

6. ANALISI DEI DITIOCARBAMMATI: IL PROBLEMA DEL CS₂

IL MISTERO DEL CAVOLO NON TRATTATO



Immaginiamo un agricoltore che coltiva cavoli senza utilizzare alcun fungicida.

Il terreno è fertile, le piante crescono regolarmente e, al momento della raccolta, alcuni campioni vengono inviati a un laboratorio per verificare l'eventuale presenza di residui di pesticidi.

Il risultato potrebbe riservare una sorpresa.

L'analisi segnala la presenza di disolfuro di carbonio, una sostanza utilizzata come indicatore per la determinazione dei ditiocarbammati.

Eppure, l'agricoltore non ha utilizzato quei fungicidi.

Com'è possibile?

Si potrebbe pensare a una contaminazione accidentale, a un errore del laboratorio oppure a un trattamento non dichiarato.

Ma esiste anche un'altra spiegazione, che ha a che fare con la chimica naturale delle piante.

Alcuni vegetali contengono infatti sostanze che, sottoposte alle condizioni previste dal metodo analitico, possono liberare disolfuro di carbonio anche in assenza di residui di fungicidi.

Il laboratorio può quindi ottenere un risultato positivo senza che sia stato necessariamente utilizzato un ditiocarbammato.

Per comprendere questo apparente paradosso dobbiamo entrare nel mondo delle analisi chimiche.

COME SI MISURA UNA SOSTANZA CHE NON È FACILE IDENTIFICARE?

Quando vogliamo sapere se un alimento contiene un determinato pesticida, immaginiamo generalmente che il laboratorio cerchi direttamente quella molecola.

Per molte sostanze è effettivamente così.

Le moderne tecniche analitiche, come la cromatografia liquida o gassosa associata alla spettrometria di massa, permettono di separare e identificare numerosi composti presenti in un campione alimentare.

Ma i ditiocarbammati rappresentano un caso particolare.

Alcuni di questi fungicidi sono poco solubili nei solventi comunemente utilizzati, possono presentare strutture polimeriche e possono degradarsi durante la preparazione dei campioni.

Queste caratteristiche rendono più complessa la loro determinazione diretta.

Per superare il problema è stato sviluppato e ampiamente utilizzato un approccio differente.

Invece di cercare direttamente ciascun fungicida, il laboratorio trasforma chimicamente i ditiocarbammati in una sostanza più semplice da misurare: il disolfuro di carbonio, identificato dalla formula CS_2 .

È un metodo ingegnoso.

Ma, come vedremo, possiede un limite fondamentale.

IL DISOLFURO DI CARBONIO: UN INDICATORE COMUNE

Il disolfuro di carbonio è una piccola molecola costituita da un atomo di carbonio e due atomi di zolfo.

La sua formula chimica è CS_2 .

Alcuni ditiocarbammati, quando vengono sottoposti a particolari trattamenti chimici, liberano questa sostanza.

Il laboratorio può quindi sfruttare la reazione per determinare la quantità di CS_2 formatasi e ricavare un risultato analitico riferito ai ditiocarbammati.

È un po' come voler conoscere la quantità di legna presente in un mucchio attraverso la quantità di un gas prodotto durante una reazione controllata.

Il sistema può funzionare, purché conosciamo le caratteristiche della trasformazione e sappiamo quali altre sostanze potrebbero produrre lo stesso gas.

Ed è proprio qui che nasce la difficoltà.

Ditiocarbammati differenti possono liberare la stessa molecola di CS_2 .

Il risultato, quindi, può esprimere la quantità di disolfuro di carbonio generata durante l'analisi, ma non permette necessariamente di identificare il fungicida da cui proviene.

Un valore di 0,05 mg/kg di CS_2 , per esempio, non ci dice automaticamente se il residuo sia riconducibile a mancozeb, metiram, ziram o a un'altra sostanza appartenente alla famiglia.

La differenza non è secondaria, perché questi composti possono avere proprietà tossicologiche differenti.

CHE COSA SUCCEDDE IN LABORATORIO?

Vediamo, in forma semplificata, come funziona uno dei metodi utilizzati.

Come viene misurato il CS_2

Schema semplificato del procedimento analitico



Nel metodo tradizionale per i ditiocarbammati non si misura direttamente il principio attivo: **si misura il CS_2 generato durante l'analisi.**

Il laboratorio preleva una quantità rappresentativa dell'alimento e la introduce in un sistema di reazione.

Il campione viene trattato con reagenti chimici, generalmente in ambiente acido e in condizioni controllate.

In alcuni metodi viene utilizzato anche cloruro stannoso, una sostanza che favorisce la trasformazione dei ditiocarbammati in disolfuro di carbonio.

Il CS₂ liberato viene successivamente separato dal resto del campione.

Può essere raccolto nella fase gassosa presente sopra il campione, chiamata spazio di testa, oppure trasferito in un solvente organico.

A questo punto entra in gioco uno strumento molto sensibile: il gascromatografo.

La gascromatografia permette di separare le diverse sostanze volatili presenti nel campione.

Quando è associata alla spettrometria di massa, consente di riconoscere il composto ricercato e determinarne la quantità.

Il risultato viene generalmente espresso in milligrammi di CS₂ per chilogrammo di alimento.

Una concentrazione di 0,05 mg/kg corrisponde a 50 microgrammi di CS₂ per chilogrammo di prodotto.

Si tratta di quantità molto piccole.

Il punto cruciale, tuttavia, è che la precisione con cui viene misurato il CS₂ non risolve automaticamente il problema della sua origine.

Il metodo può identificare correttamente il prodotto finale della reazione senza sapere con certezza quale sostanza presente inizialmente nel campione lo abbia generato.

IL CS₂ CHE PROVIENE NATURALMENTE DALLE PIANTE

Torniamo al nostro cavolo.

Le piante della famiglia delle Brassicaceae, che comprende cavoli, broccoli, cavolfiori, rape e altre specie, producono naturalmente numerosi composti contenenti zolfo.

Tra questi troviamo i glucosinolati e altre sostanze coinvolte nei meccanismi di difesa della pianta.

Questi composti contribuiscono anche ad alcune caratteristiche sensoriali degli ortaggi, come il sapore pungente e l'odore che si sviluppa durante la preparazione e la cottura.

In particolari condizioni analitiche, alcune sostanze solforate naturalmente presenti nei vegetali, o i loro prodotti di trasformazione, possono contribuire alla formazione di CS₂.

Di conseguenza, un metodo basato sulla misura del disolfuro di carbonio può registrare un valore positivo anche in un prodotto non trattato con ditiocarbammati.

Il fenomeno è stato dimostrato sperimentalmente.

In una ricerca pubblicata nel 2000 sul Journal of Agricultural and Food Chemistry, alcuni studiosi hanno analizzato diverse Brassicaceae coltivate senza applicazione di pesticidi.

In determinate condizioni di trattamento dei campioni, sono stati rilevati valori di CS_2 di origine non antropica fino a circa 4 mg/kg.

È un dato sorprendente.



Per comprendere la sua importanza, ricordiamo che i metodi di laboratorio possono arrivare a quantificare il CS_2 a concentrazioni molto inferiori.

Un risultato analitico relativamente elevato, quindi, non dimostra da solo l'impiego di un fungicida.

Naturalmente, questo non significa che qualsiasi presenza di CS_2 negli ortaggi sia di origine naturale.

Significa che, in alcune matrici vegetali, la componente naturale può interferire in modo significativo con l'interpretazione del risultato.

IL PROBLEMA NON RIGUARDA SOLTANTO I CAVOLI

Le Brassicaceae non sono l'unico gruppo vegetale che può presentare questa particolarità.

Anche alcune piante appartenenti alle Alliaceae, come aglio, cipolla e porro, contengono naturalmente composti organici ricchi di zolfo.

Queste sostanze possono contribuire, in determinate condizioni, alla formazione del composto misurato dai metodi analitici basati sul CS_2 .

La questione è diventata così importante che l'EFSA l'ha affrontata nella revisione dei livelli massimi di residuo dei ditiocarbammati pubblicata nel 2023.

Per studiare il fenomeno sono stati utilizzati migliaia di risultati analitici relativi a numerosi prodotti vegetali, con particolare attenzione ai campioni provenienti da coltivazioni biologiche.

L'idea era semplice: esaminare prodotti per i quali non è previsto l'impiego di questi fungicidi poteva aiutare a stimare il contributo naturale alla formazione di CS_2 .

Nel complesso, la valutazione ha utilizzato 9.870 risultati analitici relativi a 173 prodotti vegetali non trasformati.

Questi dati hanno contribuito a caratterizzare i livelli di fondo del CS_2 e a elaborare proposte per i limiti massimi di residuo.

È però importante ricordare che la provenienza da agricoltura biologica non costituisce, da sola, una prova assoluta dell'assenza di contaminazioni o utilizzi irregolari.

I dati rappresentano quindi uno strumento utile per valutare i livelli di fondo, non una dimostrazione definitiva dell'origine di ogni singolo risultato.

QUANDO UN'ANALISI È PRECISA MA NON È SPECIFICA

Qui incontriamo due concetti fondamentali della chimica analitica: precisione e specificità.

Nel linguaggio comune possono sembrare caratteristiche simili, ma non lo sono.

La precisione indica quanto siano vicini tra loro i risultati ottenuti ripetendo una misura nelle stesse condizioni.

La specificità riguarda invece la capacità di un metodo di individuare una determinata sostanza distinguendola dalle altre.

Possiamo immaginare una bilancia molto precisa.

Se pesiamo dieci volte lo stesso oggetto, potremmo ottenere dieci risultati praticamente identici.

La bilancia è precisa.

Ma se mettiamo sulla bilancia una scatola chiusa, non possiamo sapere quanto pesino separatamente gli oggetti contenuti al suo interno.

La misura complessiva può essere perfettamente corretta, ma non ci fornisce tutte le informazioni che desideriamo.

Qualcosa di simile accade con il metodo del CS_2 .

Il laboratorio può misurare con accuratezza la quantità di disolfuro di carbonio presente al termine della reazione, ma il risultato non distingue necessariamente i diversi ditiocarbammati che potrebbero averlo generato.

Inoltre, una parte del CS₂ può derivare da sostanze naturali della matrice vegetale.

Il problema, quindi, non è necessariamente la qualità della misura.

È la capacità del metodo di attribuire il risultato a una specifica sostanza originaria.

POSSIAMO IDENTIFICARE I SINGOLI DITIOCARBAMMATI?

La risposta è sì, almeno per alcune sostanze e in determinate condizioni.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati metodi alternativi che consentono di ricercare in modo più selettivo specifici fungicidi o sottogruppi di ditiocarbammati.

Alcuni utilizzano reazioni chimiche differenti da quelle impiegate nella determinazione del CS₂.

Altri sfruttano tecniche cromatografiche e spettrometriche capaci di identificare prodotti di derivatizzazione caratteristici di determinate strutture chimiche.

Non si tratta però di una soluzione universale.

Per alcuni ditiocarbammati esistono metodi più selettivi, mentre per altri l'identificazione individuale rimane complessa.

Inoltre, alcune sostanze possono trasformarsi durante l'analisi o condividere strutture chimiche che rendono difficile distinguerle.

Nella revisione del 2023, l'EFSA ha evidenziato che erano disponibili metodi specifici per alcune sostanze, tra cui propineb, mentre per ziram e thiram permanevano difficoltà dovute anche alla possibile interconversione durante la determinazione.

Per il gruppo degli etilenbisditiocarbammati, comprendente mancozeb, maneb e metiram, alcuni metodi consentono di distinguere il sottogruppo, ma non necessariamente ogni singolo principio attivo.

La ricerca analitica, dunque, sta cercando di superare i limiti dei metodi tradizionali, ma il problema non può ancora considerarsi completamente risolto.

CHE COSA SIGNIFICA IL LIMITE DI QUANTIFICAZIONE?

Quando leggiamo un certificato di analisi troviamo spesso una sigla: LOQ.

Significa Limit of Quantification, cioè limite di quantificazione.

È la concentrazione più bassa alla quale un metodo, nelle condizioni per cui è stato validato, può determinare quantitativamente una sostanza con prestazioni considerate accettabili.

Immaginiamo che un laboratorio utilizzi un metodo con un LOQ di 0,01 mg/kg.

Questo significa che il metodo è stato validato per quantificare il parametro ricercato a partire da quella concentrazione.

Un risultato inferiore al LOQ non significa necessariamente che la sostanza sia completamente assente.

Potrebbe essere presente in una concentrazione troppo bassa per essere quantificata in modo affidabile con quel metodo.

Ma nel caso dei ditiocarbammati esiste un'ulteriore complicazione.

Supponiamo di ottenere un risultato superiore al LOQ, espresso come CS₂.

Sappiamo che il disolfuro di carbonio è stato quantificato, ma non necessariamente quale fungicida lo abbia generato.

La sensibilità analitica e la capacità di identificare l'origine del residuo sono quindi due caratteristiche differenti.

Abbassare il limite di quantificazione non risolve, da solo, il problema della specificità.

Anzi, in determinate matrici vegetali, un metodo più sensibile potrebbe evidenziare con maggiore frequenza anche il contributo delle sostanze naturali.

CHE COSA SUCCEDDE SE IL RISULTATO SUPERA IL LIMITE DI LEGGE?

Immaginiamo che un campione alimentare presenti un valore di CS₂ superiore al limite massimo di residuo applicabile.

Possiamo concludere immediatamente che sia stato utilizzato un fungicida vietato?

Non necessariamente.

La prima operazione consiste nel verificare che il campionamento e l'analisi siano stati eseguiti correttamente e che il risultato venga confrontato con il limite normativo effettivamente applicabile.

Occorre inoltre considerare l'incertezza di misura, secondo le regole utilizzate nei controlli ufficiali.

Se il superamento è confermato secondo i criteri previsti, il prodotto può risultare non conforme alla normativa sui residui.

Ma stabilire una non conformità e dimostrare l'origine del residuo sono due questioni differenti.

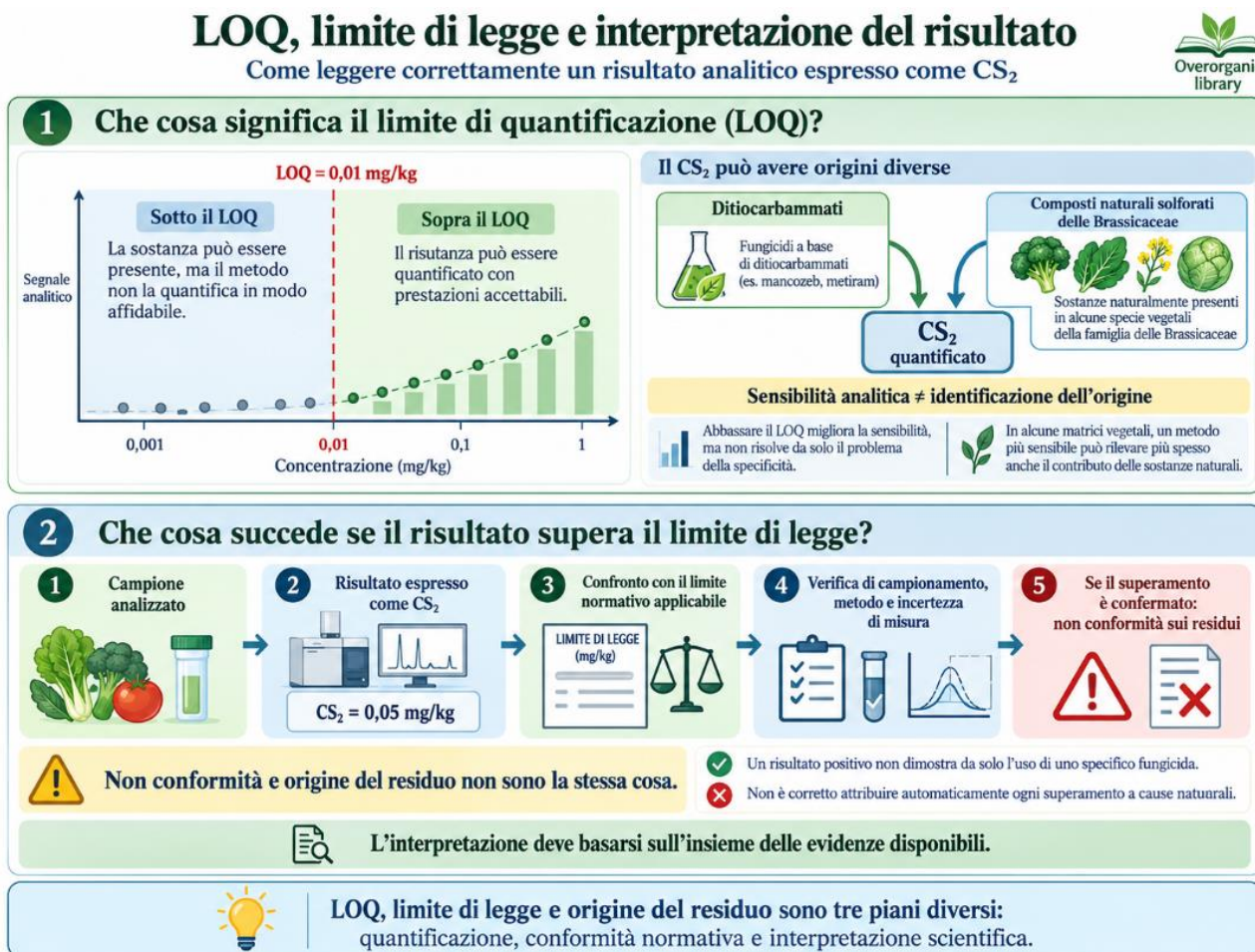
In presenza di un risultato espresso come CS₂, soprattutto per gli alimenti nei quali è documentata una produzione naturale di questo composto, può essere necessario un approfondimento per identificare la sostanza responsabile.

La stessa EFSA ha riconosciuto che il contributo naturale del CS₂ deve essere considerato nella definizione dei limiti massimi di residuo.

Un risultato positivo non costituisce quindi, da solo, la prova dell'impiego di uno specifico fungicida.

Allo stesso tempo, non sarebbe corretto attribuire automaticamente ogni superamento a cause naturali.

L'interpretazione deve basarsi sull'insieme delle evidenze disponibili.



UN LIMITE IMPORTANTE ANCHE PER LA VALUTAZIONE TOSSICOLOGICA

Finora abbiamo parlato soprattutto di identificazione chimica.

Ma il problema assume un significato ancora più importante quando cerchiamo di valutare il rischio per la salute.

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, i diversi ditiocarbammati non possiedono necessariamente le stesse proprietà tossicologiche.

Il mancozeb, il metiram e lo ziram, per esempio, presentano caratteristiche che devono essere valutate individualmente.

Se un'analisi fornisce soltanto un valore complessivo espresso come CS₂, non sappiamo necessariamente quale sostanza abbia contribuito al risultato.

Diventa quindi più difficile collegare direttamente quella misura al profilo tossicologico di uno specifico principio attivo.

Per affrontare il problema, le valutazioni scientifiche possono utilizzare diversi scenari di esposizione, attribuendo cautelativamente i residui misurati a determinate sostanze.

È un approccio utile per stimare i possibili rischi, ma introduce inevitabilmente delle incertezze.

L'EFSA ha esplicitamente discusso queste difficoltà nella valutazione dei residui dei ditiocarbammati.

Il risultato di laboratorio rimane un'informazione importante, ma la valutazione del rischio deve considerare anche la composizione effettiva del residuo, i metaboliti rilevanti e le conoscenze tossicologiche disponibili.

CHE COSA CI INSEGNA IL CASO DEL CS₂?

Siamo partiti da un cavolo coltivato senza fungicidi e da un risultato analitico apparentemente inspiegabile.

Abbiamo scoperto che alcune sostanze naturalmente presenti nelle piante possono interferire con i metodi utilizzati per determinare i residui di ditiocarbammati.

Abbiamo anche visto che fungicidi differenti possono produrre lo stesso composto durante l'analisi, rendendo difficile identificarli singolarmente.

Questo non diminuisce il valore dei controlli di laboratorio.

Al contrario, dimostra quanto siano importanti la conoscenza dei metodi analitici, la loro validazione e la corretta interpretazione dei risultati.

Perché un'analisi chimica non è semplicemente un numero stampato su un certificato.

È il risultato di una procedura scientifica, con possibilità, limiti e incertezze che devono essere conosciuti.

La qualità di un'informazione analitica non dipende soltanto dalla sensibilità con cui viene misurata una sostanza, ma anche dalla capacità di comprendere che cosa quella misura rappresenti realmente.

È una lezione che va ben oltre i ditiocarbammati.

Riguarda molti altri contaminanti, per i quali la determinazione di un indicatore chimico non permette sempre di identificare con certezza tutte le sostanze che lo hanno generato.

Nel prossimo capitolo abbandoneremo temporaneamente i ditiocarbammati per conoscere un'altra famiglia di fungicidi: il fosetil-alluminio e i fosfonati.

Anche qui incontreremo un problema di interpretazione analitica, ma di natura differente.

RIFERIMENTI SCIENTIFICI DEL CAPITOLO 6

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. Revisione dei metodi di determinazione come CS₂, dei livelli naturali di fondo e delle problematiche di identificazione dei singoli fungicidi. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
2. European Union Reference Laboratories for Pesticide Residues – EURL-SRM (2024). Analysis of residues of dithiocarbamate fungicides in food of plant origin with low-oil content involving cleavage into carbon disulfide, partitioning into isooctane and measurement by GC-MS/MS or GC-ECD. Procedura analitica per la determinazione dei ditiocarbammati mediante conversione in CS₂. [Consulta la documentazione tecnica EURL](#)
3. Perz, R. C., van Lishaut, H., Schwack, W. (2000). CS₂ blinds in Brassica crops: false positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Studio sperimentale sulla formazione di CS₂ di origine naturale in ortaggi della famiglia delle Brassicaceae. [Consulta la pubblicazione scientifica](#)
4. EFSA (2025). The 2023 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal. Relazione sui risultati dei controlli europei, inclusi i problemi interpretativi associati alla determinazione dei ditiocarbammati come CS₂. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
5. European Union Reference Laboratories for Pesticide Residues. Analytical Observations Reports by EURL-SRM. Documentazione sui metodi analitici, sui recuperi e sulle difficoltà di determinazione di differenti ditiocarbammati. [Consulta la documentazione EURL](#)