

Agenti chimici

“Tutte le sostanze sono veleni. Non esiste sostanza che non lo sia. La giusta dose e’ cio’ che fa la differenza tra un veleno e una medicina” (Paracelso)

Testo di riferimento: Eric Croddy “Armi chimiche e biologiche” (Ed. Bollati Boringhieri)

Le armi chimiche sfruttano le proprietà tossiche di una sostanza per avvelenare attraverso **inalazione, ingestione, contatto cutaneo** o una **combinazione delle tre vie**.

Le armi biologiche utilizzano **organismi viventi o tossine generate da organismi viventi** per provocare morte o invalidità'. A volte il confine tra armi chimiche e biologiche non è molto netto (es. **ricina elencata come arma chimica**– *Convenzione sulle armi chimiche, 1993*).

In effetti, una tossina estratta da un organismo non è altro che una sostanza chimica.

Gli agenti chimici letali sono progettati per uccidere in guerra, ma possono anche essere usati in dosi inferiori per provocare lesioni o invalidita'.

D'altro lato agenti non letali come i gas antisommossa, sebbene siano progettati per inabilitare, possono anche provocare la morte.

Es. La **dose letale** del comune **gas lacrimogeno CS** (ortoclorobenzalmalonitrile), se ingerito, e' **poco piu' di 50 grammi** (quantita' che in pratica e' molto difficile ingerire tutta in una volta).

Cio' nonostante, **il CS puo' provocare la morte o danni permanenti se viene utilizzato in ambienti chiusi**, ad esempio in una galleria.

Gli agenti chimici bellici possono essere catalogati in base alle loro **proprietà chimiche e fisiche**, alla loro **tossicità** e al **meccanismo** con cui provocano il danno.

Il parametro principale che classifica una sostanza chimica è la sua **letalità**, cioè la probabilità di provocare la morte per avvelenamento.

Un altro parametro per classificare gli agenti chimici è la loro **rapidità di azione**. I veleni ad azione rapida, come gli agenti neurotossici e il cianuro, possono uccidere in pochi minuti. Altri possono impiegare ore prima di provocare danni importanti.

Una proprietà importante è la **tossicità** dei composti, definita come la *quantità di sostanza necessaria affinché si abbia uno specifico effetto deleterio.*

Es. una **concentrazione di 3.2 g/m³ di aria** dell'agente asfissiante **fosgene**, che fu molto utilizzato durante la prima guerra mondiale, **uccide in media la metà delle persone che lo respirano.**

Nelle stesse condizioni, sono invece necessari solo **0.07 g di sarin** per avere gli stessi effetti. Quindi **il sarin è circa 50 volte più tossico del fosgene.**

Un altro parametro è dato dalla **persistenza**, che indica il lasso di tempo in cui la sostanza rimane pericolosa dopo essere stata immessa nell'ambiente, e questo dipende non solo dalla sostanza chimica ma anche dalla temperatura esterna e da altre condizioni ambientali.

Gli agenti chimici bellici possono essere **solidi, liquidi o gassosi**. La maggior parte di essi viene rilasciata in **forma liquida**, compresi i “gas nervini”, il “gas mostarda” e il “gas velenoso”, che dal punto di vista tecnico sono in realta’ dei **liquidi aerosolizzati**.

Non ci sono motivi per cui un agente chimico debba trovarsi in una particolare forma per essere efficace, ma il suo **caricamento su armi** puo’ essere piu’ o meno difficoltoso a seconda che la sostanza si trovi allo stato solido, liquido o gassoso a T ambiente.

Sistemi di dispersione. Grande importanza degli **aerosol** nello spargimento di agenti tossici.

Gli armamenti chimici richiedono una massiccia produzione di aerosol (minuscole particelle solide o liquide in sospensione nell'aria) per ottenere le concentrazioni necessarie per causare molte vittime.

Per poter mantenere un'alta concentrazione dell'agente utilizzato nell'area colpita, le particelle generate devono essere abbastanza piccole per **depositarsi nei polmoni**, ma non così piccole da essere semplicemente inalate ed espulse nello stesso atto respiratorio.

D'altra parte, le particelle non devono essere nemmeno troppo grandi altrimenti precipiterebbero velocemente al suolo, riducendo gli effetti nocivi sugli esseri umani.

La dimensione ideale perché le particelle si depositino nei polmoni è compresa tra **1 e 10 micron**. Particelle più grandi possono avere qualche efficacia se l'obiettivo è la contaminazione delle attrezzature o l'avvelenamento attraverso il contatto cutaneo (come nel caso del VX).

Il primo sistema di dispersione delle armi chimiche era piuttosto rudimentale. Durante la prima guerra mondiale venivano portate al fronte bombole piene di **cloro liquefatto**, il quale poi veniva rilasciato in forma gassosa e trasportato dal vento verso le trincee nemiche.



Il sistema di lancio più efficiente invece, inventato durante la WWI fu il **Livens**, in pratica un grosso lanciarazzi che sparava proiettili contenenti agenti chimici.



Una frazione di sostanza tossica non sopravvive agli effetti distruttivi dell'esplosivo. Nel caso del cianuro di bromobenzile (CA), ad es. le munizioni della wwI perdevano piu' del 25% di sostanza. I miglioramenti apportati in seguito hanno ridotto notevolmente questa percentuale.

La realizzazione tecnica di un'arma chimica a partire da una dato agente in genere comporta l'aggiunta di **sostanze stabilizzanti** e che aumentano l'escursione di temperature alle quali l'agente tossico rimane efficace.

Quindi le questioni di **immagazzinamento** e di **maneggio** delle armi chimiche sono molto importanti.

Classificazione di base degli agenti chimici

- *Gas asfissianti (irritanti polmonari)*
- **Vescicanti**
- *Emotossici*
- **Neurotossici** (*composti organici del fosforo*)
- *Agenti inabilitanti (sostanze psicoattive)*
- *Agenti disturbanti o antisommossa*
- *Agenti emetici (vomitivi)*

Il **gas mostarda** e la **lewisite** (agenti vescicanti), assieme al **sarin** e al **VX** (agenti neurotossici) sono oggi le armi chimiche piu' importanti.

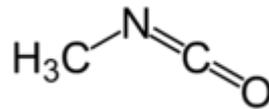
Gas asfissianti

Provocano danni principalmente alle vie respiratorie: nei casi estremi, le membrane si gonfiano, i polmoni si riempiono di liquido (edemi polmonari) e la morte sopravviene per mancanza di ossigeno. Le morti di questo tipo sono dette “**annegamenti a secco**”. Molto usati durante la ww1. I piu’ noti sono il **cloro** (Cl_2) e il **fosgene** (Cl_2CO). Il cloro e’ piu’ pesante dell’aria anche quando e’ in forma gassosa e quindi era molto adatto per essere usato in trincea.

Sia il cloro che il fosgene vengono utilizzati in molti **processi chimici industriali** in quantita’ dell’ordine dei **milioni di tonnellate all’anno**, rendendo problematica la questione del loro controllo. In quanto **agente classificato di tipo 3** nell’elenco delle sostanze proibite dalla Convenzione del 1993, il fosgene puo’ venire prodotto in quantita’ industriale per gli usi non espressamente proibiti dalla Convenzione stessa.

Le tecnologie e le conoscenze necessarie per fabbricare questi agenti asfissianti sono ampiamente note. Dal punto di vista militare però attirano meno ora rispetto al passato perché questi agenti hanno un **odore molto forte** e avvertono la vittima della loro presenza, dando il tempo di indossare l'equipaggiamento protettivo e di evacuare la zona. Inoltre devono raggiungere concentrazioni molto alte per avere effetti letali.

Una lezione sui rischi presentati dagli irritanti polmonari ci viene dall'**incidente di Bophal del 1984**. In questo caso, la fuoriuscita accidentale di **isocianato di metile** (un composto utilizzato nella fabbricazione del poliuretano e di pesticidi) uccise tra le 2500 e le 5000 persone.



Isocianato di metile

Cloro (Cl₂): a T ambiente e' un **gas acre** di colore giallo-verde che puo' venire liquefatto a pressioni moderate. **Irritra le mucose nasali.** Ad alte concentrazioni (circa **2.5 mg/litro d'aria**) provoca la morte per asfissia. A contatto con l'acqua (ad es. l'umidita' dell'aria o quella delle mucose di gola, laringe e polmoni), il cloro reagisce formando acido cloridrico e acido ipocloroso.

L'irritazione delle mucose puo' essere talmente grave da provocare la desquamazione del tessuto. Infine il gas scende fino agli alveoli provocando l'accumulo di liquido nei polmoni (edema polmonare).

Oggi il cloro non e' piu' un'arma credibile, pero' **se ne produce tantissimo per scopi industriali** e quindi potrebbe rappresentare un **rischio terroristico.**

Fosgene: e' anch'esso in forma gassosa. Durante la prima guerra mondiale fu soprattutto usato per riempire **proiettili Livens** e non in bombole fisse. Il fosgene e' **dicloruro di carbonile**. La morte sopravviene dopo diverse ore.

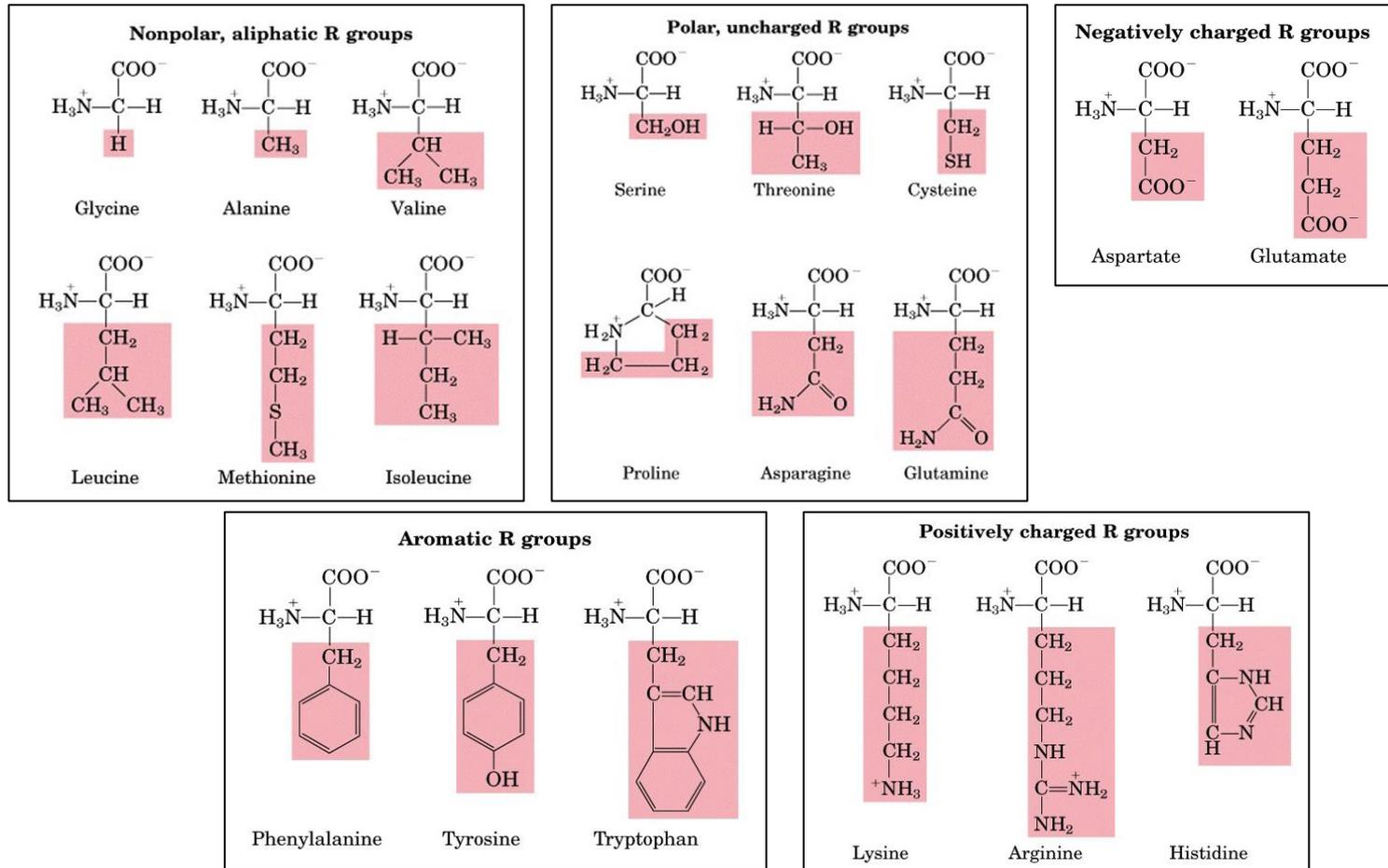
Il solo fosgene e' responsabile dell'**80% delle morti per armi chimiche nella ww1**.

Tra il 1915 e il 1918 ne furono prodotte 150.000 tonnellate.

Il fosgene reagisce fortemente con i gruppi presenti negli aminoacidi: ammina, ossidrile e sulfidrile, alterando quindi la funzionalita' delle proteine. Uno dei suoi effetti e' quello di distruggere il tessuto polmonare, causando l'accumulo di liquidi nei polmoni.

Difosgene: e' liquido a temperatura ambiente e quindi piu' facile da maneggiare del fosgene. Fu utilizzato nella ww1. E' una delle armi piu' letali lanciate con proiettili di artiglieria durante la guerra.

Le proteine sono formate da combinazioni di 20 aminoacidi



Cloropicrina: e il tricloronitrometano. Durante la wwl, fu usata per la prima volta come arma chimica dalla Russia, sia in bombole che in proiettili. Fu poi usata anche dagli inglesi (che la chiamavano **vomiting gas**), dai francesi (aquinite) e dai tedeschi (Klop). E' un liquido oleoso che provoca edema polmonare.

Semplice da produrre e poco costosa. Tuttavia ha un forte odore e inoltre la sua tossicità e' 4 volte inferiore a quella del fosgene, quindi non e' stata molto usata come arma.

E' un esempio di agente per armi chimiche che ha anche applicazioni civili (**doppio uso**). A causa del suo odore caratteristico, viene ad esempio **impiegata come additivo nei pesticidi** allo scopo di tenere lontana la gente mentre e' in corso una disinfestazione. E' inoltre un efficace disinfestante per il terreno e il suo utilizzo in agricoltura e' molto ampio.

Perfluoroisobutene (PFIB): e' uno dei prodotti secondari del surriscaldamento e del processo di produzione del teflon (politetrafluoroetilene). Viene pero' utilizzato anche come **intermediario in alcuni processi industriali** (es. fabbricazione di semiconduttori nell'industria elettronica). Il PFIB e' un potenziale agente asfissiante in grado di causare edemi polmonari anche a bassissime concentrazioni.

Ha un alto grado di tossicita' e puo attraversare i filtri protettivi delle maschere a gas.

La sua tossicita' e' circa 10 volte superiore a quella del fosgene. E' un gas pericoloso perche' **si puo' sviluppare anche in caso di surriscaldamento o incendio di materiali a base di Teflon.**

Vescicanti

Sono tra gli aggressivi chimici piu' utilizzati e immagazzinati. I piu' noti sono la **iprite** e la **lewisite**, ma ne sono stati sviluppati altri, tra cui alcuni **composti dell'arsenico**.

L'*iprite* (o *mostarda di zolfo*) fu usata per la prima volta usata nel 1917 dai tedeschi. Da allora e' stata utilizzata in vari conflitti, come ad es. la guerra Iran-Iraq (1980-1988). Provoca irritazioni cutanee gravi , cecita' temporanee a volte definitiva, e danni alle prime vie respiratorie. Chiamata anche **Lost** (dalle prime lettere dei nomi degli scienziati Lommel e Steinkopf), ha odore di senape e provoca vesciche a contatto con la pelle. E' detta quindi anche **gas mostarda**. La iprite e' pero' un **liquido oleoso**. Essendo un agente **liposolubile**, penetra nelle cellule e distrugge i tessuti. **Una esposizione a meno di un grammo di sostanza in forma di vapore per 30 minuti provoca la morte di un uomo adulto**. Se anche la vittima sopravvive al primo contatto, l'iprite continua a distruggere le sue difese immunitarie , rendendo piu' difficoltosa la cura di eventuali infezioni secondarie.

Mostarda azotata: e' piu' tossica di quella di zolfo ed e' facile da sintetizzare. Prodotta come arma negli anni '20 e '30, la mostarda azotata era un **sottoprodotto degli studi farmaceutici tedeschi**.

Ha una liposolubilita' leggermente inferiore, ma un comportamento chimico-fisico molto simile a quella di zolfo. Un'altra forma di mostarda azotata, chiamata **HN2**, fu ottenuta come sottoprodotto nella produzione di armi chimiche, ma trovo applicazione come **agente chemioterapico** .

Il suo analogo, l'**HN3**, e' invece rimasto principalmente un agente per armi chimiche, ma ha lo svantaggio di non poter essere conservato a lungo. Essendo molto piu' persistente della mostarda di zolfo, l'**HN3** e' considerato **utile strategicamente per contaminare il territorio e le basi logistiche e aeree del nemico**.

Lewisite: e' uno dei piu' importanti agenti chimici per uso bellico. Detta "**rugia** **della morte**". Durante la wwl gli USA ne trasportarono in Europa circa 150 tonnellate, ma la sostanza non venne **mai usata in battaglia** e le scorte furono poi gettate nell'oceano alla fine della guerra. Alla fine della wwII, gli USA ne avevano ripreso la produzione, ma nel 1946 le scorte furono neutralizzate con varechina e riversate nel golfo del Messico. La lewisite e' un liquido oleoso e incolore non infiammabile, con un odore simile a quello del geranio. Contiene **arsenico** ed e' un agente chimico meno persistente dell'iprite. E' molto tossico, specie per contatto cutaneo. Piccole quantita' di liquido sulla pelle provocano dolore gia' dopo alcuni secondi. L'ustione da acido provoca vesciche estese. Successivamente viene assorbita all'interno dell'organismo e agisce come veleno sistemico su vari organi.

Fu usata dalle truppe giapponesi contro la Cina nella wwII.

Ossima di fosgene: e' il risultato di vecchi esperimenti russi che studiavano disinfettanti contro gli scarafaggi. Sono gas urticanti e danneggiano sia i polmoni che la cute. Da non confondere con il fosgene, che e' un gas asfissiante, l'ossima di fosgene e' classificata tra i vescicanti, ma ha una azione molto piu' rapida sulla pelle.

Agisce per **clorurazione di certi gruppi di aminoacidi nelle proteine**. Ha sia una azione immediata, che persistente per via sistemica. Poiche' per proteggere la pelle dall'esposizione sono sufficienti barriere relativamente semplici, la ossima di fosgene e' poco utile come arma, anche se puo' essere utilizzata come arma contro truppe prive di equipaggiamento e addestramento contro le armi chimiche.

Fenildicloroarsina (PD): ha fortemente tossica e irritante, ed e' molto persistente. E' un agente vescicante, ma anche un potente irritante su naso e gola. Durante la WWII, gli eserciti italiano e tedesco erano in possesso di riserve di iprite e di PD.

Agenti emotossici

Sono veleni che bloccano il rilascio o l'utilizzazione dell'ossigeno presente nel sangue, provocando asfissia. Es. l'acido cianidrico blocca l'enzima fondamentale del metabolismo aerobico (*citocromo c ossidasi*, nei mitocondri). L'intossicazione da gas cianuro e' uno dei maggiori pericoli negli incendi di strutture che contengono quantita' rilevanti di materiale sintetico.

L'alta volatilita' degli agenti emotossici gioca a sfavore del loro uso come armi chimiche. Il basso tasso di persistenza invece puo' avere dei vantaggi: dopo un attacco con questi composti, non si deve attendere molto prima che le forze attaccanti possano avanzare.

Gli agenti emotossici **acido cianidrico (AC)** e **cloruro di cianogeno (CK)** furono impiegati sporadicamente durante la wwI.



AC



CK

Il cloruro di cianogeno viene prodotto dall'ossidazione del **cianuro di sodio** con **cloro**



Il cloruro di cianogeno è soggetto a lenta **idrolisi** in acqua, rilasciando **acido cianidrico**



Acido cianidrico (HCN): durante la wwII fu uno dei massimi strumenti per lo sterminio di massa, molto utilizzato per uccidere prigionieri nelle celle dei campi di concentramento. L'acido cianidrico era infatti il principio attivo del gas **Zyklon B** prodotto dalla azienda chimica tedesca **IG Farben** e usato nei campi di concentramento. Prima di essere usato come strumento di genocidio, l'acido cianidrico fu utilizzato nella wwI.

E' soggetto a rapida polimerizzazione e quindi molto instabile, quindi e' considerato poco valido come arma chimica.

Secondo fonti non ufficiali, negli anni '80 l'acido cianidrico **fu utilizzato dal governo siriano** in occasione di una rivolta ad Hama, **e dall'Iraq** nell'attacco alla citta' curda di Halabja nel 1988 e a Shahabad, in Iran, durante la guerra Iran-Iraq (1980-1988).

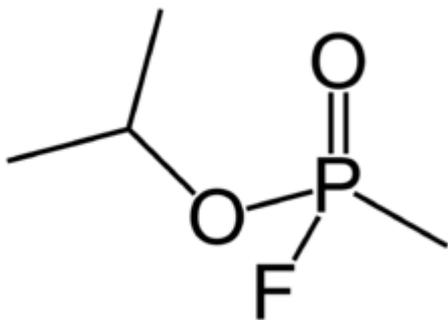
*Cloruro di cianogeno (CK): e' un composto molto volatile, ma e' meno a rischio di incendio o di esplosione rispetto all'acido cianidrico e quindi **meno problematico da manipolare**. E' uno dei reagenti **usati nell'industria della produzione di gomma sintetica**. La Francia, durante la wwl, mise a punto una combinazione di AC e CK (la cosiddetta manghinite): **il CK e' l'irritante che avrebbe costretto i soldati togliersi le maschere esponendosi a gas letali**. Come l'AC, anche il CK tende a polimerizzare spontaneamente e quindi veniva combinato a stabilizzanti come il pirofosfato di sodio per aumentarne i tempi di conservazione.*

Agenti neurotossici (gas nervini)

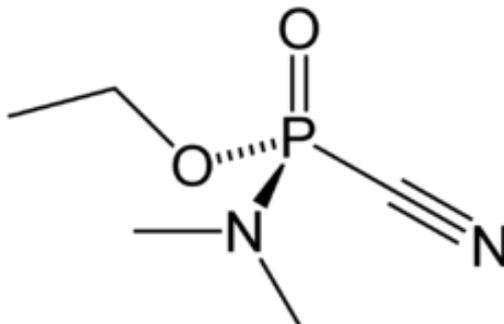
Agiscono sia per inalazione sia per contatto. Sono detti anche “armi chimiche di seconda generazione”, sono molto simili agli organofosfati usati in agricoltura, soprattutto come insetticidi. Comprendono il **tabun (GA)**, il **Sarin (GB)**, il **soman (GD)** e il **VX**.

Paralizzano la muscolatura respiratoria e sono in grado di provocare la morte in pochissimi minuti. Il grado di persistenza e' variabile: composti come il sarin creano una situazione pericolosa sul campo per un tempo piuttosto breve, mentre agenti piu' persistenti quali il VX rimangono pericolosi per giorni o settimane se contaminano il terreno. Queste sostanze nacquero negli anni '30 nella industria tedesca IG Farben da ricerche su composti per uso agricolo. Fu cosi' che nacquero i **gas nervini della serie G** (come Germania): il **tabun**, il **sarin**, e il **soman**.

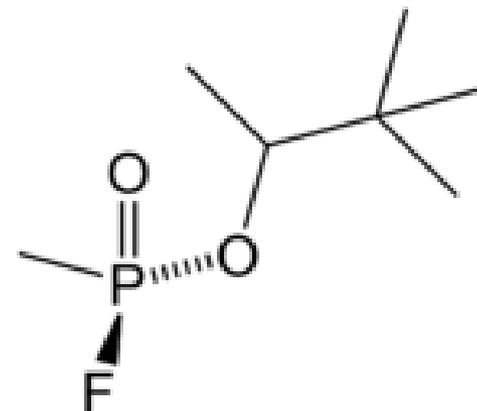
Durante la guerra fredda, la principale munizione chimica posseduta dall'esercito americano era la bomba a grappolo M-34 caricata a Sarin.



Sarin

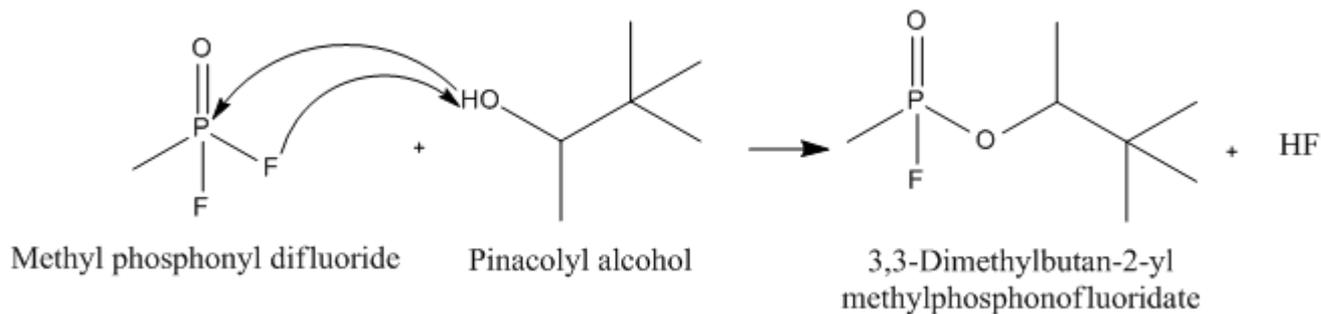


Tabun



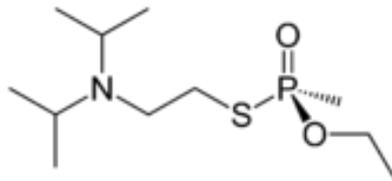
Soman

Sintesi del soman:



I neurotossici della **serie V (VE, VG, VM e VX)** sono composti simili a quelli della serie G ma **molto piu' letali**. Gli agenti di tipo V hanno una **maggiore tossicita'** e resistenza rispetto a quelli G. Poiche' evaporano molto piu' lentamente, sono pericolosi non tanto in forma di vapore, ma per contatto cutaneo.

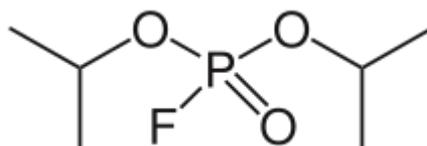
La loro alta persistenza li rende adatti a contaminare strade e terreni per bloccarne l'accessibilita' per settimane.



VX

(diisopropilammino)etilmetilfosfonotiolato

Il **diisopropilfluorofosfato (DFP)** pur essendo molto meno tossico degli agenti della serie G **rimane liquido a T molto piu' basse e formava una miscela stabile con l'iprite**. Venne quindi progettata un'arma che non solo conteneva un agente nervino (il DFP) ma che agiva in sinergia con un vescicante per aumentarne l'efficacia a temperature invernali. Il DFP e' anche noto come inibitore della colinesterasi nella cura del glaucoma (Floropryl).



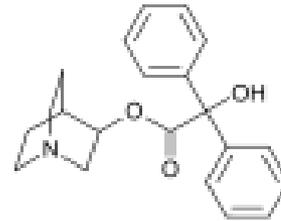
DFP

I neurotossici sono le sostanze favorite dalla maggior parte degli stati e delle organizzazioni terroristiche che intendono dotarsi di armi chimiche perché sono **tra i più letali** e i più adatti dal punto di vista tecnico. Inoltre possono essere fabbricati a partire dagli **stessi precursori utilizzati per la produzione di composti a uso civile**, come pesticidi e sostanze antincendio.

I neurotossici **attaccano gli enzimi presenti nell'organismo**. L'enzima fondamentale per le normali funzioni del sistema nervoso e per la contrazione e il successivo rilassamento muscolare è l'**acetilcolinesterasi**. Quando un agente neurotossico come il sarin blocca l'azione di questo enzima, il soggetto viene affaticato dalla contrazione costante, i muscoli si indeboliscono, nei polmoni si ha broncocostrizione e quindi un aumento della concentrazione di anidride carbonica (acidosi). La necessità dell'organismo di espellere la crescente quantità di anidride carbonica conduce ad uno stato di affaticamento molto grave e la respirazione si blocca completamente. **Bastano 10-15 mg di VX (quindi una goccia), a contatto con la pelle per uccidere un uomo**. I sintomi tuttavia possono comparire anche dopo diverse ore dal contatto.

Incapacitanti e sostanze psicoattive

Un buon incapacitante deve avere le seguenti caratteristiche: gli effetti devono avere una certa durata (ore, giorni), non deve mettere a rischio la vita della vittima o provocare lesioni, la guarigione deve essere spontanea senza cure mediche, deve essere immagazzinabile. L'unico incapacitante psicoattivo di cui si conosce l'uso in guerra è il **BZ** (benzilato di 3-quinuclidinile) che appartiene al gruppo della belladonna (alcaloidi).

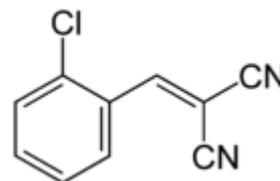


BZ (“agente buzz”): è una sostanza molto potente della famiglia della belladonna. Attacca il sistema nervoso centrale e può compromettere le facoltà mentali della vittima producendo forti allucinazioni. A causa dell'elevata tossicità e della bassa predicibilità, fu poi abbandonato negli anni '80. Si ritiene però che sia stato usato dall'esercito popolare jugoslavo contro i profughi bosniaci nel 1995. Secondo altre fonti, l'Iraq avrebbe sviluppato un agente simile, o lo stesso BZ, chiamato **agente 15**.

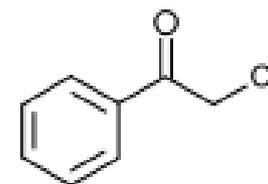
Agenti di disturbo o antisommossa

Gli agenti antisommossa sono considerati armi chimiche dalla Convenzione del 1993 se utilizzate per scopi bellici, anche se e' permesso il loro uso interno per il mantenimento dell'ordine. Il piu' delle volte gli antisommossa sono usati per sedare disordini o come strumento non letale per disperdere folle incontrollate.

Le truppe americane ne fecero uso in Corea e in Vietnam. Fu proprio l'uso controverso dei lacrimogeni in Vietnam a innescare violente proteste contro l'uso di erbicidi nel sud est asiatico. L'uso di CS e CN fu anche autorizzato per il controllo di prigionieri iracheni durante l'operazione Desert Storm (1991).



CS



CN

La distinzione tra agenti antisommossa e armi chimiche e' comunque piuttosto arbitraria: alcuni agenti, come il CN, erano infatti stati originariamente concepiti come armi chimiche vere e proprie. Il **CS** (dalle iniziali dei suoi inventori, Corson e Stoughton) ha sostituito quasi ovunque il CN da molti anni ed e' diventato **l'agente antisommossa piu' utilizzato**.

I gas lacrimogeni sono spesso solidi a temperatura ambiente e vengono dispersi in forma di aerosol, in soluzione liquida, oppure in forma di vapore.

Gli effetti del CS non persistono per piu' di 20 minuti dal momento dell'evacuazione dell'area. Irritano gli occhi e le mucose della bocca e del naso.

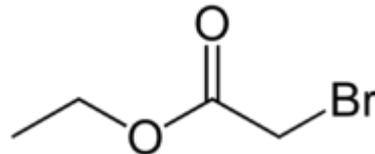
Poiche' i loro effetti sono simili, pur non essendo letali, a quelli delle armi chimiche, gli agenti antisommossa possono essere classificati secondo categorie usate per le armi chimiche: lacrimogeni, starnutatori ed agenti emetici (composti dell'arsenico della serie D).

Gia' nel 1912 i poliziotti francesi avevano scoperto che il bromoacetato di etile, una sostanza estremamente irritante, era utile per tenere sotto controllo le folle violente. Successivamente, gas lacrimogeni furono utilizzati da soldati francesi nella ww1.

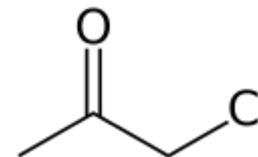
Anche la Germania successivamente sviluppo' agenti chimici di questo tipo utilizzando composti organici alogenati, cioe' contenenti Br, Cl, o I), sviluppando ad es. il bromuro di xilile (T-stoff), che e' tecnicamente un irritante della famiglia dei lacrimogeni.

Nel corso della ww1 furono utilizzati 6000 tonnellate di lacrimogeni. Un certo numero di sostanze organiche vennero sistematicamente alogenate, testate su cavie umane, e poi usate in battaglia come agenti di disturbo.

Etilbromoacetato: Fu usato per la prima volta nel 1912 dalla polizia francese. Fu il primo gas da combattimento usato nella prima guerra mondiale, sparato usando granate da fucile (26 mm).

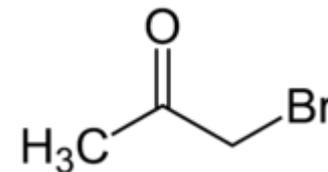


Cloroacetone: Nel 1914, sostituì l'etilbromoacetato nelle granate francesi sia lanciate a mano che sparate con i fucili. È un lacrimogeno molto potente.

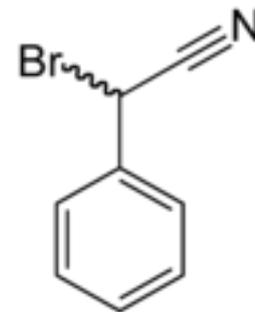


Bromuro di xilile (T-stoff): fu il primo vero e proprio agente chimico per uso bellico usato dall'esercito tedesco nel 1915. Tuttavia questo composto corrode quasi tutti i metalli, rendendo necessario l'uso di fusti di piombo per contenere il liquido da usare nei proiettili di artiglieria. Come lacrimogeno, è più potente dell'etilbromoacetato. La sua presenza può essere rilevata anche a concentrazioni bassissime: 0.0018mg/l.

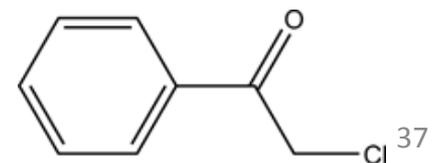
Bromoacetone (B-stoff): Chiamato Martonite dai francesi, e BA dagli inglesi, il bromoacetone venne ampiamente usato durante la ww1 a causa del suo forte potere lacrimogeno.



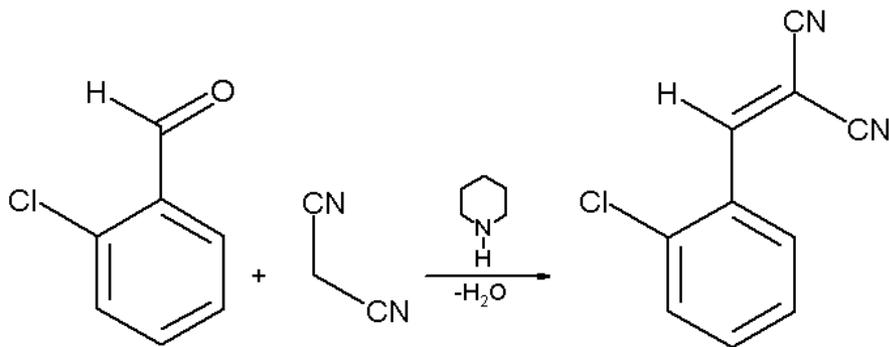
Cianuro di bromobenzile (CA): La produzione su scala industriale cominciò nel 1914. È un potentissimo lacrimogeno, fu usato sia da francesi che da americani. Anche esso però corrodeva i metalli. Inoltre si deteriorava rapidamente e aveva una bassa resistenza al calore. Quindi il suo uso in proiettili di artiglieria richiedeva contenitori speciali e detonatori di piccola carica per evitare che la detonazione distruggesse la maggior parte dell'agente chimico.



CN (cloroacetofenone): poiché allo stato puro è in forma solida, la progettazione di armi chimiche basate su di esso è complessa. È uno dei lacrimogeni più potenti conosciuti. Può essere rilasciato in 3 modalità: disperso in forma di polvere cristallina attraverso una esplosione, generato termicamente per mezzo della combustione della polvere da sparo (è il metodo più efficace dal punto di vista bellico, una parte di CN e tre parti di polvere da sparo), disciolto in un solvente organico.

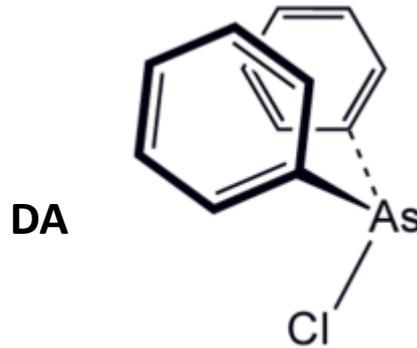


CS (*malolonitrile di orto-clorobenzene*): fu sintetizzato da Corson e Stoughton nel 1928 a partire dalla clorobenzaldeide e dal malononitrile ed e' **attualmente il gas antisommossa piu' usato**. Ha sostituito il CN presso l'esercito americano nel 1959. Per circa 15 minuti, causa lacrimazioni, secrezioni nasali e salivazione. IL CS puo' essere rilasciato in due modi: in forma di aerosol, con particelle il cui diametro varia da 3 a 5 micron oppure mediante l'uso di una granata termica che genera fumo contenente CS.



Agenti emetici

Nella ww1 si face uso di agenti antisommossa per azioni belliche. La Germania utilizzava una miscela di difenilcloroarsina (DA) e difenilcianoarsina (DC). Queste sostanze vengono definite “**agenti vomitivi**” o emetici. Possono essere letali se utilizzati in luoghi chiusi. Per comune accordo tra i paesi aderenti alla NATO, tutte le sostanze di questo tipo sono in essi proibite.



DM (adamsite, difenilammilarsina): provoca dolori intensi a occhi, naso e gola, e vomito e contrazioni intestinali. E' un composto dell'arsenico, come la lewisite, o la DA o la DC. Prima di venir sostituita dal gas lacrimogeno CN, la DM era l'agente emetico piu' comune.

Gli agenti antisommossa sono proibiti in guerra

La convenzione sulle armi chimiche del 1993 **proibisce l'uso di agenti chimici antisommossa in guerra**. Gli USA però si sono riservati il diritto di farne uso in talune circostanze specifiche:

- Operazioni di antiterrorismo e salvataggio di ostaggi
- Operazioni di salvataggio di civili al di fuori di conflitti armati interni o internazionali
- Operazioni militari all'interno di un'area in cui si svolge un conflitto armato quando lo stato non è parte in causa nel conflitto (es. USA in Somalia, Bosnia, e Ruanda).
- Operazioni di pace consensuali nel caso lo stato beneficiario abbia autorizzato l'uso della forza

Gli USA usarono il CS in Vietnam per fare cessare il fuoco nemico durante il recupero dei piloti americani abbattuti nella giungla.

Erbicidi

Sebbene alcuni li considerino armi chimiche, gli erbicidi (o diserbanti) sono proibiti dalla Convenzione del 1993 solo nel caso in cui vengano usati come strumento di guerra. Gli erbicidi usati sia per scopi civili che militari sono:

- Paraquat (dipiridile)
- Agente Bianco (Picloram)
- Agente Arancio
- Agente Blu (acido dimetilarsenico)

L'agente arancio e altri erbicidi furono usati nella guerra del Vietnam per distruggere le coltivazioni del nemico e per togliergli la copertura offerta dal fogliame.

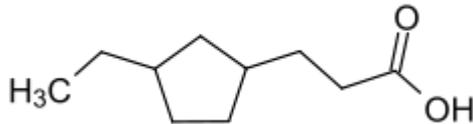
Fumogeni

Si usa il tetracloruro di titanio.

Agenti incendiari

Il *Napalm* e' catalogato tra le armi chimiche. Sviluppato negli USA negli anni '40. Una combinazione di saponi di alluminio di due acidi grassi, l'acido **naftenico** e l'acido **palmitico** (estratto dalle noci di cocco), diede origine ad un gelificante (ispessente) che venne combinato con benzina.

Nel corso della wwII vennero fabbricate circa 40 mila tonnellate di napalm da utilizzare in bombe incendiarie o lanciafiamme.



Acido naftenico



Acido Palmitico

Spettrometria di massa

La spettrometria di massa e' un metodo analitico utilizzato per la caratterizzazione di specie molecolari in **quantita' anche estremamente limitate**. Essa viene frequentemente utilizzata assieme alla gascromatografia (GC-MS).

Nello spettrometro di massa le molecole del composto in esame vengono portate allo **stato gassoso** e sottoposto ad un **bombardamento da parte di un fascio di elettroni**, che da' origine alla formazione di ioni positivi, ioni negativi e specie radicaliche.

Gli ioni positivi vengono accelerati sotto l'azione di un campo elettrico e separati in base al loro rapporto massa/carica.

Regolando l'energia degli elettroni, si riescono a formare prevalentemente ioni con una sola carica positiva dato che **il potenziale di seconda ionizzazione e' in genere molto maggiore di quello di prima ionizzazione**. Quindi le specie caratterizzate da un diverso rapporto massa/carica separate dallo strumento sono in effetti ioni con la stessa carica (+1) e con massa diversa. **Lo spettrometro di massa misura quindi la massa delle specie ioniche formate in seguito al bombardamento elettronico delle molecole in esame.**

Il bombardamento elettronico delle molecole di un determinato composto produce una serie di ioni. La semplice asportazione di un elettrone dalla molecola in esame porta alla formazione dello **ione molecolare**, che sostanzialmente **possiede una massa uguale a quella della molecola. Lo ione positivo così formato possiede un elettrone spaiato e quindi è uno ione radicalico.**

Un altro processo che deriva dalla collisione con gli elettroni è la **frammentazione della molecola** con formazione di varie specie ioniche e radicaliche.

Gli ioni possono essere rilevati con lo spettrometro di massa solo se la loro vita media è superiore ad un valore minimo, che per molti strumenti è dell'ordine di **10⁻⁵ sec.**

Gli ioni, dopo il processo di separazione, raggiungono un **rivelatore a scintillazione** che dà origine ad una corrente ionica proporzionale al numero di cariche elettriche portate dagli ioni (**fotomoltiplicatore**).

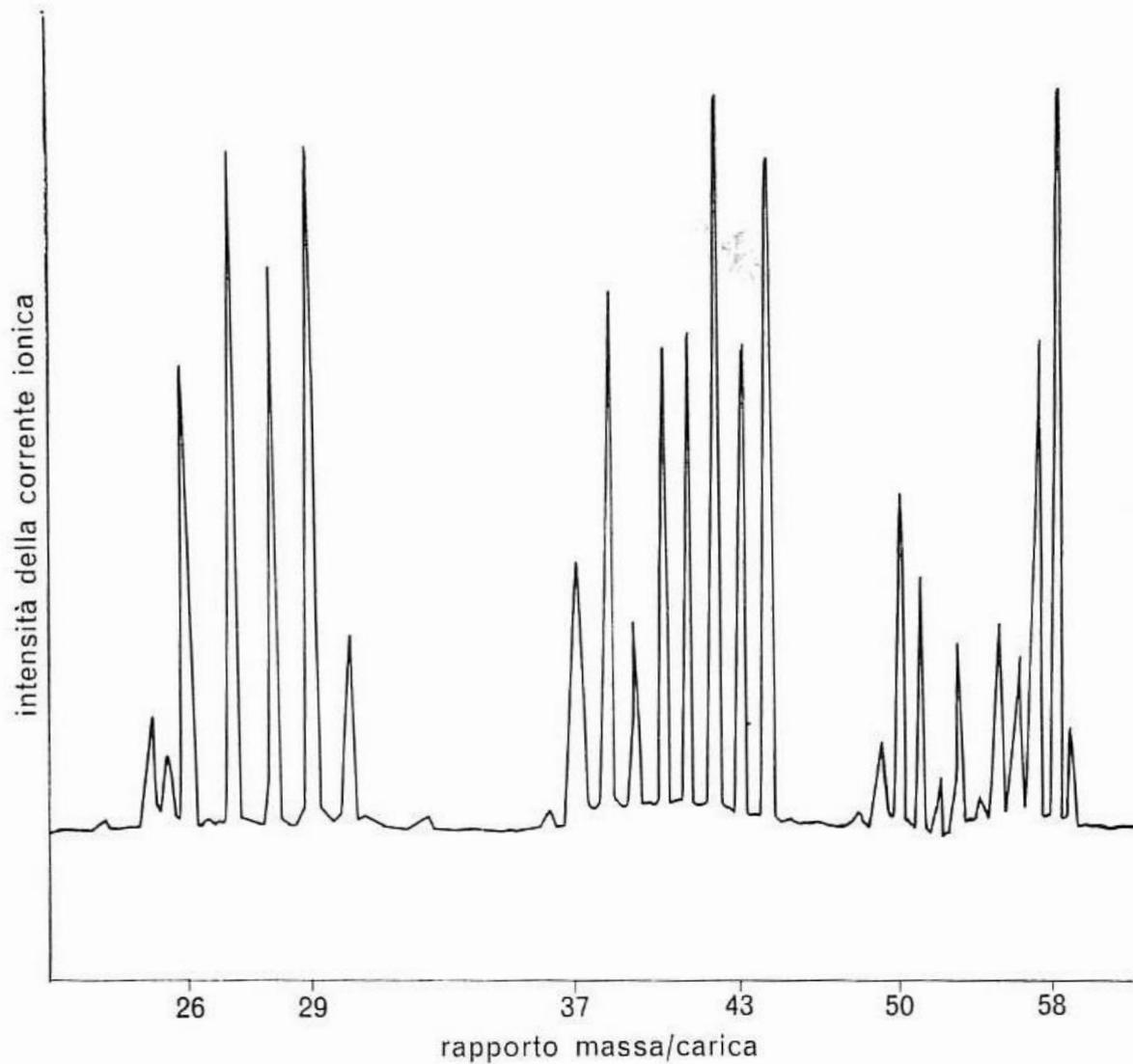


Fig. 27.1. Spettro di massa sperimentale.

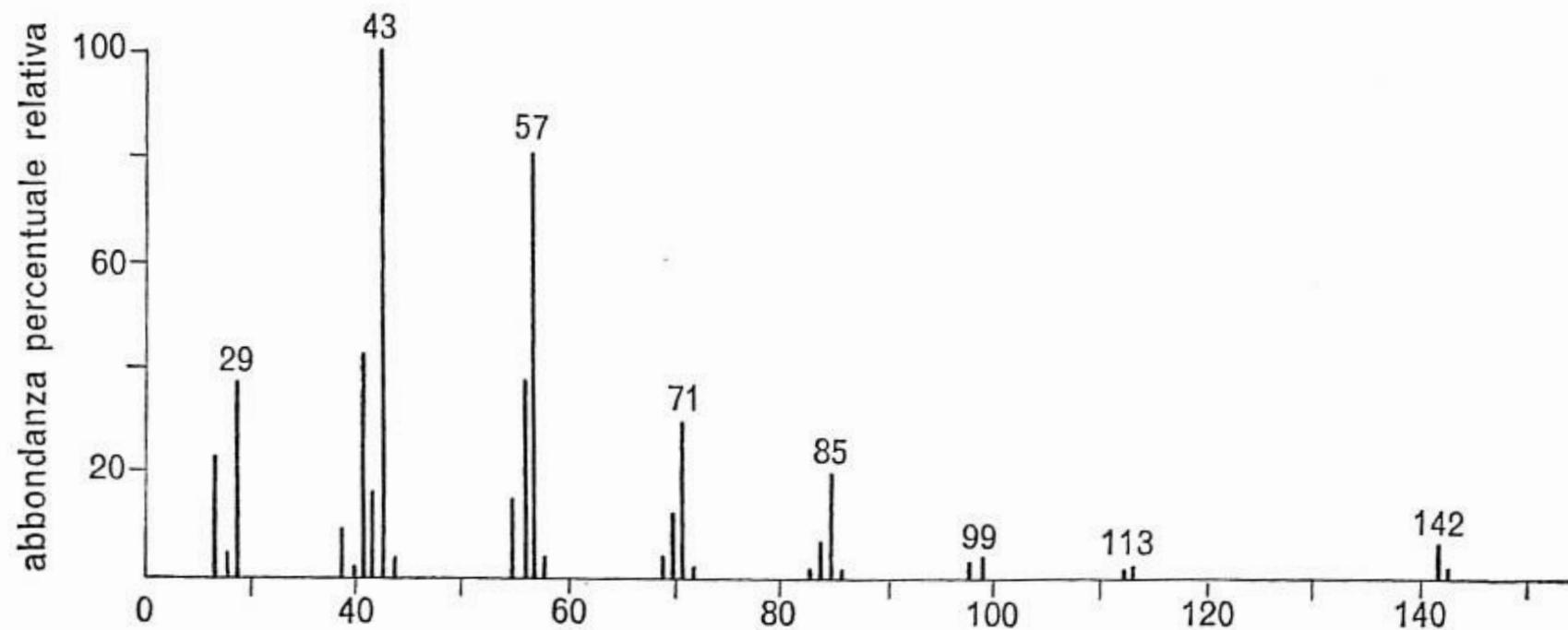


Fig. 27.2. Spettro di massa di un idrocarburo saturo a catena lineare (*n*-decano).

La qualità di uno spettrometro di massa dipende principalmente dal **campo di masse esplorabile, dalla sensibilità e dal potere risolutivo.**

Sensibilità: minima quantità di sostanza che è in grado di fornire uno spettro nel quale i picchi più significativi compaiono con un rapporto segnale/rumore nettamente rilevabile. Di solito si possono rilevare picchi la cui altezza è lo 0.1% del totale → **Qualità del rivelatore**

Negli strumenti di migliore qualità lo spettro di massa viene registrato simultaneamente a diverse sensibilità così che nello spettro a bassa sensibilità vengano messe in evidenza le altezze relative dei picchi più intensi mentre in quello ad alta sensibilità, nel quale i picchi più intensi vanno fuori scala, si valutano invece le altezze relative dei picchi minori → **Intervallo dinamico del rivelatore**

Il potere risolutivo è espresso in base al rapporto $m/\Delta m$, dove Δm rappresenta la differenza minima di massa tra due picchi di uguale intensità i cui massimi siano situati in corrispondenza delle masse m e $m + \Delta m$ che siano ancora nettamente differenziabili.

Due picchi si considerano risolti se l'intensita' in corrispondenza del minimo (valle) che si rileva tra di essi e' minore o uguale al 10% dell'intensita' massima dei picchi.

Ad es. per potere distinguere i picchi dei ioni N_2^+ (massa = 28,006) e CO^+ (massa = 27,995) occorre uno strumento con potere risolutivo maggiore di 2500.

Il potere risolutivo in genere diminuisce all'aumentare della massa.

Vi sono vari tipi di spettrometri di massa:

- 1) A focalizzazione semplice
- 2) A doppia focalizzazione
- 3) Cicloidali
- 4) A tempo di volo
- 5) A quadrupolo

Spettrometro a focalizzazione semplice:

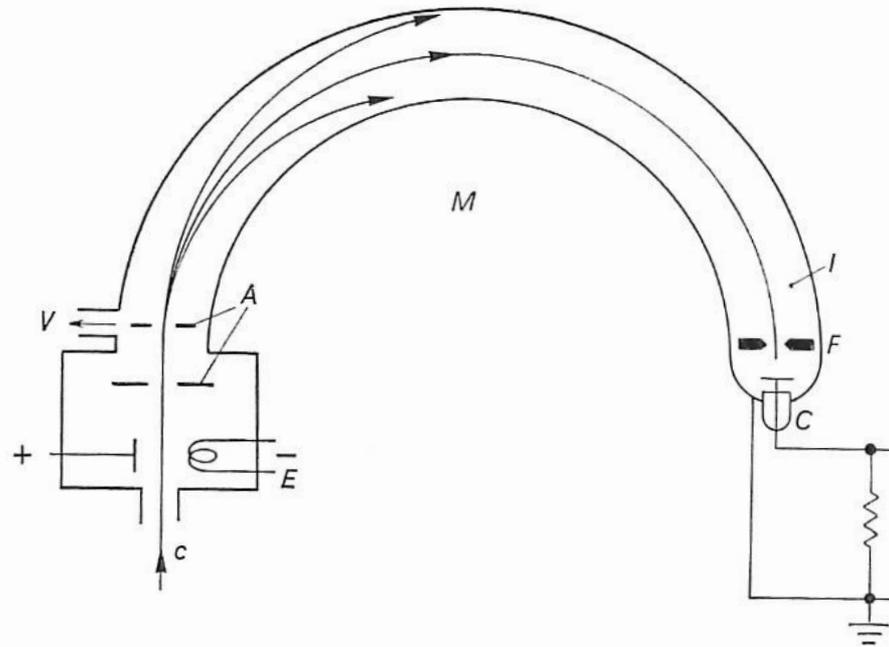


Fig. 27.3. Schema di spettrometro di massa a focalizzazione semplice. *C*: introduzione del campione; *E*: fucile elettronico; *A*: regione di accelerazione degli ioni; *V*: al vuoto; *I*: fascio ionico; *F*: fenditura; *C*: collettore di ioni; *M*: campo magnetico perpendicolare al piano del disegno; *T*: tubo elettrometrico.

Il campione viene introdotto nella camera di ionizzazione.

Se si tratta di un **gas**, esso viene immesso alla pressione di circa 0,01 Torr in un serbatoio che comunica con la camera di ionizzazione attraverso un setto poroso.

I **liquidi**, preventivamente portati allo stato di vapore mediante riscaldamento, vengono introdotti nell'apparecchio sempre tramite il serbatoio.

I **solidi** vengono invece portati in prossimità del filamento riscaldato che genera il fascio di elettroni e vaporizzati alla pressione esistente nella camera di ionizzazione (circa 10^{-4} Pascal o 10^{-6} Torr)

Nella camera di ionizzazione il filamento riscaldato a circa 2000 deg C genera un fascio di elettroni che, accelerati da un elettrodo positivo, attraversano una fenditura e **bombardano le molecole presenti**. L'energia degli elettroni viene opportunamente regolata (10-80 eV). Le molecole non ionizzate sono pompate via.

Un campo elettrico (800-8000 V) accelera gli ioni positivi, i quali passano nella camera di separazione attraverso alcune fenditure che ne isolano uno stretto fascio.

L'energia cinetica degli ioni all'uscita dalla fenditura e'

$$qV = [1/2]mv^2$$

dove V e' la tensione, q la carica degli ioni, m la loro massa e v la velocita', che e' essenzialmente quella fornita dal campo elettrico.

Nella camera di separazione (mantenuta alla pressione di 10^{-5} - 10^{-6} Pascal, o 10^{-7} - 10^{-8} Torr, un campo magnetico perpendicolare alla direzione del fascio costringe gli ioni a compiere un cammino circolare.

Il cammino circolare e' la risultante dell'azione bilanciata della forza centripeta prodotta dal campo magnetico e delle forza centrifuga sviluppata dalle particelle

$$Hqv = mv^2/R$$

dove H e' l'intensita' del campo magnetico e R e' il raggio di curvatura.

Sostituendo la velocita' v con il valore della equazione $qV = [1/2]mv^2$, si ha:

$$m/q = H^2R^2/2V$$

Quindi gli ioni positivi percorrono un cammino con raggio di curvatura diverso a seconda del valore m/q.

Gli ioni con il valore appropriato del rapporto m/q dopo aver percorso il cammino di raggio R caratteristico dello strumento raggiungono il collettore di ioni (detector) e viene registrata la corrente ionica. Variando il valore di V (con H costante) o di H (con V costante) si focalizzano sulla fenditura del collettore ionico le varie specie e si misurano le corrispondenti correnti ioniche. Si ottiene cosi' lo spettro di massa.

Spettrometri a doppia focalizzazione:

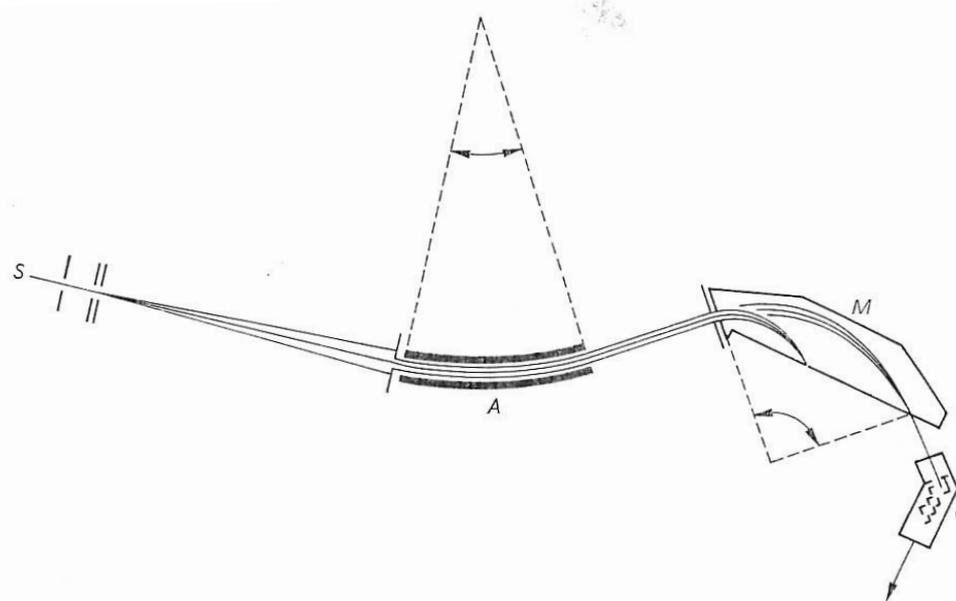


Fig. 27.4. Schema di spettrometro di massa a doppia focalizzazione. *S*: sorgente ionica; *A*: analizzatore; *M*: analizzatore magnetico; *C*: collettore di ioni e amplificatore.

Qui il fascio ionico proveniente dalla camera di ionizzazione viene **prima sottoposto all'azione di un campo elettrico radiale** che li porta a fuoco con uguale energia su una fenditura (che funziona come sorgente secondaria) **e poi all'azione del campo magnetico**.

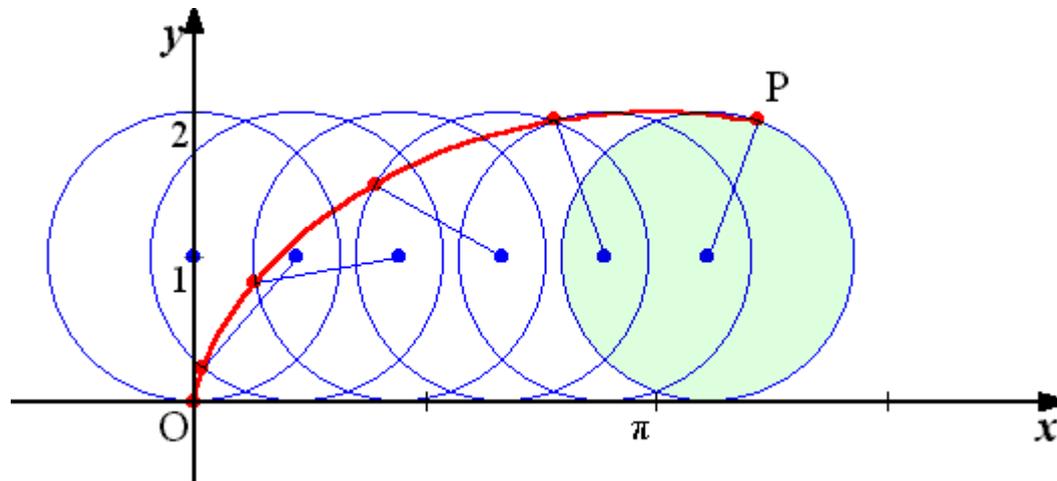
Ciascuno di questi campi costringe gli ioni ad un cammino curvo.

La separazione delle masse e' migliore che con gli apparecchi a focalizzazione semplice.

All'aumento della risoluzione si accompagna pero' una piu' debole intensita' delle correnti ioniche prodotte. Quindi e' necessaria una amplificazione maggiore, Il potere risolutivo e' maggiore di 20.000 e si possono esplorare masse fino a 5000.

Spettrometri cicloidali:

Qui i campi elettrico e magnetico agiscono contemporaneamente in direzioni perpendicolari tra loro e fanno compiere agli ioni un cammino cicloidale.



Si possono impiegare magneti di dimensioni ridotte e costruire in tal modo **apparecchi compatti** con esplorazioni delle masse fino a 1000 e poteri risolutivi dell'ordine di 1000.

Spettrometri a tempo di volo:

In questi strumenti **manca il campo magnetico.**

All'uscita della camera di ionizzazione, gli ioni possiedono sostanzialmente la stessa energia cinetica. **Quindi le velocità acquistate dagli ioni sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle rispettive masse.**

Facendo compiere agli ioni un certo cammino lineare tra la camera di ionizzazione ed il collettore di ioni, le particelle di massa diversa raggiungono il collettore di ioni in tempi diversi, dati dall'equazione:

$$T = K (m/q)^{1/2}$$

dove K e' una costante che dipende dalle condizioni operative.

Si puo' quindi utilizzare il diverso tempo impiegato per raggiungere il detector per ottenere l'esplorazione delle masse. A questo scopo **le molecole che entrano nella camera di ionizzazione vengono sottoposte ad un bombardamento elettronico prodotto con impulsi molto brevi (0.25 μ s).** Anche il voltaggio che accelera le particelle e' pulsato con la stessa frequenza.

Gli ioni che arrivano al detector provocano per urto l'emissione di elettroni che vengono raccolti successivamente da un tubo fotomoltiplicatore). **La registrazione dello spettro ha luogo in tempi brevi e quindi sono rilevabili anche quelle specie che hanno una vita media molto bassa.**

Spettrometri a quadrupolo:

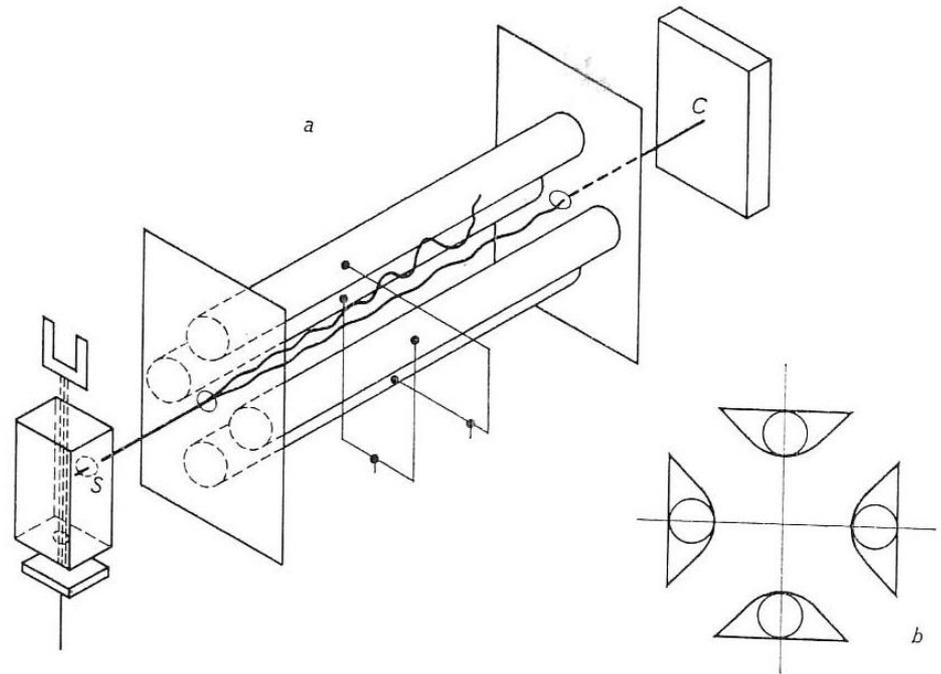
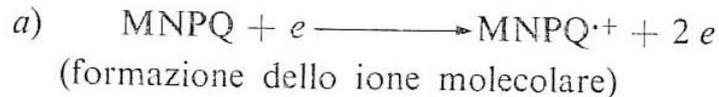


Fig. 27.5. a) Schema di spettrometro di massa a quadrupolo; b) disposizione delle aste perpendicolarmente alla direzione del fascio ionico.

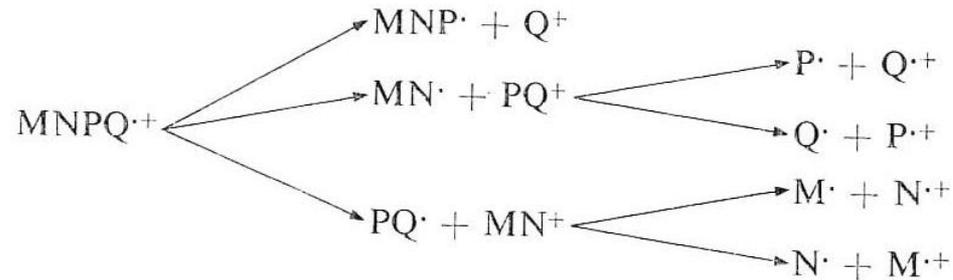
La camera di separazione e' formata da quattro sbarre metalliche parallele alla direzione del fascio ionico. **Le sbarre opposte sono collegate tra loro elettricamente.** Tra la due coppie di sbarre viene applicata una differenza di potenziale e viene sovrapposta una corrente alternata a radiofrequenza. **Le specie ioniche entrando nel campo cosi' prodotto sono costrette ad un cammino oscillante che varia al variare del rapporto m/q .** Solo gli ioni dotati di un certo rapporto m/q raggiungono il collettore ionico: gli altri vengono deviati sulle sbarre. **Variando la differenza di potenziale applicata o la frequenza della corrente alternata si puo' fare l'esplorazione delle masse.**

Processi di ionizzazione:

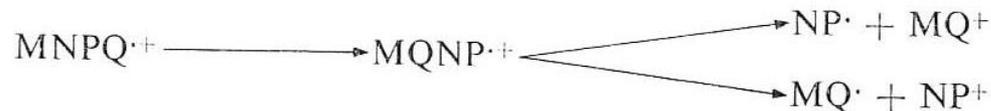
La ionizzazione viene ottenuta prevalentemente con il bombardamento elettronico. Si può però produrre ionizzazione mediante irradiazione ultravioletta o per interazione con specie ioniche prodotte chimicamente.



b) frammentazioni, quali:



oppure trasposizioni seguite da frammentazioni



I processi di frammentazione danno origine ad una varietà di picchi tanto maggiore quanto più la molecola è complessa.

c) Interazioni tra lo ione molecolare e molecole non ionizzate, come



Lo ione molecolare rappresenta la specie più importante per l'individuazione del composto perché ne fornisce il peso molecolare. L'intensità del picco dello ione molecolare dipende dalla sua stabilità. La vita dello ione deve essere almeno dell'ordine di 10^{-5} sec affinché esso non si modifichi prima di raggiungere il detector.

La stabilità maggiore la si registra in composti con sistemi di **elettroni π** . Picchi molecolari intensi si hanno anche con i **composti ciclici**.

Ordine di stabilità :

composti aromatici > olefine coniugate > composti aliciclici > solfuri > idrocarburi lineari > mercaptani > chetoni > ammine > esteri > eteri > idrocarburi ramificati > alcoli.

Es. mentre nel naftalene, l'altezza del picco dello ione molecolare è pari circa al 45% dell'altezza di tutti i picchi, quello dell'n-decanolo ha una altezza che è lo 0.002% dell'altezza totale. Quindi per certi composti come gli alcoli l'individuazione dello ione molecolare è difficile.

Il numero di massa M del picco molecolare e' quello della molecola ione formata dai nuclidi piu' abbondanti in natura degli elementi costituenti.

Poiche' la maggior parte degli elementi e' formata da piu' di un isotopo, accanto al picco M vi sono picchi meno intensi con masse $M+1$ e $M+2$.

La presenza nello spettro dei picchi molecolari isotopici e' di notevole aiuto per l'individuazione delle possibili formule del composto.

L'esame dei picchi di frammentazione presenti nello spettro e della loro intensità relativa possono in molti casi permettere l'accertamento del composto in esame. Per es. i composti paraffinici a catena lineare presentano picchi intervallati di 14 unità nel numero di massa. Infatti le paraffine lineari danno una serie di ioni che si differenziano per il numero di gruppi CH_2 ai quali spetta appunto il numero di massa 14.

Es. di individuazione della formula dai picchi di frammentazione:

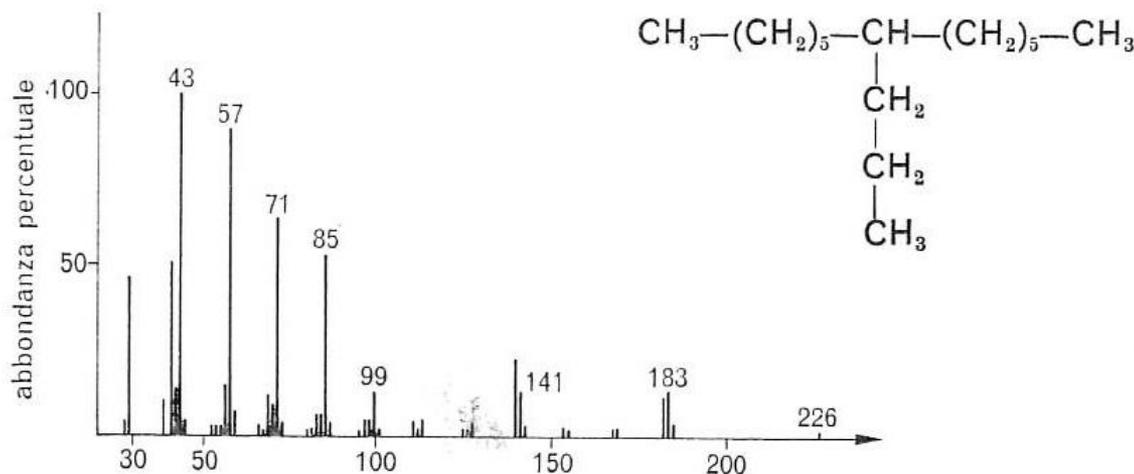


Fig. 27.6. Spettro di massa di un idrocarburo con formula bruta $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$.

In base alla massa dello ione molecolare ($M = 226$) e alla abbondanza delle specie isotopiche, la formula risulta essere $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Si tratta quindi di un idrocarburo paraffinico. Lo spettro è caratterizzato da picchi netti corrispondenti alle masse 183, 141, 99 e inoltre da picchi che differiscono di 14 unità (99, 85, 71, 57, 43, 29).

Risoluzione dello strumento:

Se si dispone di uno spettrometro di massa ad elevata risoluzione la scelta delle formule puo' essere compiuta in base al valore leggermente diverso delle masse molecolari effettive di composti con formula diversa e con lo stesso numero di massa. Es. CO e N₂, come visto prima.

Gas Cromatografia

Con il termine cromatografia si indicano le tecniche separative applicabili a miscele di sostanze e basate sulla distribuzione tra due fasi in cui si utilizza la diversa velocità con cui i differenti componenti di una miscela migrano in una fase stazionaria sotto l'influenza di una fase mobile che ha il compito di trascinare lungo il sistema cromatografico i soluti che costituiscono la miscela in esame.

La fase stazionaria è in genere disposta in una colonna. La fase mobile fluisce in continuo contatto con la fase stazionaria.

Nella gascromatografia si utilizza un gas come fase mobile. La fase stazionaria può essere costituita da un **adsorbente solido** (cromatografia gas-solido, o GSC) o da un **liquido non volatile trattenuto da un supporto inerte** (cromatografia gas-liquido, o GLC).

Il campione da analizzare, che deve essere costituito da sostanze volatili e termicamente stabili alla temperatura a cui si opera, viene iniettato in testa alla colonna e, trasformato in vapore, viene trascinato dalla fase mobile che è un gas (detto gas di trasporto o gas vettore)

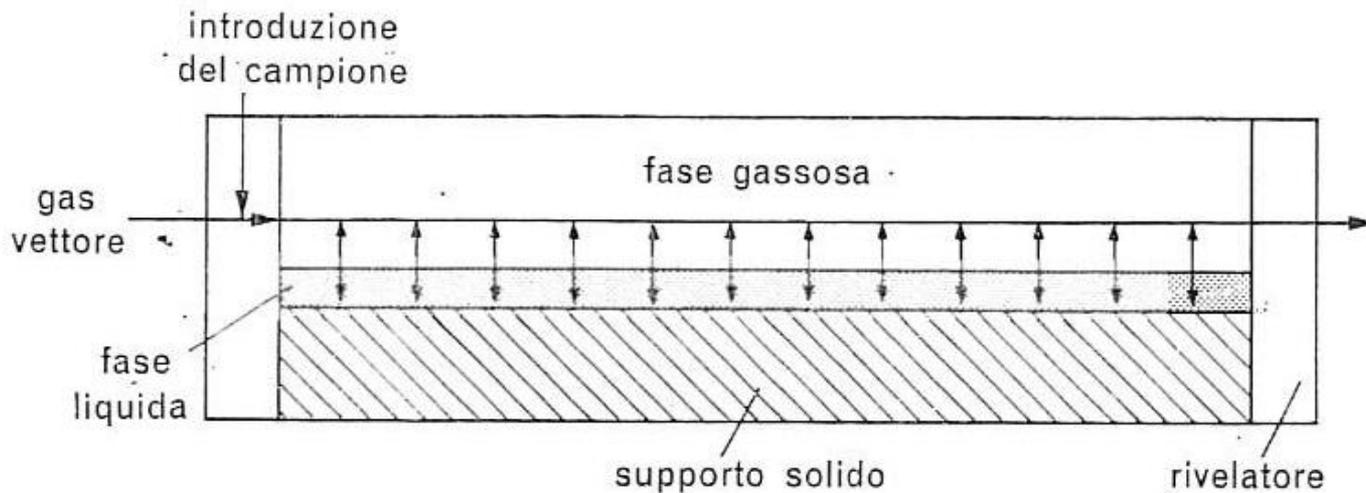


Fig. 32.1. Rappresentazione schematica del processo cromatografico. Le doppie frecce rappresentano gli equilibri di ripartizione tra le due fasi man mano che il soluto avanza nella colonna.

Rappresentazione schematica del processo GLC.

La fase stazionaria e' disposta su del materiale opportunamente scelto e la fase mobile fluisce in modo continuo su di essa. Quando un campione, convertito in fase vapore, e' trasportato dalla fase mobile nella colonna, si distribuisce fra la fase mobile e quella liquida seguendo il cammino indicato dalle frecce.

Il comportamento di una sostanza che prende parte a tale processo e' determinato dal **rapporto di ripartizione**

$$K_d = [\text{solute nella fase stazionaria}] / [\text{solute nella fase mobile}]$$

e dal **rapporto di capacita'**

$$K' = \text{tempo in fase liquida} / \text{tempo in fase gassosa} = K_d V_s / V_m$$

dove V_s e V_m sono i volumi della fase stazionaria (cioe' la fase liquida) e di quella mobile (gas) nella colonna.

Si deduce che tanto maggiore è la quantità di fase liquida nella colonna, tanto più soluto si scioglie in essa e tanto maggiore è il tempo che esso trascorre nella fase stazionaria e quindi risulta maggiore la capacità di ripartizione della colonna (risoluzione).

K' dipende dalle caratteristiche del soluto, da quelle della fase stazionaria, dalla quantità di questa e dalla temperatura.

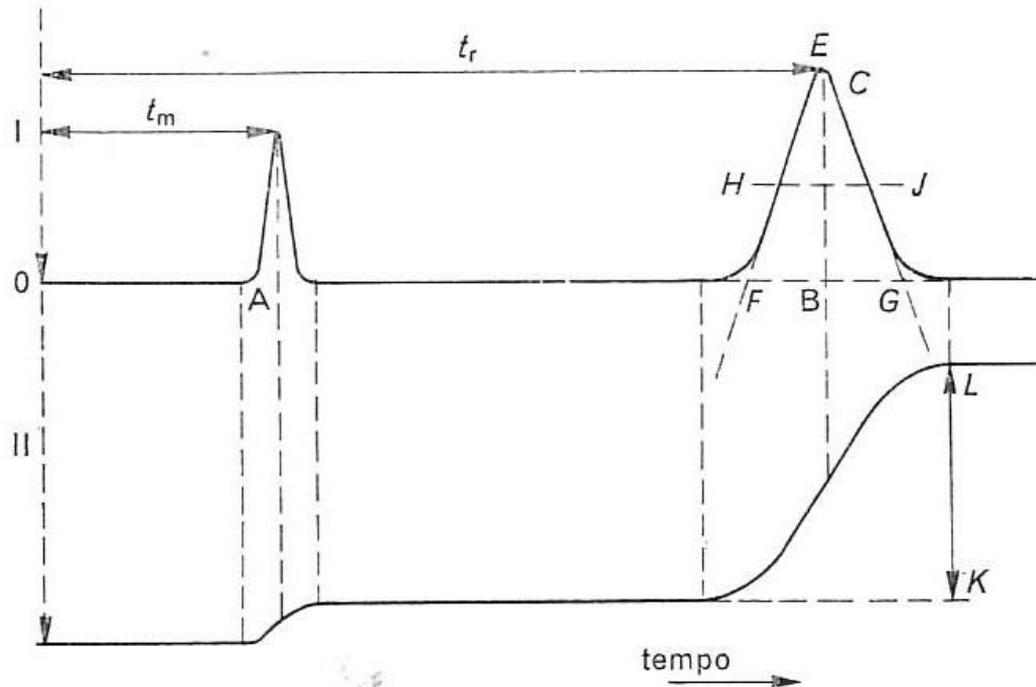


Fig. 32.3. Gascromatogramma di una miscela di 2 componenti A e B di cui il componente A non è trattenuto.

E' il cromatogramma relativo alla eluizione di due costituenti dei quali il primo, in concentrazione minore, non viene trattenuto dalla fase stazionaria e quindi fuoriesce dalla colonna assieme al gas di trasporto (t_m = tempo morto) mentre il secondo subisce un processo di ripartizione, con t_r come tempo di ritenzione.

Il cromatogramma e' registrato sia con un rivelatore differenziale (I) che con uno integrale (II).

Agenti Biologici

Le **armi biologiche** fanno uso di **agenti patogeni**. Più che armi di distruzione di massa (“**weapons of mass destruction**”) sono armi di sterminio (“**mass casualty weapons**”) perché danneggiano un grande numero di persone più che distruggere edifici o strutture.

Le principali modalità di funzionamento sono: **l’inalazione, l’infezione attraverso ferite aperte, la contaminazione di cibi e bevande**. Possono essere utilizzate in testate missilistiche, bombe o dispositivi a spruzzo.

La maggior parte degli agenti biologici sono efficaci se vengono diffusi sotto forma di **aerosol**, le cui minuscole particelle sono in grado di penetrare in profondità nei polmoni. Il diametro ottimale per riuscire ad arrivare agli alveoli è di **1-5 micron**: le goccioline di queste dimensioni raggiungono gli alveoli polmonari e innescano l’infezione.

I microbi patogeni e le tossine presenti in natura sono **migliaia**, ma solo per circa 150-200 di essi e' stata riconosciuta la capacita' di danneggiare l'uomo.

Solo una trentina sono considerati possibili armi biologiche e la loro efficacia e' molto variabile.

Gli agenti biologici considerati adatti all'uso come armi hanno in comune una o piu' delle seguenti caratteristiche:

- Capacita' di infettare in modo efficiente anche in piccole dosi
- Alta virulenza.
- Capacita' di rimanere attivi durante produzione, immagazzinamento e manipolazione.
- Periodo di incubazione breve tra infezione e comparsa dei sintomi
- Resistenza alle cure mediche
- Possibilita' economica di produzione in quantita' militarmente significative
- Facilita' di dispersione e resistenza agli agenti ambientali
- Possibilita' di proteggere dall'agente patogeno le forze attaccanti

Come nel caso delle armi chimiche, lo scopo delle armi biologiche e' quello di incapacitare, non necessariamente di uccidere le forze nemiche. Quindi gli agenti patogeni sono valutati per la loro infettivita' piu' che per la loro letalita'.

Es. la **febbre Q** non e' quasi mai letale, ma basta un singolo organismo patogeno (*Coxiella burnetii*) nei polmoni per causare l'infezione.

Il virus dell'encefalite equina venezuelana e' raramente letale ma ha fatto parte del programma biologico di USA e URSS a causa della sua elevata infettivita'.

Alcuni patogeni molto contagiosi possono avere un effetto boomerang su chi li utilizza, ma questo non basta per eliminarli dalla lista (concetto di **mutual assured destruction (MAD)** simile a quello dell'escalation nucleare)

Ad es. i sovietici hanno effettuato esperimenti con il **virus del vaiolo**, che è estremamente contagioso ed ha una mortalità del 30%. Il vaiolo è stato **definitivamente debellato** una ventina di anni fa e non si sono più verificati casi sull'uomo.

Attualmente quasi tutti gli abitanti degli USA sono vulnerabili al virus del vaiolo dato che la **vaccinazione obbligatoria** è stata abolita all'inizio degli anni '70 per la popolazione civile e nel 1989 per l'esercito.

Per loro natura, **gli agenti biologici hanno un effetto ritardato**, una caratteristica che li rende molto svantaggiosi per alcuni ma molto vantaggiosi per altri. Le armi biologiche sono considerate armi strategiche per la loro capacita' di causare molte vittime su vaste aree. **Es. un Kg di antrace e' in grado di uccidere centinaia di migliaia di persone in un'area metropolitana.**

Utilizzando le moderne tecniche di **bioingegneria** si possono **potenziare gli agenti biologici esistenti** per farne armi biologiche ideali, tipo batteri resistenti agli antibiotici o **manipolarne il DNA** per rendere gli agenti piu virulenti o aumentarne la resistenza facendoli rimanere attivi fino al raggiungimento del bersaglio.

Di almeno una ventina di paesi si sa che hanno programmi di armi biologiche, mentre un centinaio ha i requisiti (esperienza tecnica, attrezzature infrastrutture) per svilupparne uno.

The Nobel Prize in Chemistry 1993



Kary B. Mullis



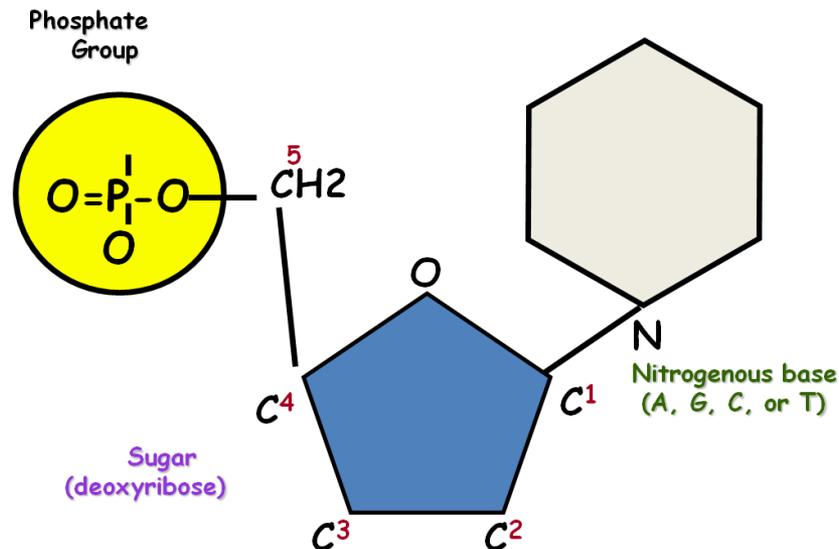
Michael Smith

The Nobel Prize in Chemistry 1993 was awarded **"for contributions to the developments of methods within DNA-based chemistry"** jointly with one half to Kary B. Mullis **"for his invention of the polymerase chain reaction (PCR) method"** and with one half to Michael Smith **"for his fundamental contributions to the establishment of oligonucleotide-based, site-directed mutagenesis and its development for protein studies"**.

DNA

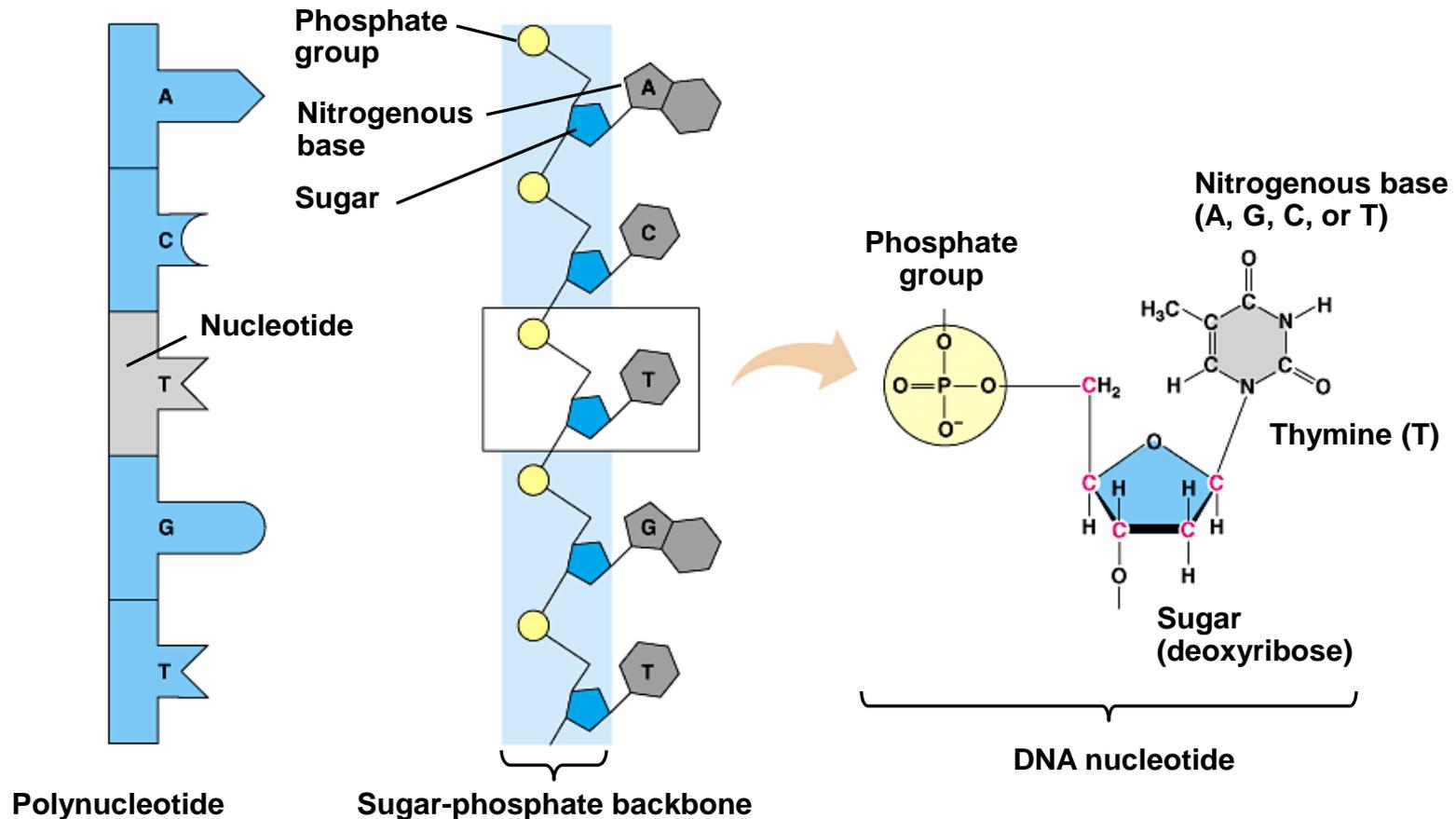
- Stands for **Deoxyribonucleic acid**
- Made up of subunits called **nucleotides**
- **Nucleotide** made of:
 1. **Phosphate group**
 2. **5-carbon sugar**
 3. **Nitrogenous base**

DNA Nucleotide

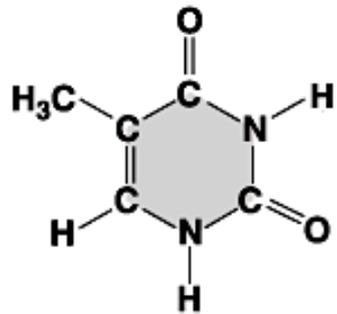


DNA and RNA are polymers of nucleotides

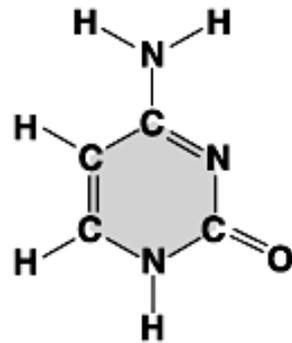
- DNA is a nucleic acid, made of long chains of nucleotides



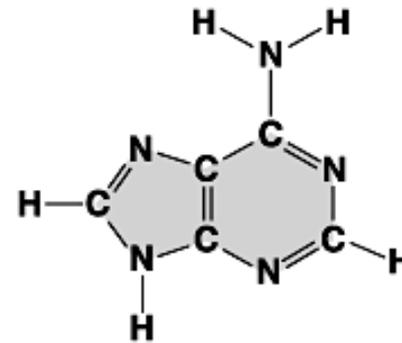
- DNA has four kinds of bases, A, T, C, and G



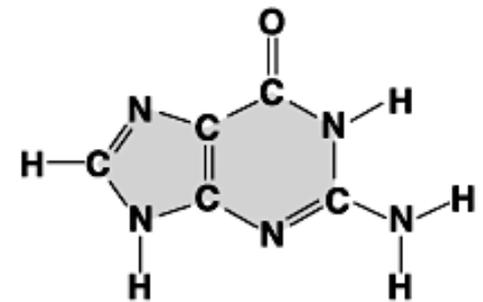
Thymine (T)



Cytosine (C)



Adenine (A)



Guanine (G)

Pyrimidines

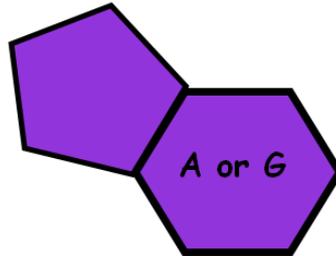
Purines

Nitrogenous Bases

- Double ring **PURINES**

Adenine (A)

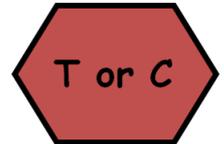
Guanine (G)



- Single ring **PYRIMIDINES**

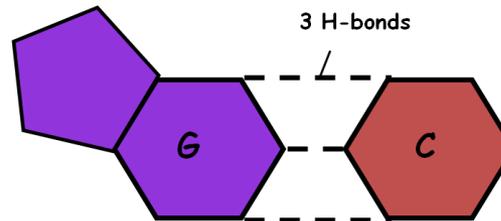
Thymine (T)

Cytosine (C)

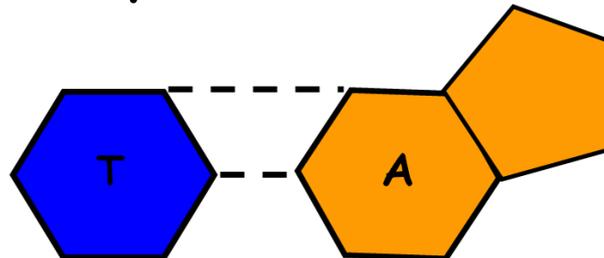


Base-Pairings

- **Purines** only pair with **Pyrimidines**
- **Three** hydrogen bonds required to bond **Guanine & Cytosine**

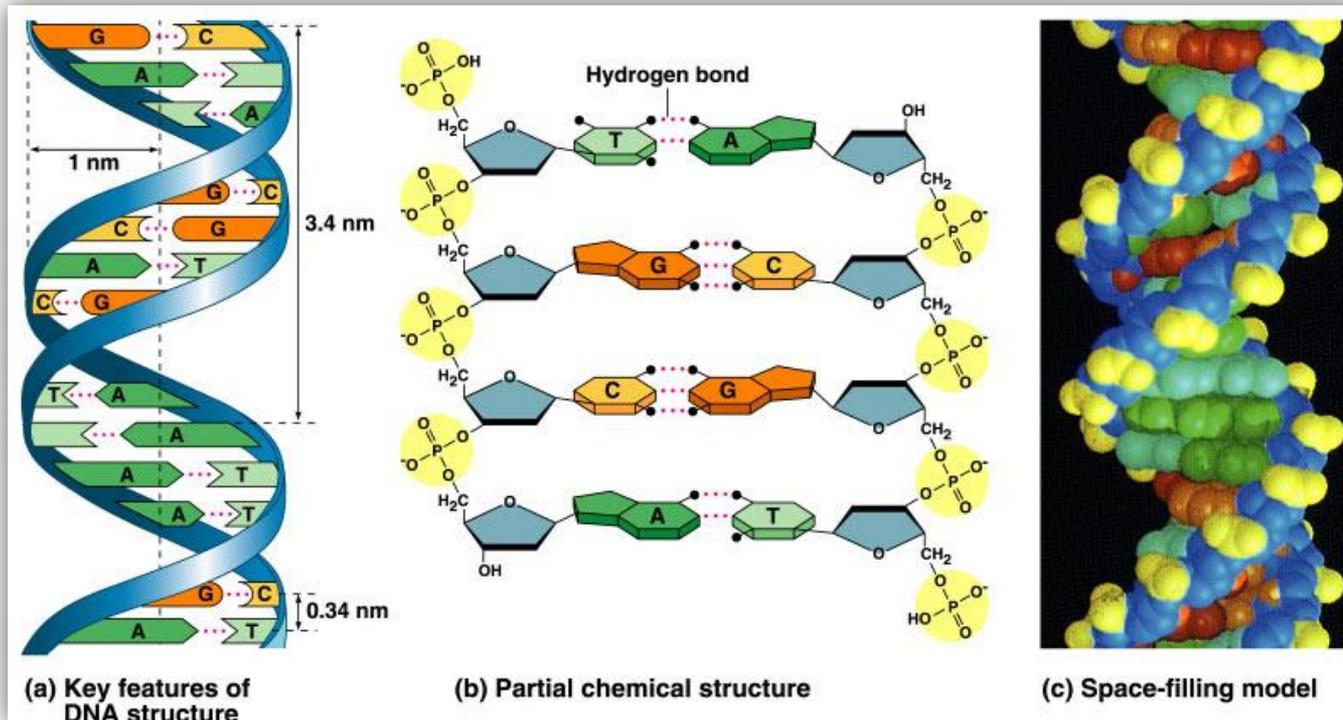


- **Two** hydrogen bonds are required to bond **Adenine & Thymine**

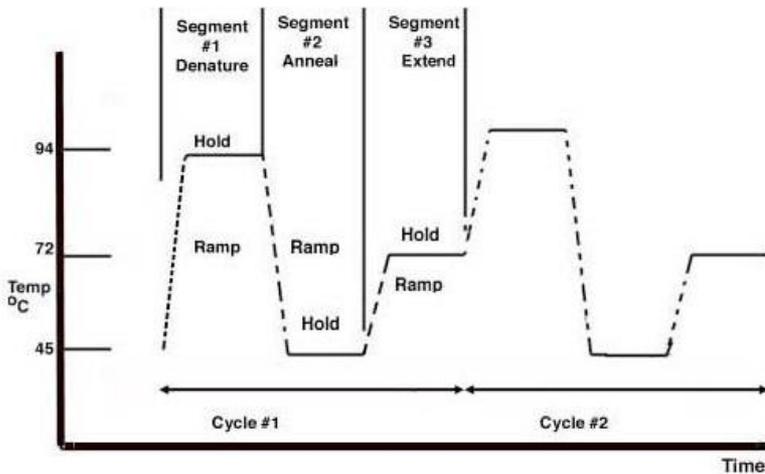


DNA

- Two strands coiled called a **double helix**
- **Sides** made of a pentose sugar **Deoxyribose** bonded to **phosphate** (PO_4) groups by **phosphodiester bonds**
- **Center** made of **nitrogen bases** bonded together by **weak hydrogen bonds**



Polymerase Chain reaction (PCR)

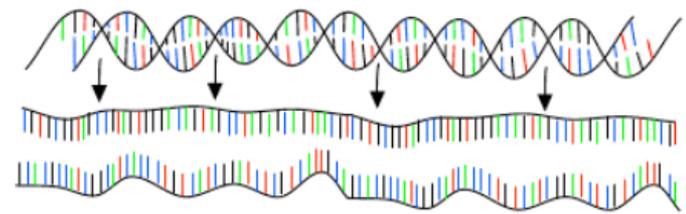


PCR : Polymerase Chain Reaction

30 - 40 cycles of 3 steps :

Step 1 : denaturation

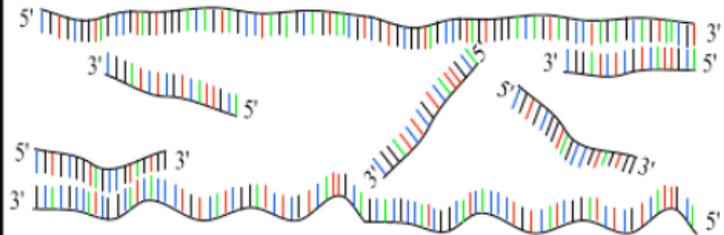
1 minut 94 °C



Step 2 : annealing

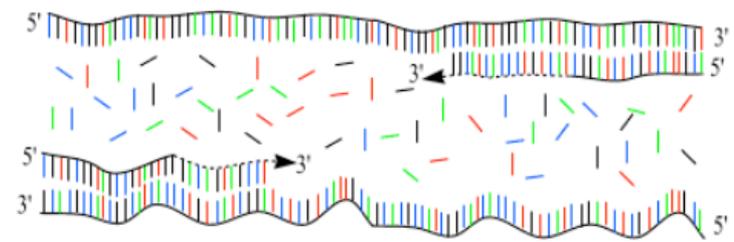
45 seconds 54 °C

forward and reverse primers !!!



Step 3 : extension

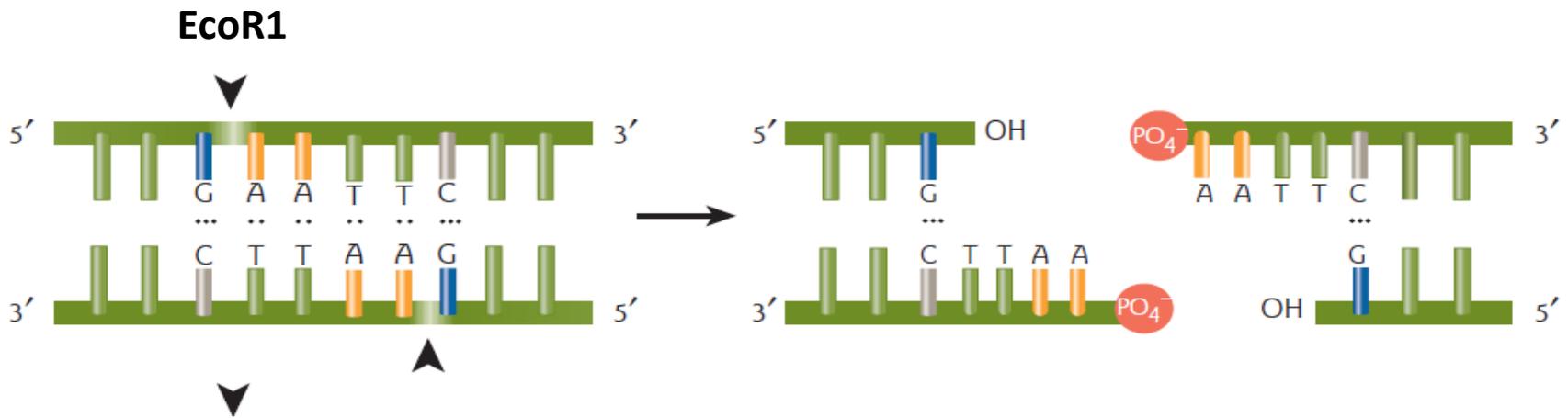
2 minutes 72 °C
only dNTP's



(Andy Vierstraete 1999)

Some enzymes, such as **EcoR1**, generate a **staggered cut**, in which the single-stranded complementary tails are called "sticky" or cohesive ends because they can hydrogen bond to the single-stranded complementary tails of other DNA fragments.

If DNA molecules from different sources share the same **palindromic recognition sites**, both will contain complementary sticky ends (single-stranded tails) when digested with the same restriction endonuclease



Restriction endonucleases catalyze the hydrolysis of phosphodiester bonds in palindromic DNA sequences to produce double-strand breaks, resulting in the formation of 5'-PO₄⁻ and 3'-OH termini with "**sticky ends**" (*HindIII*, *EcoRI*, and *BamHI*) or "**blunt ends**" (*SmaI*).

DNA ligase

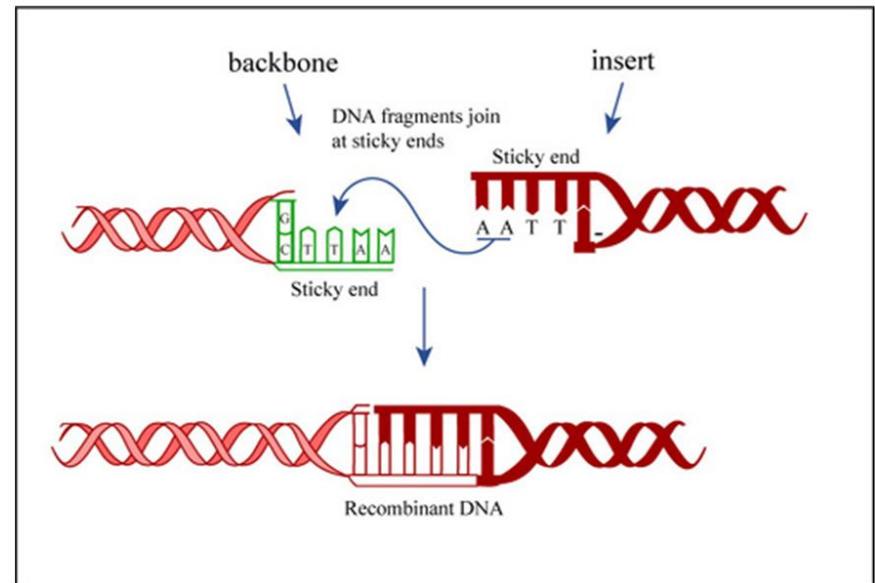
DNA ligases catalyze formation of a phosphodiester bond between the 5'-phosphate of a nucleotide on one fragment of DNA and the 3'-hydroxyl of another.

This joining of linear DNA fragments together with covalent bonds is called ligation.

Unlike the type II restriction endonucleases, DNA ligase **requires ATP as a cofactor**.

If restriction-digested fragments of DNA are placed together under appropriate conditions, **the DNA fragments from two sources can anneal to form recombinant molecules** by hydrogen bonding between the complementary base pairs of the sticky ends.

DNA ligase is required to seal the gaps, covalently bonding the two strands and regenerating a circular molecule.



Vector DNA

The fragments produced by digestion with restriction enzymes are ligated to other DNA molecules that serve as vectors. Cloning vectors are carrier DNA molecules

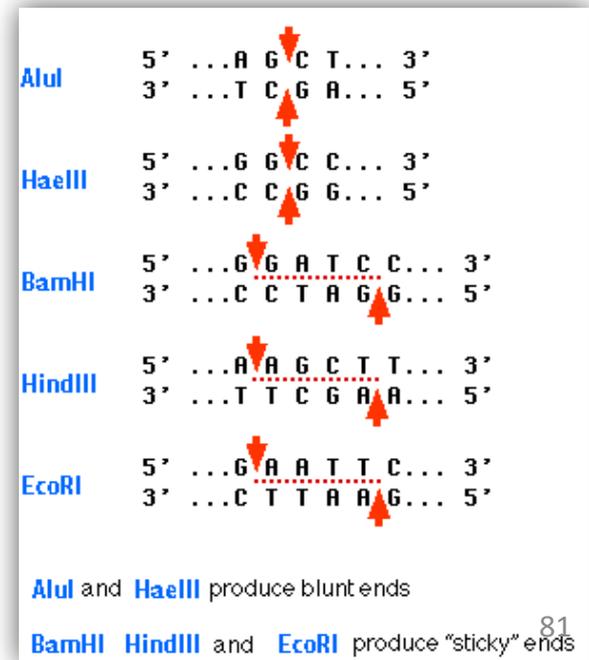
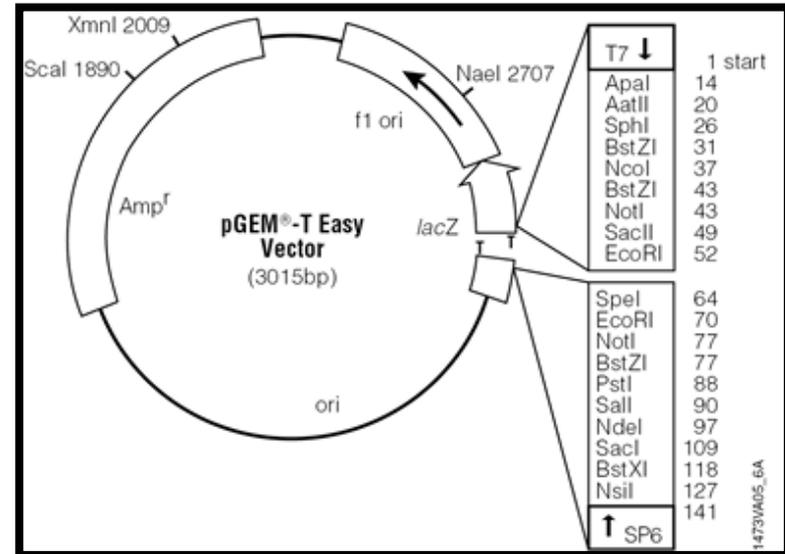
Four important features of all cloning vectors are that they:

(i) can independently replicate themselves and the foreign DNA segments they carry;

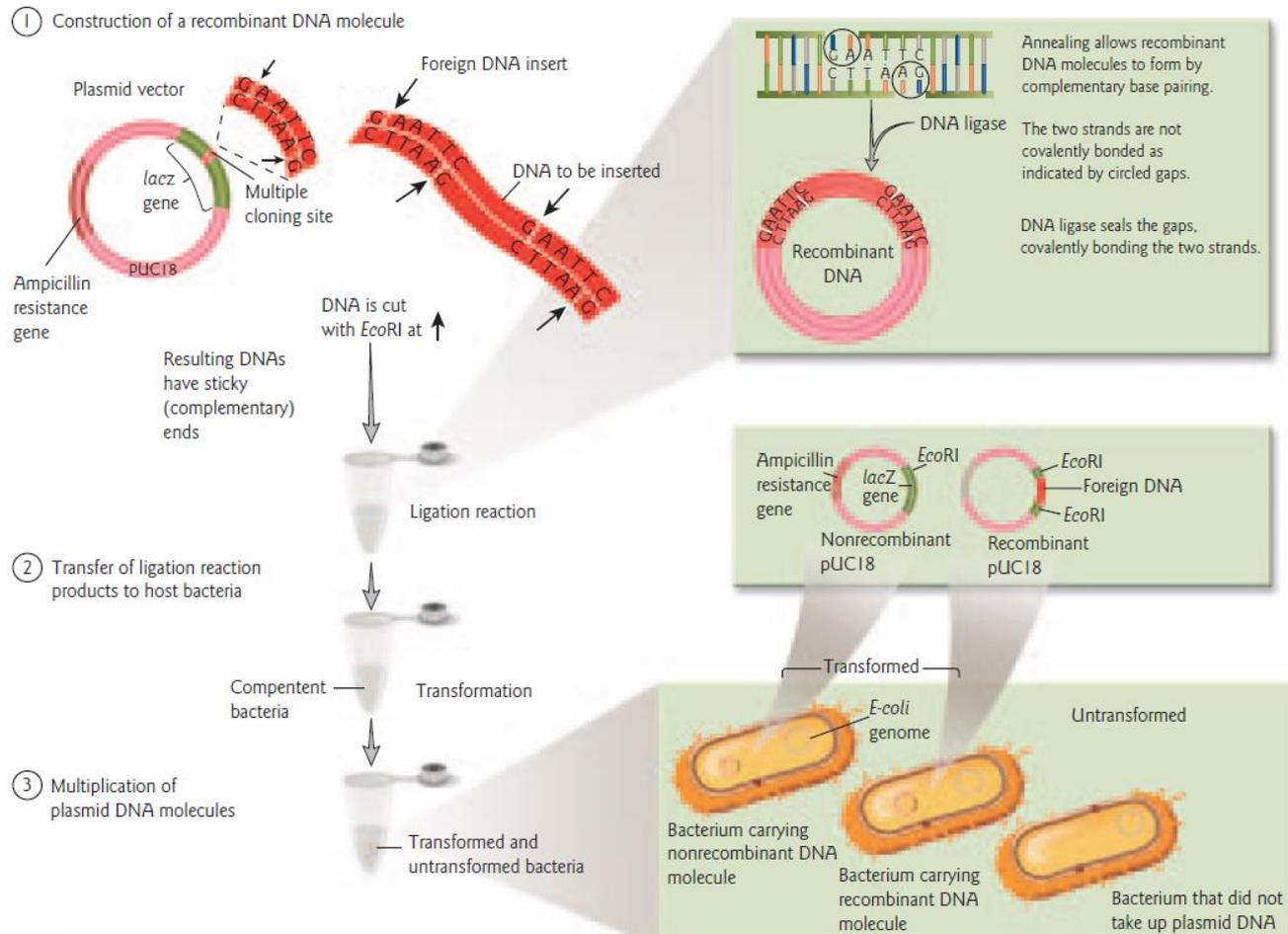
(ii) contain a number of **unique restriction endonuclease cleavage sites** that are present only once in the vector;

(iii) carry a **selectable marker** (usually in the form of antibiotic resistance genes or genes for enzymes missing in the host cell) to distinguish host cells that carry vectors from host cells that do not contain a vector;

(iv) are relatively **easy to recover** from the host cell.



Molecular cloning using a plasmid vector



Agenti per la guerra biologica

Le armi biologiche fanno uso di organismi viventi o di tossine da essi prodotte per danneggiare o uccidere uomini, animali o coltivazioni.

Gli agenti biologici impiegati comprendono: **batteri, virus e funghi**.

Le **tossine** utilizzate sono quelle prodotte da **batteri, funghi e anche altri organismi**.

I **batteri** vengono spesso usati per sfruttare la loro produzione di sostanze tossiche: un esempio e' il batterio responsabile dell'**antrace** (*Bacillus anthracis*), che produce una tossina letale una volta penetrato nell'organismo ospite.

I **virus** invece sono "**parassiti obbligati**", cioe' non possono riprodursi senza l'aiuto diretto di cellule viventi. Tra i virus figurano **il vaiolo, la febbre gialla, il Marburg** (parente stretto del virus **Ebola**). Inoltre va ricordata **l'afta epizootica**, da impiegare contro gli animali da allevamento.

Il piu' importante di questi e' il vaiolo, ora debellato, che causerebbe un disastro di enormi proporzioni se dovesse riemergere.

Alcuni patogeni come i batteri e forse anche i virus possono essere coltivati e manipolati in modo da aumentarne la virulenza (organismi "chimera").

Rispetto alle armi chimiche, gli agenti biologici possono lasciare un **“footprint” molto piu’ grande, cioe’ coprire un’area piu’ estesa**. Es. una nuvola di organismi aggressivi come le spore di antrace puo’ arrivare ad infettare fino a 200 km dalla sorgente dell’aerosol.

Numeri relativamente piccoli di germi possono causare danni tremendi. Si pensa che la dose letale di antrace per l’uomo sia di 8000 spore di circa 1 micron di diametro ciascuna, il che significa pochi respiri di un uomo in un’aria carica di spore.

Quindi gli agenti biologici sono molto piu’ potenti delle armi chimiche e meno costosi da sviluppare. Specialmente a confronto con le armi nucleari. La soglia tecnica per la produzione di microorganismi da utilizzare in armi biologiche e’ piuttosto bassa. La realizzazione di dispositivi in grado di disseminare gli agenti biologici e’ invece molto piu’ difficile.

Agenti biologici

Le armi biologiche fanno uso di agenti di diverso tipo, suddivisi **in tre grandi categorie**. Le prime due comprendono gli agenti patogeni microbici, cioè **batteri** e **virus**, in grado di causare malattie in uomini, animali e piante. La terza categoria è quella delle **tossine biologiche**, cioè veleni estratti da organismi viventi, usati in seguito come armi.

Il **batterio dell'antrace** e la **tossina del botulino** sono tra i candidati più probabili all'uso per scopi bellici. Un virus come l'Ebola invece, per quanto micidiale, (fino al 90% di mortalità: l'Ebola distrugge le cellule, soprattutto quelle che rivestono internamente i vasi sanguigni, facendole esplodere dopo la replicazione) presenta difficoltà di manipolazione.

L'URSS aveva costruito armi batteriologiche usando il virus Marburg, parente stretto dell'Ebola.

Nella maggior parte dei casi, le **tossine agiscono attaccando il sistema nervoso**, bloccando la trasmissione nervosa e paralizzando i muscoli della respirazione.

La quantità di agente necessario a provocare danno una volta penetrato nell'organismo, nonché l'entità del danno stesso, variano molto a seconda dei casi. Il batterio della **tularemia** (*Francisella tularensis*) è in grado di infettare un essere umano in seguito alla inalazione di meno di 50 microbi. A seconda del ceppo, tra il 30 e il 60% degli infettati non curati muore entro 30 giorni. Un solo batterio di *Coxiella burnetii* è in grado di provocare la **febbre Q** nell'uomo. La tossina del ricino, se ingerita o inalata, provoca febbre, nausea e costrizione toracica entro un giorno, e porta alla morte in meno di una settimana.

Batteri

Esistono quelli **Gram-positivi** e quelli **Gram-negativi**, a seconda se si colorano o no se trattati col colorante Gram.

La differenza principale tra i due tipi di batteri sta nella **struttura della parete cellulare**. Quelli Gram-positivi hanno sulla parete uno spesso strato costituito da un complesso di zuccheri e proteine chiamato **peptidoglicano**, mentre quelli negativi hanno uno strato molto piu' sottile di peptidoglicano, ma piu' complesso. Questi ultimi hanno al loro interno una endotossina che si chiama **lipopolisaccaride (LPS)**, una delle sostanze piu' mortali conosciute.

Alcuni batteri gram-negativi possono provocare uno shock tossico causando un abbassamento della pressione sanguigna che spesso porta alla morte. I gram-positivi producono invece esotossine, che in genere provocano solo la febbre.

Tra i batteri si annoverano anche le **rickettsie**, che però normalmente hanno bisogno di un ospite per moltiplicarsi, cioè durante il loro ciclo vitale diventano organismi parassitari. La malattia più nota causata da questi batteri è il **tifo** (causato dalla *Rickettsia prowazekii*), che ha flagellato moltissimi eserciti ed è quella che ha causato il maggior numero di morti.

L'esercito di Napoleone durante l'invasione della Russia nel 1812 perse circa 80 mila uomini a causa del tifo.

Un'altra rickettsia (*Coxiella burnetii*) causa la **febbre Q**, che è più adatta per guerra batteriologica poiché **forma spore resistenti ad avverse condizioni ambientali**.

I batteri sono organismi unicellulari che si riproducono molto rapidamente per divisione.

Tra gli agenti per armi biologiche che rientrano in questa categoria vi sono i batteri responsabili di **antrace, peste bubbonica e tularemia**.

Antrace: l'agente responsabile dell'antrace negli animali e nell'uomo e' il *Bacillus anthracis*, un batterio in grado di formare **spore**. Per spora si intende una **fase vitale del batterio** che e' adatta alla **sopravvivenza in ambienti estremi**. Nell'antrace cutaneo si forma una pustola coperta da una crosta nera. Molto meno comune e' l'antrace contratto attraverso l'ingestione di carne infetta. La malattia continua ad essere endemica in diverse zone dell'Africa e dell'Asia.

Una volta inalate, le spore riescono a raggiungere gli alveoli: da qui vengono poi trasportati fino ai linfonodi vicino ai polmoni, dove germinano.

Per la sua capacita' di formare spore, l'antrace e' un candidato ideale per armi biologiche e infatti e' stato molto studiato da USA e da URSS.

La maggior parte dei patogeni microbici sono troppo delicati per sopravvivere ad una esplosione, al caldo, alla luce solare intensa o altre condizioni ambientali critiche. Alcuni batteri, e tra questi l'antrace, sono però in grado di resistere ad una grande varietà di stress ambientali rendendosi "latenti" sotto forma di spore, cioè costruiscono attorno a se una spessa parete che li protegge dagli agenti esterni. Le spore di antrace si riattivano quando trovano di nuovo un ambiente favorevole, ad es. un organismo umano vivente.

Sempre la formazione di spore fa sì che l'antrace sia difficile da distruggere, sopravvivendo anche per decenni. Occorrono disinfettanti forti come la **formaldeide** per decontaminare superfici dalle spore.

Il periodo di incubazione dell'antrace varia tra 1 e 7 giorni. La morte avviene per **crisi respiratoria**.

L'Iraq ammise nel 1995 agli ispettori ONU di aver costruito delle armi all'antrace.

Peste: La *Yersinia pestis* e' un batterio gram-negativo che si trova tipicamente nei roditori. Nell'uomo la malattia si presenta in due forme: la **peste bubbonica**, trasmessa dalle pulci, e la **peste polmonare**, trasmessa per via aerea da persona a persona. In caso di guerra batteriologica il pericolo maggiore sarebbe costituito dalla peste polmonare, diffusa da batteri in sospensione aerea.

La peste bubbonica ha un **tasso di mortalita' del 50%**, mentre quella **polmonare**, se non curata con antibiotici, **del 100%**. La morte sopraggiunge per shock settico.

Diversamente da quelli dell'antrace, i batteri della peste non formano spore. Sono quindi piu' vulnerabili a stress ambientali e in genere muoiono dopo qualche ora di esposizione alla luce solare diretta.

Morva. Il bacillo *Burkholderia mallei* e' il responsabile della morva, una malattia che in genere colpisce asini, cavalli e muli. **Durante la ww1, la Germania li ha usati per infettare gli animali da soma usati dalle truppe zariste**, riducendo la capacita' logistica russa di rifornire il fronte di artiglieria. L'inalazione del batterio da parte dell'uomo puo' causare infezione sistemica generale (setticemia), infezioni polmonari gravi e infiammazioni croniche alla cute o agli occhi. Una nube di questo organismo e' in grado di fare molte vittime umane.

Colera. Le epidemie di colera sono comuni nei paesi privi di adeguati sistemi di trattamento delle acque. Il vibrione del colera secerne una tossina che si lega alla parete intestinale e penetra attraverso gli strati della mucosa. Il batterio non forma spore e quindi non sopravvive in condizioni critiche. Si debella disinfettando l'acqua col cloro. Non e' particolarmente adatto come arma batteriologica.

Virus

I **virus non sono in grado di replicarsi da soli** ma hanno bisogno di una **cellula ospite** per potersi riprodurre. Quindi vengono definiti **parassiti obbligati** intracellulari.

I virus sono **molto piu' piccoli dei batteri**, le cui dimensioni sono in genere intorno al micron. Il vaiolo e' tra i virus piu' grandi conosciuti e ha un diametro di circa 0.3 micron.

I virus sono la causa di molte malattie umane dal comune raffreddore al letale Ebola, dall'encefalite equina del Venezuela, all'AIDS. **Gli agenti virali di gran lunga piu' pericolosi** sono il **vaiolo** e le febbri emorragiche causate dal **virus Marburg** e dal suo stretto parente **Ebola**.

Vaiolo. Negli anni '70, mentre era in corso il suo definitivo debellamento, il vaiolo non veniva ritenuto una minaccia plausibile per i paesi che praticavano la vaccinazione sistematica periodica. Oggi per gli USA il vaiolo è una minaccia molto più seria perché: 1) è relativamente **facile coltivare il virus** 2) una porzione crescente della popolazione USA **non è immune** (l'obbligo di vaccinazione negli USA è finito nel 1971) 3) la trasmissione per via aerea è **altamente infettiva** 4) gli URSS durante la guerra fredda hanno fabbricato **armi al vaiolo**. Attualmente i soli depositi noti di virus si trovano al CDC di Atlanta (USA) e al centro statale russo di ricerca virologica di Novosibirsk, tuttavia ve ne potrebbero essere altri non dichiarati.

Il vaiolo può essere trasmesso per inalazione del virus sospeso in aria.

Sembra che in Russia negli ultimi 15 anni siano stati fatti esperimenti di manipolazione genetica di virus appartenenti alla famiglia del vaiolo per formare un vaiolo più potente.

Negli USA ci sono comunque **riserve di vaccino** nel caso di attacco batteriologico. **È efficace se viene somministrato entro una settimana dalla infezione.**

Febbre emorragiche:

- Febbre di Lassa, febbre emorragica boliviana e febbre emorragica argentina (Arenavirus)
- Febbre emorragica del Congo e della Crimea ((Nairovirus)
- Ebola e Marburg (Filovirus)
- Febbre della Rift Valley (Flebovirus)
- Febbre gialla e febbre emorragica dengue (Flavivirus)

Questi virus non sono mai stati utilizzati per scopi bellici. Sono per' quasi tutti trasmessi per via aerea e quindi potenzialmente utilizzabili per scopi bellici. Ebola e Marburg hanno causato un gran numero di morti in Africa.

I sintomi di questi virus sono febbre, dolori, emorragie interne. L'URSS avviò un programma di ricerca per la produzione di armi con Ebola e Marburg.

Encefalite equina del venezuela (virus EEV). Questo virus ha una notevole potenzialita' come arma biologica. Se rilasciato da un aeroplano come fine aerosol potrebbe infettare un'area di 10.000 km². Inoltre questi virus sono **facilmente manipolabili** per mezzo di **tecniche di DNA ricombinante**.

In genere questi virus sono trasmessi dalla zanzare ai cavalli. Il virus puo' essere usato sia in forma liquida che essiccata (“**liofilizzazione**”). Causa infiammazione delle meningi. Ha molti ceppi diversi e quindi e' difficile mettere a punto dei vaccini efficaci.

Afta epizootica. E' un virus che colpisce soprattutto gli **animali suini e bovini** e causa **danni enormi all'industria dell'allevamento**.

Tossine biologiche

La Convenzione sulle armi chimiche del 1993 include tra gli agenti di tipo 1 due tossine di origine biologica: la **sassitossina** e la **ricina**. Furono introdotte nella convenzione del 1993 in attesa di mettere a punto un protocollo per l'applicazione per l'applicazione della convenzione sulle armi biologiche del 1972. Si fa uso della ricina anche nella terapia del cancro.

Un'altra tossina molto importanti per le sue potenzialita' belliche e' la **tossina del botulino**. Anch'essa pero' ha molte applicazioni mediche legittime sia in campo cosmetico che nella terapia di alcuni disturbi neurologici.

La categoria delle tossine biologiche comprende anche i veleni prodotti naturalmente da altri organismi come microbi, serpenti, insetti, ragni e piante. Le tossine piu' probabili per l'uso come armi comprendono il **botulino** e l'**enterotossina stafilococcica B (SEB)**, dal batterio *Staphylococcus aureus*, che e' responsabile di certe intossicazioni alimentari. **Sia l'intero organismo che la sua tossina sono patogeni.** La potentissima tossina del botulino viene prodotta dal batterio gram-positivo *Clostridium botulinum* e puo' causare la morte per paralisi anche a concentrazioni molto basse. Anche'esso pero' trova applicazione come agente terapeutico per disturbi neurologici.

La SEB e' una potenziale arma biologica, ad esempio se immessa nelle riserve idriche o alimentari. A concentrazioni elevate puo' dar luogo a shock settici e alla morte.

Ricina e sassitossina. Sono entrambe contemplate dalla Convenzione sulle armi chimiche del 1993, sebbene entrambe le sostanze si trovino in natura.

La **ricina** e' una tossina proteica estratta dal ricino (*Ricinus communis*) che, in modo simile ad un virus, **riesce ad inserirsi nelle cellule distruggendo il processo di sintesi proteica cellulare**. Nel 1978 il KGB uso' la ricina per avvelenare il dissidente bulgaro Georgi Markov a Londra. E' pero' molto meno tossica della SEB o del botulino e quindi meno adatta per scopi bellici. Tuttavia **la ricina e' ancora considerata una possibile minaccia e quindi si prosegue la ricerca per sviluppare vaccini o trattamenti profilattici verso di essa**.

Simile alla ricina per struttura, la **sassitossina** e' la tossina prodotta dal pesce palla giapponese. E' una neurotossina. Negli USA la sassitossina e' stata prodotta e immagazzinata fino al 1970, anno in cui Nixon proclamo' l'eliminazione delle tossine biologiche dall'arsenale di offesa americano.

Botulino. Il botulismo e' una malattia che e' spesso legata all'ingestione di carne avariata, o alla cattiva lavorazione di cibi conservati. La **tossina del botulino**, responsabile della malattia, e' prodotta dal batterio *Clostridium botulinum* e viene rilasciata quando questo muore. E' una delle sostanze piu' velenose per l'uomo che si conoscano: **bastano 5 milionesimi di microgrammo per uccidere un topo da laboratorio**, mentre **per l'uomo la dose letale e' da 0.07 a 0.10 microgrammi**. Questa tossina e' 100 mila volte piu' potente del gas nervino sarin.

Il botulismo in genere si manifesta nell'uomo come intossicazione alimentare. In caso di attacco biologico condotto **per via aerea**, i sintomi di avvelenamento da botulino potrebbero comparire **molto piu' rapidamente** che nel caso della malattia contratta **per via alimentare**.

Funghi (muffe). Il *Coccidioides immitis*, e' un esempio di fungo che forma spore resistenti alla diffusione in forma di aerosol.

Sapendo che alcuni gruppi etnici sono piu' vulnerabili di altri alla infezioni da alcuni funghi tra cui questo, gli USA negli anni '50 effettuarono alcuni test molto contestati, per studiare l'effeto del fungo *Aspergillus flavus* su individui afro-americani.

Molte muffe, pur non essendo letali per l'uomo, possono essere usate per **distruggere i raccolti.**

Micotossine. Le tossine prodotte dai funghi possono avere applicazioni belliche. La tossina **T2** e' una delle piu' velenose micotossine conosciute. Sono prodotte dai funghi *Fusarium*. Poiche' gli effetti di questa tossina sugli animali e sull'uomo sono molto simili a quelli delle radiazioni ionizzanti (febbre, nausea, vomito), questi e altri composti sono stati definiti "radiomimetici". Il T2 inoltre e' piuttosto tossico anche per contatto cutaneo. Pero' trova applicazione anche nella terapia dei tumori.

Tricotecene (T2). Unica tra gli agenti per armi biologiche, la tossina T2 agisce immediatamente per contatto cutaneo. Essa blocca i processi di sintesi proteica all'interno della cellula, ed e' particolarmente tossica soprattutto per cellule epiteliali. Le cellule colpite di preferenza sono infatti quelle che vengono sostituite rapidamente, come appunto quelle della cute, delle mucose e del midollo osseo.

Un'altra micotossina e' la **aflatossina**, che e' **una delle sostanze piu' cancerogene che si conoscano**. Si scopri' ad es. che la aflatossina veniva prodotta in Iraq per scopi bellici, ad es. per essere usata mescolata ai gas antisommossa contro la minoranza curda.

Controllo e disarmo

Prima della ww1, furono diversi i tentativi di controllare la diffusione delle armi chimiche. In particolare, la **prima (1899)** e la **seconda (1907) Conferenza dell'Aia** si spinsero abbastanza avanti nello stabilire alcune regole di guerra (ad es. per quanto riguarda il rispetto della neutralita' delle navi al largo e la protezione dei civili).

Da queste due conferenze nacque il **Tribunale internazionale dell'Aia**.

Ma per quanto riguarda la proliferazione e l'accumulo di armi, compresi i gas asfissianti, **non si fece quasi nulla**.

Le dichiarazioni uscite dalla conferenza dell'Aia del 1907 non fermarono la produzione di armi chimiche in nessuna delle grandi potenze.

Alla fine della ww1, erano state usate piu' di **120 mila tonnellate di armi chimiche** (tra cloro, irpite, e altre) **da parte dei paesi firmatari degli accordi dell'Aia.**

Alla Germania sconfitta, oltre alle molte misure punitive, con il Trattato di Versailles del 1919 venne inflitta anche la proibizione di sviluppare armi chimiche. Questa misura non diede pero' alcun risultato per quanto riguarda il riarmo tedesco.

Alla fine della ww1, gli USA erano molto arretrati rispetto all'Europa nello sviluppo di tecnologia bellica di natura chimica.

Un ulteriore tentativo di proibire le armi chimiche e biologiche si ebbe con il **Protocollo di Ginevra del 1925**, ma ancora una volta con scarsi risultati.

Il Protocollo sanciva la proibizione di “gas asfissianti, tossici o simili”, nonché di “tecniche di guerra batteriologiche”.

Se da una parte il Protocollo **vietava l'uso** di questo tipo di armi in battaglia, dall'altro **non ne proibiva lo sviluppo, la produzione e l'immagazzinamento** in veri e propri arsenali chimico-biologici.

Inoltre non vi era **nessuna restrizione** nel caso le armi venissero usate quale strumento di ritorsione **contro i paesi che non avevano ratificato il trattato**, che diventava di fatto un accordo di non aggressione chimica.

Il Protocollo permetteva anche l'uso di armi chimiche nei conflitti civili all'interno dei paesi firmatari.

Negli USA, una campagna guidata dai comandanti del **Chemical Warfare Service**, e sostenuta anche **dall'American Chemical Society**, sosteneva che se gli USA avessero firmato il Protocollo, si sarebbero trovati in **condizione di grande svantaggio militare**. Alla fine gli **USA ratificarono il Protocollo di Ginevra**, ma quasi mezzo secolo dopo, **nel 1975**.

Durante la guerra fredda la scena era dominata dalle **armi nucleari**, e il mondo del disarmo dagli accordi di messa al bando dei test nucleari e dei trattati di non proliferazione. Nel frattempo **molti stati continuavano a produrre e ad accumulare armi chimiche**.

Nel **1993**, la **Convenzione sulle armi chimiche (CWC)** sancì l'accordo tra 65 stati a proposito di queste ispezioni. Dopo la lezione del Protocollo di Ginevra del 1925, con le sue lacune, la Convenzione del 1993 venne redatta in forma molto più decisa e puntuale.

Oggi, gli unici stati che **non hanno firmato** il CWC 1993 sono: **Egitto, Corea del Nord e Sud Sudan. Israele** ha firmato ma non ratificato. **Angola e Myanmar** hanno invece ratificato l'accordo pochi mesi fa (2015).

Gli stati che hanno firmato e ratificato la Convenzione del 1993 formano la “**Organization for the prohibition of chemical weapons**” (OPCW, premio Nobel per la pace 2013), che ha sede a l'Aia, che gestisce la supervisione delle misure di verifica e decide quali stabilimenti smantellare e quali riconvertire a uso civile.

Innanzitutto, la Convenzione **proibisce** “sviluppo, produzione, acquisizione , detenzione, immagazzinamento, trasferimento e uso di qualsiasi arma chimica”.

Inoltre gli stati che hanno firmato e ratificato l'accordo (**stati membri**) sono **obbligati a dichiarare qualsiasi deposito di armi chimiche**, nonché **a distruggere quelle in loro possesso** in un tempo ragionevole, e a **rimuovere quelle eventualmente lasciate sul territorio di altri stati**. Gli stati membri si sono inoltre impegnati **a convertire a uso civile qualsiasi impianto per la produzione di armi chimiche** che sia stato operativo dal 1946 a oggi sotto la loro giurisdizione.

Sono inoltre presenti interessanti eccezioni: la fabbricazione e l'immagazzinamento di **agenti chimici antisommossa sono permessi per uso interno** (mantenimento dell'ordine). Inoltre, in alcuni casi, gli USA si sono riservati il diritto di mantenere agenti chimici altrove proibiti.

La Convenzione inoltre e' stata scritta in modo da **incoraggiare la partecipazione anche agli stati non possessori di armi chimiche.**

A differenza del **Trattato di non proliferazione nucleare del 1970**, che prevede per le potenze nucleari condizioni diverse rispetto agli stati considerati "non nucleari", la Convenzione sulle armi chimiche non prevede requisiti specifici, a patto che il nuovo stato membro accetti la trasparenza e le verifiche invasive richieste agli altri membri

La Convenzione opera distinzioni molto nette a seconda della pericolosità dei vari composti.

Una sostanza che può venire combinata con altre per formare un aggressivo chimico è detta **precursore**, ed è **regolamentata**.

Gli aggressivi chimici e i loro precursori sono divisi in **3 categorie**. I precursori vengono **classificati in base alla loro capacità più o meno immediata di essere utilizzati o convertiti in arma chimica**. Il fatto che molti di essi sono utilizzati nell'industria chimica civile viene tenuto in debita considerazione attraverso una regolamentazione meno severa.

La Convenzione stabilisce che le **sostanze chimiche e tossiche e i loro precursori possano essere acquistati solo per scopi pacifici**, anche se uno stato membro **può giustificare la produzione di sostanze tossiche allo scopo di studiare difese contro le stesse**. I **dispositivi** specificamente progettati per essere usati con armi chimiche, ad es. certi tipi di bombe, sono espressamente proibiti.

Classificazione di agenti e precursori

Sostanze di tipo I: sono quelle **note come armi chimiche**, sostanze cioè **utilizzabili come armi ma che trovano scarso uso nell'industria civile**. Esse comprendono:

- sarin, soman, tabun, VX (agenti nervini o neurotossici)
- Mostarda di zolfo, mostarde azotate e composti analoghi
- Lewisite e derivati
- Ricina
- Sassitossina

La Convenzione prescrive che *“la quantità totale di una qualsiasi delle sostanze di tipo I presente in uno stato membro non deve in nessun momento superare la misura di una tonnellata. I dati relativi alla produzione devono essere dichiarati nei seguenti casi:*

- A) *singolo stabilimento di piccole dimensioni con **produzione annua non superiore alla tonnellata per stato membro***
- B) *stabilimenti per finalità preventive con **produzione annua non superiore a 10 Kg per stato membro***
- C) *stabilimenti medici, farmaceutici o per la ricerca, con **produzione non superiore a 10 Kg all'anno per stabilimento***

*Qualsiasi scambio di sostanze di tipo I tra stati membri deve essere dichiarato in anticipo da entrambi gli stati interessati. **Tutti gli stabilimenti dichiarati saranno sottoposti a periodiche ispezioni di verifica”.***

Senza le verifiche, gli aderenti alla Convenzione non avrebbero la certezza del rispetto degli accordi da parte degli altri stati. In effetti, **il maggior punto di forza della Convenzione e' lo spazio dato alle verifiche invasive**, che pero' si scontra con problemi come la **violazione della sovranita' nazionale** e come la possibilita' che con le ispezioni si svelino dei **segreti industriali**. L'articolo VIII della Convenzione cerca di ridurre questi timori:

“L'organizzazione condurra' le attivita' di verifica previste da questa Convenzione nel modo meno invasivo possibile compatibile con la realizzazione tempestiva ed esauriente degli obiettivi prefissati. Saranno richieste solo le informazioni e i dati necessari all'adempimento dei compiti previsti dalla Convenzione. Verra' presa ogni misura possibile per proteggere la riservatezza delle informazioni riguardanti attivita' e stabilimenti civili e militari entrate in possesso dell'Organizzazione durante l'espletamento delle verifiche”.

Visto che quasi nessuno dei composti di tipo I ha usi civili (**a parte la mostarda azotata che e' stata usata in chemioterapia** (Mustargen, Merck), e la **ricina e la sassitossina si sono anch'esse dimostrate utili in medicina**), non ci sono ragioni legittime che giustificino l'uso di quantita' significative di sostanze di tipo I.

I precursori di tipo I comprendono i composti che danno direttamente origine agli agenti aggressivi (ad es. i componenti binari per i gas nervini) e le sostanze cui e' sufficiente una reazione semplice per diventare sarin o soman (es. il DF, o metilfosfonildifluoruro).

I precursori di tipo I sono quelli cosi' vicini dal punto di vista strutturale agli agenti neurotossici che basta un processo chimico semplice o l'uso di un reagente comune per trasformarli in un prodotto proibito.

Sostanze di tipo II: sono **tossiche di per se'**. Alcune di esse possono fare da precursori per agenti tossici di tipo I. Sono **quasi sempre prodotte per usi industriali e commerciali solo in quantita' limitate**. Esse comprendono:

- Amiton (VG) (pesticida al fosforo particolarmente tossico) ($C_{10}H_{24}NO_3PS$)
- PFIB (presente nei fumi causati dal surriscaldamento del teflon. E' molto tossica)
- BZ (psicoattivo incapacitante molto potente).
- Alcool pinacologico, un componente essenziale del neurotossico soman (GD).

Gli stati membri hanno il permesso di possedere quantita' molto limitate di queste sostanze: 100 Kg per amiton o PFIB, 1 Kg per il BZ.

I **precursori di tipo II** sono quelli che possono contribuire alla fabbricazione di BZ, irpite, composti dell'arsenico (es. lewisite) e agenti neurotossici (tipo I). Il **limite per la produzione di precursori** oltre il quale scatta l'obbligo di dichiarazione e' di **una tonnellata**.

Sostanze di tipo III: sono sia agenti tossici di per se', sia possibili precursori di composti di tipo I o II e hanno la caratteristica di essere **ampiamente utilizzate nell'industria civile**. Quindi, se sono prodotte per fini non proibiti dalla Convenzione, possono esserlo in grandi quantita' industriali. Sono ad es.:

- Fosgene (Cl_2CO)
- Cloruro di cianogeno (ClCN)
- Acido cianidrico (HCN)
- Cloropicrina (Cl_3CNO_2)

Comprendono anche sostanze che possono essere utilizzate per la fabbricazione di gas nervini e iprite.

E' difficile tenere un registro completo della produzione di queste sostanze, perche' ne viene prodotta moltissima (es. cloro e fosgene). **Gli stati membri inviano delle relazioni che dichiarano le quantita' importate ed esportate di ciascun materiale, nonche' il paese di origine o di destinazione. L'Organizzazione puo' decidere di fare ulteriori controlli.**

La Convenzione dichiara: “I dati relativi a produzione, importazioni, esportazioni e siti di fabbricazione devono essere dichiarati per gli impianti che producono sostanze di tipo 3 in quantitativi superiori a 30 tonnellate all’anno. Gli stati membri devono dichiarare per ciascuna sostanza la quantita’ totale prodotta, importata, esportata, fornendo dati quantitativi su importazioni ed esportazioni per ognuno dei paesi coinvolti. Se la produzione di un dato impianto supera le 200 tonnellate annuali, la Convenzione puo’ effettuare ispezioni periodiche di verifica nei siti dichiarati”.

I paesi membri della Convenzione devono dichiarare tutti i loro impianti di produzione, tutte le loro riserve e i loro arsenali di armi chimiche, tutte le munizioni per armi chimiche che possiedono (che contengano o meno sostanza tossica), nonché tutte le munizioni e gli agenti abbandonati.

Gli stati membri hanno la responsabilità primaria per la rimozione e lo smaltimento delle armi chimiche abbandonate sul territorio di un altro stato. Infatti, la Convenzione specifica che: *“il paese membro responsabile dell’abbandono fornirà tutte le risorse finanziarie e tecniche necessarie. Il paese membro cui appartiene il territorio in questione dovrà fornire adeguata collaborazione”*.

Questa è ad es. la clausola che obbliga il Giappone a setacciare la Cina in cerca dei propri ordigni chimici della ww2 e a pagare i relativi costi di smaltimento.

Abandoned Chemical Weapons in China Progress in 2015

The ACW* destruction projects in China have achieved significant progress. Japan has invested enormous financial and personnel resources and made best possible continuous efforts for tackling various challenges and uncertainties to achieve tangible progress.

1 Destruction Operation by MDF **

- Nanjing (2010 - 2013) **Completed**
- Wuhan (2014 - 2015) **Completed**
- Shijiazhuang (Dec. 2012 - present)
- Harbin (Construction in progress)
- Guangzhou (Site selection ongoing)



*ACW: Abandoned Chemical Weapon
** MDF: Mobile Destruction Facility

2 Haerbaling Operation

- Excavation & Recovery (Dec. 2012- present)
- Test Destruction (Dec. 2014- present)



- * Harbin
- * Haerbaling Operation

- * Shijiazhuang (Dec. 2012 - present)
- * Nanjing(Completed)

3 Excavation & Recovery Operations In various areas

- Field Operation
- Identification by X-ray



- * Wuhan(Completed)
- * Guangzhou

- ◆ 52,675 ACWs declared, **39,240 ACWs have been destroyed** (as of 2nd Dec 2015).
- ◆ 300-400 thousand ACWs*** are estimated to be buried in Haerbaling.

***300-400 thousand ACWs were consolidated and buried by China after WW II.

1.

1. Characteristics of ACW Destruction Project

◆ Technical Challenges

ACWs remained under soil or in other unfavorable environment

➔ Corroded and Deformed



Excavation & Recovery site In Tianjin port



Detection by Metal-Detector



Recovered Munitions

- ◆ Highest Priority: Personnel Safety & Protection of the Environment
- ◆ Consistency with Laws & Regulations of the Territorial State Party

2. Roles of Japan and China

-Abandoning State Party: Provide necessary resources

-Territorial State Party : Provide appropriate cooperation

---- Para 15 of Verification Annex IV (B)

Japan, as the Abandoning State Party, shall provide all necessary financial, technical, expert, facility as well as other resources.

- Providing all necessary financial resources
- Responsible for operation of destruction facilities
- Providing experts and on-site personnel

China, as the Territorial State Party, shall provide appropriate cooperation.

(Example)

- Providing locations and personnel
- Providing medical assistance
- Transportation of ACWs
- Storage of ACWs

- ◆ In compliance with the CWC, Japan covers the expenses for all the above tasks.
- ◆ China's appropriate cooperation for various tasks is essential to move the project forward.

2.

3. Destruction Operations by MDF

3.1 Chronology



- 2007 Prime Ministers agreed to introduce MDF
- 2010 Inauguration of the operation in Nanjing
- 2012 Destruction operation in Shijiazhuang started
- 2013 Destruction project in Nanjing completed
- 2014 Destruction operation in Wuhan started
- 2015 Destruction project in Wuhan completed

3.2 MDF – Nanjing (Oct. 2010 – Aug. 2013)

- Destruction Operation 100% Completed
- **35,681 ACW items destroyed**



3.3 MDF – Wuhan (Dec. 2014 – July 2015)

- Destruction Operation 100% Completed
- **264 ACW items destroyed**



3.4 MDF – Shijiazhuang (Dec. 2012 - present)

- In total **2,301 ACW items destroyed** (as of 2 December 2015)
- **535 newly recovered ACWs in Taiyuan will be destroyed** after their transportation to Shijiazhuang MDF



◆ Experts of Japan and China reached the conclusion that **the existing MDF does not emit dioxin which exceeds the Chinese environmental standard**. Both sides agreed to continue technical consultations about various issues including methods of dioxin analysis

3.

4. Operations in Haerbaling

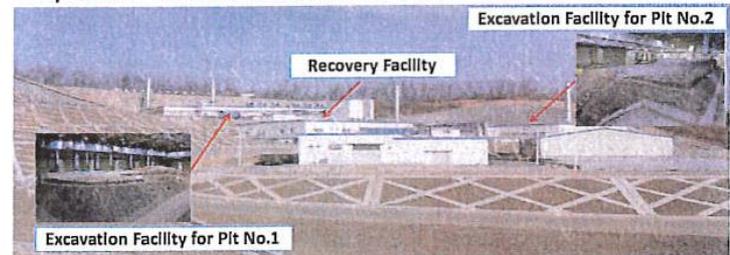
4.1 Location and Main Facilities

- Located in Jilin Province, 40km from Dunhua City
- 300,000 to 400,000 ACWs estimated to be buried
- All works suspended in severe winter (around Dec. - end Mar.)

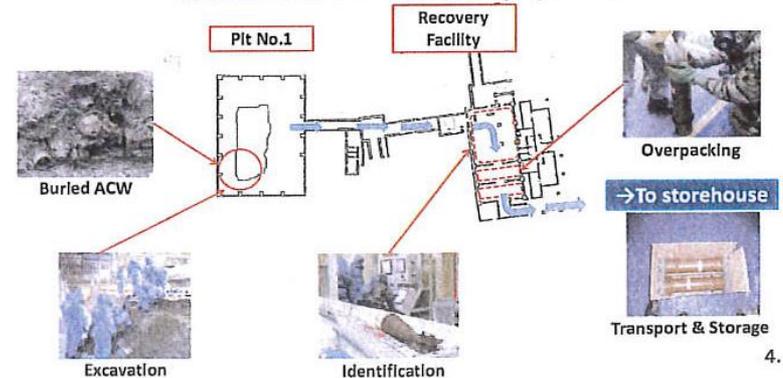


4.2 Excavation & Recovery

- Operation started in December 2012



Workflow Excavation & Recovery Operation



4.

4. Operations in Haerbaling

4.3 Test Destruction

- ◆ Test destruction operation started on 1 December 2014
- ◆ This year's operation conducted from 27th April to 30th July 2015
- ◆ In total 994 ACW items destroyed (as of 2nd December 2015)



Test Destruction Facilities in Haerbaling

SDC1200

DAVINCH

New Facility



36 items / 1 Shift a Day

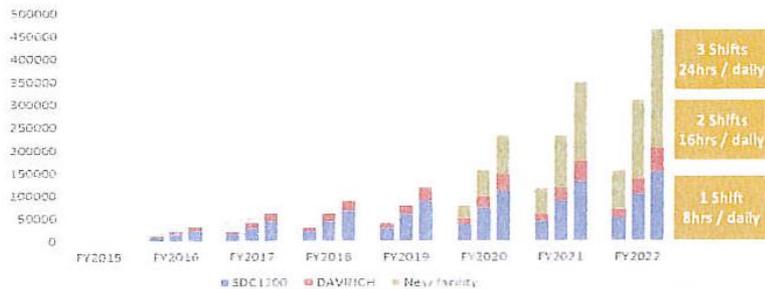


12 items / 1 Shift a Day



150 items / 1 Shift a Day

Possible simulation regarding Destruction toward 2022



- ◆ At the 79th EC, Japan presented a blueprint with a view to completing the ACW destruction in Haerbaling within the year 2022.
- ◆ Bilateral discussions are ongoing regarding;
 - increase of financial and human resources from both sides
 - introduction of an additional destruction facility
 - reinvestigation to collect more accurate data on the burial status
- ◆ **China's cooperation is indispensable to implement this plan.**

5.

5. Excavation and recovery operations

5.1 Outline

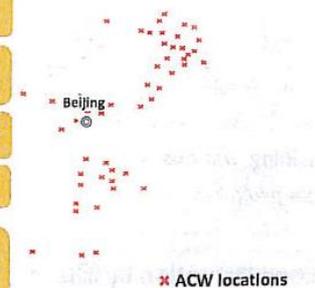
On-site investigation Started in 1991

Excavation & Recovery Operations started in 2000

Over 120 operations at over 50 locations

52,675 ACWs have been declared to date

More than 5,000 additional ACWs have been excavated after Feb. 2012



5.2 Operations in 2015

- Excavation and Recovery Operations
 - Taiyuan (Shanxi Province), Shangzhi (Heilongjiang Province), Jiamusi (Heilongjiang Province)
- X-ray identification operation
 - Haerbaling (Jilin Province)
- Bilateral investigation
 - Dunhua (Jilin Province), Hunchun (Shanxi Province), Feicheng (Shandong Province), Mudanjiang (Heilongjiang Province)



Detection of chemical leakage



Recovered ACWs



Identification by external features



Excavation site in Jiamusi



Excavating operation by a diver



Detection with Metal-detector

6.

6. Japan's Financial Input



1. Almost 1.2 billion Euros in total for the project.
2. 2015 fiscal year's budget is more than a double of the budget for fiscal year 2009.
3. 18% increase from 2014 fiscal year's budget.

7. Transparency – EC Visit to the Haerbaling



“In concluding its visit to Haerbaling, the Council delegation expressed its appreciation for the hospitality shown to its members throughout the visit, the transparency and openness that governed all discussions and concluded that the visit was useful and allowed for better understanding of the challenges involved in the process of destruction of ACW, of the progress achieved and the way forward, of the emphasis placed by China and Japan on safety and environmental protection, and of the importance of bilateral cooperation. For the latter, the Council delegation expressed its satisfaction that cooperation has been increasing over the years, as acknowledged by both parties.” (paragraph 73 of EC-79/4, 9 July 2015)

7.

8. Japan's firm Commitment

Japan's Commitment

- Fulfilling obligations under the Convention
- Continuing destruction of ACWs based on the Destruction Plan (EC-67/DEC.6)

Japan will make its fullest possible efforts to destroy all the ACWs, with indispensable Cooperation of China



“Japan has been making efforts to destroy ACWs in China and will continue to make its fullest possible efforts toward the early completion of the destruction with the appropriate cooperation from China.”

8.

Oltre alla Convenzione, esiste un **forum informale** di paesi che sono **forti esportatori nel settore della chimica: il Gruppo Australia**. E' una organizzazione internazionale costituita da **33 paesi** allo scopo di arginare la proliferazione delle armi chimiche e biologiche. Fu **costituito nel 1984** in risposta alle notizie sull'uso delle armi chimiche nella guerra Iran-Iraq e sul fatto che fornitori internazionali avevano venduto sostanze e attrezzature ad entrambi i paesi, aiutandoli nel loro programma di riarmo chimico.

Analogamente, dopo la scoperta nel 1989 dei dettagli del programma chimico della Libia, dai quali si scopri' che attrezzature necessarie erano state fornite da paesi occidentali, il Gruppo decise di iniziare **un'azione di controllo sistematico delle tecnologie e degli impianti chimici**.

Inizialmente fu stilata una lista di otto sostanze, ritenute le piu' probabili per l'uso nel campo della chimica bellica. In seguito ne vennero aggiunte altre 46, per un totale di **54 sostanze le cui esportazioni sono attualmente sotto controllo**. Molte di esse non figurano nella Convenzione del 1993, ma sono considerate sostanze a "doppio uso", potenzialmente a rischio per quanto riguarda la proliferazione di armi chimiche.

Il Gruppo Australia si riunisce ogni due anni a Parigi allo scopo di discutere e approvare misure per il controllo delle esportazioni di materiali e tecnologie legati alle armi chimiche e biologiche.

Segnali di proliferazione. Segnali specifici possono indicare agli ispettori attività illecite. Es. durante gli ultimi stadi della fabbricazione di agenti nervini (in particolare nel caso di DFP, sarin e soman) e' preferibile usare **tubi e recipienti non corrodibili, fatti di vetro o di teflon.** Analogamente, la presenza di attrezzature da laboratorio realizzate con speciali materiali metallici resistenti agli acidi e quindi utili nella sintesi di neurotossici (es. **alcune leghe di Nichel o di Tantalio**), puo' essere indice di produzione di armi chimiche. Altro materiale sospetto puo' essere: **pompe e valvole progettate per materiali pericolosi o corrosivi, o sistemi per il filtraggio dell'aria molto voluminosi,** presenza di strumenti per l'analisi di fluoro, fosforo o zolfo, di attrezzature per la generazione di gas, di tubature protette da doppie pareti, glove box e attrezzature per lo smaltimento di sostanze tossiche.

La difficoltà sta nel fatto che ora le aziende implementano sempre più i criteri di sicurezza per i lavoratori, e questi a volte possono essere scambiati per attrezzature sospette.

La rivelazione di certi prodotti di degradazione puo' indicare la presenza di precursori o addirittura degli stessi agenti tossici. Il **legame P-C** presente nella maggior parte degli agenti nervini, ad es., **e' molto stabile** e rimane intatto per un tempo relativamente lungo nel terreno.

Altri indizi possono venire da cambiamenti o danni ambientali inusuali (morte delle piante, ingiallimento delle foglie attorno all'impianto chimico, etc. **L'eutrofizzazione accelerata** (eccessiva proliferazione delle alghe) e' spesso indice di alta concentrazione di fosforo, a sua volta indizio di produzione di armi chimiche. Questo indicatore non e' pero' conclusivo perche' l'eutrofizzazione puo' anche essere causata da fosfati presenti ad es. nei detersivi.

Il regime di ispezioni a sorpresa permette ad uno stato membro di richiedere, con breve preavviso (**notificato in genere 12 ore prima dell'arrivo degli ispettori**), l'ispezione di qualsiasi stabilimento, pubblico o privato, dichiarato o meno, sul territorio di un altro stato membro. Dopo l'arrivo degli ispettori, l'accesso allo stabilimento **deve venir loro concesso entro le 120 ore dal momento della notifica**.

Se uno stato membro ritiene che un altro stato stia violando la Convenzione lo deve rendere noto al Direttore generale dell'OPCW. Un **consiglio esecutivo composto da 41 stati membri valuta il merito dell'accusa** e se la ritiene "futile o calunniosa" con una maggioranza del 75% dei voti, **puo' bloccare l'ispezione**. Si puo' richiedere un'ispezione anche nel caso in cui uno stato sia accusato di aver fatto uso di armi chimiche sul territorio di un altro stato.

Durante un controllo, si possono tenere celati i documenti cartacei, gli schermi dei computer e i pannelli di controllo nel caso una azienda chimica teme che vengano svelati i propri segreti industriali. Inoltre i processi che non sono connessi ad agenti chimici proibiti non devono necessariamente venire descritti in dettaglio agli ispettori.

Distruzione delle armi chimiche

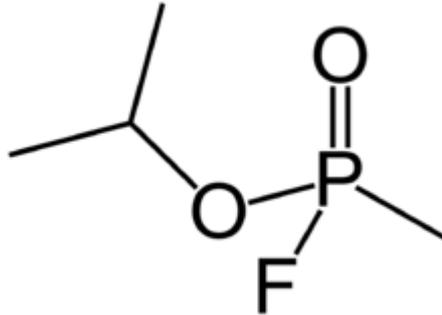
I metodi di smaltimento usati **in passato erano spesso troppo sbrigativi** e senza attenzione alle conseguenze ecologiche. Es. alla fine della ww2 le forze alleate buttarono **250 mila tonnellate di munizioni chimiche tedesche direttamente nel Mar Baltico**. Prima della fine della ww2, **i tedeschi gettarono 70 mila proiettili pieni dell'agente nervino tabun (GA) vicino alle coste danesi**. La Germania poi le recuperò negli anni '60 al fine di smaltirle in modo più accettabile. Dopo la guerra, furono gettate in mare anche le riserve chimiche giapponesi. **Negli anni '60 l'esercito americano si sbarazzò dei razzi M55 carichi a gas nervino che avevano delle perdite, lanciandoli nel deserto.**

Oggi, molte armi chimiche vengono **incenerite ad una $T > 1500$ gradi**, e i gas della **combustione vengono ulteriormente trattati e neutralizzati.**

Le armi chimiche libiche sono state distrutte **per mezzo di un gigantesco forno ad alta tecnologia**. Nella “camera di detonazione statica” sono state caricate automaticamente le munizioni da trattare a temperature tra 750 e 1.000 gradi Fahrenheit. I gas risultanti dal processo sono stati emessi nell’aria attraverso filtri speciali. **Il metodo dell’incenerimento** pero’ comporta il **rischio di dispersione nell’aria di agenti tossici**.

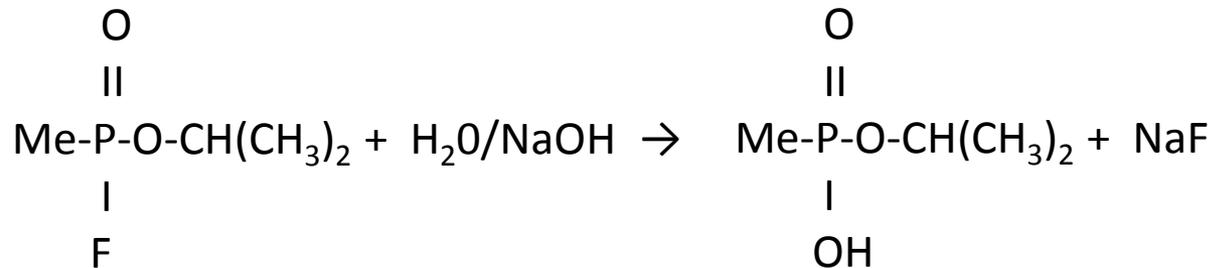
In genere si preferiscono metodi di neutralizzazione con agenti chimici. Per le armi siriane da distruggere in Italia si intende ricorrere a un metodo nuovo: la scomposizione delle molecole attraverso **l’idrolisi**.

L’idrolisi e’ la reazione chimica attraverso la quale le molecole vengono scisse in due o piu’ parti per effetto dell’acqua.



Sarin

Idrolisi basica del Sarin:



Entrambi i prodotti di questa reazione di idrolisi sono **non tossici**.

Controllo e disarmo di armi biologiche

Per le armi biologiche, il disarmo e' complesso perche' quasi tutte le tecniche e gli agenti utilizzati nel campo della guerra biologica hanno anche legittimi usi civili e quindi l'attivita' e' facile da nascondere agli ispettori.

Nel 1972 si cerco' con una Convenzione di controllare la proliferazione di armi biologiche, ma senza molto successo. Non esiste ad es. un organismo corrispondente all'OPCW, a causa dei continui disaccordi tra i paesi che hanno firmato e ratificato il trattato su quali punti da porre in atto.

La storia dei tentativi internazionali di messa al bando delle armi biologiche inizia nel 1925 con il Protocollo di Ginevra. In esso, non si mettevano solo al bando i gas velenosi, asfissianti o di altro tipo, ma si faceva esplicito riferimento anche agli agenti biologici, verso i quali si estendeva la proibizione all'uso come strumenti di guerra.

Nel **1972** si arrivo' alla **Convenzione sulle armi biologiche**.

Le disposizioni chiave della Convenzione sono:

Articolo I: Proibisce lo sviluppo e l'acquisizione di agenti biologici e di relativi sistemi di spargimento, tranne che per scopi pacifici.

Articolo II: Impone la distruzione di ogni arsenale biologico esistente o la sua riconversione a usi pacifici entro 9 mesi dalla entrata in vigore della Convenzione.

Articolo III: Proibisce agli stati membri di aiutare, direttamente o indirettamente, altri stati o organizzazioni a sviluppare arsenali biologici.

Articolo IV: Impone ad ogni stato membro di emanare leggi o predisporre altri meccanismi atti a proibire l'attività connessa alle armi biologiche entro i propri confini.

Articolo V: Afferma che gli aderenti alla Convenzione devono consultarsi e cooperare tra loro nella eventualità di una disputa riguardante la Convenzione stessa.

Articolo VI: Delinea la procedura che uno stato membro deve seguire nel caso intenda accusare un altro stato membro di violazione della Convenzione: l'atto di accusa deve essere depositato presso il Consiglio di Sicurezza dell'ONU.

Articolo VII: Impone agli stati membri di offrire supporto o assistenza nel caso in cui un altro stato membro venga riconosciuto in pericolo a causa di una violazione della Convenzione.

Articolo VIII: Riafferma che la Convenzione segue il Protocollo di Ginevra (ma allude soltanto alla proibizione, anziché affermarla).

Articolo IX: Richiede agli stati membri di perseverare nei negoziati per il controllo internazionale delle armi chimiche.

Articolo X: Protegge l'uso pacifico delle biotecnologie, sottolineandone i vantaggi e la salute pubblica e per l'industria biotecnologica. Inoltre rassicura che la Convenzione non violerà il segreto industriale rivelando informazioni brevettate.

Articolo XI: Permette ad ogni stato membro di proporre emendamenti al trattato.

Articolo XII: Afferma che tutti gli stati membri si sarebbero riuniti a Ginevra cinque anni dopo la firma del trattato, per rivederlo ed eventualmente perfezionarlo.

Articolo XIII: Afferma che la Convenzione non ha scadenza, ma che i singoli stati hanno diritto di recesso in determinate circostanze.

Articolo XIV: Specifica le procedure per la firma, la ratifica e l'attivazione della Convenzione e nomina USA, URSS e GB governi depositari incaricati di ricevere i documenti di ratifica degli altri stati e notificarne la ricezione all'ONU.

Articolo XV: richiede a USA, URSS e GB di custodire copie del trattato in cinque lingue.

Purtroppo **la Convenzione manca di un piano coerente per garantire l'osservanza delle norme e rinsaldare la fiducia internazionale.**

All'epoca comunque le armi biologiche non erano percepite come particolarmente pericolose. Con lo sviluppo dell'industria biotecnologica però lo scenario è cambiato negli anni successivi.

Nel 1980 si fece una conferenza di aggiornamento, **in gran parte motivata dai progressi fatti nella ingegneria genetica.** Si ritenne però di non dover apportare cambiamenti all'articolo I.

Nella conferenza di aggiornamento successiva, nel 1986, vennero stabilite quattro importanti norme, dette “misure di costruzione della fiducia”. La prima richiedeva agli stati membri di **inviare ogni anno una relazione su eventuali strutture ad alta protezione destinate a contenere materiali biologici pericolosi**. La seconda richiedeva di **informare la Convenzione di qualsiasi caso di malattia insolita potenzialmente causata da armi biologiche**. La terza esortava a **rendere pubblici i risultati di qualsiasi ricerca attinente al campo delle armi biologiche**. La quarta incoraggiava a promuovere gli scambi di informazioni tra i ricercatori del settore.

In realta' solo 30-40 stati hanno inviato relazioni ogni anno dal 1986 in poi. La maggior parte dei paesi in via di sviluppo non ha mai presentato la documentazione richiesta.

Nell'aggiornamento del 1991, venne proposta l'introduzione di nuovi articoli e l'estensione di diversi altri. Ad es. si **estese l'articolo I affinché' coprisse anche gli agenti biologici diretti contro piante o animali**. Fu inoltre deciso che gli stati membri fornissero dati sui propri programmi di difesa batteriologica e sulle eventuali relative strutture. Venne inoltre istituito un gruppo ad hoc (**VEREX**) di esperti governativi per l'identificazione di eventuali misure di verifica.

Nel 2001, gli USA hanno rifiutato l'ultima versione proposta di un protocollo della Convenzione sulle armi biologiche.