

2022

PREMESSA

Nel settore agricolo, l'impiego di 'semiochimici' rappresenta un nuovo strumento per il controllo biologico e integrato degli insetti in alternativa ai pesticidi convenzionali.

I semiochimici, fra i quali i feromoni, sono sostanze emesse da piante, animali e altri organismi, coinvolte nella comunicazione chimica tra organismi viventi, in grado di provocare una risposta comportamentale in individui della stessa o di altra specie. Nonostante il loro crescente impiego in agricoltura in quanto mezzi di difesa alternativi agli insetticidi chimici, molte di queste sostanze sono classificate per le proprietà irritanti e/o sensibilizzanti per la cute o per le proprietà pericolose per l'ambiente, con la presenza in etichetta e nella scheda dati di sicurezza (SDS) delle indicazioni di pericolo (con i relativi pittogrammi) (Figura 1) e dei consigli di prudenza.

Figura 1 Esempi di pittogrammi e di indicazioni di pericolo riportati nelle SDS ed etichetta di alcuni prodotti a base di semiochimici



(Inail - Dipartimento di medicina, epidemiologia, igiene del lavoro e ambientale)

I lavoratori e gli operatori possono essere esposti a semiochimici per contatto cutaneo e/o per inalazione, a seconda della tecnica di applicazione e dell'utilizzo del prodotto, dell'area d'impiego (campo o serra) ed inoltre effetti avversi possono interessare anche gli organismi acquatici a causa del rilascio nell'ambiente di tali sostanze.

Il presente fact-sheet, da destinare a tutti gli attori della prevenzione coinvolti nel settore, fornisce una panoramica sui semiochimici utilizzati nella lotta di difesa integrata e biologica, con l'obiettivo di approfondire lo studio del rischio chimico in agricoltura, in accordo al reg. (CE) 1107/2009 relativo all'immissione sul mercato dei prodotti fitosanitari e al Piano d'azione nazionale (PAN) per la promozione di pratiche maggiormente sostenibili di utilizzo dei prodotti fitosanitari (adottato in Italia con d.interm. 22 gennaio 2014) che fornisce indicazio-

ni per la riduzione dell'impatto dei prodotti fitosanitari nelle aree agricole, extra agricole (aree verdi urbane, strade, ferrovie, ecc.) e nelle aree naturali protette.

Protocolli relativi all'adozione di tutte le idonee misure di prevenzione e di protezione per i lavoratori e gli operatori professionalmente esposti nelle fasi di trasporto, immagazzinamento, utilizzo e smaltimento dei semiochimici, rappresentano un utile compendio nella fase di formazione/informazione prevista dal d.lgs. 81/2008 e s.m.i.

I SEMIOCHIMICI

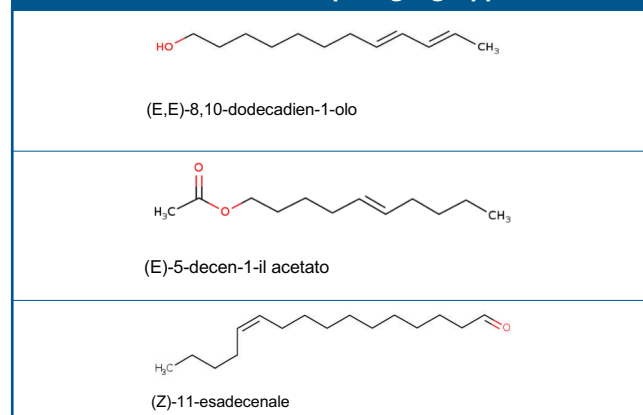
I semiochimici sono classificati in allelochimici (allomoni, cairomoni e sinomoni), mediatori della comunicazione tra specie e regni di esseri viventi diversi (semiochimici interspecifici) e in feromoni (prodotti da individui di una specie che agiscono modificando il comportamento di altri individui della stessa specie, attraverso effetti intraspecifici o intraspecie).

Allo stato attuale i semiochimici svolgono un ruolo importante e promettente nella gestione biologica e integrata degli artropodi nel quadro dell'agricoltura sostenibile, per la loro ridotta tossicità verso gli organismi che non rappresentano il target di azione (maggiore selettività), una ridotta persistenza nell'ambiente ed una bassa tossicità per i mammiferi.

Tra i semiochimici, i feromoni sono ampiamente utilizzati per gestire i parassiti degli insetti agricoli attraverso il monitoraggio, la cattura di massa, l'interruzione dell'accoppiamento, le strategie di attrazione ed uccisione.

La maggiore parte dei feromoni noti prodotti in natura dai lepidotteri (*Straight-Chained Lepidopteran Pheromones - SCLPs*), sono caratterizzati da catene alifatiche non ramificate, composte da 9 a 18 atomi di carbonio, contenenti fino a tre doppi legami, con un gruppo terminale funzionale alcoolico, acetato o aldeidico (in Figura 2 sono riportati, per ogni gruppo, esempi delle formule strutturali).

Figura 2 Esempi di strutture degli SCLPs per ogni gruppo funzionale



(Inail - Dipartimento di medicina, epidemiologia, igiene del lavoro e ambientale)

Nella Tabella 1 sono elencati gli SCLPs, estratti dal documento dello European Food Safety Authority - Efsa

(Efsa et al. 2021. Efsa Journal 19(6):6656), suddivisi per gruppi terminali:

Tabella 1		SCLPs suddivisi per gruppi terminali
Gruppo acetato	(E)-5-decen-1-il acetato, (Z)-7-dodecen-1-il acetato, (E)-8-dodecen-1-il acetato, (Z)-8-dodecen-1-il acetato, (Z)-8-tetradecen-1-il acetato, (Z)-9-dodecen-1-il acetato, (E, Z)-7,9-dodecadien-1-il acetato, tetradecil acetato, (E)-11-tetradecen-1-il acetato, (Z)-8-tetradecen-1-il acetato, (Z)-9-tetradecen-1-il acetato, (Z)-11-tetradecen-1-il acetato, (E, Z)-3,8-tetradecadien-1-il acetato, (Z,E)-9,11-tetradecadien-1-il acetato, (Z,E)-9,12-tetradecadien-1-il acetato, (E,Z,Z)-3,8,11-tetradecatrien-1-il acetato, esadecil acetato, (Z)-11-esadecen-1-il acetato, (Z,E)-7,11-esadecadien-1-il acetato, (Z,Z)-7,11-esadecadien-1-il acetato, (E,Z)-2,13-ottadecadien-1-il acetato, (E,Z)-3,13-ottadecadien-1-il acetato, (Z,Z)-3,13-ottadecadien-1-il acetato	
Gruppo alcolico	(E)-5-decen-1-olo, dodecan-1-olo, (Z)-8-dodecen-1-olo, (E,E)-8,10-dodecadien-1-olo, tetradecan-1-olo, (Z)-8-tetradecen-1-olo, (Z)-9-tetradecen-1-olo, (Z)-11-esadecen-1-olo	
Gruppo aldeidico	(Z)-7-tetradecenale, (Z)-9-esadecenale, (Z)-11-esadecenale, (Z)-13-ottadecenale	

La commercializzazione degli SCLPs in Ue richiede l'approvazione come sostanze attive secondo il reg. (CE) 1107/2009. Il reg. (UE) 540/2022 riporta le condizioni di approvazione della sostanza attiva feromoni di lepidotteri a catena lineare. Il regolamento suddetto è stato modificato dal reg. (UE) 1251/2022 che rinnova, alla data del 30 agosto 2037, la scadenza dell'approvazione delle sostanze attive feromoni di lepidotteri a catena lineare.

LA VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE DEI LAVORATORI E DEGLI OPERATORI AGLI SCLPS

Nonostante il diffuso impiego dei feromoni in agricoltura, in quanto mezzi di difesa alternativi agli insetticidi chimici, molti SCLPs sono classificati come irritanti e/o sensibilizzanti cutanei e, ad oggi, è necessario sensibilizzare maggiormente gli attori della prevenzione al fine di condurre indagini di monitoraggio ambientale e biologico mirate a valutare effetti a lungo termine degli operatori e dei lavoratori (addetti, rispettivamente, alla miscelazione/applicazione dei fitosanitari ed alla raccolta dei prodotti). L'Efsa riporta (Efsa et al. 2021. Efsa Journal 19(6):6656) lo stato dell'arte sulle valutazioni del rischio e sulle caratterizzazioni per 5 SCLPs della Tabella 1 ((E,Z)-7,9-dodecadien-1-il acetato, (E,E)-8,10-dodecadien-1-olo, (Z)-9-esadecenale, (Z)-11-esadecenale, (Z)-13-ottadecenale) mentre per gli altri semiochimici non può essere condotta una valutazione effettuata esclusivamente sulla base documentale corrispondente a

quanto richiesto dall'art. 4 reg. (CE) 1107/2009, ma potrebbe essere effettuata sperimentalmente attraverso una campagna di misurazioni.

L'esposizione di lavoratori ed operatori, durante l'utilizzo degli SCLPs, può avvenire per contatto cutaneo e/o per inalazione, a seconda della tecnica di applicazione e dell'utilizzo (ambiente esterno o interno, es. nelle serre).

I dispenser utilizzati per l'applicazione dei semiochimici possono essere, infatti, suddivisi in due tipologie:

1. recuperabili

- a) dispenser passivi in cui il semiochimico si trova all'interno di un contenitore e il composto migra attraverso le pareti alla superficie esterna diffondendo in modo continuo nell'aria diluendosi;
- b) dispenser attivi in cui il semiochimico viene rilasciato in modo discontinuo dall'apparecchio nell'aria dove la sostanza attiva si diluisce.

2. non recuperabili

- a) prodotti a base di sospensione di microcapsule con diametro minore o uguale a 200 µm;
- b) prodotti a matrice dosabile in cui la sostanza attiva è inclusa in materiale polimerico adesivo.

Nella Tabella 2 viene riportata la probabilità di esposizione per lavoratori, operatori, astanti e residenti, in funzione delle diverse metodologie di applicazione dei semiochimici (OECD ENV/JM/MONO 2017. Series on Pesticides n. 93).

Tabella 2

Gruppi per i quali è attesa un'esposizione in relazione alle diverse tecniche di applicazione dei prodotti

Esposizione	Dispenser recuperabili		Dispenser non recuperabili				
	Passivi	Attivi	Passivi	Matrice dosabile	Sospensione capsule	Applicazione granulari	Trattamento semi
Operatore per contatto	SI	NO	SI	SI	SI	SI	SI
Operatore per inalazione	SI	NO	SI	SI	SI	SI	SI
Lavoratori per contatto	SI	NO	SI	SI	SI	SI	NO
Lavoratori per inalazione	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO
Astanti per contatto	NO	NO	NO	NO	SI	SI	NO
Astanti per inalazione	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Residenti per contatto	NO	NO	NO	NO	SI	SI	NO
Residenti per inalazione	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

Sebbene allo stato attuale siano disponibili poche informazioni su metodologie validate di campionamento e di analisi degli SCLPs, la valutazione dell'esposizione professionale dei lavoratori e degli operatori durante l'utilizzo di tali sostanze viene realizzata attraverso la misurazione delle concentrazioni aerodisperse e l'analisi chimica di campioni rappresentativi.

Per una corretta valutazione del rischio di esposizione è necessario, pertanto, definire la tecnica di campionamento ottimale, in termini di rappresentatività del campione (in relazione alla degradazione delle sostanze) e della scelta della procedura analitica per il trattamento del campione, tale da assicurare i migliori risultati in termini di accuratezza e precisione. I campionamenti attivi degli SCLPs aerodispersi, effettuati con apposite cartucce adsorbenti distribuite in vari punti del terreno/serre nei quali avviene la coltivazione, nonché la loro durata, sono funzione della volatilità delle diverse classi di SCLPs (alcoli, acetati, aldeidi) monitorati, della dislocazione dei dispenser (outdoor o indoor) e del carico dei principi attivi in essi presenti.

Per quanto riguarda la tecnica strumentale, l'analisi dei feromoni aerodispersi viene generalmente effettuata mediante gascromatografia (GC) (Nojima et al. 2018. PLoS ONE 13(8): e0202035) e risultati ottimali sono conseguibili attraverso il ricorso alla GC accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (High-Resolution Mass Spectrometry, GC-HRMS).

Infine, in considerazione della liposolubilità di molti SCLPs, che possono rimanere sugli alimenti dopo il lavaggio, risulta importante prendere in considerazione anche la valutazione delle eventuali ricadute sulla catena agroalimentare, a tutela dei consumatori e dell'ambiente.

CONCLUSIONI

Nel presente fact sheet, lo scopo della valutazione del rischio chimico nell'uso di semiochimici è quello di garantire che tali sostanze non abbiano effetti no-

civi sulla salute degli operatori e dei lavoratori (oltre che, ovviamente, della popolazione che possa trovarsi in prossimità delle zone trattate, tramite contatto, inalazione o ingestione attraverso la catena alimentare, e dell'ambiente per fenomeni di rilascio).

A tale fine, la fase preliminare ai campionamenti dei semiochimici aerodispersi, richiede sopralluoghi conoscitivi negli ambienti di lavoro esterni ed interni, quali le serre e, in sinergia con il medico competente, si valuteranno gli aspetti clinici e sanitari potenzialmente correlabili con l'esposizione, per una attività preventiva e una identificazione precoce di possibili alterazioni dello stato di salute, consentendo una valutazione completa del rischio di esposizione professionale agli SCLPs.

A garanzia della salute delle diverse figure professionali coinvolte nell'utilizzo degli SCLPs, nonché della tutela dei consumatori e dell'ambiente, è necessario garantire una corretta formazione/informazione in ambito professionale sulla manipolazione di tali prodotti in tutte le fasi. Nell'ambito delle buone pratiche, inoltre, dovranno essere seguite le indicazioni di impiego dei semiochimici riportate in etichetta e nella SDS, in merito ad un utilizzo esclusivo del prodotto sulle specifiche colture (con particolare attenzione a quelle in serra) ed alle dosi indicate, al non superamento del numero dei trattamenti previsti, al posizionamento dei dispenser secondo le indicazioni riportate (altezza della collocazione e numero dei diffusori da impiegare per ettaro di terreno) ed al controllo periodico, nel rispetto dei tempi di carenza indicati per le colture trattate.

Per i lavoratori e gli operatori, la scelta ed il corretto utilizzo di dispositivi di protezione individuali (DPI) rappresenta, comunque, lo strumento di elezione nella prevenzione del rischio da contatto e/o inalazione dei semiochimici. Nel contempo, particolare attenzione dovrà essere rivolta agli aspetti relativi alla tutela del consumatore (attraverso il controllo della catena agroalimentare) e dell'ambiente circostante.

RIFERIMENTI NORMATIVI

- Reg. di esecuzione (UE) 2022/1251 della Commissione, del 19 luglio 2022, che rinnova l'approvazione delle sostanze attive feromoni di lepidotteri a catena lineare (acetati) come sostanze attive a basso rischio, e feromoni di lepidotteri a catena lineare (aldeidi e alcoli), in conformità al reg. (CE) 1107/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio, e che modifica l'allegato del reg. di esecuzione (UE) 540/2011 della Commissione, pubblicato nella Gazzetta ufficiale dell'Unione europea del 20 luglio 2022. L.191/35.
- D. interm. 22 gennaio 2014 – Adozione del Piano di azione nazionale per l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari, ai sensi dell'art. 6 del d.lgs. 14 agosto 2012, n. 150 recante: 'Attuazione della direttiva 2009/128/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria ai fini dell'utilizzo sostenibile dei pesticidi', pubblicato nella Gazzetta ufficiale n. 35 del 12 febbraio 2014 – Serie generale.
- Reg. di esecuzione (UE) 540/2011 della Commissione, del 25 maggio 2011, recante disposizioni di attuazione del reg. (CE) 1107/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda l'elenco delle sostanze attive approvate, pubblicato nella Gazzetta ufficiale dell'Unione europea del 11 giugno 2011. L.153/1.
- Reg. di esecuzione (CE) 1107/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 21 ottobre 2009, relativo all'immissione sul mercato dei prodotti fitosanitari e che abroga le direttive del Consiglio 79/117/CEE e 91/414/CEE, pubblicato nella Gazzetta ufficiale dell'Unione europea del 24 novembre 2011. L. 309/1.

PER ULTERIORI INFORMAZIONI

Contatti: p.castellano@inail.it

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA ESSENZIALE

- European Food Safety Authority (Efsa), Alvarez F, Anastassiadou M *et al.* Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Straight Chain Lepidopteran Pheromones (SCLPs). *Efsa Journal*. 2021;19(6):6656, 30 p. Available from: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6656> [consultato ottobre 2022].
- Nojima S, Classen A, Groot Astrid T *et al.* Qualitative and quantitative analysis of chemicals emitted from the pheromone gland of individual *Heliothis subflexa* females. *PLoS ONE*. 2018; 13(8): e0202035, 13 p. Available from: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0202035> [consultato ottobre 2022].
- Oecd, Environmental Directorate Joint Meeting of the Chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology. Guidance document on semiochemical active substances and plant protection products. Series on Pesticides n. 93. Paris: Oecd; 2017. Available from: <https://doi.org/10.1787/fe2261bf-en> [consultato ottobre 2022].

PAROLE CHIAVE

Valutazione del rischio chimico in agricoltura; Pesticidi; Semiochimici; Straight Chain Lepidopteran Pheromones (SCLPs)