

**השפעת מים הקשורים לחומר האורגני הטבעי על
אינטראקציות שלו עם קרבמזפין כמודל לנספח
אורגני**

עבודת גמר

מוגשת לפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה, ע"ש רוברט ה. סמית
האוניברסיטה העברית בירושלים

לשם קבלת תואר
'מוסמך למדעי החקלאות'

על ידי
מרגלית וגר

עבודה זו נעשתה בהדרכתם של דר' מיכאל בוריסובר,
המכון למדעי הקרקע והמים, מינהל המחקר החקלאי, מרכז וולקני;
פרופ' בני חפץ,
הפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה,
האוניברסיטה העברית בירושלים.

תודה,

למיכאל,

על השותפות בדרך, הליווי המקצועי והאישי, העבודה הקשה, המסירות, המקצועיות מעוררת ההשראה, על שנים של עשייה וחשיבה, על היחס החם והאמון שהענקת לי במשך כל השנים.

לבני,

על הקבלה, הסבלנות, העידוד המתמיד, המענה לכל בקשה, הדלת הפתוחה באופן תמידי, ההנחיה המקצועית, על העבודה גדושת האתגרים, הרוח הטובה, ויותר מכל, על ההבנה.

לנדיה בוחנו בסקי,

שהיית לי לעזר מיומי הראשון במחלקה ובכל שלב בעבודה. תודה על האימוץ תחת חסותך, האוזן הקשבת, החברות, החיוך והצחוק, ההדרכה המקצועיות, ועל הרצון לסייע ללא גבולות.

לזיוה הוכמן, על האווירה החיובית, על היותך הרוח החיה, ועל הסיוע הרב.

לנעמי מימון, על החיבוק והסברת הפנים, הדאגה והטיפול המסור.

לכל מי שהיה לו חלק בעבודה, ל: דינה גולדשטיין, לודמילה צחנסקי, לאה לייב, אחמד נאסר, מרי-הלן ברנייה, קבוצת המחקר המדהימה של בני אשר ליוותה אותי במהלך השנים, והקבוצה של מיכאל על העידוד לקראת הסיום.

לכל אנשי קרקע ומים בוולקני ובפקולטה, בעבר ובהווה, על ההזדמנות להכיר כל אחד ואחד מכם.

למשפחתי היקרה, שהייתה שם תמיד, ותמיד תהיה, על התמיכה והנחמה.

לשלושת הגברים היקרים לי בחיי, אבא, דני ונועם, אשר לימדו אותי מהם הדברים החשובים בחיים.

לבעלי היקר, על מי שאתה, על התמיכה, ההבנה, האופטימיות, והאהבה הבלתי נגמרים, אשר היו לי כלפיד בדרך.

תודה.

תוכן העניינים

/	תקציר	
1	סקירת ספרות	1
1	החומר האורגני הטבעי (NOM) בקרקע וחשיבותו לאינטראקציות של תרכובות אורגניות עם קרקע	1.1
1	המבנה הפיזי וההרכב הכימי של תרכובות הומיות	1.1.1
2	השלד הפחמני הא-פולרי במבנה המולקולרי של התרכובות ההומיות	1.1.1.1
2	הקבוצות הפונקציונליות הפולריות במבנה המולקולרי של התרכובות ההומיות	1.1.1.2
4	תרכובות לא הומיות ב- NOM	1.1.2
4	ליפידים	1.1.2.1
5	חומרים קוטיקולריים	1.1.2.2
5	אינטראקציה של NOM עם תרכובות אורגניות	1.2
6	איזותרמות ומודלים של ספיחה	1.2.1
10	מנגנוני ספיחה	1.2.2
11	אי-ליניאריות של איזותרמות הספיחה	1.2.3
12	קיבולת הספיחה ואי-ליניאריות באיזותרמת הספיחה	1.2.4
13	השפעת מים קשורים ל- NOM (מי הידרציה) על אינטראקציות NOM-תרכובת אורגנית	1.3
13	השפעת הידרציה ודה-הידרציה על מבנה NOM	1.3.1
14	הגברת הספיחה של מומס על NOM על ידי הידרציה של NOM	1.3.2
17	אפקט ההידרציה כתלות בפוטנציאל של התרכובת הנספחת ליצור אינטראקציות ספציפיות עם NOM	1.3.3
17	האופי הקואופרטיבי בהגברת אינטראקציות של תרכובת עם סופח על ידי הממס	1.3.4
20	קרובמזפין (CBZ) כנספח אורגני	1.4
20	השיקולים בבחירתו של CBZ ללמידה על השפעת המים על אינטראקציות NOM-תרכובת אורגנית	1.4.1
21	תכונות כימיות ופיזיקליות	1.4.2
22	רעילות	1.4.3
22	צריכה	1.4.4
22	מטבוליזם בגוף	1.4.5
23	הסרה במתקני טיפול בשפכים	1.4.6
23	נוכחות בסביבה	1.4.7
24	תנועה וספיחה בקרקע	1.4.8
27	השערת המחקר	2
27	מטרות המחקר	3
28	שיטות וחומרים	4
28	חומרים	4.1
28	מצע סופח- כבול	4.1.1
29	תרכובת נספחת- CBZ	4.1.2
29	ממסים	4.1.3
30	קביעת מסיסות CBZ במים ובהקסאדקאן	4.2
31	הכנת התמיסות	4.3

31	מדידת תכולת פחמן אורגני מומס (DOC- Dissolved Organic Carbon)	4.4	
	במערכת כבול-תמיסה מימית וכבול-תמיסת הקסאדקאן		
32	קביעת מסיסות CBZ בתמיסת DOM	4.5	
32	ניסויי ספיחה ושחרור של CBZ על כבול ממים ומהקסאדקאן	4.6	
32	כללי	4.6.1	
33	ניסויי קינטיקה של ספיחה ושחרור	4.6.2	
33	ניסויי שחרור וספיחה חוזרת	4.6.3	
33	ניסויי ספיחה ביחסי מוצק:תמיסה שונים	4.6.4	
34	ניסויי ספיחה ושחרור בתמיסות מים ואצטוניטריל	4.6.5	
34	אנליזה כמותית	4.7	
34	אנליזה ב- HPLC לתמיסות CBZ במים	4.7.1	
35	מדידת בליעה ב- UV לתמיסות CBZ בהקסאדקאן	4.7.2	
35	חישובים מודלים חישוביים	4.8	
35	סטטיסטיקה	4.8.1	
35	חישוב קבועים ופרמטרים של ספיחה	4.8.2	
38	תוצאות ודיון	5	
38	קינטיקה של ספיחה ושחרור CBZ על כבול במים ובהקסאדקאן	5.1	
	השפעת שחרור DOM מ- NOM לתמיסה על איזותרמות הספיחה במים	5.2	
42	ובהקסאדקאן		
42	השפעת יחס מוצק:תמיסה על איזותרמות הספיחה במים	5.2.1	
	הערכת שיעור האינטראקציות DOM-CBZ על ידי מדידת מסיסות	5.2.2	
43	CBZ בתמיסת DOM		
45	השפעת יחס מוצק:תמיסה על איזותרמות הספיחה בהקסאדקאן	5.2.3	
46	ספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית	5.3	
46	התאמת מודל לאיזותרמת הספיחה של CBZ לכבול מתמיסה מימית	5.3.1	
	השפעת אינטראקציות CBZ- מים חיצוניים (bulk water) על ספיחה	5.3.2	
50	של CBZ על NOM מתמיסה מימית		
54	השפעת מים קשורים ל- NOM (הידרציה) על אינטראקציות CBZ-NOM	5.4	
55	ספיחת CBZ על NOM ממוים באופן מלא	5.4.1	
58	ספיחה של CBZ על NOM בדרגת הידרציה משתנה	5.4.2	
	שחרור וספיחה חוזרת (resorption) של CBZ על NOM בתמיסה מימית	5.5	
62	ובתמיסת הקסאדקאן		
65	ספיחת CBZ על NOM מתמיסת מים-אצטוניטריל: אפקט קו-סולבנט	5.6	
70	סיכום ומסקנות	6	
73	רשימת ספרות	7	
	נספח 1. מאמר אשר פורסם ב- Chemosphere:	8	
	"Enhancement effect of water associated with natural organic matter (NOM)		
85	on organic compound-NOM interactions: A case study with carbamazepine"		

רשימת קיצורים ומשתנים

Natural organic matter	-	NOM
ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופה	-	q
מקדם חלוקה של תרכובת אורגנית בין פאזה הסופה לבין פאזה התמיסה	-	K_d
ריכוז המומס בפאזה התמיסה בשיווי משקל עם סופה	-	C_e
אפיניות, זיקה במודל ספיחה של לנגמיר	-	a
קיבולת הספיחה במודל ספיחה של לנגמיר	-	q_{max}
קבוע הספיחה לפי מודל Freundlich	-	K_F
מקדם האי-ליניאריות לפי מודל Freundlich	-	N
Dual-mode sorption model	-	DMSM
Link solvation model	-	LSM
Carbamazepine	-	CBZ
Dissolved organic matter	-	DOM
Dissolved organic carbon	-	DOC
Total organic carbon	-	TOC
High performance liquid chromatography	-	HPLC
Ultra-violet	-	UV
Visible	-	VIS
Phenanthrene	-	PHEN
מקדם של חלוקה היפותטית של תרכובת אורגנית בין פאזה הסופה הממוים לבין תמיסה התרכובת בממס אינרטי	-	$K_{d,i}$
קבוע הנרי	-	H
Molar refractivity	-	MR
מסיסות	-	S

תקציר

חומר אורגני טבעי (NOM, natural organic matter) בקרקעות וסדימנטים ידוע כגורם משמעותי המשפיע על התפלגותם של תרכובות אורגניות בין מוצקי הקרקע והסדימנט לבין המים בסביבה. למים הקשורים ל-NOM (מי הידרציה) עשויה להיות השפעה משמעותית על אינטראקציות NOM-תרכובת אורגנית, באופן שבו היא יכולה להגביר או להקטין ספיחה של תרכובת אורגנית על NOM. הגברת הספיחה על ידי הידרציה באה לידי ביטוי עבור תרכובות בעלות היכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות עם NOM. בספרות, תופעת הגברת הספיחה על NOM ממום, באופן מלא או חלקי, מתוארת על ידי יצירה של אתרי ספיחה חדשים עבור מולקולות אורגניות נספחות, הודות לשבירת קשרים בין מולקולריים בתוך ה-NOM על ידי מספר מולקולות מים בו זמנית בשיתוף עם המולקולה האורגנית הנספחת. השתתפות של מספר מולקולות מים בו זמנית באינטראקציות בין תרכובת אורגנית ו-NOM נחשבת כהליך קואופרטיבי. מפאת מחסור במידע, עדיין אין הבנה עמוקה כיצד שיעור הקואופרטיביות בהקשר של מעורבות מולקולות המים בחשיפת אתרי ספיחה חדשים ב-NOM תלוי במבניהם ובתכונותיהם של התרכובות האורגניות הנספחות.

קרובמזפין (CBZ) הינו אחד מהמהמים הנפוצים במקורות מים מקרב קבוצת החומרים הרפואיים. נוכחותו בסביבה מתקשרת באופן ישיר למקורות אנתרופוגניים של זיהום גופי מים, יישום קולחים ובוצות בשטחים חקלאיים ועוד. המבנה המולקולרי של CBZ כולל שלד פחמני ארומטי, עם חנקן הטר-ציקלי וקבוצה פונקציונלית של אמיד, המאפשרת למולקולה ליצור אינטראקציות ספציפיות עם NOM. השוואה בין השפעת ההידרציה של NOM (מלאה ובדרגות שונות) על אינטראקציות CBZ-NOM לבין אותה השפעה על אינטראקציות של NOM עם תרכובות אורגניות אחרות (למשל, תרכובות המכילות קבוצת OH) תספק נדבך חדש בהבנת הקשר בין מבנה התרכובת האורגנית לבין מעורבות המים באינטראקציות בין תרכובת אורגנית עם NOM. מטרת המחקר הנוכחי היו (1) לבחון את חוזק ואת מנגנון האינטראקציות של CBZ עם NOM בהשוואה לאינטראקציות של תרכובות אורגניות אחרות; (2) לקבוע את ההשפעה של הידרציה מלאה וחלקית של NOM על אינטראקציות שלו עם CBZ; ו- (3) על בסיס השוואה עם נתונים המצויים בספרות, להעריך את השפעת המבנה המולקולרי של CBZ על ההשתתפות הקואופרטיבית של מולקולות המים באינטראקציות בין התרכובת האורגנית ו-NOM.

ספיחה של CBZ נמדדה על כבול Pahokee Peat אשר שימש כמודל ל-NOM בקרקע בגלל היותו עשיר בחומר אורגני (83%). התבצעו (1) ניסויי קינטיקה של ספיחה ושחרור של CBZ על NOM בתמיסה מימית ובתמיסת הקסאדקאן; (2) מדידת איזותרמות ספיחה של CBZ על NOM

מתמיסה מימית ומתמיסת הקסאדקאן ביחסי מוצק:תמיסה שונים; (3) מדידת איזותרמות ספיחה של CBZ על NOM מתמיסות הקסאדקאן בעלות אקטיביות מים המשתנה בטווח של ~ 0 עד 1; (4) ניסוי שחרור בשלושה שלבים וספיחה מחדש, של CBZ על NOM בתמיסות מימיות ובהקסאדקאן; ו- (5) ניסוי ספיחה ושחרור של CBZ על NOM בתמיסה מימית המכילה תוספות של אצטוניטריל.

מניסויי הקינטיקה, הספיחה ביחסי מוצק:תמיסה שונים, ומאי-הנוכחות של היסטרזה משמעותית בספיחה-שחרור ראשון של CBZ על NOM, התקבלה הוכחה מספקת כי איזותרמות הספיחה, שהתקבלו בעבודה זו, מתארות מצב של שיווי משקל במערכות של מים והקסאדקאן. ממדידת מסיסות של CBZ בתמיסת DOM (חומר אורגני מומס, dissolved organic matter) בהשוואה למסיסותו במים ומספיחת CBZ במערכת ככול-תמיסה ביחסי מוצק:תמיסה שונים, עלה כי לנוכחות DOM המשתחרר לתמיסה אין השפעה נראית לעין על אינטראקציות CBZ-NOM. בנוסף, מאחר וריכוז CBZ הספוח היה גבוה יותר מאשר הקיבולת של שטח הפנים של ככול לספיחת CBZ, הוצע כי CBZ חודר אל תוך המבנה הפנימי של NOM.

השוואה בין מקדמים של חלוקה היפותטית, $K_{d,i}$, המייצגים את ההתפלגות של התרכובת בין הסופח הממוים והקסאדקאן עבור CBZ ופננתן (מולקולה שהיוותה מודל מולקולרי של CBZ לאינטראקציות בלתי ספציפיות) על NOM העריכה את התרומה של אינטראקציות ספציפיות בין CBZ ו-NOM לספיחת CBZ. מהשוואת ערכי $K_{d,i}$ של CBZ לאלו של תרכובות אורגניות אחרות שנבדקו (נתוני ספרות) נמצא כי CBZ נמנה בין התרכובות האורגניות בעלות הפוטנציאל הגדול ביותר ליצירת אינטראקציות ספציפיות חזקות עם ככול. כמו כן, ספיחה של CBZ על ככול ממוים באופן מלא מתמיסה מימית נמדדה בהשוואה לזו של CBZ על ככול מיובש בהקפאה מתמיסת הקסאדקאן, על בסיס ריכוז מומס המנורמל למסיסותו בתמיסה. הממצאים העלו הבדלים של פי 60 (!) בריכוז CBZ ספוח על NOM ממוים באופן מלא יחסית לזה הספוח על NOM יבש. מכאן, שלהידרציה של NOM יש, כצפוי, השפעה חיובית (הגברה) על אינטראקציות CBZ-NOM. ההגברה הזו מתקשרת עם הפוטנציאל המובהק של CBZ ליצור אינטראקציות ספציפיות עם NOM. באופן מעניין, שיעור ההגברה של אינטראקציות של CBZ עם NOM ממוים יחסית ל-NOM יבש, היה גדול יותר באופן משמעותי מאפקט ההגברה עבור ניטרופנול ופנול, תרכובות פולאריות בעלות פוטנציאל גבוה אף הן ליצירת אינטראקציות ספציפיות עם NOM. תופעה זו הוסברה על סמך הנפח המולרי הגדול של CBZ יחסית לזה של ניטרופנול ופנול. מפאת גודלו, CBZ מתקשה בחדירה עצמאית אל תוך מבנה ה-NOM, בניגוד לניטרופנול ופנול הקטנים, ודורש שינוי במבנה המרחבי של NOM, המתאפשר בעזרת מולקולות המים בתהליך ההידרציה. לכן ההידרציה של NOM באתרי אינטראקציה של

נספחים הייתה משמעותית יותר עבור CBZ מאשר עבור מולקולות קטנות יותר. כך, מולקולות המים והתרכובת הנספחת פועלים יחדיו לשינוי מבנהו המולקולרי של אתרי הספיחה ב-NOM, ומפצות על הפער האנרגטי שנוצר עקב כך בשיירי הקשרים המולקולרים שנותקו.

אפקט ההגברה של אינטראקציות CBZ-NOM על ידי הידרציה של NOM בא לידי ביטוי גם כאשר ספיחה של CBZ נמדדה על NOM הממוים באופן חלקי (בטווח רחב של אקטיביות המים במערכת). התלות של גודל הגברת האינטראקציות CBZ-NOM באקטיביות המים הייתה חיובית והראתה עליה חדה באזור של ערכי אקטיביות גבוהים. בניגוד למולקולה קטנה יותר, כגון פנול, נמצא כי הגברת הספיחה של CBZ על ידי הידרציה של NOM הייתה נוכחת בכל הטווח של אקטיביות המים (0-1), ולא נצפתה שום אינדיקציה לתחרות של מולקולות המים עם CBZ, כתהליך הדומיננטי באינטראקציות NOM-CBZ. יתרה מזאת, החדות בהגברת הספיחה של CBZ על NOM בהקסאדקאן כתלות באקטיביות המים מרמזת על תהליך קואופרטיבי בין מולקולות המים לבין עצמן, המתגבר ככל שה-NOM ממוים יותר. על פי הממצאים נראה כי דרושה השתתפות קואופרטיבית של מספר רב יותר של מולקולות מים באינטראקציות של מולקולת CBZ אחת, יחסית למולקולת פנול, על NOM. בסך הכול, ההשתתפות הקואופרטיבית של מולקולות המים בהגברת האינטראקציות בין מולקולה אורגנית בעלת נפח מולרי גדול יותר לבין NOM כוללת מספר רב יותר של מולקולות מים עבור כל מולקולה נספחת, ותלויה ביכולת של התרכובת האורגנית ליצור אינטראקציות ספיפיות עם NOM, וכתוצאה מכך להיות מתחרה חזק מול מולקולות המים על אחד משיירי הקשרים המנותקים ב-NOM.

השפעת ממס אורגני נוסף על אינטראקציות NOM-CBZ ממוים נבחנה גם היא על ידי מדידת איזותרמות הספיחה של CBZ על NOM בתמיסות מים-אצטוניטריל בעלות חלקיות אצטוניטריל משתנה, ונרמול ריכוז CBZ בתמיסות לפי מסיסות CBZ. תוצאות הראו כי בטווח יחסי מים:אצטוניטריל בתמיסה שנמדד בעבודה זו, לנוכחות אצטוניטריל לא הייתה השפעה על שיעור האינטראקציות CBZ-NOM. מכך משתמע כי לא מתרחשת סולבטציה (אסוציאציה של מולקולות הממס) נוספת של NOM על ידי אצטוניטריל.

מאחר ו-CBZ יכול להימצא בסביבה עם הידרציה משתנה, השפעת ההידרציה של NOM על אינטראקציות CBZ-NOM יכולה לספק ידע על חיזוי של התנהגות של CBZ בסביבה כתוצאה משינויים טבעיים של לחות הקרקע.

1. סקירת ספרות

1.1 החומר האורגני הטבעי (NOM) בקרקע וחשיבותו לאינטראקציות של תרכובות

אורגניות עם קרקע

החומר האורגני הטבעי (NOM) בקרקעות וסדימנטים ידוע כגורם חשוב בחלוקה של תרכובות אורגניות בין מוצקי הקרקע והסדימנט למים בסביבה. NOM מוגדר כמכלול של מוצקים המכילים תערובת של שאריות צמחים ובעלי חיים קטנים בדרגות שונות של פירוק יחד עם חומרים המסונתזים באופן ביולוגי ו/או כימי מתוצרי הפירוק (Schnitzer and Khan, 1972; Atherton et al., 1967). החומר האורגני הזה מחולק בדרך כלל לשתי קבוצות: (א) חומרים הומיים ו- (ב) חומרים לא הומיים. חומרים הומיים הם אוספים של תרכובות הטרורגניות, כהות (Stevenson, 1994), ובעלות משקלים מולקולריים של 100,000-500 Da (Cameron et al., 1972; Swift, 1999). חומרים לא הומיים כוללים מגוון רחב של תרכובות בעלות מבנה ידוע אשר מסווגות לקבוצות כימיות מוכרות כגון פחמימנים, חלבונים, פפטידים, חומצות אמינו, שומנים, שעוות, פיגמנטים ותרכובות אורגניות נוספות. באופן כללי, תרכובות לא הומיות, אם אינן מכוסות על ידי חומרים עמידים בפני פירוק, מתפרקות בקלות על ידי מיקרואורגניזמים בקרקע, והינן בעלות זמן חיים יחסית קצר. התרכובות החשובות ביותר, אשר להן חלק בתהליך ההומיפיקציה (יצירת החומר ההומי), הינן ליגנין, פחמימנים, חלבונים ומספר תרכובות פנול (Stevenson, 1994). בהתבסס על מסיסותם בבסיס ובחומצה (Stevenson, 1994; Simpson et al., 2007), החומרים ההומיים מתחלקים בדרך כלל לשלושה מקטעים עיקריים: חומצות הומיות (HA, humic acids), חומצות פולביות (FA, fulvic acids) והומין.

1.1.1 המבנה הפיזי והרכב הכימי של תרכובות הומיות

אין הסכמה חד-משמעית בקרב החוקרים באשר למבנה המרחבי של חומרים הומיים, והוצעו מספר מודלים לתיאורו. גישות מוקדמות, אשר הוצעו בעקבות התפתחות מדע הפולימרים (Piccolo, 2001), מתארות את החומרים ההומיים כמבנה אקראי של מאקרו-מולקולות היוצרות סלילים (Stevenson, 1994). גישה חדשה מציעה כי החומרים ההומיים בנויים על ידי אסוציאציה של מולקולות-על. לפי מודל זה, מספר רב של מולקולות אורגניות בעלות מסה מולקולרית יחסית קטנה, ובעלות מגוון רחב של מבנים כימיים, יוצרות קומבינציות דינמיות אשר מיוצבות על ידי אינטראקציות הידרופוביות וקשרי מימן (Piccolo, 2001; Simpson et al., 2002; Sutton and Sposito, 2005). בהתבסס על מודל זה, גישה נוספת כלפי חומרים הומיים מתארת מבנה של מיצלה בתמיסה מימית (von Wandruszka et al., 1999; von Wandruszka, 1998). Piccolo et al. (2001) הציעו כי חומרים הומיים מוחזקים יחדיו על ידי כוחות הידרופוביים, אשר עשויים להיהרס בקלות כאשר מולקולות אורגניות פשוטות חודרות

את החיבורים ההידרופוביים הגדולים, ומפרידות אותם למבנים קטנים יותר, בהם החיבורים נעשים על ידי קשרי מימן.

1.1.1.1 השלד הפחמני הא-פולרי במבנה המולקולרי של התרכובות ההומיות

תוצרים שהתקבלו לאחר הפעלת שיטות דגרדציה והפרדה פיזיקלית שונות על NOM הכילו שלושה מבנים עיקריים של תרכובות: אליפטיות, ארומטיות עם קבוצות פונקציונליות ומבנים דחוסים (טבעות ארומטיות צמודות). עבודה מוקדמת על אנליזה של פירוק כימי של חומרים הומיים הציעה כי המבנה ה"שלדי" הפחמני של מולקולות המרכיבים ההומיים היה בראש ובראשונה ארומטי (Stevenson, 1994). לעומת זאת, עם התפתחות ספקטרוסקופיית ^{13}C CP-MAS NMR, מחקרים על חומרים הומיים מצאו כי סיגנלים של קבוצות אלקיליות וארומטיות הינם בעלי אותו סדר גודל (Stevenson, 1994; Hatcher et al., 1981; Preston and Ripmeester, 1982; Schnitzer and Preston, 1986). ממידע זה נראה כי חומרים הומיים הינם תערובת הטרוגנית של תרכובות בעלות נוסחאות מבנה בלתי אחידות.

1.1.1.2 הקבוצות הפונקציונליות הפולריות במבנה המולקולרי של התרכובות ההומיות

חומרים הומיים מכילים פחמן (C), מימן (H), חנקן (N), גפרית (S) וחמצן (O) כיסודות עיקריים, המהווים בסיס לשלד הפחמני ולקבוצות הפונקציונליות הפולריות במבנה החומרים ההומיים, כאשר C ו-O הינם הדומיננטיים. טבלה 1 מונה את סוגי הקבוצות הפונקציונליות וצורות הופעתן השונות במבנה המולקולרי של החומרים ההומיים כפי שזוהו במחקרים שונים. נתונים קיימים מציעים כי שלושת המקטעים ההומיים הינם נבדלים במשקלם המולקולרי ובתכולת הקבוצות הפונקציונליות (Schnitzer and Khan, 1972; Schnitzer, 1977; Khan, 1971). החשיבות של נוכחות קבוצות כימיות אלה הינה בפוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות עם תרכובות אורגניות פולריות בקרקע (Graber and Borisover, 1998b; Borisover and Graber, 2002b). קבוצות אלה הן השולטות בתפיחה של NOM בממסים פולריים כגון מים. כמו כן, הידרציה של NOM מתאפשרת הודות לקבוצות פונקציונליות בחומר האורגני בקרקע על ידי יצירת קשרי מימן. הידרציה של NOM עשויה להשפיע על אינטראקציות של תרכובות אורגניות עם NOM (Borisover and Graber, 2004). כמו כן, אזורי א-פולריים נרחבים ב-NOM, בצורת שיירים פחמימניים, יכולים ליצור אינטראקציות בלתי ספציפיות עם תרכובות אורגניות א-פולריות כגון PAH's (poly-aromatic hydrocarbons).

טבלה 1. רשימה של קבוצות פונקציונליות המכילות, חמצן, חנקן וגופרית ומופעיהם המגוונים בתרכובות הומיות.

מקור	מופע בתרכובות הומיות	קבוצה פונקציונלית	אטום מרכזי
a, b	חומצות פולי-קרבווקסיליות חזקות ($pK_a \approx 0.5$), ממוקמות ליד קבוצות אתר ואסטר, ומוקפות במתמירים אלקטרו-שליליים נוספים מבנה קרבווקסילאט מיוצב על ידי קשרי מימן בין-קרבווקסיליים. Ka נמוך יותר.	קרבווקסיל	חמצן
c, d, e	קבוצות קרבווקסיליות באסוציאציה עם אזורים אלקיליים וארומטיים בשלד הפחמני		
c, d	חומצה דו- ותלת-קרבווקסילית		
f, g	חומצות קרבווקסיליות אלקיליות חופשיות באסוציאציה חלשה עם שיירים אחרים, לכודות בחוזקה בתוך המטריקס האורגני, ו\או קשורות אל המטריקס בקשרי אסטר		
d, e, h	זיהוי קטון ישרות עם נוכחות קווינון	קרבוניל	
d, e	קטון ואלדהיד קשורים לטבעות ארומטיות		
l		פנול	
j, k	OH אלכוהולי באסוציאציה עם שיירים פחמימנים OH אלכוהולי באסוציאציה עם קבוצות אתריות בשרשראות אלקיליות ליניאריות וטבעתיות	הידרוקסיל	
L	בתוך שרשראות אלקיליות ליניאריות וטבעתיות	אתר	
M	לעיתים קרובות, קשרי אתר מחברים פרגמנטים הומיים		
p, q, r	אינדול, פירול, אימידזול, פירידין	הטרופיקלי	חנקן
S	חנקן אמידי קשור לטבעות ארומטיות	אמיד	
d, t, u	כנגזרת של פפטיד		
V	חומצות אמינו חופשיות		
w	קבוצות אמידיות טעונות חיובית		
l, w, x	בנזותיאזול (benzothiazole), תיופן (thiophene)	גופרית בטבעת	גופרית
y, z	דומיננטית בחומרים הומיים מסביבה מימית ומקרקע אורגנית	גופרית מחוזרת	
	דומיננטית בחומרים הומיים מקרקע מינרלית	גופרית מחומצנת	

(a) Leenheer et al., 1995a; (b) Leenheer et al., 2003; (c) Schulten et al., 1998; (d) Simpson et al., 2001; (e) Mao et al., 2001; (f) Grasset and Ambles, 1998; (g) Grasset et al., 2002; (h) Simpson et al., 2002; (i) Ritchie and Perdue, 2003; (j) Mahieu et al., 1999; (k) Smernik and Oades, 2003; (l) Schulten, 1999; (m) Almendros et al., 1998; (n) Schulten and Schnitzer, 1998; (o) Schnitzer, 2000; (p) Mahieu et al., 2000; (q) Knicker et al., 2002; (r) Zang et al., 2000; (s) Schmidt-Rohr et al., 2004; (t) Fan et al., 2000; (u) Simpson et al., 2002; (v) Leinweber and Schulten, 2000; (w) Stevenson, 1994; (x) McIntyre et al., 2002; (y) Xia et al., 1998; (z) Martinez et al., 2002;

1.1.2 תרכובות לא הומיות ב- NOM

כאשר דנים במבנה של NOM יש להתחשב בתרומה של מספר סוגים של תרכובות לא הומיות פולימריות המרכיבות רקמות של מצחים ומיקרואורגניזמים, המהווים מקור ליצירת חומרים הומיים דרך תהליכי הומיפיקציה. מבין התרכובות הללו נמנות מולקולות של חלבונים (כדוגמא לתרכובות תוך-תאיות), פוליסכרידים, ליגנין, ומרכיבים אליפטיים הכוללים ליפידים ממברנליים וקוטיקולות צמחיות (כדוגמאות לחומרים מבניים אשר מרכיבים את דפנות התאים) (Kogel-Knabner, 2002). בעשור האחרון חומרים קוטיקולריים וליפידים עוררו עניין רב בקרב החוקרים, בהקשר של השפעת נוכחותם בקרקע על התנהגות מזהמים אורגניים בסביבה. בחלק זה תינתן סקירה על ליפידים וחומרים קוטיקולריים כחלק מהתרכובות הנמנות בין החומרים הלא הומיים.

1.1.2.1 ליפידים

רוב הקרקעות להן משמעות חקלאית הינן בעלות תכולת ליפידים בטווח של 1.2-6.3% מתוך ה- NOM (Stevenson, 1992). ליפידים בקרקע הינם תערובת של תרכובות א-פולריות שהופקו על ידי פירוק של חומרים צמחיים ומיקרואורגניזמים. הם כוללים חומצות שומן, סטרולים, שרשראות פחמימנים, כלורופיל, שומנים, שעוות, ושרפים (Jandi et al., 2002). אפיון כימי של אותם מקטעים מראה נוכחות של n -אלקאנים C_{11} - C_{94} , חומצות שומן רוויות ובלתי רוויות של C_{13} - C_{40} , דיאולים של n - C_{16} ו- n - C_{24} , C_{38} - C_{67} n -אלקיל מונו אסטרים, כמו גם מרכיבים קטנים של דו ותלת אסטרים, n -אלכוהולים וסטרולים. לליפידים ישנה השפעה על התכונות הפיזיקליות של קרקעות, על מאזן הביו-דגרדציה-הומיפיקציה בקרקע (Reveille et al., 2003), כמו גם על תכונות הספיחה של תרכובות אורגניות הידרופוביות על ידי NOM (Kohl and Rice, 1999). נמצא כי אחרי הסרה של ליפידים ממגוון קרקעות ומקטעים הומיים חל גידול בקיבולת שלהם לספיחת PAH's (polyaromatic Hydrocarbons), וגידול באי-ליניאריות של איזותרמות הספיחה. החוקרים שייכו את הגידול בקיבולת הסופחים עבור תרכובות אורגניות הידרופוביות להסרת הליפידים, אשר מהווים מתחרים חזקים על אתרי הספיחה הא-פולריים ב- NOM (Kohl and Rice, 1999; Drori et al., 2006; Wang and Xing, 2007). יתרה מזאת, מעבודתם של Drori et al. (2006) עלה כי הסרה של ליפידים הגדילה את אפיניות הספיחה גם של מולקולות בעלות יכולת ליצור אינטראקציות פולריות כגון אטרזין וכלורוטולורון, וזאת בגלל אינטראקציות ספציפיות בין קבוצות פונקציונליות ב- NOM עם מומסים פולריים ועם ליפידים. מאידך, ליפידים נחשבים גם ל"ממסים" יעילים באינטראקציות עם תרכובות אורגניות הידרופוביות (כגון על ידי ספיחה או חלוקה) הודות לדרגת הא-פולריות הגבוהה שלהם, אשר נובעת מנוכחות רבה של שיירים פחמיניים אלקיליים במבנה שלהם

(Tremblay et al., 2005). Wang and Xing (2007) הסיקו כי בעוד שהליפידים היוו מתחרים חזקים לפננטרן, הייתה להם השפעה קואופרטיבית בספיחה של *n*-נפתול.

1.1.2.2 חומרים קוטיקולריים

קוטיקולה צמחית הינה, בעיקר, שכבה דקה של ליפידים, המכסה את שטחי הפנים החיצוניים הראשוניים של צמחים וסקולריים (Jeffree, 1996). ברוב זני הצמחים, המרכיב המבני העיקרי של קוטיקולה צמחית הוא הקוטין (בין 30 ל- 70%, משקלי). קוטין הינו ביו-פולימר דומה לפוליאסטר, בעל משקל מולקולרי גבוה, ובלתי מסיס במים, המורכב על ידי מגוון חומצות הידרוקסיות אליפטיות עם שרשראות באורך של 16 עד 18 פחמנים, ובעלות קשרי אסטר תוך מולקולריים (Koillattukudy, 2001). בזני צמחים מסוימים, מרכיב עיקרי של שכבת הקוטיקולה, יחד עם הקוטין, הוא הקוטאן (Jeffree, 1996; Villena et al., 1999). הקוטאן הוא ביופולימר בעלת דרגה גבוהה של קשרים מוצלבים אשר מכיל רשת של שרשראות פולי-מתילן רוויות ובלתי רוויות ארוכות (עד 33 פחמנים) עם קבוצות פונקציונליות קרבוקסיליות חופשיות. בנוסף לשני הביו-פולימרים האליפטיים הנ"ל, קוטיקולה צמחית מכילה פוליסכרידים, בעיקר פקטין (Heredia, 2003). בעזרת אפיון ההרכב האלמטרי של מקטעים קוטיקולריים נמצא כי מרכיביהם הינם בעיקר אליפטיים עם טווח רחב של פולריות (Chen et al., 2005). מחקרים אחרונים דיווחו שלביו-פולימרים הקוטיקולריים שנידונו ישנה יכולת לספוח כמות גדולה של תרכובות אורגניות בעלות דרגת הידרופוביות גבוהה ובעלות פולריות יחסית כאחד (Chefetz et al., 2000; Salloum et al., 2002; Chefetz, 2003; Gunasekara and Xing, 2003; Chen et al., 2005; Schechter et al., 2006; Schechter and Chefetz, 2008; Schechter et al., 2010). Schechter and Chefetz (2008) הציעו כי השיירים האלקיליים השרשרתיים והארוכים בקוטין ובקוטאן מספקים לתרכובות אורגניות הידרופוביות כגון פננטרן, סביבה מתאימה לאינטראקציות הידרופוביות במנגנון חלוקה. כמו כן, באותה עבודה נצפתה היסטרה בספיחה-שחרור של התרכובות אטרזין ו-CBZ, תצפית זו הביאה את החוקרים למסקנה כי התרכובות יוצרות אינטראקציות א-פולריות וספציפיות כאחד עם הסופחים הקוטיקולריים.

1.2 אינטראקציה של NOM עם תרכובות אורגניות

תרכובות אורגניות בסביבה מעורבות בתהליכים מגוונים המתרחשים בקרקע כגון, אינטראקציות עם מרכיבי הקרקע, טרנספורמציות מולקולריות ומבניות, פירוק מיקרוביאלי ו/או פוטוליטי, המסה בתמיסת הקרקע ועוד. אחד התהליכים החשובים ביותר מבחינה סביבתית שעוברות תרכובות אורגניות בקרקע היא ספיחה לחומר האורגני בקרקע. מינרלים בקרקע מהווים גם הם מצע סופח עם פוטנציאל ספיחה גדול, הודות לשטחי הפנים הרחבים שלהם,

אך מאחר ומים הינם מתחרים חזקים עם תרכובות אורגניות על אתרי הספיחה במינרלי הקרקע, ספיחתם על NOM בסביבה מימית תהיה משמעותית, ובמקרים רבים אף דומיננטית (Chiou et al., 1985; Pils and Laird, 2007; Zhang et al., 2010). ניתוח של איזותרמות ספיחה של תרכובת אורגנית על NOM עשוי, לרמז על מנגנוני הספיחה.

1.2.1 איזותרמות ומודלים של ספיחה

ספיחה (adsorption) הינה העשרה או דילול של מרכיב אחד או יותר על שכבת ביניים שבין שתי פאזות. המעבר של מרכיב מפאזה אחת לתוך הפאזה השנייה נקרא absorption. ב-absorption מבנה הסופח או הנספח עשוי להשתנות. במקרים בהם קשה האבחנה בין adsorption ו-absorption, ייעשה שימוש במונח הבלתי מחייב: sorption (IUPAC, 1974), ולהלן ייקרא: ספיחה.

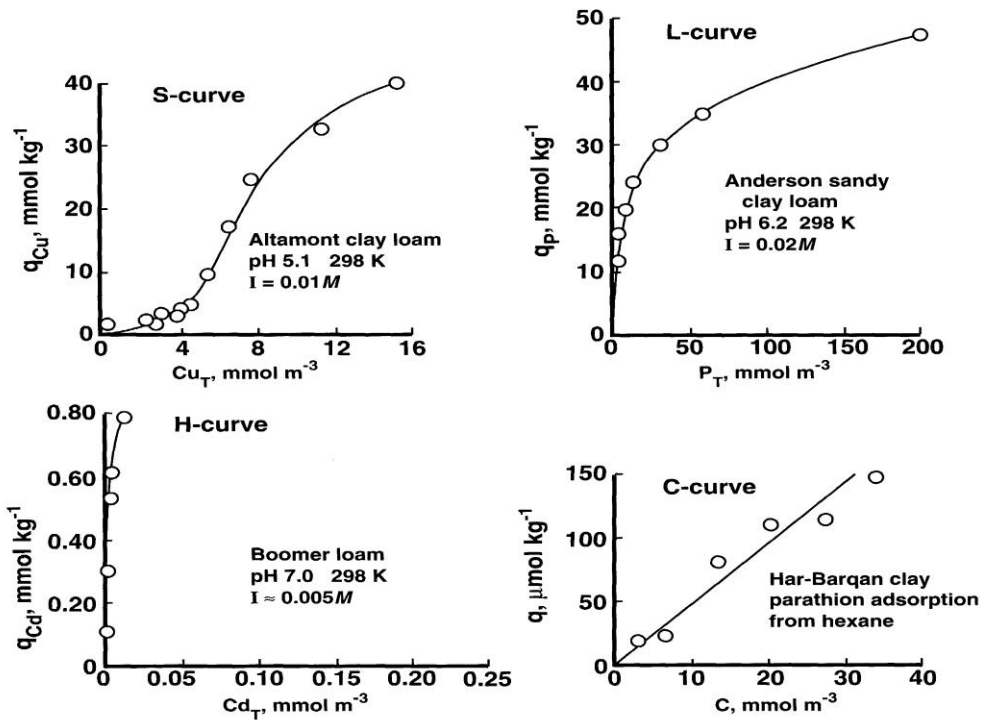
ספיחה של כימיקלים על קרקעות ומרכיביהן כגון חרסיות, NOM וכו', מתוארות בדרך כלל על ידי איזותרמות ספיחה, המוצגות כיחס בין כמות התרכובת הנספחת ליחידת משקל של סופח ובין ריכוז אותה תרכובת כמומס בתמיסת שיווי המשקל, בטמפרטורה קבועה.

שחרור (desorption) הינו תהליך המונע מירידה בריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת. גם את היחס בין ריכוז התרכובת הנספחת המערכת בתהליך של שחרור נתן להציג באיזותרמה, באותו האופן שמוצגת איזותרמת ספיחה, וזו תיקרא: איזותרמת שחרור. היסטרה בספיחה-שחרור (sorption hysteresis) מתרחשת כביכול כאשר ישנה שונות בין איזותרמות הספיחה והשחרור של אותה מערכת.

Giles et al. (1960) חקרו את היחסים בין מנגנון הספיחה של מספר רב של מומסים אורגניים על שטחי פנים של מוצק וצורת איזותרמת הספיחה שהתקבלה. ארבע הקבוצות העיקריות של איזותרמות שהוגדרו נקראות איזותרמות S, L, (Langmuir), H, (High affinity) ו-C (Constant partition). (איור 1). הצורה הגיאומטרית של כל סוג איזותרמה מתפתחת כתלות בתנאים הקיימים במערכת הסופח-נספח כגון: המבנה הפיזיקלי של המצע הסופח וקיומם של מתחמים גמישים ו/או קשיחים, המבנה הכימי ונוכחותם של קבוצות פונקציונליות במולקולה הנספחת, תחרות בין מולקולות לבין מולקולות המומס או מולקולות מסוג אחר במערכת על אתרי ספיחה, תחרות בין הסופח לממס על ספיחת המולקולות המומס, אפיניות הנספח למולקולה הנספחת, אופיו הפיזיקלי של הממס ועוד. לכן, מתוך איזותרמה המתקבלת בתהליך ספיחה ניתן לגזור מידע רב על הפרמטרים האלה במערכת.

הכיוון הראשוני של העקום מסוג S מראה כי הספיחה נעשית קלה יותר עם העלייה בריכוז. באופן מעשי, איזותרמה מסוג S מתקבלת בדרך כלל כאשר שלושה תנאים מתקיימים: המולקולה המומסת (א) הינה בעלת פונקציונליות יחידה (ב) בעלת משיכה אינטרמולקולרית עדינה, הגורמת לה "להיערם" בצורה אנכית למערך רגיל בשכבה הנספחת ו- (ג) נתקלת

בתחרות חזקה, על אתרי ספיחה, עם מולקולת הממס או עם צורן מומס אחר. לכן, פנולים מונוהידרידיים, לדוגמא, יביאו בדרך כלל לקבלת עקומה S, במיוחד בספיחה על סופח פולרי כמו אלומינה, מממס פולרי כמו מים או אתאנול, אך לא מממס א-פולרי כמו בנזן, אשר אינו מתחרה על אתרי הספיחה. באיזותרמה מסוג L, ראשית העקום מראה כי ככל שמתמלאים יותר אתרים בסופח, נעשה קשה יותר עבור המולקולה המומסת למצוא אתר ספיחה פנוי. הדבר מרמז על כך שהמולקולה הנספחת איננה בעלת אוריינטציה אנכית או שאין לה תחרות חזקה עם מולקולות הממס. המערכות בהן מתקבלות עקום L אכן ממלאות אתר תנאים אלו. לכן, יש להן את אחת מהתכונות הבאות: (א) המולקולות הנספחות תיספחנה, ככל הנראה, בצורה שטוחה או (ב) אם נספחות לבסוף, הן נתקלות בתחרות קטנה מצד הממס. איזותרמה מסוג H הינה מקרה פרטי של איזותרמה מסוג L, בה למומס יש זיקה (אפיניות, affinity) גבוהה כאשר בתמיסה מהולה הוא ספוח באופן מלא, או לפחות לא נותרה ממנו כמות ברת-מדידה בתמיסה. לכן, הקטע ההתחלתי של העקום הינו אנכי. הצורונים הנספחים הינם, לעיתים קרובות, יחידות גדולות, כגון מיצלות יוניות או מולקולות פולימריות, אך לעיתים הם יונים יחידים המתחלפים עם אחרים בעלי אפיניות נמוכה יותר לשטח הפנים. איזותרמה מסוג C מאופיינת על ידי חלוקה קבועה של המומס בין התמיסה לסופח, עד למקסימום האפשרי לספיחה, שם מופיע שינוי פתאומי של העקום לפלאטו מאוזן. זהו סוג האיזותרמה המתקבל עבור חלוקה של מומס בין שני ממסים בלתי מסיסים אחד בשני. התנאים המועדפים לקבלת עקום C הינם: (א) סופח נקבובי עם מולקולות גמישות ואזורים בעלי דרגות שונות של גבישיות (Crystallinity) ונספח עם (ב) אפיניות גבוהה יותר לסופח מאשר לממס ועם (ג) כושר חדירה טוב יותר עם טיוב התנאים והגיאומטריה המולקולרית, אל תוך האזורים הגבישיים של הסופח.



איור 1. ארבעת הקטגוריות השונות של איזותרמות ספיחה (Giles et al., 1960; Sposito, 1984).

קיימים מספר מודלים לתיאור הספיחה בהתאם לתנאים המתקיימים בכל מערכת באופן ספציפי. ביניהם ניתן למנות את אלו הרלוונטיים לעבודה זו: (1) משוואה ליניארית של ספיחה (2) מודל הספיחה של לנגמיר (3) מודל הספיחה של פרוינדליך ו- (4) מודל ה- dual mode (Glasstone, 1948; Moore, 1972; Bailey and White, 1970; Xing and Pignatello, 1997). כאשר ישנה התפלגות של מולקולות המומס בין המדיום הסופח למדיום החיצוני (הממס, התמיסה וכו') על בסיס המסיסות ומקדם הפולריות של כל מרכיבי המערכת (בדומה להתפלגות של מולקולה מומסת בין שני ממסים באותה המערכת), ניתן לומר שהמנגנון המתאר את המערכת הזו הוא *מנגנון חלוקה* (Chiou et al., 1979), ואיזותרמת "הספיחה" של אותה מולקולה במערכת כזו תופיע כקו ליניארי (איזותרמה מסוג C), על פי המשוואה הליניארית:

$$q = K_d \cdot C_e \quad (1)$$

כאשר q הינו הריכוז הספוח של התרכובת הנספחת, K_d הינו קבוע אמפירי אשר מייצג את התפלגות התרכובת הנספחת בין המצע הסופח לבין תמיסה (bulk), או פאזה של גז בשיווי משקל בכל ריכוז נתון של התרכובת ב- bulk ו- C_e הוא ריכוז המומס בתמיסה בשיווי משקל.

עקום ליניארי יכול להופיע גם באזור של הריכוזים הנמוכים של התרכובת הספוחה באיזותרמת ספיחה אי-ליניארית, כאשר אתרי הספיחה נמצאים בדרגה נמוכה של רוויה. משוואת הספיחה של לנגמיר מתארת מודל לאינטראקציות מורכבות יותר בין הסופח לנספח. מודל הספיחה של לנגמיר תקף מערכות בהן ניתן להניח, בין השאר, את ההנחות הבאות: (1) מספר אתרי הספיחה על המצע הסופח הינו סופי (2) כל אתרי הספיחה הינם הומוגניים (3) הספיחה הינה חד-שכבתית (4) אנתלפיות הספיחה שוות עבור כל האתרים ואינן תלויות באחוז הכיסוי. על פי מודל לנגמיר ככל שמתמלאים יותר אתרים בסופח, נעשה קשה יותר עבור המולקולה המומסת למצוא אתר ספיחה פנוי. לכן, איזותרמת הספיחה אשר תתאים ביותר לתיאור התנהגות כזו בספיחה הינה מסוג L (איור 1). משוואת לנגמיר לספיחה מוצגת כ:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

כאשר q הינו הריכוז הספוח של התרכובת הנספחת, q_{\max} - הקיבולת של המצע הסופח לספיחת אותה תרכובת, K_L - קבוע אנרגיה המתייחס לחוזק האינטראקציות בין הסופח לנספח (אפיניות, זיקה), ו- C_e - הריכוז של התרכובת המומסת בתמיסת שיווי המשקל. מודל פרוינדליך לספיחה מתאים יותר לתיאור ספיחה על מצע הטרוגני. מודל זה אינו דורש הנחות בסיס כגון הומוגניות באתרי הספיחה, קיבולת ספיחה סופית וספיחה בשכבה יחידה (McGinley et al., 1993):

$$q = K_F \cdot C_e^N \quad (3)$$

כאשר q הוא ריכוז הספוח של התרכובת הנספחת, K_F ו- N הינם קבועים אמפיריים, ו- C_e הוא הריכוז המומס בתמיסת שיווי המשקל. N מייצג את החלוקה האנרגטית בין אתרי הספיחה בסופח (Weber et al., 1992; Farrell and Reinhard, 1994) ומאפשר לקבוע את דרגת האי-ליניאריות של עקום הספיחה. ערכו של N גדול מ-0, כאשר $N=1$ מעיד על איזותרמת ספיחה ליניארית, המתקבלת בעקבות המתרחש על מצע סופח אחיד לחלוטין, כמו שניתן לצפות ממנגנון של חלוקה, או בעקבות שלב מוקדם (רחוק מרוויה) של מילוי אתרי האינטראקציה. כאשר $N < 1$ מדובר על איזותרמה אי-ליניארית עם נטייה לרוויה. כמו כן, ניתן לומר כי הספיחה היא על אתרים לא הומוגניים בסופח. כאשר $N > 1$ איזותרמה אי-ליניארית המרמזת על ספיחה רב-שכבתית, תפיחה וכו'.

מודל ה- *dual mode* מכיל רכיב ליניארי ורכיב של מודל לנגמיר, לפי:

$$q = K_d C_e + [(K_L q_{\max} C_e) / (1 + K_L C_e)] \quad (4)$$

כאשר q מתייחס לשיעור הספיחה הנמדד, C_e - לריכוז המומס בתמיסת שיווי המשקל, q_{\max} - לקיבולת הספיחה בהתאמה למודל החד-שכבתי של לנגמיר, K_d - לקבוע שיווי המשקל של המימד הליניארי, ו- K_L - למימד האפיניות של לנגמיר.

גישת המבנה ה- "glassy and rubbery" של NOM.

על פי הנחת הבסיס של מודל dual mode לספיחה על NOM, NOM נחשב למצע הטרוגני, אשר מכיל שני סוגים של מתחמים אמורפיים. אותם מתחמים מאופיינים כמורחב וכדחוס, אשר מקבילים לתיאור של פולימר סינתטי גמיש (כמו ג'ל, rubbery) וקשיח (glassy), בהתאמה. מתחמים קשיחים וגמישים ב- NOM נבדלים בדרגת המוביליות של מקטעים מאקרו-מולקולריים, כאשר הפאזה הגמישה הינה בעלת מוביליות גדולה יותר, וכשמה, גמישה יותר מאשר הפאזה הקשיחה והדחוסה יותר (Weber et al., 1992; Xing and Pignatello, 1996; Weber et al., 1998; Graber and Borisover, 1998a; Gunasekara and Xing, 2003; Ju and Young, 2005).

אינטראקציות של תרכובות אורגניות בתוך מבנה "קשיח" של NOM עשויה להביא לספיחה בלתי הפיכה ובדרך כלל לקבלת איזותרמת ספיחה אי-ליניארית (Graber and Borisover, 1998a; Weber et al., 2001; Heredia, 2003; Gunasekara and Xing, 2003).

1.2.2 מנגנוני ספיחה

מספר מנגנונים הוצעו עבור ספיחה של תרכובות אורגניות על החומר האורגני בקרקע. שניים או יותר מהמנגנונים עשויים להתקיים בו זמנית, כתלות באופי התרכובת ושל החומר האורגני. המנגנונים שכל הנראה מעורבים בספיחה של תרכובות אורגניות בסביבה עם NOM הם כדלהלן: (א) אינטראקציות ואן דר ואלס (ב) קשרי מימן (ג) מעבר מטען (אלקטרון) (ד) מעבר פרוטון (ה) חילוף יונים ו- (ו) חילוף ליגנדים (Bailey and White, 1970; and Khan, 1978). משיקולי רלוונטיות לעבודה זו יידונו קישור במנגנונים של אינטראקציות ואן דר ואלס וקשרי מימן בלבד.

אינטראקציות ואן דר ואלס מעורבות בספיחה של מולקולות פולריות וא-פולריות, ונובעות מכוחות דיפול-דיפול קצרות טווח ממספר סוגים. אינטראקציות דיספרסיה (דיפול מושרה-דיפול מושרה) מהוות כנראה את הגורם החשוב ביותר בקביעת כוחות ואן דר ואלס עבור מולקולות. אינטראקציות ואן דר ואלס מוגדרות לעיתים כקישור בלתי ספציפי. ספיחת כימיקלים ממים במנגנון זה תיחשב בראש ובראשונה כחלוקה בין החומר האורגני והמים (Lambert et al., 1965; and Lambert, 1968). קישור מימי הינו אינטראקציה בו אטום המימן משמש כגשר בין שני אטומים אלקטרו-שליליים, האחד קשור אליו בקשר קוולנטי והשני בקשר אלקטרוסטטי (δ^- ל- δ^+). לכן, קישור מימי יכול להתרחש, לדוגמא, בין קבוצת COOH לבין

קבוצת C=O או קבוצת NH של התרכובות ההומיות (Kemp et al., 1969). קישור מימני הינו בהכרח אינטראקציה ספציפית.

1.2.3 אי-ליניאריות של איזותרמות הספיחה

איזותרמת ספיחה ליניארית מתארת קשר ליניארי בין ריכוז ספוח של תרכובת נספחת על מצע סופח לבין ריכוזה המומס בתמיסה בשיווי משקל. NOM נחשב במשך שנים רבות כמדיום המתאים למנגנון חלוקה עבור תרכובות אורגניות בין מים לבין ה-bulk של NOM, בדומה לחלוקה בין מים למדיום אורגני. ממצאים שונים התברר כי בדרך כלל קיים גורם לא ליניארי באיזותרמות הספיחה של תרכובות אורגניות על NOM (Xing et al., 1996; Xing and Pignatello, 1997; Chiou and Kile, 1998; Weber and Young, 1997).

באופן כללי מספר מנגנונים הוצעו על מנת להסביר אי-ליניאריות של איזותרמות ספיחה על NOM: (1) ספיחה על שטח פנים חיצוני של NOM המאופיין במספר מוגבל של אתרי ספיחה, (2) אינטראקציות ספציפיות בין התרכובת הנספחת ל-NOM, (3) נוכחות של מקטע פחמי בעל שטח פנים גבוה כגון פחם (Black Carbon), קרוגן (Kerogen) או פיח (Soot) (Chiou and Kile, 1998; Weber et al., 1992; Xia and Ball, 2000), (4) נוכחות של מתחמים קשיחים (glassy) הדומים לפולימרים קשיחים (Xing et al., 1996; Xing and Pignatello, 1997; Leboeuf and Weber, 1997), ו- (5) קשרים בין-מולקולריים פולריים בין קבוצות פונקציונליות ב-NOM אשר יוצרים מאגר אתרי ספיחה מוגבל (Graber and Borisover, 1998b). המנגנון החמישי הינו היחיד מבין החמישה אשר יכול להסביר ספיחה של תרכובת אורגנית על NOM באמצעות תרומת הממס (solvent-assisted sorption, סעיף 1.2).

כאמור, איזותרמות ספיחה אי-ליניאריות הינן, במקרים רבים, מאפיין של אינטראקציות ספציפיות בין הנספח לסופח. עצם קיום אינטראקציות במנגנון של קישור ספציפיות מגביל באופן טבעי את מספר אתרי הספיחה המתאימים לקישור במנגנון זה (Weber et al., 1992; Farrell and Reinhard, 1994).

מודל ה-dual mode לספיחה, התומך בגישה ה-"glassy and rubbery" למבנה ה-NOM, עשוי לספק גם הוא הסבר לאי-ליניאריות בספיחה על NOM. זאת באופן שבו ספיחה על המצע ה-"גמיש" נשלטת על ידי תהליכי התמוססות בפאזה המוצקה (מנגנון חלוקה), ולכן הספיחה תהיה הפיכה, ללא תחרות, ואיזותרמת הספיחה תהיה ליניארית. לעומת זאת, ספיחה על המצע ה-"קשיח" תיעשה אל אתרי ספיחה המוגבלים במספרם ותושפע ככל הנראה מתחרות עם מומס דומה, ולכן עשויה להתקבל מגמת ספיחה בלתי הפיכה (היסטרזה בספיחה-שחרור) ובדרך כלל גם איזותרמת ספיחה אי-ליניארית (Weber et al., 2001; Heredia, 2003; Gunasekara and Xing, 2003). הפאזה הקשיחה של NOM נחשבת למצע סופח המספק אתרי ספיחה, ומכאן הספיחה במנגנון שאינו חלוקה (Xing and Pignatello,

(1997; LeBoeuf and Weber, 1997). עבודות אחרונות שנעשו בתחום, הראו כי המצע הדחוס משויך בעיקר לשיירים ארומטיים, מה שמביא לאי-ליניאריות בספיחה (Gunasekara, et al., 2003).

1.2.4 קיבולת הספיחה ואי-ליניאריות באיזותרמת הספיחה

כאמור, השיפוע של איזותרמת הספיחה קטן כאשר תפוסת אתרי הספיחה במצע הסופח מתחילה לגדול ומתקרבת לרוויה. במצב של רוויה ניתן למדוד את קיבולת הספיחה של מצע סופח לאותה תרכובת נספחת. קיבולת ספיחה כללית היא היכולת המקסימלית של מצע סופח "לקלוט" תרכובות נספחות על פי מספר אתרי הספיחה האבסולוטי שעליו (mg kg^{-1}). ניתן לקבוע קיבולת ספיחה באופן אמפירי מתוך האזור המישורי (plateau) באיזותרמת ספיחה על פי המודל של לנגמיר לספיחה.

אתרי ספיחה על מצע סופח עשויים להימצא על שטח הפנים שלו (חיצונית) או בתוכו (פנימית-bulk), והספיחה של תרכובות ספציפיות יכולה להתרחש על שטח הפנים בלבד ולא ב-bulk, בהתאם לכושר החדירה שלהן את החומר האורגני. לדוגמא, על פי שטח הפנים החיצוני של כבול, שנמדד בעזרת ספיחת מולקולות חנקן (Xing et al., 1996), קיבולות הספיחה החיצונית עבור פנול ופירידין שחושבו לפי Borisover and Graber (1997) היו 411 ו- 366 mg kg^{-1} , בהתאמה, והיוו כשליש מערכי הקיבולת הכוללת של כבול אשר שחושה מנתוני הספיחה של התרכובות ממים על ידי מודל ה-dual mode. הקיבולת הכללית של כבול (Pahokee peat) עבור 1,3- דיכלורובנזן הייתה גבוהה באופן משמעותי גם כן מקיבולת הספיחה החיצונית המקסימלית של שטח הפנים (Xing et al., 1996). לכן, רוב האינטראקציות שגורמות לאי-ליניאריות של איזותרמת הספיחה של מולקולות קטנות, כגון פנול, פירידין ו-1,3- דיכלורובנזן (נפח מולרי: 87.8, 80.6 ו- $114.1 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$, בהתאמה), בהכרח מתקיימות בתוך ה-bulk של החומר האורגני. כמו כן, נעשה ניתוח של נתוני ספיחה של אטרזין (נפח מולרי: $181.7 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$) לכבול (Pahokee peat) ממים והקסאן (Grabber and Borisover, 1998b). הקיבולת הכללית המחושבת מנתוני הספיחה של אטרזין על פי מודל dual mode הייתה $448 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$, ערך הניתן להשוואה עם הערך המחושב (על בסיס ספיחה של חנקן) של הקיבולת החיצונית המקסימלית לספיחת אטרזין- 582 mg kg^{-1} . ערכים אלו מציעים כי אתרי הספיחה האחראים לאי-הליניאריות של האיזותרמות ספיחה של אטרזין עשויים להיות על שטח הפנים של הכבול. ממצאים דומים עבור ספיחת פננטרן (נפח מולרי: $151.2 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$) ממים על גבי מדיום עשיר בחומר אורגני דווחו על ידי Huang et al. (1997), אשר בהתאמה למודל ה-dual mode העריכו את הקיבולת לפי לנגמיר כ- $364 \pm 155 \text{ mg kg}^{-1}$ אל מול ערך מחושב של הקיבולת החיצונית המקסימלית לספיחת פננטרן (Grabber and Borisover, 1998b) שעמד על 336 mg kg^{-1} . על בסיס הממצאים הנ"ל, בהם עבור מולקולות

קטנות קיבולת שטח הפנים המקסימלית הייתה קטנה מהקיבולת של לנגמיר שנצפתה בספיחה, ועבור מולקולות גדולות קיבולת שטח הפנים המקסימלית הייתה גדולה או שווה לקיבולת לנגמיר, ניתן להסיק כי ייתכן שאי-ליניאריות באיזותרמת הספיחה של מולקולות גדולות נובעת מספיחה על גבי שטח הפנים החיצוני של NOM.

1.3 השפעת מים קשורים ל- NOM (מי הידרציה) על אינטראקציות NOM- תרכובת אורגנית

למים הקשורים ל- NOM, תופעה הקרויה מיום (הידרציה), עשויה להיות השפעה חיובית (Mills and Biggar, 1991; Ong and Lion, 1991; Graber and Borisover, 1998b) או שלילית (Graber and Borisover, 1998b; Rutherford and Chiou, 1992; Rutherford and Chiou, 1992). נמצא כי ספיחה של תרכובות בעלת פוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות חזקות (קשרי מימן או מעבר מטען) על NOM יבש קטנה מאשר על סופח ממוים באופן חלקי או מלא (Graber and Borisover, 1998b; Borisover and Graber, 2003; Niederer et al., 2006). (Graber et al., 2007) 20

הידרציה של NOM מתייחסת להקניית סביבה מימית לחומר האורגני בקרקע על ידי חלחול וחדירה כשלב ראשון, וכשלב שני, יצירת אינטראקציות ספציפיות עם קבוצות מתאימות על פני השטח כמו גם בתוך המבנה של החומר האורגני. יצירת אינטראקציות אלה כרוכה בניתוק קשרים בלתי-קוולנטיים בין מולקולריים ותוך מולקולריים של ה- NOM והיקשרות של המים בנקודות המנותקות כפיצוי אנרגטי ל"חשיפת" שיירי הקשר הכימי (Graber and Borisover, 1998b; Borisover et al., 2001).

1.3.1 השפעת הידרציה ודה-הידרציה על מבנה NOM

הידרציה של NOM עשויה להשפיע על מבנהו, וכתוצאה מכך על אופי האינטראקציות של תרכובת הנספחת ל-NOM כגון דיפוזיה של הנספח בתוך ה- NOM וקינטיקה של הקשירה על אתרי ה- NOM. שינוי מבנה ה- NOM כתוצאה מהידרציה מתבטא בתפיחה, עליה בגמישות, עליה בפולריות, שינוי בסטטוס היוניזציה של קבוצות פונקציונליות פולריות, ושינוי באוריינטציה המבנית של החומר האורגני (Hayes, 1985; Swift, 1989; Chen and Schintzer, 1989; Rutherford and Chiou, 1992; Clapp et al., 1993). מעורבות המים בתהליכי גישור בין שיירים של NOM (Schaumann and Bertmer, 2008), ובתהליכים של הגמשה של מתחמים קשיחים ב- NOM (LeBoeuf and Weber, 1997) עשויה להשפיע על היכולת של מומסים אורגניים לחדור לתוך מבנה ה- NOM וליצור אינטראקציות עמו. למים יוחסה גם תכונה המעידה על יכולת לשנות מבנה של NOM עד כדי היסטרה בשחרור של תרכובות אורגניות בעלות יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות גם אחרי מחזור של ייבוש הקרקע מהמים

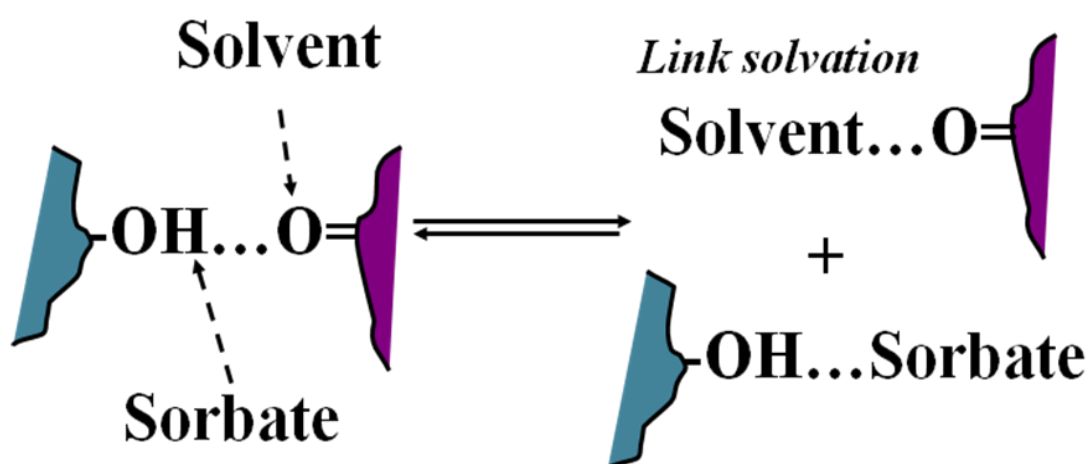
(LeBoeuf and Weber, 1997; Taraniuk et al., 2009). לחילופין, כתוצאה מדה-הידרציה מלאה או חלקית של NOM, מתרחשים תהליכים כגון יצירת קשרי מימן בין קבוצות פונקציונליות פולריות לבין עצמן, שינוי הסידור המבני, וגיזור על ידי קטיונים של מתכת (Hayes, 1985; Swift, 1989; Clapp et al., 1993; Milgergrin and Gerstel, 1993). תהליכים אלו מביאים להתכווצות המאקרו-מולקולות של ה-NOM לקבלת מבנה דחוס יותר. כתוצאה מכך, קטנה הנגישות של תרכובות לאתרי הספיחה ב-NOM והדיפוזיביות של הנספח, מה שעשוי להעלות את הפוטנציאל התרמודינמי ו/או הקינטי להתנגדות לספיחה. באופן דומה, התכווצות במבנה ה-NOM עשויה להשפיע על שחרור תרכובות ממנו, באופן בו תהיה ירידה בקצבי השחרור של תרכובת נספחת תחת תנאי יובש או רטיבות כאחד (Milgergrin and Gerstel, 1993).

1.3.2 הגברת הספיחה של מומס על NOM על ידי הידרציה של NOM

כאמור, כתוצאה ממבנהו הקשיח של NOM במצב יבש, אתרי ספיחה פוטנציאליים למולקולה ספציפית נעשים בלתי נגישים (Lattao et al., 2008), ועל מנת לחשוף אותם יש לחדור את המבנה הדחוס של NOM ולנתק את הקשרים הבין מולקולריים באתרי הספיחה (Borisover et al., 2001; Graber et al., 2007). מולקולות אורגניות מסוימות אינן מסוגלות לחדור אל אותם אתרים ולנתק את הקשרים הללו בעצמן מפאת המבנה המולקולרי שלהן, הדיפוזיביות הנמוכה שלהן במבנה היבש של NOM וכן משיקולים אנרגטיים (Borisover et al., 2001).

במדיום פולרי (ממס אורגני פולרי או מים) מולקולות הממס חודרות את המבנה היבש של החומר האורגני ומבצעות פעולת סולבטציה (או הידרציה כאשר המדיום במערכת הוא מים) של אותם קשרים על ידי ניתוק הקשר ויצירת אינטראקציות פולריות עם השיירים של הקשר המנותק. בצורה זו "נחשפים" השיירים לקישור חדש, והופכים להיות נגישים לספיחה של המולקולה המומסת. במצב זה יש למולקולה המומסת, אשר הינה בעלת פוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות, יכולת להתחרות עם מולקולות הממס או המים על קישור עם אחד מהשיירים המנותקים (Borisover et al., 2001; Graber et al., 2007). אם בתחרות זו יש עדיפות למולקולה המומסת, תתרחש ספיחה של המולקולה המומסת על NOM. איור 2 מציג המחשה סכמתית של הרעיון שפורט לעיל. מצב זה הוא בעצם הגברת הספיחה על ידי סולבטציה/הידרציה (solvation/hydration- assisted sorption) של NOM יחסית לספיחה על NOM יבש (Borisover and Graber, 2002a). הכוח המניע עבור ספיחה המוגברת על ידי סולבטציה/הידרציה הוא דווקא הסולבטציה/הידרציה של השייר אשר אינו קשור באופן ישיר למולקולה המומסת (ולא חוזק האינטראקציות בין אתר הספיחה והמולקולה המומסת) (Borisover et al., 2001). יש לציין כי במקביל ל"אפקט ההגברה" על ידי הממס תמיד

מתרחשת גם תחרות בין הממס למומס על אתרי הספיחה. ככל שאקטיביות הממס במערכת עולה תחרות זו עלולה להפוך לדומיננטית יותר ותתכן ההשפעה ההפוכה להגברה. היחס בין שתי ההשפעות במערכת ייקבע אם במערכת נתונה הממס גורם בסך הכול להגברת הספיחה או לדיכוי הספיחה. עבור תרכובות אורגניות מומסות בעלות אי-יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות, התחרות עם הממס פולרי או המים על אתרי ספיחה חדשים תהיה דומיננטית בכל טווח ערכי האקטיביות של הממס/מים, לכן לא צפויה הגברת הספיחה על ידי סולבטציה/הידרציה עבורן. לאור הקונספציה הנ"ל Borisover and Graber (2002a) הציגו פורמליזציה של השפעת הסולבטציה (LSM- Link Solvation Model) על אינטראקציות NOM-תרכובת מומסת אשר היווה מודל ספיחה שבאמצעותו ניתן לחזות כיצד מולקולה מומסת תיקשר עם שייר NOM ממוים בתנאי סולבטציה/הידרציה שונים. המודל הינו כמותי וכלל בתוכו התייחסות לספיחה בסיוע של ממס, תחרות בין מומס לממס בקשרים התוך מולקולריים והבין מולקולריים המנותקים ב-NOM, ולקואופרטיביות בספיחה.



איור 2. תיאור סכמתי של LSM (Link Solvation Model). המקטעים הכחולים והסגולים מייצגים קצוות של מבנה מולקולרי של NOM אשר יוצרות ביניהן אינטראקציות של קשר מימן בין קבוצה ההידרוקסיל לבין קבוצת הקרבוניל. מולקולה של ממס ומולקולה של תרכובת אורגנית מנתקות יחד את המימן, כאשר בסופו של תהליך שייר הקרבוניל מסולבט על ידי אינטראקציות עם מולקולת הממס, והתרכובת האורגנית יוצרת אינטראקציה עם שייר ההידרוקסיל.

Borisover et al. (2001) הציעו לפחות שלושה תרחישים אפשריים עבור השפעת הידרציה על ספיחה של תרכובות אורגניות על NOM. הראשון מתייחס למקרה בו המולקולה המומסת לא מסוגלת לחדור בעצמה אל אתרים פולריים ב-NOM יבש, אך יכולה ליצור אינטראקציות עם אתרים אשר לא דורשים ניתוק של קשרים מולקולריים בתוך NOM. הידרציה תגרום ליצור אתרי ספיחה חדשים על ידי המים אך המולקולה האורגנית לא יכולה להתחרות עם מולקולות המים על אותם אתרים. במקרה זה להידרציה לא תהיה השפעה של הגברה על הספיחה. בנוסף אם תהיה תחרות בין המולקולה המומסת לבין המים על אתרי הספיחה אשר לא דרוש ניתוק אינטראקציות פנימיות מלכתחילה, יהיה ניתן לשייך להידרציה אפקט של דיכוי הספיחה. דיווחים על ירידה של 57% בספיחה, על בסיס אקטיביות, על כבול בעקבות הידרציה התקבלו עבור לינדאן (Mills and Biggar, 1969), יחסית לספיחה מהקסאן. עבור בנזן, פחמן טטרא-כלוריד וטריכלורואתילן הייתה ירידה של 28 עד 55% בשיעור הספיחה ממים על בסיס אקטיביות בהשוואה לספיחה מגז (Rutherford and Chiou, 1992). התרחיש השני של השפעת הידרציה על ספיחה מתייחס למקרה אשר בו, בדומה לקודם, המולקולה המומסת אינה מסוגלת לחדור בעצמה לאתרי ספיחה פולריים, אלא במקביל להידרציה של השיירים בקשר הפולרי באתר הספיחה, אך להבדיל למקרה הקודם, בתחרות על אחד השיירים המנותקים יש העדפה של המולקולה המומסת על מולקולות המים. במקרה זה יהיה אפקט חיובי להידרציה, כלומר ספיחה שמתגברת הודות להידרציה. מקרים התואמים לתרחיש זה של אפקט ההידרציה דווחו על ידי (Graber and Borisover, 1998b) עבור ספיחת פנול ופירידין על NOM ממים על בסיס אקטיביות בהשוואה לספיחה מהקסאדקאן. יש לציין כי נצפו מקרים בהם נקבעה עלייה בספיחה בעקבות הידרציה, והחל מדרגת לחות מסוימת חלה ירידה בספיחה, כלומר החלה תחרות על ידי המים ונקבעה השפעה שלילית להידרציה (Ong and Lion, 1991; Graber and Borisover, 1998b; Graber et al., 2007). תופעה דומה נצפתה בעקבות סולבטציה של NOM על ידי אצטוניטריל (תמיסת שיווי המשקל הכילה אצטוניטריל בריכוז עולה בנוסף להקסאדקאן) בספיחה של פירידין (Borisover et al, 2001). התרחיש השלישי מתייחס למקרה בו למולקולה המומסת יש יכולת עצמאית בחדירה אל אתרי ספיחה פולריים, והידרציה של NOM גורמת לתחרות שלה עם המים ולירידה בספיחה בכל טווח האקטיביות של המים. ספיחה של אצטוניטריל על NOM ממים בהשוואה לספיחה מהקסאדקאן מתאימה לתרחיש זה של ירידה בספיחה באמצעות הידרציה (Borisover et al, 2001). מכל המקרים הנ"ל ניתן להבין כי המבנה המולקולרי והפיזיקלי של התרכובת הנספחת, תכונות הסופח, ותכונות הממס יקבעו את אופי הספיחה של תרכובת אורגנית על NOM ואת השפעת ההידרציה ו/או הסולבטציה של NOM על ספיחה זו.

1.3.3 אפקט ההידרציה כתלות בפוטנציאל של התרכובת הנספחת ליצור אינטראקציות

ספציפיות עם NOM.

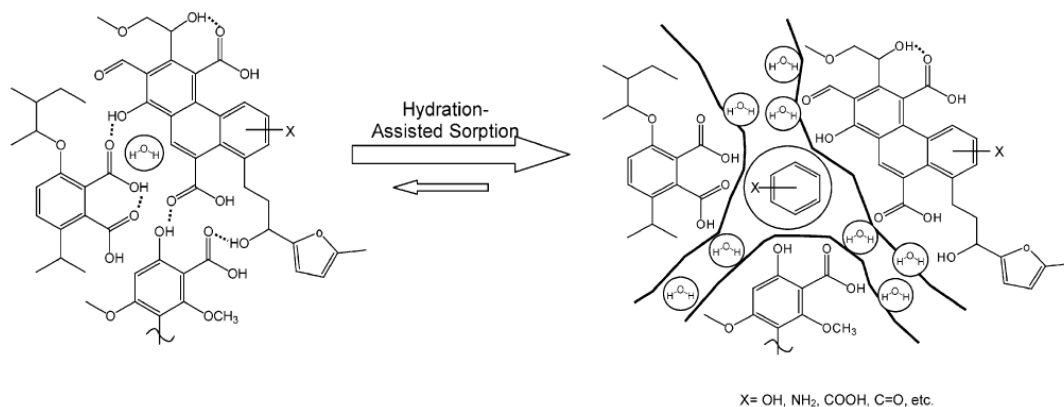
גודל אפקט הגברת ספיחה של תרכובת על ידי מים תלוי, בין השאר, במבנה המולקולרי של אותה תרכובת נספחת וביכולת שלה ליצור אינטראקציות ספציפיות חזקות. ככל שלתרכובת אורגנית יש פוטנציאל גבוה יותר ליצירת אינטראקציות ספציפיות עם NOM (כגון קשרי מימן, יצירת קומפלקס מעבר מטען, ריאקציות מעבר פרוטון) כך אפקט הגברת הספיחה שלה על NOM על ידי הידרציה עשוי להיות גדול יותר (Graber and Borisover, 1998b; Borisover and Graber, 2002b). לדוגמה, אפקט הגברת הספיחה על ידי הידרציה עבור ארבע תרכובות שנבחנו בעבודתם של Borisover and Graber (2002b), ניטרופנול, בנזיל-אלכוהול, אצטופנון וניטרובנזן, נמצא בקורלציה עם היכולת שלהן לעבור אינטראקציות ספציפיות: לניטרופנול יש את היכולת הגבוהה ביותר מהארבע ליצור אינטראקציות ספציפיות (לפי מדד שהוגדר על ידי Borisover and Graber (1997)) ועבורו היה אפקט של פי 4-8 בהגברת הספיחה, הגבוה מביין ארבעת התרכובות. לבנזיל-אלכוהול יש יכולת בינונית ליצירת אינטראקציות ספציפיות ואפקט הגברת הספיחה עבורו עמד על פי 4. לאצטופנון וניטרובנזן פוטנציאל קטן יחסית ליצירת אינטראקציות ספציפיות, ועל פי הממצאים לא נראתה עבורן כל הגברה בספיחה על ידי הידרציה. בנוסף, ככל שהמקטע האליפטי הא-פולרי של מומסים פולריים גדל (כמו בכהלים אליפטיים) עלולה להיווצר תופעה של דיכוי הספיחה (Niederer et al., 2006). במקרה הזה, השפעה של מבנה של המולקולה הנספחת מתקיימת משום שחדירה של תרכובות אורגניות אל תוך קשרים פולריים ממוימים ב-NOM מצריכה תחרות עם מולקולות המים. אם למולקולת המומס יש פוטנציאל נמוך לאינטראקציות ספציפיות, ייווצר עבורה קושי בתחרות עם מולקולות המים על אתרי הספיחה החדשים שנוצרו כתוצאה מההידרציה.

1.3.4. האופי הקואופרטיבי בהגברת הספיחה של מומס לסופח על ידי הממס

עלייה בשיעור האינטראקציות של תרכובת נספחת-NOM עם העלייה באקטיביות הממס הוסברה על ידי שיתוף פעולה בין שני הגורמים (Borisover and Graber, 2002b; Graber et al., 2007). כאמור, תהליך ההידרציה מתואר כשבירת האינטראקציות הבין מולקולריות ב-NOM על ידי מולקולות הממס, וחשיפת אתרי חדשים לספיחת מולקולות אורגניות נספחות. שיתוף פעולה בין המים לתרכובת הנספחת מתייחס לצורך בשני תהליכים המתרחשים במקביל: (1) הידרציה של NOM על ידי ניתוק קשרים בתוך NOM ויצירת אינטראקציות בין מולקולות המים לבין השיירים של הקשר המנותק, ו- (2) יצירת אינטראקציות של התרכובת האורגנית עם אחד משיירי הקשר המנותק (איור 2). האחרון דורש כי התרכובת האורגנית הנספחת תהיה בעלת יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות. עלייה בו-זמנית בספיחה של מים ושל בנזיל אלכוהול, תרכובת אורגנית בעלת יכולת ליצירת אינטראקציות ספציפיות חזקות,

על מצע סופח הומי או מצע סופח אטמוספרי המדמה מצע סופח הומי, הציעה שיתוף פעולה משמעותי כפונקציה של אקטיביות המים, בערכי ביניים של אקטיביות המים. זאת בניגוד למערכת בה התרכובת האורגנית הנספחת הייתה טולואן, תרכובת חסרת פוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות (Taraniuk et al., 2009).

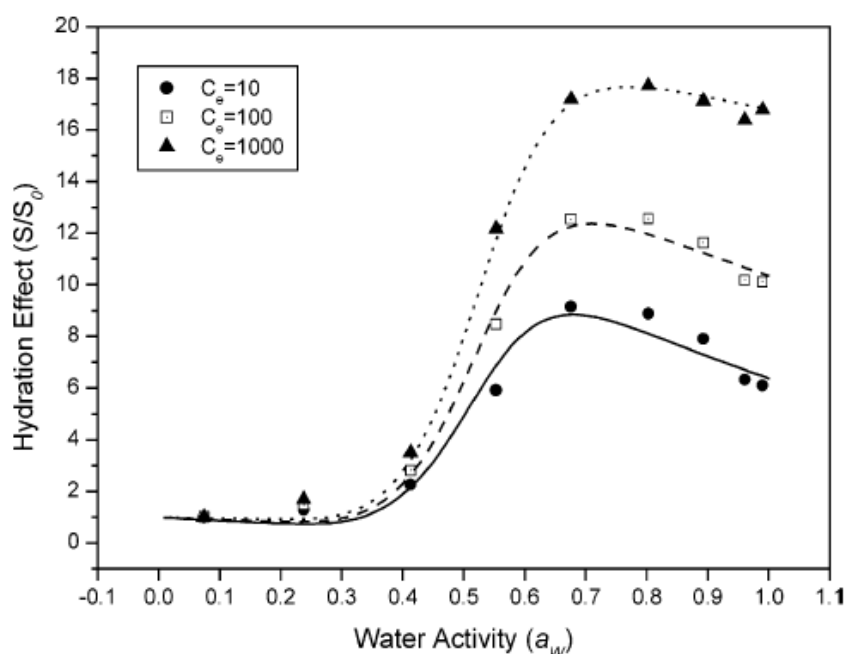
התלות של שיעור הגברת הספיחה של תרכובות אורגניות באקטיביות המים מרמזת על סוג נוסף של מנגנון קואופרטיבי: מנגנון קואופרטיבי בין מולקולות המים לבין עצמן, אשר מתאר תהליך של שיתוף בין מספר מולקולות מים בהגברת ספיחה של תרכובת אורגנית ב-NOM. איור 3 מתאר באופן סכמתי את הרעיון שעומד מאחורי המנגנון הקואופרטיבי בין מולקולות המים בהגברת הספיחה של תרכובת אורגנית על NOM. המנגנון הקואופרטיבי נבע מהשתתפות מספר מולקולות מים בפירוק מספר נקודות קישור בו זמנית לאורך אתר ספיחה אחד ב-NOM (Graber and Borisover, 1998b).



איור 3. סכימה של המודל הרעיוני על הגברת הספיחה על ידי הידרציה של NOM (Graber et al., 2007).

הוכחה אפשרית לאופי הקואופרטיבי של ניתוק הקשרים באקטיביות גבוהה של המומס הינה עקום תפיחה סיגמואידלי של כבול כנגד סקאלת אקטיביות עולה של המומס. איור 4 מציג עקומות המתארות את שיעור הגברת הספיחה של פנול על כבול Pahokee על ידי מים כתלות באקטיביות המים בתמיסת שיווי המשקל בהקסאדקאן, בשלושה ריכוזים מומסים שונים. באיור ניתן לראות כי בטווח האקטיביות הנמוך יחסית של מים, עד בערך 0.4, הגברת הספיחה של פנול על כבול על ידי הידרציה בכל טווח הריכוזים המומסים של פנול הינה דומה יחסית נמוכה. לעומת זאת באקטיביות מים בטווח של 0.4-0.7 יש עליה חדה בהגברת הספיחה בכל שלושת הריכוזים של המומס בשיווי משקל. הוצע כי העלייה החדה בהגברת הספיחה היא שמרמזת על המנגנון הקואופרטיבי בין מולקולות המים לבין עצמן באקטיביות מים בינונית (Graber et al., 2007). מבחינה רעיונית, מנגנון זה מתאר את הצורך במספר

מולקולות מים על מנת לנתק אינטראקציות בתוך מבנה ה- NOM (Borisover et al., 2001; Borisover and Graber, 2002), באופן שבו ככל שיותר מולקולות מים מבצעות הידרציה בשיירים של הקשרים המנותקים באתר הספיחה, כך המבנה של אתר הספיחה יהיה מתאים יותר לקליטת תרכובת נספחת, ובעצם "מעודד" ספיחה. לכן הספיחה גוברת באקטיביות מים (הידרציה של NOM) גבוהה יותר. בנוסף, נצפה הקשר בין גודל ההגברה לבין ריכוז פנול מומס בתמיסה בשיווי משקל, באופן שבו ככל שעלה ריכוז פנול במערכת בשיווי משקל כן שיעור הגברת הספיחה שלו על כבול היה גבוה יותר. שיעור הגברת הספיחה מגיע לשיאו באקטיביות מים בטווח 0.68-0.80, ויורד בערכי אקטיביות מים גבוהים יותר. נמצא כי שיעור הירידה לא היה שונה באופן משמעותי בשלושת המקרים.



איור 4. אפקט ההידרציה (הגברת הספיחה על ידי הידרציה) עבור פנול על כבול Pahokee (Graber et al., 2007). אפקט ההגברה (ריכוז פנול ספוח באקטיביות מים נתונה מחולק בריכוז הספוח באקטיביות מים "אפסית") כתלות באקטיביות המים. שלוש עקומות מתארות את התלות אפקט ההידרציה באקטיביות המים בשלושה ריכוזים שונים של פנול מומס בתמיסת שיווי המשקל (mg L^{-1}).

כרגע, לא קיים ידע על התלות של הקואופרטיביות של אפקט ההגברה במבנה המולקולרי של התרכובת הנספחת, מאחר ובחינה של אפקט הגברה כתלות באקטיביות המים ובריכוז התרכובת הנספחת נעשתה עד כה עבור פנול ובנזיל אלכוהול. מדידה של אפקט הגברה של ספיחה באקטיביות המים עבור מולקולה בעלת מבנה שונה, בגודל ובקבוצה הפונקציונלית,

משל פנול ובנזיל אלכוהול, תרחיב את הידע על ההתנהגות הקואופרטיבית של הגברת הספיחה בהתאם למגוון רחב יותר של פרמטרים.

1.4 קרבמזפין כנספח אורגני על NOM

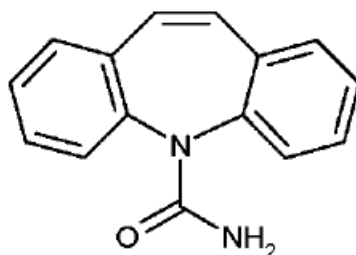
קרבמזפין (CBZ) הנה תרופה המשמשת לטיפול במחלה הבי-פולרית, מניה דפרסיה, אפילפסיה ומחלות נירולוגיות נוספות, אשר זוהתה לאחרונה בגופי מים רבים וקרקות. מבנה החומר מקנה למולקולה יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות על ידי קשרי מימן, בנוסף לקשרי $\pi-\pi$ וקשרי ואן דר ואלס.

1.4.1 השיקולים בבחירתו של CBZ ללמידה על השפעת המים על אינטראקציות NOM-תרכובת אורגנית

(1) CBZ הינו מולקולה ארומטית, לא מושפעת משינויי pH בטווח ה-pH הטבעי בקרקע ובגופי מים, ובעלת יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות. מאפיינים אלו של המבנה הכימי שלו מאפשרים לבחון את השפעת המבנה של תרכובת אורגנית על ספיחה על NOM בנוכחות ובהיעדר מים. כמו כן, תופעת הקואופרטיביות בהגברת הספיחה של תרכובות אורגניות על NOM על ידי מים נבחנה עד עתה רק עבור מולקולות המכילות קבוצת OH, אשר בנוסף, הינן בעלות גודל מולקולרי דומה, ולעת עתה לא קיים מידע מספק על תלות המנגנון הקואופרטיבי של הגברת הספיחה במבנה המולקולרי של התרכובת הנספחת. השימוש ב-CBZ כמולקולה גדולה (יחסית למולקולות המכילות OH שדווחה עבורן בספרות הגברה של ספיחה על ידי הידרציה) ובעלת קבוצה פונקציונלית שונה, ישפוך אור על נדבך זה של תופעת הקואופרטיביות בהגברת ספיחה על ידי הידרציה; (2) CBZ הינו מזהם המים המדווח ביותר מבין החומרים הרפואיים והחומרים המשמשים לצריכה אישית, והינו אחד מיני רבים מהחומרים הרפואיים המסולקים לסביבה (Zhang et al., 2008; Chefetz et al., 2008). יתרה מזאת, ניתן לומר כי מקורו הבלעדי הוא מצריכה אנושית וסילוקו דרך השפכים בצורתו המקורית. מאחר ול-CBZ יש שיעור פירוק נמוך, שרידים שלו נמצאו בגופי מים עיליים, מי תהום, מי ברז, קרקעות ואפילו גידולים חקלאיים. לכן, מספר לא מועט של חוקרים הציעו כי CBZ יכול לשמש כסמן (marker) לזיהום שמקורו משפכים (Clara et al., 2004; Nakada et al., 2010; Gasser et al., 2009; Bahlmann et al., 2008). לכן, החשיבות של עבודה מסוג זה עם CBZ הינה באפשרות השימוש שלו כסמן סביבתי בניטור של זיהומים אנתרופוגניים במערכות הסביבה. בסך הכול, השיקולים בעבודה עם CBZ במחקר זה נובעים מתוך עניין מנגנוני (של אינטראקציות שלו עם NOM), כמו גם מתוך עניין יישומי.

1.4.2 תכונות כימיות ופיזיקליות

מבנה מולקולרי



איור 5. מבנה מולקולרי של קרבמזפין.

הודות למבנה הכימי של CBZ, המכיל שלד א-פולרי של שתי טבעות ארומטיות, טבעת הטרוציקלית וקבוצה פונקציונלית של אמיד (איור 5), יש לו פוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות ובלתי-ספציפיות כאחד עם NOM. המרכיב הארומטי הנו בעל פוטנציאל ליצירת קשרים בלתי-ספציפיים דרך הטבעות, והשייר האמידי תורם למולקולה אופי פולרי ומאפשר אינטראקציות ספציפיות עם החומר האורגני בקרקע בקשרי מימן, כתורם וכמקבל מימן (Borisover and Graber, 1997). עוד סוג של קישור ספציפי במולקולה מסוג זה יכול להתקיים, באופן עקרוני, על ידי קשרי מימן עם טבעות ארומטיות. לדוגמא, ידוע כי בנזן יכול לקבל H בקשר מימן עם מפנול (Joesten and Schaad, 1974).

פולימורפיזם

CBZ הינו חומר מוצק פולימורפי, כלומר קיימת יותר מצורה אחת של המצב המוצק שלו או הצורה הגבישית שלו. אחת משלושת הצורות הגבישיות הבלתי-ממוימות, אשר זוהו על ידי שיטות של X-Ray, הינה או β -CBZ פולימורף (Himes et al., 1981). זוהי הצורה היציבה ביותר והכי פחות מסיסה במים מבין הצורות הבלתי-ממוימות של CBZ בטמפרטורת החדר (Edwards et al., 2001). בעבודה זו נעשה שימוש ב-CBZ מונו-קליני (CBZ-anhydrous). בנוסף זוהו גם מספר צורות שונות של CBZ מוצק במבנה גבישי הכולל מולקולות מים/ממס. לדוגמא, CBZ הממיום פעמיים (dihydrated, Kahela et al., 1983) וזה המומס באצטון (acetone solvate, Terrence et al., 1983). בתנאי אכסון של טמפרטורת חדר בלחות יחסית גבוהה מ-97% (Kaneniwa et al., 1984) ובמהלך המסה בתמיסה מימית (כפי שנעשה בעבודה זו) CBZ-anhydrous עובר לצורת ה-CBZ-dihydrate שלו (Kahela et al., 1983; Kaneniwa et al., 1987). מעבר הפאזה הזו מוביל לירידה במסיסות ובנגישות הביולוגיות שלו (Wang et al., 1993). בניסויי מסיסות של שתי הצורות הללו של CBZ, שנערכו על ידי Murphy et al. (2002), דווח על מסיסות של 125 mg L^{-1} עבור CBZ-dihydrate לעומת מסיסות של 379

mg L^{-1} עבור CBZ-anhydrous. נתונים אלו נלקחו בחשבון בעבודה זו, בשלבי החישוב השונים, בהם נעשה שימוש בגורם המסיסות של CBZ במים.

1.4.3 רעילות

מאחר ש-CBZ נמצא כאמור לרוב בגופי מים, חשוב לחקור את השפעותיו על המערכות האקולוגיות בהן הוא מעורב. Ferrari et al. (2003) חקרו את אפקט הרעילות של CBZ ותרכובות נוספות על בקטריות, אצות, microcrustaceans ודגים. בעבודתם נמצא כי במקרה החמור ביותר של מבחני הרעילות האקוטית, הריכוז שגרם ל-50% השפעה על *D. magna* על ידי CBZ היה 13.8 mg L^{-1} במשך 48 שעות. לעומת זאת, מבחני רעילות כרונית הראו רעילות גבוהה יותר מאשר מבחני הרעילות האקוטית, ועמדו על ערך של $25 \mu\text{g L}^{-1}$ CBZ במשך 48 שעות במקרה החמור ביותר של ריכוז בעל אי השפעה נצפית (NOEC) על *B. calyciflorus*. Andreozzi et al. (2002) לא מצאו כל רעילות של CBZ כלפי האצה *Ankistrodesmus braunii*, ובנוסף מצאו כי ריכוז CBZ קטן בהדרגתיות בסביבת האצה. לאחר 60 יום, מעל 50% מכלל ריכוז התרכובת נעלם מהמערכת, ולא נמצאה כמות משמעותית של CBZ בתוך תאי ה-A. *braunii* במהלך הניסוי. החוקרים סברו כי CBZ נקלט על ידי תאי האורגניזמים ונכנס למעגל התהליכים הביוכימיים. במקרה החמור ביותר, נמצא כי ריכוז בעל אי השפעה צפוי של CBZ היה בשיעור של $0.42 \mu\text{g L}^{-1}$, ונמצא כמסוכן מבין התרכובות שנבדקו. בהשוואת ערך זה עם ערכי CBZ שנמצאו בגופי מים עיליים, נראה כי ל-CBZ יש את הפוטנציאל להשפעה אקולוגית.

1.4.4 צריכה

על פי הערכה של Zhang et al. (2008), צריכה עולמית של CBZ נאמדה בכ-1014 טון לשנה. הערכה זו התאימה לנתונים של IMS (Intercontinental Marketing Services), לפיהם בשנת 2007 נמכרו 942 טון CBZ ל-76 מדינות, המהוות 96% משוק צרכני התרופות העולמי. בגרמניה בלבד, נכון לשנת 1995, חושב ערך צריכה ממוצע של 80 טון CBZ לפי מרשם בשנה.

1.4.5 מטבוליזם בגוף

בנטילה אוראלית, שיעור הספיגה של CBZ מכלל המינון הנלקח הינו 72% בלבד. 28% הנותרים מופרשים באופן ישיר דרך הצואה ללא שינוי במבנה התרכובת. 1% נוסף מופרש ללא פירוק בשתן האדם לאחר הספיגה. כלומר, בסה"כ כ-30% מכלל המינון הניטל של CBZ מופרש מהגוף כתרכובת האם (RxList, 2006). שאר הכימיקל עובר מטבוליזם בגוף במערכת ציטוכרום P450 (Kerr et al., 1994; Valentine et al., 1996). שלושים ושלושה תוצרי פירוק (מטבוליטים) של CBZ זוהו מתוך שתן אדם וחולדות (Lertratanangkoon and Horning., 1982). מטבוליטים עיקריים של CBZ הינם CBZ-epoxide ו-CBZ-dihydroxy (CBZ-DiOH). מטבוליטים אחרים של CBZ הוצגו על ידי Frey and Jans, 1985; Hardman et al., 1996). הראשון הינו בעל אקטיביות זהה לזו של

CBZ, אך אינו יציב ועובר מטבוליזם נוסף בגוף, בין השאר לקבלת CBZ-DiOH. CBZ-DiOH. זמן מחצית חיים של CBZ בגוף הינו 25-65 שעות כתלות במינון.

1.4.6 הסרה במתקני טיפול בשפכים

CBZ אשר לא התפרק והופרש מהגוף מגיע ישירות, דרך מערכות הביוב, אל מתקני הטיפול בשפכים. Heberer (2002) מדד ריכוז CBZ ממוצע של 60 ng L^{-1} בשפכים עירוניים בכניסה ל-4 מתקני טיפול בשפכים בברלין, גרמניה. ריכוז של 356 ng L^{-1} של CBZ נמדד בכניסה למתקן טיפול בשפכים בפטרבורו, קנדה (Miao et al., 2005). מתוך 21 עבודות שנעשו (Zhang et al., 2008) ל-37% ממתקני הטיפול הייתה היכולת להסיר עד 10% מהעומס של CBZ בשפכים שבכניסה למתקן. 40% מתוכם הראו אי-יכולת מוחלטת להסיר CBZ בשפכים. שיעור ההסרה הגבוה יחסית היה 53% (Paxeus., 2004). לשיעור ההסרה שנמדד לא הייתה תלות בזמן שהות השפכים במתקן, ובזמן שהיית הבוצה המשופעלת בתהליך (Clara et al., 2004a; Clara et al., 2005a). Chefetz et al. (2008) מדדו ריכוז של $0.66 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ של CBZ בקולחים שניוניים ממתקן הטיפול בשפכים, "שפד"ן", ישראל. Shenker et al. (2010) דיווחו על $3 \mu\text{g L}^{-1}$ של CBZ במי שפכים מטופלים ממתקן הטיפול בשפכים, "איילון", ישראל. מתוך כלל נתונים אלו עולה כי CBZ הינו תרכובת עמידה בפני פירוק מיקרוביאלי בריכוזים נמוכים. בנוסף, CBZ נקשר בקושי רב לבוצה. קבוע החלוקה שלו בין מים לבוצה שניונית הוא 1.2 L kg^{-1} (Ternes et al., 2004), ערך הקטן מזה הצפוי בספיחה משמעותית על בוצה (500 L kg^{-1}). לכן CBZ בצורתו המקורית עשוי להישאר ברובו בפאזה המימית. בסקר שערך Ternes (1998) CBZ נמצא בשפכים מטופלים של כ-30 מתקני טיפול בגרמניה בריכוז של 3700 ng L^{-1} (90-percentile).

1.4.7 נוכחות בסביבה

מאחר ושיעור ההסרה ברוב מתקני הטיפול בשפכים הינו יחסית נמוך, CBZ מוצא את דרכו אל הסביבה על ידי הזרמת שפכים מטופלים אל מקורות מים עיליים כגון נהרות ואגמים. כמו כן, CBZ נמצא במי תהום כתוצאה מחלחול דרך קרקעות אשר זוהמו ב-CBZ על ידי שימוש בקולחים מטופלים להשקיה, פיזור בוצות שפכים בקרקעות חקלאיות (Kinney et al., 2006), כמו גם מגע של קרקעות עם גדות נהרות מזוהמים ב-CBZ. הסיכוי להימצאות CBZ במי תהום עלול לגדול באזורים בהם ישנה החדרה של קולחים אל מי התהום (Drewes et al., 2002). בגופי מים עיליים ריכוזי CBZ הינם יחסית נמוכים כתוצאה ממיהול, ומשתנים במדינות שונות. ריכוז CBZ גבוה נמדד בגופי מים בברלין והיה 1075 ng L^{-1} (Heberer et al., 2002). טבלה 2 מונה מספר דיווחים על זיהוי ומדידת ריכוז CBZ במגוון גופי מים במקומות שונים בעולם. Gasser et al. (2010) לא מצאו שיעור פירוק משמעותי של CBZ אשר שהה כשנתיים בתוך הקרקע. Shenker et al. (2010) אף מצאו נוכחות של CBZ בצמחי מלפפון שהושקו בקולחים מזוהמים

ב- CBZ, כאשר 76-84% מכלל ב- CBZ שנקלט על ידי הצמח נמצא בעלים. באותה עבודה נמצא כי ריכוז CBZ שנמדד בפירות המלפפון ובעלים היה בקורלציה שלילית עם תכולת החומר האורגני בקרקעות עליהן הוצמחו השתילים.

1.4.8 תנועה וספיחה בקרקע

CBZ יכול כנראה לעבור דרך האזור התת-קרקעי הבלתי רווי ולהגיע אל האקוויפר. בעבודתם של Clara et al. (2004b) נמצא כי CBZ לא עבר כל פירוץ או ספיחה במהלך המעבר מתת הקרקע אל מי התהום. בניסויי עמודות שביצעו Chefetz et al. (2008) עבור תנועת CBZ דרך שלושה חתכי קרקע (0-5, 5-15 ו-15-25 cm) נמצא כי ל- CBZ היה פקטור עיכוב (RF, Retardation factor) גבוה בחתך הקרקע בגובה 0-5 cm (בו נמדדה תכולת פחמן אורגני בערך של $8.13 \pm 0.33\%$), והסך הכולל של CBZ שיצא מהעמודה עם תמיסת האלוציה היה 46% בלבד. לעומת זאת, מוביליות גבוהה של CBZ נצפתה עם דגימות הקרקע של 5-15 ו-15-25 cm אשר הכילו ריכוזים נמוכים יותר של NOM. Arye et al. (2011) דיווחו אף הם כי בשכבה העליונה של קרקע הנחקרת (0-25 cm מתוך 150 cm) נמדדו כ- 45% של CBZ מכלל תכולת ה- CBZ שהייתה בכל פרופיל הקרקע. ידוע כי לתכולת החומר האורגני בקרקע ישנה יכולת השפעה משמעותית בספיחת CBZ. Stamatelatou et al. (2003) דיווח על שיעור קשירה גבוהה יותר של CBZ לקרקע בעלת תכולת חומר אורגני העולה על 10% מאשר על קרקע בעלת 1-2% של חומר אורגני. קבוע חלוקה בספיחה על קרקע חרסיתית (68% חרסית) שהכילה כ- 1% של פחמן אורגני בהשוואה לקבוע חלוקה של ספיחה על המקטע החרסיתי בלבד של אותה הקרקע, אשר הכיל 0.71% פחמן אורגני, היה 2.60 ± 0.64 ו- $1.24 \pm 0.35 \text{ L kg}^{-1}$, בהתאמה, בריכוז $50 \mu\text{g L}^{-1}$ CBZ בתמיסה בשיווי משקל (Navon et al., 2011). לאחר נרמול ערכי קבוע החלוקה לתכולת הפחמן האורגני, K_{oc} , בשני הסופחים, עדיין נקבעה אפיניות ספיחה גבוהה יותר של CBZ על הקרקע החרסיתית (250.5 ± 62.0 לעומת 174.5 ± 49.4). החוקרים הסיקו, כי לא בלבד שתכולת החומר האורגני קובעת את אפיניות הספיחה של תרכובות לקרקעות אלא גם איכות ה- NOM ודרגת הפולריות שלו. ספיחה של CBZ דווחה גם עבור חומרים קוטיקולריים כמצעים סופחים (Shechter and Chefetz, 2008). ערכי K_{oc} נמוכים (יחסית לספיחת אטרזין, כלורוטולרון ופננטרון) נקבעו עבור ספיחת CBZ על קוטין וקוטאן בערכים של 120 ו- 110 L kg^{-1} , בהתאמה. החוקרים הציעו כי נגישות אתרי ספיחה פולריים בשני הסופחים הינה מוגבלת עבור אינטראקציות ספיחה עם תרכובות פולריות כגון CBZ, בגלל הימצאות חמצן בקבוצות כגון אתר ואסטר בשיירים אלקיליים ארוכים. בנוסף, קבוע חלוקה שנקבע ממדידת ספיחה של CBZ על חומר אורגני מומס במקטע גודל $1000 < \text{Da}$ היה 440 L kg^{-1} (Maoz and Chefetz, 2010).

לסיכום, CBZ מגיע למערכות מים-קרקע טבעיות יחד עם מי הקולחין ממתקני הטיפול בשפכים, על כן נמצא באופן טבעי בסביבה ממוימת. בנוסף, הוא עשוי להימצא בקרקע כתוצאה מיישום בוצת שפכים. לכן, הוא מצוי להיות בסביבה בה מקיימים מעגלי ייבוש והרטבה בקרקע, אשר עשויים להשפיע על אינטראקציות CBZ-NOM ועל האקטיביות שלו כמזהם אורגני בסביבה. בעבודה זו, מחקר העוסק בהשפעת הידרציה של NOM על אינטראקציות CBZ-NOM, ועל ההתנהגות הקואופרטיבית של מים ו-CBZ באינטראקציות אלה, הינו ניסיון להבין את מנגנונים השולטים באינטראקציות בין מומס ל-NOM בתנאי רטיבות שונים, ובהקשר הזה, להבין את התנהגותו בסביבה של CBZ, אשר יכול לשמש כסמן סביבתי חשוב לזיהום אנתרופוגני.

טבלה 2. ריכוזי CBZ שנמצאו בגופי מים שונים ברחבי העולם.

מקור	הערות	עומס כניסה ($gr\ day^{-1}$)	ריכוז CBZ ממוצע ($ng\ L^{-1}$)	אזור גיאוגרפי	גוף מים/קרקע
a	נהר Greifensee. מקור הזיהום: שפכים מטופלים שהוזרמו לנהר ישירות משלושה מתקני טיפול בשפכים ודרך שני נהרות מזוהמים בשפכים הנשפכים לאגם, בהתאמה.	13.05 ו- 16.17		שוויץ	כניסה לאגם
b	נהר Somes. מקור הזיהום: הזרמת שפכים מטופלים	113-159		רומניה	כניסה לאגם
c			135		אגם
d	הגבוה ביותר שנמדד בגופי מים עיליים		1075	ברלין, גרמניה	גוף מים עילי
m			2		מים
e	נמצא ב- 24 מתוך 26 דגימות שנלקחו מ- 20 נהרות		820 (90-percentile)	גרמניה	מי נהר
f-i	סקר שכלל 44 נהרות, נהר Huron, נהר Detroit, ומפרץ Jamaica, בהתאמה.		0.3-0.8, 9, 60 5-35	ארה"ב	מי נהר
f			41.6	ארה"ב	סדימנט של מי נהר
c	באר הנמצאת במרחק 100 מ' מאגם בה נמדד ריכוז CBZ בשיעור של $135\ ng\ L^{-1}$.		9		מי תהום (באר שתייה)
j	שתי בארות מתוך שבעה שנחקרו.		13.9 - 43.2	אזור הים התיכון	מי תהום (באר שתייה)
k	אתר להעשרת מי תהום על ידי קולחים בריכוז CBZ של $155\ ng\ L^{-1}$		90		מי תהום
l	מי ברז אשר נדגמו משישה אזורים בהם מקורות מי השתייה הם אגמים בצפון איטליה		5	צפון איטליה	מי ברז

(a)Tixier et al., 2003 (b) Moldovan., 2006 (c) Heberer et al., 2001 (d) Heberer et al., 2002 (e) Ternes, 1998 (f) Thacker, 2005; (g) Skadsen et al., 2004; (h) Hua et al., 2006; (i) Benotti and Brownawell, 2007; (j) Rabiet et al., 2006 (k) Drewes et al., 2002; (l) Loos et al., 2007; (m) Weigel et al., 2001.

2. השערת המחקר

השערת המחקר הייתה כי הודות למבנה של CBZ, וליכולת שלו ליצור אינטראקציות ספציפיות חזקות עם NOM, ניתן לצפות כי הידרציה של NOM תגדיל את שיעור האינטראקציות בין CBZ ו-NOM. כמו כן, ניתן לשער כי שיעור ההידרציה של NOM הדרוש להגברת האינטראקציות של CBZ עם NOM יהיה גדול יותר יחסית לזה שיידרש עבור מולקולות יותר קטנות. בהקשר הזה, העלייה באינטראקציות בין CBZ ו-NOM כתוצאה של העלייה באקטיביות המים והידרציה של NOM תהיה חדה יותר, יחסית למולקולה קטנה יותר, הודות להשתתפות הקואופרטיבית של מולקולות המים באינטראקציות CBZ-NOM, אשר מידתה גבוהה יותר מאשר עם מולקולות אורגניות קטנות יותר.

3. מטרת המחקר

1. לבחון את חוזק ואת מנגנון האינטראקציות של CBZ עם NOM בהשוואה לאינטראקציות של תרכובות אורגניות אחרות, אשר אף הן בעלות יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות חזקות עם NOM.
2. לקבוע את ההשפעה של הידרציה מלאה וחלקית של NOM על אינטראקציות שלו עם CBZ.
3. להעריך את השפעת המבנה המולקולרי של CBZ על ההשתתפות הקואופרטיבית של מולקולות המים באינטראקציות בין התרכובת האורגנית ו-NOM, על בסיס השוואה עם נתונים המצויים בספרות.

4. שיטות וחומרים

4.1 חומרים

4.1.1 מצע סופח- כבול

כבול Pahokee, מצע סופח עשיר בחומר אורגני ($83.0 \pm 0.7\%$, נמדד בעבודה זו), נרכש מ- International Humic Substances Society, Florida, U.S.A. במצע מסוג זה נעשה שימוש נרחב כחומר מודל לחומר אורגני טבעי בקרקע בעבודות על ספיחת תרכובות אורגניות (Xing et al., 1996; Graber and Borisover., 1998b; Wang et al., 2007).

בדיקת תכולת רטיבות של כבול והכנת כבול בתכולות רטיבות שונה

חצי גרם של כבול נשקלו לתוך בקבוק זכוכית והונחו בתנור בטמפרטורה 105°C עד קבלת משקל יציב (כ- 24 שעות). משקל המים בדוגמה חושב כהפרש בין משקל הכבול לפני ואחרי הייבוש בתנור. תכולת הרטיבות הנה היחס המשקלי בין המים לבין הסופח במצבו היבש. הבדיקה בוצעה בשלוש חזרות. ערך תכולת הרטיבות שנמדד היה $16.7 \pm 0.4\%$ משקלי. עבור ניסויי ספיחה על סופח יבש מהקסאדקאן הכבול עבר תהליך של ייבוש בהקפאה. בתהליך זה כבול בתוך כלי סגור הוכנס למקפיא בטמפרטורה של 80°C למשך 72 שעות. לאחר מכן, הכבול יובש במכשיר Lyophilizer במשך 72-96 שעות. בסוף תהליך זה תכולת הרטיבות שלו הייתה לא יותר גבוהה מ- 4.9% משקלי.

מיום חלקי של הסופח הושג לפי Graber et al. (2007) על ידי הוספת מים במשקל הדרוש לכמות כבול ידועה. לאחר מכן הסופח הממוים עבר אינקובציה של שעות בטמפרטורה של $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. בסוף זמן ההדגרה תכולת הרטיבות המדויקת נקבעה בשיטה המוזכרת לעיל.

אנליזה אלמנטרית של כבול

אנליזת היסודות C ו-N בכבול בוצעה בשלוש חזרות במכשיר NC Soil Analyser מדגם Flash EA 1112 Series תוצרת ThermoFinnigan, Italy. ההרכב הכימי של כבול על פי המדידה כלל תכולת C בשיעור של $48.5 \pm 2.40\%$ ו-N בשיעור של $4.09 \pm 0.07\%$.

4.1.2 תרכובת נספחת- CBZ

קרמזפין (5H-dibenz[b,f]azepine-5-carboxamide) נרכש מ-Sigma-Aldrich, רחובות, ישראל (>98%). באיור 5 מתואר המבנה המולקולרי של CBZ. מספר מאפיינים כימו-פיזיקליים רלוונטיים עבור CBZ מפורטים ב טבלה 3.

טבלה 3. נתונים כימיים ופיזיקליים של CBZ.

מקור ספרותי	ערך	תכונה
	$C_{15}H_{12}N_2O$	נוסחא מולקולרית:
	298-46-4	:CAS
	236.27	מסה מולקולרית ($g\ mol^{-1}$):
		מסיסות במים ($mg\ L^{-1}$):
נמדד בעבודה זו	126.1 ± 3	• ממוים פעמיים
Murphy et al., 2002. הערכה	379	• בלתי ממוים
Hanna et al., 1998	2.45	קבוע חלוקה אוקטאנול/מים (Log):
Meylan and Howard, 1991	1.08×10^{-10}	קבוע הנרי ($atm\ m^3\ mol^{-1}$):
	נייטרלי	:pK _a

4.1.3 ממסים

בעבודה זו נבחרו ממסים אשר משרתים את מטרת המחקר בבדיקת אינטראקציות CBZ-NOM והגורמים שעשויים להשפיע עליהן. טבלה 4 מפרטת אותם, ואת ייעודם בסדרת הניסויים שנעשתה.

טבלה 4. ממסים והשימוש בהם בעבודה זו.

מס	מקור	דרגת ניקיון	שימוש בעבודה זו
מים (double de-ionized water)	Millipore		<ul style="list-style-type: none"> • ממס בניסויי הספיחה ממים, • 40% מהפאזה הניידת (mobile phase) באנליזה הכמותית ב- High HPLC performance liquid

.chromatography)			
הקסאדקאן	Fluka	≥99.8%	• מדיום בתמיסות CBZ בניסויי הספיחה על כבול יבש.
אצטוניטריל	Sigma-Aldrich	≥99.9%	• ממס ל- CBZ בתמיסות הסטנדרט לכיול ריכוז CBZ.
			• ממס בתהליך הכנת תמיסות CBZ במים.
			• ממס נוסף (co-solvent) בניסויי ספיחה של CBZ מתמיסות מים ואצטוניטריל מעורבות.
			• 60% מה- mobile phase ב- HPLC.

4.2 קביעת מסיסות CBZ במים ובהקסאדקאן

מסיסות CBZ במים ובהקסאדקאן נקבעה בשיטת ה- flask method בה הוסף CBZ בעודף (בערך 10 mg) ל- 25 mL של כל אחד מהממסים בבקבוק זכוכית (Wyttenbach et al., 2007). המערכת עורבבה למשך 360 שעות (15 ימים). לשם אנליזה, כ- 1.5 mL מכל תמיסה סוננו מעודפי CBZ במצבו המוצק דרך מסנן $0.45 \mu\text{m}$, ונלקחו לאנליזה הכמותית המתאימה (HPLC) לדוגמאות במים ומדידת בליעה ב- UV לדוגמאות בהקסאדקאן). בנוסף, נקבעה קינטיקה של ההמסה על ידי מדידת ריכוז CBZ בתמיסה בזמנים שונים מזמן ההתחלה. עבור המסה במים טווח זמני הקינטיקה היו 48-336 שעות. עבור המסה בהקסאדקאן טווח זמני הקינטיקה היו 72-360 שעות. שלוש חזרות בוצעו לכל בדיקה. זמני שווי משקל עבור המסה של CBZ נקבעו ל- 48 ו- 72 שעות במים ובהקסאדקאן, בהתאמה. לפי עבודה זו, מסיסות CBZ במים נקבעה ל- $126.1 \pm 3.0 \text{ mg L}^{-1}$. ערך זה מתאים לערכים המדווחים בספרות עבור מסיסות CBZ ממוים פעמיים (dihydrated) במים ב- 25°C (125 ו- 126 mg L^{-1} , Murphy et al., 2002 ו- Ono et al., 2002, בהתאמה). מסיסות CBZ ובהקסאדקאן, כפי שנקבעה בעבודה זו, הייתה $25.7 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3 הכנת התמיסות

הבסיס לתמיסות בניסויי הספיחה ממים היה תמיסה אשר הכילה מים בלתי-מיוננים, בה הומסו NaN_3 בריכוז 200 mg L^{-1} להקטנת פעילות מיקרוביאלית במערכת (Wolf et al., 1989; Huang et al., 1998; Bouchard, 2002; Braida et al., 2002; Chen et al., 2004; Ran et al., 2004). ו- CaCl_2 בריכוז 10 mM לשמירה על חוזק יוני קבוע בתמיסות, להלן: "מלחים". תמיסה זו הוגדרה כתמיסת רקע. תמיסות ה- CBZ במים הוכנו מתמיסה מרוכזת באצטוניטריל בכמות הנדרשת ונמהלו בתמיסת רקע כך שהריכוז של אצטוניטריל בתמיסות לא עלה על 0.1%. תמיסות ה- CBZ בהקסאדקאן לניסויי הספיחה הוכנו מסדרת מהולים בהקסאדקאן של תמיסה מרוכזת של CBZ בהקסאדקאן (25 mg L^{-1}).

לכיוול ריכוזי CBZ, הוכנו תמיסות סטנדרט של CBZ באצטוניטריל בטווח $0.5\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$ על ידי סדרת מהולים של תמיסת ה- stock של CBZ באצטוניטריל בריכוז 150 mg L^{-1} . לכיוול ריכוז CBZ בתמיסות הקסאדקאן, תמיסות סטנדרט בטווח $1\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$ הוכנו על ידי סדרת מהולים של תמיסת ה- stock של CBZ בהקסאדקאן בריכוז. תמיסת סטנדרט של CBZ בהקסאדקאן בריכוז 25 mg L^{-1} שהוכנה לפי פרוצדורה זו שימשה כתמיסת stock להכנת תמיסות הניסוי בניסויי ספיחת CBZ בהקסאדקאן.

תמיסת DOM בעבודה זו הוגדרה כתמיסה מימית המכילה מלחים ו- DOM, אשר השתחרר מהכבול לתמיסה, בריכוז דומה לזה הנמצא בתמיסה בתהליך הספיחה והשחרור של CBZ. תמיסת DOM הוכנה על ידי טלטול של כבול ותמיסת רקע ללא CBZ באותם התנאים שבהם טופלו הדוגמאות בניסויי הספיחה, כגון יחס מוצק:תמיסה, זמן שיווי משקל, טמפרטורה, וטיפול הכולל סרכוז וסינון.

4.4 מדידת תכולת פחמן אורגני מומס (DOC- Dissolved Organic Carbon) במערכת

כבול-תמיסה מימית וחומר אורגני במערכת כבול-תמיסת הקסאדקאן.

DOM בתמיסה מימית התקבל על ידי טלטול של הכבול עם תמיסת רקע במשך 168 שעות. יחס מוצק-תמיסה בדוגמאות היה 1:150. בתום הטלטול הדוגמאות סורכזו במהירות $100,000 \text{ g}$ למשך 25 דקות. כל התנאים הנ"ל היו זהים לתנאים שסופקו למערכות המימיות בניסויי הספיחה. כ- 10 mL מהתצליל נשפו וסוננו דרך מסנן PTFE ($0.45 \mu\text{m}$, Millipore). תמיסות DOM מימיות הוחמצו לערך pH בטווח 3.5-3.8. DOC בתמיסות מימיות נמדד על ידי בדיקת TOC (Total Organic Carbon) שבוצעה במכשיר Combustion TOC Analyzer מדגם FOMACS^{HT} תוצרת SKALAR, Italy. חומר אורגני בתמיסת הקסאדקאן התקבל על ידי טלטול של הכבול עם הקסאדקאן, ביחס מוצק:תמיסה של 1:20, במשך 240 שעות. תמיסות חומר

אורגני בהקסאדקאן נבדקו במכשיר UV/VIS double beam 933-A UVIKON spectrophotometer (Kontron Instruments S.p.A. Milan, Italy).

4.5 קביעת מסיסות CBZ בתמיסת DOM

מסיסות CBZ בתמיסת DOM בהשוואה למסיסות CBZ במים נמדדה על מנת להעריך את קיומן של אינטראקציות CBZ-DOM בתמיסה מימית. הוכנו שלוש סוגים של תמיסות במים: דוגמאות CBZ במים בלתי מיוננים, דוגמאות בתמיסת רקע לפי הפירוט בסעיף 4.3 ודוגמאות בתמיסת DOM. בכל סוג של תמיסה נמדדה מסיסות CBZ על פי השיטה שפורטה בסעיף 4.2, כולל בדיקת קינטיקה של ההמסה בכל תמיסה בנפרד.

4.6 ניסויי ספיחה ושחרור של CBZ על כבול ממים ומהקסאדקאן

4.6.1 כללי

כל ניסויי הספיחה בוצעו בכלי זכוכית ופקקים מטפלון בטמפרטורה של 23 ± 2 °C. לכל כלי נשקל כבול והוספה תמיסה המכילה CBZ בריכוזים שונים. יחס מוצק:תמיסה בעבודה זו הוגדר כיחס (משקלי) בין כבול יבש לבין התמיסה במערכת. יחס תמיסה:מוצק לעבודה נקבע בניסויים מקדימים ל- 1:150 ו- 1:20 בניסויי ספיחה ממים ובהקסאדקאן, בהתאמה. כל התמיסות מימיות של CBZ בניסויי הספיחה כללו CBZ מומס בתמיסות רקע. טווח הריכוזים ההתחלתיים של CBZ בניסויי הספיחה היו $1-94 \text{ mg L}^{-1}$ בתמיסות המימיות ו- $4-25 \text{ mg L}^{-1}$ בתמיסות ההקסאדקאן. כל הניסויים בוצעו בשלוש חזרות. עבור כל ריכוז בו נעשתה ספיחה הייתה מערכת ביקורת אשר הכילה את תמיסת ה-CBZ בלבד (בתמיסת רקע עבור ספיחה ממים, והקסאדקאן עבור ספיחה מהקסאדקאן, ללא כבול) בריכוז זהה למערכת הספיחה. הביקורת נעשתה בשתי חזרות. איבוד CBZ בדוגמאות הביקורת לא עלה על 2% מהריכוז ההתחלתי של CBZ. כל התמיסות המימיות בניסויי הספיחה והשחרור הכילו NaN_3 בריכוז 200 mg L^{-1} ו- 10 mM CaCl_2 בריכוז 10 mM . אינקובציה של תמיסות ה-CBZ עם הכבול נעשתה על ידי טלטול המערכת במהירות 120 rpm למשך פרק הזמן שנקבע עבור ספיחה ושחרור בניסוי הקינטיקה. בתום הטלטול הדוגמאות סורכזו במהירות 100,000 g למשך 25 דקות. כ- 2 mL מהתצליל נשפו, סוננו דרך מסנן $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore, USA). לפי בדיקה שנערכה, לא נמצאה ספיחה של המומס על המסננים. pH של הפאזה המימית בדוגמאות נע בין 6.1 ל- 6.7. לאחר הסינון התמיסות המימיות עברו אנליזה כמותית ב-HPLC והתמיסות בהקסאדקאן נבדקו ב-UV. ריכוז הספוח של התרכובת חושב מההפרש בין ריכוז CBZ ההתחלתי לבין הריכוז הסופי בתמיסה, תוך כדי התחשבות באיבודים ועל בסיס משקל יבש של כבול. בכל שלב בו הוספה למערכת תמיסת CBZ (בניסויי הספיחה החוזרת) נמדד הריכוז ההתחלתי

המדויק של התמיסה סמוך לזמן ההוספה (זמן אפס). איזותרמות ספיחה נבנו על ידי ערכי ריכוז CBZ ספוח (mg L^{-1}) כנגד ערכי ריכוז CBZ בתמיסה בשיווי משקל (mg kg^{-1}).

4.6.2 ניסויי קינטיקה של ספיחה ושחרור

קינטיקה של ספיחה ושחרור של CBZ ממים נעשו בטווח זמנים של 24-240 שעות עבור ספיחה ו- 24-312 שעות עבור שחרור. ובהקסאדקאן- 72-504 שעות לספיחה ועבור שחרור- 24-336 שעות. כל הדוגמאות הוכנסו לטלטול בזמן זהה, וריכוז החומר בתמיסה נמדד מכל שלוש חזרות בזמנים השונים. ניסויי הקינטיקה של הספיחה נעשו בריכוז CBZ התחלתי של 10 mg L^{-1} . בניסויי קינטיקה של שחרור הדוגמאות טולטלו לזמן שנקבע על פי ניסויי קינטיקה של ספיחה (במים ובהקסאדקאן). לאחר מכן הדוגמאות נדגמו למדידת ריכוז CBZ בתמיסה נמדד, והחלפת התמיסה (ראה סעיף 4.6.3) נעשתה בכולם באותו הזמן. למדידת ריכוז CBZ שהשתחרר כל שלישיית חזרות נדגמה בזמנים שונים מרגע החלפת בתמיסה

4.6.3 ניסויי שחרור וספיחה חוזרת

ניסויי השחרור נעשו בסיום תהליך הספיחה, כאשר נפח זהה ומוגדר של תמיסה (2.3 mL) מתמיסות המים ו- 2.0 mL מתמיסות ההקסאדקאן) נשפה מכל הדוגמאות עבור האנליזה, ותמיסת DOM (המכילה מלחים ו- DOM בריכוז דומה לזה המצוי בדוגמאות לאחר הטלטול וללא CBZ) עבור תמיסות מימיות באותו הנפח הוספה למערכת. עבור כל זמן דיגום אחרי תהליך שחרור ושל ספיחה חוזרת הוכנו בקבוקונים נפרדים אשר נדגמו בזמנים הדרושים. לאחר הדיגום הדוגמאות טופלו לפי הפרוצדורה סעיף 4.6.1 ונלקחו לאנליזה למדידת ריכוז ה- CBZ שהשתחרר. תהליך זה בוצע שלוש פעמים עוקבות לקבלת נתונים על שלושה שחרורים עוקבים.

ספיחה חוזרת בוצעה על ידי הוצאת נפח מוגדר של תצליל (2.3 mL) מתמיסות המים ו- 2.0 mL מתמיסות ההקסאדקאן) מהדוגמאות בסוף תהליך השחרור. לדוגמאות אלו הוסף נפח של 2.3 mL או 2.0 mL תמיסת רקע מימית עם DOM או תמיסת ההקסאדקאן, בהתאמה, המכילה CBZ בריכוז זהה לריכוז ההתחלתי שהיה בתחילת תהליך הספיחה, עבור ריכוזים התחלתיים שונים. לאחר מכן הדוגמאות טופלו כמפורט בסעיף 4.6.1. זמן הטלטול היה זהה לזה של הקינטיקה עבור ספיחה. תהליך זה בוצע פעם אחת עבור כל אחד משלושת השחרורים העוקבים.

4.6.4 ניסויי ספיחה ביחסי מוצק:תמיסה שונים

ניסויי ספיחה בוצעו גם ביחסי מוצק:תמיסה שונים יחסי תמיסה:מוצק שנבדקו היו: 1:80, 1:150 ו- 1:300 עבור CBZ במים ו- 1:20, 1:40 ו- 1:60 עבור CBZ בהקסאדקאן. טווח הריכוזים ההתחלתיים בהם נבדקה הספיחה היה $0.5-90 \text{ mg L}^{-1}$ במים ו- $2-15 \text{ mg L}^{-1}$ בהקסאדקאן.

4.6.5 ניסויי ספיחה ושחרור בתמיסות מים ואצטוניטריל

תמיסות CBZ הכילו שני ממסים מים ואצטוניטריל ביחסים שונים כאשר חלקיות אצטוניטריל בתמיסה נעה בין 0.27% ל- 14.4%. ניסויי ספיחה נערכו כפי שתואר בסעיף 4.6.1. שחרור בוצע כפי שמתואר בסעיף 4.6.3, כאשר החלפת התמיסה נעשתה בתמיסת רקע מימית בלבד (ללא אצטוניטריל).

מסיסות של CBZ בתמיסות מים-אצטוניטריל נמדדה בטווח של 0.1-20% אצטוניטריל בתמיסה. מטרת המדידה הזו הייתה להשתמש במידע הזה להערכת אינטראקציות CBZ-NOM בלבד על ידי אלימינציה של גורם המסיסות של CBZ בתמיסה (נרמול לפי מסיסות של CBZ) בהרכב ספציפי של מים ואצטוניטריל. הקשר בין מסיסות CBZ בתמיסה לבין חלקיות אצטוניטריל בתמיסה ניתן לפי משוואת קורלציה, אשר נגזרה מעקומה שנבנתה על בסיס המסיסות של CBZ בתמיסת מים-אצטוניטריל כתלות בחלקיות אצטוניטריל בתמיסה:

$$S_{W/ACN} = 121.77 \cdot \exp(0.0982 \cdot P_{ACN}) \quad (5)$$

כאשר $S_{W/ACN}$ הינו מסיסות CBZ בתמיסת מים-אצטוניטריל בעלת חלקיות אצטוניטריל, P_{ACN} (%). באמצעות משוואת הקורלציה הזו חושבה מסיסות CBZ בכל אחת מתמיסות מים-אצטוניטריל בהם בוצעו ניסויי הספיחה והשחרור. נרמול של איזותרמות הספיחה והשחרור בתמיסות מים-אצטוניטריל בוצע על ידי חלוקת ערכי ריכוז CBZ בתמיסות אלו בשיווי משקל בערכי המסיסות של CBZ בתמיסות מים-אצטוניטריל בעלי אותו הרכב מים-אצטוניטריל.

4.7 אנליזה כמותית

4.7.1 אנליזה ב-HPLC לתמיסות CBZ במים

ריכוז CBZ במים נקבע במכשיר HPLC, (Shimadzu, USA Manufacturing INC) עם גלאי מסוג מערך דיודות (Diode Array, Shimadzu, model SPD-M10Avp) לאחר הפרדה על קולונה של RP-18, (LiChroCART® 250-4 HPLC-Cartridge EcoPack, LiChrospher® 100 RP-18(5µm)). החומר הופרד על גבי הקולונה בתערובת ממסים שהכילה 60% אצטוניטריל ו- 40% מים בלתי מיוננים פעמיים בקצב זרימה של 1 mL min^{-1} ובטמפרטורה קבועה של 35°C . נפח ההזרקה נע בין $20 \mu\text{L}$ ל- $100 \mu\text{L}$, בהתאם לריכוז המשוער בתמיסה. כמות ה-CBZ בדוגמא נקבעה על סמך הבליעה שלו באורך גל של 233 nm . זמן היציאה הממוצע של CBZ היה 3.45 min . עקומת הכיול נעשתה בעזרת תמיסות סטנדרט של CBZ באצטוניטריל בטווח של $0.5-150 \text{ mg L}^{-1}$. סדרת סטנדרטים הוזרקה למכשיר לפני כל הרצה של דוגמאות לשם כיול הריכוזים.

4.7.2 מדידת בליעה ב-UV לתמיסות CBZ בהקסאדקאן

תמיסות בהקסאדקאן נבדקו במכשיר UV/VIS double beam 933-A UVIKON spectrophotometer (Kontron Instruments S.p.A. Milan, Italy) עם מנורת טונגסטן-הלוגן ודאוטריום. טווח אורכי הגל שנבדק לבליעה של CBZ היה 190-420 nm. חישוב ריכוז CBZ בתמיסה נעשה על ידי הבליעה באורך גל 280 nm והתאמתה לעקומת כיוול. עקומת הכיוול נעשתה בעזרת תמיסות סטנדרט בטווח $1-20 \text{ mg L}^{-1}$. בליעה של חומר אורגני בתמיסה הכוללת הקסאדקאן וחומר אורגני (בריכוז השווה לזה המשתחרר לתמיסה מכבול בשיווי משקל) נמדדה גם היא, והופחתה מהקריאה שניתנה עבור תמיסות CBZ בהקסאדקאן.

4.8 חישובים ומודלים חישוביים

4.8.1 סטטיסטיקה

מובהקות סטטיסטית של נתוני הספיחה חושבה על ידי תכנת JMP IN 4.0.4 ברמת מובהקות 0.05 על ידי מבחן All Pairs, Tukey Kramer. התאמת איזותרמות הספיחה של CBZ על כבול מתמיסות מימיות למודלים של ספיחה נעשתה בעזרת תכנת STATISTICA 6.0.

4.8.2 חישוב קבועים ומאפיינים של ספיחה

קבוע חלוקה K_d

קבועי חלוקה K_d (L kg^{-1}) של CBZ בין פאזת הסופח ופאזת התמיסה בשיווי משקל חושבו לפי משוואה 1.

קבוע חלוקה היפותטית של תרכובת בין סופח ממוים לבין ממס אינרטי $K_{d,i}$

לשם הערכת חוזק האינטראקציות בין CBZ לבין NOM הממוים, על סמך נתוני ספיחה ממים נקבע ערך $K_{d,i}$ (Borisover and Graber, 2003), קבוע של חלוקה היפותטית של תרכובת בין הסופח הממוים לבין ממס אינרטי (L kg^{-1}). $K_{d,i}$ מחושב מתוך קבוע חלוקה ניסיוני בין הפאזה הסופחת לבין תמיסה מימית, K_d , לפי:

$$K_{d,i} = K_d \frac{H_i}{H_w} = K_d \frac{S_w}{S_i} \quad (6)$$

כאשר K_d הינו קבוע חלוקה ניסיוני בין הפאזה סופחת לבין תמיסה מימית (L kg^{-1}), H_i - קבוע הנרי עבור חלוקת התרכובת בין פאזה גזית לממס אינרטי במיהול אינסופי, H_w - קבוע הנרי עבור חלוקת התרכובת בין פאזה גזית למים במיהול אינסופי (mg L^{-1}), S_w - מסיסות התרכובת במים ו- S_i - מסיסות התרכובת בממס אינרטי (mg L^{-1}).

משוואה 6 התפתחה מתוך הצורך בהקטנת הבדלים בספיחה הנובעים מאינטראקציות ממס-מומס בתמיסה, כאשר משווים אינטראקציות עם הסופח בין תרכובות אורגניות שונות. לכן ריכוז המומס בתמיסה מימית בשיווי משקל עם הסופח הממיום, C_e , הומר לריכוז המומס בתמיסה של ממס אינרטי לפי:

$$C_{e,i} = C_{e,w} \frac{H_w}{H_i} = C_{e,w} \frac{S_i}{S_w} \quad (7)$$

כאשר $C_{e,i}$ ריכוז מחושב של התרכובת המומסת בממס אינרטי בשיווי משקל עם הסופח הממיום, ו- $C_{e,w}$ הינו הריכוז הנמדד של המומס בתמיסה מימית בשיווי משקל. שאר המשתנים מפורטים במשוואה 6.

מתוך הקשר בין ריכוז המומס בתמיסה לבין מקדם החלוקה ניתן לחשב את $K_{d,i}$ גם בעזרת $C_{e,i}$ לפי:

$$K_{d,i} = \frac{q}{C_{e,i}} \quad (8)$$

ריכוז מומס מנורמל למסיסות (ריכוז מצומצם) $C_{reduced}$

אלימינציה של הבדלים באינטראקציות ממס-מומס כאשר משווים ספיחה של תרכובת מסוימת על הסופח מסוים מממסים שונים לשם הערכת השפעת הממס על חוזק האינטראקציות בין הסופח לנספח ניתן לעשות על ידי המרת ריכוז התרכובת המומסת בתמיסה בשיווי משקל לריכוז מנורמל למסיסות התרכובת באותה תמיסה לפי:

$$C_{reduced} = \frac{C_e}{S} \quad (9)$$

כאשר $C_{reduced}$ הינו ריכוז המנורמל, לפי מסיסות (reduced concentration), של התרכובת המומסת בתמיסה בשיווי משקל, C_e הינו ריכוז התרכובת המומסת בתמיסה בשיווי משקל, ו- S הינו המסיסות של המומס באותה התמיסה.

שיעור הגברת הספיחה

שיעור הגברת הספיחה של תרכובת אורגנית על הסופח על ידי הידרציה (Hydration Effect) נקבע יחסית לשיעור הספיחה של התרכובת על סופח יבש (מתוך תמיסה הקסאדקאן) באותו ריכוז CBZ בתמיסה בשיווי משקל לפי:

$$Hydration\ Effect = \frac{q_{aq(C_e)}}{q_{i(C_e)}} \quad (10)$$

כאשר $q_{aq(C_e)}$ הינו ריכוז הנספח על הסופח הממוים הנמדד בתמיסה מימית ($mg\ kg^{-1}$) בריכוז מסוים של המומס בתמיסה בשיווי משקל, ו- $q_{i(C_e)}$ הינו ריכוז הנספח על הספוח היבש הנמדד מתמיסה אינרטיית ($mg\ kg^{-1}$) באותו הריכוז המומס בתמיסה בשיווי משקל.

5. תוצאות ודיון

5.1 קינטיקה של ספיחה ושחרור CBZ על כבול במים ובהקסאדקאן

קינטיקה של ספיחה ושחרור של CBZ על NON מתמיסות של מים ושל הקסאדקאן נמדדה על מנת לקבוע את הזמן הדרוש לתהליכים השונים להגיע לשיווי משקל, זמן אשר יושם בכל ניסויי הספיחה והשחרור שהתבצע במהלך המחקר הנוכחי. איורים 6 ו- 8 מציגים את הקינטיקה של הספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית ומתמיסת הקסאדקאן, בהתאמה. איורים 7 ו- 9 מציגים את הקינטיקה של השחרור של CBZ מהכבול לתמיסה מימית ולתמיסת הקסאדקאן, בהתאמה. בכל ניסויי הקינטיקה יחס מוצק:תמיסה היה 1:150. זמני שיווי המשקל שנקבעו עבור כל אחד מהמערכות מוצגים בטבלה 5. בניסויי השחרור זמן שיווי המשקל שיושם בפועל היה ארוך יותר מזמן שיווי המשקל שנקבע בניסויי הקינטיקה. זמן להשגת שיווי משקל בספיחה חוזרת של CBZ על NOM בתמיסות השונות (resorption) נקבעה על פי הזמן להשגת שיווי המשקל בספיחה המתאימה לאותה מערכת.

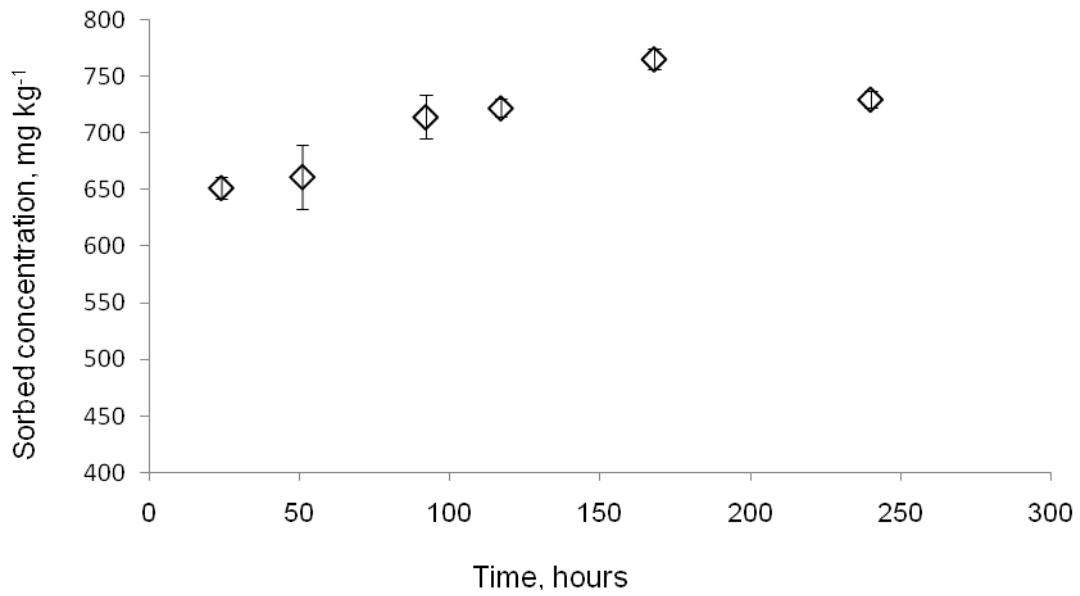
טבלה 5. זמני השגת שיווי משקל (hours) של ספיחה ושחרור CBZ על כבול במים ובהקסאדקאן.

מים	הקסאדקאן	
168	336	זמן השגת שיווי משקל בספיחה (hours)
240/24	72/24	זמן השגת שיווי משקל/ הזמן שיושם בניסויי השחרור (hours)

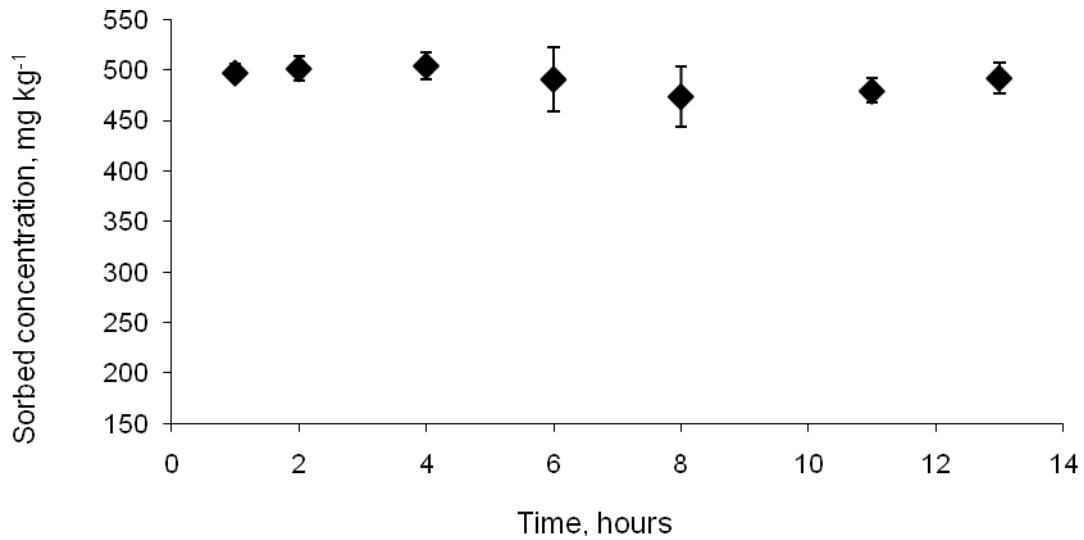
קינטיקה של שחרור תרכובת מ-NOM נראית, בדרך כלל, מהירה יותר מאשר קינטיקה של הספיחה. הסבר אפשרי לכך מתבסס על הרעיון של שינויים החלים במבנה החומר האורגני בעת יצירת אינטראקציות ספיחה של מולקולה נספחת עמו (Lu and Pignatello, 2002). מבחינה תרמודינמית, דרושה השקעה אנרגטית גבוהה (או עבודה רבה) יותר בחדירה של המולקולה הנספחת את ה-bulk של ה-NOM ושבירת הקשרים הבין מולקולריים באתר הספיחה המיועד. כלומר, בסך הכול מבנה ה-NOM משתנה בתהליך זה, לכן צפויה קינטיקה איטית בתהליך הספיחה. לעומת זאת, שלב השחרור של המולקולה מאתר הספיחה בא אחרי העבודה שנעשתה בתהליך הספיחה, ובמצב בו לאחר השחרור אתר הספיחה "נשאר

כמו שהוא", שחרור המולקולה נעשה במהירות רבה יותר ועל כן, הזמן הדרוש להשגת שיווי משקל הינו קצר יותר.

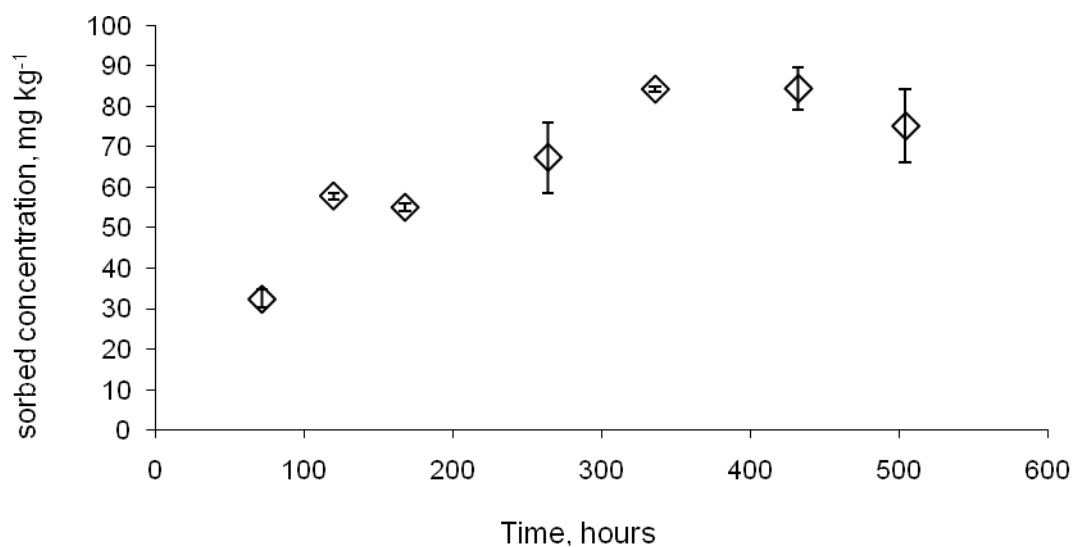
בהתייחס לאפקט הגברת הספיחה על ידי סולבטציה, על פיה מולקולות הממס מנתקות את הקשר הפולרי בתוך ה- NOM על ידי סולבטציה ובעצם כך יוצרות אתרי ספיחה חדשים אליהן יחדרו מולקולות המומס וייספחו, ניתן להבין כי ככל שמבנה ה- NOM יהיה קשיח יותר (כתוצאה מייבש) כך החדירה של מולקולות המומס תהיה יותר איטית (Borisover and Graber, 2002b). לחילופין, קצב הריסת הקשרים ב- NOM על ידי הממס יכולה להיות איטית (כתוצאה מאופיו הכימי של הממס ו/או שיעור הסולבטציה של NOM) ועל כן הקינטיקה של הספיחה תהיה איטית (Borisover and Graber, 2002a). בהתאם לכך, במערכת של כבול ממים ו- CBZ, למולקולות המים יש יכולת הידרציה טובה של קשרים פולריים ב- NOM בגלל הפולריות הגבוהה שלהן והפוטנציאל הגבוה ליצירת קשרי מימן. לכן ההידרציה הייתה יחסית מהירה. במקרה שלנו, המצב ההתחלתי של הכבול היה מצב רטוב (לחות טבעית של 16.7%). לכן, בהרטבה על ידי הוספת התמיסה המימית עם המומס התרחשה הידרציה מהירה לכדי הידרציה מלאה, ובעקבות זאת (או במקביל) הגעה יחסית מהירה של מולקולות CBZ אל אתרי הספיחה החדשים שנוצרו בתהליך ההידרציה. במערכת כבול-CBZ-הקסאדקאן, הקינטיקה של הספיחה הייתה איטית יותר מכיוון שהכבול היה בתנאים של יובש, מבנה ה- NOM היה דחוס יותר והקשה על מולקולות CBZ לחדור את מבנה ה- NOM ולהיספח. אותה מגמה כללית נצפתה בעבודתם של Borisover and Graber (2002b) כאשר קינטיקה של ספיחה של ניטרופנול, ניטרובנזן, אצטופנון ובנזיל אלכוהול על כבול מהקסאדקאן הייתה איטית יותר בסדר גודל אחד של זמן בהשוואה לספיחתן ממים.



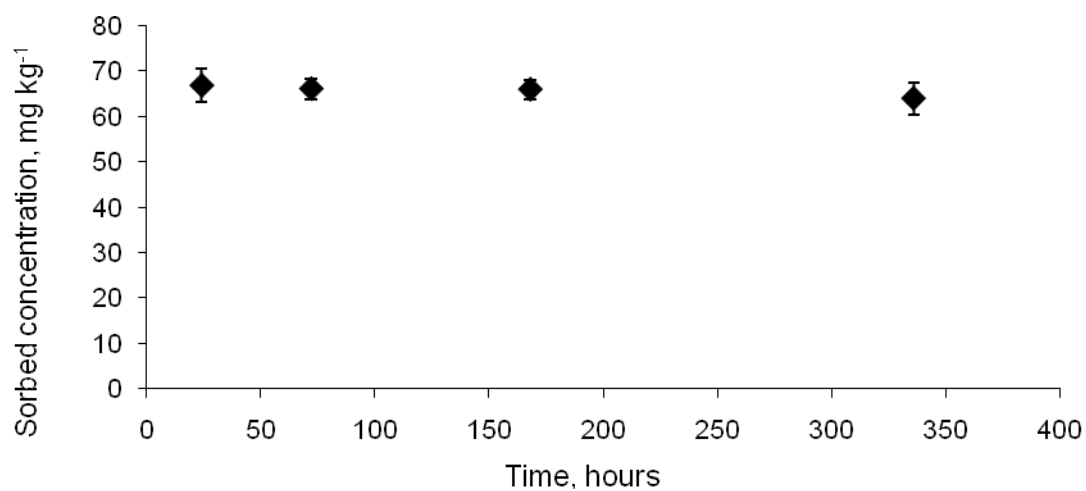
איור 6. קינטיקה של ספיחת CBZ על כבול מתמיסה מימית. ריכוז התחלתי של CBZ בתמיסה היה 10 mg L^{-1} .



איור 7. קינטיקה של שחרור CBZ על כבול בתמיסה מימית. ריכוז התחלתי (לפני השחרור) של CBZ בתמיסה היה $1.3\text{-}1.4 \text{ mg L}^{-1}$.



איור 8. קינטיקה של ספיחת CBZ על כבול מתמיסת הקסאדקאן. ריכוז התחלתי של CBZ בתמיסה היה 10 mg L^{-1} .



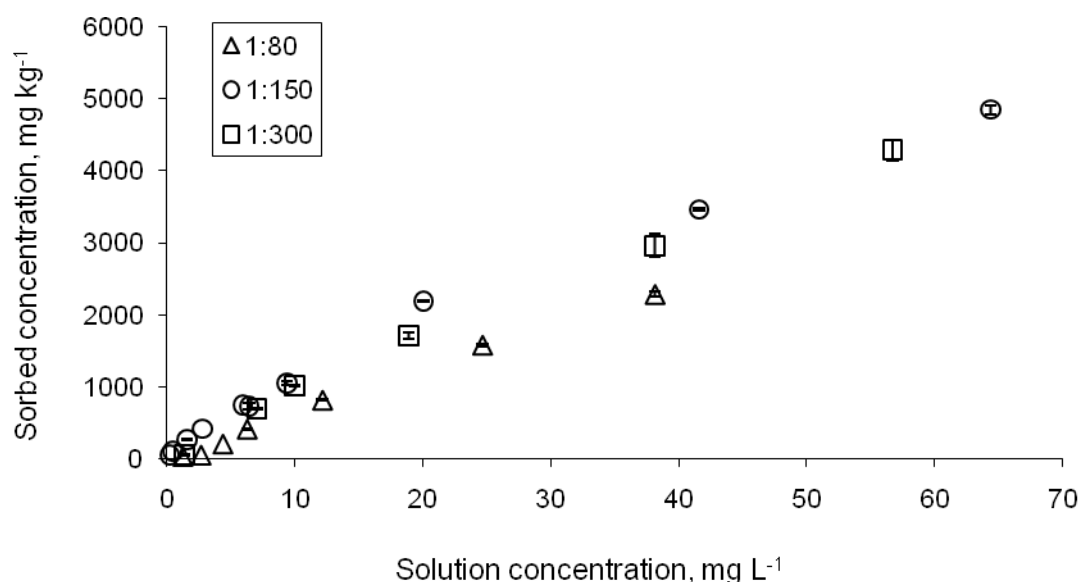
איור 9. קינטיקה של שחרור CBZ על כבול בתמיסת הקסאדקאן. ריכוז התחלתי (לפני השחרור) של CBZ בתמיסה היה $1.0\text{-}1.5 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2 השפעת שחרור DOM מ- NOM לתמיסה על איזותרמות הספיחה במים ובהקסאדקאן

במערכת קרקע-תמיסה משתחרר חומר אורגני מסיס (DOM) מהחומר האורגני בקרקע אל התמיסה. שחרור של DOM מ- NOM לתמיסה עשוי להשפיע על תהליכי הספיחה בכמה אופנים: (1) מאחר ו- DOM מהווה מצע סופח לכל דבר, הוא יכול להתחרות עם NOM על ספיחת התרכובת המומסת מחד, (2) מאידך, שחרור מולקולות DOM עשוי לפנות אתרי ספיחה מ- NOM שעד כה היו "תפוסים" על ידי DOM, ולהפכם לנגישים עבור ספיחת התרכובת המומסת. בחלק זה של העבודה נעשו ניסויים שמטרתם לבחון כיצד, ואם בכלל, שחרור של DOM מ- NOM משפיעה על השיווי משקל בין ריכוז CBZ בפאזה הסופחת לבין ריכוז CBZ מומס.

5.2.1 השפעת יחס מוצק:תמיסה על איזותרמות הספיחה במים

באיור 10 מוצגות איזותרמות הספיחה של CBZ ממים לכבול ביחסי מוצק:תמיסה של 1:80, 1:150 ו- 1:300. טבלה 6 מפרטת את ריכוזי ה- DOC שנמדדו בתמיסה במערכות כבול-תמיסה מימית בכל אחד מיחסי מוצק:תמיסה שפורטו לעיל.



איור 10. איזותרמות ספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית בשלושה יחסי מוצק:תמיסה שונים.

טבלה 6. ריכוזי DOC (ppm) שנמדדו בתמיסת שיווי המשקל המימית ביחסי מוצק:תמיסה שונים.

יחס מוצק:תמיסה ריכוז DOC	
(ppm)	(gr/ml)
71.3	1:80
38.7	1:150
20.6	1:300

למרות ההבדלים בריכוז DOC המשתחרר לתמיסה המימית בתהליך האינקובציה של הכבול (טבלה 6), לא נראה שוני משמעותי בין איזותרמות הספיחה של CBZ מתמיסה מימית לכבול ביחסי מוצק:תמיסה 1:300 ו- 1:150 (איור 10). ההבדלים שנראים בין האיזותרמות אלו ואיזותרמה ביחס מוצק:תמיסה 1:80 אינם עקביים עם העלייה/ירידה ביחס מוצק:תמיסה ושינוי בריכוז DOC בתמיסה, לכן ההתייחסות אל האיזותרמות של יחסי מוצק:תמיסה שונים הייתה כאל איזותרמות דומות, על אף הריכוז השונה של DOM. לכן ניתן להסיק כי DOM לא היווה גורם תחרות משמעותי עם NOM לספיחת CBZ. חוסר עקביות בהבדלים (אם בכלל) בין איזותרמות ספיחה (איור 10) עם העלייה/ירידה ביחס מוצק:תמיסה ושוני בריכוז DOC מרמז גם על חוסר ההשפעה של אינטראקציות בין CBZ ו- DOM (אם קיימים) על איזותרמות ספיחה. וזה משום שאם אינטראקציות בין CBZ ו- NOM מתרחשות, שינויים מגמתיים בריכוז של DOC (טבלה 7) אמורים לגרום לשינויים עקבים בקשירה של CBZ עם DOM ולהשפעה מגמתית על איזותרמות ספיחה.

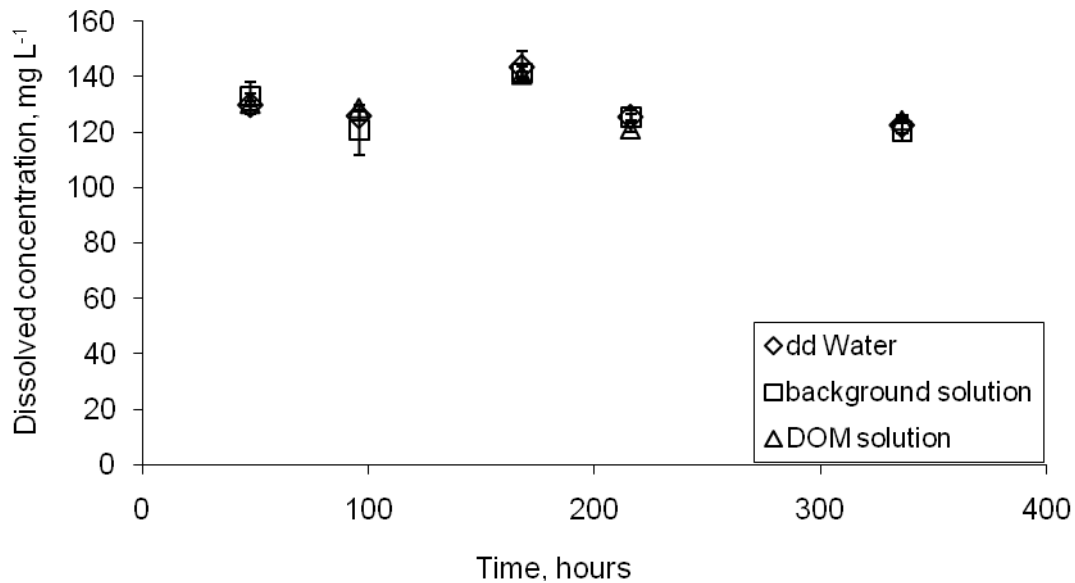
5.2.2 הערכת שיעור האינטראקציות DOM-CBZ על ידי מדידת מסיסות CBZ בתמיסת DOM.

בחינה נוספת של קיומן של אינטראקציות בין CBZ לבין DOM נעשתה על ידי מדידת מסיסות של CBZ בתמיסה מימית המכילה DOM בריכוז השווה לזה המתקבל במערכת מוצק:תמיסה ביחס 1:150 בהשוואה למסיסותו בתמיסה מימית ללא DOM. מסיסויות CBZ במים בלתי-מיוננים בלבד ובתמיסת רקע מספקות ביקורת לתפקיד המלחים (NaNO_3 , CaCl_2) באינטראקציות CBZ-תמיסה. על פי הממצאים, ריכוזי CBZ בתמיסת DOM, תמיסת רקע

ותמיסת מים בלתי מיוננים היו 125.9 ± 4.2 , 124.9 ± 5.9 ו- $126.1 \pm 3.0 \text{ mg L}^{-1}$, בהתאמה. לא נקבעה מובהקות בהבדלם בין ערכי המסיסות בתמיסות השונות.

ידוע כי אינטראקציות CBZ-DOM יכולות להתקיים במערכות מסוימות. Maoz and Chefetz (2010) מדדו קבוע חלוקה K_{DOM} של 440 L kg^{-1} עבור CBZ בריכוז שיווי משקל של 0.6-0.7 mg L^{-1} במערכת בה הפאזה הסופחת הייתה DOM בלבד בריכוז 1000 mg L^{-1} . כמו כן, בעבודתם היה שימוש רק בפרקציית הגודל של DOM אשר גדולה מ- 1000 Da . בהתחשב בנתונים אלו, ניתן להעריך מהי החלקיות של CBZ אשר יוצר אינטראקציות עם DOM בתמיסה רוויה ב-CBZ אשר מכילה קרוב ל- 40 ppm של DOC (טבלה 7). על פי הערכה זו (פירוט החישוב לא מוצג) נקבע כי בתמיסה המכילה 40 ppm של DOC (או, בערך, 80 ppm של DOM) כ- 3.4% בלבד מכלל ה-CBZ בתמיסה, יכול ליצור אינטראקציה עם DOM, בהנחה כי ה-DOM הינו בעודף. בהתחשב בעובדות כי במערכת הנוכחית (1) ריכוז DOM יכול לא היה בעודף יחסית לריכוז CBZ, אלא קטן פי 3, לערך ו- (2) DOM בתמיסה בעבודה נוכחית, בניגוד לעבודה של Maoz and Chefetz (2010), כוללת גם מולקולות DOM קטנות מ- 1000 Da , ועל כן פחות אקטיבי בקשירת תרכובות אורגניות, ניתן לומר כי קישור של 3.4% מכלל ה-CBZ ל-DOM הינו הערכת יתר יחסית לערך האמיתי. שיעור זה ייחשב כזניח מבחינת איכות המדידה. מכאן, אינטראקציות CBZ-DOM מתקיימות במידה אשר איננה משפיעה על שיעור האינטראקציות CBZ-NOM.

באיור 11 מוצגת הקינטיקה של המסה של CBZ במים בלתי-מיוננים, תמיסת רקע ותמיסת DOM. מן הנתונים עלה כי הקינטיקה של המסת CBZ בתמיסה המכילה DOM איננה שונה מזו בתמיסות ללא DOM, ולכן לא בלבד שנוכחות DOM בריכוזו הנוכחי בתמיסה איננה משפיעה על השווי משקל שבהתמוססות CBZ אלא גם איננה משפיעה על הדינמיקה של ההתמוססות.

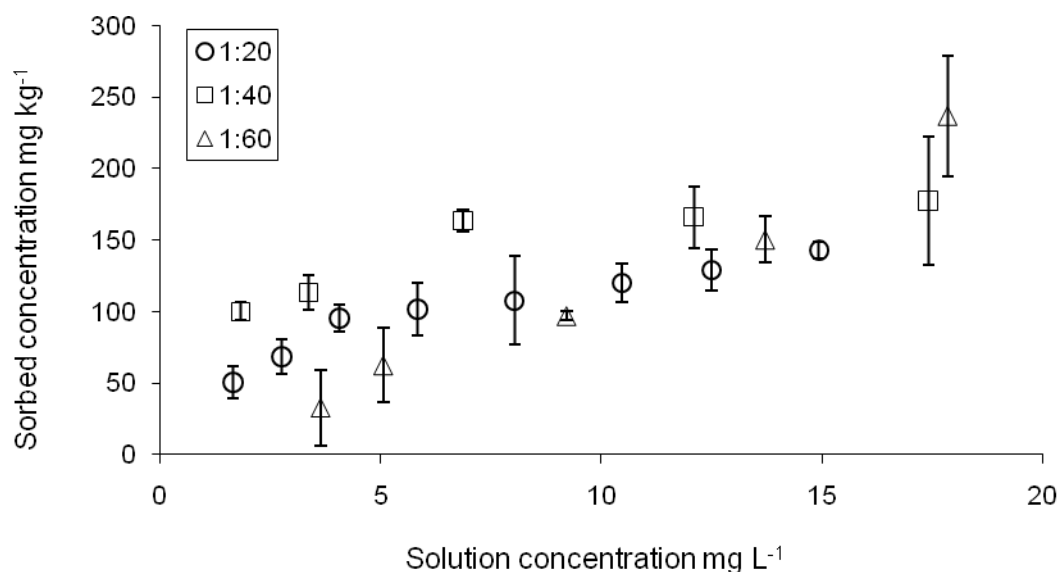


איור 11. קינטיקה של המסת CBZ במים בלתי-מיוננים, בתמיסת רקע (מים בלתי-מיוננים ומלחים: NaN_3 , CaCl_2) ובתמיסת DOM (מים בלתי-מיוננים, מלחים ו-DOM בריכוז 38.7 ppm).

5.2.3 השפעת יחס מוצק:תמיסה על איזותרמות הספיחה של CBZ מתמיסת הקסאדקאן

איור 12 מציג איזותרמות ספיחה של CBZ על כבול מתמיסת הקסאדקאן ביחסי מוצק:תמיסה של 1:20, 1:40 ו- 1:60. גם במערכת כבול-הקסאדקאן לא נצפו הבדלים מגמתיים באיזותרמות הספיחה של CBZ מהקסאדקאן לכבול ביחסי מוצק:תמיסה שונים. יש לציין כי ריכוז החומר האורגני שנמדד בתמיסת ההקסאדקאן במערכת כבול-הקסאדקאן (ללא CBZ) ביחס 1:20 היה מזערי (כ- 2 ppm), וביחסי מוצק:תמיסה של 1:40 ו- 1:60 ריכוזו היה אפסי. שחרור DOM להקסאדקאן הינו זניח יחסית לזה שהמתרחש בתמיסה מימית, בגלל השוני הרב בדרגת הפולריות של מולקולות DOM ומולקולות ההקסאדקאן.

מתוך כל הממצאים הללו נובע כי, האיזותרמות מתארות מצב הקרוב לשווי משקל במערכת בה אין הגבלות דיפוזיביות בסוספנציה (תרחיף).



איור 12. איזותרמות ספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית בשלושה יחסי מוצק:תמיסה שונים.

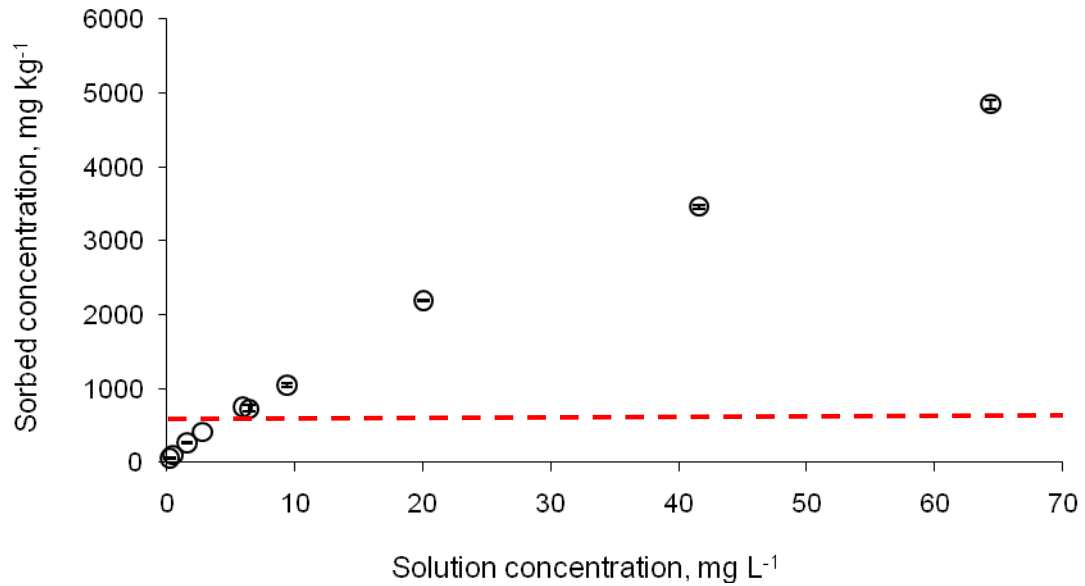
5.3 ספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית

מתוך איזותרמת הספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית והתאמתה למודלים הקיימים עבור ספיחה, ניתן לגזור פרמטרים העשויים לרמוז על מנגנון האינטראקציות המתרחש בין CBZ על NOM, הכולל מידע על מבנה ה-NOM ואתרי הספיחה בשטח הפנים וב-bulk שלו. מהשוואת נתוני ספיחה של CBZ על NOM ממים עם אלו של מולקולה אחרת, המהווה מודל לפוטנציאל של CBZ ליצור אינטראקציות אי-ספציפיות, ניתן יהיה להעריך את תרומת האינטראקציות הספציפיות בקישור CBZ-NOM ובתרומה האפשרית של ההידרציה של NOM לאינטראקציות אלה.

5.3.1 התאמת מודל לאיזותרמת הספיחה של CBZ לכבול מתמיסה מימית

באיור 13 מוצגת איזותרמת הספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית. היחס בין ריכוז הספוח לריכוז בתמיסת בשיווי משקל הולך וקטן עם העלייה בריכוז CBZ בתמיסה. טבלה 7 כוללת פרמטרים של שלושה מודלים עבור איזותרמת הספיחה של CBZ ממים: מודל פרוינדליך, מודל לנגמיר ומודל ה-dual mode. המדד החשוב ביותר להתאמת איזותרמה למודל הינו sum of squares אשר קובע כי מודל ה-dual mode הינו המתאים ביותר (הערך הנמוך ביותר) לתיאור הספיחה של CBZ לכבול מתמיסה מימית. יחד עם זאת מדד ה- ρ עבור

הפרמטרים: זיקה וקיבולת הינו גבוה מהערך הקריטי (0.05) ומייצג את הסבירות לשגיאה, ומטיל בספק על מובהקות של מדדים אלו. לעומת זאת, למודל לנגמיר ישנם ערכים אפסיים ל- ρ , וסטיות תקן נמוכות יחסית לערכי הזיקה והקיבולת.



איור 13: איזותרמת ספיחה של CBZ על NOM מתמיסה מימית ביחס מוצק:תמיסה של 1:150. הקו האדום המקווקו מציין את שטח הפנים החיצוני של הכבול (mg kg^{-1}) מחושב לפי ספיחה של אטרזין (Borisover and Graber, 1997; Xing et al., 1997).

טבלה 7. ספיחה של CBZ לכבול מתמיסה מימית: התאמות האיזותרמה לשלושת המודלים. R^2 הינו מקדם הקביעה (determination coefficient), N הינו מקדם האי-ליניאריות במודל פרוינדליך, p הינו דרגת סבירות (Probability level), כאשר הערך הקריטי (Critical level) הינו 0.05.

חלוקה <i>partitioning</i>	קיבולת <i>capacity</i>	זיקה <i>affinity</i>	N	K_F מקדם חלוקה $L\ kg^{-1}$	R^2	Sum of squares of deviations of calculated values	מודל
			0.77±0.02 $p < 0.000$	197±16 $p < 0.000$	0.997	59093.08	פרוינדליך
	11537±1013 $p < 0.000$	0.011±0.001 $p < 0.000$			0.998	57557.35	לנגמיר
43.1±13.1 $p = 0.013$	3029±1719 $p = 0.13$	0.033±0.018 $p = 0.11$			0.985	353055.1	Dual- mode

את אי-הליניאריות של האיזותרמה ניתן להסביר בשני אופנים: (א) ספיחה של מולקולות CBZ מתרחשת בעיקר על שטח הפנים החיצוני של NOM, וככל שריכוז CBZ בתמיסה גדל נוצר מצב שבו מכלול אתרי הספיחה על שטח הפנים החיצוני של NOM מתקרב למילוי מרבי והספיחה מתרחשת בקושי רב יותר. תופעה זו מתבטאת על ידי אי-ליניאריות של עקום הספיחה (Borisover and Graber, 1998), או (ב) ספיחה של מולקולות CBZ מתרחשת גם בתוך ה-bulk של NOM, ומצב של מילוי אתרי הספיחה הפנימיים של NOM עם העלייה בריכוז CBZ בשיווי משקל הוא שמביא להתנהגות אי-ליניארית של איזותרמת הספיחה. על מנת לקבוע היכן מתרחש עיקר אינטראקציות הספיחה בין CBZ ל-NOM ועל ידי כך לנסות להסביר את אי-הליניאריות של איזותרמת הספיחה, יש להעריך את קיבולות הספיחה של כבול ל-CBZ בשטח הפנים החיצוני.

הערך המחושב עבור הקיבולת של שטח הפנים החיצוני של כבול Pahokee peat לספיחת אטרזין, מולקולה בעלת גודל דומה לזה של CBZ (נפחים מולריים של אטרזין ו-CBZ הינם: 181.7 ו-166.6 סמ"ק למול, בהתאמה), הינו $350-582 \text{ mg kg}^{-1}$ (Borisover and Graber, 1997; Xing et al., 1997). בהנחה שהדמיון בין גודל המולקולה של אטרזין ו-CBZ יקבע דמיון ביניהן גם בקיבולת הספיחה של שטח הפנים החיצוני של כבול, ניתן לומר כי קיבולת שטח הפנים החיצוני של כבול הינו, כמו עבור אטרזין, $350-582 \text{ mg kg}^{-1}$. קיבולות שהתקבלו עבור ספיחה של CBZ ממים על כבול במסגרת מודלים של לנגמיר ו-dual mode היו 11537 ± 1013 ו- $3029 \pm 1719 \text{ mg kg}^{-1}$, בהתאמה, ו"חורגות" משטח הפנים החיצוני המקסימלי עבור CBZ (איור 13). בהתייחס לממצאים הללו, ניתן לומר כי CBZ נספח לא רק על שטח הפנים החיצוני של הכבול אלא אף חודר אל תוך ה-bulk של החומר האורגני ונספח באתרי הספיחה שם. במקרה הזה, אם כך, ספיחה על שטח הפנים החיצוני של ה-NOM איננה מספיקה על מנת להסביר את אי-הליניאריות בספיחה של CBZ על כבול, כפי שמתאים במקרה של ספיחת פנגטרן ואטרזין על כבול (Borisover and Graber, 1998), אלא יש לייחס אותה בעיקר לאינטראקציות המתרחשות בתוך החומר האורגני.

האפשרות כי CBZ נספח, לחילופין, על שטח הפנים החיצוני בצורה דו שכבתית או רב שכבתית נתונה בספק בגלל צורתו של עקום הספיחה אשר אינו מדמה עקום S (Giles et al., 1960) וגם לא עקום עם ($N > 1$), ולכן אינו מתאים למודל BET. כאמור, בניגוד לממצאים בעבודתם של Borisover and Graber (1998) כי מולקולות בעלות נפח מולרי גדול יחסית, כמו פנגטרן ואטרזין, נספחות בעיקר על גבי השטח החיצוני של הסופח, CBZ, למרות גודלו, חודר את מבנה ה-NOM ונספח בתוכו. על מנת להסביר את השוני במנגנון הספיחה של

CBZ לעומת המולקולות האחרות ניתן להיעזר בגישה של סיוע מולקולות המים בחדירת המולקולה האורגנית הנספחת (ספיחה המסתייעת בהידרציה), במקרה של CBZ בלבד, אל תוך החומר האורגני.

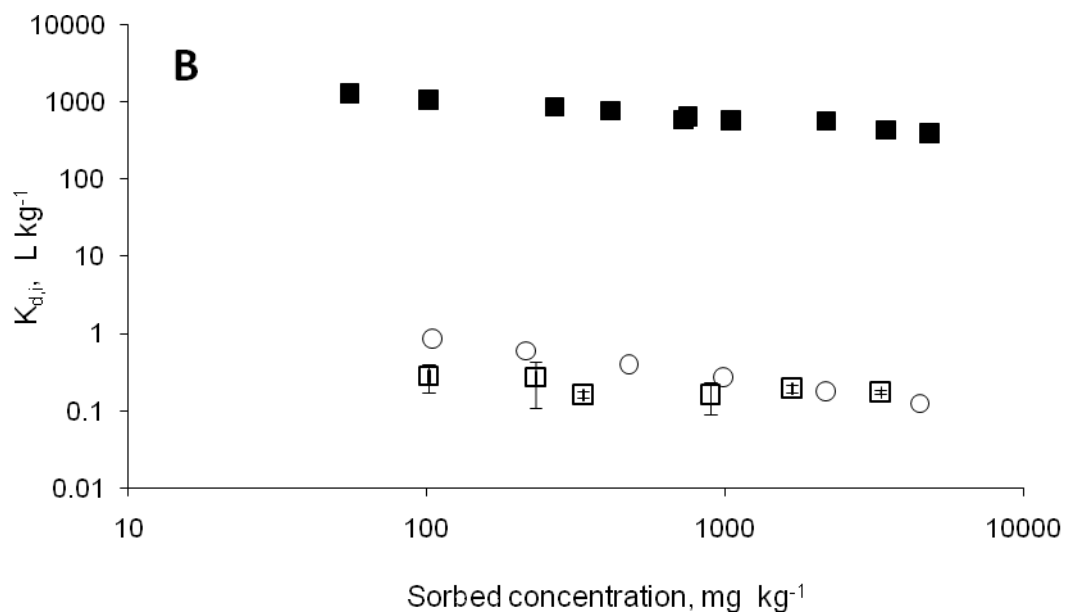
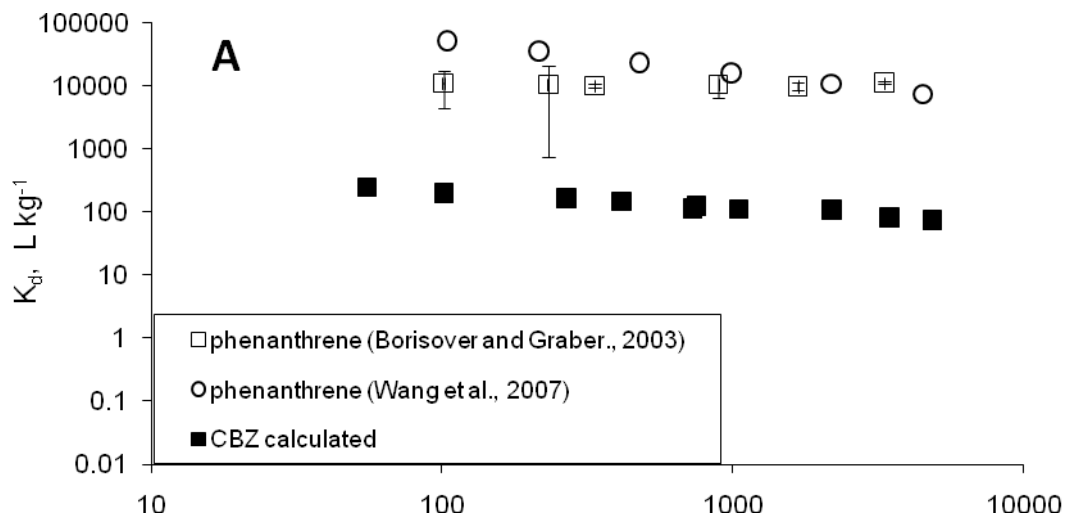
5.3.2 השפעת אינטראקציות CBZ-מים חיצוניים (bulk water) על ספיחה של CBZ על NOM מתמיסה מימית.

על מנת לקבוע מהו סוג האינטראקציות (אינטראקציות ספציפיות ו/או אינטראקציות בלתי-ספציפיות) העיקרי המתקיים בין CBZ לבין NOM בקרקע ולהסיק לגבי מנגנון האינטראקציה, נבחר פננטרן (PHEN) להוות ל-CBZ מולקולה של מודל להשוואה, בשל היותו בעל שלד א-פולרי דומה, שלוש טבעות ארומטיות בעלות סידור גיאומטרי עם זווית קטנה, וחסר הקבוצה הפונקציונלית. בנוסף לדמיון המבני בשלד הא-פולרי, ישנו אף דמיון מרחבי בין PHEN ל-CBZ המתבטא בערכי נפח מולרי דומים: 151.2 (Windholz, 1983) ו- $166.6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (Latere et al., 2007), בהתאמה. באופן דומה, PHEN ו-CBZ מאופיינים על ידי רפרקטיביות מולרית (MR- Molar Refractivity) דומה, 62.2 ו- $72.3 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$, בהתאמה (Borisover and Graber, 1997.; Tasso et al., 2000). MR דומה מתייחסת, דרך פולריזביליות מולקולרית, ליכולת דומה של שתי המולקולות ליצור אינטראקציות דיספרסיביות שהן אינטראקציות בלתי-ספציפיות כגון, דיפול רגעי-דיפול מושרה (Hirshfelder et al., 1954). השוואה בין מדדי האינטראקציות של שתי התרכובות עם NOM של ככול תיתן אינדיקציה למנגנון האינטראקציות העיקרי של CBZ עם NOM. Borisover and Graber (2003) הציעו כי האפשרות ליצירת קשרי π - π בין הטבעות הארומטיות של PAH's לבין NOM ממוים (ב-pH נייטרלי) הינה זניחה ביחס לשאר האינטראקציות הלוקחות חלק בספיחה. לכן, ניתן להתייחס אל פננטרן כאל תרכובת מודל ל-CBZ בעלת פוטנציאל ליצירת אינטראקציות בלתי-ספציפיות.

איור 14A מראה נתונים של ספיחה, K_d , של CBZ על כבול ממוים מתמיסה מימית, כפי שנמדדו בעבודה זו, אל מול נתוני ספיחה, K_d , ספרותיים של PHEN על אותו כבול ממוים בתמיסה מימית על פי Borisover and Graber (2003) ו-Wang et al. (2007), בסקאלה לוגריתמית. מהשוואת ערכי K_d של CBZ ו-PHEN עולה כי ספיחת PHEN לכבול הינה חזקה יותר עד כדי 1.5-2 סדרי גודל מזו של CBZ בכל ריכוז נתון של CBZ ספוח. תופעה זו עשויה להיות מוסברת על ידי שתי סיבות אפשריות: (1) PHEN יוצר אינטראקציות בלתי-ספציפיות חזקות יותר עם שירים א-פולריים של NOM בכבול ו/או- (2) בהיותו מולקולה בעלת אופי

הידרופובי, PHEN נדחה בצורה חזקה יותר על ידי המים בתמיסה, ולכן נוטה להימצא פחות בפאזה זו. לחילופין, CBZ יוצר אינטראקציות חזקות יותר עם המים במדיום הממס בהשוואה לאינטראקציות מים-PHEN, ולכן אינטראקציות חזקות אלה מחלישות את הזיקה של CBZ ל-NOM במים בהשוואה לספיחת PHEN. על מנת להשוות את חוזק האינטראקציות של CBZ ו-PHEN ל-NOM הממיום בלבד, יש להסיר את גורם האינטראקציות תרכובת מומסת-מים. פעולה זו נעשתה באמצעות משוואה 6 (סעיף 4.9.2) (Borisover and Graber, 2003). כזכור, באמצעות משוואה זו ניתן לדמות מצב היפותטי בו התרכובות המומסות נמצאות בשווי משקל בין פאזה של ממס אינרטי (ללא אינטראקציות ספציפיות ביניהם) לבין פאזה של סופח הממיום באופן מלא, מצב המתואר על ידי קבוע של חלוקה היפותטית, $K_{d,i}$. יש להבדיל מערכת היפותטית מסוג זה ממערכת בה התרכובת הנספחת הינה בשווי משקל בין הממס האינרטי לבין הסופח היבש (הבלתי ממיום), מערכת הניתנת לקביעה באופן ישיר על ידי מדידה. בנוסף, מערכת זו נבדלת ממערכת בה התרכובת הנספחת הינה בשווי משקל בין הממס האינרטי לבין הסופח הממיום כפי שניתן ליצור באופן ניסיוני. חשיבות ההבחנה בין השניים נובעת מכך שבמערכת ניסיונית שכזו שכבת הביניים (interface) בין שטח הפנים של NOM לבין הפאזה הנוזלית מכילה הקסאדקאן עם "טיפות" של מים. מערכת זו הינה מורכבת יחסית למערכת היפותטית בה שכבת הביניים בחלוקה של תרכובת בין סופח ממיום והקסאדקאן הינה זהה לשכבת הביניים בין סופח ממיום ומים.

הפחמימן הקסאדקאן (C_{16}), נבחר כממס האינרטי לחישוב המקדם של החלוקה ההיפותטית, כאמור, מהסיבות הבאות: (1) הקסאדקאן הינו פחמימן רווי בעל חוסר יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות. (2) נמצא כי ערכי $\log H_i$ (קבוע הנרי עבור חלוקת התרכובת בין פאזה גזית לממס אינרטי במיהול אינסופי) הינם זהים עבור מספר תרכובות בעלי פולריזביליות אלקטרונית דומה (Borisover and Graber, 1997; Abraham, 1988). עבור אותן תרכובות השוואת $K_{d,i}$ על בסיס הקסאדקאן הינו כהשוואת ערכי H_x (קבוע החלוקה של התרכובת בין הפאזה הגזית לבין הסופח הממיום), בהם לא לוקחת חלק שום תרומה של אינטראקציות תרכובת-ממס, על פי הגדרה. הרחבה על בחירת הקסאדקאן כממס אינרטי ניתנת במאמר של Borisover and Graber (2003).



איור 14: מקדם חלוקה ($L\ kg^{-1}$) של התרכובות האורגניות בין NOM הממוים באופן מלא לתמיסת שיווי המשקל כנגד הריכוזים הספוחים שלהם על NOM הממוים ($mg\ kg^{-1}$). A- מקדם חלוקה נמדד, K_d , עבור ספיחה מתמיסה מימית על כבול ממוים באופן מלא. B- מקדם של חלוקה היפותטית, $K_{d,i}$, עבור ספיחה מתמיסת הקסאדקאן על כבול ממוים באופן מלא.

איור 14B מראה קבועים של חלוקה היפותטית, $K_{d,i}$, של CBZ בין כבול ממוים לתמיסת הקסאדקאן, כפי שחושבו מנתונים של בעבודה זו, אל מול קבועים של חלוקה, $K_{d,i}$, של PHEN על אותו כבול ממוים בתמיסת הקסאדקאן שחושבו על פי נתונים מ-Borisover and Graber (2003) ו-Wang et al. (2007), בסקאלה לוגריתמית. בהשוואת ערכי קבועי החלוקה המחושבים על בסיס הקסאדקאן, $K_{d,i}$, עבור CBZ ו-PHEN, התקבלה תמונה הפוכה מזו שנצפתה בהשוואת ערכי קבועי החלוקה הניסיוניים של התרכובות בין הפאזה הסופחת למדיום המימי (איור 14A): ערכי $K_{d,i}$ של CBZ גבוהים עד כדי שלושה סדרי גודל מערכי $K_{d,i}$ של PHEN בכל טווח הריכוזים הספוחים שלהם על NOM. כלומר האינטראקציות ש-CBZ יוצר עם NOM הממוים הינם חזקים הרבה יותר מאשר אלו שיוצר PHEN עם אותו סופח. בעבודתם של Borisover and Graber (1997) נקבעה המסקנה כי למומנט הדיפול של מולקולה יש תרומה יחסית קטנה ליצירת אינטראקציות בלתי-ספציפיות בין תרכובת אורגנית ל-NOM ממוים. באופן פרטני, על פי נתונים של מגוון רחב של תרכובות אורגניות בעלות פוטנציאל לאינטראקציות בלתי-ספציפיות וכאלה עם פוטנציאל לקישור ספציפי כאחד, ל- $\log L_h$ (מתאר את החלוקה של תרכובת אורגנית בין הקסאדקאן לפאזה גזית) הייתה תלות ליניארית ב-MR. לעומת זאת, כשהוצגה התלות של $\log L_{oc}$ (מתאר את החלוקה של תרכובת אורגנית בין הפחמן האורגני בקרקע ממוימת לפאזה הגזית) ב-MR לכל התרכובות בעלות היכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות הייתה חריגה מקו הרגרסיה ואילו התרכובות היוצרות אינטראקציות בלתי ספציפיות, ו-PHEN ביניהן, הראו תלות ליניארית ב-MR עם שיפוע דומה מאוד לזה של קו התלות בין $\log L_h$ ל-MR. מכאן, PHEN לא ניקשר באופן ספציפי לפחמן האורגני בקרקע. ובכל זאת, אם ל-PHEN יש פוטנציאל ליצירת קשרים ספציפיים עם NOM (Zhu et al., 2004) הרי שקיומם במערכת זו הינו זניח יחסית לפוטנציאל הרב ליצירת קישור ספציפי בין CBZ ל-NOM. מנתונים אלה ניתן להסיק כי אינטראקציות CBZ עם NOM ממוים כוללת תרומה משמעותית של אינטראקציות ספציפיות, כנראה דרך קבוצות פולריות, כגון קשרי מימן, באמצעות אחד או יותר מהשיירים הבאים: החנקן ההטרו-ציקלי וקבוצת האמיד: האמין והקרבוניל. ניתן לבסס טענה זו על עבודתם של Borisover and Graber (2003), בה דווח כי מתוך מגוון מולקולות שספיחה שלהן נבדקה על מצע סופח הזהה לזה שנבדק בעבודה זו (Pahokee Peat), ובוצעה בהן אותה המרה חישובית למערכת היפותטית בה הממס הוא אינרטי, מולקולות שהכילו חנקן הטרו-ציקלי כגון פירידין (Pyridine), חנקן הטרו-ציקלי ואמין כגון אטרזין ומולקולות עם קבוצת הידרוקסיל כגון ניטרופנול (Nitrophenole), פנול (Phenol) ובנזיל-אלכוהול (Benzyl Alcohol) הראו את חוזק

האינטראקציות הגבוה ביותר עם NOM במונחים של $K_{d,i}$ ($L \text{ kg}^{-1}$). לבנזיל אלקוהול היו ערכים גבוהים יותר של $K_{d,i}$ מאשר איזומר שלו, המכיל קבוצת אתר בלבד, מה שמעיד על אינטראקציות חזקות יותר של בנזיל אלקוהול עם NOM, כנראה בזכות קשרי המימן שיוצרת קבוצת ההידרוקסיל. גם מולקולה שהכילה קרבוניל, כגון אצטופנון (Acetophenon), הראתה אינטראקציות חזקות עם NOM יחסית למולקולות פולריות אחרות, אך יחסית לאלו המוזכרות למעלה זו הייתה נמוכה בכמה סדרי גודל. לדוגמא, ביחס לפנול, ערכי $K_{d,i}$ של אצטופנון היו נמוכים בכ- 2 סדרי גודל בממוצע מאלו של CBZ בכל טווח הריכוזים הספוחים על NOM, וביחידת סדר גודל אחת בממוצע ביחס לבנזיל אלקוהול בכל טווח הריכוזים של התרכובת הנספחת על NOM.

מהשוואת המקדם של החלוקה ההיפותטית, $K_{d,i}$, של CBZ בין NOM ממוים להקסאדקאן לזה של המולקולות הפולריות שהוזכרו לעיל, עולה כי אינטראקציות של CBZ גבוהות מאלו של פנול בכ- 0.4-0.6 סדרי גודל ($L \text{ kg}^{-1}$), ונמוכות ב- 0.5 סדר גודל בערך מאלו של ניטרופנול. יש לציין כי עבור ניטרופנול ופנול נמדדו ערכי אינטראקציה הגבוהים ביותר מכל סדרת המולקולות שנבדקה על ידי Borisover and Graber (2003), כלומר אינטראקציות CBZ ל- NOM נמצאות בסקאלת הערכים הגבוהים ביותר של חוזק האינטראקציות עם NOM מבין התרכובות הא-פולריות והפולריות שנבדקו בעבודה זו.

לסיכום, ניתן לומר כי ליכולת של CBZ ליצור אינטראקציות ספציפיות עשויה להיות תרומה רבה לחוזק האינטראקציות בינו לבין הסופח הממוים.

5.4 השפעת מים קשורים ל- NOM (הידרציה) על אינטראקציות CBZ-NOM

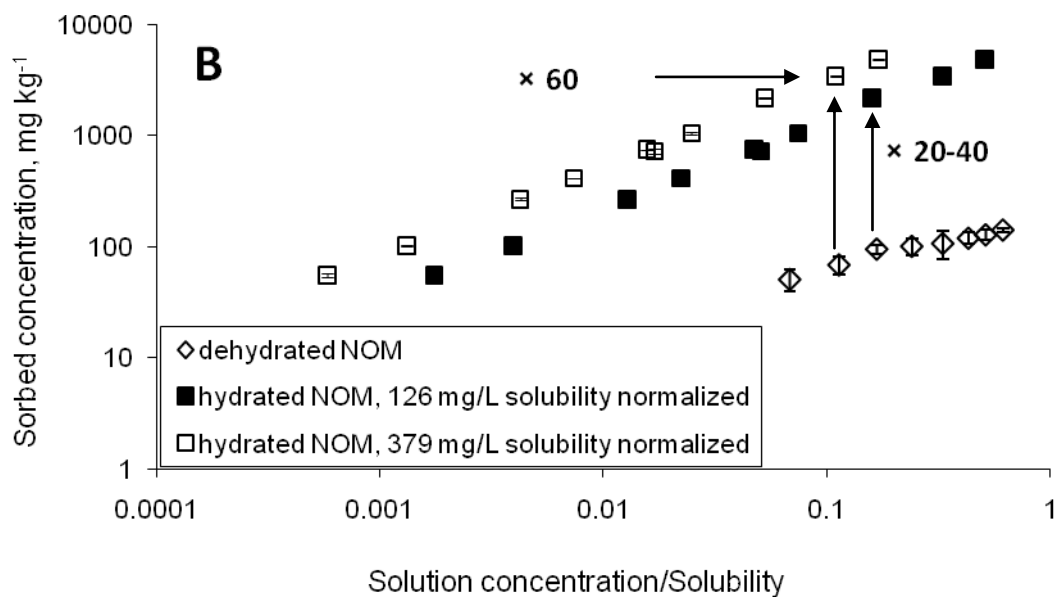
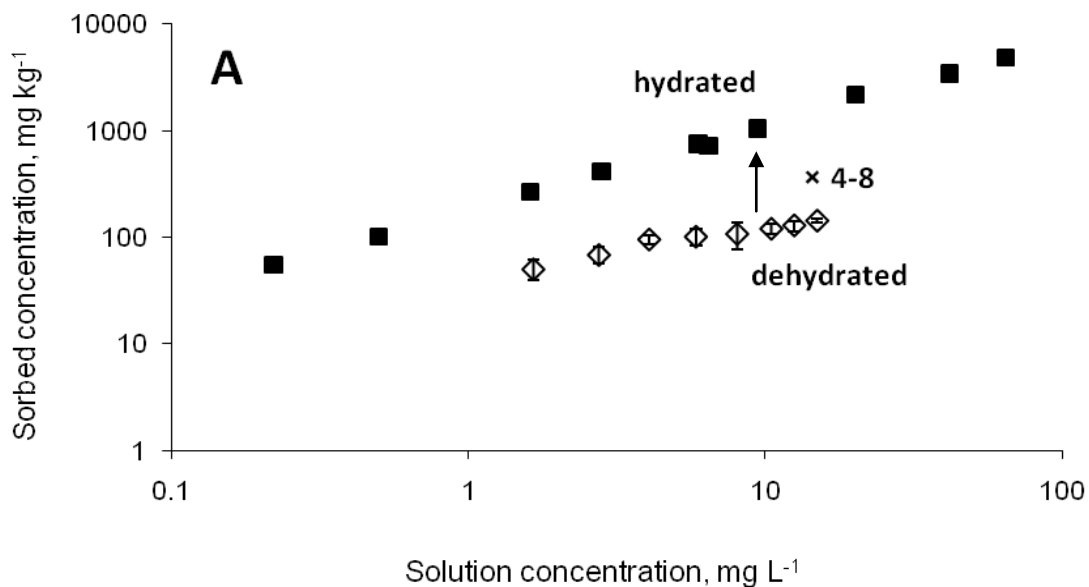
בפרק הקודם נבחן חוזק האינטראקציות של CBZ עם NOM הממוים באופן מלא והתרומה האפשרית של הקישור הספציפי לאינטראקציות CBZ-NOM. על מנת להעריך מה תהיה ההשפעה של מים קשורים ל- NOM על אינטראקציות CBZ-NOM נערכה השוואה בין אינטראקציות שנמדדו על NOM ממוים באופן מלא (בתמיסה מימית) אל מול אינטראקציות שנמדדו על NOM יבש (בתמיסת הקסאדקאן). כמו כן, נעשתה השוואה בין אינטראקציות CBZ-NOM שנמדדו על NOM בדרגות מיום שונות, על מנת לבדוק אם יש שינוי בהשפעת ההידרציה על האינטראקציות לאורך טווח רחב של רטיבות ה- NOM.

5.4.1 ספיחת CBZ על NOM ממוים באופן מלא

על פי איזותרמות הספיחה של CBZ ממים ומהקסאדקאן (איור 15A) נמצא כי ספיחה של CBZ ממים גבוהה יותר פי 4-8 מאשר ספיחה שלו מהקסאדקאן, בטווח הריכוזים של CBZ שנמדד בתמיסת שיווי המשקל בהקסאדקאן. מאחר ואיזותרמות אלו מושפעות גם מאינטראקציות מומס ממס, אשר שונות במים ובהקסאדקאן, לא ניתן, על פי צורת ההצגה של איזותרמות אלה, להעריך את חוזק האינטראקציות נטו של CBZ עם NOM הממוים (או האפיניות של NOM ממוים ל-CBZ) בהשוואה לזה היבש. כדי שניתן יהיה לערוך השוואה זו היה צורך להמיר את ערך ריכוז המומס בתמיסה באקטיביות שלו, אשר מתייחסת למצב סטנדרטי של התרכובת הנספחת שאינו מושפע מהממס (Graber and Borisover, 1998; Borisover et al., 2001). לדוגמא, דווח על אפיניות של זבל אורגני כסופח ל-PHEN, בספיחה ממים, בערך של $0.0253 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ (Huang et al., 1997). באמצעות נתונים עבור המעבר של PHEN ממים להקסאדקאן (Abraham et al., 1994), ניתן לנרמל ערך זה על ידי אלימינציה של אפקט הדחייה ההידרופובית של המים כלפי PHEN. לאחר תיקון זה נמצא כי אפיניות של הסופח ל-PHEN בספיחה מהקסאדקאן הייתה קטנה במספר סדרי גודל מאפיניות הספיחה שנקבעה ממים, וערכה היה $0.074 \text{ L mmol}^{-1}$ ($5.77 \cdot 10^{-7} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$). קירוב לאקטיביות של מומס ניתן להשיג על ידי נרמול של ריכוז המומס בתמיסה למסילותו בממס הספציפי (חלוקה של ריכוז המומס בתמיסה במסילותו באותה תמיסה) (Borisover and Graber, 2002b). על ידי פעולה זו נבנו איזותרמות חדשות על בסיס ריכוז CBZ מנורמל למסילות בתמיסה (תמיסה מימית ותמיסת הקסאדקאן). באיור 15B מוצגות שתי איזותרמות הספיחה של CBZ על NOM: על NOM ממוים באופן מלא (מתמיסה מימית) בהשוואה ל-NOM יבש (מתמיסת הקסאדקאן) כאשר ציר X הינו ריכוז CBZ בתמיסת שיווי המשקל מחולק למסילותו באותו ממס (מים או הקסאדקאן). על פי איזותרמות אלו, בריכוז מנורמל מסוים של CBZ בתמיסה, ריכוז ספוח של CBZ ממים גבוה יותר פי 20-40 בהשוואה לריכוז ספוח מהקסאדקאן.

תיקון נוסף לאיזותרמות הללו נדרש בעקבות הבדלים במסילות של שתי צורות שונות של CBZ (סעיף 1.4.1) במים. מסילות CBZ, כפי שנמדדה בעבודה זו, הינה 126.1 mg L^{-1} . ערך זה נמצא בהתאמה עם ערכים המדווחים בספרות עבור CBZ די-הידרט (dihydrate) ב-25 מעלות צלסיוס (125 mg L^{-1} ו- 126 mg L^{-1} ; Murphy et al., 2002; Ono et al., 2002), בהתאמה). ידוע כי CBZ-dihydrate מוצק הנו הצורה היציבה ביותר, מבחינה תרמודינמית, של CBZ הגבישי הנמצא באסוציאציה עם מולקולות מים, ונמצא בשיווי משקל עם תמיסה מימית רוויה של CBZ. מאחר ולא ידועה צורה מוצקה של CBZ מסולבט הנמצאת בשיווי משקל

עם תמיסה רוויה של CBZ בממס פחמימני, לא יהיה זה נכון להשוות איזותרמות מנורמלות על פי מסיסות במים ובהקסאדקאן של צורות שונות של CBZ מוצק. לכן, על מנת לנרמל את ריכוז CBZ במים השתמשנו בערך המסיסות של CBZ בלתי-ממיום במים (CBZ-anhydrous), 379 mg L^{-1} (Murphy et al., 2002). כתוצאה מכך, ההבדל בריכוזים של CBZ ספוח בין ספיחה ממים לספיחה מהקסאדקאן התעצם אף יותר והיה פי 60 גבוה יותר, בריכוז מנורמל ספציפי בתמיסה (איור 15B). מכאן ניתן להסיק כי המיום של הסופח NOM הגביר באופן משמעותי את אינטראקציות CBZ-NOM (אפקט הגברת הספיחה על ידי הידרציה) יחסית לאינטראקציות CBZ-NOM בסביבת הקסאדקאן (NOM יבש). תופעה זו יכולה להיות מוסברת על ידי קיום אינטראקציות סלקטיביות של CBZ עם אתרים א-פולריים ב-NOM. בסביבה יבשה, הקסאדקאן עשוי להוות מתחרה עם CBZ על אותם אתרים. לכן, בהשוואת איזותרמות הספיחה המנורמלות על פי מסיסות CBZ בשני הממסים, נראה כי האינטראקציות של CBZ עם NOM בסביבה של הקסאדקאן הינן פחותות וחלשות יותר. מאחר ואיזותרמות ספיחה של פחמימנים רוויים על אותו כבול מפאזה גזית (Chiou and Kile., 1994) וממים (Zhu and Pignatello., 2005) היו ליניאריות, ניתן לומר כי התחרות של הקסאדקאן על אתרי ספיחה א-פולריים ב-NOM איננה גורם משמעותי לתופעה. מכאן, כנראה שחלקן של האינטראקציות הא-פולריות של CBZ באתרי ספיחה א-פולריים הינו בעל תרומה זניחה באופן יחסי.



איור 15: איזותרמות ספיחה של CBZ על כבול ממוים ממים (hydrated) ועל כבול יבש (בהקפאה) מהקסאדקאן (dehydrated). ריכוז CBZ ספוח (mg kg^{-1}) כנגד (A) ריכוז בתמיסה בשווי משקל (mg L^{-1}) ו- (B) ריכוז בתמיסה בשווי משקל מחולק במסיסות CBZ בתמיסה (חסר יחידות).

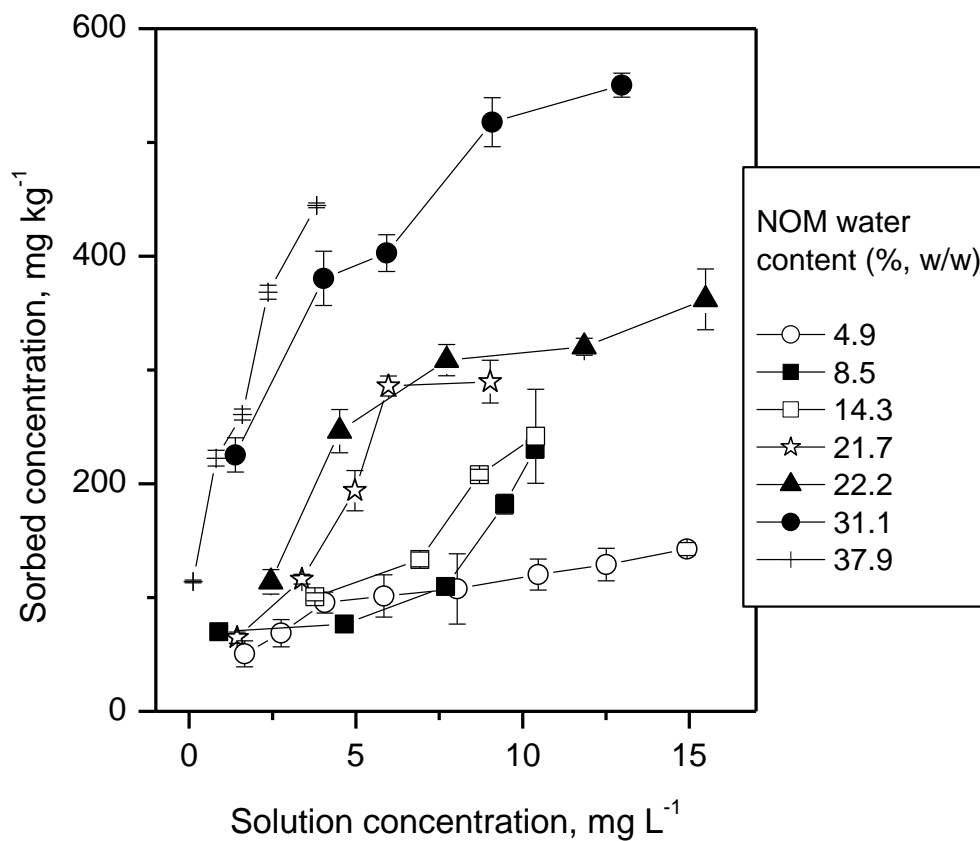
אפקט הגברת הספיחה של CBZ על NOM על ידי מים הקשורים ל- NOM הוא הגבוה ביותר שדווח עד כה בספרות עבור הגברת אינטראקציות של תרכובות אורגניות נספחות עם NOM על ידי מים. דווח על אפקט הגברה של פי 4-8 ו- 6-15 באינטראקציות של ניטרופנול עם כבול והומין, בהתאמה (Borisover and Graber, 2002b; 2004). אפקט הגברה של פי 2-9 דווח עבור פירידין באינטראקציה עם כבול (Graber and Borisover, 1998) בנוסף, Graber et al (2007) דיווחו על אפקט הגברה של 16-18 באינטראקציות של פנול עם כבול. נתונים אלו מפתיעים לאור העובדה כי אף למולקולות פנול וניטרופנול פוטנציאל גבוה ליצירת אינטראקציות ספציפיות בקשרי מימן עם NOM ועם מים הקשורים ל- NOM. ההסבר לניגודיות הזו טמון בפרמטר של גודל המולקולה. פנול וניטרופנול הינן מולקולות קטנות יותר מ- CBZ (נפח מולרי $87.9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (Windholz, 1983), $93.7 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (The Merck Index, 1996), ו- $166.6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (Latere et al., 2007), בהתאמה), המסוגלות לחדור את ה- NOM ביתר קלות וללא "תיווך" של מים, או לחילופין, בעזרת מספר מולקולות מים קטן יותר מאשר זה הדרוש לחדירת CBZ לחומר האורגני. על פי מודל LSM (Borisover and Graber, 2002), תפקיד המים באפקט ההגברה מתבטא בניתוק קשרים לא קוולנטיים בתוך המטריקס של ה- NOM, באמצעות החלפת השיירים המנותקים במולקולות מים, ועל ידי כך "פתיחת" החומר האורגני לחדירת מולקולה אורגנית. על פי מודל זה מספר מולקולות מים שונה נדרש עבור תרכובות אורגניות שונות כתלות בנפחן המולרי, באופן שבו למולקולות גדולות יידרש מספר רב יותר של מולקולות מים על מנת לסייע בחדירתן ל- NOM. לכן, לנוכחות מים קשורים ל- NOM יש משמעות רבה יותר עבור CBZ מאשר ליתר התרכובות שהוזכרו לעיל.

לסיכום, למים הקשורים ל- NOM ישנה השפעה חיוביות על אינטראקציות CBZ-NOM, באופן שבו נוכחות של מים מגבירה באופן משמעותי את הספיחה של CBZ על NOM יחסית לשיעור הספיחה בסביבה ללא מים. בסעיף הקודם נידונה תרומת הפוטנציאל של CBZ ביצירת אינטראקציות ספציפיות לקישור NOM-CBZ. מפרק זה של העבודה ניתן לומר כי לא בלבד ששיעור ההגברה הגבוה, יחסית, של הספיחה על ידי הידרציה תלוי באינטראקציות הספציפיות ש- CBZ יכול ליצור אלא גם במבנה הפיזיקלי (גודל המולקולה שלו).

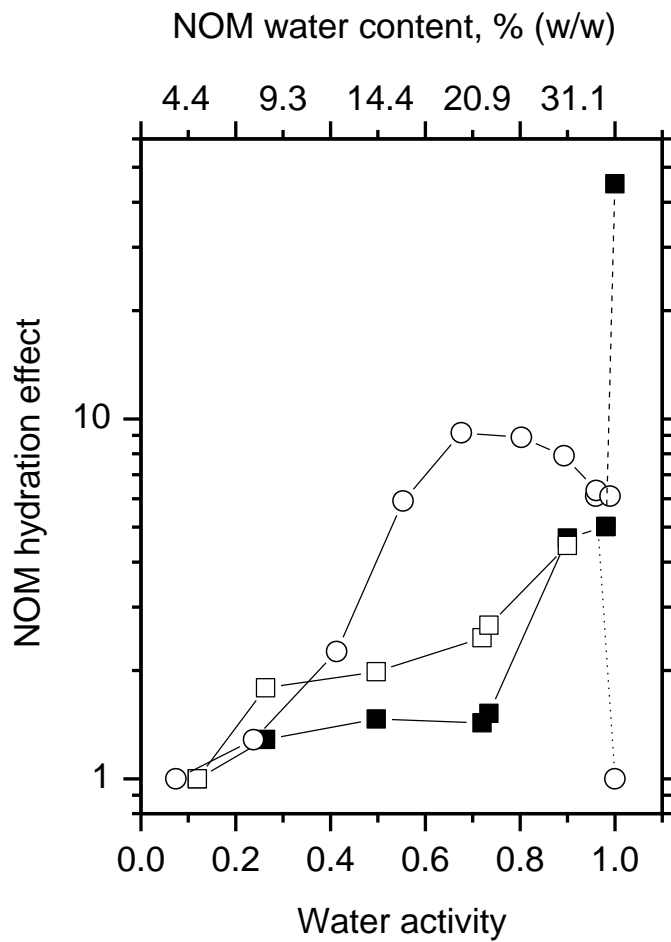
5.4.2 ספיחה של CBZ על NOM בדרגת הידרציה משתנה

איזותרמות ספיחה של CBZ מהקסאדקאן לסופח כבול עם תכולת רטיבות משתנה מוצגות באיור 16, כאשר ריכוז CBZ ספוח מוצג כתלות בריכוזו בתמיסת הקסאדקאן. ניתן לראות באופן ברור, כי אינטראקציות NOM-CBZ גוברות כאשר תכולת המים בסופח גדלה. כמו כן,

צורת האיזותרמה דמוית צורת L בדרגת המיזם המינימלית של הכבול, משתנה בדרגת מיזם בינונית (8.5-21.7%), לצורה סיגמואידית של איזותרמה, אשר העלייה החדה שלה נעה עם דרגת המיזם העולה לטווחים קטנים יותר של ריכוז CBZ בתמיסה. בדרגות מיזם גבוהות יותר, העלייה החדה בעקום נעלמת (או נוטה לעבר טווחי ריכוזי CBZ מומס קטנים אף יותר, מעבר לטווח הריכוזים הנלמד). למרות שיש צורך באיזותרמות ספיחה מפורטות יותר ניתן לומר כי המגמה של שינוי צורת האיזותרמה עשויה להתאים לרעיון כי החדירה של מולקולות ה-CBZ לתוך החומר האורגני דורשת השתתפות של מספר מולקולות נספחות. בהתאם למודל LSM, ייתכן ולמולקולות מים יש תפקיד בתהליך קואופרטיבי זה, והן עושות את החדירה של מולקולות CBZ קלה יותר בריכוזים הנמוכים שלו.



איור 16. ספיחה של CBZ מהקסאדקאן על כבול בתכולות מים שונות (4.9-37.9%).



- Partially hydrated
NOM (in *n*-hexadecane):
- 2 mg/L of CBZ
 - 10 mg/L of CBZ
 - 10 mg/L of phenol
- Fully hydrated NOM (in water):
- 2 mg/L of CBZ
 - 10 mg/L of phenol

איור 17. השפעת של הידרציה חלקית ומלאה של כבול על ספיחה של פנול (נתונים מ- Graber and Borisover, 1998; Graber et al., 2007) ושל CBZ. ריכוזי CBZ בתמיסה (בהקסאדקאן) מהם חושבו מקדמי החלוקה מצוינים במקרא. ציר תכולת הרטיבות של כבול איננו ליניארי ביחס לציר אקטיביות המים.

כתוצאה מכך, ההגברה של אינטראקציות CBZ-NOM על ידי הידרציה בריכוזי CBZ גבוהים דורשת פחות מיום של NOM. על מנת להדגים זאת, קבועי חלוקה רגילים (ריכוז ספוח/ריכוז בתמיסה) של CBZ, בתכולות הרטיבות השונות ובשני ריכוזי שיווי משקל שונים של CBZ בתמיסת הקסאדקאן (2 mg L^{-1} ו- 10 mg L^{-1}), חושבו מתוך הנתונים באיור 16 ונורמלו לקבועי החלוקה בדרגת ההידרציה המינימלית (4.9% משקלי), לקבלת ערכי שיעור הגברת האינטראקציות על ידי הידרציה (אפקט ההידרציה). לפי הצורך, ריכוז ספוח של CBZ נקבע על ידי אינטרפולציה של ערכים שנקבעו בריכוזי CBZ בתמיסה הקרובים ביותר. מקדמי החלוקה המנורמלים מוצגים באיור 17 כנגד תכולת המים ההתחלתית של הכבול וכנגד אקטיביות המים (ביחס למים נוזליים טהורים) בתמיסת הקסאדקאן. תכולת הרטיבות של הסופח לא הושפעה מנוכחות של הקסאדקאן (או של נפחי האוויר הקטנים בכלי האינקובציה) הודות לכמויות הגדולות מספיק של מים בדוגמאות של סופח הממיום בדרגות השונות (Graber et al., 2007). אקטיביות המים עבור תכולת מים ספציפית של NOM חושבה על ידי התאמה של איזותרמת ספיחה של מים על כבול Pahokee (Graber et al., 2007) עם משוואת לנגמיר-פרוינדליך (Sips, 1948, משוואה 10).

לשם השוואה, איור 17 כולל גם נתונים מנורמלים באופן דומה עבור ספיחה של פנול על אותו סופח בדרגות הידרציה שונות (Graber et al., 2007), בריכוז שיווי משקל של 10 mg L^{-1} פנול בתמיסת הקסאדקאן. בריכוז זה של פנול, טווח הריכוזים של פנול ספוח בדרגות מיום שונות של כבול דומה לזה של CBZ ($110\text{-}1110 \text{ mg kg}^{-1}$ פנול בהשוואה ל- $118\text{-}525 \text{ mg kg}^{-1}$ של CBZ בריכוז 10 mg L^{-1} ול- $56\text{-}281 \text{ mg kg}^{-1}$ של CBZ בריכוז 2 mg L^{-1}). באופן ברור, עלייה חדה בספיחת פנול התרחשה בדרגה נמוכה יותר של הידרציה של NOM בהשוואה עם CBZ. כך, אפקט ההידרציה על ספיחה של פנול הגיע למקסימום באקטיביות של מים בערך 0.65 כאשר זה של CBZ היה עדיין במגמת עלייה בנקודה זו. אקטיביות המים וטווח דרגת המיום של כבול המתאימים להגברה המקסימלית של ספיחת פנול היו דומים עבור ריכוזים שונים של פנול בתמיסה שנעו בטווח של $10\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$ (Graber et al., 2007).

לכן, על מנת להשיג עליה בספיחה בדרגת הידרציה עולה של NOM, CBZ דורש יותר מים קשורים ל-NOM מאשר דורש הפנול. את זאת ניתן להסביר בהתחשב בגודלו הרב של CBZ בהשוואה לזה של פנול (נפח מולרי $166.6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$) (Latere et al., 2007) כנגד $87.9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (Windholz, 1983), בהתאמה). על פי Graber et al. (2007) ניתן לחזות כי נפח גדול יותר של נספח בעל פוטנציאל לאינטראקציות ספציפיות עשוי לגרום להפרעות רבות יותר בשיירים ב-NOM, מספר גדול יותר של חיבורים "שבורים" ומספר גדול יותר של מולקולות

מים הדרוש לשם פיצוי על אותם ניתוקים ב- NOM. איור 17 כולל גם נתונים על ספיחה היפותטית של CBZ ופנול מהקסאדקאן על כבול סופח הממזים באופן מלא (באקטיביות של מים בערך של יחידה). נתונים אלו נקבעו באמצעות (1) המרת נתוני הספיחה ממים למעבר מהקסאדקאן לסופח הממזים באופן מלא לפי (משוואה 7), (2) חישוב מקדם החלוקה $K_{d,i}$ על בסיס אקטיביות (משוואה 8), ו- (3) נרמול מקדמי החלוקה לערכים $K_{d,i}$ שנקבעו באופן ניסיוני בהקסאדקאן, בדרגת מיום מינימלית של NOM. נתוני ספיחה של פנול ממים לקוחים מ- Graber and Borisover (1998). קבועי הנרי (Abraham et al., 1994) ומסיסיות הוצבו במשוואה 6 עבור פנול ו- CBZ, בהתאמה. בריכוז 10 mg L^{-1} פנול בתמיסת הקסאדקאן, אינטראקציות חזקות עם NOM בדרגות הידרציה בינוניות (Graber et al., 2007) נעלמו כאשר ה- NOM היה ממזים לחלוטין. בניגוד לכך, אינטראקציות NOM-CBZ ממשיכות לעלות באופן חד כאשר NOM ממזים לחלוטין.

החשיבות של צורת העקום המתאר את אפקט ההגברה כתלות באקטיביות המים נובעת, בין השאר מנוכחות או אי-נוכחות של נקודת מקסימום בטווח ספציפי של אקטיביות מים. ירידה בהגברת הספיחה לאחר השיא עשויה לרמז על דומיננטיות של תהליך תחרותי המתקיים בין מולקולות המים לבין הנספח על אתרי הספיחה. לעומת זאת, עלייה מתמדה בהגברת הספיחה כתלות באקטיביות המים יכולה להתקשר לשיתוף בין מספר מולקולות מים ובין התרכובת הנספחת בתהליך של שינוי המבנה המרחבי ו/או המולקולרי של NOM.

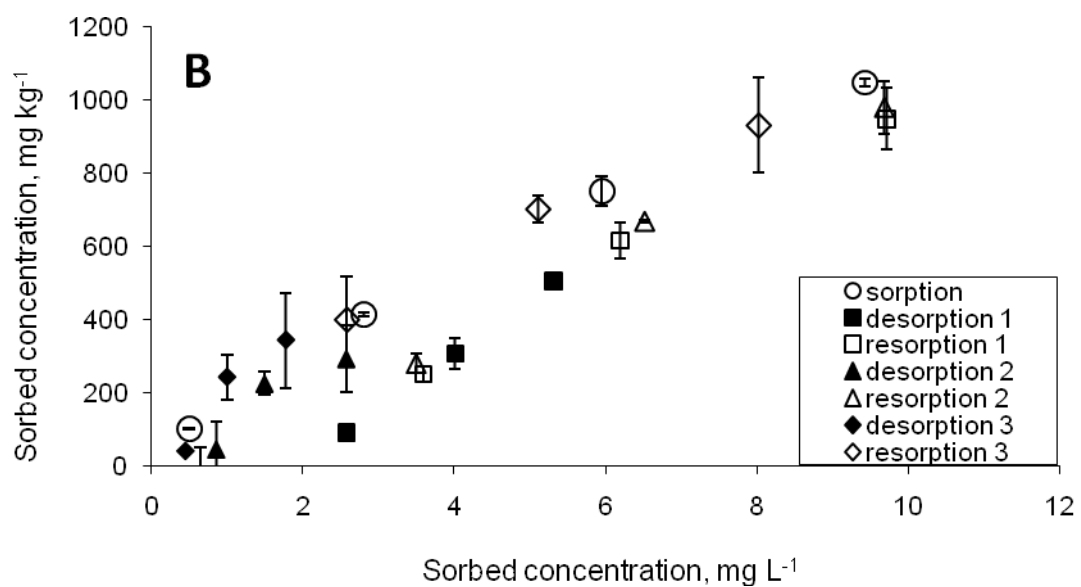
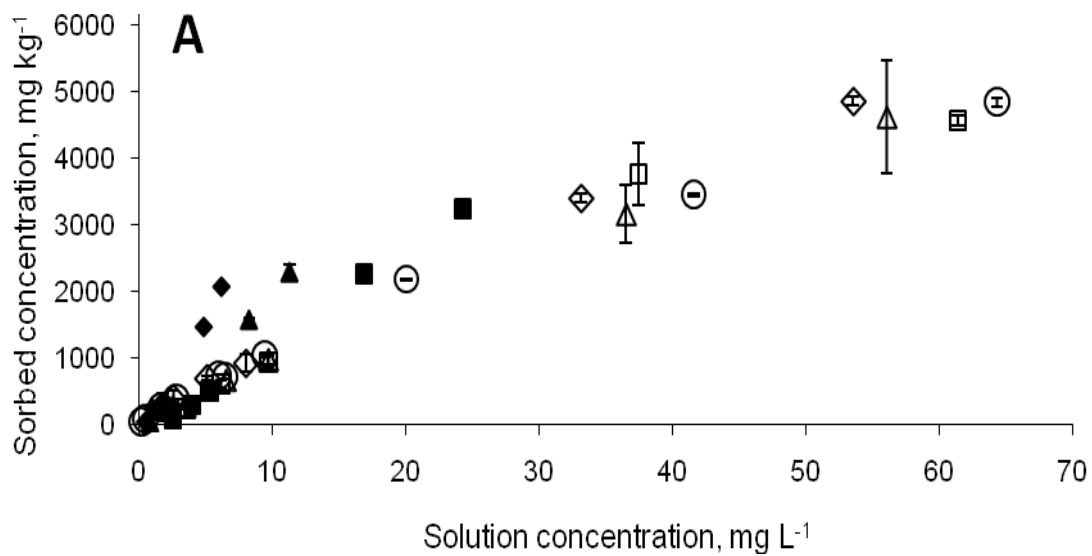
5.5 שחרור וספיחה חוזרת (resorption) של CBZ על NOM בתמיסה מימית ובתמיסת הקסאדקאן

אחת הסיבות לעריכת ניסויים של שחרור וספיחה מחדש היא לבחון את ההגעה של המערכת לשיווי משקל בספיחה ובשחרור. כמו כן, על פי הממצאים ניתן להעריך את התהליכים המתרחשים במבנה אתרי הספיחה ב- NOM בעקבות אינטראקציות של ספיחה ושחרור של CBZ עליהם.

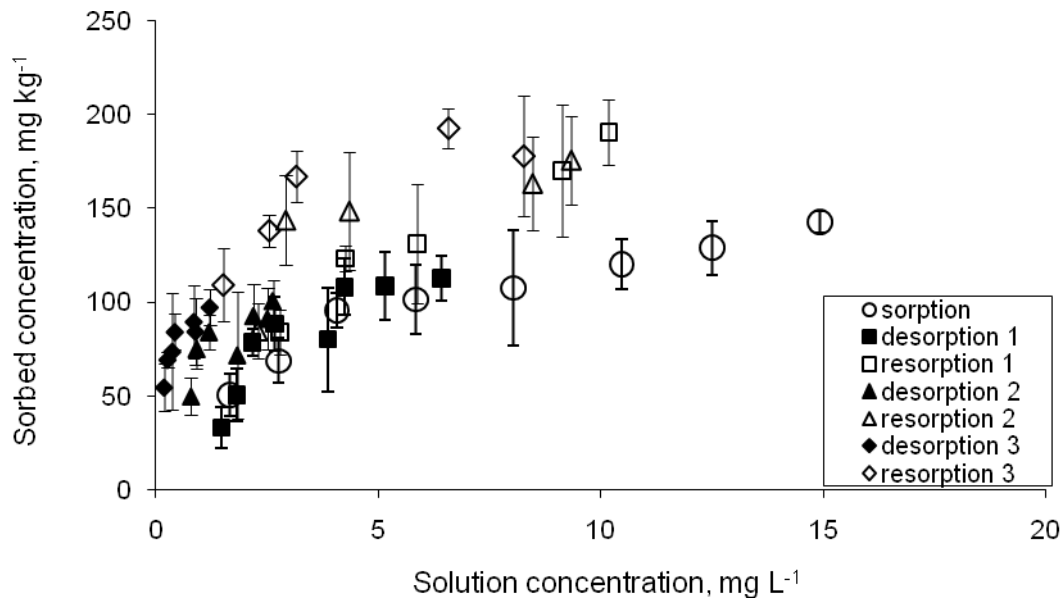
באיור 18 מוצגת איזותרמת הספיחה של CBZ על כבול יחד עם נקודות של שלושה שחרורים עוקבים של CBZ מהכבול ונקודות של צעד אחד של ספיחה חוזרת אחרי כל אחד משלושת השחרורים, בתמיסה מימית. איור 18B הינו הגדלה של אזור הריכוזים הנמוכים של CBZ בשיווי משקל בתמיסה מתוך איור 18A. על פי איור 18A לא נצפתה היסטרה משמעותית אחרי השחרור הראשון. בשלבים מתקדמים יותר, שחרור שני ושלישי, היסטרה מתחילה

להופיע בריכוזים הגבוהים (איור 18B). היעדר היסטרזה אחרי השחרור הראשון עשוי לספק הוכחה נוספת, יחד עם תוצאות ניסויי הקינטיקה של הספיחה והשחרור ואי-השפעה מגמתית של יחס מוצק:תמיסה על איזותרמת הספיחה, למצב של שיווי משקל שהושג במדידת איזותרמה של ספיחה. תופעה דומה דווחה על ידי Chefetz et al. (2008) עבור ספיחה ושחרור של CBZ בשכבת קרקע שהכילה כ- 8% פחמן אורגני, כאשר נצפתה ספיחה הפיכה (היסטרזה נמוכה) אחרי שחרור אחד. לעומת זאת, היסטרזה משמעותית יותר נצפתה בשכבת הקרקע אשר הכילה 0.4% פחמן אורגני. בדומה לממצאים אלה, (Drillia et al., 2005) דווחו אף הם שיעור גבוה יותר של היסטרזה בספיחה-שחרור של CBZ בקרקע המכילה שיעור נמוך יותר של NOM. היסטרזה בספיחה-שחרור של CBZ דווחה גם עבור מצעים סופחים שונים כגון קוטיין וקוטאן (Shechter and Chefetz, 2008), וקרקע חרסיתית עם תכולת פחמן אורגני של כ- 1% (Navon et al., 2011). היסטרזה בשחרור שני ושלישי יכולה לנבוע מהסיבות הבאות: (1) לא הושג שיווי משקל בתהליך השחרור שני ושלישי, בגלל קינטיקה מאוד איטית של שחרור. מצב זה לא סביר במקרה זה מאחר ובבדיקת קינטיקה של שחרור בעבודה זו, נקבע שיווי משקל בפרק זמן קצר יחסית (קינטיקה מהירה) ובנוסף לא נצפתה השתנות של הקינטיקה לאורך זמן רב (312 hours). (2) השתנות של החומר האורגני עם הזמן ויצירת מצב מטא-סטבילי בקינטיקה של השחרור השני והשלישי. על מנת להוכיח סברה זו יש לערך מחקר מתקדם יותר בנושא קינטיקה, וספיחה-שחרור של CBZ עם NOM.

בספיחה חוזרת (resorption) (איור 18), בכל טווח הריכוזים של CBZ בתמיסה, ניתן לראות כי רוב נקודות הספיחה החוזרת בשלושת השלבים מתמזגות עם איזותרמת הספיחה הראשונית. ממצאים אלה מספקים הוכחה נוספת לאמיתות שווי-המשקל שהושג בתהליכי הספיחה של CBZ על NOM. על פי הגישה של השתנות בלתי הפיכה של הנקבובים ("irreversible pore deformation") באתרי הספיחה כתוצאה מספיחה של תרכובות אורגניות, ניתן להסביר כי התמזגות איזותרמת הספיחה החוזרת עם איזותרמת הספיחה הראשונית לאחר הופעת היסטרזה ספיחה-שחרור בשחרור השני והשלישי נובעת מהתרחשות pore deformation במהלך תהליך הספיחה אשר איננה הפיכה. באיור 19 מוצגת איזותרמת הספיחה של CBZ על כבול יחד עם נקודות של שלושה שחרורים עוקבים של CBZ מהכבול ונקודות של צעד אחד של ספיחה חוזרת אחרי כל אחד משלושת השחרורים, בתמיסת הקסאדקאן. גם בתהליכי הספיחה ושחרור של CBZ בהקסאדקאן לא נראית מגמה מובהקת של היסטרזה בספיחה ושחרור.



איור 18. איזותרמת ספיחה-שחרור-ספיחה חוזרת של CBZ על כבול. A- כל טווח הריכוזים של CBZ בתמיסה בשיווי משקל, B- טווח הריכוזים הנמוכים יחסית של CBZ בתמיסה בשיווי משקל.



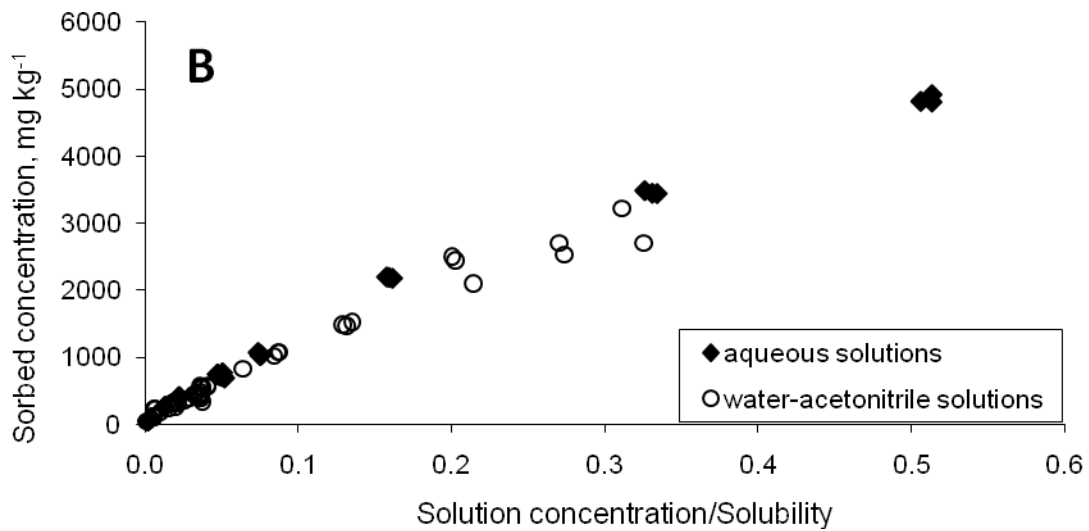
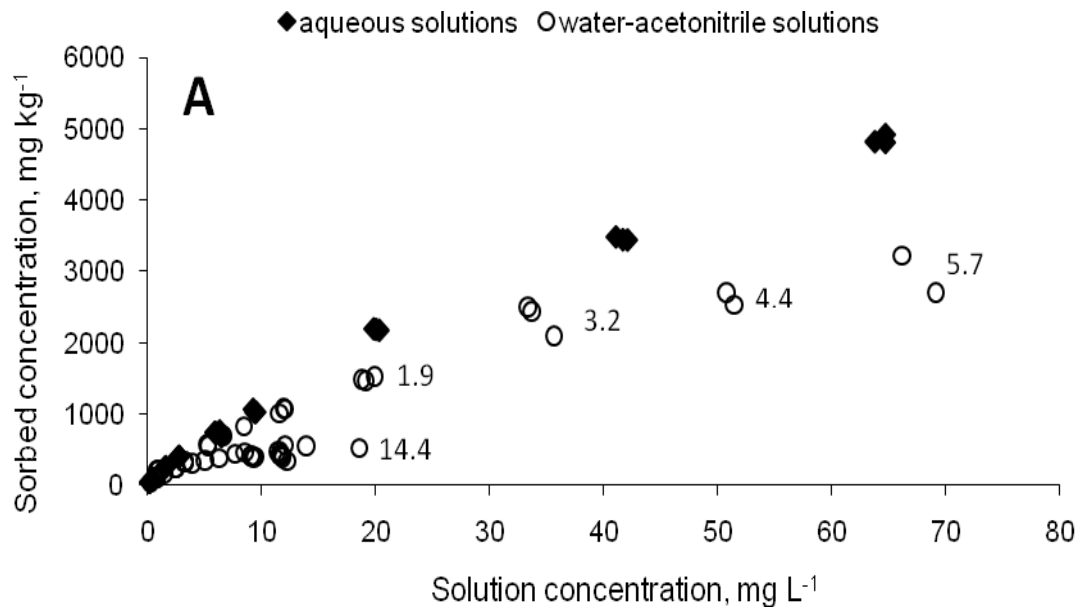
איור 19. איזותרמת הספיחה של CBZ על כבול יחד עם נקודות של שלושה שחרורים עוקבים של CBZ מהכבול ונקודות של צעד אחד של ספיחה חוזרת אחרי כל אחד משלושת השחרורים, בתמיסת הקסאדקאן. ריכוז CBZ ספוח (mg kg^{-1}) כנגד ריכוזו בתמיסה בשווי משקל (mg L^{-1}).

5.6 ספיחת CBZ על NOM מתמיסת מים-אצטוניטריל: אפקט קו-סולבנט

ניסויי ספיחה של CBZ על כבול בתמיסה הכוללת מים ואצטוניטריל שנעשו בפרק זה של עבודת המחקר בודקים נוכחות של שינויים באינטראקציות CBZ-NOM בנוכחות של ממס פולרי נוסף (אצטוניטריל) בהשוואה לאלו שנצפו במערכת מימית בלבד.

איזותרמות ספיחה של CBZ על כבול מתמיסות מים-אצטוניטריל מוצגת אל מול איזותרמת ספיחה של CBZ על כבול מתמיסה מימית באיור 20 כחלק מתנאי הניסוי, חלקיות אצטוניטריל בתמיסת מים-אצטוניטריל עולה בהדרגה (נתונים מוצגים על גבי העקום) עם העלייה בריכוז CBZ בתמיסה.

ככל שחלקיות זו בתמיסה הולכת ועולה הנקודות על עקומת הספיחה הולכות ומתרחקות יותר מן איזותרמת הספיחה ממים, בכיוון של ריכוזי CBZ ספוח נמוכים יותר. ידוע כי ממס נוסף בתמיסה יסיט את איזותרמת הספיחה אשר התבצעה מממס אחד לאחד משני הכיוונים: ספיחה גבוהה או נמוכה יותר בריכוז שיווי משקל נתון בתמיסה.



איור 20. איזותרמות ספיחה של CBZ ממים ומתמיסות מים-אצטוניטריל בחלקיות אצטוניטריל משתנה. ערכים מייצגים של חלקיות אצטוניטריל בתמיסה מצוינים ב- % ליד הנקודות המתאימות באיור A. (A) ריכוז CBZ מומס בתמיסת שיווי המשקל (mg L^{-1}) כפי שנמדד בניסוי ו- (B) ריכוז CBZ מומס בתמיסת שיווי המשקל מחולק במסיסות CBZ באותו הרכב מים-אצטוניטריל בתמיסה (חסר יחידות).

שתי סיבות אפשריות לשינוי בספיחה בנוכחות ממס נוסף עשויות להתקיים: (1) בפאזת התמיסה- אופי האינטראקציות של המומס עם התערובת של שני הממסים (מסיסות) שונה יחסית לאינטראקציות שלו עם אחד הממסים בלבד. (2) בפאזת הסופח- תחרות/היעדר תחרות בין הממס הנוסף למומס על אתרי הספיחה במצע הסופח, או הגברה של אינטראקציות תרכובת נספחת-סופח בנוכחות הממס הנוסף (enhanced sorption interactions by the solvent). במקרה זה מסיסות CBZ גבוהה יותר בממס הנוסף, אצטוניטריל (10,700±400 mg L⁻¹; Greene et al., 2005), מאשר מסיסותו במים. לכן, ככל שריכוז אצטוניטריל בתמיסה מימית גדל כך גדלה מסיסות CBZ באותה תמיסה (טבלה 8 מפרטת את ערכי המסיסות של CBZ, אשר נמדדו, בעבודה זו בתמיסות מים-אצטוניטריל בעלות תכולת אצטוניטריל שונה). כתוצאה מכך, פחות מולקולות CBZ "יעזבו" את פאזת התמיסה ומספר האינטראקציות של CBZ עם NOM בפאזה הסופחת יקטן. בהתאם לכך, ככל שחלקיות אצטוניטריל ביחס למים בתמיסה עולה כך קטנה הספיחה של CBZ על NOM.

טבלה 8. מסיסות CBZ בתמיסות מים-אצטוניטריל.

<i>f_{Acetonitrile} in water</i> מסיסות CBZ בתמיסה סטיית תקן		
(%)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
0.0	126.1	± 3.0
0.1	124.7	± 4.1
0.5	129.5	± 1.1
1	134.4	± 1.1
4	175.4	± 4.4
7	235.1	± 5.1
11	335.0	± 82.0
13	436.8	± 65.2

f- fraction

כאמור, ירידה בספיחה של CBZ על הכבול יכולה לנבוע ממספר סיבות אפשריות. על מנת לבחון את האפשרויות הללו (קיום תחרות בין אצטוניטריל לבין CBZ על אתרי הספיחה ב-NOM, הגברת הספיחה, או כל השפעה אחרת של אצטוניטריל על אינטראקציות CBZ-NOM), נעשתה פעולה חישובית שמטרתה לבודד את אינטראקציות CBZ-NOM מגורם המסיסות של CBZ בתמיסת מים-אצטוניטריל, כסיבה אפשרית לירידה בספיחה, על ידי אלימינציה של האחרון. פעולה זו נעשתה על ידי נרמול (סעיף 4.9.2) של ריכוז CBZ בתמיסות שיווי המשקל לפי מסיסותו בתמיסות השונות (בעלות יחס מים:אצטוניטריל שונה). איור 20B מראה את איזותרמת הספיחה ממים ואיזותרמת הספיחה מתמיסות מים-אצטוניטריל לאחר הנרמול של ריכוז CBZ בתמיסות בשיווי משקל על פי מסיסות CBZ בתמיסות אלו. באמצעות הצגה זו ניתן לראות כי לאחר הנרמול איזותרמות הספיחה מתמיסות מים-אצטוניטריל מתמזגות עם איזותרמת הספיחה ממים. מכאן ניתן להסיק כי אינטראקציות CBZ-אצטוניטריל כממס בתמיסה (או אינטראקציות CBZ עם תמיסת מים-אצטוניטריל) הן הסיבה להקטנת הספיחה ביחס לספיחה ממים בלבד. מכאן, אצטוניטריל, כנראה, לא מהווה מתחרה ל-CBZ על אתרי הספיחה ובשיווי משקל לא משפיע באופן שלילי או חיובי על אינטראקציות CBZ-NOM.

דוגמא נוספת לספיחת תרכובת אורגנית על NOM מתמיסת מים-אצטוניטריל ניתנת בעבודתם של Borisover et al. (2001), בה בניסויי ספיחה של פירידין (מולקולה אורגנית בעלת יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות בקשרי מימן ומעבר פרוטון עם NOM) על כבול מתמיסות אצטוניטריל-הקסאדקאן בחלקיות אצטוניטריל משתנה, עלה כי עד ריכוז התחלתי של 0.72% (נפחי) אצטוניטריל ספיחת פירידין גדלה עם העלייה בריכוז אצטוניטריל בתמיסה. על סמך ממצאים אלה הוצע כי לא בלבד שאצטוניטריל לא היווה מתחרה לפירידין על אתרי ספיחה ב-NOM (למרות העובדה ששתי התרכובות בעלות פוטנציאל ליצירת אינטראקציות ספציפיות חזקות) במערכת של הקסאדקאן-אצטוניטריל, אלא אף סייע לפירידין בספיחה על NOM, זאת בהשוואה לספיחת פירידין לכבול מהקסאדקאן בלבד. תופעה זו ניתן לקשור לסולבטציה של NOM על ידי אצטוניטריל (סעיף 1.3): שיירים פולריים מסוימים ב-NOM יבש אינם נגישים עבור ספיחה של תרכובות הודות לאינטראקציות חזקות בינם לבין עצמם. באמצאות חדירה אל תוך מבנה ה-NOM, מולקולות הממס מבצעות פעולת סולבטציה של אותם שיירים פולריים (פירוק האינטראקציות הפולריות בין השיירים ויצירת אינטראקציות פולריות חדשות בין השיירים המפורקים למולקולות הממס), ובעצם כך יוצרות אתרי ספיחה חדשים ב-NOM עבור מולקולות מומסות באותם קשרים מנותקים. המולקולה המומסת מתחרה עם הממס על אחד השיירים ליצירת ספיחה. כאמור, הכוח המניע לתופעת הספיחה

בעזרת ממס הינה הסולבטציה של השייר אשר אינו יוצר אינטראקציה ישירה עם המולקולה הנספחת.

במקרה הנידון בעבודה זו, על פי איזותרמת הספיחה המנורמלת למסיסות (איור 20B), אין הגברה של ספיחת CBZ בנוכחות אצטוניטריל בהשוואה לספיחה ממים בלבד. ניתן להסיק כי לאצטוניטריל בנוכחות מים במערכת אין אפקט נוסף של סולבטציה של NOM נראה לעין המסייע לספיחת CBZ. ניתן להסביר זאת הודות למבנה והרכבה של מולקולת המים המתאפיינת בפולריות גבוהה יותר מאשר מולקולת אצטוניטריל, ועל כן יוצרת קשרים ספציפיים חזקים יותר עם NOM. לכן, סביר להניח כי באזורים ב-NOM הרלוונטיים עבור CBZ אצטוניטריל לא משפיע על NOM ועל ההידרציה של NOM. על כן במערכת של כבול במים-אצטוניטריל, תרומת האצטוניטריל להשפעה על האינטראקציות עם CBZ הינו זניח, ולא בא לידי ביטוי באיזותרמת ספיחה מנורמלת של CBZ. מסקנה זו מתיישבת עם הממצאים בעבודתם של Borisover et al. (2001), בה חלה ירידה בספיחה של אצטוניטריל על NOM ממים (בכל טווח האקטיביות של מים במערכת) כתוצאה מהידרציה יחסית לספיחה מהקסאדקאן. במילים אחרות, לנוכחות אצטוניטריל במערכת כבול ממוימת אין כל משמעות עבור CBZ במונחים של ספיחה בעזרת ממס.

מקרה הפוך, בו חלה ירידה בספיחת תרכובת בנוכחות אצטוניטריל מתואר בעבודתם של Borisover et al. (2001), בה במערכת הקסאדקאן-אצטוניטריל, החל מריכוז אצטוניטריל התחלתי של 0.72% (נפחי) ומעלה נצפתה ירידה בספיחת פירידין (ריכוז פירידין בתמיסה מנורמל לאקטיביות) על כבול. ירידה זו משויכת לקיום תופעת התחרות בין הממס למולקולה המומסת על אתרי ספיחה ב-NOM, אשר בריכוזי הממס הנ"ל הופכת להיות המנגנון הדומיננטי במערכת.

6. סיכום ומסקנות

מולקולות אורגניות נספחות גדולות, בעלות יכולת ליצור אינטראקציות ספציפיות חזקות, עשויות להראות הגברה של האינטראקציות שלהן עם NOM הודות למיום שלו, כפי שהוצג על ידי ספיחה של CBZ. זאת מפני שמספר גדול יותר של חיבורים ב-NOM צריכים להיפתח על מנת לאפשר חדירה של המולקולות הנספחות אל תוך ה-NOM. בשביל לפצות על האינטראקציות התוך מולקולריות המנותקות של ה-NOM, יש צורך בהידרציה נרחבת של אתרי הספיחה החדשים שנוצרו כתוצאה מהתנתקות הקשרים התוך מולקולריים של ה-NOM. מכאן ניתן להניח כי נספחים אורגניים מסוגלים להתחרות עם מולקולות הממס על אתרי ספיחה מועדפים. התנהגות זו לא תתאים למולקולות בעלות מבנה גמיש אשר תוכלנה להתמקם בתוך ה-NOM ללא הצורך בהריסה משמעותית של המבנה הפנימי של הסופח. ההבדלה בין מולקולות אורגניות בעלות מבנה גמיש וקשיח יכולה להסביר, באופן חלקי, מדוע הגברה מזערית על ידי מיום נצפית עבור אינטראקציות של מולקולות פולריות מסוימות עם חומצה הומית של לאונרדיט (Niederer et al., 2006) לא עלתה עם הארכה של שרשראות אלקיל במבנה המולקולרי של הנספח. בהתחשב בכך שהמבנה המולקולרי של רבים מהמזהמים הסביבתיים האורגניים החשובים המכילים שיירים אורגניים קשיחים (כמו טבעות ארומטיות) ושהינם עשירים בקבוצות פונקציונליות בעלות פוטנציאל לאינטראקציות ספציפיות, התלות של שווי משקל בספיחה של תרכובות אורגניות במיום של NOM (אשר בדרך כלל הינו הסופח הדומיננטי יותר בסביבה) הינה משמעותית. צורתו של העקום המייצג את התלות של גודל הגברת הספיחה על NOM בהידרציה שלו (או באקטיביות של המים), כמו גם הטווח הספיציפי של אקטיביות המים בו הגברת הספיחה נעשית משמעותית, הינם בעלי חשיבות. הנוכחות של מקסימום בעקום זה, באקטיביות מים בינונית, מספקת הוכחה לתהליך ההפוך. כאשר מושגת נקודת המקסימום (כמו עבור הפנול באיור 17), הדעיכה בהגברת הספיחה בהמשך מעידה על תחרות בין הנספח למים על מגוון של אתרי ספיחה. כל הגדלה של דרגת המיום של NOM, בערכי אקטיביות מים גבוהים יותר, לא תיצור אתרי ספיחה חדשים (עבור סופח נתון ועבור טווח ריכוזים ספוחים נתון). אם אינו מושג מקסימום באקטיביות מים בינונית (כמו במקרה של CBZ באיור 17), אז ניתן להסיק כי ההגברה באינטראקציות של CBZ עם הסופח הממוים באופן מלא איננה תוצאה של אינטראקציה עם אתרי הספיחה שנוצרו עקב מיום הסופח. במקרה כזה, אינטראקציות מוצלחות של הנספח עם הסופח הממוים קשורות לשותפות בין הנספח האורגני למולקולות המים בהמשך השינוי של מבנה ה-

NOM (כלומר, פירוק אינטראקציות תוך מולקולריות רלוונטיות ב-NOM) יותר מאשר לתפיחת ה-NOM באמצעות ההידרציה.

הרעיון ב-LSM (Link solvation model) מציע כי הריסה של קשרים תוך מולקולריים ב-NOM ויצירה של אתרי ספיחה חדשים נעשים לפי עיקרון של "all or nothing". רעיון זה אינו מפרט (ואינו פוסל) את האפשרות של שינוי מרחבי (re-arrangement) של מבנה ה-NOM (Todoruk et al., 2003) (אשר יכול לבוא אחרי אותו עקרון של "all or nothing"). באופן דומה מאוד וכתוצאה מהידרציה שלו, סידור מחדש של מבנה ה-NOM צריך להיות משמעותי על שטח הפנים של NOM או בשטח המגע בין NOM למים וצריך להיות מותאם לשינויים בתכונות של הרטבת שטח פנים. אם כך הדבר, סידור מחדש זה עשוי לא להיקשר עם הגברת הספיחה שנצפתה, אשר מתרחשת קרוב לוודאי בתוך פנים ה-NOM. האזור המרחבי הזה של ספיחה מונחית הידרציה עשויה להיגזר מתוך הגודל של ריכוז CBZ ספוח (או פנול ספוח; Graber et al., 2007). לדוגמה, ריכוז CBZ הספוח על ידי כבול Pahokee ממים עשוי לחרוג מ- 4000 mg kg^{-1} (איור 13) בעוד ששטח הפנים החיצוני של אותו כבול נבדק (Borisover and Graber, 1997; Xing et al., 1997) יכול לקלוט בערך $350\text{-}580 \text{ mg kg}^{-1}$ בלבד של אטרזין, מולקולה בעלת מידות דומות ל-CBZ (נפחים מולריים של אטרזין ו-CBZ הינם $181.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ו- $166.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, בהתאמה).

השמה של עיקרון "all or nothing" בהריסת הקשרים התוך מולקולריים ב-NOM דורשת הפרדה פיזיקלית והידרציה של מספר שיירים של NOM, וחשובה כגורם לאפקט הקואופרטיביות, הנצפה עם NOM-מים קשורים, באינטראקציה של תרכובות אורגניות עם NOM. יש צורך בעבודות נוספות על מנת להבין טוב יותר את טבעה של קואופרטיביות זו. התאמה משופרת בין מבנה ה-NOM הממזים והתפוח ובין מולקולה נספחת, באקטיביות גבוהה יותר של מים, יכולה לתרום לאפקט הקואופרטיביות NOM-מים קשורים. תרומה נוספת לקואופרטיביות זו יכולה לנבוע מיצירת תלכידים מים או רישות מקומי (local network) של מולקולות מים בחללים התוך מולקולריים של החומר האורגני מסביב לקשרים שבורים של ה-NOM. יצירה של קשרי מימן בהשתתפות של תלכידים כאלה של מולקולות מים עשויה להתחזק בהשוואה למולקולות מים מבודדות ותלכידים מים קטנים (Karpfen, 2002; Solomonov et al., 2007). כתוצאה מכך, בנוכחות של תלכידים מים (באקטיביות גבוהה של מים), אינטראקציות NOM-והידרציה של קשרי NOM שבורים יכולים להיות מוצלחים יותר וכך לסייע לאינטראקציות תרכובות אורגניות-NOM.

בהתאם להשערות המחקר:

הידרציה של NOM הגדילה את שיעור באינטראקציות בין CBZ ובין NOM, יחסית ל-NOM יבש ו-NOM הממוים באופן חלקי. זאת, הודות למבנה המולקולרי של CBZ אשר מאפשר (כנראה באמצעות קבוצות פונקציונליות פולריות) יצירת אינטראקציות ספציפיות חזקות עם NOM. כמו כן, יחסית למולקולה קטנה יותר, שיעור ההידרציה של NOM שנדרש להגביר את הספיחה של CBZ על NOM, היה גבוה יותר. נראה כי אינטראקציות CBZ-NOM, שמתחזקות כתוצאה משיתוף פעולה בין מולקולות המים למולקולות ה-CBZ כוללת גם היבט קואופרטיבי שנובע משיתוף פעולה בין מולקולות המים לבין עצמן. בגלל מימדיו הגדולים יחסית של CBZ נדרשת השתתפות של מספר רב של מולקולות מים באינטראקציות בין CBZ ו-NOM. ניתן להציע מחקר העורך השוואה של הגברת הספיחה על ידי הידרציה של NOM עבור CBZ ותרבות נוספת השונה ממנו בסוג הקבוצה הפונקציונלית אך בעלת מימדים דומים לאלו של CBZ. מחקר זה ירחיב את הידיעה על השתתפות הקואופרטיבית של מים באינטראקציות תרכובת אורגנית - NOM ועל תלות של השתתפות ה"ל במבנה של התרכובת האורגנית.

- Abraham M. H., and R. Fuchs. 1988. Correlation and prediction of gas-liquid partition-coefficients in hexadecane and olive oil. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2:523.
- Abraham, M. H., J. Andonian-Haftvan, G. S. Whiting, A. Leo, and R. S. Taft. 1994. Hydrogen-bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapors in water at 298-K, and a new method for its determination. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2:1777.
- Almendros, G., M. E. Guadalix, F. J. Gonzalez-Vila, F. Martin. 1998. Distribution of structural units in humic substances as revealed by multi-step selective degradations and ^{13}C -NMR of successive residues. *Soil Biol. Biochem.* 30:755.
- Andreozzi, R., R. Marotta, G. Pinto, and A. Pollio. 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.* 36:2869.
- Arye, G., I. Dror, and B. Berkowitz. 2011. Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils. *Chemosphere.* 82:244.
- Atherton, N. M., P. A. Cranwell, A. J. Floyd, and R.D. Haworth. 1967. Humic acid-I. ESR spectra of humic acids. *Tetrahedron.* 23:1653.
- Bahlmann, A., M. G. Weller, U. Panne, and R. J. Schneider. 2009. Monitoring carbamazepine in surface and wastewater by an immunoassay based on a monoclonal antibody. *Anal. Bioanal. Chem.* 395:1809.
- Bailey, G. W., and T. L. White. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Res. Review.* 32:29.
- Borisover M. D., and E. R. Graber. 1997. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. *Chemosphere.* 34:1761.
- Borisover, M. D., and E. R. Graber. 1998. Organic compound sorption enthalpy and sorption mechanisms in soil organic matter. *J. Environ. Qual.* 27:312.
- Borisover, M. D., and E. R. Graber. 2003. Classifying NOM-Organic sorbate Interactions using compound transfer from an inert solvent to the hydrated sorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37:5657.
- Borisover, M. D., and E. R. Graber. 2004. Hydration of natural organic matter: effect on sorption of organic compounds by humin and humic acid fractions vs original peat material. *Environ. Sci. Technol.* 38:4120.
- Borisover, M. D., M. Reddy, and E. R. Graber. 2001. Solvation effect on organic compound interactions in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 35:2518.
- Borisover, M.D., and E. R. Graber. 2002a. Simplified link salvation model (LSM) for sorption in natural organic matter. *Langmuir.* 18:4775.
- Borisover, M.D., and E. R. Graber. 2002b. Relationship between strength of organic sorbate interactions in NOM and hydration effect on sorption. *Environ. Sci. Technol.* 36:4570.
- Bouchard, D. C. 2002. Cosolvents effects on sorption isotherm linearity. *J. Contam. Hydrol.* 56:159.
- Braida, W. J., J. C. White, D. Zhao, F. J. Ferrandino, and J. J. Pignatello. 2002. Concentration-dependent kinetics of pollutant desorption from soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 21:2573.

- Bui, T. X., and H. Choi. 2010. Comment on "adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes". *Environ. Sci. Technol.* 44:4828.
- Cameron, R. S., B. K. Thornton, R. S. Swift, and A. M. Posner. 1972. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. *J. Soil. Sci.* 23:394.
- Chefetz, B. 2003. Sorption of phenanthrene and atrazine by plant cuticular fractions. *Environ. Toxicol. Chem.* 22:2492.
- Chefetz, B., A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher, and E. A. Guthrie. 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34:2925.
- Chefetz, B., T. Mualem, and J. Ben-Ari. 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere.* 73:1335.
- Chen, B., E. J. Johnson, B. Chefetz, L. Zhu, and B. Xing. 2005. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility. *Environ. Sci. Technol.* 39:6138.
- Chen, Y., and M. Schnitzer. 1989. Sizes and shapes of humic substances by electron microscopy. In: M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, and R.S. Swift (Eds.), *Humic Substances II: In Search of Structure.* John Wiley; New York, pp. 622-638.
- Chen, Y., D. R. U. Knappe, and M. A. Barlaz. 2004. Effect of cellulose/hemicellulose and lignin on the bioavailability of toluene sorbed to waste paper. *Environ. Sci. Technol.* 38:3731.
- Chiou, C. T., and D. E. Kile. 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1139.
- Chiou, C. T., and D. E. Kile. 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 32:338.
- Chiou, C. T., L. J. Peters, and V. H. Freed. 1979. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science.* 206:831.
- Chiou, C. T., T. D. Shoup, and P. E. Porter. 1985. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds. *Org. Geochem.* 8:9.
- Clapp, C. E., M. H. B. Hayes, and R. S. Swift. 1993. In: *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior.* Beck A. J., K.C. Jones, M. H. B. Hayes, and U. Mingelgrin (Eds.), Royal Society of chemistry; London, pp. 31-69.
- Clara, M., B. Strenn, and N. Kreuzinger. 2004a. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38:947.
- Clara, M., B. Strenn, M. Ausserleitner, and N. Kreuzinger. 2004b. Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water. Sci. Technol.* 50:29.
- Clara, M., N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, and H. Kroiss. 2005. The solid retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 39:97.
- Deshmukh, A. P., A. J. Simpson, C. M. Hadad, and P. G. Hatcher. 2005. Insight into the structure of cutin and cutan from *Agave americana* cuticle using HRMAS NMR spectroscopy. *Org. Geochem.* 36:1072.

- Drewes, J. E., T. Heberer, and K. Reddersen. 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Sci. Technol.* 46:73.
- Drillia, P., K. Stamatelatos, and G. Lyberatos. 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere.* 60:1034.
- Drori, Y., B. Lam, A. Simpson, Z. Aizenshtat, and B. Chefetz. 2006. The role of lipids on sorption characteristic of freshwater and wastewater-irrigated soils. *J. Environ. Qual.* 35:2154.
- Dwan'Isa Latere, J. P., Rouxhet L., Pr at V., Brewster M. E., Arien A. 2007. Prediction of drug solubility in amphiphilic di-block copolymer micelles: the role of polymer-drug compatibility. *Die Pharmacie.* 62:499.
- Edwards, A. D., B. Y. Shekunov, R. T. Forbes, J. G. Grossmann, and P. York. 2001. Time-resolved X-ray scattering using synchrotron radiation applied to the study of a polymorphic transition in carbamazepine. *J. Pharm. Sci.* 90:1106.
- Fan, T. W. –M., R. M. Higasi, and A. N. Lane. 2000. Chemical characterization of a chelator-treated soil humate by solution-state multinuclear two-dimensional NMR with FTIR and pyrolysis-GCMS. *Environ. Sci. Technol.* 34:1636.
- Farrel, J., and M. Reinhard. 1994. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 28:63.
- Ferrari, B., N. Paxeus, R. L. Giudice, A. Pollio, and J. Garric. 2003. Eco toxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewater: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotox. Environ. Safe.* 55:359.
- Frey, H. H., and D. Janz. 1985. Antiepileptic drugs. *Handbook of experimental pharmacology.* Vol. 74. Springer Verlag Berlin. Heidelberg. New York. Tokyo.
- Gasser, G., M. Rona, A. Voloshenko, R. Shelkov, N. Tal, I. Pankratov, S. Elhanany, and O. Lev. 2010. Quantitative evaluation of traces for quantification of wastewater contamination of potable water sources. *Environ. Sci. Technol.* 44:3919.
- Giles, C. H., T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. M. Smith. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3973.
- Glasstone, S. 1948. *Textbook of physical Chemistry.* 2nd Ed. P. 1194. Macmillan and Co. Ltd; London.
- Graber, E. R. and M. D. Borisover. 1998a. Evaluation of the glassy/rubbery model for soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32:3286.
- Graber, E. R. and M. D. Borisover. 1998b. Hydration-facilitated sorption of specifically interacting organic compounds by model soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32:258.
- Graber, E. R., L. Tsechansky, and M. D. Borisover. 2007. Hydration-assisted sorption of a probe organic compound at different peat hydration levels: the link solvation model. *Environ. Sci. Technol.* 41:547.
- Grasset, L., and A. Ambles. 1998. Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis. *Org. Geochem.* 29:881.
- Grasset, L., C. Guignard, and A. Ambles. 2002. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with

- tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Org. Geochem.* 33:181.
- Gunasekara, A. S., and B. Xing. 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.* 32:240.
- Gunasekara, A. S., M. Simpson, and B. Xing. 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 37:852.
- Hanna, M., de Biasi, V., Bond, B., Salter, C., Hutt, A. J., Camilleri, P. 1998. Estimation of the partitioning characteristics of drugs: a comparison of a large and diverse drug series utilizing chromatographic and electrophoretic methodology. *Environ. Sci. Technol.* 70:2092.
- Hardman, J. G., L. E. Limbird, P. B. Molinoff, R. W. Ruddon, and A. G. Gilman. 1996. Goodman and Gilman's The pharmacological basis of therapeutics. MacGraw-Hill health professions divisions. New York.
- Hatcher, P. G., G. E. Maciel, and L. W. Dennis. 1981. Aliphatic structure of humic acid; A clue to their origin. *Org. Geochem.* 3:43.
- Hayes, M. H. B. 1985. In: Humic substances in soil, sediment and water. Aiken G. R., D. M. McKnight, R. L. Warshaw, and P. MacCarthy (Eds.), John Wiley and sons; New York.
- Heberer, T. 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266:175.
- Heredia, A. 2003. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier polymer. *Biochim. Biophys. Acta.* 1620:1.
- Himes, V. L., A. D. Mighell, and W. H. De Camp. 1981. Structure of carbamazepine: 5H-dibenz[b,f]azepine-5-carboxamide. *Acta Crystallographica.* B37: 2242.
- Hirshfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird. 1954. In: Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley & Sons Inc.; New York, Chapman & Hall Limited; London, pp. 983-984.
- Huang, W., H. Yu, and W. J. Weber Jr. 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.* 31:129.
- Huang, W., T. M. Young, M. R. Schlautman, H. Yu, and W. J. Weber, Jr. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and the applicability of the dual reactive domain model. *Environ. Sci. Technol.* 31:1703.
- IUPAC. International union of pure and applied chemistry. In manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. D. H. Everett, Ed. Washington DC, USA. 1974. pp. 9-23.
- Jandi, G., H. R. Sculten, and P. Leinweber. 2002. Quantification of long-chain fatty acids in dissolved organic matter and soils. *J. Plant Nutr. Soil. Sci.* 165:133.
- Jeffree, C. E. 1996. Structure and ontogeny of plant cuticle. In: Plant Cuticles: An integrated functional approach. BIOS Scientific Publishers (Ed.); Oxford, UK, pp. 33-82.
- Joesten, M. D. and L. J. Schaad. Hydrogen bonding. M. Dekker Inc, California, USA. 1974.
- Ju, D., and T. M. Young. 2005. The influence of the rigidity of geosorbent organic matter on non-ideal sorption behaviors of chlorinated benzenes. *Water Res.* 39:2599.

- Kahela, P., R. Aaltonen, E. Lewing, M. Aatilla, and E. Kristoffersson. 1983. Pharmacokinetics and dissolution of 2 crystalline forms of carbamazepine. *Int. J. Pharm.* 14:103.
- Kaneniwa, N., J. I., Ichikawa, T. Yamaguchi, K. Hayashi, N. Watari, and M. Sumi. 1987. Dissolution behavior of carbamazepine polymorphs. *Yakugaku Zasshi-J. Pharm. Soc. Jpn.* 107:808.
- Kaneniwa, N., T. Yamaguchi, N. Watari, and M. Otsuka. 1984. Hygroscopicity of carbamazepine crystalline powders. *Yakugaku Zasshi-J. Pharm. Soc. Jpn.* 104:184.
- Karpfen, A. 2002. Cooperative effects in hydrogen bonding. *Advances in Chemical Physics.* 123:469.
- Kemp, T. R., L. P. Stolz, J. W. Herron, and W. T. Smith. 1969. Hydrogen bonding of delapone. *Weed Sci.* 17:444.
- Kerr, B. M., K. E. Thummel, C. J. Wurden, S. M. Klein, D. L. Kroetz, F. J. Gonzalez, and R. H. Levy. 1994. Human liver carbamazepine metabolism. Role of CYP3A and CYP2C8 in 10, 11-epoxide formation. *Biochem. Pharmacol.* 47:1969.
- Khan, S. U. 1971. Distribution and characteristics of organic matter extracted from the black solonchik and black chernozemic soils of Alberta: The humic acid fraction. *Soil Sci.* 112:401.
- Khan, S. U. 1974. Adsorption of bipyridylum herbicides by humic acid. *J. Environ. Quality.* 3:202.
- Khan, S. U. 1978. The interaction of organic matter with pesticides. In: Schnitzer, M., and S. U. Khan (Eds.). *Soil organic matter.* P. 137. Elsevier Scientific Publish Co.; Amsterdam.
- Kinney, C. A., E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. R. Burkhardt, S. L. Werner, J. D. Cahill, and G. R. Jorgensen. 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ. Sci. Technol.* 40:7207.
- Knicker, H., P. G. Hatcher, and F. J. Gonzalez-Vila. 2002. Formation of heteroaromatic nitrogen after prolonged humification of vascular plant remains as revealed by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Environ. Qual.* 31:444.
- Kogel-Knabner, I. 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 34:139.
- Kohl, S. D., and J. A. Rice. 1999. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Org. Geochem.* 30:929.
- Kolattukudy, P. E. 2001. Cutin from plants. *Biopolymers.* 3A:1.
- Lambert, S. M. 1968. Omega (Ω), a useful index of soil sorption equilibria. *J. Agric. Food Chem.* 16:340.
- Lambert, S. M., P. E. Porter, and R. H. Schieferstein. 1965. Movement and sorption of chemicals applied to the soil. *Weeds.* 13:185.
- Lattao, C., J. Birdwell, J. J. Wang, and R. L. Cook. 2008. Studying organic matter molecular assemblage within a whole organic soil by nuclear magnetic resonance. *J. Environ. Qual.* 37:1501.
- Leboeuf, E. J., and W. J. Weber Jr. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and argument for a polymer-based model. *Environ. Sci. Technol.* 31:1697.

- Leenheer, J. A., R. L. Wershaw, and M. M. Reddy. 1995. Strong-acid, carboxy-group structures in fulvic acid from the Suwannee River, Georgia. Minor structures. *Environ. Sci. Technol.* 29:393.
- Leenheer, J. A., R. L. Wershaw, G. K. Brown, and M. M. Reddy. 2003. Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances. *Appl. Geochem.* 18:471.
- Leinweber, P., and H.-R. Schulten. 2000. Nonhydrolysable forms of soil organic nitrogen: Extractability and composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163:433.
- Lertratanangkoon, K., and M. G. Horning. 1982. Metabolism of carbamazepine. *Drug Metab. Dispos.* 10:1.
- Liu, Z., and C. Lee. 2006. Drying effects on sorption capacity of coastal sediment: the importance of architecture and polarity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70:3313.
- Mahieu, N., D. C. Olk, and E. W. Randall. 2000. Accumulation of heterocyclic nitrogen in humified organic matter: A ^{15}N NMR study of lowland rice soil. *Eur. J. Soil Sci.* 51:379.
- Mahieu, N., D. S. Powlson, and E. W. Randall. 1999. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 63:307.
- Mao, J.-D., B. Xing, and K. Schmidt-Rohr. 2001. New structural information on a humic acid from two-dimensional ^1H - ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.* 35:1928.
- Maoz, A., and B. Chefetz. 2010. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: role of structural fractions. *Water Res.* 44:981.
- Martinez, C. E., M. B. McBride, M. T. Kandianis, J. M. Duxbury, S.-J. Yoon, and W. F. Bleam. 2002. Zinc-sulfur and cadmium-sulfur associations in metalliferous peats: Evidence from spectroscopy, distribution coefficients, and phytoavailability. *Environ. Sci. Technol.* 36:3683.
- McGinley, P. M., L. E. Katz, and W. J. Weber Jr. 1993. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent system and competitive effects. *Environ. Sci. Technol.* 27:1524.
- McIntyre, C., C. McRae, D. Jardine, and B. D. Batts. 2002. Identification of compound classes in soil and peat fulvic acids as observed by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spec.* 16:1604.
- Meylan, W. M., and P. H. Howard. 1991. Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* 10:1283.
- Miao, X. S., J. J. Yang, and C. D. Metcalfe. 2005. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 39:7469.
- Mills, A. C., and J. W. Biggar. 1969. Solubility-temperature effect on the adsorption of gamma- and beta-BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 33:210.
- Mingelgrin, U., and Z. Gerstl. 1993. In: *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior.* Beck A. J., K. C. Jones, M. H. B. Hayes, and U. Mingelgrin (Eds.), Royal Society of chemistry; London, pp. 102-127.
- Moore, W. J. 1972. *Physical chemistry.* 5th Ed. P. 475. Longman Group Ltd.; London.

- Murphy D., F. Rodriguez-Cintron, B. Langevin, R. C. Kelly, and N. Rodriguez-Hornedo. Solution-mediated phase transformation from anhydrous to dihydrated carbamazepine and the effect of lattice disorder. 2002. *Int. J. Pharm.* 246:121.
- Nakada, N., K. Rokiri, H. Shinohara, A. Kuroda, S. Takizawa, and H. Takada. 2008. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage. *Environ. Sci. Technol.* 42:6347.
- Niederer, C., K.-U. Gross, and R. P. Schwarzenbach. 2006. Sorption equilibrium of a wide spectrum of organic vapors in leonarditehumic acid: experimental setup and experimental data. *Environ. Sci. Technol.* 40:5368.
- Nierop, K. G. J. 1998. Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Org. Geochem.* 29:1009.
- Ong, S. K., and L. W. Lion. 1991. Trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1559.
- Ono, M., Y. Tozuka, T. Oguchi, S. Yamamura, and K. Yamamoto. 2002. Effects of dehydration temperature on water vapor adsorption and dissolution behavior of carbamazepine. *Int. J. Pharm.* 239:1.
- Paxeus, N. 2004. Removal of selected non-steroidal and anti-inflammatory drug (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Environ. Technol.* 27:253.
- Piccolo, A. 2001. The super molecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166:810.
- Piccolo, A., P. Conte, A. Cozzolino, and R. Spaccini. 2001. Molecular sizes and association forces of humic substances in solution. In: *Humic substances and chemical contaminants*. Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Senesi, N., Bloom, P. R., Jardine, P. M. (Eds.), Soil Science Society of America; Madison, WI, pp. 89-118.
- Pils, J. R. V., and D. A. Laird. 2007. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes. *Environ. Sci. Technol.* 41:1928.
- Preston, C. M., and J. A. Ripmeester. 1982. Application of solution and solid-state ^{13}C NMR to four organic soils, their humic acids, fulvic acids, humans and hydrolysis residues. *Can. J. Spectrosc.* 27:99.
- Ran, Y., B. Xing, P. Suresh, and J. Fu. 2004. Importance of adsorption (holl-filling) mechanisms for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate. *Environ. Sci. Technol.* 38:4340.
- Reveille, V., L. Mansury, E. Jarde, and E. Garnier-Sillam. 2003. Characterization of Sewage sludge-derived organic matter: Lipids and humic acids. *Org. Geochem.* 34:615.
- Ritchie, J. D., and E. M. Perdue. 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67:85.
- Rutherford, D. W., and C. T. Chiou. 1992. Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26:965.
- RxList. 2006. The internet drug index. <http://www.rxlist.com/script/main/hp.asp>
- Salloum, M. J., B. Chefetz, and P. G. Hatcher. 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36:1953.

- Schmidt-Rohr, K., J.-D. Mao, and D. C. Olk. 2004. Nitrogen-bonded aromatics in soil organic matter and their implications for a yield decline in intensive rice cropping. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101:6351.
- Schnitzer, M. 1977. Recent findings on the characterization of substances from soils from widely differing climatic zones. I.A.E.A. Vienna. 117.
- Schnitzer, M. 2000. A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. In: *Adv. Agron.* Sparks, D. L. (Ed.), Academic Press: San Diego, CA, 68, pp. 1-58.
- Schnitzer, M., and C. M. Preston. 1986. Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50:326.
- Schnitzer, M., and S. U. Khan. 1972. *Humic substances in the environment.* Marcel Dekker; New York. pp. 2-167.
- Schulten, H.-R. 1999. Analytical pyrolysis and computational chemistry of aquatic humic substances and dissolved organic matter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 49:385.
- Schulten, H.-R., and M. Schnitzer. 1998. The chemistry of soil organic nitrogen: A review. *Biol. Fert. Soils.* 26:1.
- Schulten, H.-R., P. Leinweber, and M. Schnitzer. 1998. Analytical pyrolysis and computer modeling of humic and soil particles. In: *Structure and surface reactions of soil particles.* Huang, P. M., Senesi, N., Buffle, J. (Eds.), John Wiley & Sons Ltd.; New York, pp. 281-324.
- Shechter, M., and B. Chefetz. 2008. Insights into the sorption properties of cutin and cutan biopolymers. *Environ. Sci. Technol.* 42:1165.
- Shechter, M., B. Xing, and B. Chefetz. 2010. Cutin and cutan biopolymers: Their role as natural sorbents. *Soil Chem.* 74:1139.
- Shechter, M., B. Xing, F.-D. Kopinke, and B. Chefetz. 2006. Competitive sorption-desorption behavior of triazine herbicides with plant cuticular fractions. *J. Agri. Food Chem.* 54:7761.
- Shenker, M., D. Harush, J. Ben-Ari, and B. Chefetz. 2010. Uptake of carbamazepine by cucumber plants - A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere.* 82:905.
- Simpson, A. J., G. Song, E. Smith, B. Lam, E. H. Novotny, and M. H. B. Hayes. 2007. Unraveling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 2007. 41:876.
- Simpson, A. J., J. Burdon, C. L. Graham, M. H. B. Hayes, N. Spencer, and W. L. Kingery. 2001. Interpretation of heteronuclear and multi-dimensional NMR spectroscopy of humic substances. *Eur. J. Soil Sci.* 52:495.
- Simpson, A. J., W. L. Kingery, M. H. B. Hayes, M. Spraul, E. Humpfer, P. Dvortsak, R. Kerssebaum, M. Godejohann, and M. Hofmann. 2002. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften.* 89:84.
- Sips, R. 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16:490.
- Smernik, R. J., and J. M. Oades. 2003. Spin accounting and RESTORE – two new methods to improve quantification in solid-state ¹³C NMR analysis of soil organic matter. *Euro. J. Soil Sci.* 54:103.
- Solomonov, B. N., M. A., Varfolomeev, and D. I. Abaidullina. 2007. Cooperative hydrogen bonding in solution: Influence of molecule structure. *Vibrational Spectroscopy.* 43:380.
- Sposito, G. *The chemistry of soils.* Oxford University Press, Inc. 1984.

- Stamatelatou, K., C. Frouda, M. S. Fountoulakis, P. Drillia, M. Kornaros, and G. Liberatos. 2003. Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine. *Water Sci. Technol.* 3:131.
- Stevenson, F. J. 1992. *Humus Chemistry: Genesis, Composition Reactions*. John Wiley; New York, pp. 172-194.
- Stevenson, F. J. 1994. *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd.; New York.
- Sutton, R., and G. Sposito. 2005. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* 39:9009.
- Swift, R. S. 1989. In search of structure. In: *Humic substances II*. Hayes M. H. B., P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift (Eds.), John Wiley and sons; New York, pp. 462-464.
- Swift, R. S. 1999. Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion. *Soil Sci.* 164:790.
- Taraniuk, I., Y. Rudich, and E. R. Graber. 2009. Hydration-influenced sorption of organic compounds by model and atmospheric humic-like substances (HULIS). *Environ. Sci. Technol.* 43:1811.
- Tasso, S. M., L. E. Bruno-Blanch, S. C., Moon, and G. L. Estiu. 2000. Pharmacophore searching and QSAR analysis in the design of anticonvulsant drugs. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 504:229.
- Ternes, T. A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 12: 3245.
- Ternes, T. A., A. Joss, H. Siegrist. 2004. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38:392A.
- Terrence, C. F., M. Sax, G. H. Fromm, C. H. Chang, and C. S. Yoo. 1983. Effect of baclofen enantiomorphs on the spinal trigeminal nucleus and steric similarities of carbamazepine. *Pharmacology.* 27:85.
- The Merck Index – An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. Budavari, S. Ed. Merck and Co., Inc. Whitehouse station; New Jersey, 1996.
- Todoruk, T. R., M. Litvina, A. Kantzas, and C. H. Langford. 2003. Low-field NMR relaxometry: a study of interactions of water with water-repellent soils. *Environ. Sci. Technol.* 37:2878.
- Tremblay, L., S. D. Kohl, J. A. Rice, and J. P. Gagne. 2005. Effects of Lipids on the sorption of hydrophobic organic compounds on geosorbents: A case study using phenanthrene. *Chemosphere.* 58:1609.
- Valentine, C. R., J. L. Valentine, J. Seng, J. Leakey, D. Casciano. 1996. The use of transgenic cell lines for evaluating toxic metabolites of carbamazepine. *Cell Biol. Toxicol.* 12: 155.
- Villena, J. F., E. Dominguez, D. Stewart, and A. Heredia. 1999. Characterization and biosynthesis of non-degradable polymers in plant cuticles. *Planta.* 208:181.
- von Wandruszka, R. 1998. The micellar model of humic acid: Evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci.* 163:921.
- Von Wandruszka, R., R. R. Engebretson, and L. M. Yates. 1999. Humic acid pseudomicelles in dilute aqueous solution: Fluorescence and surface tension measurements. In: *Understanding humic substances: advanced methods, properties and applications*. Ghabbour, E. A., Davies, G. (Eds.), Royal Society of Chemistry; Cambridge, U.K., pp. 79-85.

- Wang, G., S. Kleinedam, and P. Grathwohl. 2007. Sorption/desorption reversibility of phenanthrene in soils and carbonaceous materials. *Environ. Sci. Technol.* 41:1186.
- Wang, J. T., G. K. Shiu, O. C. Ting, C. T. Viswanathan, and J. P. Skelly. 1993. Effects of humidity and temperature on in-vitro dissolution of carbamazepine tablets. *J. Pharm. Sci.* 82:1002.
- Wang, X., and B. Xing. 2007. Roles of acetone-conditioning and lipid in sorption of organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 41:5731.
- Weber, W. E., J. Leboeuf, T. M. Young, and W. Huang. 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insight drawn from polymer sciences. *Water Res.* 35:853.
- Weber, W. J. Jr., and T. M. Young. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical fluid conditions. *Environ. Sci. Technol.* 31:1686.
- Weber, W. J. Jr., P. M. McGinley, and L. E. Katz. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.* 26:1955.
- Wershaw, R. L. 2004. Evaluation of conceptual of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification. Scientific Investigations Report 2004-5121. U. S. Geological Survey, Reston, VA.
- Windholz M., Ed. The Merck index. An Encyclopedia of chemicals, Drugs, and Biologicals; Tenth Edition; Merck and Co., Inc., Rahway, NJ, USA. 1983.
- Wolf, D. C., T. H. Dao, H. D. Scott, and T. L. Lavy. 1989. Influence of sterilization methods on selected microbiological, physical and chemical properties. *J. Environ. Qual.* 18; 39.
- Wytttenbach, N., J. Alsenz, and O. Grassmann. 2007. Miniaturized assay for solubility and residual solid screening (SORESOS) in early drug development. *Pharma. Res.* Vol. 24, No. 5:888.
- Xia, G., and W. P. Ball. 2000. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.* 34:1246.
- Xia, K., F. Weesner, W. F. Bleam, P. R. Bloom, U. L. Skyllberg, and P. A. Helmke. 1998. XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:1240.
- Xing, B. S., and J. J. Pignatello. 1997. Dual-Mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil Organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31:792.
- Xing, B. S., J. J. Pignatello, and B. Gigliotti. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soil and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 30:2432.
- Zang, X., J. D. H. van Heemst, K. J. Dria, and P. G. Hatcher. 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Org. Geochem.* 31:679.
- Zhang, W., Y. Ding, S. A. Boyd, B. J. Teppen, and H. Li. 2010. Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere.* 81:954.
- Zhang, Y., S. U. Geiben, and C. Gal. 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere.* 73:1151.
- Zhu, D., and J. J. Pignatello. 2005. A concentration-dependent multi-term linear free energy relationship for sorption of organic compounds to soils based on the hexadecane dilute-solution reference state. *Environ. Sci. Technol.* 39:8817.

Zhu, D., S. Hyun, J. J. Pignatello, and L. S. Lee. 2004. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environ. Sci. Technol.* 38:4361.

נספח 1: מאמר אשר פורסם ב-Chemosphere:

"Enhancement effect of water associated with natural organic matter (NOM) on organic compound-NOM interactions: A case study with carbamazepine"



Enhancement effect of water associated with natural organic matter (NOM) on organic compound–NOM interactions: A case study with carbamazepine

Mikhail Borisover^{a,*}, Maggie Sela^{a,b}, Benny Chefetz^b

^a Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Agricultural Research Organization, The Volcani Center, Bet Dagan, Israel

^b Department of Soil and Water Sciences, Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and Environment, The Hebrew University of Jerusalem, Rehovot, Israel

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2010

Received in revised form 11 November 2010

Accepted 15 November 2010

Available online 7 December 2010

Keywords:

Natural organic matter

Hydration effect

Sorption

Cooperativity

Molecular size

Specific interactions

ABSTRACT

Natural organic matter (NOM) in soils and sediments is recognized to strongly affect environmental distributions of organic compounds. Water associated with NOM may have a significant impact on NOM–organic compound interactions. The objectives of this research were (1) to determine the effect of hydration of a model NOM sorbent on interactions with a probe organic compound, carbamazepine (CBZ), and (2) based on the comparison with the literature data, to evaluate the effect of organic compound structure on the cooperative participation of water molecules in organic sorbate–NOM interactions. CBZ is one of the most widely reported water pollutants from the pharmaceutical and personal care products family. Therefore, CBZ sorption on Pahokee peat was compared from water and from *n*-hexadecane, using solubility-normalized solute concentrations. CBZ–NOM interactions were enhanced by one to two orders of magnitudes when NOM became fully hydrated. This enhancement is associated with the distinct ability of CBZ to undergo strong, specific interactions with NOM which was revealed by comparing the transfer of CBZ and another model sorbate, phenanthrene, from solution in *n*-hexadecane to the hydrated NOM sorbent. The enhancing effect of NOM hydration on CBZ–NOM interactions was also observed when CBZ sorption was examined on partially hydrated NOM. In comparison with a smaller-size organic sorbate such as phenol, CBZ needs more NOM-associated water in order to demonstrate the strengthening of interactions with NOM. Therefore, for penetration of the larger sorbate molecules into the NOM interior, a greater number of water molecules are needed to compensate for the local NOM disintegration thus suggesting the greater extent of the cooperativity in an involvement of water molecules in the CBZ–NOM interactions.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Natural organic matter (NOM) in soils and sediments is known to control the environmental distributions of various organic compounds between natural solids and water (Schwarzenbach et al., 1993). Water associated with NOM may suppress (Mills and Biggar, 1969; Rutherford and Chiou, 1992) or enhance (Ong and Lion, 1991; Graber and Borisover, 1998) organic sorbate–NOM interactions. NOM hydration-assisted sorption was expressed for compounds capable of strong specific interactions rather than for compounds lacking this ability (Graber and Borisover, 1998; Borisover and Graber, 2002a). When increasing the size of non-polar, aliphatic fragments of polar organic sorbates (e.g. in aliphatic alcohols), the NOM hydration-induced assistance in sorption may be replaced by sorption suppression (Niederer et al., 2006).

* Corresponding author. Address: Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Agricultural Research Organization, The Volcani Center, POB 6, Bet Dagan 50250, Israel. Tel.: +972 3 9683314; fax: +972 3 9604017.

E-mail address: vwmichel@volcani.agri.gov.il (M. Borisover).

There is a general understanding of the processes and mechanisms that could underlie the NOM hydration effect on sorption interactions of organic compounds. So, depending on the hydration status, molecules and macromolecules present in NOM may change their configurations thereby inverting sorption sites available in the NOM interior and at interfaces (Mingelgrin and Gerstl, 1993; Liu and Lee, 2006; Lattao et al., 2008). Polarity of the NOM phase was also expected to increase due to its hydration (Rutherford and Chiou, 1992). The involvement of water molecules in bridging different NOM moieties (Schaumann and Bertmer, 2008) and the plasticizing of suggested glassy-like NOM phases (LeBoeuf and Weber, 1997) may potentially have an effect on the ability of organic sorbates to penetrate into and interact with NOM. The interplay between wetting of NOM and organic compound sorption may be suggested (Belliveau et al., 2000).

The rearrangement of NOM components due to a change of the NOM hydration status was seen as a cooperative reorganization process (Todoruk et al., 2003). Indeed, sorbate–NOM interactions were demonstrated to increase in a cooperative manner at increasing solvent activity (Borisover and Graber, 2002b; Graber et al.,

2007). This effect was linked to a disruption of intra-NOM interactions and exposure of new sorption sites for organic sorbing molecules. The cooperativity was understood there to reflect a participation of several solvent molecules in organic compound–NOM interactions. The combined uptake of water and an organic compound capable of strong specific interactions on the humic and atmospheric humic-like substances was also found to increase cooperatively as a function of water activity, in contrast to the combined uptake of water and a non-specifically interacting organic probe molecule (Taraniuk et al., 2009). Yet, due to the strong lack of data, it is not clear whether (and how) the cooperativity extent associated with the water involvement in the exposure of new NOM sorption sites depends on the structure and properties of organic sorbates.

Hence, one aim of this research was to determine the effect of hydration of a model NOM sorbent, Pahokee peat, on interactions with a probe organic compound, carbamazepine (CBZ). CBZ is the aromatic polycyclic compound including N-heterocycle and amide group and capable of specific interactions. CBZ is a commonly used anticonvulsant and bipolar disorder drug that is one of the most widely reported water pollutants from the pharmaceutical and personal care products family (Chefetz et al., 2008; Zhang et al., 2008). Hence, multiple studies have shown that the presence of CBZ in ground or surface water indicates a high probability of anthropogenic contamination. Thus, CBZ sorption was measured from water on the fully hydrated peat and from *n*-hexadecane on differently hydrated peat.

As in the recent studies of the OH-containing aromatic compounds (Graber et al., 2007; Taraniuk et al., 2009), CBZ–NOM interactions were expected (i) to demonstrate the enhancement on hydrated NOM and (ii) to increase in a cooperative manner with water activity. Therefore, the second aim was to compare the obtained data for CBZ with the literature results for the OH-containing organic probe sorbate (phenol). This comparison provides a new insight into the effect of organic compound structure on the participation of water molecules in organic sorbate–NOM interactions.

CBZ appears in natural soil/water compartments with effluents from wastewater treatment facilities, thus being in an essentially hydrated environment. In addition, CBZ (as many other organic pollutants) can be introduced to the soil via sewage sludge (biosolids) application (Kinney et al., 2006) and eventually may be affected by soil drying/wetting cycles that influence the organic compound–soil interactions and the reactivity. Therefore, the overall motivation for investigating the effect of NOM hydration on sorption is toward developing a mechanistic understanding of organic sorbate–NOM interactions in differently hydrated environments.

2. Experimental section

2.1. Materials and chemicals

Pahokee peat (83% of organic matter) was supplied by International Humic Substance Society. It has been widely used as a model NOM sorbent in studies on organic compound sorption (Xing et al., 1996; Graber and Borisover, 1998; Wang et al., 2007). After freeze-drying, its moisture content was 4.9% w w⁻¹. Partial hydration of the peat sorbent was achieved by adding the required amount of water to a pre-weighed amount of Pahokee peat, followed by incubation of the sorbent at 23 ± 2 °C for 12 d (Graber et al., 2007). At the end of incubation period, the sorbent moisture content was verified by oven-drying (at 105 °C, until constant weight). Carbamazepine (5H-dibenz[*b,f*]azepine-5-carboxamide) was purchased from Sigma–Aldrich, Rehovot, Israel (>98%). *n*-Hexadecane

(>99%, Fluka) and water (Millipore-filtered) were used as solvents in the sorption experiments.

2.2. Sorption examination

Sorption of CBZ was studied at 23 ± 2 °C from water (on fully hydrated peat) and from *n*-hexadecane (on differently hydrated peat), according to a batch protocol similar to that described earlier (Borisover and Graber, 2003; Graber et al., 2007). The sorbent solution ratio (in g to mL) was 1:150 and 1:20 in typical sorption experiments in aqueous and *n*-hexadecane environments, respectively. It was selected to involve the CBZ removal from solutions due to sorption by 30–70% of the initial CBZ amount dissolved. Aqueous sorption experiments were carried out in the presence of CaCl₂ (0.01 M) and NaN₃ (200 mg L⁻¹) to minimize solute biodegradation. In order to obtain sorption isotherms, the triplicated initial CBZ concentrations were varied between 1 and 94 mg L⁻¹ in aqueous solutions, and between 4 and 22 mg L⁻¹ in *n*-hexadecane solutions.

For sorption experiments in the aqueous phase, solutions were equilibrated for 192 h (however, even after 24 h of equilibrating, no meaningful changes in sorbed concentrations were observed in separate kinetics tests carried out at two different CBZ concentrations, 0.5 and 10 mg L⁻¹). In the sorption experiments in *n*-hexadecane with a variable peat moisture content, the sorption kinetics were studied for up to 700 h, at an initial CBZ concentration of 10 mg L⁻¹. It was found that 336 h were sufficient to reach the sorption equilibrium in most of the systems (although at certain intermediate moisture contents even less time was needed to reach the sorption equilibrium). Hence, the CBZ sorption isotherms in the *n*-hexadecane environment were measured after equilibration for 336 h.

For supernatant solution analysis, the suspensions were centrifuged and filtered through a PTFE filter (0.45 µm; Millipore, USA). No sorption of CBZ was detected on the filters used. pH of aqueous supernatants was between 6.1 and 6.7; CBZ does not ionize in this pH range (Bui and Choi, 2010). Losses in the duplicated blank samples (with solute, without sorbent) did not exceed 2%.

The attainment of the CBZ sorption equilibrium was also supported by the lack of distinct desorption hysteresis (as compared with sorption isotherm) on the peat sorbent that was fully wet (in water) or minimally hydrated (in *n*-hexadecane). The one-step desorption tests were carried out by the remove-refill method at different sorbed CBZ concentrations. 240 and 72 h were given for desorption equilibration in aqueous and *n*-hexadecane samples, respectively. Separate desorption kinetics tests demonstrated that in both solvent environments the CBZ sorbed concentrations did not change after 24 h of the desorption equilibration.

2.3. Analytical measurements

Concentrations of CBZ in aqueous solutions were measured using a Shimadzu HPLC (column RP-18, 5 µm, Lichrospher[®] 100; the Lichrocart[®] 250–4 cartridge; mobile phase acetonitrile: water 60:40; 1 mL min⁻¹) with detection at 233 nm by a UV diode array detector. In *n*-hexadecane solutions, the CBZ concentration was obtained spectrophotometrically in a 1 cm quartz cuvette using Genesys 10UV (Thermo Scientific), at the wavelength of 288 nm. No CBZ adsorption from *n*-hexadecane to the quartz cuvette was observed. The 288 nm wavelength provided minimal interference between the UV-absorbance of CBZ and *n*-hexadecane-soluble organic matter released from the peat sorbent. To quantitatively account for (small) non-zero absorbance of the *n*-hexadecane phase due to released organic matter, absorbance of the background solution was separately determined and subtracted. In both types of analytical determinations, i.e. in aqueous and

n-hexadecane phases, concentrations of CBZ were obtained from instrumental responses linearly calibrated against external standards.

2.4. Determination of CBZ solubility

CBZ solubility in aqueous and *n*-hexadecane solutions was obtained at 23 ± 2 °C by the shake-flask method, in the presence of excess CBZ. The solubility values of CBZ in water and *n*-hexadecane were 126.1 ± 3.0 and 25.7 ± 0.4 mg L⁻¹, respectively (these values did not change between 3 and 12 d of suspension shaking). The CBZ solubility values in either salt background solution (124.9 ± 5.9 mg L⁻¹) or aqueous peat extract (125.9 ± 4.2 mg L⁻¹) were statistically similar to the value obtained in pure water.

3. Results and discussion

3.1. Comparing CBZ sorption by NOM in water and *n*-hexadecane: the impact of sorbent hydration

The isotherms of CBZ sorption on peat sorbent from water and *n*-hexadecane demonstrate (Fig. 1A) that, depending on specific solute concentrations, CBZ sorption from water is 4–8 times stronger as compared with sorption from *n*-hexadecane. In order to use sorption isotherms for comparing the CBZ-sorbent interactions in two different media, the different contributions of CBZ-bulk solvent interactions should be eliminated. This elimination is possible when the solution concentrations in Fig. 1A are replaced with the sorbate activity referred to such a standard state which is not affected by a solvent. The solution concentration normalized by the solubility of a compound can be an approximation for such a compound activity. After re-plotting (Fig. 1B), the differences between sorbed concentrations obtained from water and *n*-hexadecane increased such that aqueous sorption can exceed sorption from *n*-hexadecane, at the same solubility-normalized CBZ concentration, by a factor of 20–40. No quantitative estimates of these differences were obtained from sorbed concentrations beyond the comparable range of solubility-normalized CBZ concentrations.

It is known that the saturated aqueous solution of CBZ is in equilibrium with the solid CBZ dihydrate that is the thermodynamically stable hydrated form (Murphy et al., 2002). For example, the CBZ aqueous solubility obtained in this work, i.e. 126.1 mg L⁻¹, is in agreement with reported aqueous solubility values of the CBZ

dihydrate at 25 °C (i.e. 125 and 126 mg L⁻¹, Murphy et al., 2002; Ono et al., 2002, respectively). CBZ is known also to form solvates with acetone, dioxane, dimethylsulfoxide (Hilfiker et al., 2003). To our knowledge, no formation of solid solvates of CBZ crystallized from saturated hydrocarbons has been reported. Hence, in order to properly use the normalized solution concentrations for comparing the CBZ sorption isotherms measured in *n*-hexadecane and water, the solubility of an anhydrous CBZ in water should be used instead of the solubility of dihydrate.

Since the CBZ dihydrate is thermodynamically stable, the solubility of any anhydrous form will be larger than the solubility of the CBZ dihydrate. The aqueous solubility of anhydrous monoclinic CBZ which is the most stable and least soluble of all anhydrous forms (Li et al., 2008) was estimated to be between 379 and 315 mg L⁻¹ (Murphy et al., 2002; Ono et al., 2002, respectively). Use of aqueous solubility of an anhydrous CBZ form (379 mg L⁻¹; Murphy et al., 2002) instead of aqueous solubility of the CBZ dihydrate results in even larger differences between aqueous sorption and sorption from *n*-hexadecane at the same solubility-normalized CBZ solution concentration (as shown in Fig. 1B). It should be noted that the large differences in Fig. 1B are hardly affected by the possible release of dissolved organic matter (DOM) from the peat sorbent during sorption experiments. So, the decrease of the sorbent to solution ratio by two and three times (in water and *n*-hexadecane, respectively) had no (or possibly, slightly reducing) effect on sorption isotherms (data not shown). Also, the solubility of CBZ in an aqueous peat extract containing 80 mg L⁻¹ of DOM did not differ from its solubility in water. Thus, the hydration of the peat sorbent markedly enhanced CBZ-NOM interactions as compared with the CBZ-NOM interactions in the *n*-hydrocarbon environment. The magnitude of this enhancement effect by NOM-bound water significantly exceeds earlier reported effects for organic sorbate-NOM interactions (Borisover and Graber, 2004; Graber et al., 2007).

One explanation of this profound difference between solubility-normalized sorption isotherms obtained in water and *n*-hexadecane might be related to selective CBZ interactions with some “non-polar” NOM sites on the hydrated peat sorbent (in water). These “non-polar” sites could be occupied by competing *n*-hexadecane molecules in the *n*-hexadecane environment. Yet, this competitive effect of a saturated hydrocarbon is not a major factor due to the fact that the sorption isotherms of saturated hydrocarbons obtained on this peat sorbent both from the gas phase (Chiou and Kile, 1994) and from water (Zhu and Pignatello, 2005) were

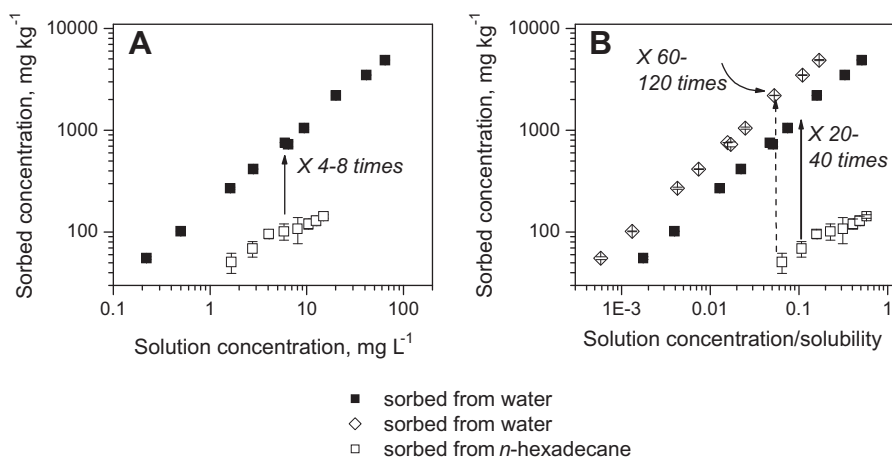


Fig. 1. Sorption of CBZ on Pahokee peat in water and *n*-hexadecane. A. Sorbed concentrations plotted against solution concentrations. B. Sorbed concentrations plotted against solution concentrations normalized by solubility. Two data series for sorption from water (presented by filled squares and diamonds in plot B) correspond to the normalization of a solution concentration by two different solubilities for dihydrate and anhydrous CBZ, respectively. Averaged data replicates are shown with standard deviations used as error bars; where no error bars are seen they are smaller than the size of data symbol.

essentially linear. In the next section, it is demonstrated that the strength of CBZ interactions with a hydrated NOM significantly exceeds that of the non-polar analog, thus implying that “non-polar” sites are unimportant in sorption of CBZ by the hydrated NOM.

3.2. Strong, specific interactions of CBZ with the NOM sorbent

In order to examine the strength of CBZ interactions with NOM, CBZ sorption by the hydrated Pahokee peat was compared with sorption of phenanthrene on the same hydrated sorbent. Phenanthrene and CBZ have comparable molar volumes (i.e. $151.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for phenanthrene vs. $166.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for CBZ; Windholz, 1983; Latere Dwan'lsa et al., 2007; respectively). Similarly, phenanthrene and CBZ are characterized by comparable molar refractivities which are 62.2 and $72.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectively (Borisover and Graber, 1997; Tasso et al., 2000). Similar molar refractivity is related, via molecular polarizability, to the similar ability of molecules to undergo dispersion interactions. The formation of π - π electron donor-acceptor complexes between polycyclic aromatic hydrocarbons and the hydrated Pahokee peat sorbent studied was suggested to be unimportant (Borisover and Graber, 2003). Thus, phenanthrene lacking polar functional groups and imitating the aromatic backbone of the CBZ molecule was considered to be a non-specific model compound for CBZ.

The sorption isotherms of phenanthrene (Borisover and Graber, 2003) and CBZ from water on the Pahokee peat sorbent are presented in Fig. 2A. Solute-bulk water interactions differ substantially for two sorbing compounds. Hence, in order to elucidate the differences in sorbate-hydrated sorbent interactions, the aqueous sorption isotherms of both organic compounds were converted to isotherms describing a hypothetical sorption of each compound from its infinitely diluted solution in the inert solvent, *n*-hexadecane, on the fully hydrated NOM sorbent (Borisover and Graber, 2003). To do this, for a given sorbed concentration $C_{A,\text{sorbed}}^h$ of a compound A on a fully hydrated (*h*) sorbent, the solution concentrations in an aqueous phase ($C_{A,\text{sln}(aq)}$) are converted to the solution concentrations in the inert solvent (*n*-hexadecane; $C_{A,\text{sln}(i)}$) where the solute-solute interactions are considered unimportant (Eq. (1)):

$$C_{A,\text{sln}(i)} = C_{A,\text{sln}(aq)} \frac{H_{A(aq)}}{H_{A(i)}} = C_{A,\text{sln}(aq)} \frac{\text{Sol}_{A(i)}}{\text{Sol}_{A(aq)}} \quad (1)$$

where $H_{A(i)}$ and $H_{A(aq)}$ are Henry's coefficients for compound A air/inert solvent and air/water distributions, respectively; $\text{Sol}_{A(i)}$ and $\text{Sol}_{A(aq)}$ are the compound A solubilities in an inert solvent *i* and water, respectively.

For phenanthrene, this conversion was carried out using available air/solvent distribution coefficients in water and *n*-hexadecane (Abraham et al., 1994). For CBZ, due to the lack of Henry's coefficients, the computation was carried out using the determined solubility in *n*-hexadecane and the available data on the aqueous solubility of the anhydrous CBZ form (379 mg L^{-1} , Murphy et al., 2002). Then, the coefficients $K_{d,A}^*$ associated with a hypothetical distribution of a compound A between the hydrated peat sorbent and *n*-hexadecane were calculated for CBZ and phenanthrene by Eq. (2):

$$K_{d,A}^* = \frac{C_{A,\text{sorbed}}^h}{C_{A,\text{sln}(i)}} \quad (2)$$

The $K_{d,A}^*$ values of CBZ and phenanthrene were plotted against sorbed concentrations in Fig. 2B. For comparison, Fig. 2B also uses an additional data set of aqueous phenanthrene sorption by Pahokee peat which was simulated using a fitting model (Wang et al., 2007) and converted with Eqs. (1), (2). Although the plots of the $K_{d,A}^*$ values vs. sorbed concentrations obtained from two independently determined data sets on phenanthrene sorption are not identical, two conclusions can be made unambiguously. (1) It is clear from Fig. 2B that phenanthrene distribution between hydrated peat sorbent and *n*-hexadecane is beneficial for solutions in the hydrocarbon: the relevant distribution coefficients are generally less than one. (2) Fig. 2B also shows that at a given sorbed concentration, CBZ distribution coefficients exceed phenanthrene distribution coefficients by almost four orders of a magnitude.

CBZ and phenanthrene have similar polarizabilities and, therefore, a similar ability to dispersion interactions. Minor differences in polarizabilities are unimportant when comparing isotherms of sorption from a hydrocarbon medium on a hydrated NOM (Borisover and Graber, 2003). The large differences between the $K_{d,A}^*$ values of CBZ and phenanthrene may be considered as an estimate for interactions associated with the heterocyclic N and amide group of the CBZ molecule and, particularly, for hydrogen bonding formed between CBZ and the hydrated NOM phase. π - π Electron donor-acceptor interactions between CBZ and NOM would hardly

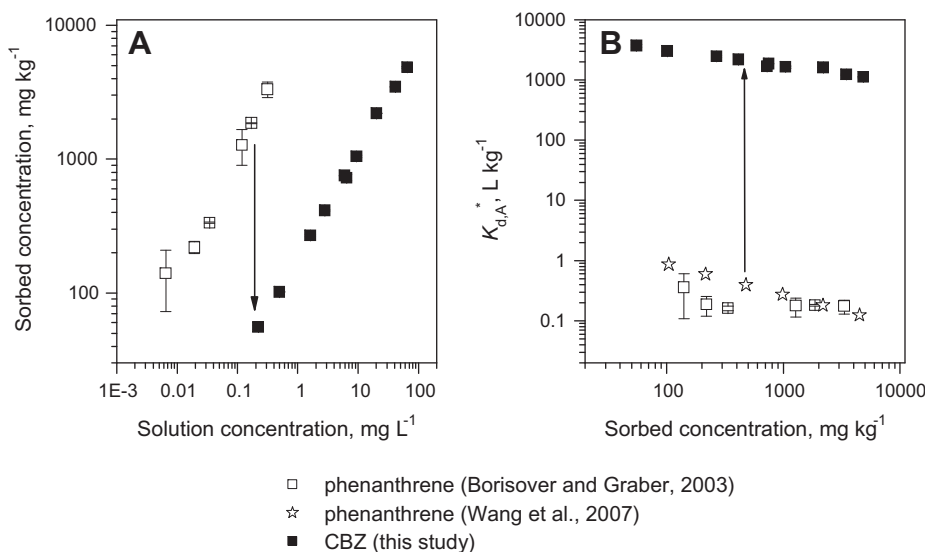


Fig. 2. Interactions with fully hydrated Pahokee peat NOM: a comparison between CBZ and phenanthrene. Phenanthrene sorption data on Pahokee peat are from Refs. (Borisover and Graber, 2003; Wang et al., 2007). A. Aqueous sorption isotherms of both compounds. B. The coefficients ($K_{d,A}^*$) representing the distribution of sorbate between fully hydrated peat and *n*-hexadecane are plotted against sorbed concentrations.

add to the differences between the K_{dA}^* values of CBZ and phenanthrene, due to CBZ non-planarity. Any potential specific interactions of phenanthrene with hydrated NOM (Zhu et al., 2004) would lead to an underestimation of CBZ–NOM specific interactions. Any CBZ–*n*-hexadecane interaction not accounted for with the phenanthrene model would lead to underestimating the strength of CBZ interactions with NOM as compared with phenanthrene–NOM interactions. Thus, the striking difference between the K_{dA}^* values of CBZ and phenanthrene shown in Fig. 2B indicates that increased CBZ interactions with the hydrated NOM (as compared with the dehydrated NOM immersed in *n*-hexadecane, Fig. 1B) can hardly be related to the blocking of “non-polar” NOM sites by competing non-polar hydrocarbon molecules in the *n*-hexadecane environment and their hypothetical exposure in water.

3.3. A sorbent hydration effect on CBZ–NOM interactions: interpretation and expectation of cooperative behavior

The Link Solvation Model (LSM; Borisover et al., 2001; Borisover and Graber, 2003; Graber et al., 2007) was developed to explain the sorbent hydration-induced enhancement of interactions of organic compounds with NOM. In terms of LSM (Graber et al., 2007), the sorbent (NOM) hydration effect on sorbate–NOM interactions (not associated with a change of the shape of sorption isotherms) may be described with Eq. (3):

$$\text{Hydration Effect} = \frac{C_{A,\text{sorbed}}^h}{C_{A,\text{sorbed}(i)}^d} = \left[\frac{1 + \frac{K_{AW_{m-1}} a_W^{m-1}}{K_A}}{1 + K_W a_W + K_{W_m} a_W^m} \right]^n \quad (3)$$

where $C_{A,\text{sorbed}}^h$ and $C_{A,\text{sorbed}(i)}^d$ are sorbed concentrations of a probe organic compound A which are obtained on hydrated (*h*) and dehydrated (*d*, e.g. placed in an inert medium *i*) sorbents, respectively, at a given sorbate A activity. a_W is the pure liquid state-referred activity of water; n characterizes the shape of organic compound sorption isotherms fitted by the Freundlich model (i.e. the model exponent).

This Eq. (3) describes interactions of a sorbate A and water molecules (or any other active solvent) with a NOM moiety internally linked via various non-covalent interactions which, if disrupted, can potentially provide m sorption sites. Hence, K_W , K_A , K_{W_m} and $K_{AW_{m-1}}$ are “equilibrium constants” that characterize the penetration of one water molecule, one sorbate A molecule, m water molecules and a successful penetration of a sorbate A molecule together with $(m - 1)$ water molecules into the NOM moiety interior, respectively. The LSM concept states that several internal non-covalent NOM links may have to be cooperatively disrupted to allow an organic sorbate molecule to effectively interact with a NOM moiety. Depending on a sorbate/solvent pair, the m parameter of solvent cooperativity was estimated for Pahokee peat to vary between 6 (Borisover and Graber, 2002b) and 10 (Graber et al., 2007).

Based on this theoretical vision, the increased effect of sorption enhancement due to the NOM hydration could be expected for large compounds capable of strong specific interactions (e.g. such as CBZ as compared with earlier studied phenols, Borisover and Graber, 2004; Graber et al., 2007). This is because the penetration of large specifically interacting molecules into the NOM interior may need a concurrent rupture of even a greater number of links mediated by multiple functional groups and organic fragments in the NOM phase (thus involving the greater m value in Eq. (3)). The driving force for this disintegration of NOM moieties is the hydration of broken links which is accounted for by the larger $\frac{K_{AW_{m-1}}}{K_A}$ values. If this disintegration is indeed cooperative as suggested by the LSM (and Eq. (3)), then, the increased effect of

sorption enhancement due to NOM hydration should appear, for large molecules, at higher extent of the sorbent hydration (or higher water activities), as compared with smaller-size molecules. To test this assumption, in the next section, the effect of a variable sorbent hydration on CBZ–NOM interactions will be examined.

3.4. Effect of a variable sorbent hydration on CBZ–NOM interactions

The CBZ sorption isotherms measured in *n*-hexadecane on the differently hydrated peat sorbent are shown in Fig. 3 where the sorbed CBZ concentrations are plotted against solution concentrations in *n*-hexadecane. Clearly, the CBZ–NOM interactions are enhanced when the sorbent water content is increased. The hydration-induced enhancement of CBZ interactions at higher CBZ concentrations needs less NOM hydration. To illustrate this, the regular CBZ distribution coefficients (i.e. sorbed concentration/solution concentration) at two different equilibrium concentrations of CBZ in *n*-hexadecane solution (2 and 10 mg L⁻¹) were obtained from sorption data in Fig. 3 and normalized to the values obtained at the minimal peat hydration (i.e. 4.9% w w⁻¹). When necessary, the CBZ sorbed concentrations were found by interpolating values determined at the closest neighboring solution concentrations. These normalized CBZ distribution coefficients were plotted in Fig. 4 against the initial water content of peat and pure liquid-referred water activity. The sorbent water content was not affected by the presence of *n*-hexadecane (and by the small air volume in the vial) due to the sufficiently large amounts of water in differently hydrated peat samples (Graber et al., 2007). Water activities were computed for a specific peat water content by approximating the water sorption isotherm on Pahokee peat (Graber et al., 2007) with the Langmuir–Freundlich equation (Eq. (10); Sips, 1948; the root mean square error of approximation is 0.008).

For comparison, Fig. 4 also presents similar normalized data for phenol sorption on the same sorbent experiencing different hydrations (Graber et al., 2007), at the equilibrium concentration 10 mg L⁻¹ of phenol in *n*-hexadecane solution. At this phenol solution concentration, the range of sorbed phenol concentrations on differently hydrated peat samples was comparable with the range of CBZ sorbed concentrations (i.e. 180–1110 mg kg⁻¹ for phenol vs. 118–525 mg kg⁻¹ for 10 mg L⁻¹ of CBZ and 56–281 mg kg⁻¹ for 2 mg L⁻¹ of CBZ). Clearly, a strong rise in phenol sorption occurred

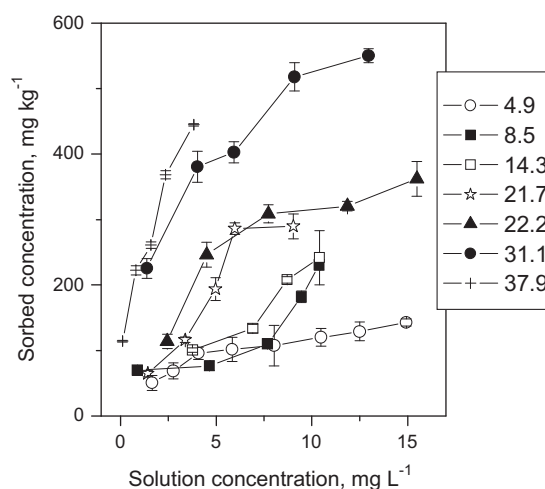


Fig. 3. CBZ sorption from *n*-hexadecane on differently hydrated Pahokee peat: sorbed CBZ concentrations plotted against equilibrium solution concentrations. The amount of water associated with Pahokee peat (g of water per g of a dry sorbent, %) is indicated in the legend.

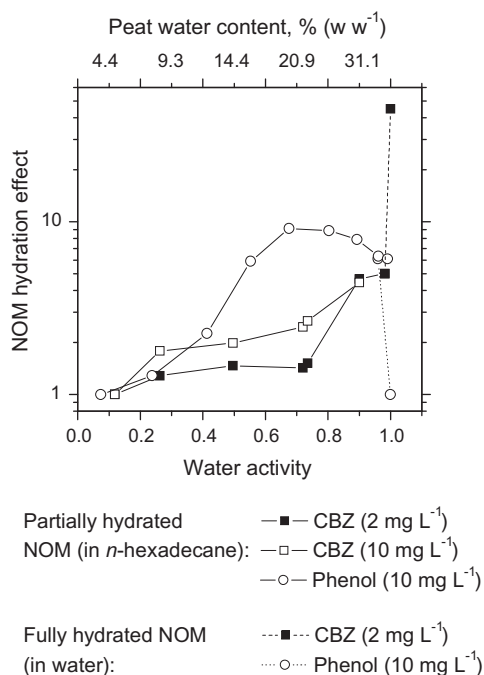


Fig. 4. Effect of partial and full Pahokee peat NOM hydration on sorption of phenol (data from Graber and Borisover, 1998; Graber et al., 2007) and CBZ: the coefficients of compound distribution between a differently hydrated sorbent and *n*-hexadecane were normalized to the value obtained at the minimal peat hydration and plotted against water activity and initial peat water content. Solution concentrations (in *n*-hexadecane) at which distribution coefficients were obtained are indicated in the legend. The Pahokee peat water content axis is not linear relative to the water activity axis.

at a lower level of peat hydration as compared with CBZ. So, the maximal value of the normalized phenol distribution coefficient was reached at a water activity of 0.65 when the CBZ sorption is still on the rise. The water activity (and the extent of the peat hydration) associated with maximal enhancement of phenol sorption was the same for phenol solution concentrations varied between 10 and 1000 mg L⁻¹ (Graber et al., 2007).

Thus, to demonstrate an increase of sorption at increasing NOM hydration, CBZ needs more peat-bound water as compared with phenol. This can be explained when considering the larger size of CBZ molecules as compared with phenol (i.e. 166.6 cm³ mol⁻¹ vs. 87.9 cm³ mol⁻¹, respectively; Latere Dwan'Isa et al., 2007; Windholz, 1983). As was predicted by Eq. (3), the larger size of a specifically interacting sorbate may involve a greater disturbance of the NOM moiety, larger number of "broken" links and a greater number of water molecules are needed to compensate for this local NOM disintegration. Hence, for larger *m* values in Eq. (3), a larger water activity is needed in order to significantly increase the contribution from the a_W^{m-1} term. Fig. 4 also includes data on a hypothetical sorption of CBZ and phenol from *n*-hexadecane on fully hydrated peat sorbent (at the unit water activity). These data were obtained by (1) the above conversion of aqueous sorption data into the transfer from *n*-hexadecane to a fully hydrated sorbent, with Eq. (1), (2) calculating the distribution coefficient K_{dA}^* (Eq. (2)), and (3) normalizing the distribution coefficients K_{dA}^* to the values obtained experimentally in *n*-hexadecane, at the minimal peat hydration. Aqueous phenol sorption data is from Graber and Borisover (1998). Henry's coefficients (Abraham et al., 1994) and solubilities were used in Eq. (1) for phenol and CBZ, respectively. At 10 mg L⁻¹ of phenol in *n*-hexadecane solution, strong hydration-assisted interactions with NOM observed at the intermediate hydration (Graber et al., 2007) disappeared when peat was com-

pletely hydrated. In contrast, CBZ–NOM interactions suggest a further sharp rise when peat NOM is completely hydrated.

Thus, the shape of the curve illustrating the dependence of sorption enhancement on NOM hydration (or water activity), as well as the specific range of water activities at which this sorption enhancement becomes significant, are important. When the maximum point is reached (as for phenol in Fig. 4), a further decrease in sorption enhancement suggests water-sorbate competition at certain, "persistent" surfaces or varieties of sorption sites. Any additional NOM hydration, at higher water activities, will not "create" new sorption sites (for a given sorbate and in a given range of sorbed concentrations). If a maximum is not reached at an intermediate water activity (as for CBZ in Fig. 4), then, there is a good reason to conclude that the enhancement of CBZ interactions with the fully hydrated NOM is not a result of the interaction with persistent sorption sites formed due to the sorbent hydration. In such a case, successful sorbate interactions with a hydrated NOM are associated with the co-participation of organic sorbate and water molecules in further changing NOM structure (e.g. disrupting of relevant intra-NOM interactions) rather than with the hydration-induced NOM swelling *per se*.

4. Conclusions

Larger-size organic sorbates capable of strong, specific interactions may exhibit (i) substantial enhancement of interactions with NOM due to its hydration, and (ii) greater extent of the cooperativity in an involvement of water molecules in organic compound–NOM interactions as was demonstrated by the CBZ sorption.

This expectation will hardly be correct for organic molecules with a flexible structure that could be accommodated by NOM without the need for a considerable disruption of the sorbent interior. The differentiation between flexible and rigid structures of organic molecules could explain, in part, why a certain (small) hydration-induced enhancement observed for interactions of some polar molecules with Leonardite humic acid (Niederer et al., 2006) did not increase with enlarging alkyl chains in sorbate molecular structures. Considering that the molecular structures of many environmentally important organic pollutants include rigid organic fragments (e.g. aromatic rings) and are rich in functional groups capable of specific interactions (e.g. in pesticides or compounds from the pharmaceutical and personal care products family), the substantial dependence of the equilibrium sorption of organic compounds on the hydration of NOM (which is, often, the major environmental sorbent) is significant.

Acknowledgements

This research was supported by Research Grant No. IS-3322-06 from BARD, The United States-Israeli Binational Agricultural Research and Development Fund. Help from Nadezhda Bukhanovsky (The Volcani Center, Israel) is greatly appreciated.

References

- Abraham, M.H., Andonian-Haftvan, J., Whiting, G.S., Leo, A., Taft, R.S., 1994. Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapors in water at 298 K, and a new method for its determination. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1777–1791.
- Belliveau, S.M., Henselwood, T.L., Langford, C.H., 2000. Soil wetting processes studied by magnetic resonance imaging: correlated study of contaminant uptake. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2439–2445.
- Borisover, M., Graber, E.R., 2002a. Relationship between strength of organic sorbate interactions in NOM and hydration effect on sorption. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4570–4577.
- Borisover, M., Graber, E.R., 2002b. Simplified link solvation model (LSM) for sorption in natural organic matter. *Langmuir* 18, 4775–4782.

- Borisover, M., Graber, E.R., 2003. Classifying NOM-organic sorbate interactions using compound transfer from an inert solvent to the hydrated sorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5657–5664.
- Borisover, M., Graber, E.R., 2004. Hydration of natural organic matter: effect on sorption of organic compounds by humin and humic acid fractions vs original peat material. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4120–4129.
- Borisover, M.D., Graber, E.R., 1997. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. *Chemosphere* 34, 1761–1776.
- Borisover, M.D., Reddy, M., Graber, E.R., 2001. Solvation effect on organic compound interactions in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2518–2524.
- Bui, T.X., Choi, H., 2010. Comment on “Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes”. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4828.
- Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J., 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73, 1335–1343.
- Chiou, C.T., Kile, D.E., 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic-compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1139–1144.
- Graber, E.R., Borisover, M.D., 1998. Hydration-assisted sorption of specifically interacting organic compounds by model soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32, 258–263.
- Graber, E.R., Tschansky, L., Borisover, M., 2007. Hydration-assisted sorption of a probe organic compound at different peat hydration levels: the link solvation model. *Environ. Sci. Technol.* 41, 547–554.
- Hilfiker, R., Berghausen, J., Blatter, F., Burkhardt, A., De Paul, S.M., Freiermuth, B., Geoffroy, A., Hofmeier, U., Marcolli, C., Siebenhaar, B., Szlagiewicz, M., Vit, A., von Raumer, M., 2003. Polymorphism—integrated approach from high-throughput screening to crystallization optimization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 73, 429–440.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, J.D., Jorgensen, G.R., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7207–7215.
- Latere Dwan'Isa, J.-P., Rouxhet, L., Preat, V., Brewster, M.E., Arien, A., 2007. Prediction of drug solubility in amphiphilic di-block copolymer micelles: the role of polymer-drug compatibility. *Pharmazie* 62, 499–504.
- Lattao, C., Birdwell, J., Wang, J.J., Cook, R.L., 2008. Studying organic matter molecular assemblage within a whole organic soil by nuclear magnetic resonance. *J. Environ. Qual.* 37, 1501–1509.
- LeBoeuf, E.J., Weber, W.J., Jr., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains – discovery of a humic-acid glass-transition and an argument for a polymer-based model. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1697–1702.
- Li, Y., Chow, P.S., Tan, R.B.H., Black, S.N., 2008. Effect of water activity on the transformation between hydrate and anhydrate of carbamazepine. *Org. Process Res. Dev.* 12, 264–270.
- Liu, Z., Lee, C., 2006. Drying effects on sorption capacity of coastal sediment: the importance of architecture and polarity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3313–3324.
- Mills, A.C., Biggar, J.W., 1969. Solubility-temperature effect on the adsorption of gamma- and beta-BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 210–216.
- Mingelgrin, U., Gerstl, Z., 1993. A unified approach to the interaction of small molecules with macrospecies. In: Beck, A.J., Jones, K.C., Hayes, M.H.V., Mingelgrin, U. (Eds.), *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 102–127.
- Murphy, D., Rodríguez-Cintrón, F., Langevin, B., Kelly, R.C., Rodríguez-Hornedo, N., 2002. Solution-mediated phase transformation of anhydrous to dihydrate carbamazepine and the effect of lattice disorder. *Int. J. Pharm.* 246, 121–134.
- Niederer, C., Goss, K.-U., Schwarzenbach, R.P., 2006. Sorption equilibrium of a wide spectrum of organic vapors in leonardite humic acid: experimental setup and experimental data. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5368–5373.
- Ong, S.K., Lion, L.W., 1991. Trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1559–1568.
- Ono, M., Tozuka, Y., Oguchi, T., Yamamura, S., Yamamoto, K., 2002. Effects of dehydration temperature on water vapor adsorption and dissolution behavior of carbamazepine. *Int. J. Pharm.* 239, 1–12.
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T., 1992. Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 965–970.
- Schaumann, G.E., Bertmer, M., 2008. Do water molecules bridge soil organic matter molecule segments? *Eur. J. Soil. Sci.* 59, 423–429.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Taraniuk, I., Rudich, Y., Graber, E.R., 2009. Hydration-influenced sorption of organic compounds by model and atmospheric humic-like substances (HULIS). *Environ. Sci. Technol.* 43, 1811–1817.
- Tasso, S.M., Bruno-Blanch, L.E., Moon, S.C., Estiú, G.L., 2000. Pharmacophore searching and QSAR analysis in the design of anticonvulsant drugs. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 504, 229–240.
- Todoruk, T.R., Litvina, M., Kantzas, A., Langford, C.H., 2003. Low-field NMR relaxometry: a study of interactions of water with water-repellent soils. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2878–2882.
- Wang, G., Kleinedam, S., Grathwohl, P., 2007. Sorption/desorption reversibility of phenanthrene in soils and carbonaceous materials. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1186–1193.
- Windholz, M., 1983. *The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Tenth ed. Merck and Co., Inc., Rahway, NJ, USA.
- Xing, B., Pignatello, J.J., Gigliotti, B., 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2432–2440.
- Zhang, Y.J., Geissen, S.U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 1151–1161.
- Zhu, D., Pignatello, J.J., 2005. A concentration-dependent multi-term linear free energy relationship for sorption of organic compounds to soils based on the hexadecane dilute-solution reference state. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8817–8828.
- Zhu, D.Q., Hyun, S.H., Pignatello, J.J., Lee, L.S., 2004. Evidence for pi-pi electron donor-acceptor interactions between pi-donor aromatic compounds and pi-acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4361–4368.

Abstract

Natural organic matter (NOM) in soils and sediments is known to be a meaningful factor influencing the distributions of organic compounds between soils and sediments and water in the environment. Water associated with NOM (hydration water) may significantly affect (i.e., suppress or enhance) organic compound-NOM interaction. NOM hydration-enhanced sorption appears for organic compounds capable of specific interactions with NOM. In the literature, sorption enhancement on fully or partially hydrated NOM is described as a creation of new sorption sites for organic sorbates, due to intra-NOM linkage disruption by a number of water molecules, acting together, and with the participation of a sorbate itself. The "simultaneous" involvement of several water molecules in the organic compound-NOM interactions is considered as a cooperative process. Yet, due to a lack of the experimental data, there is no understanding how the extent of cooperativity, in terms of the involvement of several water molecules in creating new sorption sites, depends on structures and characteristics of sorbing organic compounds.

Carbamazepine (CBZ) is the most widely reported water pollutant among the pharmaceutical and personal care products family. Its appearance in the environment is directly related to the anthropogenic activities via contaminated wastewater treated effluents and sewage sludge. The CBZ's molecular structure includes an aromatic moiety (with a heterocyclic nitrogen) and an amide functional group thus enabling specific interactions between CBZ and NOM. A comparison between the influence of NOM hydration (full or partial) on CBZ-NOM interactions and the NOM interactions with other compounds (for instance, the compounds with an OH group) will provide a better understanding of relations between the structure of organic compounds and the water involvement in the interactions of organic compounds with NOM. Thus, the aims of the research were (1) to examine the strength and the mechanism of CBZ interactions with NOM compared to interactions of other compounds, capable of specific interactions with NOM, (2) to determine the effect of full and partial NOM hydration on its interactions with CBZ, and (3) based on the comparison with the literature data, to evaluate the influence of CBZ molecular structure on the cooperative participation of water molecules in the organic compound-NOM interactions.

CBZ sorption was measured on a sorbent, Pahokee Peat, which was used as a NOM model being an organic matter-rich sorbent (83%). The conducted experiments included: (1) measuring the sorption and desorption kinetics of CBZ onto NOM in aqueous and hexadecane solutions, (2) determining the sorption isotherms of CBZ on NOM in aqueous and hexadecane solutions at varying solid:solution ratios, (3) obtaining the CBZ sorption isotherms on NOM in hexadecane solutions with variable water activity ranging from nearly 0 to 1, (4) carrying out the three step-desorption and resorption of CBZ on NOM in aqueous and hexadecane solutions, and (5) sorption-desorption experiments of CBZ on NOM in aqueous solutions amended with acetonitrile. Based on the kinetics tests, the sorption isotherms obtained at different solid:solution ratios and the lack of the distinct sorption-desorption hysteresis as revealed during the first-step desorption, it was concluded that the CBZ sorption isotherms in aqueous and hexadecane systems describe sorption equilibrium. From comparing the solubility of CBZ in aqueous DOM (dissolved organic matter) solutions with its solubility in water and background (salt) solutions and from the lack of the consistent impact of the solid-solution ratios on sorption isotherms, it was concluded that the DOM released from NOM has no distinct impact on CBZ-NOM interactions. It was also suggested that since CBZ sorbed concentrations exceeded the external surface capacity of NOM towards CBZ, CBZ is capable of penetrating into the NOM bulk.

A comparison between the coefficients, $K_{d,i}$ [representing the hypothetical compound's distribution between the hydrated NOM and the hexadecane solution] for CBZ and phenanthrene (considered to model CBZ non-specific interactions) provided an estimate for contribution of specific CBZ-NOM interactions to CBZ sorption. From this analysis, CBZ was found to be one of the most strongly specifically interacting organic compounds with the model peat NOM among those studied in the literature.

The CBZ sorption on fully hydrated peat NOM (from an aqueous solution) was shown to exceed by factor from 60 to 120 the CBZ sorption on a freeze-dried peat from a hexadecane solution, when comparison is made by using a solubility-normalized CBZ solution concentrations. Thus, as expected, the NOM hydration

strongly enhances CBZ-NOM interactions. This enhancement was linked to the CBZ potential of specific interactions with NOM. Interestingly, the enhancement of CBZ-hydrated NOM interactions, as compared with the CBZ-dry NOM interactions, was significantly greater, by its magnitude, than the hydration-induced enhancement observed earlier for NOM interactions with nitrophenol and phenol, polar organic compounds with an even greater capability of specifically interacting with NOM.

This large sorption enhancement observed for CBZ was assigned to its larger molecular volume compared to those of phenol and nitrophenol. Due its relatively large size, CBZ may encounter a difficulty in penetrating into the NOM highly linked structure, in contrast with the small size phenol and nitrophenol molecules. Thus, the CBZ penetration into NOM may require a structural NOM rearrangement assisted by NOM-associated water molecules. Thus, organic sorbate and water molecules may act together to rearrange the structure of NOM sorption sites and compensate for the energetic gap created due to disconnected NOM linkages.

NOM-hydration enhanced sorption was also observed for CBZ on partially hydrated NOM (in a wide range of water activity) with no visual indications for water-CBZ competition at sorption sites. This sorption enhancement demonstrated a sharp rise at higher water activities thus implying a cooperative involvement of water molecules. It appears that a larger number of water molecules is required to be involved in successful CBZ-NOM interactions as compared to phenol sorption. In general, the cooperative participation of water molecules in enhancing the interactions between a larger-size organic sorbates and NOM (1) includes a larger number of water molecules, per each sorbate molecule, and (2) depends on the organic compound ability to specifically interact with NOM, thus being a successful competitor for sorption sites created by hydration of NOM. Therefore, the use of CBZ as a model organic sorbate sheds light on (1) the role of specific interactions in NOM-organic compound binding, (2) the NOM-hydration induced enhancement of NOM-organic compound interactions, (3) the dependence of the NOM hydration effect on the sorbate's capability of specifically interacting with NOM, (4) and especially on the relation between the participation of water molecules in NOM-organic compound interactions and the molecular structure of the sorbate.

**The influence of water associated with natural
organic matter on its interactions with a model
organic sorbate, carbamazepine**

Thesis

Submitted to the Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and
Environment

The Hebrew University of Jerusalem

For the degree

Master of Science

By

Margalit Vager

Rehovot

March, 2012

