



Ferruccio Trifirò

LA DIRETTIVA “BIOCIDI” PER CAPIRE GLI EFFETTI DEL REACH

Con l'applicazione della direttiva biocidi, diventata operativa nel 2000, c'è stata una forte riduzione dei principi attivi e delle tipologie di prodotti messi in commercio, a seguito di un loro abbandono da parte delle aziende. Si può ritenere che l'introduzione della direttiva sia stata l'occasione per eliminare alcuni principi attivi dal profilo di tossicità inaccettabile, ma in molti casi si è trattato dell'impossibilità a sostenere le spese necessarie per la registrazione di alcuni principi attivi “di nicchia”, il cui mercato non avrebbe mai coperto i costi di registrazione.

I biocidi sono stati soggetti in questi ultimi anni alla direttiva 98/8/CE, recepita nel nostro ordinamento con il D.Lgs. 174/2000 ed a diverse successive implementazioni [1-5], che hanno avuto come obiettivo la regolamentazione della loro produzione e del loro commercio, affinché sul mercato europeo rimanessero nell'arco di 10 anni solo prodotti con un rischio accettabile. In particolare l'obiettivo era mantenere in commercio biocidi sufficientemente efficaci, ma che non avessero effetti inaccettabili sulla salute umana, su quella degli animali, sulle acque di superficie o sotterranee e sull'ambiente e che avessero proprietà fisiche e chimiche idonee per garantire un loro uso, magazzinaggio e trasporto adeguato. I biocidi sono prodotti interessanti da esaminare in questo momento, perché è possibile evidenziare

quali siano stati gli effetti dell'applicazione della direttiva del 1998 sul mercato dopo quasi 10 anni, e quindi in certo modo prevedere cosa potrebbe accadere agli altri prodotti chimici che dovranno sottostare alla nuova direttiva REACH, molto simile, anche se meno restrittiva. I biocidi sono caratterizzati dalla possibilità di creare rischi per l'uomo, gli animali e l'ambiente a causa delle loro proprietà intrinseche, ma per i prodotti commerciali tale rischio deve essere accettabile per le loro proprietà intrinseche o per la metodologia d'impiego e in ogni caso commisurato ai benefici che apportano. Inoltre i biocidi, come molti altri formulati, sono utilizzati da professionisti, ma anche da non professionisti o hanno usi industriali e quindi richiedono un'analisi di rischio diversa a seconda del tipo di utilizzatore.



Cosa sono i biocidi?

I biocidi sono tutti i prodotti il cui uso ha la finalità di distruggere, rendere inefficaci, prevenire l'azione od esercitare un'azione di controllo su organismi nocivi per l'uomo e per gli animali o che danneggiano prodotti naturali e fabbricati. Quindi non è necessario che un biocida elimini un organismo nocivo, è sufficiente che lo renda inoffensivo o che agisca da repellente. Gli organismi nocivi possono essere molluschi, alghe, funghi, batteri, animali ed insetti. Alcuni esempi sono i disinfettanti, i disinfestanti, i preservanti e gli antiparassitari, ma nel D.Lgs 174 del 2000 sono state definite 23 tipologie diverse di biocidi, collocate all'interno di quattro principali classi:

A) **Disinfettanti**

- 1) Disinfettanti per l'igiene umana;
- 2) Disinfettanti per aree private e aree sanitarie pubbliche (per la disinfezione dell'aria, di superfici, di materiali, di attrezzature e di mobili non utilizzati in contatto diretto con alimenti destinati al consumo umano o animale in aree private, pubbliche e industriali, compresi gli ospedali, nonché prodotti usati come algicidi);
- 3) Disinfettanti per l'igiene veterinaria;
- 4) Disinfettanti per il settore dell'alimentazione umana e animale (prodotti usati per la disinfezione di attrezzature, contenitori, utensili per il consumo, superfici o tubazioni utilizzati per la produzione, il trasporto, la conservazione o il consumo di alimenti, mangimi o bevande, compresa l'acqua potabile);
- 5) Disinfettanti per l'acqua potabile (consumo umano ed animale);

B) **Preservanti**

- 6) Preservanti per prodotti in scatola (esclusi gli alimenti destinati all'alimentazione umana ed animale);
- 7) Preservanti per pellicole (carta, oggetti d'arte, pitture, materie plastiche, adesivi murali leganti);
- 8) Preservanti del legno (azione preventiva e curativa);
- 9) Preservanti per fibre, cuoio, gomma e polimeri;
- 10) Preservanti per lavori in muratura (contro attacchi microbiologici od alghe);

- 11) Preservanti per liquidi nei sistemi di raffreddamento e trattamento industriale (non per acqua potabile);
- 12) Preservanti contro la formazione di sostanze viscido (slimicidi) su materiali, attrezzature e strutture usati in procedimenti industriali (per esempio su carte, su paste di carta e strati sabbiosi nell'estrazione del petrolio);
- 13) Preservanti per fluidi nella lavorazione di metalli (contro microrganismi che li deteriorano);

C) **Disinfestanti (Controllo animali nocivi)**

- 14) Rodenticidi (per il controllo di topi ratti ed altri roditori);
- 15) Avicidi (per il controllo degli uccelli);
- 16) Molluschicidi (per il controllo dei molluschi);
- 17) Pescicidi (per il controllo dei pesci, esclusi i prodotti per la cura dei pesci);
- 18) Insetticidi, acaricidi e prodotti destinati al controllo degli altri artropodi (insetti, aracnidi e crostacei);
- 19) Repellenti e attrattivi (che respingono o attirano insetti ed uccelli);

D) **Altri biocidi**

- 20) Preservanti per alimenti destinati al consumo umano o animale (controllo organismi nocivi);
- 21) Prodotti anticrostazione (controllo di microrganismi incrostanti su imbarcazioni ed altre strutture usate in acqua);
- 22) Fluidi usati nell'imbalsamazione e nella tassidermia (disinfezione e conservazione cadaveri o loro parti umani ed animali);
- 23) Controllo di altri vertebrati (controllo animali nocivi).

Da notare che i germicidi o battericidi, gli insetticidi per uso domestico e civile, gli insettorepellenti, i topicidi e i raticidi ad uso domestico e civile, in Italia sono anche definiti come "Presidi medico-chirurgici" (PMC) in base al DPR 392 del 199. Questi prodotti e la loro produzione sono subordinati ad un'autorizzazione rilasciata dal Ministero della Salute.

Le aziende che producono biocidi in Italia

Le industrie associate a Federchimica che producono e commercializzano disinfettanti e disinfestanti come prodotti finiti operano all'interno di Assocasa [6]. Queste aziende sono 43 e praticamente tutte, salvo alcune, sono attive anche nei prodotti per la manutenzione della casa e circa un 60% sono attive anche nei detersivi. Inoltre 16 di queste aziende sono attive anche in altri settori, in gran parte nella produzione di fitofarmaci, perché i principi attivi possono essere gli stessi. Quindi si può dire che in Italia non ci sono aziende specializzate solo nei biocidi, ma aziende attive nel settore dei prodotti per la casa e dei pesticidi. I produttori di sostanze attive biocide invece sono rappresentate in altre associazioni di Federchimica.

Le aziende italiane che producono biocidi sono in gran parte formulatrici, mentre quelle straniere, insieme a poche aziende italiane, sono anche attive nella sintesi dei principi attivi.

Formulazione di un biocida

I principi attivi di un biocida sono le sostanze che esercitano la loro azione tossica contro le specie da combattere, ma che possono danneggiare anche altri organismi o accumularsi nell'ambiente, da cui deriva il loro rischio. I principi attivi possono essere una o più sostanze chimiche inorganiche od organiche (miscele) o polimeriche, microrganismi (batteri, virus, funghi), estratti od oli da piante, o prodotti chimici di cui vengono dati i reagenti utilizzati (per esempio un tipo di biocida è caratterizzato dall'essere costituito dai prodotti di reazione di acido glutammico e N-(C12-14-alcil)propilendiammina) ed anche prodotti fitosanitari. I prodotti fitosanitari, anche se sono stati revisionati nella loro direttiva, una volta applicati come biocidi, devono sottostare alla nuova direttiva. La produzione di un principio attivo di un biocida va da 0,2 t/a a 3.300 t/a, la media è comunque intorno alle 40 t/a e solo per pochi disinfettanti, come l'acido peracetico ed il sodio ipoclorito, la produzione supera le 3.500 t/a. Per i formulatori le quantità di principio attivo utilizzato vanno in media da 40 kg/a a 10 t/a [7]. Le 23 diverse tipologie di biocidi possono avere anche gli stessi principi attivi, in particolare i principi attivi per le diverse tipologie di disinfettanti sono presenti in gran parte anche nei preservanti e nei biocidi della quarta classe, mentre la gran parte dei principi attivi dei disinfettanti sono specifici solo per una delle tipologie di questa classe. Per esempio il principio attivo "cloruro di didecilmetilammonio è stato registrato per le tipologie d'uso 1-13 (i numeri corrispondono alle tipologie sopra menzionate), l'ipoclorito di calcio è stato registrato per le tipologie 1-5, 11, mentre il dimetilarsinato di sodio è stato registrato solo per la tipologia 18, il trimagnesio difosfuro per le tipologie 18, 20, 23, l'estratto di pino per la tipologia 10 ed il piperonil butossido per la tipologia 18. Diversi esempi di formulazioni medie sono riportate nelle Tab. 1-3, tratte da un manuale per la sicurezza dell'ISPESL [8]. Altri esempi di composizioni commerciali sono quelle di un disinfettante detergente costituito da principi attivi a base di cloruro di alcil-dimetil-benzil-ammonio (1,8 g), di 2-idrossifenile (0,2 g) e 100 g di diversi componenti come detergenti non ionici, sostanze chelanti, oli essenziali balsamici ed acqua e quelle di un altro disinfettante costituito da 1,12 g di ipoclorito di sodio, il principio attivo, 17,6 g cloruro di sodio e 100 g di acqua. La tossicità di questi biocidi nei confronti dell'uomo e degli animali a sangue caldo è molto limitata, mentre l'azione nei confronti degli organismi bersaglio è rapidissima.

Come valutare il rischio di un biocida?

I prodotti che rimarranno sul mercato dopo l'esame della documentazione da parte degli organi competenti presenteranno senz'altro un rischio accettabile per l'uomo, per l'ambiente e per gli animali. L'analisi del rischio nella maggioranza dei casi va fatta sul formulato completo e tiene conto del principio attivo, ma anche degli altri componenti e di eventuali effetti sinergici. Nella documentazione che deve essere inviata agli organi competenti in sede di richiesta di autorizzazione si dovranno valutare gli effetti nocivi del biocida sul tipo di popolazione che ne verrà a contatto, sugli operatori professionali e non professio-

nali e su chiunque può essere accidentalmente o indirettamente esposto. Gli effetti sugli animali devono essere valutati utilizzando gli stessi principi descritti per gli effetti sull'uomo. Si dovrà valutare come le sostanze contenute nei biocidi, essenzialmente i principi attivi, ed i loro prodotti di degradazione, si distribuiscono nei diversi comparti dell'ambiente (aria, acqua, suolo e sedimenti) e verificare quali siano gli effetti che si possono avere sulle popolazioni animali e vegetali non bersaglio, se siano suscettibili di bioaccumulo e se non siano facilmente degradabili. Per valutare il rischio ambientale lo strumento utilizzato, dove è possibile, è il rapporto PEC/PNEC, ossia il rapporto, che deve essere minore di 1, fra la prevista concentrazione di esposizione (PEC) nei diversi comparti e quella prevedibile priva di effetti (PNEC). Lo strumento per determinare il rischio sull'uomo dipende dal tipo di effetto che si vuole prendere in considerazione. Per valutare il rischio di tossicità a somministrazioni ripetute e di tossicità del ciclo riproduttivo si determina la relazione fra dose e risposta per ciascun principio, calcolando la concentrazione a cui è sottoposto l'uomo a tutti i livelli (ingestione, contatto, aspirazione) e la massima concentrazione di ciascu-

Tab. 1 - Insetticidi per insetti striscianti

Prodotto aerosol	%
Carbammati, esteri fosforici	0,5-1,5
Idrocarburi paraffinici	5,0-60,0
Emulsionanti	0-1
Componenti minori	0-0,5
Acqua	0-60,0
Propellente (propano, butano)	q.b. a 100

Tab. 2 - Insetticidi per insetti volanti

Prodotto aerosol	%
Estratto di piretro/piretroidi	0,1-0,4
Piperonilbutossido	0,3-1,5
Idrocarburi paraffinici	5-10
Emulsionanti	0-1
Stabilizzanti, profumo	0-0,5
Propellente (propano, butano)	q.b. a 100

Tab. 3 - Disinfettanti per uso personale e per la pulizia

Prodotto aerosol	%
Sali d'ammonio quaternario	0,2-0,5
Clorexidina	0-0,2
Tensioattivi non ionici	0,3-0,6
Alcool isopropilico	0-2,0
Stabilizzanti, oli essenziali, coloranti, profumo	0-0,5
Acqua	q.b. a 100
pH	8-9

N.B.: esistono diverse tipologie a base di PVP-iodio 5-8%

Tab. 4 - Principi attivi per disinfettanti e preservanti

Tipologie d'uso	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
AI 2000	215	411	168	139	38	268	100	287	117	121	115	99	31
AI 2008	83	64	111	105	50	139	87	41	134	93	124	116	101

Tab. 5 - Principi attivi per disinfestanti e altri biocidi

Tipologie d'uso	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
AI 2000	40	5	6	5	180	89	45	168	27	8
AI 2008	14	2	0	4	63	19	25	10	24	4

na sostanza potenzialmente pericolosa senza effetto nocivo osservato (NOAEL). Se non si può determinare il NOAEL, si determina il livello più basso in cui l'effetto nocivo è osservabile (LOAEL). Per quanto concerne la tossicità acuta (dove in genere non è possibile determinare il NOAEL o il LOAEL) si calcola il valore DL_{50} (dose media letale) o CL_{50} (concentrazione media letale). Per quanto concerne la sensibilizzazione cutanea e respiratoria, la corrosività, l'irritazione, la mutagenicità, la cancerogenicità è sufficiente determinare se il principio attivo possiede un'intrinseca capacità di provocare tali effetti durante l'utilizzo del prodotto. Comunque, se si può dimostrare che un principio attivo pericoloso è identificato come cancerogeno, se non è genotossico, si può determinare il NOAEL o il LOAEL. Come strumento per valutare il rischio verso l'uomo si calcola il MOS, il margine di sicurezza, che è il rapporto fra il NOAEL e la concentrazione effettiva di esposizione: per avere un rischio basso questo valore deve essere superiore a 100. Per i formulati, normalmente queste valutazioni si fanno sulla base delle

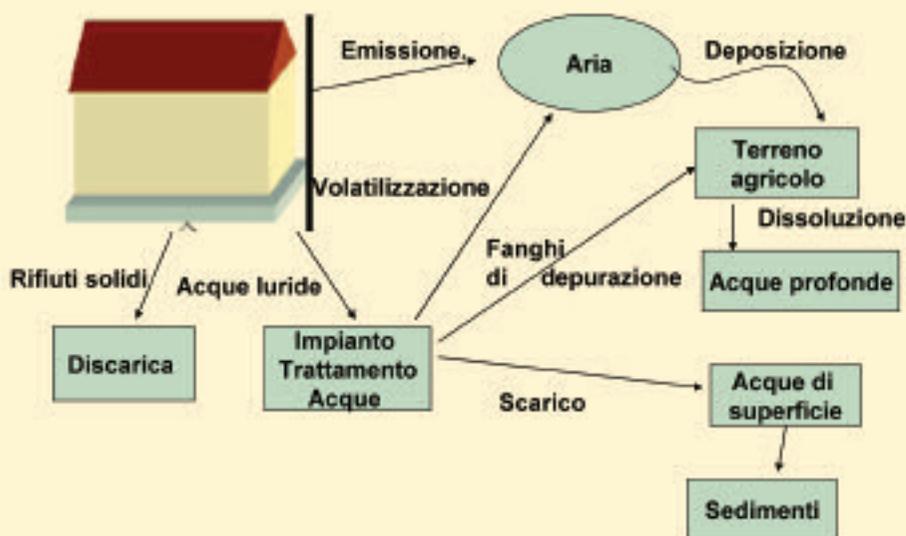
proprietà intrinseche degli ingredienti e dei prevedibili scenari espositivi, ma nel caso si debba ottenere la registrazione di un nuovo principio attivo il costo totale per tutti i test richiesti, nel caso non sia possibile far riferimento ad alcun dato esistente, potrebbe arrivare anche a più di un milione di euro.

La legislazione biocidi e le sue conseguenze

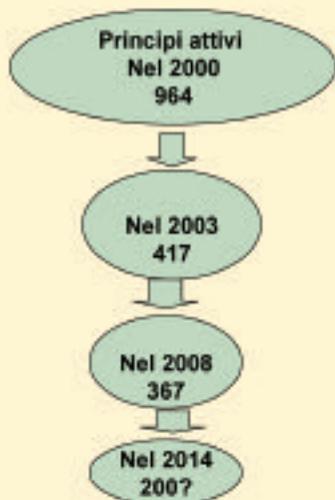
L'applicazione della direttiva del 1998 (BPD, biocide products directive) che ha avuto una decina di integrazioni e modifiche nel corso degli anni è avvenuta in due fasi temporali diverse. Nella prima fase, che è iniziata nel 2000 e terminata nel 2002, le diverse aziende hanno notificato i principi attivi e gli usi identificati di loro interesse ed in una seconda fase, non ancora terminata, le aziende dovranno presentare tutta la documentazione richiesta per permettere agli organi competenti di valutare se i loro prodotti hanno un rischio

accettabile. In particolare ad ogni Paese europeo è stato attribuito nel corso degli anni un certo numero di principi attivi da esaminare; all'Italia, dove l'organo competente è il Ministero della Sanità, sono stati assegnati 11 principi attivi da revisionare, notificati per le tipologie dei preservanti del legno e dei rodenticidi e successivamente ulteriori 26 combinazioni principio attivo/tipo di prodotto appartenenti a diverse categorie. Nel regolamento CE n. 1451/2007 del 4 dicembre 2007 è riportato l'elenco dei principi attivi e la relativa tipologia d'uso notificati per la seconda fase, ossia per i quali si deve presentare la documentazione.

Scenario d'esposizione nell'ambiente di un insetticida



Gli effetti della direttiva biocidi



Cosa è successo nel mercato dei biocidi dopo otto anni dall'entrata in vigore della BPD [9, 10]? Quando la direttiva era stata emanata nel 1998 erano stati identificati 964 principi attivi per 2.679 tipologie d'uso diverse, mentre in realtà sono stati notificati (è stato mostrato interesse da parte dell'industria) solo per 417 principi attivi, per registrare almeno uno dei prodotti dei 23 elencati precedentemente. Di questi principi attivi 367 sono stati accettati per la verifica e corrispondono a 1.524 prodotti diversi, mentre 139 principi attivi corrispondenti a 232 prodotti sono stati rifiutati per almeno un prodotto e di questi 49 sono stati rifiutati completamente. Quindi circa il 60% dei principi attivi ed il 37% dei prodotti è scomparso dal mercato perché le industrie non hanno mostrato interesse. Nelle Tab. 4 e 5 è riportato il numero dei principi attivi identificati prima della direttiva e quelli notificati che possono ancora rimanere sul mercato, salvo un loro rigetto dopo l'esame della documentazione per le diverse tipologie d'uso. Si può verificare, leggendo le tabelle, che sono diminuiti i principi attivi per i disinfettanti

ad eccezione di quelli della disinfezione dell'acqua. Sono diminuite alcune tipologie di preservanti, mentre altri sono leggermente aumentati, sono diminuiti tutti i principi attivi dei disinfestanti e degli altri biocidi, quelli della quarta classe.

Tra i principi attivi non presentati, ce ne sono alcuni tossici, come As_2O_3 e Cr_2O_3 , utilizzati per i preservanti del legno e la formaldeide utilizzata per la conservazione dei cadaveri. È stata anche eliminata una cinquantina di oli essenziali, prodotti a basso rischio, ed altri prodotti di nicchia, probabilmente perché il mercato non giustificava gli investimenti necessari per effettuare i test richiesti, ovvero per la dubbia efficacia di alcuni di essi rispetto ai test richiesti. L'aumento di alcune tipologie di prodotti riportati nelle tabelle non è stato dovuto alla scoperta di nuovi principi attivi, ma all'utilizzo di principi attivi impiegati in altre tipologie. Non c'è stata, infatti, una forte spinta a portare sul mercato prodotti nuovi, sono stati solo 6 nell'arco degli anni, perché probabilmente i costi di registrazione, il rischio di vederli non autorizzati ed i tempi lunghi necessari per l'approvazione hanno frenato la loro ricerca. A ciò si aggiunge il forte aumento di numerose voci di costo: materie prime, energia, imballaggi e trasporti.

Con questa nuova direttiva, c'è stato senz'altro un vantaggio ambientale e per la salute umana, per avere messo fuori dal mercato prodotti che erano realmente ad alto rischio. Attualmente in Europa è stata visionata solo la documentazione di 6 principi attivi/prodotti, quindi c'è un notevole ritardo nell'applicazione della direttiva. Adams [11] della Bayer ha previsto che nel 2014, alla fine della seconda fase rimarranno solo 200 principi attivi a partire dai 964 inizialmente identificati e dai 367 alla fine notificati dalle aziende.

La direttiva biocidi è più restrittiva di quella REACH, infatti è applicata a tutti i prodotti, anche per quelli con una produzione <1 t/a ed è applicata anche per le sostanze naturali, categorie non toccate dalla direttiva REACH. Non c'è inoltre un organismo unico centralizzato per la verifica della documentazione come per il REACH e non è ammesso il principio OSOR (un prodotto, una registrazione), come per il REACH, quindi solo le grandi aziende hanno notificato prodotti che erano utilizzati anche da piccole aziende e queste ultime sono uscite dal mercato; si è favorito quindi indirettamente un certo monopolio da parte delle grandi aziende.

Bibliografia

- | | |
|---|--|
| [1] www.ministerosalute.it/biocidi/paginaMenuBiocidi.jsp?menu=biocidi&lingua=italiano | [8] www.ispesl.it/osservatorio/Quaderni.html |
| [2] ec.europa.eu/environment/biocides/study.htm | [9] K. Rasmussen, M.A. MacLellan, <i>Environmental Science and Policy</i> , April 2001, 4 (2), 137. |
| [3] http://ecb.jrc.it/biocides/ | [10] http://assocasa.federchimica.it/Assocasa/Home.nsf/0/c8e3cb393c880993c12573290042a006/\$FILE/ATT88ONV/Articolo.pdf |
| [4] http://europa.eu/scadplus/leg/it/lvb/l21178.htm | [11] www.cepa-europe.org/Media/contentimages/speakers/presentation/bpd-impactoninsecticidesandyadams.pdf |
| [5] www.minambiente.it/index.php?id_sezione=337 | |
| [6] http://assocasa.federchimica.it | |
| [7] http://circa.eurovpa.eu/Public/irc/enbio_reports/library?l=/study_implementation/report_101007/pdf/_EN_1.0_&a=d | |