

Mercurio, viaggio dalle principali emissioni alla tavola delle popolazioni indigene polari

Mercurio, perché tanta preoccupazione di fronte a questo elemento? La cattiva fama del mercurio è una storia molto antica che risale circa al 1956. In quell'anno una strana malattia che aveva colpito gli abitanti della baia di Minamata, in Giappone, fu attribuita ai continui sversamenti di mercurio iniziati nel 1932 da parte dell'industria chimica del posto [3]. L'immissione di mercurio nell'acqua della baia aveva intossicato la fauna ittica, principale sostentamento degli abitanti giapponesi, che ingerivano mercurio di conseguenza. L'intossicazione da mercurio, poi denominata "malattia di Minamata", comporta gravi danni neuronali con conseguenti disfunzioni muscolari, atassia a mani e piedi, danni al campo visivo, uditivo e difficoltà a parlare [3]. Gli sversamenti durarono sino al 1968 e moltissime furono le vittime ed incalcolabili i danni ambientali [4].

Per molti anni il mercurio fu impiegato negli ambiti più disparati e ancora largo è il suo utilizzo nonostante la normativa vigente. Le emissioni totali di mercurio danno conto di un background naturale, principalmente dovuto alle eruzioni vulcaniche, e di un input antropico che deriva principalmente da sottoprodotti della combustione di combustibili fossili e dal suo impiego nell'estrazione di metalli e nella produzione di oro su larga e piccola scala. È inoltre impiegato nella produzione di cemento e veniva usato un tempo all'interno degli amalgami dentali usati in odontoiatria, nei termometri al mercurio e nella realizzazione di cappelli di feltro. Riguardo quest'ultimo uso, è curioso sapere che la figura del Cappellaio matto della favola "Alice in Wonderland" è ispirata al destino di molti artigiani che tra il 1750 e il 1850 lavoravano tessuti con mercurio e ne finivano intossicati [5].

Gli aspetti di destante preoccupazione che riguardano il mercurio sono: tossicità e persistenza. Il mercurio è persistente in quanto, nella sua forma elementare $Hg(0)$ è gassoso, volatile e poco reattivo. Il suo tempo di residenza in atmosfera è di 1-2 anni [6], questo significa che può viaggiare a lunghe distanze e, seppure il suo impiego oggi sia normato in molti ambiti, l'ambiente è ancora interessato dalle emissioni avvenute negli anni precedenti. Il mercurio è tossico in particolare nelle sue specie organiche, come metilmercurio $[CH_3Hg]^+$. Questa specie è presente soprattutto in ambienti acquatici ed è affine ai lipidi, ossia si accumula nei tessuti della fauna acquatica e biomagnifica lungo la catena trofica, ciò significa che la sua concentrazione aumenta quando il pesce grande inghiotte il pesce piccolo. Un piccolo esempio da uno studio del 1997 di Clekner et al. (1997) [7] può dare un'idea: è stato visto che una concentrazione di 1-5 ppt (part per trillion) di mercurio o 0.05-1 ppt di metilmercurio in acqua può biomagnificare fino a 500-5000 ppb (part per billion) di entrambe le specie quando si arriva al pesce all'apice della catena trofica (che è poi quello che viene consumato in una tipica dieta umana [7]).

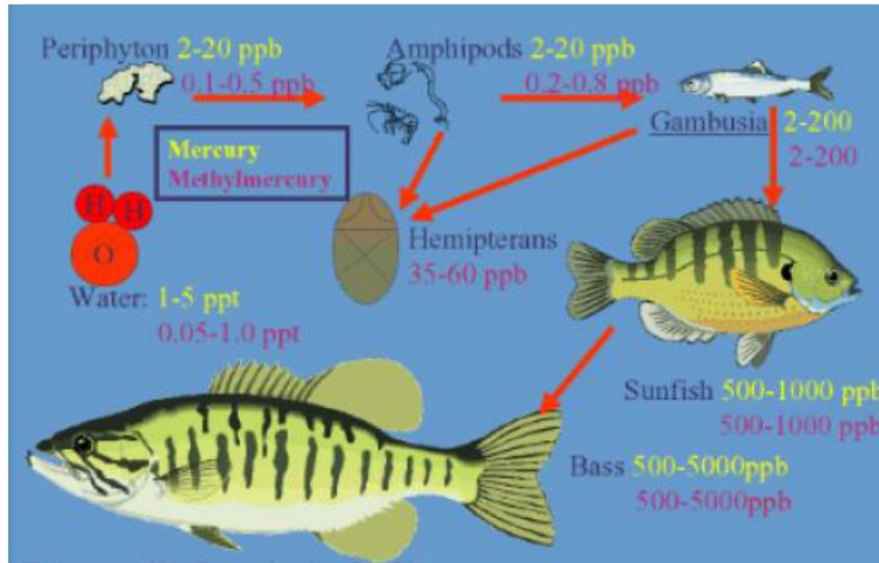


Figura 1 – Biomagnificazione del mercurio lungo la catena trofica acquatica, Clekner et al. (1998) [7]

Questi aspetti spiegano perché il tema della ricerca di mercurio in Artide e Antartide sia estremamente attuale e di critica rilevanza. Primo perché le popolazioni locali hanno una dieta tradizionalmente a base di pesce e, secondo, perché le concentrazioni di mercurio che sono state trovate a tali latitudini sono significative e devono essere spiegate in un ambiente tanto remoto e privo di pressioni antropiche.

Ma prima di addentrarci in questo affascinante mondo polare, diamo un'occhiata alla normativa vigente in materia di mercurio. Cosa stanno facendo gli Stati per ridurre l'impatto? Dal 2001 l'UNEP (United Nation Environment Programme) è impegnato ad inserire la questione del mercurio nell'implementazione politica e legislativa. Il primo report UNEP [8] risale al 2002 e consiste in una valutazione globale del mercurio, al suo trasporto a lungo raggio, la tossicità, gli effetti sulla salute, e le tecnologie di prevenzione e controllo. Questo report ha evidenziato la necessità di un'azione politica da parte degli Stati. Nel 2009 il consiglio direttivo dell'UNEP ha stabilito lo sviluppo di uno strumento internazionale legalmente vincolante che è stato messo a punto da giugno 2010 a gennaio 2013 tramite un negoziato intergovernativo. La quinta sessione della negoziazione ha approvato la bozza finale del testo della "Convezione di Minamata" [9] che è entrata in vigore il 16 agosto 2017. In Europa essa è stata regolamentata dalla direttiva UE 2017/852 [10], recepita in Italia dalla Legge 8 ottobre 2020 n.134 [11]. La Convenzione di Minamata impegna gli Stati firmatari a ridurre le emissioni antropogeniche di mercurio e a controllare tutti gli stadi delle filiere in cui questo può essere accidentalmente sversato. È previsto un contributo economico ai fini della ricerca scientifica per gli Stati firmatari che a loro volta si impegnano a rilasciare periodicamente un resoconto degli sforzi impiegati e dei risultati ottenuti ad uno specifico comitato, a partire dal 2023.

Ad oggi, lo stato dell'arte riguardo tutti gli aspetti concernenti il mercurio è fornito periodicamente dai report UNEP. Dall'ultimo report pubblicato nel 2019 [12], i settori ancora maggiormente imputati all'emissione di mercurio sono le miniere di oro su scala artigianale e piccola scala, che al 2015 occupano il 37.7% delle emissioni globali in aria dovute a fonti antropogeniche. In questo settore il mercurio viene impiegato in un amalgame con l'oro per la separazione e la purificazione di questo prezioso metallo. Al secondo posto troviamo l'emissione da parte di centrali elettriche a carbone, e a seguire la produzione di cemento. Un settore non da sottovalutare è il rilascio da discariche, dovuto ad uno scorretto smaltimento dei rifiuti a contenuto di mercurico [12]. Un altro dato che emerge dal report è la differente responsabilità dei vari paesi in fatto di emissioni (come illustrato in figura 2 e 3) e la differente esposizione (figura 4). Al 2015 i paesi dell'Est e Sud Asia sono i maggiori emettitori, che insieme ai paesi del Sud America, consistono in più della metà della responsabilità. Tra questi la Cina sembra avere al 2008 la più grande fetta di torta in tutti i settori, superando da sola di circa 4 volte le emissioni di tutti i paesi UE [13].

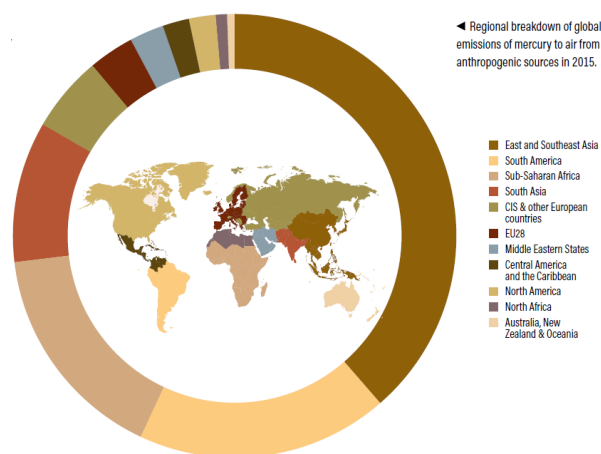


Figura 2 – Ripartizione regionale delle emissioni globali di mercurio in atmosfera da fonti antropogeniche nel 2015 (UNEP 2019 [12])

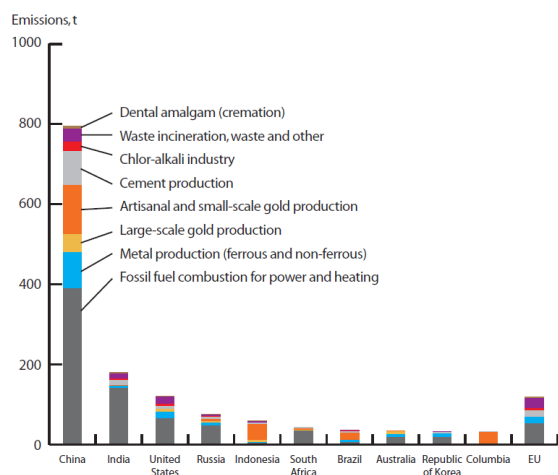


Figura 3 – Emissioni totali di mercurio da parte degli Stati responsabili per i vari settori produttivi (Munthe et al. 2011 [13])

A livello umano l'esposizione al mercurio deriva principalmente dalla dieta, in quanto la fauna acquatica rappresenta il principale approvvigionamento di proteine per circa un miliardo di persone in tutto il mondo [12]. L'esposizione da mercurio su tessuti umani viene misurata tramite markers facilmente estraibili come i capelli, il sangue e le urine. Basandosi su alcuni di questi markers, il report UNEP 2019 mostra come l'esposizione più preoccupante sia concentrata in paesi africani e del Sud America, dove la dieta è povera e basata principalmente su pesce e riso (coltivato in aree contaminate), e nei

paesi del nord Atlantico dove tradizionalmente si consumano grandi mammiferi acquatici e pesci.

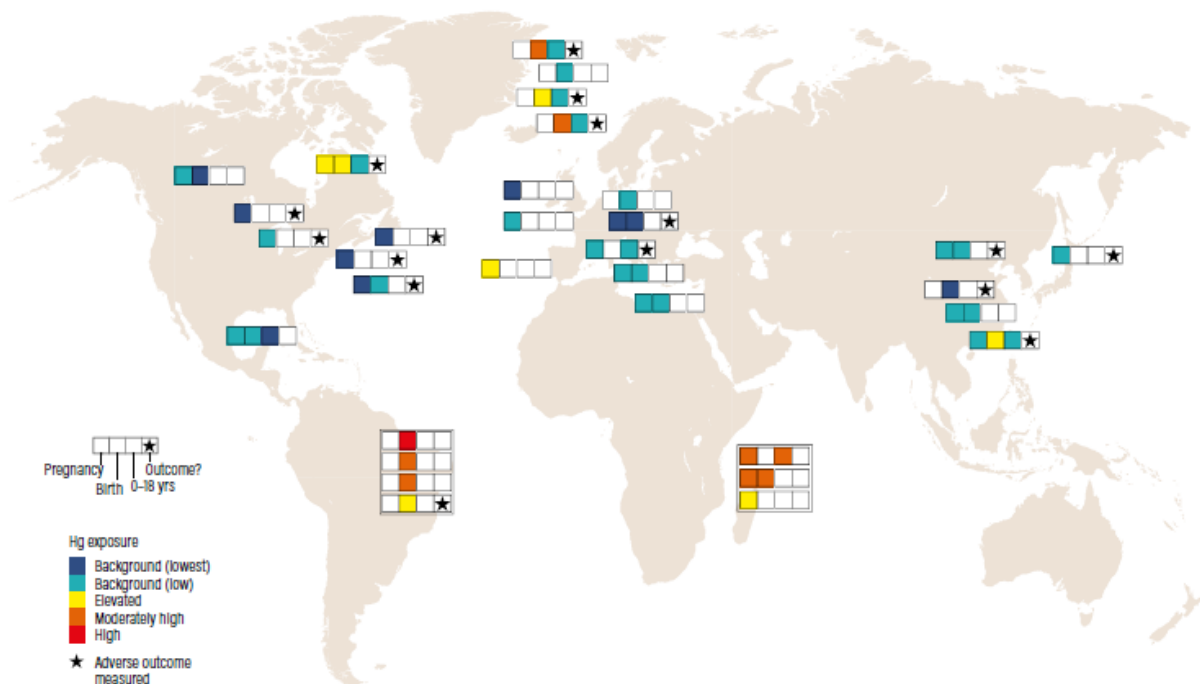


Figura 4 – Grado di esposizione al mercurio (Report UNEP 2019 [12]).

Veniamo quindi al dunque: le popolazioni indigene dell'oceano Artico risultano tra le più colpite dall'inquinamento da mercurio. La tradizionale dieta locale consiste nella pesca di grandi mammiferi e pesci. Nonostante la regione non sia interessata da emissioni significative, gli abitanti del luogo mostrano, secondo gli studi [14], effetti avversi su molti fronti. Uno studio condotto sugli effetti riscontrati da bambini esposti durante la fase fetale tramite la dieta dei genitori, nelle isole Faroe [14], contempla tra gli altri: disturbi motori, dell'attenzione, verbali e di memoria. In Nunavik (Québec, Canada) bambini esposti nella fase infantile hanno mostrato problemi di attenzione, comprensione e basso QI, mentre negli adulti l'effetto avverso più frequente è un precoce invecchiamento cerebrale [14]. Nonostante la dieta delle popolazioni locali stia lentamente migrando da una tradizionale ad una basata su prodotti importati, studi recenti indicano gli inuit tra le popolazioni più a rischio in tutto il mondo. Questi studi sono solo alcuni di quelli riportati dall'AMAP, programma di ricerca del mercurio in Artide, che si occupa di monitorare e valutare lo stato di mercurio in Artico redigendo diversi report rivolti ai decisori politici perché prendano provvedimenti in materia. Inoltre, i report AMAP svolgono un ruolo chiave ai fini dell'articolo 22 della Convenzione di Minamata che impegna le parti a valutare nel tempo l'efficacia della convenzione.

Per quanto riguarda la fauna artica, il mercurio resta di rilevante preoccupazione per le specie a lungo ciclo vitale e all'apice della catena alimentare presenti nella regione,

Articolo di **Veronica Amoruso**

come balene, beluga, orsi e alcune specie di uccelli [14]. Il trend globale di emissione di mercurio da parte antropica è aumentato di circa il 20% dal 2010 al 2015 [14]. In Artide la situazione è più complessa e l'aumento delle emissioni non viene riflesso dai dati degli studi condotti sull'aria nei siti di campionamento della regione. Questo perché in parte le zone limitrofe più responsabili hanno ridotto le emissioni, come Nord America ed Europa (mentre le hanno aumentate i paesi dell'Asia) [12], ed in parte perché il riscaldamento globale ha mutato la copertura nevosa e vegetativa con conseguente variazione del tasso di accumulo e reimmissione. La regione artica è una delle più colpite dai cambiamenti climatici [14], qui sussiste l'azione combinata delle crescenti temperature e della riduzione dei ghiacciai in favore delle superfici d'acqua, che a loro volta comportano un maggiore assorbimento della radiazione solare, con ulteriore aumento delle temperature [14]. Gli esperti del luogo si domandano come queste nuove condizioni climatiche influenzino il trasporto ed il destino del mercurio. Molto è ancora da indagare ma si pensa che i grandi serbatoi (di CO₂ e altri inquinanti) del Polo Nord, come il permafrost e le grandi foreste, possano tramutarsi in sorgenti a causa dello scioglimento del primo e dei continui incendi nelle seconde [14]. In Artide si sta diffondendo una vegetazione più verde e meno tipica delle zone polari, questo processo, detto "greening", comporta un maggiore accumulo superficiale poiché il mercurio è più affine a suolo e vegetazione [14]. Calde temperature farebbero anche aumentare il tasso di conversione da parte dei batteri di mercurio inorganico in metilmercurio [14]. Infine l'introduzione di nuove specie potrebbe far aumentare l'esposizione se queste dovessero essere maggiormente interessate da bioaccumulo [14]. La consapevolezza delle comunità locali, legata alla contemplazione di questi cambiamenti e la forza con cui intendono trasmettere le loro tradizioni alle generazioni future, ha fatto sì che le comunità stesse richiedessero un'azione mirata nei confronti del problema. Gli indigeni hanno da sempre collaborato con la comunità scientifica mettendo a disposizione il loro sapere e la loro volontà e ci si augura che in un futuro il loro mondo non debba più essere messo a repentaglio da minacce esterne.

Ma come arriva il mercurio ai poli? La presenza di mercurio in Artide e Antartide è stata confermata da tutti gli studi condotti in proposito e ciò è particolarmente allarmante: come può un inquinante di origine antropica ritrovarsi in ambienti tanto remoti? Ho sempre considerato l'Antartide come il più lontano ed incontaminato dei luoghi, continente isolato completamente da qualsiasi altro e mai avrei potuto immaginare che la pressione antropica potesse spingersi tanto lontano.

Il trasporto a lungo raggio sembra interessare esclusivamente il mercurio elementare Hg(0), il quale ha un tempo di residenza in atmosfera stimato intorno a 0.7 e 1.4 anni [15]. Questo tempo è sufficiente perché possa raggiungere i poli prima di depositarsi. Hg(0) è anche trovato in letteratura come GEM, Gaseous Elemental Mercury. Diversi modelli hanno potuto ricostruire nel tempo il trasporto di mercurio ai poli e le misure in campo hanno confermato le ipotesi. Ad esempio Raatz et al. (1984) [16] hanno trovato che il trasporto in Artide avviene principalmente in inverno ed in primavera, *Articolo di Veronica Amoruso*

probabilmente a causa delle correnti. Misure effettuate a Ny-Ålesund hanno confermato questa ipotesi, ritrovando le più alte concentrazioni di mercurio in queste due stagioni [17]. La maggior parte del GEM viene ossidato in atmosfera a mercurio divalente Hg(II). Nella sua forma gassosa è detto RGM, Reactive Gaseous Mercury, perché più reattivo e quindi più facilmente rimosso dall'atmosfera della forma elementare, oppure come GOM, Gaseous Oxidized Mercury; mentre si fa riferimento al mercurio particolato in generale come TPM, Total Particulate Mercury. Come esattamente il Hg(II) si formi in atmosfera resta un mistero. In generale, la capacità ossidante dell'atmosfera viene legata alle reazioni di fotolisi che formano radicali come OH, Br, e HO₂, pertanto numerosi esperimenti in laboratorio hanno cercato di ricostruire le reazioni tra Hg(0) e questi radicali [18-22]. Misure in campo nel periodo primaverile hanno visto che Hg(0) in ambiente polare può facilmente essere trasformato e depositato nella neve nel giro di poche ore [23][24]. Questi eventi vengono indicati in letteratura come ADME, Atmospheric Depletion Mercury Events e sono stati osservati per la prima volta da Schroeder et al. (1998) [25]. In seguito, numerosi autori hanno confermato la presenza di fenomeni di ADMEs nelle coste Artiche, sub-artiche e Antartiche. Nel periodo primaverile la chimica dell'ozono assume rilevanza in Artide e Antartide. In questo periodo l'ozono viene completamente rimosso dai poli ad opera di alcuni alogeni radicali come Cl e Br, appunto indicati come "distruttori di ozono". Poiché è stata spesso osservata una perfetta correlazione tra i fenomeni di ADMEs e quelli di ODEs (Ozone Depletion Events), al momento si ipotizza che l'ossidazione di Hg(0) in atmosfera possa derivare da reazioni di interazione con i distruttori dell'ozono, come Br. Addentrarsi nello specifico in questa chimica, non del tutto chiara neanche ad i più esperti, può risultare oneroso in questo contesto. Il ciclo del Hg in ambiente polare viene

sufficientemente descritto in figura 5 tratta da uno studio di Stov et al. (2020) [26], la cui lettura è raccomandata ai più curiosi.

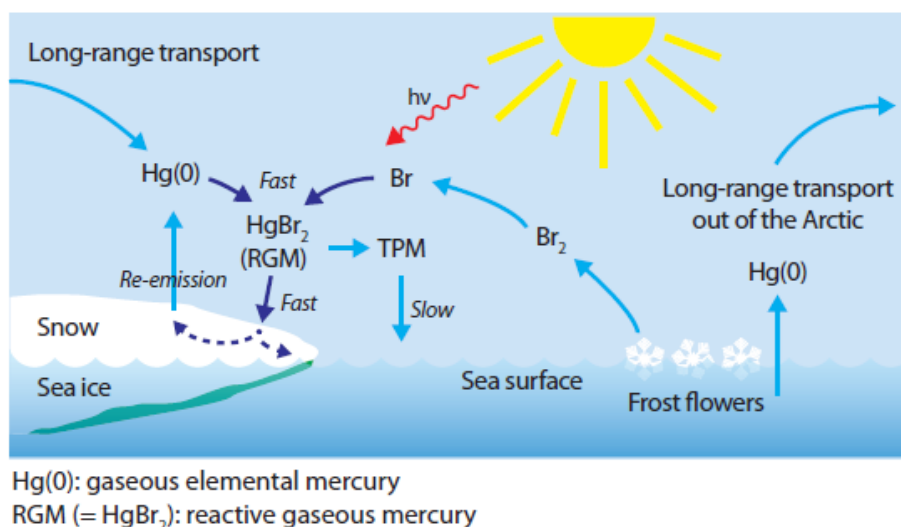


Figura 5 – Ciclo del mercurio in zone polari tra ghiaccio, mare e atmosfera (Skov et al. (2020) [26]).

In questo breve articolo ho cercato di focalizzarmi sugli aspetti più interessanti e semplici che riguardano il mercurio e la sua tossicità, con un piccolo focus sulla questione polare. Molto ancora ci sarebbe da dire e per ogni approfondimento, consiglio la lettura dei testi da cui l'articolo è tratto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto Ministeriale 30 luglio 2008, Recepimento della Direttiva 2007/51/CE, che modifica la direttiva 76/769/CEE per le restrizioni alla commercializzazione di alcune apparecchiature di misura contenenti mercurio. (GU n. 245 del 18/10/2008) <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2008/10/18/08A07452/sg>
- [2] Direttiva 2007/51/CEE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 25 settembre 2007 che modifica la direttiva 76/769/CEE riguardo le restrizioni alla commercializzazione di alcune apparecchiature di misura contenenti mercurio. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=CELEX%3A32007L0051>
- [3] WHO – “Mercury and Health” <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
- [4] <https://www.envi.info/it/2017/02/23/un-documentario-per-racontare-il-mercurio-di-minamata/>

- [5] Waldron H.A., 1983, *Did the Mad Hatter have mercury poisoning?*, “British Medical Journal” (Clinical Research Edition), **287**(6409): 1961
- [6] Lindqvist O., Rodhe H., 1985. *Atmospheric mercury-a review*, Tellus B Chemical and Physical Meteorology”, 37(3), 136-156
- [7] JOUR, Cleckner, L., Garrison, P., Hurley, J., Olson, M., Krabbenhoft, D., 1998. *Trophic Transfer of Methyl Mercury in the Northern Florida Everglades*, Biogeochemistry, 40, 347-361. <https://doi.org/10.1023/A:1005918101773>
- [8] UNEP 2002. Annual Report. 64 pp. <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/8556>
- [9] Minamata convention on Mercury, text and annex:
https://www.mite.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/inquinamento_mercurio/Minamata_Convention_booklet_eng-full.pdf
- [10] Regolamento UE 2017/852 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 17 maggio 2017 sul mercurio, che abroga il regolamento (CE) n. 1102/2008. GU n. 137 del 24/5/2017:
https://www.mite.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/inquinamento_mercurio/regolamento_ue_17_05_2017_852.pdf
- [11] Legge 8 ottobre 2020 n.134 Ratifica ed esecuzione della Convenzione di Minamata sul mercurio, con allegati, fatta a Kumamoto il 10 ottobre 2013. GU n. 267 del 27/10/2020.
<https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2020/10/27/20G00153/sg>
- [12] UNEP 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland; 62 pp. <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- [13] CHAP, Munthe, J., Goodsite M., Berg, T., Chetelat, J., Cole, Dastoor, A., Durnford, D., Douglas, T., Macdonald, R.W., Muir, D., Outridge, P.M., Pacyna, J., Ryzhkov, A., Skov, H., Steffen, A., Sundseth, K., Travnikov, O., Wilson, S., Wangberg, I., 2011. *Where does mercury in the Arctic environment come from, and how does it get there?*. Chapter 2; In: AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic; 36 pp.
- [14] AMAP 2021. 2021 AMAP Mercury Assessment. Summary for Policy-Makers. Arctic Monitoring and Assessment Programme, 16 pp. <https://www.amap.no/documents/doc/2021-amap-mercury-assessment.-summary-for-policy-makers/3510>

- [15] Schroeder H. W., Munthe J., 1998. *Atmospheric mercury—An overview*, Atmospheric Environment, 32(5), 809-822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8)
- [16] Raatz W. E., Shaw G. E., 2021. Long-Range Tropospheric Transport of Pollution Aerosols into the Alaskan Arctic. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 23(7), 1052-1064. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1984\)023%3C1052:LRTTOP%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1984)023%3C1052:LRTTOP%3E2.0.CO;2)
- [17] Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J. F., Fjæraa, A. M., Forster, C., Herber, A., Hov, O., Lunder, C., McMillan, W. W., Oltmans, S., Shiobara, M., Simpson, D., Solberg, S., Stebel, K., Strom, J., Torseth, K., Treffeisen, R., Virkkunen, K., Yttri, K. E. 2007. *Arctic smoke - record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 511–534. <https://doi.org/10.5194/acp-7-511-2007>
- [18] Kremling K., Tokos J.J.S., Brüggemann L., Hansen H., 1997. *Variability of dissolved and particulate trace metals in the Kiel and Mecklenburg bights of the Baltic Sea (1990–1992)*. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2), 112-122. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00060-4)
- [19] Sommar, J., Feng, X. and Lindqvist, O. 1999. Speciation of volatile mercury species present in digester and deposit gases. *Applied Organometallic Chemistry*, 13(6), 441-445. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199906\)13:6%3C441::AID-AOC859%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199906)13:6%3C441::AID-AOC859%3E3.0.CO;2-H)
- [20] Bauer, D., D'Ottone, L., Campuzano-Jost, P., Hynes, A.J. 2003. Gas phase elemental mercury: a comparison of LIF detection techniques and study of the kinetics of reaction with the hydroxyl radical. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(2-3), 247-256. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00065-0)
- [21] Pal B., Ariya, P., 2004. Gas-Phase HO-initiated reactions of elemental mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science & technology*, 38(21), 5555-66. <https://doi.org/10.1021/es0494353>
- [22] Donohoue, D.L., Bauer, D., Hynes A.J. 2005. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Cl and the reaction of Cl with Cl: a pulsed laser photolysis–pulsed laser induced fluorescence study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(34), 7732-7741. <https://doi.org/10.1021/jp051354l>
- [23] Han, Y., Huh, Y., Hong, S., Hur, S.D., Motoyama, H., 2014. *Evidence of air-snow mercury exchange recorded in the snowpack at Dome Fuji, Antarctica*. *Geosciences Journal*, 18, 105-113. <http://dx.doi.org/10.1007/s12303-013-0054-7>
- [24] Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S., Southworth, G., 2008. *Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with fractional long-term burial*. *Atmospheric Environment* 42(12), 2877-2884. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.029>

[25] Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A, Schneeberger, D. R., Berg, T., 1998. *Arctic springtime depletion of mercury*. *Nature* 394, 331- 332.

[26] Skov, H., Hjorth, J., Nordstrom, C., Jensen, B., Christoffersen, C., Bech Poulsen, M., Baldtzer Liisberg, J., Beddows, D., Dall'Osto, M., Christensen, J. H., 2020. *Variability in gaseous elemental mercury at Villum Research Station, Station Nord, in North Greenland from 1999 to 2017*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(21), 13253—13265. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13253-2020>