

LA DUALITÀ DELLA CHIMICA: LA CLOROPICRINA DA AGROFARMACO A POSSIBILE ARMA CHIMICA

Ferruccio Trifirò^{a1}, Matteo Guidotti^{b2}

^aAccademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna

^bCNR-SCITEC, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna

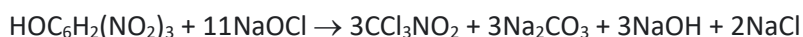
La cloropicrina, utilizzata anche in Europa fino a pochi anni fa come agrofarmaco e ancora diffusamente come reagente per le sintesi organiche, rientra tra le sostanze proibite dalla Convenzione sulle Armi Chimiche, CWC. Questa molecola è tornata recentemente sotto i riflettori per il sospetto che sia stata utilizzata come aggressivo asfissiante nel conflitto in corso in Europa Orientale.



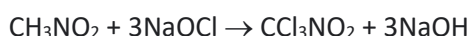
In seguito alle recenti notizie di cronaca internazionale secondo cui il tricloronitrometano, comunemente noto come cloropicrina, sia stato impiegato come aggressivo chimico asfissiante in munizioni a caricamento speciale nel conflitto tra Federazione Russa e Ucraina [1], è importante ricordare alcuni aspetti tecnici positivi e negativi che caratterizzano questa molecola e che hanno fatto sì che la Convenzione per la Proibizione delle Armi Chimiche (*Chemical Weapons Convention*, siglata nel 1993) l'abbia inserita tra le sostanze proibite per un loro uso come arma chimica [2].

Sintesi della cloropicrina

Il tricloronitrometano, CCl_3NO_2 , è stato scoperto dal chimico scozzese John Stenhouse nel 1848. Avendo ottenuto un nuovo composto per reazione fra acido picrico e ipoclorito di sodio (come mostrato qui di seguito), il prodotto era stato chiamato con il nome di cloropicrina:



Le vie di sintesi attuali più comuni sono le seguenti:



¹Membro del Consiglio Scientifico Consultivo (SAB) dell'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche nel periodo 2012-2017

²Membro del Consiglio Scientifico Consultivo (SAB) dell'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche nel periodo 2022-presente

La cloropicrina, anche chiamata nitrocloroformio, è altresì nota con il nome commerciale di Tripicrin, quando è posta sul mercato come agrofarmaco.

Utilizzi su larga scala della cloropicrina

La cloropicrina è utilizzata su larga scala, a livello mondiale, come agrofarmaco, sia come nematocida e fumigante per la disinfestazione dei terreni, sia come insetticida e acaricida. Un impiego altrettanto importante lo trova poi come intermedio e reagente chiave in diverse sintesi della chimica organica industriale.

Come fumigante e disinfestante è distribuito nel terreno, dove è diffuso come aerosol, per la lotta preventiva contro i parassiti del suolo prima della semina o del trapianto delle colture. La cloropicrina, in ambito agricolo, è stata usata da sola o in miscela con il bromuro di metile o con 1,3-dicloropropano, che ne accentuano l'efficacia fumigante contro spore fungine, insetti e nematodi. In tal caso, è necessario che le aree soggette a trattamento vengano isolate e confinate con tendoni e coperture, per aumentarne la permanenza e ridurre il rilascio anzitempo nell'atmosfera circostante. Come intermedio di sintesi, la cloropicrina trova impiego, ad esempio, nel processo di produzione del colorante metilviolettto, molecola colorante e indicatore ben noto ai chimici.

Nel 2013 l'Unione Europea ha proibito l'uso della cloropicrina come agrofarmaco per la sua marcata tossicità e per l'elevato impatto ambientale in quanto biocida non selettivo [3], sebbene poi, negli anni successivi, fino ad adesso, vi siano state diverse proroghe per poter continuare ad impiegare questa sostanza per combattere nematodi e organismi patogeni del terreno, dal momento che non erano presenti, e non lo sono attualmente, ancora valide alternative all'uso di questo fumigante [4]. Ad esempio, ancora nel 2020 [5] sono stati presi provvedimenti temporanei per l'uso in regime di emergenza del prodotto Tripicrin su alcune colture mirate, per le quali non erano disponibili valide alternative. Per esempio, è stato autorizzato per l'impiego prima della semina o del trapianto contro i parassiti del suolo per una serie di colture, quali le fragole, nei vivai e in campi in produzione, le erbe aromatiche fresche, tra cui il basilico, il pomodoro e i fiori da vendere recisi. In seguito a questo, un recente decreto del Ministero della Salute del 16 aprile 2024 [6] ha stabilito che fino al 30 giugno 2024 il Tripicrin possa essere utilizzato contro i parassiti del suolo prima della semina e del trapianto del basilico, ma non per altri usi, vista la sua pericolosità.

Rischi connessi all'impiego della cloropicrina

La cloropicrina è più tossica del cloro e meno tossica del fosgene. Indicativamente, le caratteristiche tossicologiche sull'organismo umano e sull'ambiente, come riportate nelle schede di sicurezza, sono le seguenti: tossica se ingerita; letale se inalata; molto tossica per gli organismi acquatici; provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare e delle vie respiratorie [7].

La cloropicrina ha forti proprietà lacrimatorie ed è un potente irritante per l'intera epidermide. L'esposizione avviene principalmente per inalazione dei vapori e per contatto diretto; cute e occhi sono dunque le vie più comuni e probabili di esposizione. Può indurre vomito, anche se è il tratto respiratorio ad essere il principale bersaglio della sostanza, che è in grado di causare gravi bronchiti.

In termini di pericolosità, un aspetto peculiare di questa sostanza è legato al fatto che i filtri più semplici, normalmente impiegati nelle maschere a pieno facciale usate come dispositivi di protezione individuale (le cosiddette *maschere antigas*) e che contengono strati adsorbenti di carbone attivo, spesso non sono in grado di trattenere la cloropicrina e di abbatterne adeguatamente il contenuto nell'aria respirata. È invece necessario che la miscela di solidi filtranti e adsorbenti abbia delle componenti specifiche per abbattere i vapori acidi organici. Anche a causa di ciò, l'inalazione prolungata di cloropicrina può in molti casi risultare letale: basta un'esposizione di 10 min in un ambiente in cui questa sostanza sia presente ad una

concentrazione di 2 mg/l di aria per causare una fortissima irritazione polmonare. Una volta a contatto con i fluidi negli alveoli polmonari, la cloropicrina si idrolizza in HCl e HNO₃, generando un travaso di liquidi nei polmoni e portando così ad edemi polmonari gravi.

La cloropicrina nelle liste dell'OPCW

La cloropicrina si trova nella Tabella 3 (*Schedule 3*) degli allegati tecnici alla Convenzione sulle Armi Chimiche del 1993 [8], ossia nell'elenco di quelle sostanze chimiche che trovano un largo utilizzo industriale per scopi pacifici, ma che, al contempo, potrebbero essere utilizzate come armi chimiche o come precursori di armi chimiche. Questi particolari composti tossici e i loro precursori, quando destinati ad impieghi leciti in grandi quantità, devono essere dichiarati alle autorità competenti interne a ciascuno Stato, se prodotti in quantità comprese tra 30 e 200 t/anno, mentre l'ispezione da parte degli ispettori internazionali dell'Organizzazione per la Proibizione delle Armi Chimiche, OPCW, è effettuata solo se la produzione annua è maggiore di 200 t. In queste grandi quantità, non c'è nessun limite alla loro produzione, ma resta, chiaramente, la proibizione assoluta allo sviluppo, alla produzione e allo studio per un utilizzo come aggressivo chimico di guerra.

Sostanze analoghe che si trovano nella Tabella 3 della Convenzione, in quanto tutte sono state utilizzate in passato come armi chimiche, sono, oltre alla cloropicrina, il fosgene, COCl₂, il cianuro di idrogeno, HCN, e il cloruro di cianogeno, CNCl. Vi sono poi alcuni composti della Tabella 3 che potrebbero essere illecitamente impiegati come precursori di armi chimiche, quali il fosforo ossicloruro, lo zolfo dicloruro o la trietanolamina.

Utilizzo come arma chimica

La cloropicrina è stata impiegata in grandi quantità dall'Impero Germanico nei combattimenti della Prima Guerra Mondiale, mentre, nel corso della Seconda Guerra Mondiale, entrambi gli schieramenti in conflitto hanno accumulato grandi quantità di munizioni contenenti questo aggressivo, come deterrente, senza però mai utilizzarlo in battaglia. La produzione e l'accumulo di cloropicrina per scopi bellici è proseguita anche durante il periodo della Guerra Fredda, fino al 1997, anno di entrata in vigore della Convenzione CWC.

La cloropicrina fu una delle prime armi chimiche utilizzate dall'esercito tedesco nella guerra 1914-1918, come aggressivo lacrimogeno. Sebbene infatti non sia altrettanto letale come altre armi chimiche, l'esposizione a questa sostanza induceva inizialmente il vomito e costringeva i soldati alleati a togliersi le maschere per il fastidio, esponendoli così ad altri aggressivi più tossici, spesso usati in miscela o in contemporanea con la cloropicrina, durante un attacco.

Proprio per questa sua azione lacrimogena, poiché irrita fortemente le mucose degli occhi, provocando una sensazione di bruciore e inducendo alle lacrime, con effetti di breve durata e raramente invalidanti, in passato, dopo la Seconda Guerra Mondiale, la cloropicrina era stata utilizzata dalle forze dell'ordine di alcuni Paesi come agente contro le sommosse, per disperdere la folla, mettendo fuori combattimento i rivoltosi, senza causare danni permanenti ai colpiti [9]. Visto però il rischio, tutt'altro che trascurabile, di un uso non controllato da parte degli operatori di polizia che avrebbe portato ad avere concentrazioni eccessive di irritante nell'aria che avrebbero causato danni polmonari gravi e permanenti agli esposti, l'impiego di questa sostanza per ragioni di ordine pubblico fu gradualmente abbandonato. Ora, infatti, praticamente tutte le forze dell'ordine nel mondo impiegano come principio attivo lacrimogeno dei sistemi antisommossa l'*orto*-clorobenzilidenmalononitrile, noto anche con la sigla CS [10].

Considerazioni finali

La Convenzione CWC del 1993, mentre consente l'uso di lacrimogeni per questioni di ordine pubblico interne ad uno Stato, vieta l'uso di tutte le sostanze irritanti, anche non letali, in azioni di guerra. Tenendo conto delle caratteristiche tossicologiche di questa sostanza e delle

importanti restrizioni e limitazioni cui è soggetta dal diritto internazionale, se le attuali notizie di un impiego della cloropicrina nel conflitto armato in atto nell'Europa dell'Est dovessero trovare ufficiale conferma e dal momento che entrambi gli Stati belligeranti hanno firmato la CWC del 1993, saremmo di fronte a una gravissima violazione della Convenzione, passibile di importanti conseguenze a livello internazionale [1, 2]. Solamente indagini future svolte con attenti criteri di imparzialità e rigore tecnico sul campo da parte di ispettori e inquirenti con mandato dell'OPCW potranno confermare o confutare i sospetti e, nel caso, fornire prove autorevoli per un'azione da parte degli organi di giustizia internazionale.

Bibliografia

- [1] <https://www.agi.it/estero/news/2024-05-02/usa-accusano-russia-armi-chimiche-ucraina-26239859/>
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria online*, 2023, **7**(3) 7, https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2023_3_7_ca.pdf
- [3] [Regulation \(EU\) No 649/2012](#)
- [4] [La cloropicrina, un vecchio composto organico di sintesi ritornato alla ribalta | news-24.it](#)
- [5] [Disinfestazione del terreno, confermati i soliti due fumiganti - Terra e Vita \(edagricole.it\)](#)
- [6] [D.M. della Salute Ex Direzione Generale per l'igiene e la sicurezza degli alimenti e la nutrizione 16 aprile 2024 prodotti fitosanitari](#)
- [7] [ICSC 0750 - TRICLORONITROMETANO \(ilo.org\)](#)
- [8] [Annex on Chemicals | OPCW](#)
- [9] M. Guidotti, F. Trifirò, *Toxicol. Envir. Chem.*, 2016, **98**(9), 1.
- [10] [o-Clorobenzilidenemalonitrile](#)