

2. CHE COSA SONO I DITIOCARBAMMATI

Per comprendere che cosa siano i ditiocarbammati dobbiamo immaginare uno dei problemi più antichi dell'agricoltura: proteggere le piante dalle malattie.

Una pianta coltivata, infatti, non deve affrontare soltanto insetti, siccità o carenze nutritive. Esiste un intero mondo di organismi microscopici capaci di attaccarne foglie, fusti, radici e frutti. Alcuni provocano macchie e deformazioni, altri compromettono la crescita e, nei casi più gravi, possono distruggere interi raccolti.

Tra le malattie più temute dagli agricoltori troviamo le peronospore, che possono colpire colture importanti come la vite, la patata e il pomodoro.

È proprio per contrastare malattie di questo genere che, nel corso del Novecento, si sono sviluppati numerosi prodotti fungicidi, tra cui i ditiocarbammati.



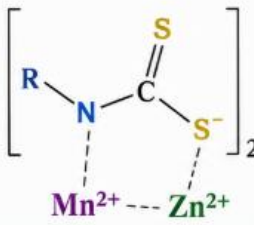
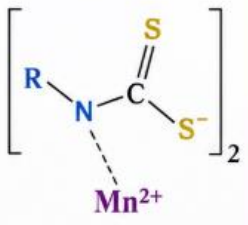
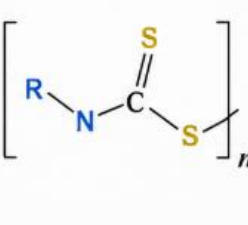
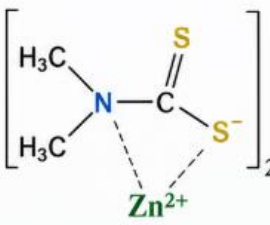
UNA FAMIGLIA DI SOSTANZE, NON UN SINGOLO PRODOTTO

Il termine ditiocarbammati non identifica una singola sostanza chimica, ma una famiglia di composti che condividono alcune caratteristiche strutturali.

La loro particolarità è la presenza di gruppi chimici contenenti zolfo, un elemento che svolge un ruolo importante nella loro attività biologica.

Molti ditiocarbammati impiegati in agricoltura sono composti associati a metalli, come manganese o zinco.

La famiglia dei ditiocarbammati

Mancozeb	Maneb	Metiram	Ziram
 complesso EBDC con Mn e Zn Complesso di etilenbis(ditiocarbammato) (EBDC) con ioni manganese e zinco (formulazione di coordinazione).	 EBDC con Mn Complesso di etilenbis(ditiocarbammato) (EBDC) con ioni manganese.	 EBDC polimerico Polimero di etilenbis(ditiocarbammato) (EBDC) (con legami S-S tra unità).	 dimetilditiocarbammato di zinco Complesso di dimetilditiocarbammato con ioni zinco (formula: $Zn[S_2CN(CH_3)_2]_2$).

Stessa famiglia chimica, ma sostanze diverse per struttura, comportamento e profilo tossicologico.

Tra i più conosciuti troviamo:

- Mancozeb: per decenni uno dei fungicidi più utilizzati al mondo, soprattutto nella protezione di vite, patata e pomodoro.
- Maneb: un composto contenente manganese, impiegato storicamente contro diverse malattie fungine.
- Metiram: utilizzato nella difesa di numerose colture, in particolare contro malattie delle foglie.
- Ziram: un composto contenente zinco, appartenente a un sottogruppo chimico differente dai precedenti.
- Propineb: un altro fungicida della famiglia, storicamente impiegato su diverse colture.
- Thiram: conosciuto anche per il suo impiego nel trattamento delle sementi, allo scopo di proteggerle dalle infezioni fungine.

Nonostante appartengano alla stessa grande famiglia, queste sostanze non sono identiche. Possono differire per comportamento nell'ambiente, prodotti di degradazione ed effetti tossicologici.

È una distinzione importante: appartenere alla stessa famiglia chimica non significa necessariamente avere gli stessi effetti sulla salute.

COME AGISCONO SUI FUNGHI

Immaginiamo una spora fungina che raggiunge la superficie di una foglia.

Se trova condizioni favorevoli di umidità e temperatura, può germinare e dare inizio a un'infezione.

Molti ditiocarbammati sono stati sviluppati proprio per ostacolare questo processo.

Sono prevalentemente fungicidi di contatto: vengono distribuiti sulla superficie della pianta e agiscono soprattutto come barriera protettiva, prima che l'infezione riesca a svilupparsi.

Ma come fanno a bloccare un organismo microscopico?

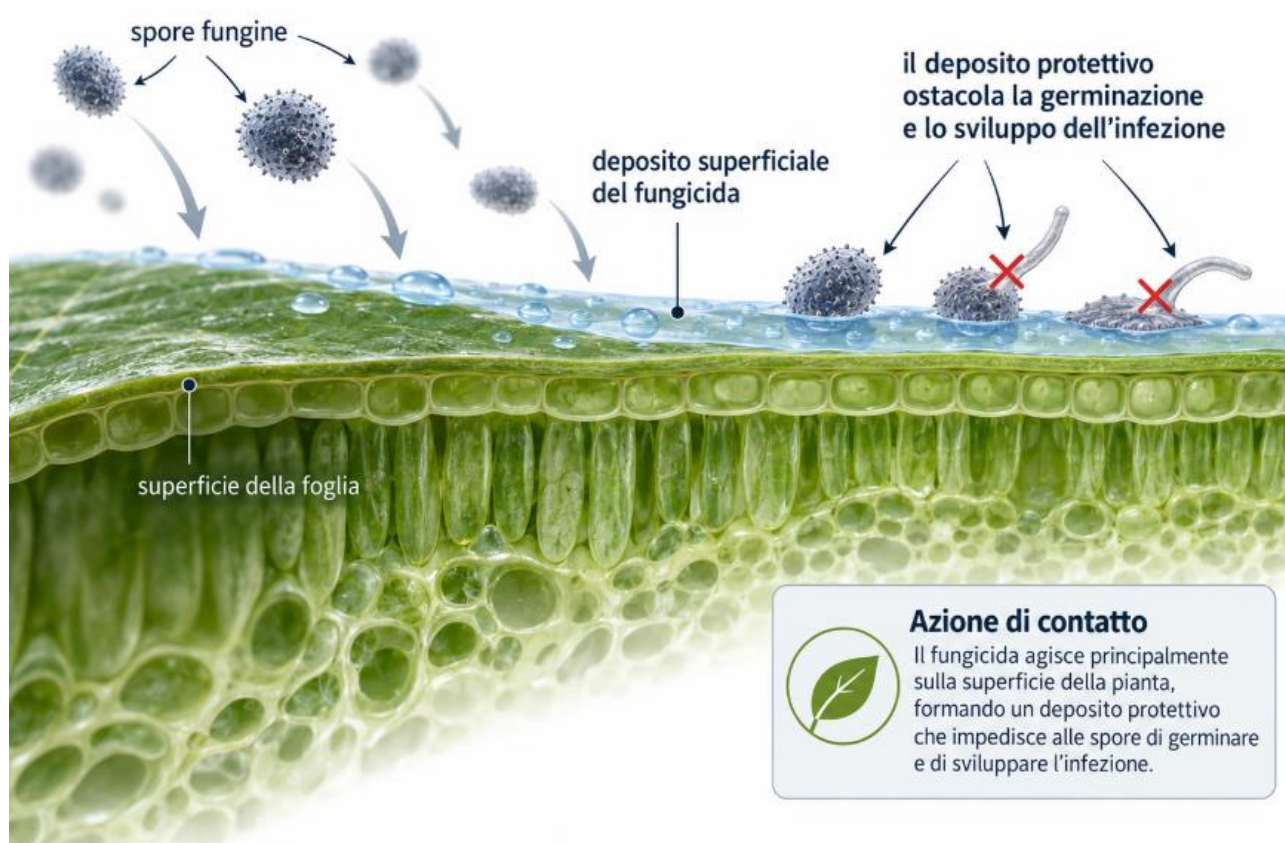
La risposta riguarda il funzionamento delle cellule.

Per vivere, crescere e riprodursi, un fungo ha bisogno di numerose reazioni chimiche, controllate da particolari proteine chiamate enzimi.

Possiamo immaginare gli enzimi come piccoli strumenti di lavoro: ognuno svolge un compito necessario al funzionamento della cellula.

I ditiocarbammati possono interferire con diversi di questi processi, alterando l'attività di enzimi e altre componenti cellulari.

Come agisce un fungicida di contatto



Il fungo incontra così difficoltà nel germinare e svilupparsi.

Questa modalità d'azione viene definita multisito, perché non dipende dall'inibizione di un unico bersaglio biologico.

È una caratteristica interessante: quando un fungicida agisce su un solo bersaglio, una mutazione può talvolta consentire al fungo di sviluppare resistenza. Quando invece vengono colpiti contemporaneamente diversi processi cellulari, acquisire una resistenza efficace è generalmente più difficile.

Questo ha contribuito alla grande diffusione dei ditiocarbammati nell'agricoltura del Novecento.

PERCHÉ SONO STATI COSÌ UTILIZZATI

Per molti anni questi fungicidi hanno rappresentato uno strumento importante nella protezione delle colture.

Le ragioni del loro successo erano principalmente tre: un'azione contro numerose malattie, una buona efficacia preventiva e un costo relativamente contenuto.

Inoltre, la loro azione multisito li rendeva utili anche nei programmi di difesa che alternavano fungicidi con differenti meccanismi d'azione.

Tuttavia, la loro efficacia agronomica non esaurisce il problema.

Una sostanza capace di interferire con processi biologici fondamentali per i funghi può, in determinate condizioni di esposizione, esercitare effetti indesiderati anche su altri organismi.

Questo non significa che tutti i ditiocarbammati abbiano la stessa pericolosità, ma spiega perché sia necessario valutare individualmente le loro proprietà tossicologiche.

Nel tempo, il miglioramento delle conoscenze scientifiche ha portato a riconsiderare l'impiego di diversi principi attivi di questa famiglia.

DALLA DIFFUSIONE ALLE RESTRIZIONI

La storia dei ditiocarbammati è anche un esempio di come la regolamentazione delle sostanze chimiche possa cambiare con l'evoluzione delle conoscenze scientifiche.

Nell'Unione europea, diversi principi attivi appartenenti a questa famiglia non sono più approvati per l'impiego nei prodotti fitosanitari.

Il mancozeb, per esempio, non è stato rinnovato a livello europeo nel 2020, a seguito di valutazioni che hanno evidenziato importanti criticità tossicologiche.

Anche il metiram ha subito un mancato rinnovo dell'approvazione nel 2023, con il successivo ritiro delle autorizzazioni dei prodotti che lo contenevano.

Queste decisioni non significano che ogni alimento trattato in passato con tali sostanze fosse necessariamente pericoloso. Indicano piuttosto che, alla luce delle valutazioni

disponibili, non sono state soddisfatte le condizioni richieste per mantenerne l'approvazione nell'Unione europea.

Occorre inoltre distinguere tra l'autorizzazione a utilizzare un principio attivo in agricoltura e i limiti di residuo applicabili agli alimenti, anche importati da Paesi esterni all'Unione.

Sono due aspetti normativi collegati, ma differenti.

UN PROBLEMA CHE NON SCOMPARE CON IL DIVIETO

A questo punto potrebbe sorgere una domanda: se diversi ditiocarbammati non sono più approvati nell'Unione europea, perché continuiamo a cercarli negli alimenti?

Le ragioni sono diverse.

Innanzitutto, alcuni possono essere ancora impiegati in Paesi dove le regole sono differenti. I prodotti agricoli, però, viaggiano attraverso un mercato internazionale e possono raggiungere consumatori molto lontani dal luogo di coltivazione.

Inoltre, le analisi possono essere necessarie per verificare il rispetto dei limiti di residuo e individuare eventuali utilizzi non autorizzati.

Ma esiste un'ulteriore complicazione, particolarmente interessante dal punto di vista scientifico.

Come abbiamo anticipato nell'introduzione, i metodi analitici tradizionalmente utilizzati per ricercare questa famiglia di fungicidi possono misurare il disolfuro di carbonio senza distinguere con certezza quale sostanza lo abbia originato.

E, in alcuni vegetali, una parte del disolfuro di carbonio misurato può derivare da composti presenti naturalmente nella pianta.

Questo significa che il controllo dei ditiocarbammati non consiste soltanto nel cercare una sostanza: richiede anche di comprendere che cosa rappresenti realmente il risultato dell'analisi.

È un problema che approfondiremo nei prossimi capitoli, dopo aver esaminato come questi composti possano raggiungere gli alimenti, trasformarsi nell'ambiente e dare origine ad altre sostanze.

Riferimenti scientifici del capitolo 2

1. EFSA (2023). Review of the existing maximum residue levels for dithiocarbamates according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal, 21(5), 7987.

[Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)

2. Commissione europea (2023). Regolamento di esecuzione (UE) 2023/2455 del 7 novembre 2023, relativo al mancato rinnovo dell'approvazione della sostanza attiva metiram. [Consulta il testo ufficiale su EUR-Lex \(italiano\)](#)

3. Commissione europea (2020). Regolamento di esecuzione (UE) 2020/2087 del 14 dicembre 2020, relativo al mancato rinnovo dell'approvazione della sostanza attiva mancozeb. [Consulta il testo ufficiale su EUR-Lex \(italiano\)](#)