



LE MOLECOLE PIÙ “CRIMINALIZZATE” DELLA TERRA

Sotto sorveglianza dell'UNEP e della FAO

Si è svolta a Ginevra dal 20-24 settembre scorso la prima conferenza dei ministri degli Stati che hanno firmato la Convenzione di Rotterdam nel marzo 2004 sul “Previo consenso informato” per il commercio di diversi fitofarmaci e di alcuni prodotti chimici industriali che hanno provocato danni all'uomo e all'ambiente. Sono elencati i diversi prodotti chimici, il loro uso e le motivazioni per le quali sono stati messi al bando. Fra queste ci sono la cancerogenicità, la tossicità acuta, il loro bioaccumulo e la loro stabilità nell'ambiente, ma quella determinante è il loro uso da parte di non chimici.

Lo scorso settembre si è tenuta a Ginevra la prima riunione dei Ministri che hanno firmato la Convenzione di Rotterdam, organizzazione che opera sotto l'egida congiunta dell'UNEP e della FAO, sulla procedura PIC (Prior Informed Consent) per il commercio di alcuni prodotti chimici. Si tratta di diversi fitofarmaci e di alcuni prodotti industriali il cui uso è stato bandito oramai da alcuni anni nei Paesi industrializzati per la loro tossicità sull'uomo e sull'ambiente. Lo scopo della Convenzione è di evitare che questi prodotti continuino a mietere altre vittime e danneggiare l'ambiente nei Paesi più poveri, dove oltretutto le competenze e le attrezzature per il loro uso corretto sono minori. La procedura PIC (1) consiste nell'obbligare i produttori (in gran

parte, Cina, India, Singapore e Taiwan) ad informare i governi importatori sulla tossicità di queste sostanze e fornire loro tutte le conoscenze utili per un loro uso sicuro ed anche le informazioni sugli eventuali prodotti alternativi. La Convenzione di Rotterdam ha anche creato un comitato per studiare quali prodotti dovranno essere inseriti in futuro nella lista PIC. Sono 70.000 circa i prodotti chimici sul mercato e 1.500 nuovi vengono proposti ogni anno: non è una tragedia, come chimico, riconoscere ed accettarne l'eliminazione di 34, ma leggendo il comunicato stampa si può rimanere stupiti della loro forte criminalizzazione, poiché sono accusati di essere responsabili dell'intossicazione di milioni di persone e della morte di un altro centinaio di migliaia, senza un cenno a

quante vite umane alcuni di questi hanno salvato: basti solo pensare al DDT per la lotta contro la malaria e alla recente notizia della distruzione dei raccolti da parte delle cavallette nella regione del Mali, dove non era stato usato nessun fitofarmaco.

La lettura dei documenti della Convenzione



di Rotterdam è stata l'occasione per analizzare quali sono le proprietà delle molecole e dei composti, presenti in questi prodotti, responsabili della loro messa al bando, per prevedere quali saranno i prossimi ad essere aggiunti nella lista e capire anche come si muoverà il progetto Reach della Comunità Europea sullo studio approfondito della tossicità e dell'impatto ambientale di tutti prodotti chimici di più largo uso. Infine è utile ricordare che è stato deciso che due segreterie del "PIC Convention Rotterdam" saranno a Roma e Ginevra.

Prodotti chimici da tenere sotto controllo

Di seguito si elencano i 22 fitofarmaci, le 6 formulazioni di fitofarmaci e i 6 prodotti industriali messi al bando o il cui utilizzo è stato fortemente limitato. In Tabella, per ogni prodotto, è riportato l'utilizzo principale, un indice di tossicità acuta, secondo il WHO (World Health Organization) (2), un indice di pericolosità nell'ambiente di lavoro, il TLV-TWA secondo ACGIH (American Governmental Industrial Hygienist), e l'indicazione della classe di cancerogenicità secondo lo IARC (International Agency for Research on Cancer) (3). L'indice di acuta tossicità WHO per i pesticidi, determinato in base al valore dell'LD₅₀ orale per i topi, è il seguente:

- classe Ia estremamente pericoloso, con LD₅₀<5 mg/kg;
- classe Ib altamente pericoloso, LD₅₀=5-50 mg/kg;
- classe II moderatamente pericoloso, LD₅₀=50-500 mg/kg;
- classe III leggermente pericoloso, LD₅₀>500 mg/kg.

L'indice di cancerogenicità, secondo lo IARC, è il seguente:

- classe 1 cancerogeno per l'uomo;
- classe 2A probabilmente cancerogeno per l'uomo;
- classe 2B possibilmente cancerogeno per l'uomo;
- classe 3 non classificabile come cancerogeno per l'uomo;
- classe 4 probabilmente non cancerogeno per l'uomo.

Prodotti chimici messi al bando

Prodotto	Utilizzo	Ambiente di lavoro TLV-TWA (mg/m ³)	Cancerogenità IARC	Acuta tossicità WHO
Aldrin	Insetticida	0,25	3	Ib
Binapacryl***	Fungicida	Nd	2B	Ib
Captafol	Fungicida	0,1	2A	Ia
Chlordimeform	Acaricida	Nd	3	II
Chlordane	Insetticida	0,15	2A	II
Chlorobenzilate	Acaricida	Nd	3	III
Dieldrin	Insetticida	0,25	3	Ia
DDT	Insetticida	1,0	2B	II
Dinoseb	Erbicida	Nd	2B	Ib
DNOC	Erbicida	0,2	Nc	Ib
Dicloroetano	Insetticida	4	2B	III*
Dibromoetano	Insetticida	Nd	2A	II*
Ossido di etilene	Insetticida	1,8	1	II*
Fluoroacetammide	Topicida	2,5	4	Ib
Esaclorocicloesano (HCH)	Insetticida	0,5	2B	II
Heptachlor	Insetticida	0,05	2B	II
Esaclorobenzene	Fungicida	0,002	2B	Ia
Lindane	Insetticida	0,5	2B	II
Composti del mercurio***	Fungicida	0,01-0,1	2B-3	Ia-II
Pentaclorofenolo	Erbicida	0,5	2B	Ib
2,4,5-T	Erbicida	10	2B	II
Toxafene	Insetticida	0,5	2B	II
Carbofuran**	Fungicida	2,5	Nc	Ib
Methamidophos	Insetticida	Nd	Nc	Ib
Methylparathion	Insetticida	0,2	3	Ia
Monocrotophos	Insetticida	0,25	Nc	Ib
Parathion	Insetticida	0,1	3	Ia
Phosphamidon	Insetticida	Nd	Nc	Ia
Amianto	Industriale	3x10 ⁵ ++	1	Nc
Bifenili polibromurati	Industriale	Nd	2B	III*
Bifenili policlorurati	Industriale	0,5	2A	III*
Terfenili policlorurati	Industriale	Nd	Nc	III*
Tris(2,3-dibromopropil)fosf.	Industriale	Nd	2A	III*
Piombo alchilli+	Industriale	0,1	2A-3	II- III*

*stimato, per facilitare una loro descrizione, in base ai valori del LD₅₀; **come formulato con Tyram e Benomyl; *** si trasforma negli organismi in Dinoseb; + i valori più bassi per l'inorganico, i più alti per l'organico; ++ fibre /m³; +++ i valori più bassi per l'organico, i più alti per l'inorganico; Nc: non classificato; Nd: non determinato

I prodotti sono raggruppati secondo la motivazione principale che ha determinato la loro messa al bando, comunque tutti hanno, quando è noto, un valore molto basso del TLV-TWA, in gran parte inferiore a 1, indice di

elevata pericolosità. Valori così bassi all'interno di un'industria chimica, con le tecnologie attuali, possono essere rispettati anche se richiedono tecniche di costruzione e di manutenzione degli impianti accurate.

Molecole persistenti nell'ambiente

I composti organoclorurati ed il polibromurato bifenile, di seguito elencati, sono stati messi al bando soprattutto per le loro proprietà di bioaccumulo nella catena alimentare e nei tessuti umani e per la loro persistenza nell'ambiente, mentre la maggioranza non presenta una tossicità acuta e la loro cancerogenicità è in gran parte in classe 2B e 3, ossia si tratta di probabile o non classificabile cancerogenicità. Evidenze di alterazioni nell'ambiente, da parte di questi prodotti sono state osservate soprattutto sulle specie acquatiche (pesci e crostacei) e sugli uccelli, quella più nota è la diminuzione dello spessore del guscio delle uova degli uccelli



causate dall'uso indiscriminato del DDT negli anni Cinquanta. La gran parte di questi prodotti è stata bandita da quasi tutti i Paesi, mentre alcuni possono essere utilizzati per usi specifici ed in particolari regioni. Il Chlordane, per esempio, può essere ancora utilizzato per il trattamento del legno e, in Paesi tropicali e subtropicali, per il trattamento dei semi, il Lindane per il controllo delle termiti, il Toxafene per applicazioni sul cotone in Colombia ed il DDT contro i vettori della malaria in alcune regioni tropicali. Molti di questi prodotti sono inseriti anche nella lista di quelli da bandire per la Convenzione sui POP (Persistent Organic Pollutant). I diversi prodotti con la loro formula chimica sono: Aldrin

($C_{12}H_8Cl_6$), Chlordane ($C_{10}H_6Cl_8$), Dieldrin ($C_{12}H_8Cl_6O$), Lindane ($C_6H_6Cl_6$, gamma isomero dell'esaclorocicloesano), HCH ($C_6H_6Cl_6$, è una miscela di diversi isomeri), Heptachlor ($C_{10}H_5Cl_7$), Esaclorobenzene (C_6Cl_6), Toxafene ($C_{10}H_{10}Cl_8$), DDT ($C_{14}H_9Cl_5$).

I policlorurati bifenili ($C_{10}H_{10-n}Cl_n$), utilizzati come fluidi isolanti nell'industria elettrica, e i policlorurati terfenili ($C_{18}H_{14-n}Cl_n$), utilizzati come ritardanti di fiamma, plastificanti e come fluidi idraulici, sono stati eliminati non solo per il loro bioaccumulo, ma anche perché i loro prodotti di termolisi fra 300-800 °C producono diossine e furani altamente tossici. I polibromurati bifenili ($C_{10}H_{10-n}Br_n$), utilizzati come ritardanti di fiamma, sono sospettati

una tossicità acuta. L'ossido di etilene (bandito solo per il suo uso come fumigante) e l'amianto in tutte le sue cinque forme anfibole $Me(II)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (crocidolite, actinolite, anfotillite, amosite e tremolite) e l'amianto crisotilo $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ utilizzati come isolanti e come materiale protettivo tessile (messi al bando per la cancerogenicità delle sue fibre), sono tutti accertati cancerogeni per l'uomo. Il Tris (2,3-dibromo propil)fosfato ($C_9H_{15}Br_2O_4P$), utilizzato come ritardante di fiamma per il tessile, il Captafol ($C_{19}H_9Cl_4NO_2S$, una dicarbossimmide), che ha anche una acuta tossicità, e l'1,2-dibromoetano (bandito solo come fumigante) sono probabili cancerogeni.

I clorofenoli come il 2,4,5-T ($C_8H_5Cl_3O_3$) ed il pentaclorofenolo (C_6Cl_5OH) devono la loro pericolosità essenzialmente alla presenza di 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina, che è collocata in classe 1 di cancerogenicità secondo lo IARC.

Prodotti ad acuta tossicità

Sono prodotti che contengono molecole che non danno bioaccumulo e non sono stabili nell'ambiente, ma presentano un'acuta tossicità. Anche in questo caso l'intossicazione più frequente è stata quella degli addetti alla loro produzione e degli addetti ai lavori agricoli e uccelli.

Questi prodotti devono essere maneggiati da persone estremamente preparate e consapevoli della loro pericolosità. I composti organo-fosforici e tiofosforici sono tossici per l'uomo e per gli animali perché sono forti inibitori dell'acetilcolinesterasi, un enzima essenziale per la trasmissione di impulsi nervosi. Sono state bandite le formulazioni contenenti i seguenti prodotti: Parathion ($C_{10}H_{14}NO_5PS$), Monocrotophos ($C_7H_{14}NO_5P$), Methamidophos ($C_2H_8NO_2PS$), Fosfamidon ($C_{10}H_{19}ClNO_5P$) e Methylparathion ($C_8H_{10}NO_5PS$). I 2,4-dinitrofenoli, fortemente tossici per uomini, animali, specialmente

di essere teratogeni ed embriotossici e si bioaccumulano soprattutto nelle specie acquatiche.

Composti cancerogeni o probabili cancerogeni per l'uomo

A questo gruppo appartiene una gamma molto diversa di molecole o di composti che, anche se non danno bioaccumulo e non sono stabili nell'ambiente (ad eccezione dell'amianto), sono classificati nella classe 1 o 2A di cancerogenicità. Questi prodotti sono pericolosi soprattutto per gli addetti alla loro produzione e per i responsabili del loro utilizzo, soggetti per lungo tempo alla loro esposizione. Questi prodotti non hanno

uccelli, invertebrati e specie acquatiche, agiscono inibendo la formazione di adenosina trifosfato, molecola ad alta energia per il corpo umano, che può portare alla paralisi muscolare inducendo, in organi vitali come il cuore ed i muscoli respiratori, il blocco delle loro funzioni vitali.

I prodotti sono i seguenti: Binapacryl ($C_{15}H_{18}N_2O_6$), Dinoseb ($C_{10}H_{12}N_2O_5$) acetato e suoi sali, DNOC ($C_7H_8N_2O_5$), quest'ultimo può essere utilizzato nell'industria delle plastiche come inibitore di polimerizzazione di stireni e per la sintesi di altri fungicidi, coloranti e farmaceutici. Altri due prodotti sono un formulato a base di Carbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$), un carbammato inibitore di colinesterasi (in miscela con un ditiocarbammato, il Tyram ($C_6H_{12}N_2S_4$), e il Benomyl, un benzimidazolo, entrambi meno tossici del Carbofuran), e la 2-fluoroacetammide, in classe Ib per acuta tossicità.

Prodotti che si trasformano nell'ambiente in composti più tossici

A questo gruppo appartengono tutti i prodotti organici ed inorganici del mercurio utilizzati come fungicidi e insetticidi e quelli organici del piombo, come il piombo tetraetile e tetrametile, utilizzati come antidetonanti per le benzine. Questi prodotti non presentano un'acuta tossicità e non sono nelle prime classi di cancerogenicità, ma nell'ambiente si trasformano in altri prodotti più tossici e persistenti che si bioaccumulano. I composti di mercurio in ambiente acquoso per attività biologica si trasformano in dime-

Bibliografia

- (1) www.pic.int
- (2) www.who.org
- (3) www.IARC.fr

til mercurio, altamente tossico, ed i composti alchilici di piombo si degradano nell'ambiente in composti piombo inorganici più tossici e stabili.

Prodotti con solo sospetta cancerogenicità

A questo gruppo appartengono tre prodotti, che si degradano nell'ambiente, non danno bioaccumulo, non hanno acuta tossicità e non si trovano nelle prime classi di cancerogenicità: il Chlorodimeform ($C_{10}H_{10}ClN_2$) (un suo metabolita, 4-cloro-*o*-toluidina, è stato considerato probabilmente cancerogeno), il Chlorobenzilate ($C_{16}H_{14}Cl_2O_3$) e l'1,2-dicloreetano, che, oltre



che come fumigante, è utilizzato soprattutto come intermedio per la produzione di cloruro di vinile. Questi prodotti sono stati banditi per sospetta cancerogenicità, soprattutto nei riguardi dei lavoratori agricoli che ne rimangono a contatto per molti anni.

Conclusioni

La maggior parte dei prodotti elencati nella Tabella sono stati banditi o il loro uso è stato ristretto solo per applicazioni come fitofarmaci, mentre un altro piccolo gruppo è stato bandito solo per specifiche applicazioni industriali. L'ossido di etilene e l'1,2-dicloroetano, per esempio, sono stati banditi solo per l'utilizzo come insetticidi per

fumigazione, mentre nessun limite è stato messo al loro uso come intermedi nell'industria chimica. Il Tris(2,3-dibromopropil)fosfato è stato bandito solo per il suo uso come ritardante di fiamma nel tessile e così molti fitosanitari sono stati banditi in molte Nazioni, soprattutto in Europa, ma sono permessi in alcune regioni per motivi sanitari, o per particolari colture non destinate all'alimentazione umana o animale, o per applicazioni interne o solo su semi. Alcuni fitofarmaci, infine, sono banditi solo in alcuni tipi di formulati.

In conclusione, questi prodotti chimici, banditi dalle Nazioni industrializzate e messi sotto stretto controllo dall'UNEP e dalla FAO

per il loro utilizzo nei Paesi in via di sviluppo, devono questa loro cattiva fama non tanto a peculiari proprietà "criminali" delle molecole o dei composti che li costituiscono, ma solo ad un loro specifico campo di applicazione. Infatti, sono state bandite solo quelle applicazioni che li fanno disperdere senza controllo nell'ambiente e che consentono il loro impiego a persone poco preparate e non adeguatamente equipaggiate a operare con sostanze chimiche. A partire dalle proprietà di questi 34 prodotti (o famiglie di prodotti) si può facilmente risalire a quelli che si aggiungeranno a breve alla lista, che saranno molto probabilmente, in gran parte, ancora fitofarmaci.