

DETERMINAZIONE DEL MANGANESE NELLE ACQUE DEL MAR PICCOLO E MAR GRANDE DI TARANTO (JONIO)

per A. STRUST

Il Mn, anche se presente in minime tracce, esplica importanti e molteplici funzioni chimiche e biologiche in moltissimi processi che interessano la vita delle piante e degli animali. Basterà ricordare il fatto che catalizza molte reazioni di sintesi, sembra necessario per la fissazione dell'azoto e svolge un ruolo importante nella sintesi dell'acido ascorbico.

Già nel 1936, dopo che la sua presenza nel regno vegetale ed animale era stata messa in evidenza nelle ricerche di BERTRAND e coll. (1) e di JADIN e coll. (2), il VLASINK (3) studiò a fondo l'azione che svolge il Mn nei processi organici. Dalle sue ricerche emerse che questo elemento stimola i processi microbiologici, governa l'attivazione del fosforo, dell'azoto e del potassio, accelera la fotosintesi, contribuisce all'accumulo e migrazione degli zuccheri ed altri processi, sia fisiocchimici che fisiologici.

Per contro, la mancanza del Mn blocca alcune funzioni nutritive che vengono ripristinate allorché se ne aggiunge una piccola frazione. Secondo HOPKINS (4) il Mn sarebbe necessario nelle alghe per la riossidazione del ferro dopo la sua riduzione da parte dell'organismo. Anche SULOCHAMA (4) in uno studio sull'effetto dei microelementi, fra i quali il Mn, sui batteri, actinomiceti e funghi, ne dimostra l'importanza per il loro normale sviluppo e conclude che decisamente l'incremento dei batteri è favorevolmente influenzato da questo microelemento. Anche ROBINS e HERVEY (6) trovarono che piccolissime quantità di Mn aggiunte al mezzo nutritivo giovavano largamente alle culture di *Pytiomorpha gonapodydes*.

La sua azione catalitica nella sintesi dell'acido ascorbico fu posta in evidenza dal RUDRA (7) e, più recentemente, BIRENBAUM (8) dimostrò che l'aggiunta di Mn nella usuale razione dei ratti aumenta del 10,2 % la quantità di acido ascorbico nel fegato.

L'effetto dei microelementi nel metabolismo glucidico e proteico delle piante fu studiato da ABUTALYBOV e coll. (9) il quale, fra l'altro, dimostrò che il Mn incrementa la quantità di zuccheri nelle foglie di frumento ed esplica effetti positivi nella sintesi dei composti azotati.

Secondo ROSSI e RUFFO (10) l'arginasi, importante enzima presente nel fegato, ha per gruppo attivo il Mn collegato ad un vettore colloidale proteico. Anche l'utilizzazione del Fe per la costruzione dell'emoglobina, secondo quanto riporta il TITUS e coll. (11) viene favorito dalla presenza di questo elemento. Infine, nel sangue di un mollusco, la *Pinna squamosa*, RANKAMA e SAHAMA (12) riscontrarono la presenza di un composto proteico chiamato « pinnaglobulina » contenente il Mn in quantità discreta.

Da questa breve rassegna che pone un'evidenza l'importanza e la necessità del Mn come oligo-elemento che svolge complesse azioni biochimiche e nell'ambito delle ricerche intraprese dallo Istituto sperimentale talassografico di Taranto rivolte al fine di studiare le condizioni idrografiche in rapporto alla produttività potenziale delle acque di mare interessano la zona in cui opera l'Istituto stesso, ci è apparso utile rivolgere la nostra attenzione sul contenuto in Mn nelle acque del Mar Piccolo e del Mar grande.

Già THOMSON e WILSON (13) trovarono che la quantità del Mn nelle acque del mare è di 1-10 mg/mc; WATTENBERG (14) ne riscontrò 5 mg/mc, in accordo col GOLDSCHMIDT (15), mentre HARVEY (16) in campioni prelevati a 20 miglia fuori Plymouth (Inghilterra), trovò valori compresi fra 0,9 e 1,1 mg/mc; NÖDDACK e coll. (17) ne riscontrò circa 3 mg/mc. Infine, i valori trovati da RANKAMA e SAKAMA (18) in una serie di analisi eseguite su acque del Pacifico, erano compresi fra 1-11 mg/mc; avvicinandosi così ai quantitativi trovati da THOMSON e WILSON (l.c.).

Procedura seguita.

La determinazione quantitativa del Mn, come del resto di tutti gli altri *oligoelementi*, presenta difficoltà dovute al suo esiguo contenuto nelle acque marine, sicchè è praticamente impossibile dosarlo sul campione d'acqua tal quale. Abbiamo perciò utilizzato il metodo cosiddetto della « coprecipitazione » a mezzo di Al (OH)₃ quale agente collettore, ottenendo così due effetti, è cioè la sua separazione insieme ad altri cationi ed una concentrazione superiore o almeno pari ai limiti della sensibilità cromatica.

A 5 litri di acqua marina acidificata con H Cl sono stati aggiunti 10-20 mg di ione Al come Al Cl₃. Dopo aver mescolato bene è stata aggiunta NH₄ OH (1 : 5) sino a reazione nettamente alcalina. Si lascia tutto in riposo 1-2 gg; il precipitato raccolto su un filtro viene disciolto in 5 cc di H₂SO₄ conc., 3 cc di HNO₃ e 1 cc di HClO₄ in un palloncino Kjeldhal. Si fa bollire sotto cappa senza bolla sino allo sviluppo di fumi bianchi di acido solforico. Si raffredda e si riprende con 5 cc. cca di acqua bidistillata precedentemente fatta bollire con una punta di spatola di potassio periodato; si aggiunge 1 cc di acido fosforico all'80 % e indi una punta di spatola di periodato di potassio e si scalda cautamente per 20-30 m. Si travasa in un matraccio da 50 cc, si lascia raffreddare e si porta a segno con acqua bidistillata periodata e si agita. Si lascia riposare per una notte per consentire all'eventuale precipitato di depositarsi e infine si effettua la colorimetria. Per tale operazione abbiamo impiegato l'elettrofotometro Elko II della Carl Zeiss con filtro S 53 E. La curva di taratura è stata tracciata partendo da una soluzione di 0,2877 di permanganato per litro di acqua distillata e bollita contenente periodato di K. La soluzione che si ottiene è stabile e con essa viene fatta una serie di opportune diluizioni, sempre con acqua periodata.

Risultati conseguiti.

Il contenuto di Mn nell'acqua di mare prelevata in superficie nel Mar Piccolo e nel golfo di Taranto (Mare Jonio) è riportato nella tabella 1.

Campione	Su acqua non filtrata mg/mc	Su acqua filtrata mg/mc
1° Seno del Mar Piccolo	8,75	2,25
2° Seno del Mar Piccolo	9,90	2,00
Golfo di Taranto	6,20	1,60

TABELLA 1

Come possiamo rilevare, esiste una differenza fra i valori riscontrati nel 1° seno e 2° seno, e tale differenza si accentua nel campione d'acqua prelevato nel mare aperto del golfo.

Comunque resta accertato il fatto che nel Mar Piccolo il Mn si trova in maggiore quantità. Ciò, molto probabilmente, è dovuto alla presenza di numerosi citri, e dello stesso Galeso, i quali immettono enormi volumi di acque dolci. Queste, passando attraverso vari strati di terreno agrario, prima di giungere al mare, si arricchiscono di quegli oligoelementi che si trovano allo stato solubile.

Un'altra importante considerazione scaturisce dall'esame dei risultati conseguiti: considerazione del resto già messa in evidenza da altri autori. I campioni di acqua marina, infatti, filtrati attraverso un filtro comune, manifestano una sensibile diminuzione nel contenuto in Mn. Esiste cioè nel fatto una maggiore concentrazione di tale elemento laddove la vita dei microorganismi marini è più intensa.

Il che lascia senza dubbio supporre che il Mn costituisce uno fra gli elementi — anche se in tracce — che espleta, nei processi metabolici, come già abbiamo avuto occasione di dire, una funzione importante per lo sviluppo degli organismi planctonici. Infine, per concludere, tenendo presente la quantità di Mn presente in altre zone marine, è da ritenere che, sia il Mar Piccolo che il Mar Grande di Taranto si trovino, rispetto a questo elemento, in una condizione di privilegio in rapporto ad altre zone nelle quali la quantità di Mn riscontrata è quasi trascurabile.

RIASSUNTO

E' stato determinato il contenuto in Mn su campioni di H₂O marina prelevata dal Mar Piccolo di Taranto — 1° e 2° seno — e dal Mar Grande (Jonio). Sono stati riscontrati rispettivamente mg/mc 8,75 e 9,90, 6,20.

Dello stesso campione filtrato, tali quantitativi erano ridotti a 2,25 - 2,00 - 1,60 mg/mc, sicchè resta confermato il fatto che questo oligoelemento è importante nel metabolismo e quindi nello sviluppo del plancton.

Istituto sperimentale talassografico. Taranto.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BERTRAND (G.), ROSENBLATT (M.), 1921. — *Ann. Inst. Past.*, **35**, p. 815-819.
- (2) JADIN (F.), ASTRUC (A.), 1913. — *J. Pharm. et Chim.*, **4**, p. 155-161.
- (3) VLASYNK (P.A.), 1936. — *Chimie et Industrie*, **42**, p. 729.
- (4) HOPKINS (E.F.), 1930. — *Science*, **72**, p. 609-610.
- (5) SULOKAMA (C.B.), 1952. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, **363**, p. 19-33.
- (6) ROBINS (W.J.), HERVEY (A.), 1944. — *Bull. Torrey Bot. Club.*, **71**, p. 258-266.
- (7) RUDRA (M.N.), 1944. — *Nature*, **153**, p. 743-774.
- (8) BIRENBAUM (A.M.), 1957. — *Ukrain Biokhim. Zhur.*, **29**, p. 115-117.
- (9) ABUTALYBOV (D.A.), ALIEV (D.A.), RZAEV (N.D.), 1956. — *Uchenye Zapiski Ozerbaidzhan Univ.*, **8**, p. 41-51.
- (10) ROSSI (A.), RUFFO (A.), 1940. — *Ric. sci.*, **11**, p. 906-922.
- (11) TITUS (R.W.), HUGES (J.S.), 1929. — *J. Biol. Chem.*, **B**, p. 463-467.
- (12) RANKAMA (K.), SAHAMA (Th. G.), 1949. — *Geochem.*, Univ. Press.
- (13) THOMSON (T.G.), WILSON (T.L.), 1935. — *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, p. 233-236.
- (14) WATTENBERG, 1943. — *Z. Anorg. Chem.*, **251**, p. 86-88.
- (15) GOLDSCHMIDT (V.M.), 1954. — *Geochem.*, London, Oxford. At the Clarendon Press., p. 620-642.
- (16) HARVEY (H.W.), 1949. — *J. mar., Biol. Assoc. United Kingd.*, **28**, p. 155-164.
- (17) NODDACK (J. et W.), 1939. — *Arkiv. Zool.*, **32 A**, n° 1, art. 4.
- (18) RANKAMA, KALERVO et SAHAMA (Th. G.), 1950. — *Geochem.*, Chicago, Univ. of. Chicago Press.

