתחילת מאי. הפעילות נמשכת עד יולי ועד להעלמות הניטראט. בהסתכלות על הפיזור המרחבי רואים שהאנזים הדיסימילטורי מתחיל לפעול בשכבות התחתונות של ההיפולימניון. מאחר ותהליך הדניטריפיקציה הוא תהליך אנארובי, עם העלמות החמצן והמצאות ניטראט, חיידקי דניטריפיקציה מתחילים את המסלול מ-  $\text{NO}_3^-$  ל-  $\text{N}_2$  וסילוק החנקן מהמערכת. שיא הפעילות נמדד ב 9-5-04 עם פעילות גבוהה בכל שכבת ה- BBL (Benthic Boundary Layer). קורה

שבעומקים שבין 20-30 מ' יש שכבה בה פעילות האנזים נמוכה, למרות המצאות ניטראט. בשכבה זו ניתן להבחין בריכוזי חמצן גבוהים יחסית המעכבים את הדניטריפיקציה. בנוסף, ייתכן שהחומר האורגאני שמקורו באפילימניון עובר במהירות ישירות אל ההיפולימניון התחתון.

בניתוח הפרופילים של הפרמטרים הכימיים, ניטראט וניטריט, הופעת peak הניטריט תואמת לשיא הפעילות של האנזים ניטראט רדוקטאז והעלמות הניטראט. החל מחודש מאי מתחילה להצטבר אמוניה בשכבת המים התחתונה ופעילות האנזים כמו העלמות הניטראט עוברים לשכבת המתלימניון. בסוף יוני, הניטראט מתחיל להעלם גם משכבת המים האפילימנטית ובולי נמדדו ריכוזים נמוכים של ניטראט וניטריט וכן פעילות נמוכה של האנזים ניטראט רדוקטאז. **תהליך הדניטריפיקציה הושלם.**

#### קיבוע חנקן.

בקיץ של שנת 2001 בדקנו לראשונה את פוטנציאל קיבוע החנקן בתרביות של אפניזומנון שהודגרו במעבדה ובמי כנרת בעומקים שונים *in situ*. הניסויים בוצעו בהסתמך על פעילות האנזים ניטרוגנאז המצוי בתאים מיוחדים הקרויים הטרוציסטים, והאחראי על קיבוע החנקן האטמוספרי.

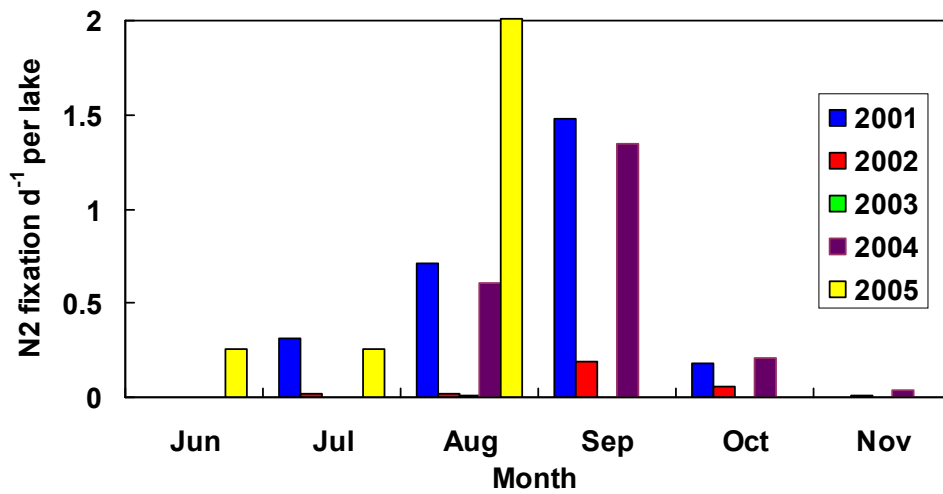
בשנת 2005 נמדדו ערכי קיבוע חנקן הגבוהים ביותר מאז התחלת המדידות בשנת 2001. כבר בחודש יוני נצפו ריכוזים נמוכים של חנקן אי אורגאני באזור האאופוטי וכך גם בחודשים יולי ואוגוסט, כך שיש יתרון לאורגאניזמים מקבעי חנקן אטמוספרי.

בשנת 2005 נצפתה פריחה מסיבית של ציאנובקטריה חוטיות מקבעות חנקן. ב-30 לאוגוסט 2005, נספרו מספרי שיא של *Cylindrospermopsis raciborskii*, כ-27049 פילמנטים למל' מים. הצלינדרוספרמופסיס שלטה באגם החל מחודש יוני (1137 פילמנטים למל' מים) כשאפניומנון מגיעה רק ל 251 פילמנטים למל' מים. המעניין הוא שבספטמבר יש קריסה של פריחת הצלינדרוספרמופסיס, אך עדיין נשארים פילמנטים בעמודת המים, מה שמאפשר לאפניזומנון להגדיל את הביומסה שלו עד ל 394 פילמנטים למל' מים בנובמבר (איור 4). בספטמבר 2005 בניגוד ל 2004 יש כ-12 מיקרומול אמוניה באזור האאופוטי כך שאין צורך לא בדיפרנציאציה להטרוציסטים ולא בקיבוע חנקן כפי שיוסבר להלן.

במקביל להופעת הצלינדרוספרמופסיס והאפניזומנון בעמודת המים בחודש יוני מתחיל קיבוע חנקן, המגיע לשיא בסוף חודש אוגוסט עם  $174.7 \text{ umoles N}_2 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , בהתאמה למספרי הפילמנטים בעמודת המים. מסוף חודש ספטמבר ואילך לא היה קיבוע חנקן כפי שצפוי מאי המצאות הטרוציסטים (התאים המתמחים בקיבוע חנקן) ומירידה דרסטית במספר הפילמנטים של הציאנובקטריה.

בחישובים פר אגם קבוע החנקן ב-2005 הגיע ל כ-100 טון בהשוואה ל 70 טון חנקן ב-2004, ל 1.1 טון חנקן ב-2003, 10.2 טון ב 2002 ו 80-120 טון ב 2001. כך שהשנה דומה מבחינת ערכי קיבוע החנקן לשנת 2001. אחרי חמש שנות ניטור קשה עדיין להצביע על מגמה, אך בשנתיים האחרונות יש עליה בערכי קיבוע החנקן באגם קרי – "New Production". יש להוסיף שקיבוע החנקן בכינרת תלוי בין יתר הגורמים בכמויות החנקן המקובע המגיעות אל האגם בזרימות השטפונות מאגן ההיקוות ובריכוזים שלו בקיץ ובסתיו (קרי, תהליכי הדניטריפיקציה).

**N2 Fixation in Lake Kinneret in 2001 - 2005**

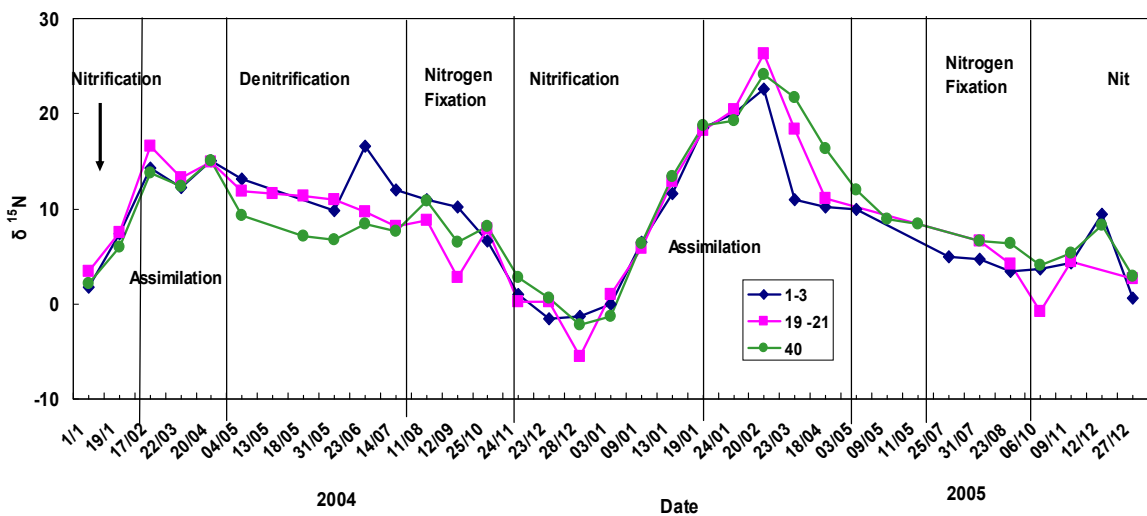


**איור 4 :** קיבוע חנקן ליום באגם בחודשים יוני - נובמבר, באיזור האאופוטי, בשנים 2005-2001.

השאלה הנשאלת היא איזה חלק מדרישות הביומסה בתקופת הופעת הכחוליות בכנרת מספק קיבוע החנקן. בהתייחס ליחס Redfield וערכי קיבוע הפחמן מצאנו שכשהביומסה של הכחוליות מהווה בין 10 - 50% מכלל הביומסה, קיבוע החנקן מספק רק כ-10% מהחנקן הדרוש כשביומסת הכחוליות גבוהה ו עד 50% כשערכי הביומסה נמוכים. כך שיש מרכיבים נוספים המספקים את דרישות החנקן ומעמד אפשרי הוא החנקן האורגני המסיס (DON).

**4 . בדיקת ההרכב האיזוטופי של חנקן בחומר האורגני (POM).**

**$\delta^{15}N$  POM at various depths in Lake Kinneret in 2004-2005**



**איור 5:** ההרכב האיזוטופי של חנקן ( $\delta^{15}N$ ) בחומר האורגני בעומקים שונים באגם בשנים 2004-2005

התהליכים השונים הקשורים במעגל החנקן בכנרת מטביעים סמן איזוטופי אופייני של חנקן. בתקופת הניטריפיקציה החומר האורגאני "צבוע" קל וה  $\delta^{15}\text{N}$  נע בין  $5.5\%$  – עד  $6.4\%$  בסוף דצמבר ותחילת ינואר. יש להדגיש שעם תחילת הופעת הפירופיטה (פרידיניום  $\delta^{15}\text{N}$  של  $11.51\%$ ) יש הכבדה ב  $\delta^{15}\text{N}$  של החומר האורגאני ועושה מיסוך לחיידקים מחמצני האמוניה (ניטריפיקציה). תקופת הפריחות עם הייצור הראשוני הגבוה בחורף ובאביב מלוות בעליה ב  $\delta^{15}\text{N}$ . הדניטריפיקציה מאופיינת אף היא בעליה ב  $\delta^{15}\text{N}$  עם ערכים בסביבות ה  $10\%$  -  $12\%$ . בתקופת הקיץ והסתיו יש ירידה בערכי ה  $\delta^{15}\text{N}$  כתוצאה מתהליכי קיבוע החנקן האטמוספרי. יש לציין, שכשמתקיימים תהליכי ניטריפיקציה באזורי הכמוקלינה בסתיו, ניתן לעקוב אחרי שכבת מים זו באמצעות הירידה ב  $\delta^{15}\text{N}$  (איור 5).