www.health.gov.il
חטיבת בריאות הציבור
המערך הארצי לבריאות הסביבה
The Department of Environmental Health
משרד הבריאות
לחיים בריאים יותר

הימצאות חומצות הלואצטיות במי שתייה:
תוצאות סקר

ינואר 2024

תוכן עניינים

תקציר..... 2
רקע..... 4
השפעות טוקסיקולוגיות וערכי סף בעולם..... 5
מהלך הדיגום והבדיקה..... 8
תוצאות:..... 13
סיכום ודיון..... 20

1. תקציר

חומצות הלואצטיות (HAA- Haloacetic acids) הן קבוצה של תוצרי לוואי של חיטוי, אשר נוצרים כתוצאה מתגובה בין חומרי חיטוי (בעיקר בחיטוי עם כלור, כלוראמין) לחומר אורגני (בעיקר עם חומר אורגני טבעי שנמצא במקור מים). כיום HAA אינן נכללות בתקנות מי שתייה בישראל, וכן נכללות בתקנות למי שתייה בארצות הברית וקנדה. במסגרת דיוני הוועדה המייעצת למי שתיה, ובעקבות הצעה אירופאית להוסיף חומצות הלואצטיות לרשימת הפרמטרים שמנוטרים במי שתייה (החל מינואר 2026), נמצא כי אין מספיק מידע לגבי הימצאות HAA ועל הרכב החומצות במים בישראל. הוחלט על ביצוע סקר ללימוד סוגי החומצות ההלואצטיות במי הכינרת (כמים מכילי חומר אורגני ממקור טבעי) ובמים הנמהלים איתם. מתוך 9 תרכובות שנבדקו במים המופקים במתקן הסינון המרכזי, ובמים המסופקים מהכינרת לטבריה, נמצאו רק 2 תרכובות מותמרות ברום (TBA, DBA). ריכוז ס"כ החומצות היה הרבה מתחת לתקן המומלץ על ידי האיחוד האירופאי והסוכנות להגנת הסביבה בארצות הברית (60 מיקרוגרם לליטר). הנתונים הוצגו לוועדה המייעצת למי שתייה. הוועדה המליצה למשרד הבריאות להוסיף ערך סף לחומצות הלואצטיות לתקנות מי השתייה, בהתאם לתקן האירופאי שייכנס לתוקף ב 2026, בתוספת תרכובת על בסיס ברום שמאפיינת את מי הכינרת. משרד הבריאות אימץ את ההמלצה ופועל כעת לעדכן את התקנות.

תודות

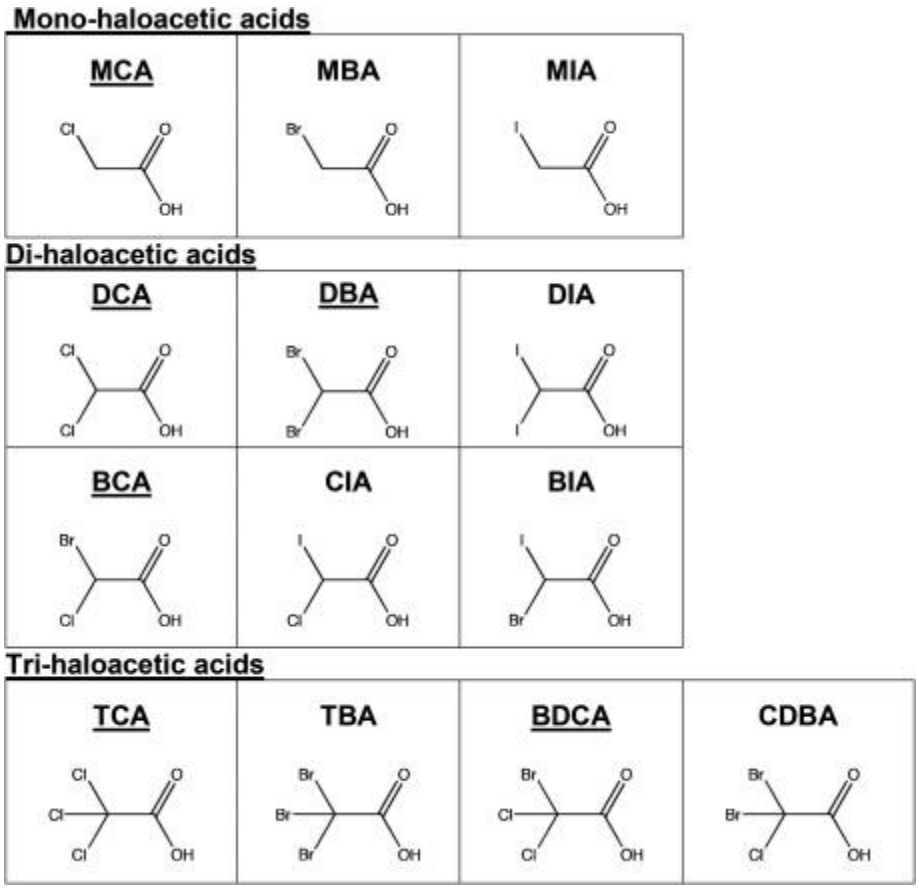
נבקש להודות לכל מי שתרם לכך שסקר זה יצא לפועל:

- לחברת מקורות (המוביל הארצי ומרחב צפון) שדגמו בנקודות דיגום שבאחריותם
- לנציגי משרד הבריאות במעבדות לבריאות הציבור בתל אביב ונציגי מעבדת מקורות על המקצועיות בפיתוח השיטה למדידת HAA במי שתייה, וכן על עריכת ניסויים וביצוע בדיקות אנליטיות לסקר במקצועיות וביעילות
- לנציגי בריאות הסביבה במחוז הצפון על ניהול וארגון ביצוע הסקר , וכן על העזרה בבחירת נקודות הדיגום
- לחברי הוועדה המייעצת למי שתייה על השתתפות בדיונים, ותרומתם לגיבוש מדיניות משרד הבריאות בנושא זה ובכלל
- -לחטיבת בריאות הציבור על הקצאת המשאבים עבור הסקר לנושא חשוב זה

2. רקע

חיטוי מי שתייה מחויב לפי תקנות, כדי להשמיד חיידקים ווירוסים שעלולים להימצא במים. תרכובות כלור נמצאות בשימוש רחב (בארץ ובעולם) לצורך חיטוי מי שתייה. חומצות הלואצטיות הן קבוצה של תוצרי לוואי של חיטוי, אשר נוצרים כתוצאה מתגובה בין חומרי חיטוי על בסיס כלור (כלור, כלוראמין) עם חומר אורגני. זאת בנוסף לקבוצת תוצרי לוואי של חיטוי, טריהלומתאנים, אשר כבר נכללים בין הפרמטרים הנבדקים לפי תקנות מי שתייה.

איור 1: דוגמאות של תרכובות חומצות הלואצטיות



סוג החומצות ומשקלן היחסי תלוי מאוד בתנאי הסביבה: טמפרטורת המים, אפיון החומר האורגני, סוג וריכוז חומר החיטוי, הרכב המים, זמן מגע עם המים וה-pH.[1] במרבית המקומות בעולם חומצות הלואצטיות שמכילות כלור הן הדומיננטיות בין תוצרי הלוואי של חיטוי מסוג זה. בישראל, מי הכינרת עשירים בברומיד (ריכוז הברומיד במי כנרת כ-1.5 מג"ל כאשר בשאר המקומות בעולם ריכוזי ברומיד פי-10 נמוכים), לכן חומצות הלואצטיות שמכילות ברום הן הדומיננטיות.[2]

חלק מהחומצות מסווגות כמסרטנים בבני אדם (ראו טבלה 1). ישנם מחקרים בחיות מעבדה אשר הראו קשר בין חשיפה תוך רחמית ל DCA או TCA והשפעות על התפתחות העובר (מומי לב), כאשר מחקרים אחרים לא מצאו קשר. במחקרים בחיות מעבדה נמצאו השפעות של חומצות הלואצטיות על פוריות (השפעות על ייצור זרע), בריכוזים גבוהים בהרבה מאלו שמוצאים במי שתייה.

ארגון הבריאות העולמי ממליץ על ערכי סף לחומצות הלואצטיות ספציפיות (חומצה דיכלורואצטית וחומצה טריכלורואצטית), עם זאת רב הגופים מתייחסים לחומצות אלו כקבוצה. ב 2017 ארגון הבריאות העולמי אירופה המליץ לכלול שני סמנים לתוצרי לוואי של חיטוי (טריהלומטנים וחומצות הלואצטיות) בתקן מי שתייה של אירופה, כדי לכסות מגוון רחב שלהם. ההצעה האירופאית לדירקטיבת מי שתייה, שפורסמה ב 2018, כללה תקן סכומי ל 5 חומצות הלואצטיות.

במסגרת דיוני הוועדה המייעצת למי שתיה ביולי ונובמבר 2019 , ובעקבות ההצעה האירופאית, נאמר כי אין מספיק מידע לגבי הימצאות HAA במים בישראל ועל הרכב החומצות. לכן הוחלט על ביצוע סקר רחב ללימוד סוגי החומצות ההלואצטיות במי הכינרת.

מטרות הסקר:

- בדיקה של נוכחות חומצות הלואצטיות במי שתייה בישראל והרכבן בהתייחס לעונות השנה
- בדיקה של היווצרות חומצות הלואצטיות לאחר טיפול (חיטוי), שהייה במערכת ומיהול עם מים אחרים
- בדיקת קשר בין היווצרות טריהלומתאנים וחומצות הלואצטיות
- בדיקת פוטנציאל היווצרות של תוצרי לוואי של חיטוי (THM ו-HAA)

3. השפעות טוקסיקולוגיות וערכי סף בעולם

בניגוד לטריהלומתאנים, לגביהם יש ממצאים על השפעות שליליות בבני אדם ממחקרים אפידמיולוגיים, רב הממצאים ביחס לחומצות הלואצטיות מבוססים על מחקרים בחיות מעבדה. להלן סיכום של ההשפעות הטוקסיקולוגיות, על בסיס הערכות של התכנית הלאומית לטוקסיקולוגיה בארצות הברית[3] ושל הסוכנות להגנת הסביבה של מדינת קליפורניה[4].

טבלה 1: השפעות טוקסיקולוגיות של חומצות הלואצטיות

תרכובת	סיווג סרטון לפי National Toxicology Program	סיווג סרטון לפי סוכנות להגנת הסביבה בקליפורניה	השפעות שאינן מסרטנות לפי סוכנות להגנת הסביבה בקליפורניה
Dichloroacetic acid – DCA	מסווג כמסרטן בבני אדם	כבד	פגיעה בכבד ופוריות
Dibromoacetic acid – DBA	מסווג כמסרטן בבני אדם	כבד וריאה	פגיעה בפוריות
Bromodichloroacetic acid – BDCA	מסווג כמסרטן בבני אדם		
Chlorodibromoacetic acid – CDBA	מסווג כמסרטן בבני אדם		
Tribromoacetic acid – TBA	מסווג כמסרטן בבני אדם		
Bromochloroacetic acid - BCAA	מסווג כמסרטן בבני אדם		
Trichloroacetic acid – TCA	אינו מסווג כמסרטן בבני אדם	כבד	פגיעה בכבד
Monochloroacetic acid – MCA	אינו מסווג כמסרטן בבני אדם		רעילות סיסטמית
Monobromoacetic acid - MBA	אינו מסווג כמסרטן בבני אדם		פגיעה בשרירים

טבלה 2: ערכי סף של גופים רגולטורים ומייעצים

ניתן לראות בטבלה שרב הגופים ממליצים על תקן מחייב לסה"כ 5 תרכובות.

גוף רגולטורי/ מייעץ	מעמד רגולטורי	ערכי סף (מיקרוגרם\ליטר)
הסוכנות להגנת הסביבה, ארצות הברית	מחייב	60 מקג"ל ממוצע שנתי רץ *HAA5
איחוד אירופאי	מחייב (יכנס לתוקף 2026)	60 מקג"ל *HAA5
ארגון הבריאות העולמי – אירופה	המלצה	50 DCA 200 TCA 20 MCA אינו ממליץ על ערכי סף לתרכובות על בסיס ברום
קנדה (2008)	מחייב	80 מקג"ל ממוצע שנתי רץ *HAA5

*HAA5 כולל סה"כ monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid and dibromoacetic acid

יש לציין כי גם בקנדה וגם באירופה, הבסיס לתקינה הוא "פרגמטי", כלומר מבוסס על ערך שניתן לעמוד בו בלי לפגוע באיכות החיטוי.

3. מהלך הדיגום והבדיקה

3.1 דיגום

דיגומים התבצעו ב – 2023 (בהתאם לעונות השנה ולמשטר אספקת המים):

- **בינואר** היתה הפסקת הזרמת מי כינרת במוביל.
- **במאי** נצפתה התרבות אצות ועליה בריכוזי חומר אורגני זמין. במערכות האספקה ניסו להתגבר על עליה בריכוזי THM במיהול עם מי קידוחים ומים מותפלים.
- **באוגוסט** נעשה שינוי אסטרטגיה לקיצור זמני שהיה של מי כינרת במערכת.
- במקביל נדגמו מים מאתר אשכול (מים מסופקים לפני הכלרה) שהועברו למעבדה מרכזית של חברת מקורות לביצוע ניסויים לבדיקת פוטנציאל היווצרות של THM ו-HAA.

המים נדגמו ע"י דוגמים מוסמכים מחברת מקורות ומשרד הבריאות.

3.2 בדיקות אנליטיות

האנליזות של טריהלומתנים, חומצות הלואצטיות וריכוזי כלוריד התבצעו במעבדה לבריאות הציבור בתל אביב. בדיקות לקביעת ריכוז ברומיד נעשו במעבדה המרכזית של חברת מקורות.

בדיקות שדה (שאריות כלור, עכירות ומוליכות) נעשו בשטח (ובמעבדת מקורות בניסוי מדידת פוטנציאל היווצרות של תוצרי לוואי של החיטוי).

טבלה 3: הפרמטרים, שיטות אנליטיות, מיקום ביצוע הדיגום וסף כימות במעבדה

קבוצת הבדיקה	פרמטרים שנבדקו	קיצור שם	שיטת הבדיקה	סף כימות, (LOQ)	מקום ביצוע
THM	Chloroform	$CHCl_3$	EPA 524.2	0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
THM	Bromoform	$CHBr_3$	EPA 524.2	0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
THM	Chlorodibromomethane	$CHClBr_2$	EPA 524.2	0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
THM	Dichlorobromomrethane	$CHCl_2Br$	EPA 524.2	0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
HAA	Monochloroacetic acid	MCA	Direct LC-MS/MS analysis based on EPA 552	5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
HAA	Dichloroacetic acid	DCA	Direct LC-MS/MS analysis based on EPA 552	0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
HAA	Trichloroacetic acid	TCA	Direct LC-MS/MS analysis based on EPA 552	2 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
HAA	Monobromoacetic acid	MBA		0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
HAA	Dibromooacetic acid	DBA		2 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
	Tribromoacetic acid	TBA		0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות

קבוצת הבדיקה	פרמטרים שנבדקו	קיצור שם	שיטת הבדיקה	סף כימות, (LOQ)	מקום ביצוע
	Bromochloroacetic acid	BCA		0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
	Bromodichloroacetic acid	BDCA		0.5 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
	Chlorodibromoacetic acid	CDBA		1 מקג"ל	מעבדת משרד הבריאות
Anions	Chloride	Cl^-	EPA 300.1	1 מג"ל	מעבדת משרד הבריאות
Anions	Bromide	Br-	SM 4110 B	0.1 מג"ל	מעבדה של חברת מקורות
בדיקות שטח	Chlorine residue		ת"י 6223	0.1 מג"ל	בדיקות שטח או מעבדה של חברת מקורות
בדיקות שטח	Turbidity			0.1 NTU	בדיקות שטח או מעבדה של חברת מקורות
בדיקות שטח	Conductivity		SM 2510 B – מעבדה או שיטת בית המבוססת על שיטת המעבדה		בדיקות שטח או מעבדה של חברת מקורות

3.3 סכמת ניסוי של מדידת פוטנציאל היווצרות של THM ו-HAA

הפרוצדורה מבוססת על תהליך בדיקת פוטנציאל היווצרות טריהלומתאנים במי המוביל שמתבצע במקורות כבדיקה תפעולית לאורך שנים רבות.

לצורך הניסוי נעשה שימוש במי מוביל (מי כנרת מטופלים) מנקודת דיגום S8 – מים מסופקים לפני הכלרה. תחילה, מי הניסוי הובאו לערך ההגבה 7 בעזרת הוספת באפר פוספט. המים חולקו ל-20 בקבוקונים כהים בנפח של 40 מ"ל. לכל בקבוקון הוספה מנת כלור כך שריכוז הכלור הנותר ההתחלתי במדגם תהיה 5 מג"ל. סט הניסוי הועמד בחושך בטמפרטורה קבועה של 20 מ"צ (תנאים המדמים את תנאי השטח של היווצרות THM: צינור סגור של המוביל הארצי).

ההיווצרות של THM ו-HAA נבדקה ביום תחילת הניסוי, וכן לאחר 1, 2, 5 ו-7 ימים מתחילת התהליך. בסה"כ נעשו 5 בדיקות על ציר הזמן. להפסקת ההיווצרות של THM ו-HAA ביום ניסוי הנדרש, בכל בקבוקון נעשתה סתירת כלור וקיבוע הדגימה על פי שיטות הבדיקה הרלוונטיות. לאחר 7 ימי הניסוי כל הבקבוקונים הועברו למעבדה לבריאות הציבור לצורך בדיקה אנליטית.

טבלה 4: רשימת נקודות הדיגום

נקודת דיגום	בדיקות	סה"כ בדיקות בסקר (3 עונות - ינואר, מאי, אוגוסט)
מתקן סינון מרכזי לפני טיפול (גשר B), אחרי טיפול (לפני מאגר), אחרי חיטוי (היציאה לאספקה)	3	9
חיבורי צרכן המקבלים בד"כ שיעור ניכר של מי כינרת מהמוביל הארצי, ובהם זמני שהייה ארוכים יחסית: חבר (גוש יעל), קריית מוצקין, נין	3	9
שכונות בטבריה לחוף הכינרת, מאפיינות מי גלם מהכינרת בלבד, אחרי מתקן טיפול וחיטוי: – בי"ס כינר וגני מנורה	2	6
בדיקות לפוטנציאל היווצרות מהיציאה ממפעל הסינון לפני הכלרה - ימים 0,1,2,5,7. הכלרה ניתנת עם תחילת הניסוי	3	9
סה"כ	11	33

ניתן לראות את נקודות הדיגום באיור 2.

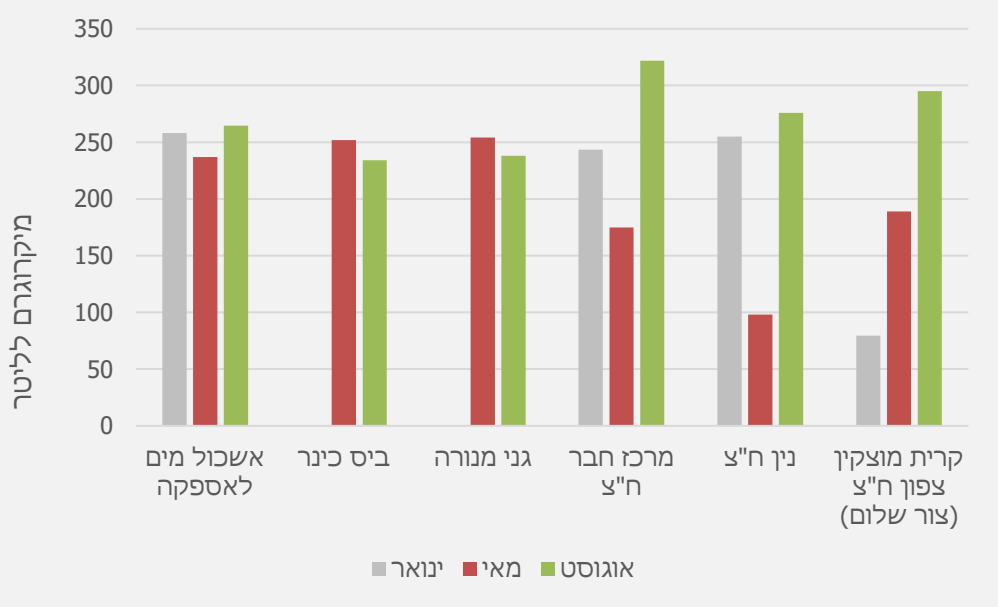
איור 2: נקודות הדיגום, סקר חומצות הלואצטיות



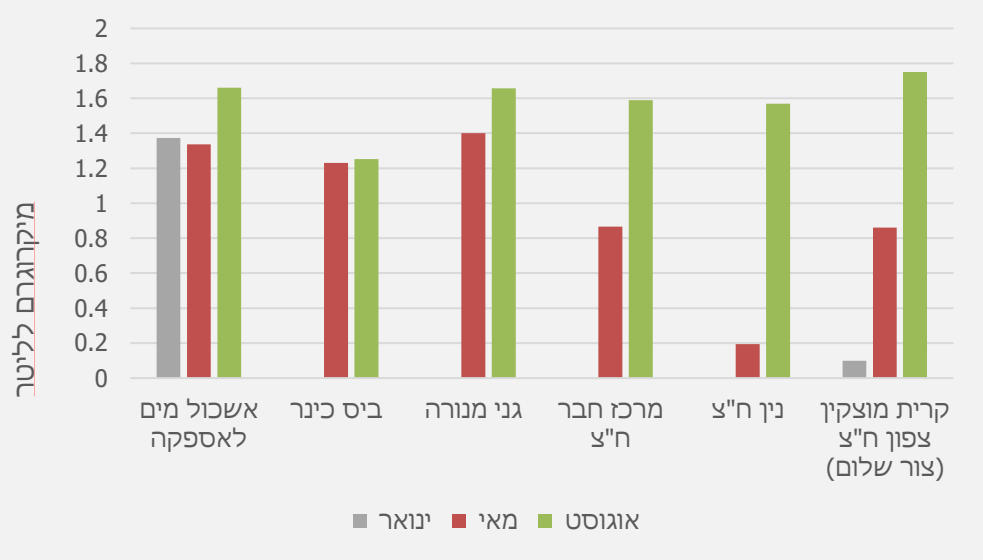
4. תוצאות:

ריכוזי הכלוריד והברומיד בכינרת ידועים ומאוד אופייניים: כלוריד כ 250 מג"ל וברומיד כ 1.5 מג"ל. בהשוואה של הריכוזים שהתקבלו בנקודות השונות, ניתן להעריך את שיעור מי הכינרת בכל נקודה. למשל איורים 4,3 מאפשרים לקבוע שבזמן שבאשכול כינר וגני מנורה רב ימי השנה רואים כמעט רק מי כינרת, בחבר נין ומוצקין שיעור מי הכינרת משתנה בהתאם למשטר האספקה והמיהול עם מים אחרים (קידוחים ומותפלים).

איור 3: ריכוז כלוריד בנקודות הדיגום

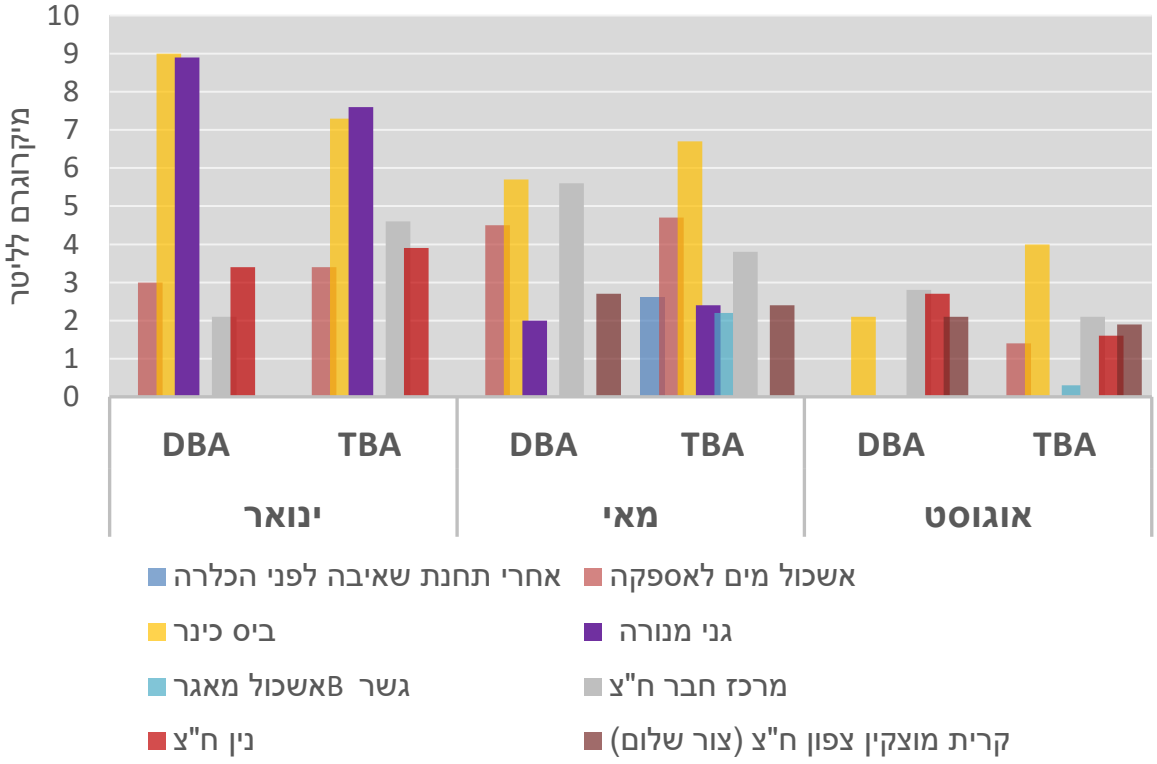


איור 4: ריכוז ברומיד בנקודות הדיגום

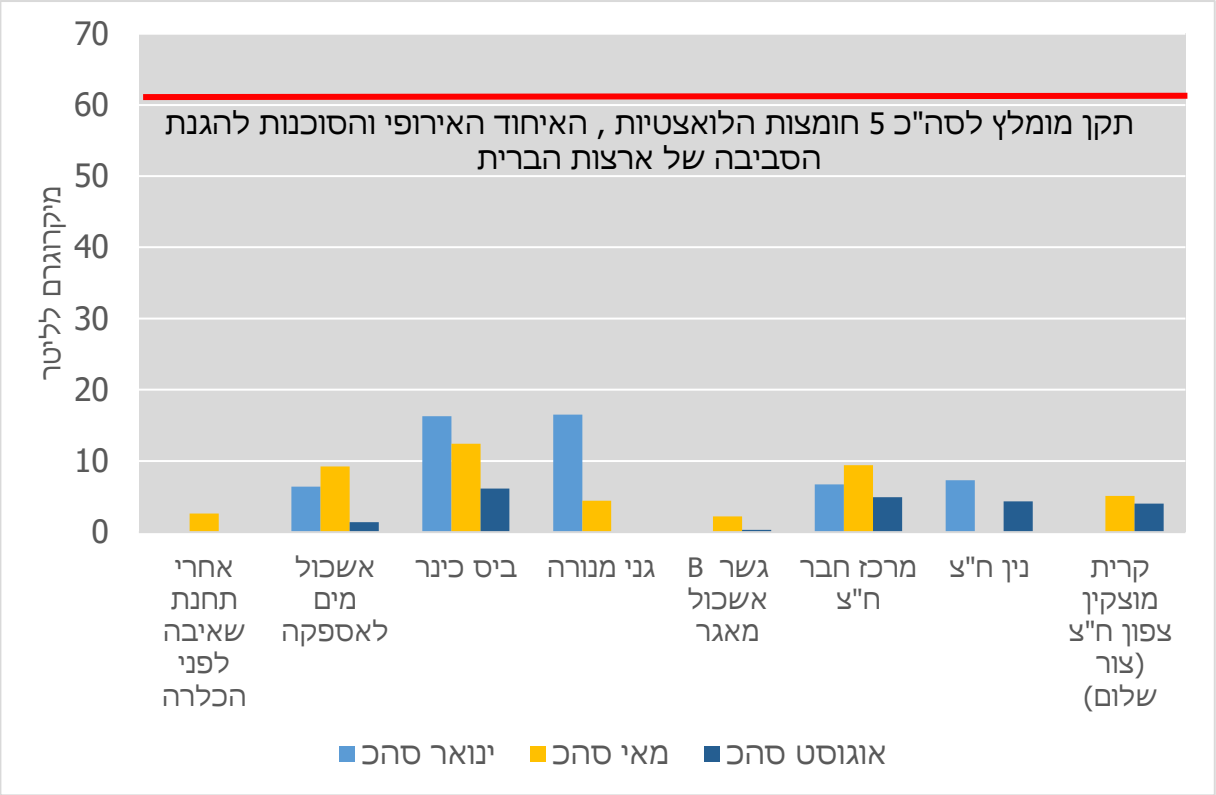


מתוך 9 תרכובות שנבדקו במתקן הסינון המרכזי, בכל חיבורי הצרכן, נמצאו רק 2 תרכובות, שתיהן על בסיס ברום. להלן ריכוז החומצות, לפי נקודות דיגום וכן חודש הדיגום (איור 5). ניתן לראות שהריכוזים הגבוהים ביותר נמצאו בבי"ס כינר וגני מנורה (המקבלים מים ישירות מהכינרת), בחודש ינואר. ס"כ ריכוזי החומצות היה הרבה מתחת לתקן המומלץ על ידי האיחוד האירופאי והסוכנות להגנת הסביבה בארצות הברית (60 מיקרוגרם לליטר), ראו איור 6.

איור 5: ריכוז חומצות הלואצטיות, לפי נקודת דיגום וחודש דיגום

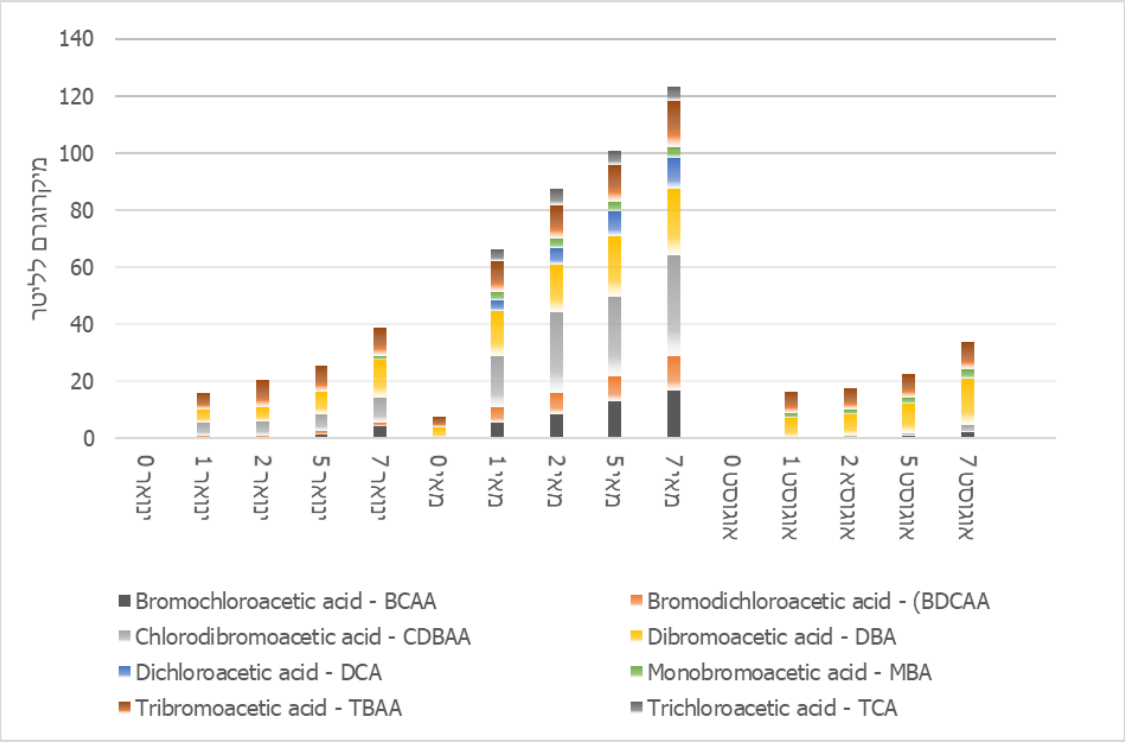


איור 6: ריכוז ס"כ החומצות ההלואצטיות, לפי נקודת דיגום וחודש דיגום



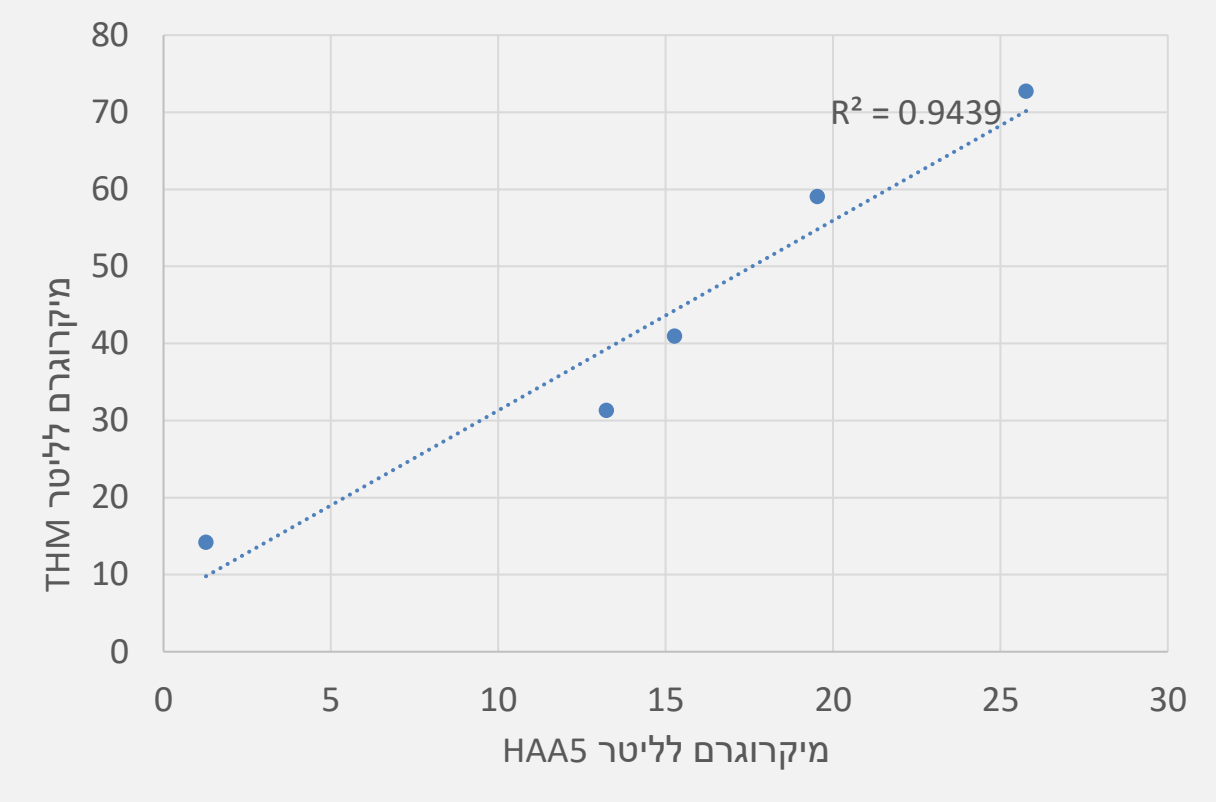
בהשוואה לנקודות דיגום בשטח (שם נמצאו רק שתי תרכובות), בתוצאות הניסוי נמצאו מגוון יותר רחב של תרכובות (8 מתוך 9 תרכובות שנבדקו). הריכוזים בניסוי היו גבוהים ביותר בחודש מאי (איור 7).

איור 7: תוצאות הניסוי של פוטנציאל היווצרות של THMו-HAA: ריכוז חומצות הלואצטיות, לפי חודש ויום ניסוי

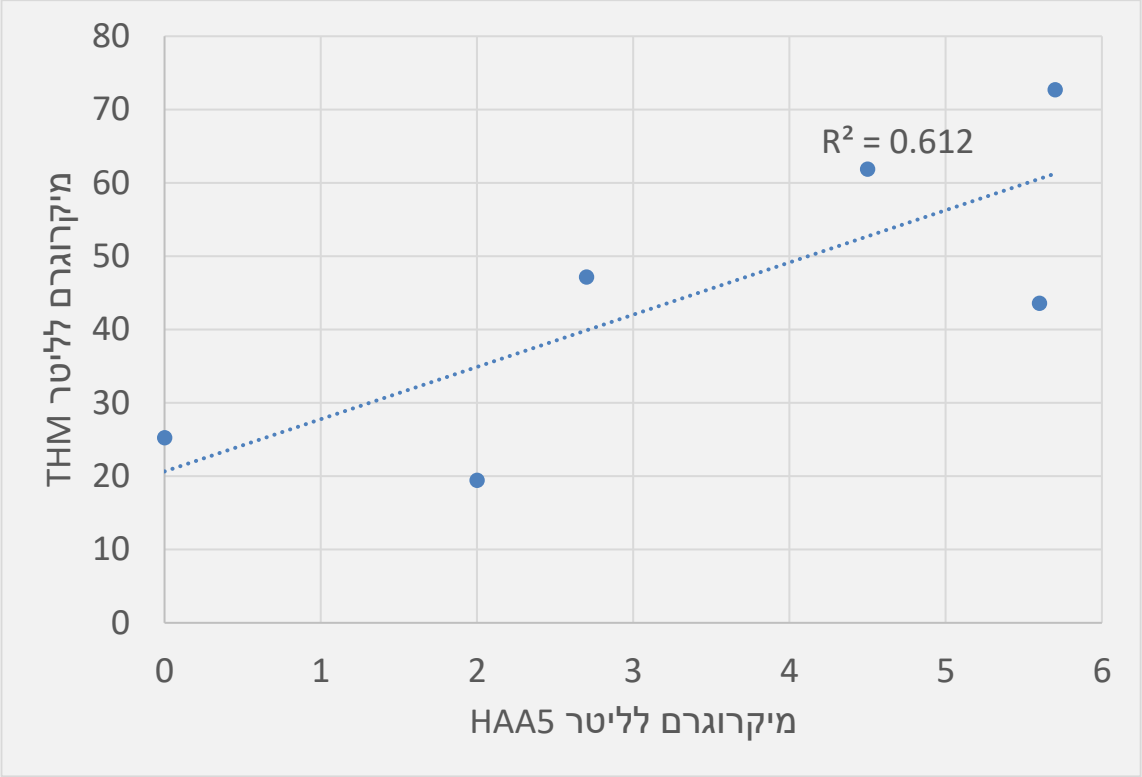


באופן כללי בכל אחד משלושת הניסויים נמצאה קורלציה גבוהה בין היווצרות חומצות הלואצטיות (סה"כ) וריכוז טריהלומתאנים (איור 8). בנקודות בשטח היה הבדל בקורלציה בין חודשי הדיגום, ובכל המקרים נמצאה קורלציה בינונית (ראו למשל, איור 9).

איור 8: קורלציה בין ריכוז טריהלומתאנים וריכוז חומצות הלואצטיות בניסוי היווצרות של תוצרי לוואי של חיטוי, מאי 2023



איור 9: דוגמאות שטח - קורלציה בין ריכוז טריהלומתאנים וריכוז חומצות הלואצטיות , חודש מאי



5. סיכום ודיון

בסקר נמצאו בשטח 2 תרכובות מתוך 9 שנבדקו במים במערכת האספקה, שתי התרכובות מותמרות ברום. ריכוז סכום החומצות נמצא נמוך ביחס לתקינה האמריקאית והאירופית. בניסוי פוטנציאל התפתחות חומצות הלואצטיות, נמצא מגוון יותר רחב של חומצות (8). הניסוי נותן ביטוי לתגובה מהירה של מגע בין חומר החיטוי לחומר האורגני במים, לכן בפוטנציאל היווצרות יש עליה התחלתית ברורה והתמתנות לאחר מכן.

באופן כללי נמצאה קורלציה בינונית בין ריכוז טריהלומתאנים וחומצות הלואצטיות. על פי הספרות הבינלאומית, לא תמיד קיימת קורלציה בין היווצרות THM ו-HAA. הגורמים שהכי משפיעים על הרכב ה-HAA ו-THM הוא אופי החומר האורגני הטבעי, אילו פרקציות יש בו- הידרופיליות או הידרופוביות, חומרים הומיים או פולביים, ושינוי עונתי (איזה חומר אורגני נוצר בעונות השונות), מעבר לשינוי טמפרטורה שמאיצה היווצרות DBP עם עליית הטמפרטורה.

לגבי ערכי הגבה, בערכים נמוכים (בין 6 ל-8.5) צפוי לקבל פחות THM ויותר HAA, בערכים גבוהים (בסיסיים) יותר THM ופחות HAA. מי הכינרת מאופיינים בערכי הגבה גבוהים יחסית.

יחד עם זאת במדידת פוטנציאל היווצרות , ביום ה-7 (האחרון של הניסוי) כאשר ריכוז THM היה גבוה ביותר (מעל 70 מקג"ל בחודש מאי) ריכוז החומצות היה כ-25 מקג"ל. יש לציין שהניסוי נערך בערך ההגבה 7. בבדיקות של מים מסופקים כאשר הריכוזים הגבוהים יחסית של THM נעו בין 45-75 מקג"ל, ריכוזי HAA היו 2-5 מקג"ל.

הנתונים הוצגו לוועדה המייעצת למי שתייה. הוועדה המליצה למשרד הבריאות להוסיף ערך סף לחומצות הלואצטיות לתקנות מי השתייה, בהתאם לתקן האירופאי שייכנס לתוקף ב 2026, בתוספת תרכובות על בסיס ברום שמאפיינות את מי הכינרת. משרד הבריאות אימץ את ההמלצה ופועל כעת לעדכן את התקנות.

יובהר כי: חיטוי מי שתייה מהווה כלי חיוני בטיפול במי שתייה. הסיכונים הפוטנציאליים לבריאות הציבור מחשיפה לתוצרי לוואי של חיטוי, כולל חומצות הלואצטיות, נמוכים בהרבה לעומת צריכת מים אשר אינם מטופלים בחומר חיטוי כנדרש.

רשימת מקורות

[1] Water Resources Research Institute of the University of North Carolina. 2008. CONTROL OF HALOACETIC ACID FORMATION IN NORTH CAROLINA DRINKING WATER

[2] S.D.Richardson, A.Thruston, Ch.Rav-Acha, L.Groisman, I.Popilevsky, O.Juraev, V.Glezer, B.McKague, A.Pleva, and E.D.Wagner.
Tribromopyrrole, brominated acids and other disinfection by-products produced by disinfection of drinking water reach in bromide." Environm. Science&Technology, 2003, 37 (17), 3782-93

[3]National Toxicology Program Report on Carcinogens.
https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/haloacetic_acids.pdf

[4] California Office of Environmental Health Hazard Assessment. 2022. Haloacetic Acids in Drinking Water. https://oehha.ca.gov/water/crnr/haloacetic-acids-drinking-water