

## Lo studio EMECAP del 2004, come riassunto da Il Tirreno

Il tirreno 4-12-2004

### Mercurio nelle urine dei lavoratori

Studio del S. Anna sull'impianto di cloro Solvay. Asl: «Limiti rispettati»

La fabbrica libera 170 chili l'anno di (mercurio, ndr) gas in atmosfera, 400 finiscono in mare

ANDREA ROCCHI

ROSIGNANO. 170 chilogrammi l'anno di mercurio finiscono nella nostra atmosfera, circa 400 in mare. E' in estate che la quantità di mercurio in aria è nettamente superiore, passando dai 20 grammi l'ora ai 50 grammi l'ora. Le concentrazioni di mercurio nell'aria di Rosignano sono 2-3 volte maggiori di quelle riscontrate a Donoratico. Anche il mercurio trovato nei pesci pescati nelle acque davanti alle Spiagge Bianche è maggiore rispetto a quello pescato più a sud, anche se questo dato - sostengono i ricercatori - non è particolarmente indicativo perché condotto su un campione modesto.

C'è mercurio nelle urine dei rosignanesi che vivono a 1,5 km dall'impianto dell'elettrolisi, ma in percentuali che gli scienziati ritengono non preoccupanti. Cresce decisamente questo valore tra i 66 lavoratori Solvay dell'elettrolisi. La sintesi cui si giunge è questa: "Non sono stati trovati nelle popolazioni che vivono in prossimità degli impianti livelli particolarmente elevati di mercurio, in accordo coi valori medio-bassi di concentrazione di mercurio determinati nelle aree abitate. I risultati relativi agli effetti subclinici legati all'esposizione al metallo hanno mostrato valori superiori alla media per i marcatori renali e possibili effetti legati alla perossidazione lipidica in molti lavoratori. Effetti analoghi non sono stati osservati nella popolazione".

Può bastare a tranquillizzare i rosignanesi questa sintetica conclusione di un complesso studio presentato dalla Scuola S. Anna di Pisa denominato Emecap (European mercury emission from chlor alkali plants" teso a verificare, attraverso indagini ambientali e biomediche, le concentrazioni di mercurio in atmosfera e il grado di assorbimento del metallo pesante nell'uomo? Probabilmente non tranquillizzerà tutti, ma quello compiuto dai ricercatori pisani in collaborazioni con altri scienziati in un'indagine che ha coinvolto sei Paesi europei (Italia, Norvegia, Polonia, Romania, Slovenia e Svezia), è un passo importante verso la sperimentazione di nuovi sistemi di monitoraggio del mercurio, metodi e database biomedici ed ambientali e la predisposizione di un software basato su sistemi di intelligenza artificiale per correlare i dati ambientali con quelli epidemiologici. Studiare cioè eventuali correlazioni tra inquinamento e patologie nelle popolazioni che vivono vicino agli impianti.

Ed indica la strada per un'inversione di tendenza: sostituire impianti vetusti e inquinanti applicando tecnologie più rispettose dell'ambiente.

Il progetto ai raggi X. Tre gli impianti selezionati dai ricercatori - come sottolinea la dottoressa Barbara Mazzolai, project manager per il S. Anna dello studio (a cui partecipa il Cnr di Pisa, la Kayser srl di Livorno e la Synapsis srl di Livorno) - oltre ai cloro-alcali di Rosignano, anche un impianto in Svezia (Bohus) e uno in Polonia (Tarnow). La ricerca, durata in tutto tre anni (è iniziata il primo aprile 2001 e costa 3.3 milioni di euro) ha già espresso oggi alcuni significativi risultati. Partendo dalle concentrazioni di mercurio nei tre siti scandagliati. Per i ricercatori "l'impatto del mercurio nei paesi selezionati in Italia (oltre Rosignano c'è Donoratico, come campione di riferimento) è piuttosto limitato". Si è notato che, grazie anche ai venti, una parte del mercurio si concentra solo attorno all'impianto, l'altra viene "trasportata a grandi distanze". Ma si nota che le emissioni di mercurio in atmosfera - determinate usando una tecnica svedese detta Lidar - dipendono dalla stagione e sono molto elevate in estate. Un grafico evidenzia in particolare come, nei mesi estivi, le concentrazioni di mercurio in aria a Solvay rispetto ai siti svedese e polacco siano decisamente superiori.

«Questo può dipendere - spiegava ieri il professor Romano Ferrara dell'Istituto di Biofisica del Cnr

- a fattori non legati al normale ciclo di produzione ma a contaminazioni che dipendono dalla costruzione delle celle che, col surriscaldamento della temperatura, emettono forti concentrazioni di mercurio». E l'estate particolarmente calda di 2 anni fa può aver favorito questo fenomeno. Le ore in cui si avverte la maggiore concentrazione di mercurio gassoso nella stazione di campionamento posta nel centro dell'abitato di Rosignano sono le 7,30 del mattino e le 3 della notte.

I lavoratori i più a rischio. Sono stati selezionati per lo studio epidemiologico 111 soggetti che vivono ad una distanza di 1-1,5 km dalla sala celle e rappresentano il gruppo dei non esposti, 128 persone di Donoratico come gruppo di controllo e 66 lavoratori della sala celle. Se per la popolazione le concentrazioni di mercurio nelle urine si sono rilevate "medio-basse", altrettanto non è stato per i lavoratori della sala celle i cui marcatori renali sono risultati superiori alla media. Più alti dei colleghi che lavorano nell'impianto svedese, ma più bassi di quelli di Tarnow in Polonia. «Si tratta comunque di valori - spiega l'Asl 6 - al di sotto dei limiti europei». Una curiosità: c'è più mercurio nel campione di persone di Donoratico piuttosto che in quello dei rosignanesi. Come spiega il dottor D'Onofrio dell'Asl, ciò può essere legato ad una non omogeneità del campione. «E comunque non è un dato significativo», dicono i tecnici, se è vero che bastano alcune otturazioni ai denti con amalgama a base di mercurio per far «sballare» il dato. Sia l'amministrazione comunale, attraverso il sindaco Alessandro Nenci, sia la Asl 6 tramite il responsabile del Dipartimento di prevenzione ed igiene Danilo Zuccherelli, si affrettano a tranquillizzare: «I dati sono tali da non costituire un allarme per la popolazione di Rosignano».

Se il pesce è inquinato. I ricercatori, nei tre anni, hanno analizzato anche un'altra importante sorgente di mercurio. Quella legata al consumo di pesce. «La concentrazione totale di mercurio nei pesci variava nello studio condotto - si afferma nella ricerca Emecap - da 0,049 a 2,48 mg per Kg e la percentuale di metilmercurio era tra il 37 e il 100%. Il valore medio di mercurio totale nei vegetali di Rosignano Solvay era di 16,2 microgrammi/ Kg DM e 9,9 microgrammi /kg DM in quelli di Donoratico. Dunque la fauna ittica e la flora terrestre di Rosignano risultano decisamente più inquinate di quelle di Donoratico.

Lo studio ricorda che la "principale sorgente di metilmercurio per l'uomo è rappresentata dal consumo di pesce contaminato".

Investimenti per il futuro. Il primo indicatore che emerge, ma già sollecitato da anni ed adesso inserito nell'accordo di programma fra ministero, regione, Comune e Solvay, è quello di "sostituire il processo basato su celle a mercurio con tecnologie più pulite a minor impatto ambientale". Solvay, entro il 2007, dovrà sostituire le celle a mercurio con celle a membrana. Intanto l'Asl contatterà con lettera tutti i cittadini che hanno condotto gli esami e le prove biomediche, comunicando loro i risultati delle ricerche e prestando, laddove sarà necessaria, assistenza medica.

## **Rapporto Arpat, mercurio Solvay fino a Quercianella, 10 km a nord di Rosignano**

“Tirreno 19 ottobre 2014  
**l'allarme**

### **Troppo mercurio in mare alle spiagge bianche**

Il dossier dell'Arpat sulla qualità delle acque intorno allo scarico della Solvay: "La contaminazione arriva fino alla costa di Quercianella" *di Anna Cecchini*

ROSIGNANO. Contaminazione da mercurio, non solo davanti allo scarico Solvay ma fino alla costa di Quercianella, nel periodo antecedente al 2010, e superamento dei parametri di mercurio e

tributilstagno nei monitoraggi effettuati fino ad oggi, tale da definire lo stato chimico della zona “non buono”. Queste, in estrema sintesi, le conclusioni del rapporto sulla “Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano”, pubblicato da Arpat nei giorni scorsi sul proprio sito internet. Un rapporto dettagliato in cui vengono ripercorsi i campionamenti effettuati dall’azienda chimica e dalla stessa Arpat (Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana) negli ultimi dieci anni.

A richiedere il documento di sintesi ad Arpat e Ispra, come si legge nella premessa del rapporto, è stato «il ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, con nota n. 4851 del 12 febbraio 2014. Per fornire una risposta a tale richiesta sono stati raccolti i dati e le informazioni, ad oggi disponibili, sui risultati del monitoraggio ambientale effettuato e delle indagini condotte a vario titolo da diversi istituti di ricerca, oltre alle informazioni sui risultati dei controlli condotti negli ultimi anni sullo scarico dell’impianto».

A proporre, nel giugno del 2013, la prosecuzione del monitoraggio effettuata nel periodo fra il 2004 e il 2008, è stata la stessa Arpat, «al fine di valutare - si legge ancora nel documento - gli effetti ambientali sull’ecosistema marino conseguenti alla presenza dello scarico Solvay (che dal 1912 ha scaricato in mare oltre 13.000.000 di tonnellate di solidi sospesi, che dal 1941, sia pure con livelli di contaminazione diversi nel tempo, hanno veicolato tra l’altro mercurio)». Quanto ai risultati, dallo studio effettuato dagli esperti Arpat, emerge che «il monitoraggio antecedente al 2010 ha evidenziato in sostanza che l’area marina prospiciente lo stabilimento Solvay è caratterizzata dalla presenza di una contaminazione da mercurio nei sedimenti, in una zona piuttosto estesa, che va dallo scarico Solvay, verso nord-ovest fino alla zona di Quercianella: i vari studi condotti da diversi istituti di ricerca e i dati del monitoraggio effettuato da Arpat, hanno rilevato la presenza di mercurio con concentrazioni variabili, in funzione del punto di prelievo e della profondità dello stesso (con valori massimi intorno a 4 mg/kg s.s.). Tale situazione può essere collegata alla distribuzione granulometrica dei solidi sospesi presenti nello scarico che, essendo costituiti in buona parte da particelle fini (peliti), vengono dispersi in aree abbastanza estese, mentre la parte più grossolana si deposita nell’area più vicina allo scarico».

Arpat ha naturalmente analizzato anche gli effetti dei solidi sospesi sulle acque: «I parametri temperatura, salinità e nutrienti, come lo zooplancton e il fitoplancton, non sembrano mostrare aspetti di criticità». Peggiora, sempre relativamente ai controlli fatti prima del 2010, lo stato della prateria di posidonia nell’area marina circostante lo scarico «è sottoposta ad un impatto negativo dovuto essenzialmente alle concentrazioni e al flusso di massa dei solidi sospesi totali (Sst), presenti nello scarico. La prateria situata di fronte la costa di Rosignano è alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni ed ha subito una regressione, verso il largo, del limite superiore causata da un notevole apporto di sedimenti». Quanto al monitoraggio effettuato dal 2010 fino ad oggi, la situazione non appare molto diversa. «Facendo riferimento strettamente ai parametri chimici e biologici rilevati presso il punto di monitoraggio “Rosignano Lillatro”, posizionato nell’area interessata dallo scarico, risulta uno stato chimico non buono (tra l’altro scritto a caratteri maiuscoli, ndr), a causa del superamento dei valori di concentrazione previsti per il mercurio e il tributilstagno; tale situazione si ripresenta anche per gran parte degli altri corpi idrici della costa toscana, ad esclusione della “Costa dell’Argentario”. Il Tributilstagno non sembra ascrivibile allo scarico Solvay, mentre il mercurio, presente anche in quasi tutti gli altri corpi idrici marino costieri della Toscana, è stato sicuramente influenzato, in maniera determinante, dal contributo dello stabilimento».

## Capitolo 10

# PATOLOGIA DA MERCURIO E SUOI COMPOSTI

FOÀ V., CAIMI L.,

### Introduzione

Il mercurio è un elemento diffuso in natura, forse tra i metalli pesanti il più ubiquitariamente distribuito.

Il suo utilizzo a scopi industriali ha esposto fin dall'antichità operai a rischio di intossicazione. Perciò da almeno venti secoli le capacità lesive del metallo sono note e sono stati descritti i quadri clinici conseguenti.

Estremamente precise infatti sono le descrizioni di Plinio dei quadri patologici dovuti all'utilizzo del mercurio negli addetti alla lavorazione dell'oro e in coloro che usavano il metallo nei coloranti, cosmetici e unguenti.<sup>78</sup> Così come Giustiniano, Plutarco e Galeno avevano riconosciuto l'intossicazione che lentamente portava a morte i minatori nelle ricche miniere di mercurio di Almaden in Spagna.<sup>64,66</sup>

Ellenborg e poi Paracelso (1567) descrissero per primi l'intossicazione mercuriale come una tipica malattia professionale. Ma si deve al Ramazzini<sup>123</sup> la prima sistematica trattazione del classico quadro clinico da abnorme assorbimento del metallo e delle già allora numerose categorie di lavorazioni interessate. Dai minatori, agli addetti alle lavorazioni dei metalli preziosi, « alle più basse categorie di medici che si guadagnano il pane applicando lozioni del metallo ai sifilitici » del XVIII secolo, l'impiego del mercurio ha interessato sempre più numerose attività lavorative, fino a costituire in questi ultimi decenni un reale rischio per la popolazione in genere, dati i gravi squilibri creatisi nell'equilibrio geochimico.

### PROPRIETÀ FISICO-CHIMICHE DEL MERCURIO

Le proprietà fisico-chimiche del mercurio lo han-

no reso particolarmente utile in numerose attività lavorative. Infatti (tab. 1):

1) È il solo metallo pesante liquido a temperatura ambiente. Il suo punto di congelamento, il più basso di quello di tutti i metalli, è  $-38,87^{\circ}\text{C}$ , mentre il punto di ebollizione è a  $356,9^{\circ}\text{C}$ .

2) Si mantiene perciò liquido per un intervallo di temperatura di  $396^{\circ}\text{C}$ , comprendente tutta la gamma di temperature ordinarie. Lungo tutto questo intervallo, si espande in maniera uniforme.

3) È un liquido di elevata densità con una tensione superficiale 7 volte superiore a quella dell'acqua a contatto con l'aria, tale per cui non bagna le superfici con cui viene a contatto.

4) È dotato di una volatilità superiore a quella

TABELLA 1 - Proprietà fisiche del mercurio.

Stato fisico	Liquido
	80
Numero atomico	200,61
Punto di congelamento	$-38,87^{\circ}\text{C}$
Punto di ebollizione	$356,90^{\circ}\text{C}$
Densità	13,546 g/ml (a $20^{\circ}\text{C}$ )

TENSIONE DI VAPORE A  
DIFFERENTI TEMPERATURE

Temperatura	Tensione di vapore (mm. di Hg)	Concentrazione nell'aria di Hg (mcg/m <sup>3</sup> )
0	0,000185	2,180
10	0,000490	5,880
20	0,001201	13,200
24	0,001691	18,300
28	0,002359	25,200
30	0,002777	29,500
32	0,003261	34,400
36	0,004471	46,600
40	0,006079	62,600

**TABELLA 2** - Confronto tra la volatilità di diversi composti mercuriali (da Philips et al., 1959).<sup>19</sup>

Composto	VOLATILITÀ (Hg=1)
Metilmercurio-cloruro	5,7
Metilmercurio-dicianamide	0,016
Etilmercurio-cloruro	0,75
Etilmercurio-dicianamide	0,027
Acetato Fenilmercurico	0,002
Cloruro di mercurio	0,035

di qualsiasi altro metallo per cui anche a temperatura ambiente emette vapori in quantità apprezzabile (nella tab. 2 sono confrontate le volatilità di diversi composti mercuriali).

5) La sua resistività elettrica è molto bassa, tale da farne uno dei migliori conduttori elettrici metallici.

6) Poiché molti metalli si sciolgono nel mercurio, è possibile ottenerne numerose amalgame (leghe).

7) È un prodotto stabile: tuttavia si ossida lentamente in ambiente umido; a temperatura ambiente si combina facilmente con zolfo, bromo, cloro, iodio, mentre l'acido nitrico concentrato lo scioglie facilmente sviluppando vapori nitrosi.

8) In presenza di acido nitrico e di alcool etilico dà luogo ad un prodotto instabile e molto esplosivo quale il fulminato di mercurio.

### PRODUZIONE, USO, CONSUMO DI MERCURIO E PERSONALE ESPOSTO

Il mercurio si può trovare in natura in piccole quantità allo stato nativo (schisti impregnate di gocce di metallo) e in amalgama con oro e argento, ma principalmente come minerale, in giacimenti costituiti da argille o da terre silicee o calcaree o cinabrifere, come in Toscana al Monte Amiata.

Fra i molti minerali che contengono mercurio (cinnabarite, livingstonite) il più importante, almeno per i giacimenti italiani, è il cinabro, solfuro di mercurio (HgS), nel quale il metallo si trova in percentuale dallo 0,4 all'1%.

Il metallo viene recuperato per via termica in presenza di aria: i minerali poveri vengono arricchiti mediante cernita o flottazione, mentre quelli ricchi passano direttamente all'arrostimento. Il mercurio si ottiene come vapore e successivamente viene condensato. I prodotti delle vasche di raccolta sono successivamente purificati dalle impurezze di fuliggine e catrame e metalli vari (piombo, rame, ecc.). L'operazione di purificazione è ripetuta più volte in rapporto alle successive destinazioni del metallo.

L'Italia detiene più di un quinto delle riserve mondiali di mercurio ed è arrivata a coprire fino al 21% della produzione mondiale.

**TABELLA 3** - Produzione, importazione, esportazione, consumo apparente di mercurio (in tonnellate) in Italia confrontato con quello USA, dal 1965 al 1975.<sup>23</sup>

ANNO	ITALIA				CONSUMO USA
	Produzione	Importazione	Esportazione	Consumo apparente	
1965	1976	37	1762	251	
1966	1846	36	1566	316	
1967	1657	39	1273	423	2433
1968	1838	22	1216	644	2640
1969	1680	22	1174	528	2708
1970	1530	195	534	1191	2152
1971	1471	134	524	1081	1837
1972	1441	175	377	1239	
1973	1155	178	716	627	
1974	896	152	626	422	
1975	1094	8	1075		

Tuttavia, attualmente, il personale esposto a mercurio per quanto riguarda l'industria estrattiva, non è quantitativamente rilevante, se si tiene presente che il numero globale di addetti a tutte le industrie estrattive metallifere ammontava a 9521 al 5° Censimento dell'Industria e del Commercio del 1971,<sup>23</sup> e che da quella data in poi si è registrato un calo considerevole della quantità di minerale estratto (Tab. 3). Si è andato invece incrementando in Italia e a livello mondiale l'uso e il consumo di mercurio, benché nell'ultimo decennio abbia subito ampie fluttuazioni.

A partire infatti dal 1969 un aumento del consumo si è registrato solo per alcune lavorazioni, mentre globalmente si deve registrare un calo. La stima del consumo apparente italiano (calcolato sulla base della produzione dell'industria metallurgica, dell'importazione e dell'esportazione, tab. 3) potrebbe far pensare ad un aumento considerevole del consumo. Non viene però presa in considerazione in tale tabella la quantità di mercurio che probabilmente negli anni 1970-74 è stata accumulata e non utilizzata come l'elevata quota esportata nel 1975 fa supporre. D'altra parte la diminuzione del consumo di mercurio non deve necessariamente corrispondere ad un parallelo andamento dell'utilizzazione: anzi, in quest'ultimo quinquennio il miglioramento di molti impianti industriali, che come quelli per la produzione di cloro e soda, non consumano ma riutilizzano mercurio, ha sicuramente ridotto le dispersioni del metallo e la conseguente necessità della sua reintroduzione nel ciclo lavorativo.

Infatti (Tab. 4) innumerevoli sono le attività lavorative in cui il mercurio e i suoi composti inorganici ed organici (Tab. 5 e fig. 1) sono interessati.

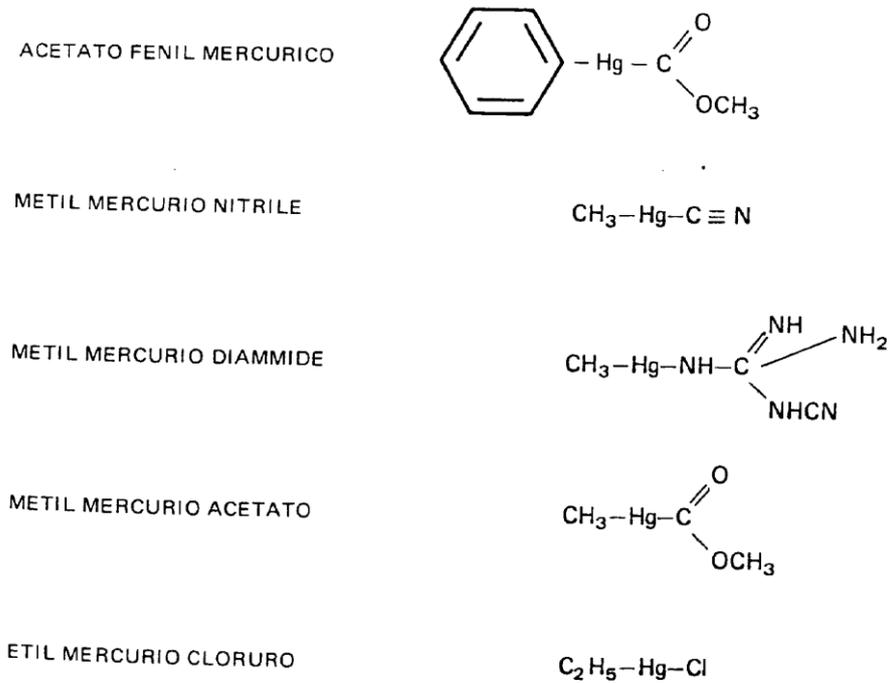
Per quanto riguarda l'utilizzazione terapeutica, è praticamente scomparso l'uso del mercurio nel trattamento della sifilide e come diuretico. Anche gli antielmintici raramente contengono mercurio: solo l'amalgama usato dai dentisti e alcuni antisettivi.

**TABELLA 4** - Categorie di lavoratori interessate all'esposizione a mercurio

<ul style="list-style-type: none"> <li>— Estrazione, distillazione e trattamento del mercurio.</li> <li>— Produzione dei composti ed amalgami del mercurio.</li> <li>— Estrazione e trattamento di minerali auriferi e argenteriferi.</li> <li>— Produzione di lampade incandescenti, di tubi luminescenti e fluorescenti, di lampade, tubi e bulbi trasmettitori e ricevitori di radio e televisione ed emettitori di raggi X.</li> <li>— Produzione, manutenzione e riparazione di raddrizzatori di corrente, di lampade a vapori di mercurio e di conduttori elettrici al mercurio.</li> <li>— Produzione, manutenzione e riparazione di termometri, barometri, manometri ed altri strumenti di misura e di laboratorio.</li> <li>— Produzione e impiego di pompe e macchine soffianti al mercurio.</li> <li>— Utilizzazione del mercurio e dei suoi composti come catalizzatori nell'industria chimica.</li> <li>— Elettrolisi con catodo di mercurio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Preparazione e confezionamento di prodotti farmaceutici o fitofarmaceutici a base di mercurio o dei suoi composti.</li> <li>— Produzione e impiego di colori, vernici, pitture e colle contenenti composti del Hg (ceramica, scafi delle navi).</li> <li>— Doratura, (es. parafulmini), argentatura, stagnatura, spazzolatura e la damaschinatura eseguite con mercurio o composti.</li> <li>— Preparazione di materie prime per l'industria dei capelli.</li> <li>— Lavorazione su feltro; lavorazione e conservazione delle pellicce animali.</li> <li>— Impiego di amalgami nei gabinetti dentistici.</li> <li>— Lavori in laboratori fotografici, per analisi clinico-chimiche e istologiche.</li> <li>— Produzione e uso di detonatori al fulminato di mercurio (esplosivi).</li> <li>— Conservazione del legno, mediante « cromizzazione » (pali telegrafici e traversine ferroviarie).</li> <li>— Agricoltura: disinfezione e conservazione sementi, trattamento dei terreni, utilizzazione di battericidi, insetticidi, fungicidi e pesticidi al mercurio .</li> </ul>
---	---

**TABELLA 5** - Composti del mercurio interessati alle esposizioni di tipo professionale.

<p><i>Cloruro Mercurico</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— o sublimato corrosivo (HgCl<sub>2</sub>) usato per la conservazione del legno e per il bagno di rinforzo delle lastre fotografiche.</li> </ul> <p><i>Cianuro di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— HgCN</li> </ul> <p><i>Nitrato Mercurioso</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— HgNO<sub>3</sub>; usato per il trattamento dei peli e nell'industria dei capelli.</li> </ul> <p><i>Cinabro</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— Hg<sub>s</sub></li> </ul> <p><i>Ossidi gialli e rossi di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— usati come ossidanti catalizzatori per la desolforazione di sostanze organiche, per la doratura e la pittura su porcellana.</li> </ul>	<p><i>Cloruro Mercurioso</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— o calomelano (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) attualmente utilizzato nella costruzione di elettrodi a calomelano.</li> </ul> <p><i>Fulminato di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— usato come innesco per esplosivi.</li> </ul> <p><i>Composti organo-Mercuriali</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— (Etilici, metilici e fenilici).</li> </ul> <p><i>Composti Metallici</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— con stagno, oro e argento, cadmio e zinco.</li> </ul>
--	---



**Fig. 1.** Formula chimica dei principali composti organici del mercurio.

ci dermatologici sono a base di mercurio.

Fino agli anni '50 la maggior fonte di gravi casi di intossicazione mercuriale professionale è stata rappresentata dai cappellifici, dato l'uso del mercurio in soluzione con acido nitrico nell'operazione di « secretaggio » del feltro.<sup>107,106,66,10</sup>

Attualmente gli impianti per la produzione di cloro-soda mediante processo elettrolitico a catodo di mercurio (fig. 2) occupano il primo posto tra gli impieghi industriali del mercurio.

Pure largo consumo di mercurio si ha nella produzione di apparati elettrici, comprendendo con questo termine una vasta gamma di applicazioni del metallo, fra cui la produzione di lampade a vapori di mercurio, usate per l'illuminazione stradale ed industriale a costi più bassi di quelle ad incandescenza e funzionanti al voltaggio desiderato. Altri usi riguardano gli interruttori elettrici silenziosi usati nelle abitazioni e le batterie a mercurio, caratterizzate da una lunga durata e dalla capacità di operare in condizioni di temperatura ed umidità elevate.

Il terzo importante uso del mercurio, quello di fungicida ed antiparassitario in genere, che sfrutta la tossicità dei composti mercuriali nei confronti degli organismi viventi, non dovrebbe più costituire, almeno per il nostro paese, un problema, dopo il divieto di impiego, quali antiparassitari agricoli, di tutti i composti organici del mercurio.<sup>44</sup>

Negli U.S.A., nel 1972, è stato vietato,<sup>144</sup> l'impiego dei composti organici del mercurio nell'indu-

stria della carta per prevenire lo sviluppo di muffe sulla pasta bagnata durante la lavorazione o il magazzinaggio.

## ECOSISTEMA

Il mercurio è presente nel suolo, nell'atmosfera e nelle acque in un equilibrio geochimico che tende a mantenerne costanti le singole concentrazioni ed i vari composti organici ed inorganici.

La fig. 3 mostra il diagramma delle conversioni che il mercurio infatti subisce a livello dell'ambiente, dell'organismo e dei processi lavorativi.

L'enorme sviluppo dell'impiego del mercurio a livello industriale ha sconvolto notevolmente nel corso di questi decenni l'equilibrio preesistente, rendendo assai complesso, proprio per le caratteristiche stesse del metallo, il controllo a livello ambientale e problematica la valutazione dell'esposizione individuale.

Per quanto attiene al nostro Paese, la maggior fonte di inquinamento è senza dubbio rappresentata dagli impianti di cloro-soda. È ben vero che tale processo elettrolitico non dovrebbe comportare consumo di mercurio: tuttavia si registrano notevoli perdite con le sostanze prodotte, nei liquidi di scarico e attraverso i sistemi di ventilazione. È stato calcolato negli Stati Uniti che fino al 1970 le perdite di mercurio per ogni tonnellata di cloro prodotta, variavano da 45 a 250 grammi, con una perdita mondiale annua di 400 tonnellate.<sup>144</sup> Dal

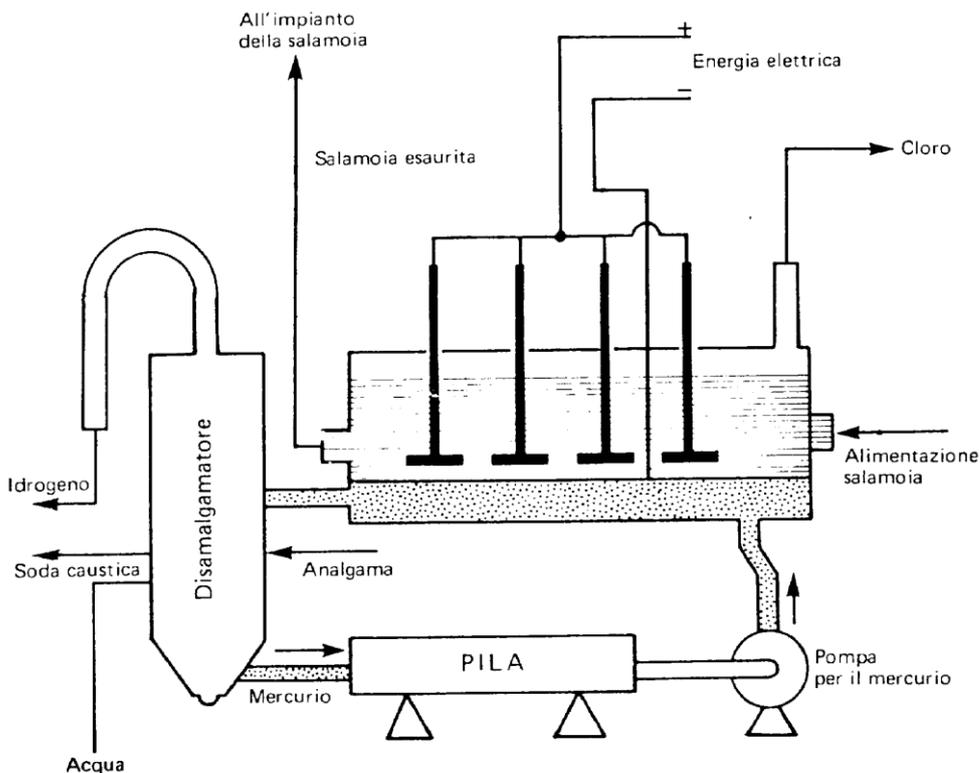


Fig. 2. Schema di una cella elettrolitica di un impianto di cloro-soda.

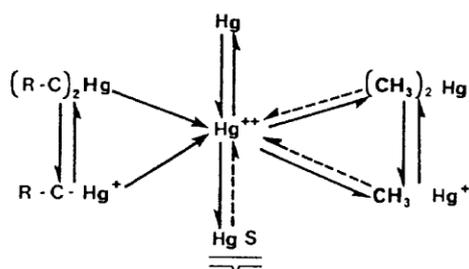


Fig. 3. Interconversioni del mercurio.

1970, mediante il riciclo delle acque di scarico e l'installazione di bacini e vasche di sedimentazione, la riduzione degli scarichi di mercurio è stata mediamente dell'86%.<sup>144</sup>

Non è da sottovalutare poi la limitata ma misurabile liberazione di mercurio nell'atmosfera dalla combustione di carbone o di derivati del petrolio. La concentrazione atmosferica di mercurio nelle grandi città industriali è stata valutata in circa 1 mcg per m<sup>3</sup> d'aria.<sup>144</sup>

Il risultato globale è che circa 2.000 tonnellate di mercurio sono state disperse annualmente nell'ambiente negli anni tra il '60 e il '70, quattro volte di più rispetto al periodo tra il 1900 e il 1940.<sup>85</sup>

La conseguenza più grave di tali dispersioni è costituita dall'assunzione del mercurio nella catena alimentare attraverso due vie, l'acqua e gli alimenti animali e vegetali.

La contaminazione delle acque accelera il processo di contaminazione degli alimenti animali, poiché il mercurio e i suoi composti si concentrano negli organismi acquatici viventi ad un tasso di 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> rispetto a quello libero nelle acque. A ciò si aggiunge il fatto che per azione di microrganismi anaerobici presenti nei fanghi dei corsi d'acqua, il mercurio è trasformato in metilmercurio e praticamente lo si ritrova nella fauna acquatica interamente come metilmercurio.

Questa connessione di eventi ha determinato la gravissima epidemia che in un villaggio presso la Baia di Minamata (Giappone) interessata agli scarichi di un impianto per la produzione di acetaldeide, ha colpito dal 1955 al 1960, 121 persone, di cui 46 decedute, a seguito dell'ingestione di pesce contaminato.<sup>88</sup>

Significativi sono anche, per quanto riguarda l'Italia, i dati relativi ad una analoga zona costiera con analoghi problemi di scarichi industriali, la Baia di Vada (Livorno).<sup>8</sup>

Infatti nel 1973 le concentrazioni medie di mercurio totale in pesci di tipo diverso arrivavano ai 2,1 mg/Kg di peso umido, rappresentate per più del 90% da metilmercurio. Da notare che il tasso di mercurio nel pesce destinato all'alimentazione umana non può superare in Italia, solamente però per il pesce spada, lo squalo congelato e il pesce importato, i 0,7 mg/Kg di peso umido.<sup>60,61</sup> Non è poi da sottovalutare la possibilità che composti del

mercurio possano passare dai disinfestanti per le sementi alle piante e agli animali e all'uomo.

Gravissimi episodi di intossicazione collettiva da ingestione di cereali trattati con alchilmercuriali si sono verificati in Guatemala, Pakistan e soprattutto in Iraq (6530 persone ospedalizzate nel 1971-72, di cui 459 decedute).<sup>4</sup>

## ELEMENTI DI TOSSICOLOGIA

Benché l'azione finale a livello subcellulare appaia essere la medesima, le molteplici azioni dei composti mercuriali sono legate alle variazioni della struttura dei composti stessi: le diverse strutture molecolari infatti possono influire in modo diverso sulla solubilità, dissociazione, affinità relativa per i vari recettori cellulari, distribuzione nell'organismo ed infine escrezione. In altri termini, l'assorbimento, la distribuzione e l'escrezione del metallo in questione variano considerevolmente con la forma chimica in cui il metallo si presenta.

### a) ASSORBIMENTO E TRASPORTO

Per quanto riguarda un'esposizione di tipo professionale, le vie interessate all'assorbimento del mercurio sono, per le caratteristiche stesse del metallo (estrema volatilità), quella inalatoria prevalentemente, in minima parte quella digestiva e cutanea. I vapori di mercurio, le polveri o gli aerosol di mercurio inorganico sono assorbiti in quantità diverse e a diversi livelli dell'apparato respiratorio in rapporto al volume delle particelle e alla solubilità nei liquidi biologici.

L'assorbimento per via inalatoria è un processo altamente efficiente. Infatti l'affinità del mercurio per le proteine e per ogni altra sostanza con un gruppo sulfidrilico, giustifica la sua capacità di reazione immediata con i gruppi attivi a livello della mucosa respiratoria, dotata di un surplus di gruppi sulfidrilici, in confronto alle relative piccole quantità di mercurio inspirato. L'equilibrio tra mercurio atmosferico e plasmatico si raggiunge entro brevissimo tempo dall'inizio dell'esposizione ed entro 20 ore dalla cessazione dell'esposizione il polmone non ne contiene praticamente più.

La percentuale di ritenzione polmonare (soggetti esposti a mercurio marcato a concentrazioni di 100 mcg/m<sup>3</sup>) varia dal 74-76% all'inspirazione nasale, al 50% ad inspirazione ed espirazione per via orale: la percentuale di ritenzione rimane costante nel tempo, anche se l'esposizione continua.<sup>157,71</sup>

Per contro, il mercurio inorganico e i suoi sali sono assorbiti molto poco dal tratto intestinale (si calcola che la quota assorbita sia del 2%).<sup>35</sup> Dal punto di vista professionale l'assorbimento per via gastrica è da considerarsi accidentale.

Tuttavia i vapori a temperatura superiore a quella corporea possono condensarsi sulle mucose