

ADSORPTION STUDY OF NATURAL ORGANICS COMPLEXED WITH Cu(II)
IN SEAWATER BY VOLTAMMETRY (DPASV)

M. PLAVŠIĆ^o, H. BILINSKI^{oo} and M. BRANICA^o

^o Center for Marine Research, Zagreb (Yugoslavia)

^{oo} Department of Physical Chemistry, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

In the frame of the long-term studies on the physico-chemical characterization of trace metals in seawater and their interaction with solid particles, adsorption isotherms have been determined for Cu(II), Pb(II), Zn(II) and Cd(II) ions and their labile complexes (Bilinski et al., 1976, 1977; Plavšić et al. 1980; Vančina et al. 1986).

The adsorbability of natural organic ligand in seawater and of their inert complexes with Cu(II) in the present work has been studied. Some "model" solids were added to natural seawater and after one day of equilibration and filtration (0.45 μm pore size) the copper complexing capacity of the filtrate was determined (Plavšić et al. 1982). Natural organic matter in seawater was found to be practically completely adsorbed on the chrysotile mineral Mg₃Si₂(OH)₆. With Na-0.392-γ-Al₂O₃ (Vordonis et al. 1984), with commercial "Alon" (γ-Al₂O₃) as well as with "Aerosil 200" (SiO₂) no change of Cu-complexing capacity curve was observed in filtered sample, indicating that natural organic matter was not adsorbed on these particles at pH = 8.

The experiments were performed to study the pH effect on Cu-complexing capacity as is present in Fig. 1. a) in filtered seawater (□), b) in UV-irradiated seawater to which γ-Al₂O₃ was added (Δ), and c) in natural seawater with added γ-Al₂O₃ (▽). The results suggest that protons and Cu ions compete for the same binding places of dissolved organic matter and that at pH=5 equal amounts of HL and CuL species exist in solution.

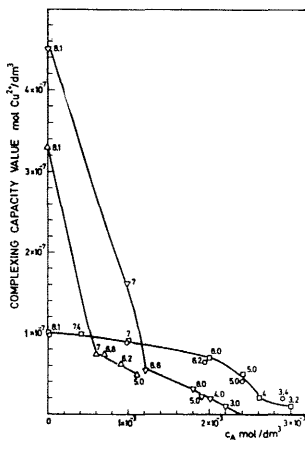


Fig. 1 Copper(II) complexing capacity vs. concentration of added strong acid (C_A), determined in filtered seawater (□), UV irradiated seawater with γ -Al₂O₃ (Δ), and in natural seawater with γ -Al₂O₃ (▽). Measured pH_{NBS} are indicated for each point.

In order to check the adsorbability of inert CuL complexes the measurement of ionic and labile Cu(II) in the filtrate at pH=8 and at pH=2 was applied. In the case when identical peak heights are observed at both pH one can conclude that CuL is adsorbed on solid surfaces. If the peak heights increase upon acidification the difference corresponds to the part of Cu(II) present as CuL in the filtrate.

Results indicate that CuL is strongly adsorbed on γ-Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃ and chrysotile and that it does not adsorb on northupite mineral particles.

LITERATURE

- BILINSKI, H., KOZAR, S., and BRANICA, M., (1976), Colloid and Interface Science V. III. Adsorption, Catalysis, Solid Surfaces, Wetting, Surface Tension and Water, M. Kerker (Ed.) Academic Press, New York, San Francisco, London, 211-230.
- BILINSKI, H., KOZAR, S., KWOKAL, Ž. and BRANICA, M., (1977), Thalassia Jugosl. 13, 101-108.
- PLAVŠIĆ, M., KOZAR, S., KRZNARIĆ, D., BILINSKI, H., and BRANICA, M., (1980) Marine Chem., 9, 175-182.
- PLAVŠIĆ, M., KRZNARIĆ, D., and BRANICA, M., (1982), Marine Chem., 11, 17-31.
- VORDONIS, L., KOUTSOUKOS, P.G., and LYCOURGHOTIS, A., (1984), J. Chem., Soc., Chem. Commun., 1309-1310.
- VANČINA, V., PLAVŠIĆ, M., BILINSKI, H., BRANICA, M., and MILLERO, F.J., (1986) Geochim. Cosmochim. Acta, in press.

MÉTAUX TRACES DANS DES ORGANISMES DU MACROPLANKTON GÉLATINEUX
DE MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE

M. ROMEO^o, M. GNASSIA-BARELLI^{oo} et C. CARRE^{oo}

^o INSERM, Unité 303, B.P. 3, Villefranche-Sur-Mer (France)

^{oo} CNRS, UA 716, B.P. 28, Villefranche-Sur-Mer (France)

Des échantillons de "macroplankton gélatineux" ont été prélevés en mai 1984 dans la Baie de Villefranche-sur-Mer afin d'étudier leur contenu en métaux traces (cadmium, cuivre, plomb et zinc).

Les organismes macroplanktoniques ont été pêchés, à 500 m de la côte, à 10 m de profondeur à l'aide d'un filet Régent de maille 680 μm à partir d'un petit bateau de la Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer.

Après la pêche, les échantillons ont été laissés 2-3 heures dans de l'eau de mer filtrée afin qu'ils se vident de leur contenu stomacal. Les échantillons, le plus souvent constitués par un assez grand nombre d'individus d'une même espèce (surtout pour les petites espèces) ont été identifiés et mesurés à l'aide d'un stéréomicroscope.

Les analyses de métaux traces ont été effectuées sur les échantillons minéralisés par absorption atomique en flamme air-acétylène pour le zinc et en polarographie de redissolution anodique (DPASV) pour le cadmium, le cuivre et le plomb. Afin de tester la validité de nos méthodes, nous avons analysé un matériel biologique standard fourni par le CNR du Canada (échantillon d'hépatopancréas de homard). Les précautions les plus strictes ont été prises afin d'éviter toute contamination pendant le prélèvement et l'analyse des échantillons.

Le poids sec des échantillons a été déterminé mais cette mesure est imprécise du fait du poids de sel important chez les organismes gélatineux. Le phosphore a donc été analysé comme paramètre de référence.

Les organismes prélevés font partie d'une part des Cnidaires : ce sont des Hydrozoaires (Hydroméduses et Siphonophores) et d'autre part des Tuniciers (Thaliacés).

Le domaine de variation des teneurs en métaux, exprimées en ng de métal par individu, est donné pour les différentes espèces dans le tableau ci-après :

	Cd	Cu ng par individu	Pb	Zn
E. CNIDAIRES				
C. HYDROMÉDUSES				
O. Hydroméduses :				
Zanclea, Clytia, Aglaura	0,1-1,8	0,7-16,5	0,4-14,9	56-248
O. Siphonophores :				
Agalma, Halistemma, Cheltophyes, Abylopsis	4,5-39,5	14,7-337	5,3-116	453-5673
C. SCYPHOZOAIRES				
O. Séméostomes : Pelagia	123-1040	820-3297	152-2080	17000-76000
E. TUNICIERS				
C. THALIACÉS				
O. Salpes : Thalia, Salpa	0,2-6	1,2-18,0	0,1-14,3	6,5-61,1

Les résultats montrent une différence significative entre les teneurs en métaux des Tuniciers et de certains Cnidaires étudiés ; ces derniers, à l'exception des Hydroméduses, ayant des teneurs significativement plus fortes en métaux. La teneur en métaux des Pelagia augmente avec leur taille (diamètre ombrelle compris entre 3 et 5 cm) et peut atteindre 1,0 μg Cd ; 2,0 μg Pb, 3,0 μg Cu et 76 μg Zn par individu.

Lorsque les résultats sont exprimés en μg de métal par mg de phosphore ou par g de poids sec, la différence entre Cnidaires et Tuniciers demeure significative seulement dans le cas du zinc. Les concentrations moyennes de zinc sont pour les Tuniciers de 10,6 ± 6,4 μg Zn par mg P ou 10,5 ± 5,7 μg Zn par g de poids sec (n = 10) alors que pour les Cnidaires, elles sont de 63,0 ± 30,2 μg Zn mg P⁻¹ ou 82 ± 42 μg Zn g⁻¹ (n = 15).

Les espèces, à cycle de vie long (Siphonophores et Scyphozoaires) et carnivores sembleraient donc accumuler plus les métaux traces et en particulier le zinc que les Salpes étudiées à cycle de vie plus court et consommatrices de phytoplancton. Ces dernières espèces Salpa fusiformis et Thalia democratica bien qu'elles ne concentrent pas beaucoup les métaux, montrent cependant une variation significative des teneurs en zinc en fonction de leur taille.

Cette étude préliminaire des métaux traces dans les organismes du macroplankton gélatineux présente donc un intérêt du point de vue de la pollution, elle pourrait donner aussi des informations utiles sur la taille, l'âge, le temps de génération et le type de nourriture des organismes étudiés.