

DINAMICA ȘI MIGRAȚIA MANGANULUI ÎN APELE RÂULUI PRUT

Petru CIORBA, ORCID: 0000-0003-2856-0432

Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie, Chișinău, Republica Moldova
E-mail: ciorba.petru1992@gmail.com

Rezumat

Articolul dat prezintă rezultatele studierii conținutului de mangan (Mn) în probele de apă și suspensii colectate din r. Prut pe parcursul anilor 2020-2023. A fost examinată dinamica sezonieră a concentrațiilor Mn și coraportul dintre formele lui de migrație. Concentrația Mn în formă dizolvată a variat între 0,3 și 412,46 $\mu\text{g/l}$, iar în suspensii – între 0,58 și 716,38 $\mu\text{g/l}$ pe parcursul anilor studiați. Concentrațiile de mangan din apele r. Prut sunt supuse fluctuațiilor sezoniere. Manganul pătrunde în ecosistemele acvatice în primul rând, din surse naturale, cât și în urma activității antropice.

Cuvinte-cheie: mangan, dinamică, migrație, Prut, ecosistem acvatic.

Introducere

Manganul este unul dintre cele mai întâlnite elemente din scoarța terestră (Clark-ul în litosferă de 1000 mg/kg). Acest metal pătrunde în ecosistemele acvatice în primul rând, din surse naturale (datorită compoziției mineralelor, rocilor și solurilor din bazinul hidrografic), cât și în urma activității antropice (apele uzate provenite de la uzinele metalurgice și uzinele din industria chimică, ploile acide, activitățile agricole (pesticidele pe bază de mangan), aditivul pentru combustibil Metilciclopentadienil Mangan Tricarbonil (MMT), arderea combustibililor fosili etc.). [1]

O sursă de poluare secundară importantă cu Mn reprezintă sedimentele, deoarece dacă condițiile devin favorabile, manganul ușor trece în stare solubilă. Unele studii indică concentrații ale Mn în soluții apoase din sedimente și mături de până la 75 mg/L. [2]

Concentrațiile de mangan din apele de suprafață sunt supuse fluctuațiilor sezoniere. Factorii care determină modificările concentrațiilor de mangan includ raportul dintre scurgerea de suprafață și cea subterană, rata de consum a acestuia în timpul fotosintezei, descompunerea fitoplanctonului, a microorganismelor și a vegetației acvatice superioare, precum și modificările condițiilor de oxido-reducere și proceselor de sedimentare a manganului și poluare secundară în urma remobilizării sedimentelor. [3] Până la depunerea definitivă, un ion de Mn poate trece prin 100-300 de cicluri de oxidări și reduceri. [4]

În mai multe țări concentrația de mangan este reglementată. Spre exemplu, în Canada, CMA pentru Mn reprezintă 0,12 mg/l [5]. Organizația Mondială a Sănătății indică CMA pentru mangan în apa potabilă de 0,4 mg/l. În Republica Moldova conform Legii nr. 182 din 19.12.2019 privind calitatea apei potabile, concentrația manganului trebuie să se încadreze în limitele a 50 $\mu\text{g/L}$.

Manganul este un metal foarte labil și migrează ușor în apă. E necesar de menționat faptul că în apă manganul migrează atât în formă dizolvată, cât și în suspensii. În acest context, procesele de migrare și transformare sunt direct influențate de mai mulți factori precum: pH-ul, potențialul redox (Eh), conținutul de materie organică, prezența anionilor și potențialul de oxido-reducere, conținutul suspensiilor ș.a.

Speciația Mn în râuri se asociază cu prezența Mn (II) în stare dizolvată și Mn (IV) în suspensii. De asemenea manganul în apele de suprafață se regăsește și în stare coloidală Mn (III), dar este instabil și trece rapid în Mn (II). La pH 8-9 și în prezența oxigenului, manganul din stare dizolvată, trece rapid în forma insolubilă. Însă în condiții anaerobe, Mn (IV) din sedimente trece ușor în stare dizolvată. În prezența reducătorilor, cum ar fi substanțele organice, dizolvarea Mn poate fi semnificativ amplificată. [6]

Conținutul sporit al manganului în ecosistemele acvatice poate avea efect toxic, manifestat prin afectarea sistemului nervos central al hidrobionților, dereglarea metabolismului glucidelor, absorbția calciului și a fosforului, care pot afecta funcțiile imunologice ale peștilor, pot perturba schimbul de oxigen în branhiile peștilor și pot contribui chiar la degradarea structurii comunității bentonice. Concentrațiile ridicate de Mn pot împiedica și fotosinteza algală.

Efectele toxice ale manganului asupra hidrobionților sunt mai pronunțate în ecosistemele acvatice dulci, acest fapt se datorează gradului de salinitate mai mic. [7] În plus, oxizii de Mn acționează ca adsorbenți și oxidanți puternici, care influențează semnificativ comportamentul altor poluanți în mediu. De exemplu, oxizii de Mn pot cataliza degradarea oxidativă a poluanților organici (fenoli, pesticide), generând în același timp intermediari mai toxici.

S-a constatat că multe specii de hidrobionți, îndeosebi speciile de la nivelele inferioare ale lanțului trofic precum și peștii sunt macroconcentratori ai acestui element. [8], iar expunerea la Mn (II) a unor organisme acvatice și bentonice (ex. *Ceriodaphnia dubia*, *Hyalella azteca*), poate fi letală și inhibă reproducerea. [2]

De asemenea, manganului îi revine un rol important și în multe alte procese vitale ale hidrobionților, fiind parte componentă a multor fermenți, participă la reglarea respirației cutanate și la biosinteza lipidelor, glicogenului. Carența acestui element pentru unele specii de pești poate duce la deformarea oaselor, creștere scăzută, activitate redusă a funcțiilor ficatului. Conținutul scăzut al acestui element în mușchii peștilor poate deteriora calitatea nutritivă a acestora. [8]

Pe lângă importanța pentru ecosistemele acvatice, manganul joacă un rol important și pentru sănătatea omului. Toxicitatea manganului a fost asociată cu boli precum sindromul Parkinson etc. La mamifere (șobolani femele), studiile au demonstrat că expunerea la Mn (II) afectează negativ țesuturile reproducătoare și provoacă perturbarea hormonilor sexuali. [1]

Nu în ultimul rând, Mn este implicat și în activarea enzimelor care sunt responsabile de sinteza și repararea ADN-ului, evidențiind rolul său multilateral în fiziologia bacteriană, în special în condiții de stres. Mn contribuie, de asemenea, la alte procese metabolice, cum ar fi metabolismul carbohidraților. [9]

Mai multe studii [10], [11] reflectă conținutul manganului în diferite organe ale organismelor acvatice. Conform studiului [10] concentrațiile maxime ale Mn au fost determinate preponderent în piele și branhii, reprezentând circa 70-90% din concentrațiile totale, după cum urmează: *Vimba vimba* (fam. Cyprinidae) ~ 60% - piele, 15% - branhii, *Chondrostoma nasus* (fam. Cyprinidae) ~ 40% - piele, 50% - branhii, *Sander lucioperca* (fam. Percidae) ~ 55% - piele, 15% - branhii, *Esox lucius* (fam. Esocidae) ~ 25% - piele, 50% - branhii.

Pentru a putea evalua influența habitatului asupra acumulării de metale, s-a efectuat o serie de experimente în condiții de laborator cu *Dreissena polymorpha*. A fost stabilită o relație funcțională între acumularea de metale, inclusiv mangan, de către hidrobiont și conținutul lor din apă. Concentrațiile manganului din cochiliile moluștelor se corelează mai strâns cu conținutul lor în apă, decât cele din țesuturile moi. Autorii presupun că în cochilii predomină procesele de acumulare fizico-chimică, în timp ce în țesuturile moi, acumularea de microelemente este în mare măsură reglată de cererea biologică, indicând o homeostază pronunțată la moluște. [12]

Unele moluște care trăiesc și se hrănesc în sedimente, tind să acumuleze mai multe metale. În acest context, studierea relațiilor dintre nivelurile de poluanți din sedimente și moluște poate fi un instrument valoros pentru a evalua nivelurile de contaminare și pericolele pentru populație [13]

În urma celor expuse, monitorizarea acumulării manganului în ecosistemele acvatice, inclusiv în r. Prut are o importanță majoră. În acest studiu sunt prezentate date privind migrației sezonieră a manganului, cât și formele de migrare a manganului în r. Prut pe parcursul anilor 2020-2023.

Materiale și metode

Probele de apă și suspensii au fost colectate sezonier (iarna, primăvara, vara, toamna) din râul Prut în limitele teritoriale ale Republicii Moldova, pe parcursul anilor 2020-2023, din 7 puncte de colectare a probelor (Fig. 1). Direct în câmp, volumul de 0,5 l de apă, din fiecare punct de colectare a fost filtrat prin filtre membranice cu dimensiunea porilor de 0,45 μm , pentru a separa metalele dizolvate de suspensii, utilizând sistemul de filtrare Sartorius. Probele de suspensii au fost supuse digestiei acide cu microunde la temperaturi și presiune ridicate, în vase din PTFE ultrapure închise ermetic, conform EPA3005A folosind SpeedWave four SW-4 (Berghof). La digestie au fost utilizați acizii clorhidric și azotic, purificați cu ajutorul echipamentului "distillacid BSB-939-IR", Berghof, ce reprezintă un purificator tip „subboiling”. După digestie, soluțiile acide au fost evaporate în flacoane din PFA ultrapur în unitatea HotBlock SC 154 (Environmental Express), apoi aduse la cota cu apă deionizată. Apa deionizată utilizată a fost produsă în conformitate cu normele ISO 3696 la echipament Simplicity UV (Merck Millipore). Pentru măsurările spectrale a fost utilizat spectrometrul de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICPOES) Thermo Scientific iCAP 6200 Duo (Thermo Fisher Scientific) [8]. În calitate de soft pentru vizualizarea rezultatelor a fost utilizat „iTEVA Software”. Atomizarea aerosolilor s-a asigurat de torța cu plasmă cuplată inductiv într-un flux continuu de argon, cu presiunea 5 bar. În calitate de standard intern a fost utilizată soluția ce conține $\sim 5 \text{ mg(Sc)/l}$. Pentru identificarea Mn a fost utilizată linia spectrală: 257,610 nm. Asigurarea trasabilității rezultatelor analizelor de laborator s-a realizat prin utilizarea materialelor de referință procurate de la Merck, Sigma-Aldrich, Supelco ® de calificativ "certified reference material TraceCERT®". [14].



Figura 1. Punctele de colectare a probelor din r. Prut: Costești-Stânca, Braniște, Sculeni, Leușeni, Cahul, Cîșlița-Prut, Giurgiulești

Rezultate și discuții

Concentrațiile Mn în stare dizolvată (fig. 2) au fluctuat în anul 2020 între 0,1-52,2 $\mu\text{g/L}$. Cea mai mare concentrație a fost determinată în punctul de colectare Giurgiuilești (7) în iulie - 52,2 $\mu\text{g/L}$. Concentrații minime au fost stabilite în perioada de toamnă 0,1-3,1 $\mu\text{g/L}$. În anul 2021 concentrațiile au oscilat între 1,1-62,46 $\mu\text{g/L}$. Concentrația maximă de asemenea a fost determinată în punctul de colectare Giurgiuilești (7) în iulie, precum și în anul 2020, concentrația fiind de 62,46 $\mu\text{g/L}$. În comparație cu toamna anului 2020, concentrațiile Mn dizolvat, în toamna anului 2021 au fost mai mari (7,75 - 24,14 $\mu\text{g/L}$). În anul 2022 în luna mai a fost determinată valoarea maximă, în toată perioada de studii – 412,46 $\mu\text{g/L}$, în punctul de colectare Leușeni (4). În restul punctelor de colectare, primăvara, vara și toamna valorile au oscilat între 0,3-42,01 $\mu\text{g/L}$. În anul 2023 nu au fost observate modificări majore. Concentrațiile pe tot parcursul anului, s-au încadrat în limitele 2,29-18,85 $\mu\text{g/L}$, cu excepția punctului de colectare Costești-Stânca (1) – 42,35 $\mu\text{g/L}$. În perioada studiată nu a fost observată o dinamică evidentă a Mn dizolvat.

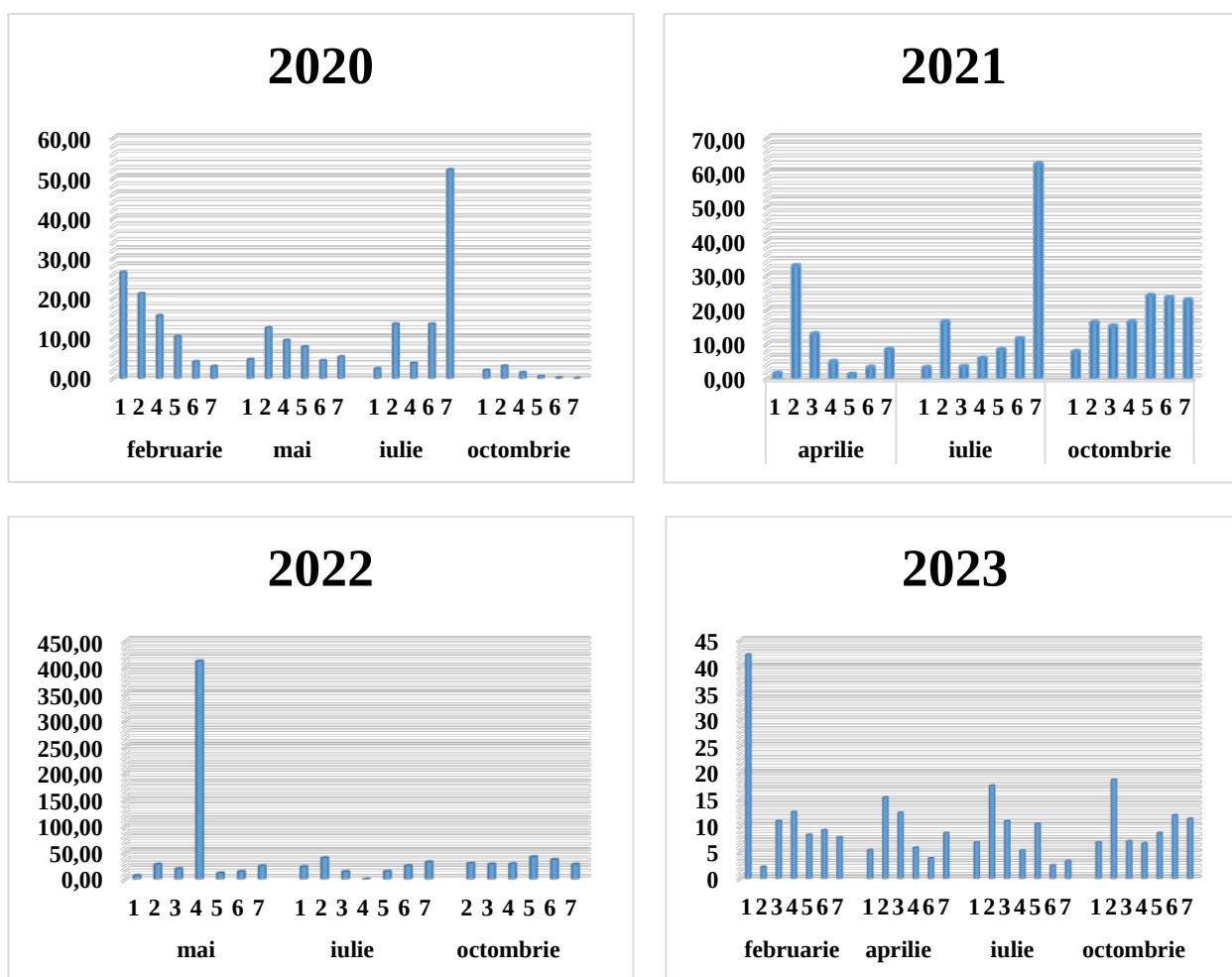


Figura 2. Concentrațiile sezoniere multianuale (2020-2023) ale Mn dizolvat, în stațiile de colectare (1 – Costești-Stânca, 2 – Braniște, 3 – Sculeni, 4 – Leușeni, 5 – Cahul, 6 – Câșlița-Prut, 7 – Giurgiuilești) $\mu\text{g/L}$.

Oscilațiile concentrațiilor de Mn, atât în suspensii cât și dizolvate, în perioada studiată, au fost destul de mari, inclusiv și pe sezoane. Între 2020-2023 au fost determinate concentrații în suspensii (fig. 3) de la 0,58 $\mu\text{g/L}$ până la 716,38 $\mu\text{g/L}$.

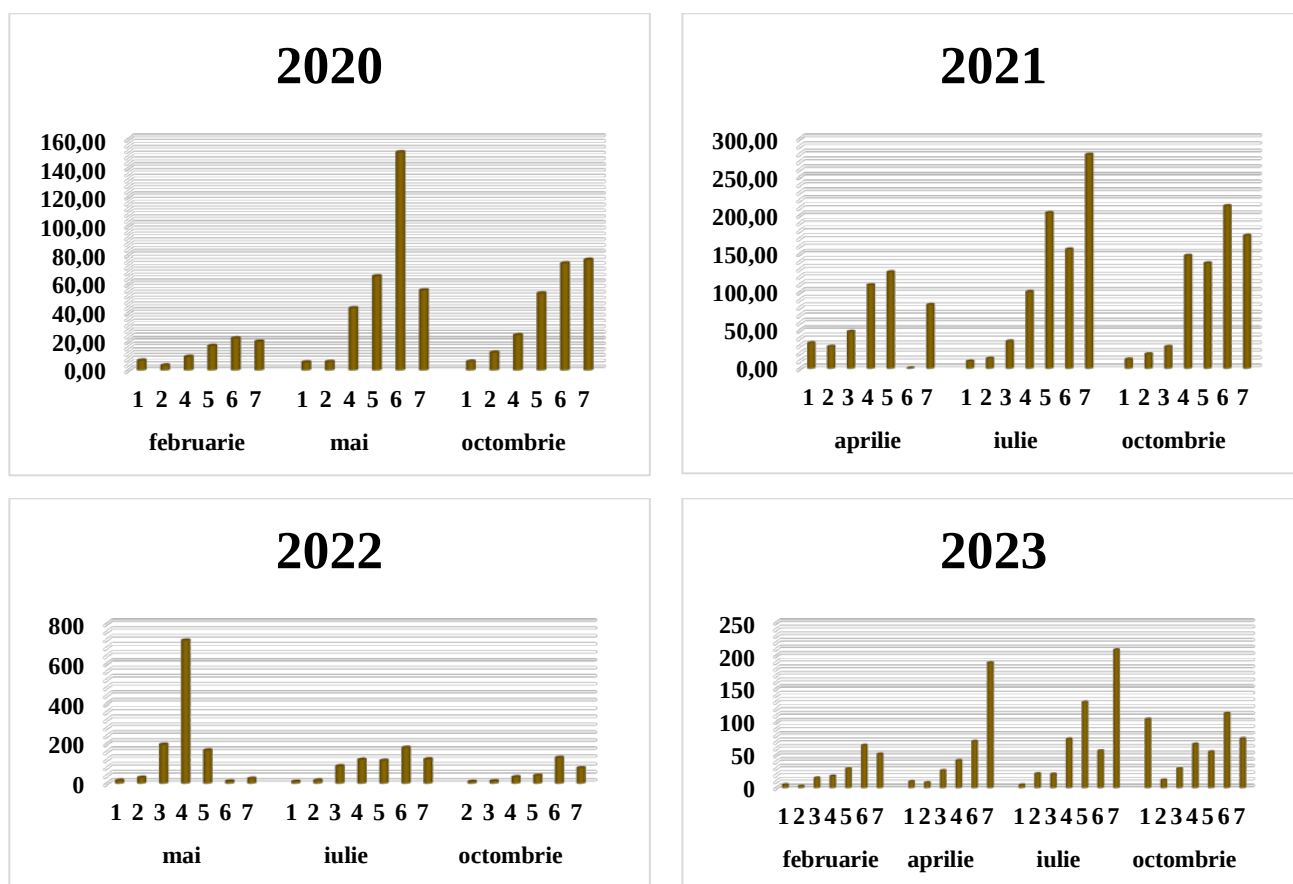


Figura 3. Concentrațiile sezoniere multianuale (2020-2023) ale Mn în suspensii, în stațiile de colectare (1 – Costești-Stânca, 2 – Braniște, 3 – Sculeni, 4 –Leușeni, 5 – Cahul, 6 – Câșlița-Prut, 7 – Giurgiulești) $\mu\text{g/L}$.

Cele mai mici concentrații au fost determinate la punctele de colectare, Costești-Stânca (1) și Braniște (2), iar cele mai mari valori pe sectorul Sculeni-Giurgiulești. Valorile maxime au fost determinate în primăvara anului 2022 în punctul de colectare Leușeni - 716,38 $\mu\text{g/L}$.

Conform sezoanelor, cele mai mici concentrații ale Mn în suspensii au fost determinate iarna (2020, 2023), cu o creștere primăvara – toamna.

Totodată, s-a constatat că de-a lungul cursului r. Prut, de la Braniște până la Giurgiulești concentrațiile Mn în suspensie s-au mărit, valorile maxime fiind determinate la punctele de colectare Câșlița-Prut (6) și Giurgiulești (7), cu mici excepții. Acest fapt denotă existența unei corelații puternice între prezența suspensiilor în apă și a manganului în suspensii.

Conform Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 890 din 12 noiembrie 2013, în anii de studiu 2020 și 2023, apele r. Prut s-au încadrat în clasele I (foarte bună) și II (bună) de calitate. Pe când în anii 2021-2022, pe sectorul Sculeni-Giurgiulești, apele r. Prut s-au încadrat în clasele III (poluată moderat) și chiar în clasa IV (poluată), în punctul de colectare Leușeni, în luna mai.

Conform datelor din 2013-2014, în circa 30% de probe de apă analizate dinamica formei solubile a manganului indică clasa V de calitate a apelor. [15]

În r. Prut, Mn a migrat atât în suspensii, cât și în stare dizolvată. Însă din concentrația totală, cea mai mare parte o reprezintă Mn în suspensii. Dacă nu luăm în calcul punctele de colectare Costești-Stânca (1) și Braniște (2), unde Mn dizolvat migrează mai intens sau la un nivel cu Mn în suspensii, atunci putem observa rolul dominant al suspensiilor în migrația Mn. În primăvara anului 2020 Mn în suspensii a reprezentat peste 85%, iar în perioada de toamnă 2020, 2021, 2023 peste 80%. De asemenea și în perioada de vară (2021, 2022, 2023) Mn în suspensii a reprezentat peste 80% din concentrația totală(fig. 4).

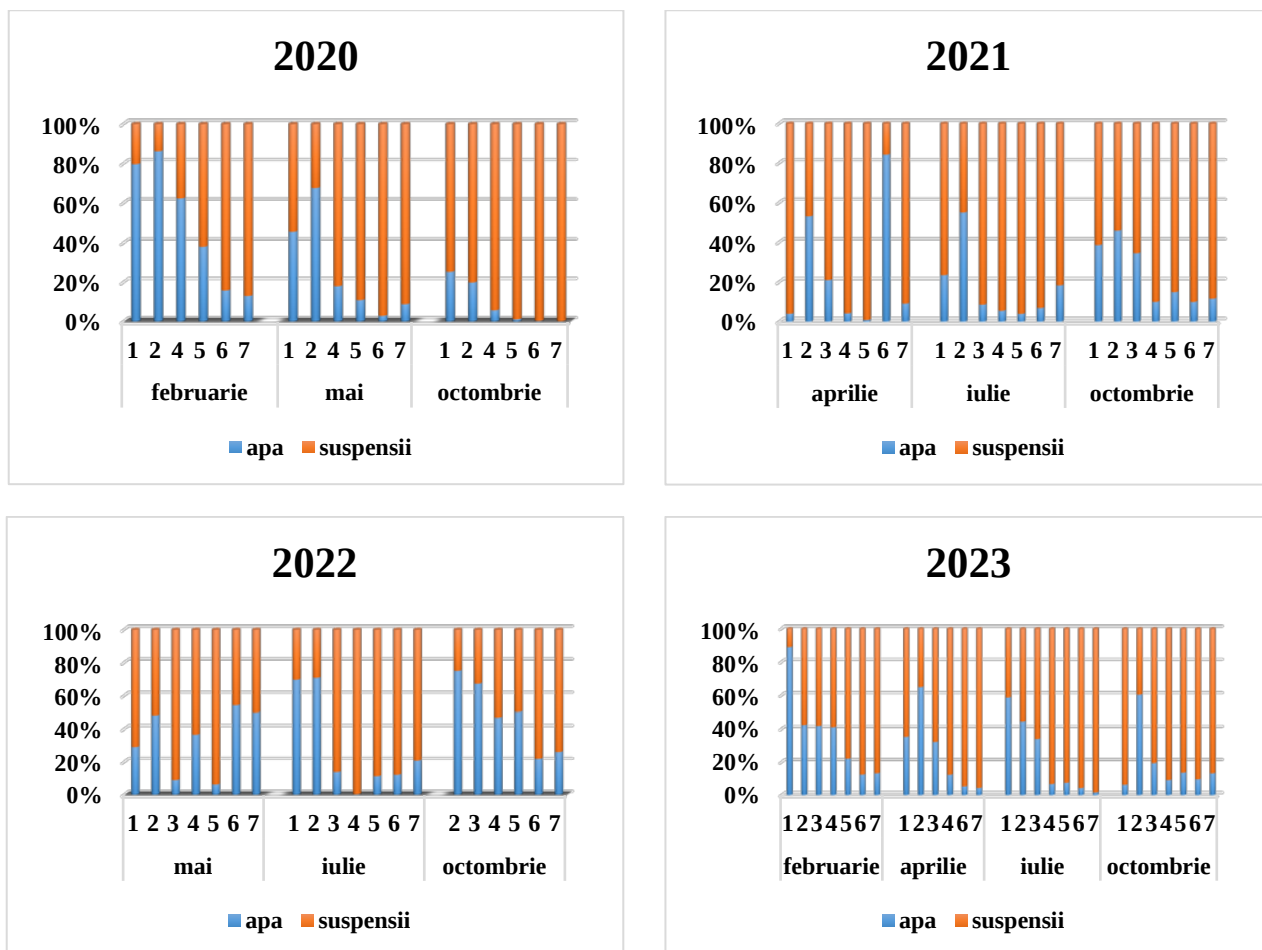


Figura 4. Raportul sezonier multianual (2020-2023) dintre Mn dizolvat și în suspensii, în stațiile de colectare (1 – Costești-Stânca, 2 – Braniște, 3 – Sculeni, 4 –Leușeni, 5 – Cahul, 6 – Câșlița-Prut, 7 – Giurgiulești).

Concluzii

Concentrațiile de mangan din apele r. Prut sunt supuse modificărilor sezoniere atât în suspensii, cât și în stare dizolvată. Forma predominantă de migrație a manganului sunt suspensiile care în anii de cercetare a reprezentat practic peste 80% din cantitatea totală, cu mici excepții. În punctele de colectare Costești-Stânca (1) și Braniște (2) s-a observat un nivel mai ridicat al concentrațiilor dizolvate, care în primul rând sunt legate însăși de cantitatea de suspensii prezente în probele date, dar și de alți factori.

Cu toate că în mare parte manganul ajunge în mod natural în r. Prut, s-a observat totuși influența antropică, îndeosebi în primăvara anului 2022, în punctul de colectare Leușeni (4) concentrația manganului a fost peste 1100 µg/L, fapt cauzat de prezența în apropiere a afluentului de dreapta al râului Prut – r. Jijia, cât și de alți factori. În general concentrațiile manganului au fost prielnice dezvoltării hidrobionților și funcționării ecosistemului acvatic studiat.

Finanțare. Cercetarea a fost realizată în cadrul subprogramului 010701 „Evaluarea structurii și funcționării lumii animale și ecosistemelor acvatice sub influența factorilor biotici și abiotici în contextul asigurării securității ecologice și bunăstării populației” – ZOOAQUATERRA (Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Zoologie), a proiectului național 20.80009.7007.06 AQUABIO, a proiectului internațional BSB 27 Monitox (Programul Operațional Comun „Bazinul Mării Negre 2014-2020”, finanțat de Uniunea Europeană).

Mulțumiri. Aduc mulțumiri dnei Elena Zubcov, academician, profesor, dr. hab., pentru suportul acordat în elaborarea acestei lucrări.

Bibliografie

1. IBRAHIM, A.M.; ABDEL-HALEEM, A.AS; TAHA, R.G. Biomonitoring of manganese metal pollution in water and its impacts on biological activities of *Biomphalaria alexandrina* snail and larvicidal potencies. IN: Environ Sci Pollut Res 30, 2023, pp. 105967–105976. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29786-x>
2. HUANG, C.-W.; YEN, P.-L.; MING HOW, C.; YOU CHAI, Z.; HSIU-CHUAN LIAO, V. Levels of bioavailable manganese in river sediment may elevate reproductive risk in model organism *Caenorhabditis elegans*. În: Aquatic Toxicology, Vol. 239, 2021, 105958. ISSN 0166-445X <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105958>
3. LI, G.; WANG, Y.; CHEN, X.; XU, C.; XI, S.; WANG, X.; LI, H.; XIE, F. Migratory behavior of Fe/Mn at the suspended particulate matter-water interface on the Yangtze River Basin Scale: Environmental implications and controlling factors. În: Process Safety and Environmental Protection, Vol. 203, Part A, 2025, № 107866. ISSN 0957-5820 <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107866>
4. PAPINA, T.S.; EIRIKH, A.N.; SERYKH, T.G. et al. Space and time regularities in the distribution of dissolved and suspended manganese forms in Novosibirsk Reservoir water. Water Resour 44, 276–283 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0097807817020105>
5. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Manganese, Health Canada Ottawa, Ontario, 2019. ISBN: 978-0-660-07496-2
6. ZUBCOV, E. ș.a. Cooperare transfrontalieră: evaluarea migrației metalelor și determinarea toleranței ecosistemelor acvatice În: Akademos, 2015. nr.2. p. 66-72.
7. OWESON, C.; HERNROTH, B. A comparative study on the influence of manganese on the bactericidal response of marine invertebrates. În: Fish & Shellfish Immunology, Volume 27, Issue 3, 2009, pp. 500-507, ISSN 1050-4648. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2009.07.001>.
8. BORODIN, N. MIGRAȚIA ELEMENTELOR NUTRITIVE ȘI ROLUL LOR ÎN ECOSISTEMELE FLUVIULUI NISTRU ȘI RÂULUI PRUT. Teză de doctor, 2012.
9. WANG, X.; ZHANG, F.; DAI, Q.; ZHAO, Y.; LIU, M.; WU, C.; TANG, J.; GU, Y.; XIE, Z.; CHEN, S.; ZHANG, M.; LUO, C.; WANG, X.; WANG, Y.; SHEN, X.; XU, L. Manganese transport systems of two enteric bacteria enhance their resistance to stress and enable the bacteria to evade the innate immune responses. În: Cytokine, Vol. 194, 2025. ISSN 1043-4666 <https://doi.org/10.1016/j.cyto.2025.157009>
10. ZUBCOV, N.; ZUBCOV, E.; BAGRNIN, N.; ENE, A.; BULAT, D.; BULAT, D.; CIORNEA, V.; BILEȚCHI, L. Nivelul de acumulare al unor microelemente în peștii Cyprinidae, Percidae și Esocidae din fl. Nistru. În: Modificări funcționale ale ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice : Materialele Simp., 6 noiem. 2020. – Ch., 2020, pp. 28-32. <https://doi.org/10.53937/9789975151979.06>
11. ALI, Z.; MUHAMMAD YOUSAFZAI, A.; SHER, N.; MUHAMMAD, I.; NAYAB, G. E.; MAAJID AQEEL, S. A.; SHAH, S. T.; ASCHNER, M.; KHAN, I.; KHAN, H. Toxicity and bioaccumulation of manganese and chromium in different organs of common carp (*Cyprinus carpio*) fish. IN: Toxicology Reports, Vol. 8, 2021, pp. 343-348. ISSN 2214-7500 <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.02.003>.
12. ЗУБКОВА, Е.И.; ТОДЕРАШ, И.К.; ОСТРОУМОВ, С.А.; БИЛЕЦКИ, Л.И.; БАГРИН, Н.И.; БОРОДИН, Н.И. Уровень накопления и роль моллюсков в биогенной миграции металлов в экосистеме реки Днестр. IN: Modern Problems of Aquatic Ecology. Book of abstracts 4th International Scientific Conference to commemorate Professor G.G. Winberg (11–15 October 2010, St.Petersburg, Russia). Edited by Andrey Przhiboro. St.Petersburg, 2010, p. 68. <https://www.researchgate.net/publication/377782948>
13. Teristiandi, N. Freshwater Molluscs as Bioindicator of Fe and Mn Contamination in Lematang River, South Sumatera, Indonesia. În: E3S Web Conf., Vol. 68 (2018) № 01016. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186801016>
14. ENE A., High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment. Methodological guide / Tehnici analitice de înaltă performanță pentru monitorizarea substanțelor toxice din mediu. Ghid metodologic. 2021, 178 p.
15. ZUBCOV, E.; ZUBCOV, N.; BILEȚCHI, L.; BAGRNIN, N.; ENE, A.; CIORNEA, V.; CIORBA, P.; JURMINSKAIA, O. Dynamics and migration of microelements-metals in the water-solid suspension system of the Prut River. In: Present Environment and Sustainable Development. 30 november, 2024. <https://doi.org/10.47743/pesd2024182008>