

ADSORPTION OF ACRYLIC AND POLYACRYLIC ACIDS ON DIFFERENT MODEL SURFACES IN SEAWATER

M. PLAVSIC and B. COSOVIC

Ruder Boskovic Institute, Center for the Marine Research Zagreb,
PO Box 1016, 41001 Zagreb, Croatia

In the past few decades considerable attention was paid to polyelectrolytes, substances of high molecular mass which are simultaneously electrolytes (LEEUWEN *et al.*, 1989).

In natural waters and soils the transport and bioavailability of many trace substances are influenced by the presence of not well characterized fraction of organic matter-humic substances which have many binding sites per molecule (mainly of carboxylic or phenolic type) and may be considered as polyelectrolytes.

Acrylic acid is by itself important for natural waters as it is known that some phytoplankton species especially the dinoflagellates along with the prymnesiophytes (KELLER *et al.*, 1989) are producers of - dymethylpropiothetin (DMPT) the osmotic pressure regulator. DMPT is enzymatically cleaved in seawater (or with alkaline solution to dimethyl sulfide (DMS) and acrylic acid. DMS was firstly identified by Hass (HASS, 1935) in the gaseous emissions of the marine red alga *Polysiphonia lanosa* and further on studied by many authors particularly after being recognized as a volatile sulfur compound important for the mass balance of atmospheric sulfur (LOVELOCK *et al.*, 1972). Acrylic acid is pointed out as a compound with antibiotic properties while the guts of penguins which consumed the algae (*Phaeocystis Pouchetii*) were found sterile because of the acrylic acid (SIEBURTH, 1960). It was found that acrylate is metabolised by a variety of bacteria. Polymerization of these material can not be excluded as it is known that acrylic acid polymerases to polyacrylic acid on standing.

In our work special attention is paid to the adsorption properties of these compounds with regard to their different molecular weights, in wide pH range and at different ionic strengths, in the concentration range relevant for natural water systems aimed at elucidating the behaviour of these substances on the hydrophobic/hydrophilic interfaces in natural water systems.

The adsorption of acrylic acid, glutaric acid as well as polyacrylic acids (molecular weights (MW) = 2000, 5000 and 90 000) on the mercury surface by phase selective a.c. voltammetry at the potential of -0.6 V vs. Ag/AgCl reference electrode was investigated (Fig. 1). The adsorption of these compounds were determined in the pH range 2 to 8 which is important because by changing the pH values the degree of the polyacrylic acids neutralization changes and influences adsorption. The adsorption of polyacrylic acids is pronounced at low pH values (pH = 2.0) while at higher pH values (pH = 7.0) they are not adsorbed at all regardless of the degree of polymerization. No effect of ionic strength (0.01 M and 0.55 M NaCl) was estimated for adsorption of polyacrylic acid (MW = 2000 and MW = 5000) under experimental conditions. This indicates (MARINSKY, 1987) that these macromolecules are impermeable to salt (hydrophobic) which on the other hand determines its interaction with the hydrophobic surfaces.

The study of adsorption of acrylic acid and glutaric acid as possible monomers of polyacrylic acids at the mercury electrode have shown that even at low pH value glutaric acid is poorly adsorbed while acrylic acid is adsorbed more strongly than predicted by its hydrophobic properties defined through octanol/water distribution coefficient (REKKER, 1977).

The adsorption of polyacrylic acids on hydrophilic (mineral) surfaces was examined as well. The adsorption of polyacrylic acids and their monomers on hydrophobic and hydrophilic surfaces will be compared regarding its meaning for natural seawater.

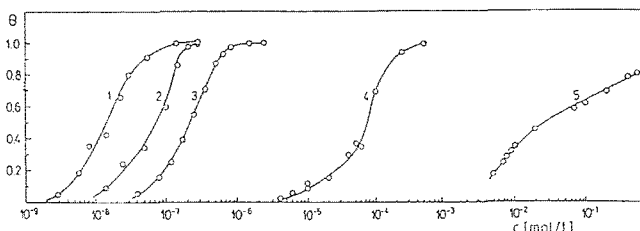


Figure 1. The adsorption isotherms of different polyacrylic acids in 0.55 M NaCl, pH 1.8. (1) PAA MW = 90000, (2) MW = 5000 (3) MW = 2000 and (4) acrylic acid and (5) glutaric acid. Adsorption time $t = 60$ s, potential $E = -0.6$ V vs Ag/AgCl reference electrode. θ = degree of surface coverage.

REFERENCES

- HASS, P., 1935. Investigation of the precursor for DMS, *Biochem. J.*, 29:1297-1299.
KELLER M.D., BELLOWS W.K., GUILLARD R.R.L., 1989. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton, in "Biogenic Sulfur in the Environment", *Am. Chem. Soc.*, 167-182.
LEEUWEN H.P., CLEVEN R., BUFFLE J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media, *Pure and Appl. Chem.*, 61:255-274.
LOVELOCK J.E., MAGGS R.E., RAMUSSEN R.A., 1972. Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle, *Nature*, 237:452.
MARINSKY J.A. 1987. A two-phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogues, in "Aquatic Surface Chemistry" (W. Stumm, ed.), Wiley, New York, 49-81.
REKKER R.F., 1977. The hydrophobic fragmental constants, Vol. 1. and 2., Elsevier, Amsterdam, pp. 347.
SIEBURTH J.McN., 1960. Acrylic acid, an "antibiotic" principle in *Phaeocystis* blooms in Antarctic waters, *Science*, 132:676-677.

LE PHOSPHATE EN MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE : DONNÉES RÉCENTES ET RÉ-ÉVALUATION DE L'ÉVOLUTION TEMPORELLE AU SEIN DES EAUX PROFONDES

P. RAIMBAULT, P. CONAN et B. COSTE

Centre d'Océanologie de Marseille, Campus de Luminy, 13288 Marseille cedex 9, France

Les concentrations en sels nutritifs dans les eaux profondes méditerranéennes sont la conséquence d'un équilibre entre les entrées dans le bassin (eau atlantique superficielle, apports continentaux) et les sorties (eau méditerranéenne "profonde" au niveau de Gibraltar). Des modifications dans le régime des apports continentaux (suite à l'accroissement de l'activité humaine) sont susceptibles, à plus ou moins long terme, d'avoir des répercussions dans les réserves nutritives du bassin méditerranéen. Les apports continentaux en phosphore ayant considérablement augmenté depuis 1960 (UNEP, 1988), BÉTHOUX et COPIN-MONTÉGUT (1988) et BÉTHOUX *et al.* (1992) ont proposé un modèle d'évolution temporelle des teneurs en phosphate des eaux profondes du bassin occidental. Selon leurs hypothèses, la concentration moyenne dans la couche 0-200 m qui était de 0.36 μM en 1960, a atteint 0.40 μM en 1980 et devrait être supérieure à 0.45 μM en 1995. Mais les nombreuses mesures que nous avons réalisées au cours des dix dernières années ne révèlent pas un tel changement. La figure 1 montre des distributions verticales typiques obtenues dans la partie centrale du bassin occidental (6°10'E - 39°N) au cours des campagnes Medipro IV (nov. 1981) et Medipro VI (juin 1990). On observe une zone de gradient entre la surface et 400 m de profondeur. A partir de ce niveau la concentration atteint une valeur maximale (0.40 μM) qui se maintient jusqu'à 1000-1500 m. Au-delà de 1500 m la concentration diminue insensiblement pour atteindre 0.36 μM dans les eaux de fond. Les deux profils sont similaires, ne révélant pas l'existence d'une évolution notable des concentrations durant la dernière décennie dans cette région. Les concentrations mesurées aux différentes profondeurs sont parfaitement équivalentes à celles obtenues par GOSTAN (1968) à partir de l'ensemble des observations effectuées en mer Ligurienne au cours des années 1962-1963.

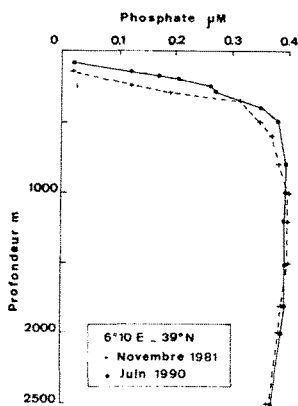


Fig. 1. Distribution verticale du phosphate au centre du bassin occidental en 1981 (Medipro IV) et en 1990 (Medipro VI)

Des teneurs supérieures à 0.40 μM ont été néanmoins mesurées au cours des campagnes Medipro IV et VI, mais uniquement dans la partie Sud du bassin occidental, dans des régions marquées par une intense activité biologique : en mer d'Alboran (MINAS *et al.*, 1991) et au sein du courant algérien (RAIMBAULT *et al.*, 1993). Ces concentrations élevées en phosphate (jusqu'à 0.45 μM) sont localisées entre 200 et 400 m et sont associées à un minimum accentué d'oxygène ($< 4 \text{ ml l}^{-1}$). Ce maximum nutritif s'atténue aux stations éloignées des zones productives et disparaît dans les régions oligotrophes. Il est interprété comme le résultat de la décomposition de la matière organique produite en surface (MINAS *et al.*, 1991) et non comme la conséquence d'apports exogènes. A partir des constatations mettant en évidence la variabilité des teneurs en phosphate dans la couche 0-500 m et des particularités régionales dans la distribution du phosphate, nous proposons une nouvelle estimation de l'évolution temporelle de ces teneurs dans les eaux profondes. La figure 2 regroupe l'ensemble des données disponibles, mais d'où sont exclues les concentrations pour les profondeurs inférieures à 500 m ainsi que les valeurs obtenues localement au bas des zones productives et qui n'ont été échantillonnées qu'à partir des années 80. Ce schéma révèle que la concentration à 800-1000 m est stable depuis 1960 autour d'une valeur moyenne de 0.40 μM . les concentrations que nous avons mesurées en 1994 dans le golfe du Lion sont équivalentes à celles mesurées par GOSTAN (1968) en mer Ligurienne en 1963. Les données sont plus rares pour les eaux profondes (2500 m), mais aucune augmentation significative ne peut être décelée (la valeur moyenne est de l'ordre de 0.36 μM). Aucune concentration supérieure à 0.45 μM n'a été actuellement détectée dans les eaux profondes méditerranéennes contrairement aux prévisions de BÉTHOUX et COPIN-MONTÉGUT (1988). Il apparaît ainsi que les apports continentaux n'ont pas eu, encore à l'heure actuelle, d'influence notable sur les teneurs en phosphate en Méditerranée.

RÉFÉRENCES

- BÉTHOUX J.P., COPIN-MONTÉGUT G., 1988. Phosphorus and nitrogen in the Mediterranean Sea: Specificities and forecasting. In: *Océanographie pélagique méditerranéenne*, H.J. Minas et P. Nival eds, *Oceanol. Acta*, N° Sp. 9: 75-78.
BÉTHOUX J.P., MORIN P., MADEC C., GENTILI B., 1992. Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, 39: 1641-1654.
GOSTAN J., 1968. Contribution à l'étude hydrologique du bassin Liguro-provençal entre la Riviera et la Corse. Thèse Doct. ès Sci., Université de Paris, 206 pp.
MINAS H.J., COSTE B., LE CORRE P., MINAS M., RAIMBAULT P., 1991. Biological and geochemical signatures associated with the water circulation through the strait of Gibraltar and in the western Alboran Sea. *J. geophys. Res.*, 96C: 8755-8771.
RAIMBAULT P., COSTE B., BOUHLADID M., BOUDJELLAL B., 1993. Origin of high phytoplankton concentration in deep chlorophyll maximum in a frontal region of the southwestern Mediterranean Sea (Algerian current). *Deep-Sea Res.*, 40: 791-804.

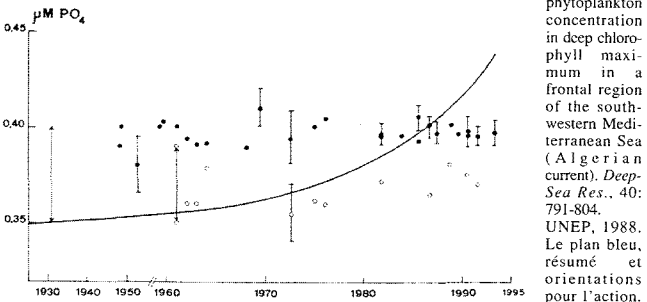


Fig. 2. Concentrations moyennes en phosphate dans les eaux profondes du bassin occidental d'après la littérature entre 800 et 1 000 m (●) et entre 2 000 et 2 500 m (○), la courbe régulière correspond à l'évolution prévue par BÉTHOUX et COPIN-MONTÉGUT (1988).