



Dithiocarbamates: des pièges par nature

Août 2023

Introduction

Les dithiocarbamates (DTC) sont un groupe de fongicides organosulfurés, largement utilisés depuis des décennies pour lutter contre des centaines de champignons pathogènes dans diverses cultures. Les DTC sont très instables et se métabolisent donc rapidement en disulfure de carbone (CS_2). Cela pose deux problèmes importants : (i) la présence naturelle de CS_2 dans certaines cultures peut générer des résultats faussement positifs et (ii) la distinction analytique des différents DTC est très difficile. Cet article donne un aperçu général des propriétés et de la législation des DTC, mais présente également une technique analytique récemment mise au point pour résoudre les problèmes susmentionnés.

Les DTC peuvent être classés en fonction de leur structure de carbone : (i) les dithiocarbamates de diméthyle (**DD**) (c'est-à-dire ziram, thirame et ferbam) ; (ii) les éthylène-bis-dithiocarbamates (**EB**) (c'est-à-dire mancozèbe, manèbe, zinèbe, métirame et milnèb) ; et (iii) les propylènebis-dithiocarbamates (**PB**) (c'est-à-dire le propinèbe). En outre, les molécules de DTC contiennent un atome de métal, ce qui détermine leur nom : le manèbe (Mn), le mirame et le mineb (Zn), et le mancozèbe (Mn et Zn).

La **toxicité** des fongicides DTC est attribuée à leurs produits métaboliques, tels que le disulfure de carbone (CS_2) et l'éthylène thiourée (ETU). Ceux-ci peuvent s'accumuler dans la thyroïde des animaux et des humains. En outre, l'ETU s'est avérée **mutagène** et immunotoxique chez l'animal et suscite des inquiétudes chez l'homme.

Comme nous l'avons déjà mentionné, dans certaines cultures, la présence naturelle de **CS_2 d'origine naturelle** peut imiter la présence de résidus résultant de l'utilisation de dithiocarbamates. Cette occurrence dans l'analyse des dithiocarbamates est bien connue pour les familles de plantes suivantes :

- Brassicaceae: moutarde, colza, espèces de choux, rucola, brocoli, chou-fleur, ...
- Allium: oignons, ail, échalote, ciboulette, poireau, ...
- Caricaceae: papaye
- Capparaceae: câpre
- Moringaceae: moringa

Législation

Échantillons conventionnels

Le manèbe, le métirame, le mancozèbe, le zirame, le propinèbe et le thirame ont tous été approuvés avant l'entrée en vigueur du règlement (CE) 396/2005. À l'heure actuelle, **seuls le métirame et le zirame sont encore autorisés dans l'UE**. L'autorisation des autres DTC (mancozèbe, thirame, propinèbe et manèbe) n'a pas été renouvelée.

L'autorisation d'utilisation des ingrédients actifs n'est cependant pas toujours liée aux concentrations qui peuvent être déterminées analytiquement dans nos aliments. Le règlement (CE) n° 396/2005 fixe des limites maximales de résidus (LMR) pour **les définitions de résidus suivantes** :

- Dithiocarbamates (dithiocarbamates exprimés en tant que CS_2 , y compris le manèbe, le mancozèbe, le métirame, le propinèbe, le thirame et le zirame)
- Thirame (exprimé en thirame)
- Ziram
- Propinèbe (exprimé en propilendiamine)

En raison de la difficulté de distinguer analytiquement les

Find more on

www.primoris-lab.com



différents DTC, le premier est principalement utilisé pour évaluer la conformité à la législation.

Échantillons d'aliments pour bébés

En outre, une limite spécifique a été instituée dans le règlement sur les aliments pour bébés (CE) 2006/125. **La somme du propinèbe et du métabolite PTU** doit être mesurée pour vérifier la conformité à ce règlement: Propinèbe/propylène thiourée (somme du propinèbe et de la propylène thiourée)

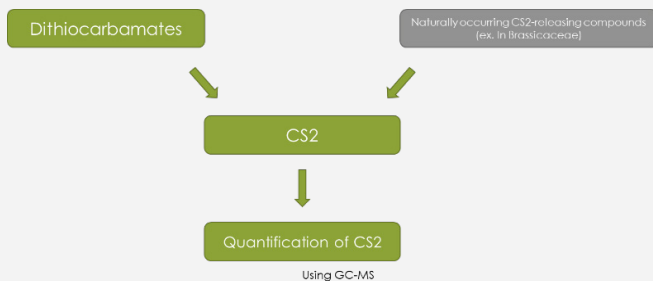
Pour les préparations pour nourrissons et les préparations de suite, les exigences sont spécifiées dans le règlement (UE) 2016/127. **Une limite spécifique** a été définie pour le propinèbe, conformément à la définition de son résidu dans le règlement (CE) 396/2005.

Informations analytiques

GC-MSMS

L'analyse des DTC est généralement réalisée à l'aide de la technologie GC-MSMS. Celle-ci permet de déterminer les DTC exprimés en CS₂. Plus précisément, pour cette analyse, les DTC sont **d'abord convertis en CS₂** à l'aide d'une étape d'hydrolyse acide, qui est ensuite analysée à l'aide de la technologie GC-MSMS.

Cette méthode d'analyse inclut **également les composés soufrés naturellement présents**, ce qui peut conduire à des résultats faussement positifs ou à une surestimation de la teneur en DTC pour certaines espèces végétales. Un résultat positif n'est donc pas



toujours lié à l'application d'un fongicide.

LC-MSMS

Afin de différencier l'origine des résultats positifs, **une nouvelle méthode d'analyse** a été développée chez Primoris.

Dans cette nouvelle analyse, **les DTC sont méthylés**, ce qui conduit à la transformation des DTC en trois composés méthylés. Il s'agit des propylène-bis-dithiocarbamates (groupe PB), des éthylène-bisdithiocarbamates (groupe EB) et des dithiocarbamates de diméthyle (groupe DD).

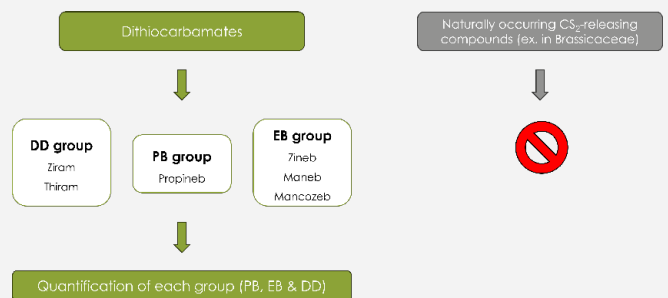
Trois concentrations différentes seront obtenues pour ces trois

familles en utilisant la technologie LC-MSMS.

Afin de rester conformes au règlement européen 396/2005, les résultats obtenus **peuvent toujours être exprimés en CS₂**.

Un avantage supplémentaire de la nouvelle méthode réside dans le fait qu'il est désormais possible de déterminer la **concentration du seul propinèbe**, qui est le seul DTC du groupe PB. Il est donc possible de mesurer la somme du propinèbe et du PTU et ainsi d'évaluer la conformité avec la réglementation relative **aux aliments pour bébés**.

Nous pouvons conclure que le DTC peut être déterminé par



différentes méthodes. La méthode la plus pertinente pour votre échantillon dépend bien sûr de la nature de l'échantillon et de sa destination finale.

Plus d'informations?

Chez Primoris, nos spécialistes travaillent chaque jour à l'amélioration de la qualité de nos analyses. Nos analyses de pesticides et de contaminants sont réalisées sous accréditation BELAC conformément aux exigences de la norme EN ISO/IEC 17025:2017.

Si vous souhaitez plus d'informations sur les différentes méthodes DTC que nous proposons, veuillez contacter notre service clientèle :

Belgique:

- customercare.be@primoris-lab.com
- +32 9 330 10 13

France:

- info@primoris-lab.fr
- +33 (0)9 75 17 01 92