

Il **m**ercurio e la sua tossicità nell'uomo e negli animali



Flavia
Cantarutti
Rodolfo
Ballestrazzi

Università di Udine

Introduzione

Un aspetto spesso non considerato, circa la tossicità di Hg per l'uomo, è che in realtà questo elemento agisce molto prima nell'ambiente, su numerose specie animali selvatiche o domestiche, provocando perniciosi effetti su di esse, fino a casi estremi di morte.

Casistiche al riguardo si sono verificate con episodi di moria e di scomparsa di alcuni volatili selvatici in Svezia (1960), per l'uso di fungicidi a base di organomercuriali in agricoltura.

Si è dovuta interdire la commercializzazione di pesci pescati nel fiume St. Clair e nel relativo lago St. Clair (in Canada, 1970), per gli altissimi livelli di Hg negli stessi, dovuti all'uso di questo elemento nelle cartiere ivi presenti. In California (1971), si è attribuita la moria di oche ed anatre selvatiche al loro avvelenamento dopo che

queste si erano alimentate con pesci e molluschi contaminati. I volatili dapprima avevano perso la capacità del volo e successivamente il senso d'orientamento.

Infine sembra, secondo recenti studi francesi, che, gli spiaggiamenti di delfini nel Mare Mediterraneo siano da relazionare all'alta contaminazione ambientale da Hg.

Caratteristiche chimiche del mercurio

Hg è un metallo pesante, di **numero atomico 80, peso atomico 200,59, densità relativa** (a 20 °C) pari a **13,596 g/cm³**. Solidifica solo se sottoposto ad elevatissime pressioni (7640 atm), mentre in condizioni atmosferiche standard è liquido, poiché solidifica a **-38,4 °C** e bolle a **357 °C**. Allo stato puro, e se esposto all'aria a temperatura ambiente, si altera assai lentamente.

Allo stato impuro (cioè con presenza di altri elementi) si ricopre di una pellicola grigiastrea formata da Hg metallico o d'ossido rosso. Nell'acqua non si decompone, anche a temperatura elevata, ma se agitato vi rimane in sospensione sotto forma di goccioline.

Elemento piuttosto raro in natura, si trova sia in forma pura, sia combinato con l'argento, ma soprattutto come minerale cinabro, costituito da solfuro di mercurio, dal caratteristico colore rosso vermiglio. Tre sono le forme chimiche che causano problemi d'ordine tossicologico:

mercurio allo stato elementare o metallico (Hg⁰) fi Facilmente volatile nell'atmosfera, vi può rimanere da tre mesi a due anni. Non molto solubile in acqua, si ritrova nella pioggia e, rimosso dall'atmosfera, viene convertito in Hg²⁺

sali inorganici (Hg²⁺ o stato mercurico e Hg₂²⁺ o stato mercurioso) Solubile in acqua e facilmente unibile alle particelle. Agevolmente dilavabile dall'atmosfera.

composti organici disinfettanti, germicidi ed antisettici, conosciuti come mercuriali.

Tra le varie forme organiche, **MeHg** (il metilmercurio) risulta particolarmente solubile in acqua, facilmente dilavabile dall'atmosfera, ma soprattutto bioaccumulabile.

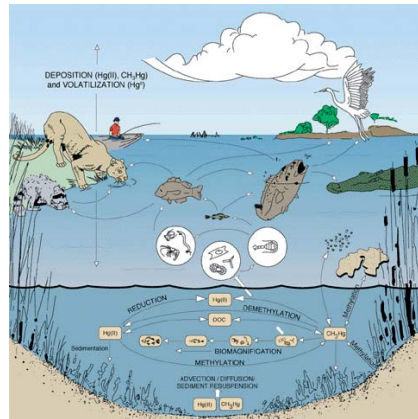
Ciclo biogeochimico del mercurio

Secondo Roe (2003), il vapore di mercurio elementare tende a rimanere a lungo nell'atmosfera da 6 mesi a 2 anni, mentre secondo Mendioroz (2000) vi rimarrebbe addirittura 3 anni. La forma mercurica più solubile, invece, precipita a terra dopo poche settimane. Comunque, queste forme entrano in un **ciclo biogeochimico** dell'elemento, che è stato studiato da Jerlonov (1969).

L'elemento (sia come metallo, sia sotto forma di composti organici) precipita a terra, è veicolato dalle acque al mare, dove finisce per depositarsi e stabilizzarsi con i sedimenti del fondo. Qui, per azione di alcuni batteri, il mercurio può essere trasformato in composti inorganici od in composti organici (tra cui metil-

mercurio), secondo uno schema qui sotto esemplificato:

FIGURA 1. Esempificazione del ciclo di Hg in un ecosistema.



MeHg permane nell'idrosfera ed è la forma principale dell'elemento che entra nella catena alimentare, secondo la sequenza: fitoplancton, zooplancton, pesci predatori ed infine uomo.

Quando piante ed animali muoiono, l'Hg in essi contenuto finisce nei sedimenti, da dove il ciclo può ricominciare.

È da sottolineare che quasi il 100% del Hg che si bioaccumula nei tessuti del pesce è metilato. Quindi, il metilmercurio (frazione del 10% di tutto il mercurio presente nell'acqua) è in grado di dare luogo al fenomeno della **biomagnificazione**, ovvero quell'insieme di processi che avvengono in un determinato ecosistema, per cui si verifica una concentrazione più elevata di contaminanti negli organismi posti al vertice della catena alimentare.

La biotrasformazione può riassumersi in 4 possibili processi:

- Ossidazione del vapore di mercurio a mercurio divalente;
- Riduzione del mercurio divalente a mercurio elementare;
- Metilazione del mercurio inorganico;
- Conversione del metilmercurio in mercurio inorganico.

Nell'uomo, l'emivita dei composti del MeHg è di circa 70 giorni. La causa della sua lenta eliminazione e del suo lento e progressivo bioaccumulo negli organismi viventi è da ricercarsi nel meccanismo d'escrezione, attraverso le urine solamente per il 10% e per ben il 90% tra-

mite le feci. Infatti, MeHg viene escreto nelle feci, per via biliare, attraverso il cosiddetto "ciclo enteroepatico".

Durante la sua eliminazione, il metilmercurio può subire la "ricircuitazione enteroepatica" ovvero, ripassando il tratto gastrointestinale, venire riassorbito in parte e trasportato nuovamente al fegato dal sangue. L'azione tossica del mercurio deriva, da un lato dall'inibizione effettuata su gruppi sulfidrilici di numerosi enzimi, dall'altro dalla precipitazione delle proteine (in particolar modo di quelle sintetizzate dai neuroni), provocando una modificazione cellulare negli organismi avvelenati.

Intossicazione mercuriale in umana

Nell'uomo, il mercurio risulta tossico a partire da certe concentrazioni critiche, ma soprattutto per tempi prolungati di assunzione. Raggiunto ed oltrepassato il punto critico nel bilancio assorbimento-eliminazione, inizia l'accumulo dell'elemento nell'organismo ed appaiono gli effetti tossici che possono manifestarsi sostanzialmente in tre diverse forme:

1 intossicazione acuta

(se la via di penetrazione è la respiratoria, si ha un quadro di tracheobronchite, tosse ed ipertermia; se la via è quella digerente si verifica gastroenterite ulceroemorragica acuta);

2 intossicazione subacuta

(che si manifesta con tosse o irritazione bronchiale, vomito, diarrea, stomatite, ulcerazioni orali, eritrodermatite mercuriale, proteinuria e nefrite);

3 intossicazione cronica o

"**idrigirismo**" o "**mercurialismo**"

(caratterizzata da alterazioni digestive, otorinolaringologiche, oculari, renali, cerebrali provocando "eretismo mercuriale").

La sintomatologia deriva dalle disfunzioni del sistema nervoso centrale, dato che il cervello rappresenta l'organo bersaglio del MeHg, provocandone danno focale in età adulta, in contrasto al danno generalizzato dell'organo, comprendente l'ipoplasi della corteccia cerebrale, nell'esposizione prenatale. Infatti, il metil-

mercurio può attraversare la placenta nella donna gravida ed arrivare al feto, aumentando così la sua concentrazione anche del 30%.

Nell'età neonatale, l'esposizione ad Hg modifica il "turnover" della dopamina e della norepinefrina, il che indica l'alterazione della dinamica sinaptica nel lavoro delle centrali neuroniche catecolaminergiche. Il metilmercurio causa, infine, un aumento generalizzato negli organi dell'ornitina decarbossilasi, enzima individuato come indice biochimico dei processi teratogeni.

Intossicazione

Sintomi progressivi negli adulti:

- Mal di testa
 - Perdita di memoria
 - Perdita dell'udito
 - Problemi visivi
 - Dislessia
 - Spasmi muscolari
 - Perdita di sensibilità nelle dita delle mani e dei piedi
 - Intorpidimento attorno alla bocca
 - Problemi riproduttivi
 - Paralisi
 - Coma
 - Morte
- Sintomi nei bambini (le cui madri erano intossicate durante la gestazione):
- Ritardo mentale
 - Perdita di coordinazione
 - Problemi visivi
 - Spasticità

Intossicazione mercuriale degli animali

L'impatto della tossicità del Hg sugli animali avviene principalmente attraverso la dieta.

Il *Phylum* più esposto all'elemento è quello dei pesci, con effetti che possono essere: riduzione della fertilità e della crescita, anomalie comportamentali, morte. Ma l'esposizione ad Hg può causare danni anche agli uccelli ed ai mammiferi.

Gli effetti negativi sono simili a quelli sopracitati per le specie ittiche, fino alla morte nei casi estremi.

Gli **effetti subletali** del Hg negli uccelli e nei mammiferi includono danni al fegato ed ai reni ed effetti neurocomportamentali.

Effetti tossici in specie di uccelli e mammiferi ittiofagi sono stati osservati in associazione con fonti locali di rilascio di Hg nell'ambiente acquatico e conseguente contaminazione dei pesci presenti.

I principali effetti negativi sulla fauna selvatica sono:

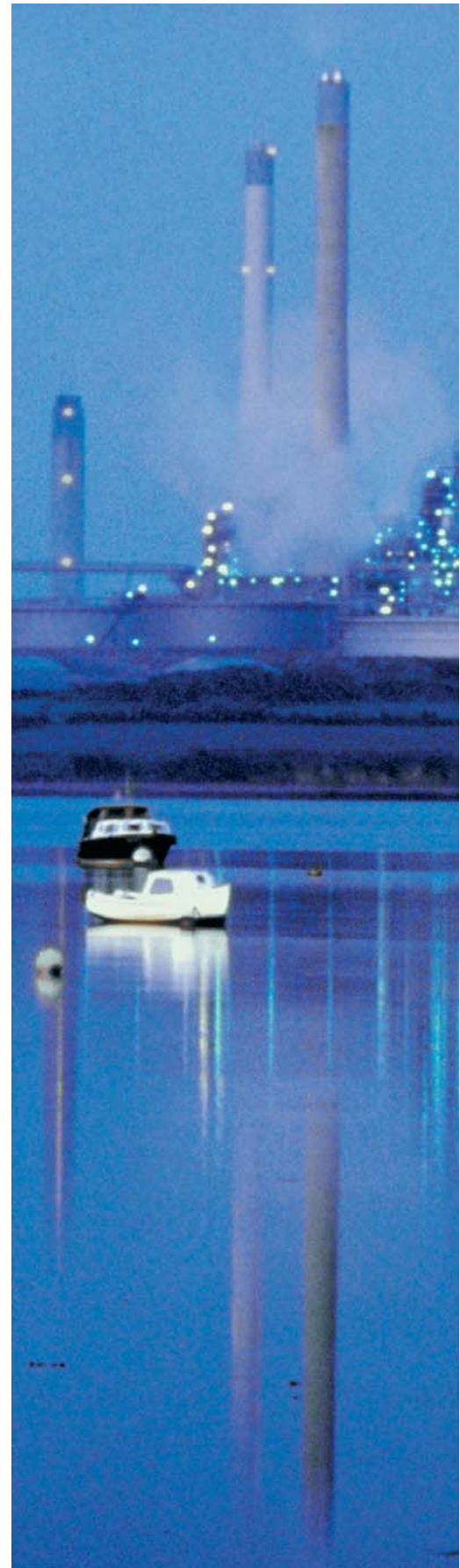
- riduzione della fertilità;
- incoordinazione muscolare;
- comportamenti anomali;
- vocalizzazione anomala;
- vertigini;
- convulsioni;
- paralisi;
- morte.

Di seguito, si riportano alcuni dati di tossicità cronica da Hg in specie animali diverse.

Tabella 1. Dosi tossiche di Hg e sintomatologia riscontrati in animali domestici e selvatici.

Specie ed età	Dose Hg/Kg peso vivo	Sintomi
Bovini, Pecore (1 anno)	0,225 mg/Kg	Incoordinazione, andatura instabile
Suinetti (5 settimane)	2,28- 4,56 mg/kg	Perdita peso, necrosi a reni e colon
Pollo (adulto)	20 mg/kg	Riduzione di movimento, peso dell'uovo, produzione e fertilità
Fagiani, anatre (5 giorni)	33 mg/kg	85-90% indice mortalità
Visone (adulto)	1,8- 15 mg/kg	Convulsioni, morte
Trote, Tonno, Pesce spada, Pesci bentonici	0,5 - 1 mg/kg	Riduzione fertilità Tracce nel muscolo

Fonte: Subcommittee of Mineral Toxicity in Animals (1980)



Ruolo del Selenio nel controllo di Hg

Recenti ricerche hanno evidenziato l'azione di un elemento minerale essenziale, il selenio (Se), capace di proteggere il ratto dagli effetti tossici di Hg.

È stato, inoltre, dimostrato che, il rapporto tra Hg e Se è di 1:1, nei fegati di mammiferi marini, viventi in aree inquinate da Hg. Si è anche visto che, il Se riesce a proteggere alcuni pesci (ad esempio tonno, pesce spada) da un avvelenamento sperimentale da MeHg. Addirittura, nella maggior parte dei pesci marini, il quantitativo di Se nei tessuti muscolari è in eccesso rispetto al Hg.

La protezione del Se contro la tossicità del mercurio si può ricondurre ad uno o più di questi meccanismi:

- formazione di un complesso Hg – Se;
- competizione tra Hg e Se per i siti leganti;
- conversione dei composti tossici del Hg in forme più tollerate per l'organismo;
- eliminazione degli effetti inibitori del MeHg, tramite l'attività della glutatation perossidasi.

Il Se presenta, talvolta, un effetto protettore durante la gravidanza e, sebbene i risultati non siano conclusivi, si può affermare che la sua mancanza nella dieta aumenta la possibilità d'intossicazione da metilmercurio nel feto.



Siegel, *et al.*, (1991), esaminando cinque modelli animali, compresi tilapia e gamberi peneidi, riscontrarono un'azione protettiva contro il cloruro di mercurio, permessa da un eccesso di selenite, ma effetti analoghi furono osservati quando solfito, tellurite, glutatatione, DL- metionina, DL- seleniomietionina e tiamina vennero aggiunti, nello stesso rapporto molare di 25:1, all'HgCl₂. Infine altri composti chimici per i quali è stata proposta un'azione disintossicante contro Hg sono: la vitamina E e l'alcool etilico.