

Contaminazioni alimentari da
metalli:

il mercurio



Autore:

Tommaso Mastrofilippo

Il mercurio (Hg) è un metallo presente nell'ambiente naturalmente o può avere origine antropica. Dopo il rilascio nell'ambiente, subisce trasformazioni complesse e cicli tra atmosfera, terra e sistemi acquatici. Durante questo ciclo biogeochimico, uomo, piante e animali sono esposti al mercurio, causando, potenzialmente, differenti effetti sulla salute.

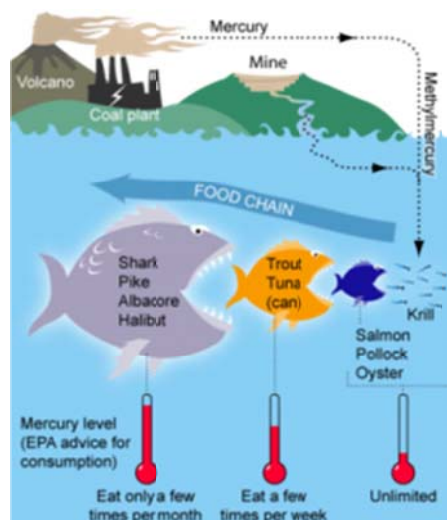
Le tre forme chimiche di mercurio sono il mercurio elementare o metallico (Hg_0), mercurio inorganico (Hg^{2+}) e il mercurio organico (metilmercurio). Nella sua forma elementare il mercurio è un liquido a temperatura e pressione ambiente e volatilizza fortemente. In generale il mercurio elementare è la sua forma predominante in atmosfera, il mercurio inorganico viene utilizzato in vari processi industriali e può essere trovato in fungicidi, antisettici o disinfettanti, mentre il metilmercurio è la forma più comune nell'ambito alimentare.

Esposizione

La principale fonte di esposizione al mercurio per la maggior parte delle persone nei paesi sviluppati è l'inalazione di vapore di mercurio a causa del rilascio continuo di mercurio elementare da amalgama dentale. L'esposizione al metilmercurio avviene principalmente attraverso la dieta: si deposita e si concentra soprattutto nella catena alimentare acquatica e le popolazioni che consumano grandi quantità di pesce e frutti di mare sono particolarmente vulnerabili.

Il mercurio inoltre può essere presente in differenti prodotti con applicazioni globali pari ad oltre il 75% del consumo del metallo in questione a livello mondiale come batterie, miniere d'oro e industrie dei cloruri alcalini. Inoltre svolge un ruolo antibatterico per la conservazione dei vaccini formulati in fiale. Altre esposizioni possono derivare da mercurio presente in differenti vernici e reagenti chimici, prodotti farmaceutici, cosmetici, pigmenti, esplosivi, munizioni ed infine LCD.

Dall'esame della letteratura si stima che circa il 90-99% del mercurio presente nei pesci si trova sotto forma di metilmercurio. In particolare le specie predatrici quali il pesce spada, tonno, squalo e altri (smeriglio, verdesca, palombo), trovandosi all'apice della catena alimentare possono contenere livelli elevati di metilmercurio (compresi tra 500 e 1500 $\mu\text{g}/\text{Kg}$) e dunque costituire importanti fonti di esposizione per l'uomo. Tutti gli altri tipi di pesce a rischio (salmone, merluzzo, sogliola, gamberetti) contengono quantità inferiori. Nel muscolo il metilmercurio si lega specificatamente allo zolfo, quindi agli aminoacidi solforati, distribuendosi così in tutto il tessuto muscolare dell'animale e per tale motivo, è impossibile separare porzioni di pesce contenenti Hg da parti prive.



Gli studi attuati dall'EFSA, sono stati condotti sulla base del processo ADME (assorbimento-distribuzione-metabolismo-escrezione). Analizzeremo i quattro punti nel dettaglio:

- **Assorbimento:** i sali di mercurio hanno un assorbimento piuttosto basso nel tratto gastrointestinale e dipende molto dalla loro solubilità. In esperimenti in vivo l'assorbimento varia dal 2 al 38% a seconda della forma e delle condizioni di prova. In caso di elevato apporto, l'azione corrosiva del cloruro mercurico e la presenza di fattori nutrizionali come il selenio (contenenti molecole leganti) potrebbe disturbare la permeabilità del tratto gastrointestinale aumentando così il tasso di assorbimento. Specie di metilmercurio sono molto più ampiamente e rapidamente assorbite dopo l'assunzione orale di mercurio inorganico e sali di mercurio: i tassi di assorbimento sono più alti dell'80% e non così tanto variabili tra umani e animali da esperimento. Analogamente al mercurio elementare, il metilmercurio attraversa le membrane cellulari per diffusione passiva. Negli esseri umani viene riciclato attraverso il sistema enteroepatico e fattori nutrizionali sembrano influenzare il tasso di riassorbimento maggiormente rispetto all'assorbimento primario. Durante il riassorbimento il metilmercurio viene a contatto con la microflora intestinale, che è in grado di convertirlo a mercurio inorganico. Inoltre il contributo del background genetico per le differenze individuali di assorbimento del metilmercurio sono state recentemente discusse (Gundacker et al.,2010).
- **Distribuzione:** nel sangue il mercurio inorganico è diviso tra plasma (in differenti porzioni proteiche) ed eritrociti e, in seguito alle limitate caratteristiche di lipofilia, non attraversa la placenta e la barriera emato-encefalica. Il più alto contenuto corporeo si trova nel rene e l'accumulo è correlato alla formazione di coniugati del suo glutatione. In seconda battuta è possibile riscontrare un suo accumulo anche nel fegato, nelle membrane mucose del tratto intestinale, l'epitelio della pelle, le cellule interstiziali dei testicoli e il plesso coroide nel cervello. In contrasto al mercurio inorganico, il metilmercurio nel sangue umano è accumulato in larga misura negli eritrociti (>90%) dove si lega a residui di cisteina di emoglobina. Nel plasma è legato principalmente all'albumina che ha un gruppo sulfidrilico libero appartenente ad un residuo di cisteina terminale. Il metilmercurio attraversa la ghiandola mammaria, viene escreto nel latte e quindi è in grado di raggiungere il bambino durante l'allattamento. Nel latte umano, una media di 26-63% del mercurio totale è risultato essere metilmercurio ma, ovviamente, la percentuale può aumentare con assunzioni maggiori di metilmercurio. Il composto può anche attraversare il follicolo pilifero, la placenta e la barriera emato-encefalica, permettendo accumulo nei capelli, nel feto e nel cervello. I meccanismi di accumulo non sono compresi ancora del tutto. Nell'uomo dopo l'assorbimento nel sangue, l'equilibrio tra il sangue e il corpo viene raggiunto entro 30 ore per tre giorni con circa il 5 e il 10% di accumulo nel sangue e nel cervello.
- **Metabolismo:** nei mammiferi il metilmercurio è parzialmente demetilato al mercurio inorganico in presenza di specie reattive all'ossigeno, che nel fegato può essere formato attraverso il coinvolgimento di nicotinammide adenina dinucleotide fosfato(NADPH), citocromo P450 reduttasi. Inoltre la demetilazione si verifica prevalentemente nel tratto intestinale, nella milza, in minor misura in cellule fagociti e lentamente nel cervello (non può altresì essere esclusa in altri tessuti come il rene e la cistifellea)
- **Escrezione:** la principale via di escrezione del mercurio è la via urinaria e, in misura minore, attraverso le feci. Quest'ultima eliminazione probabilmente comporta la formazione di complessi glutatione prima della secrezione della bile. L'emivita dell'assorbimento del mercurio inorganico nel corpo umano è approssimativamente di 40 giorni mentre per il metilmercurio di 70-80 giorni con circa il 90% escreto per via fecale. Il metilmercurio

subisce un ciclo enteroepatico ed è quindi in parte convertito dalla microflora intestinale al mercurio inorganico, che è meno efficacemente assorbito nell'intestino e quindi escreto con le feci.

Il problema che il legislatore ha dovuto affrontare è stato quello di tutelare i consumatori, ponendo un limite di concentrazione massima nei prodotti ittici (a loro volta calcolati sulla base dei consumi alimentari medi dei vari pesci da parte della popolazione) considerando la notevole variabilità di concentrazione nelle diverse specie ittiche. I grandi pesci predatori accumulano per ingestione alti livelli di mercurio durante tutto l'arco della loro vita, inoltre essendo anche migratori è possibile che raggiungano acque particolarmente inquinate, aumentando i propri livelli di contaminazione. A conferma di ciò è da evidenziare come nei pesci erbivori si riscontri normalmente un contenuto di Hg nettamente inferiore al limite di legge fissato dal Reg. (CE) 1881/2006 e s.m.i. (0.50 mg/kg), mentre non è inusuale riscontrare valori elevati di tale elemento, anche superiori al limite di riferimento (1.0 mg/kg), nelle specie predatrici quali tonno, pesce spada o squali. I limiti di mercurio nei prodotti della pesca sono stabiliti dal Regolamento (CE) n. 1881/2006, che ha fissato 0,5 mg/kg per i pesci e muscolo di pesce, e 1 mg/kg per lo squalo, pesce spada, tonno, rana pescatrice, storione, ecc.

Una premessa necessaria che va fatta è che in considerazione della diffusa presenza di mercurio negli organismi viventi marini, particolarmente evidente in alcune specie ittiche (es. tonno e pesce spada), tra l'altro notoriamente migratorie, la garanzia che attraverso i controlli ufficiali e le attività di campionamento si possa ottenere il rischio zero (assenza del metallo in tutte le partite di pesci commercializzate) non è realisticamente ottenibile. Per le considerazioni fatte, occorrerebbe sottoporre a campionamento sistematico tutte le unità delle partite di specie appartenente alle specie a rischio presentate ai controlli presso i PIF (posto di ispezione frontaliere) o nel luogo di destinazione finale, con costi elevati per le analisi di laboratorio e difficoltà legate alla incompatibilità dei tempi di analisi con le esigenze di commercializzazione, soprattutto se si tratta di prodotto fresco. È pur vero che ai controlli a campione effettuati dai veterinari, si aggiungono quelli a carico degli operatori i quali, nell'ambito dei piani di autocontrollo e dei contratti con i fornitori, verificano l'eventuale presenza di mercurio nei prodotti ittici a rischio o provenienti da paesi coinvolti frequentemente nelle allerte comunitarie. C'è da segnalare che nel rapporto RASFF riferito al 2013, le segnalazioni di pesce con un eccesso di mercurio figurano al secondo posto (su un totale di 2.649 notifiche rilevate nel 2013, 517 riguardano il settore ittico, con 115 casi di pesce con eccesso di metalli pesanti, che nel 40% dei casi arriva dalla Spagna). Gli operatori in caso di positività sono tenuti ad informare il Servizio veterinario e a provvedere alla distruzione delle partite contaminate o al ritiro dal mercato di quelle già commercializzate appartenenti allo stesso lotto.

La **gestione del rischio** del mercurio nei prodotti ittici, può essere affrontata solo integrando i livelli di responsabilità che attengono agli organi di controllo con quelle dei consumatori. In particolare gli interventi più efficaci dovrebbero spostarsi sul campo della prevenzione, attraverso interventi di comunicazione e informazione rivolti ai consumatori finalizzati ad evitare consumi eccessivi di specie a rischio in particolare per le categorie di consumatori sensibili. La Commissione Europea (DG Sanco-Health & consumer protection directorate general) consiglia alle donne in età fertile, quelle in stato di gravidanza o in fase di allattamento e i bambini, di evitare di assumere pesce spada, squalo e sgombero o al limite di non consumare più di una porzione piccola alla settimana (meno di 100g). Tutti gli altri tipi di pesce a rischio (carnivori di terzo e quarto livello trofico nella piramide alimentare) potrebbero essere mangiati con moderazione, in misura pari a 300-400 g/settimana.