

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/332347343>

Mercurio, un osservato speciale

Article in *Micron* · April 2019

CITATIONS

0

READS

11

9 authors, including:



Francesca Gorini

Italian National Research Council

32 PUBLICATIONS 101 CITATIONS

SEE PROFILE



Maria Bonsignore

Italian National Research Council

21 PUBLICATIONS 115 CITATIONS

SEE PROFILE



Liliana Cori

Italian National Research Council

74 PUBLICATIONS 276 CITATIONS

SEE PROFILE



Gaspare Drago

National Council of Research, Italy, Palermo

22 PUBLICATIONS 129 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



RESPIRA - Indoor and Outdoor Air Quality and Respiratory Health in Malta and Sicily [View project](#)



International Collaborations [View project](#)

conoscenza

comunicazione

inquinamento

scienza

prevenzione

informazione

infanzia

salute

ambiente

diritti

partecipazione

epidemiologia



Mercurio, un osservato speciale

Francesca Gorini, Maria Bonsignore, Fabio Cibella,
Liliana Cori, Gaspare Drago, Daniela Salvagio Manta,
Silvia Ruggieri, Mario Sprovieri, Fabrizio Bianchi

Nell'ottobre 2013, nella città giapponese di Kumamoto, è stata approvata la **Convenzione di Minamata** nell'ambito dell'Unep (*United Nations Environment Programme*). Il trattato, che ha preso il nome della città giapponese vittima di un grave caso di inquinamento da mercurio (Hg), prevede controlli e riduzioni che riguardano una serie di prodotti, processi e industrie, in cui viene utilizzato, rilasciato o emesso Hg, allo scopo di contrastarne l'estrazione diretta,

l'esportazione e l'importazione del metallo, e lo stoccaggio in sicurezza di rifiuti contenenti Hg. La Convenzione di Minamata sul mercurio è entrata in vigore il 26 agosto 2017. L'Italia, assieme a Stati Uniti, Cina, Canada, Australia, ai paesi dell'Unione Europea e ad alcuni paesi di Africa ed Asia, rientra tra i primi paesi firmatari, ma, tra i Paesi dell'UE, l'Italia e la Spagna non hanno ancora ratificato. Nel settembre 2017 si è tenuta a Ginevra la prima conferenza, nella quale i governi provenienti da tutto il mondo si sono impegnati nella riduzione di emissioni e rilascio di mercurio a livello mondiale che minacciano l'ambiente e la salute di milioni di persone.

L'Unione Europea nel 2005 ha lanciato la strategia Ue sul mercurio, che prevede restrizioni alla vendita di apparecchiature come termometri e pile, il divieto di esportazione di Hg, nuove norme in materia stoccaggio in sicurezza e 20 misure per ridurre le emissioni di Hg, limitarne l'offerta e la domanda e proteggere le popolazioni potenzialmente esposte. I più alti livelli di esposizione umana al mercurio sono stati registrati nelle comunità artiche, a causa dell'accumulo di metilmercurio (MeHg) nel pesce, che costituisce la parte significativa delle diete tradizionali.

Il caso di inquinamento da mercurio che colpì la città giapponese di Minamata è tristemente famoso e ha dato il nome alla Sindrome di Minamata, causata da intossicazione acuta da mercurio, scoperta nella città della Prefettura di Kumamoto, nel 1956. A causarla, il rilascio di **metilmercurio** nelle acque reflue dell'industria chimica Chisso Corporation, che perdurò dal 1932 al 1968 producendo l'accumulo in molluschi, crostacei e pesci della baia di Minamata e del mare di Shiranui, con contaminazione della catena alimentare e avvelenamento degli abitanti del luogo. A marzo 2001, circa 2.265 vittime sono state ufficialmente riconosciute (1.784 delle quali morte), e più di 10.000 hanno ricevuto risarcimenti dalla Chisso. Le cause e le richieste di risarcimento continuano tuttora. Nel 1965, un secondo disastro ambientale nella Prefettura di Niigata provocò un riemergere della malattia, denominata Niigata-Minamata. In Italia sono molte le aree industriali interessate da inquinamento da mercurio, da quelle ex-minerarie, come l'area amiatina, sito storico per la produzione di Hg, conclusasi agli inizi degli anni '80, alle aree con impianti di produzione di cloro-soda mediante processo a celle di mercurio, attivi per molti decenni, alcuni fermati negli anni '90, alcuni fermati o riconvertiti più recentemente. Pieve Vergonte, Torviscosa, Porto Marghera, Assemini, Volterra, Rosignano, Bussi sul Tirino, Priolo, solo per citare le aree con impianti attivi fino agli anni '2000, mentre diversi altri erano stati fermati nel

decennio precedente. Diverse decine, oltre 50 fino agli anni 2000, sono gli impianti di cloro-soda a celle di mercurio in Europa, in particolare in Francia, Germania, Spagna, Gran Bretagna e Olanda. Il progetto CISAS (Centro Internazionale di Studi avanzati su Ambiente, ecosistema e Salute umana), coordinato dal CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche), sta studiando l'associazione tra ambiente e salute in siti contaminati, e specificamente nei SIN (Siti di Bonifica di Interesse Nazionale) di **Priolo, Milazzo e Crotone**. Tra i tanti inquinanti presenti nei tre SIN, l'attenzione dei ricercatori si è concentrata anche sul mercurio, rappresentato in particolare nel SIN di Priolo, dove la preoccupazione per la contaminazione si accompagna a quella per la ritardata bonifica. L'eliminazione dovrebbe avvenire sequestrando e isolando la sostanza perché i cicli naturali non riescono né a far diminuire il mercurio né ad annullarne gli effetti negativi. La rassegna delle conoscenze che proponiamo di seguito nasce dall'esigenza di riportare il mercurio all'attenzione degli studiosi, degli operatori del settore ambientale e della sanità pubblica e degli amministratori ai diversi livelli di competenza.

Gli studi CISAS e altri precedenti hanno evidenziato gli effetti e i potenziali rischi della contaminazione da mercurio nel SIN di Priolo, inserito nel 1998 tra le aree fortemente contaminate destinate ad interventi di bonifica (art. 1, c. 4, Legge 9-12-1998, n. 426). La successiva perimetrazione comprende una parte a terra (comuni di Augusta, Priolo, Melilli e Siracusa, già dichiarati "Area di elevato rischio di crisi ambientale" nel 1990) e una parte a mare, con le aree portuali di Augusta e di Siracusa. Il grave stato di inquinamento del SIN è conseguenza degli sversamenti incontrollati di contaminanti chimici verificatisi a partire dai primi anni Sessanta da impianti petrolchimici, un cementificio e un impianto cloro-soda con celle a mercurio. L'attività dell'impianto cloro-soda è stata ridotta a partire dal 1978 e interrotta nel 2005, ma le enormi quantità di mercurio accumulate nell'ambiente, specialmente nei sedimenti marini, hanno determinato un grave degrado ambientale. Il mercurio è stato rilevato durante diverse indagini di monitoraggio ambientale e biologico condotte dal CNR nell'area di Priolo, evidenziando i potenziali rischi dell'esposizione sulla salute dell'ecosistema e della popolazione residente.

IL SIN di Priolo

Nei sedimenti superficiali (0-4 cm) della Rada di Augusta sono state rilevate elevate concentrazioni di mercurio (tra 10-20 mg/kg) (Oliveri et. al., 2016; Salvagio Manta et al., 2016), risultate due ordini di grandezza superiori ai limi-



ti soglia previsti dall'attuale legislazione (D.lgs 172/2015). Misure in-situ dei flussi bentici di mercurio, effettuate all'interfaccia sedimento-acqua ($1,3 \pm 0,2$ Km³/anno), hanno dimostrato la presenza di attivi ed efficienti processi di mobilizzazione del contaminante dal sedimento (Salvagio Manta et al, 2016). Dalle concentrazioni misurate nelle acque in corrispondenza delle bocche del porto di Levante e di Scirocco, è stato possibile stimare un flusso di Hg in uscita, dalla rada verso il mare aperto, di $0,54 \pm 0,08$ Km³/anno, corrispondente a circa il 4% dell'input totale di questo contaminante al Mediterraneo (Salvagio Manta et al, 2016). Questo risultato ha evidenziato il ruolo cruciale giocato dalla rada di Augusta come area-sorgente per l'intero bacino del Mediterraneo.

Alti contenuti di Hg sono stati rilevati anche nella fauna ittica, in particolare nelle specie demersali e bentoniche, evidenziando un elevato fattore di rischio per la salute della popolazione locale associato al consumo di pesce catturato sia all'interno sia esternamente alla baia (Bonsignore et al., 2013). In organismi appartenenti alla specie bentonica *M. barbatus*, campionati vicino alle coste nei pressi dell'impianto cloro-soda, il contenuto di Hg è stato di circa 10 µg/g nei muscoli, fino a 30 µg/g nel fegato, approssimativamente 60 volte più elevato rispetto a quello misurato in organismi di controllo (Ausili et al. 2008). Sulla base dei dati raccolti è stato possibile effettuare una stima dell'assunzione settimanale (EWI) per gli abitanti di Augusta, che nel 63% dei casi eccede il valore di dose settimanale tollerabile (PTWI) indicato dalla US EPA (0,7 µg/kg di peso corporeo), e nel 33% dei casi, il PTWI fissato dalla FAO/OMS (1,6 µg/kg di peso corporeo; Bonsignore et al. 2015). Inoltre, assumendo che il consumo medio di pesce nella popolazione locale sia uguale a quello della popolazione italiana, pari a 240 g la settimana, è stato stimato che una donna di 60 kg che consuma pesce locale, potrebbe avere una assunzione settimanale di mercurio da 2 a 12 volte superiore rispetto a quanto raccomandato (Ausili et al. 2008).

Uno studio di biomonitoraggio, basato sull'analisi del mercurio nel sangue, nei capelli e nelle urine, è stato condotto, tra ottobre 2012 e aprile 2013, dal CNR in collaborazione con l'ASP-Siracusa, su un campione di 224 residenti nei comuni di Augusta, Melilli e Priolo di età compresa tra i 20 e i 46 anni (Bonsignore et al., 2016b). I livelli di mercurio misurati nel sangue (0,20-39,7 µg/L) risultarono più elevati rispetto ai valori di riferimento della popolazione italiana (1,68-2,40 µg/L) in circa 2/3 dei casi osservati. Anche i valori di Hg misurati nei capelli (0,04-10,5 µg/g) sono risultati più alti del valore soglia suggerito dall'US-EPA (1,0

µg/g) e del valore di riferimento della popolazione italiana (1,14 µg/g), in più del 60% dei casi. Diversamente, le concentrazioni di Hg nelle urine sono risultate generalmente comparabili o addirittura inferiori al valore di riferimento (0,8-3,5 µg/L). Differenze significative sono state riscontrate tra i tre comuni, con valori più elevati ad Augusta. I livelli di Hg più elevati sono stati ritrovati nel sangue e nei capelli di chi aveva dichiarato di consumare elevate quantità di pesce locale, in particolare ad Augusta dove i maggiori consumatori di pesce hanno mostrato contenuti medi di Hg nel sangue e nelle urine più che doppi rispetto agli assuntori saltuari. In particolare era il consumo di pesce locale nei tre giorni precedenti al prelievo a risultare più correlato con le concentrazioni di Hg. Importante inoltre l'osservazione dell'assenza di correlazione tra Hg e consumo di pesce e crostacei di provenienza non locale. I risultati ottenuti rafforzavano l'evidenza che la popolazione residente nei comuni del SIN di Priolo è esposta a mercurio per consumo di pesce locale. Il contributo da esposizione a Hg elementare, presente principalmente in atmosfera, è invece da considerarsi trascurabile, dato il basso livello trovato nelle urine, che come già evidenziato, rappresentano il bio-indicatore del meccanismo di accumulo del contaminante con la respirazione. Infine, il rapporto tra concentrazione di Hg nei capelli e nel sangue determinato in questo studio (350:1 µg/g-mgHg/L) suggerisce un'esposizione cronica.

Uno sguardo alla letteratura internazionale

Il mercurio (Hg) è un elemento tossico per l'uomo e l'ambiente. La IARC ha classificato i composti metilati del mercurio come possibili carcinogeni per l'uomo (gruppo 2B), mentre il mercurio metallico e i composti a base di mercurio inorganico non sono classificabili per la loro cancerogenicità (gruppo 3, evidenza di cancerogenicità inadeguata nell'uomo e inadeguata o limitata nell'animale da esperimento) (Alimonti et al. 2011). Il metilmercurio (MeHg) risulta essere la forma chimica più tossica per gli organismi viventi, capace di accumularsi nei tessuti in ragione della sua liposolubilità, e di dare luogo al fenomeno della biomagnificazione, per il quale, in un determinato ecosistema, si verifica una concentrazione più elevata del contaminante negli organismi posti al vertice della catena alimentare. Nell'uomo il MeHg, assunto principalmente attraverso il consumo di pesce e alimenti di origine marina, viene assorbito attraverso l'intestino, provoca danni ai reni, al fegato e gravi neuropatie.

La forma chimica del mercurio determina in maniera consistente la sua capacità di attraversare la barriera placen-

tare e di raggiungere il feto in via di sviluppo. È stato osservato, infatti, che sia il mercurio elementare (Hg^0) sia il MeHg sono capaci di oltrepassare la placenta, utilizzando rispettivamente la diffusione passiva e carrier amminoacidici (Kajiwara et al., 1996; Ask et al., 2002). Il mercurio in forma inorganica ($Hg(II)$), invece, rimane intrappolato in placenta, limitando di fatto l'esposizione fetale (Yoshida, 2002). Pur non raggiungendo il feto, la presenza di ioni di mercurio nella placenta è capace di influire significativamente sugli esiti della gravidanza attraverso l'alterazione della secrezione ormonale placentare, l'interferenza nel trasferimento di aminoacidi dal versante materno a quello fetale e l'incremento del consumo di ossigeno da parte della placenta (Urbach et al., 1992; Boadi et al., 1992).

La causa del suo **progressivo bioaccumulo** negli organismi viventi è da imputare al meccanismo d'escrezione, che avviene attraverso le urine solamente per il 10% e per ben il 90% tramite le feci. Infatti, il MeHg viene escreto nelle feci, per via biliare, attraverso il cosiddetto "ciclo enteroepatico", e durante la sua eliminazione, viene in parte riassorbito nel tratto gastro-intestinale e trasportato nuovamente dal sangue ai tessuti e al fegato (riciclo enteroepatico). Nell'uomo, l'emivita del MeHg è di circa 70 giorni. Le tecniche odierne permettono di diagnosticare la presenza di Hg nel corpo umano tramite l'analisi delle urine, del sangue o dei capelli.

È stato osservato che la concentrazione di mercurio totale nel sangue è direttamente proporzionale al consumo di pesce, ed è universalmente riconosciuta come biomarcatore di esposizione a metilmercurio. La concentrazione di mercurio nei capelli rappresenta invece un tracciante specifico dell'esposizione su una scala temporale compresa tra settimane e qualche mese, tenendo conto che i capelli hanno un tasso di crescita di 1 cm al mese. Infine, il mercurio presente nelle urine è usato come marcatore biologico per la valutazione dell'esposizione cronica a mercurio inorganico, principalmente nella forma elementare Hg^0 che, dopo essere stato inalato ed assorbito attraverso i polmoni, è escreto attraverso l'emuntorio renale (Bonsignore et al. 2016a). In Italia i valori medi di Hg misurati nella popolazione generale sono 3,49-6,36 $\mu g/L$ nel sangue (Alimonti et al., 2005; Alimonti et al., 2009), 1,32-2,1 $\mu g/L$ nel siero (Alimonti et al., 2009; Soleo et al., 2003), 1,15-3,5 $\mu g/L$ nelle urine (Alimonti et al., 2007).

Come conseguenza della sua elevata versatilità, il mercurio è stato estesamente utilizzato in processi industriali, nel comparto farmaceutico, nell'estrazione mineraria

dell'oro, in agricoltura. In Europa gli impianti industriali di produzione di cloro-soda sono responsabili delle emissioni di mercurio di origine antropica, che rappresentano fino al 15% delle emissioni totali (Pacyna et al., 2001). Gran parte del mercurio di origine antropica si riversa in mare attraverso le precipitazioni, la deposizione di polveri atmosferiche, gli scarichi urbani o industriali ed i corsi d'acqua naturali. Nell'ambiente marino questo elemento viene sottoposto ad una serie di trasformazioni chimiche, spesso mediate da microrganismi e batteri, che danno origine ad un ciclo biogeochimico molto complesso. Nella colonna d'acqua, la maggior parte del Hg è presente in forma inorganica e si trova in fase disciolta (complessato da cloro, zolfo o sostanza organica disciolta) o particellata (adsorbito da particelle organiche ed inorganiche). Un'alta percentuale di Hg finisce per depositarsi e stabilizzarsi nei sedimenti di fondo. Tuttavia, cambiamenti delle condizioni chimico-fisiche (Eh, pH, T, O_2), possono portare alla mobilitazione del contaminante ed al suo rilascio nell'acqua interstiziale dove, per azione di alcuni batteri (principalmente zolfo riduttori), il mercurio può essere trasformato in metilmercurio, MeHg (forma mobile e bioaccumulabile), ed entrare nella catena alimentare, secondo la sequenza: fitoplancton, zooplancton, pesci predatori ed infine persone. Quando piante ed animali muoiono, il Hg in essi contenuto viene rilasciato, ed il ciclo può ricominciare. Non sono da sottovalutare i possibili effetti dell'esposizione a mercurio sulla **salute dei bambini**. In uno studio di coorte effettuato su 242 bambini residenti in tre città localizzate a diversa distanza da un SIN, la concentrazione di mercurio nei capelli è risultata associata ad esiti avversi neuropsicologici (Deroma et al. 2013). In generale, i dati del biomonitoraggio umano condotto in Italia hanno mostrato che bassi livelli di esposizione a Hg sono ancora un problema di salute importante per i bambini, e hanno fornito le basi per intraprendere azioni di mitigazione dell'esposizione in contesti specifici (Ruggeri et al. 2017). Un recente studio multicentrico condotto su **1.308 coppie madri-bambino** provenienti da quattro paesi europei ha dimostrato una diminuzione dei punteggi dei test di sviluppo motorio a 18 mesi in relazione alla concentrazione di mercurio totale analizzata in diverse matrici biologiche (capelli materni, sangue materno e sangue cordonale). A tale studio hanno preso parte 607 soggetti residenti a Trieste. I dati di biomonitoraggio Italiani non si sono discostati da quanto riscontrato negli altri centri (1062,1 ng/g nei capelli; 3,2 ng/g nel sangue materno e 5,6 ng/g nel sangue cordonale) (Barbone et al,

2019). I valori di mercurio nei capelli dei soggetti Italiani è risultata al di sotto della soglia di 1.400 ng/gr stabilita dall'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) quale la più alta concentrazione di Hg nei capelli materni alla quale non si osservano effetti neurotossici sui feti (NOEL). La media della concentrazione di mercurio riscontrata nel sangue cordonale è risultata ai limiti della dose di riferimento di 5,5 ng/g proposta dalla Environmental Protection Agency (EPA) statunitense (Rice et al, 2004). Nel 2011 è stato condotto uno studio di coorte con biomonitoraggio su capelli di donne gravide in Friuli Venezia Giulia allo scopo di stimare l'esposizione prenatale e neonatale a Hg e valutare l'associazione con le frequenze di consumo di pesce in gravidanza. L'area oggetto dello studio comprendeva il SIN di Grado e Marano lungo la costa adriatica, in cui studi precedenti avevano riscontrato un inquinamento ambientale da Hg (Brambati, 1996). Complessivamente sono stati arruolati 119 soggetti provenienti dall'area lagunare definita ad alta esposizione e 123 soggetti provenienti dall'entroterra a bassa esposizione. I valori riscontrati si sono dimostrati al di sotto dei valori soglia previsti dall'OMS e generalmente in linea con quanto mostrato in altri studi di biomonitoraggio. Lo studio ha osservato tuttavia una elevata variabilità anche tra soggetti residenti nelle stesse aree. Tali differenze sono risultate associate alle frequenze di consumo di pesce e soprattutto alla provenienza locale del prodotto ittico (Valent et al, 2011, 2013). Di converso, una successiva analisi non ha identificato associazioni significative fra IQ score e concentrazione di Hg nei capelli materni (Deroma et al, 2013). La valutazione degli effetti neurotossici dei contaminanti ambientali strettamente legati al consumo di pesce come il mercurio, è complicata dal fatto che il pesce è una fonte importante di nutrienti, come acidi grassi polinsaturi (PUFA), proteine, ferro, iodio, selenio, vitamine e colina, che favoriscono il corretto sviluppo del sistema nervoso centrale (Taylor et al, 2016; Gil and Gil, 2015; Starling et al., 2015). Questo potrebbe essere alla base delle evidenze contrastanti. Il passaggio transplacentare è stato dimostrato avvenire anche per diffusione attiva attraverso i trasportatori ABC. In particolare nel 2014 Llop e coautori hanno identificato un polimorfismo del gene del trasportatore ABC associato ad una maggiore concentrazione di MeHg nel sangue cordonale (Llop et al, 2014). È estremamente interessante notare che i dati presenti in letteratura indicano chiaramente delle differenze nella capacità di detossificazione dal mercurio tra le primissime fasi della gravidanza e il suo prosieguo, principal-

mente correlate alla capacità della placenta di esprimere molecole ad azione antiossidante (superossido dismutasi, catalasi e glutatione perossidasi) che è minima nelle prime otto settimane per poi aumentare progressivamente nel corso della gravidanza (Syme et al., 2004; Myllynen et., 2009; Prouillac and Lecoœur, 2010). Sebbene vi siano delle indicazioni consistenti in relazione al ruolo della placenta nel mediare l'esposizione fetale al mercurio ed il grande potenziale informativo, gli studi al riguardo sono ancora frammentari. Pertanto, nell'ambito del Progetto Interdipartimentale CNR "Centro Internazionale di Studi Avanzati su Ambiente, ecosistema e Salute umana" – CISAS, è stata creata la coorte di nascita NEHO "Neonatal Environment and Health Outcome" che recluta coppie madre-bambino nei SIN di Milazzo/Valle del Mela, Augusta/Priolo e Crotone, e in aree di riferimento locale.

Lo studio prevede attività di biomonitoraggio su sangue materno e cordonale e su biopsie placentari. Il monitoraggio longitudinale prevede la valutazione della trascrittomicca placentare e dello sviluppo neurocompartamentale del bambino in relazione all'esposizione prenatale.

Bibliografia

