

# Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales

S.Bristeau et JP.Ghestem

Mai 2018

Document final

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, au titre de l'action « Appui aux gestionnaires, donneur d'ordres ».

Auteur (s) :

*Sébastien BRISTEAU*  
BRGM  
*s.bristeau@brgm.fr*

*Jean-Philippe Ghestem*  
BRGM  
*jp.ghestem@brgm.fr*

---

Vérification du document :

*Laurence Amalric*  
BRGM  
*l.amalric@brgm.fr*

*Sophie Lardy-Fontan*  
LNE  
*sophie.lardy-fontan@lne.fr*

*François Lestremau*  
INERIS  
*francois.lestremau@ineris.fr*

## Les correspondants

---

AFB : Gaele Deronzier, [gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr](mailto:gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr)

Etablissement : BRGM : Jean-Philippe Ghestem

Référence du document : BRISTEAU S., GHESTEM J.-P. (2018) - Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales. Rapport final. AQUAREF BRGM/RP-67894-FR, p.43, ill.20

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>



<b>1. CONTEXTE.....</b>	<b>9</b>
<b>2. LES COMPOSES DE LA FAMILLE DES DITHIOCARBAMATES .....</b>	<b>10</b>
<b>3. ORIGINE ET UTILISATION DES DITHIOCARBAMATES .....</b>	<b>14</b>
<b>4. LES PRODUITS DE DEGRADATION.....</b>	<b>16</b>
<b>5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES DITHIOCARBAMATES .....</b>	<b>19</b>
5.1. HYDROPHILIE .....	19
5.2. VOLATILITE .....	19
5.3. SOLUBILITE .....	19
5.4. CONSTANTES D'ADSORPTION ET MOBILITE.....	19
5.5. PHOTOLYSE ET HYDROLYSE.....	20
5.6. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS DE DEGRADATION.....	22
<b>6. LES METHODES D'ANALYSES DES DITHIOCARBAMATES .....</b>	<b>24</b>
6.1. NORME D'ANALYSE .....	24
6.2. AUTRE METHODE D'ANALYSE NON NORMALISEE.....	25
6.3. COMMENTAIRES SUR LES METHODES D'ANALYSE DISPONIBLES.....	26
6.4. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'ANALYSE DES DITHIOCARBAMATES .....	28
<b>7. INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES LIEES A LA SURVEILLANCE DES EAUX.....</b>	<b>32</b>
7.1. CODES SANDRE .....	33
7.2. AGREMENT DU MINISTERE EN CHARGE DE L'ENVIRONNEMENT.....	33
7.3. ACCREDITATION.....	33
7.4. EXPLOITATION DE LA BASE ADES.....	34
<b>8. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS POUR LA SURVEILLANCE DES DITHIOCARBAMATES ..</b>	<b>37</b>
<b>9. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>41</b>

**Liste des annexes :**

---

Annexe 1 Détail de la norme NF EN 12396 .....	45
Annexe 2 Synthèse bibliographique .....	47

### SYNTHESE SUR LA PROBLEMATIQUE DE LA SURVEILLANCE DES DITHIOCARBAMATES DANS LES EAUX ENVIRONNEMENTALES

S. BRISTEAU et JP. GHESTEM

#### RESUME

Les dithiocarbamates (DTC) sont une famille de produits phytopharmaceutiques incluant de nombreuses substances actives introduites en France il y a plus de 40 ans. Certaines de ces substances actives ont encore des usages autorisés en France, notamment des usages fongicides dans l'agriculture.

La qualité des données de surveillance des DTC ainsi que leur pertinence soulève de nombreuses questions étant donné leur instabilité dans les eaux, les méthodes d'analyse « globale » utilisées par les laboratoires, les pratiques de bancarisation des données etc...

Compte tenu de toutes ces difficultés, les substances de cette famille ne sont pas mentionnées dans l'arrêté surveillance du 7/8/2015. Cependant le besoin de surveillance de ces substances persiste.

L'objectif de ce travail, réalisé dans le cadre du programme d'action AQUAREF pour l'année 2017, est de présenter les composés de la famille des DTC et leurs caractéristiques physico-chimiques, les méthodes d'analyses actuellement disponibles et d'établir des recommandations pour la surveillance de ces composés dans l'environnement aquatique.

La famille chimique des DTC compte plus de 20 substances. 15 sont traitées dans ce rapport et correspondent aux composés les plus retrouvés dans les bases de données (Sandre, ADES) et dans les publications scientifiques. Les 5 autres substances sont très peu décrites dans la littérature. Les 15 composés étudiés dans ce rapport sont classés en 8 sous-familles. Pour 4 des 8 sous-familles, les substances ont une structure unique par sous-famille et se différencient par leur complexe métallique :

- les éthylènebis(dithiocarbamate) (EBD) avec le manèbe, le mancozèbe, le zinèbe, le nabame, le mancopper et le métirame,
- le propylènebis(dithiocarbamate) (PBD) avec le propinèbe,
- le méthyldithiocarbamate (MD) avec le métam-sodium,
- le diméthyldithiocarbamates (DMD) avec le ferbame, zirame et dibame.

Pour les autres sous-familles, les DTC ne contiennent pas d'éléments métalliques. Ces composés sont dits neutres : le thirame, le disulfirame, le dazomet et le chinométhionate.

En ce qui concerne l'analyse des DTC, il n'existe pas de norme pour la matrice eau. Une norme européenne est disponible pour les matrices fruits et légumes. Les résultats sont exprimés sous la forme d'un « indice global », appelé « indice dithiocarbamate ». En effet, cette méthode ne permet pas la détermination des composés individuels mais dose tous les DTC qui forment du disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) après hydrolyse acide. Ce même protocole est décrit par une méthode américaine pour les eaux usées, avec ajout d'une purge de l'échantillon avant l'hydrolyse acide. Cette purge permet d'éliminer le CS<sub>2</sub> déjà présent dans l'échantillon, pour ensuite s'assurer que le CS<sub>2</sub> formé sous l'action d'une hydrolyse acide provienne uniquement des DTC présents dans l'échantillon. Cette méthode est également sujette à des interférences du fait de la présence d'autres composés (hors DTC) qui formeraient également du CS<sub>2</sub>.

Les laboratoires adaptent les principes de ces méthodes pour l'appliquer à la matrice eau. Les performances des laboratoires en termes de limite de quantification pour l'indice dithiocarbamates semblent insuffisantes pour remplir les critères de performances de la directive cadre européenne dans les eaux souterraines. Il n'existe actuellement aucune comparaison interlaboratoires pour ce paramètre permettant de vérifier la maîtrise des analyses et ainsi garantir la qualité des données.

La recherche bibliographique a montré que l'ensemble des DTC peut être aussi analysé en sous-familles ou individuellement. L'analyse spécifique des DTC par sous-famille est possible pour la somme des EBD (mancozèbe, métirame, manèbe, zinèbe, nabame et mancopper) d'une part, et la

## Synthèse sur la surveillance des dithiocarbamates

somme des DMD (zirame, ferbame et dibame) d'autre part. Il ne sera pas possible de différencier les composés de ces sous-familles, la mesure de la somme d'une sous-famille correspondra à la somme des substances individuelles de cette sous-famille. Pour ces complexes métalliques, ce qui est réellement mesuré est différent du principe actif puisque seul la forme sans l'ion métallique est détectée. Les autres DTC sont analysables individuellement (propinèbe, métam-sodium, thirame, dazomet, disulfirame et chinométhionate). Même si certaines références bibliographiques décrivent précisément ces méthodes d'analyse spécifiques, peu de références sont disponibles dans les eaux.

Les DTC ont une instabilité assez forte due à des processus d'hydrolyse et photolyse avec un temps de demi-vie inférieur à 1 journée pour la majorité des composés. Les produits de dégradation formés semblent plus stables que les parents. Cependant les informations quant à la stabilité des produits de dégradation dans les eaux sont très limitées. L'ensemble des produits de dégradation formés ont une structure « unique » sans ion métallique et sont tous analysables individuellement. Certains produits de dégradation sont communs à plusieurs DTC comme l'ETU pour la sous-famille des EBD, les PTU et PU pour la sous-famille PBD, le MITC pour le métam-sodium et dazomet, et le DMCS pour le thirame et le zirame.

A la suite de cette synthèse, AQUAREF recommande que :

- la surveillance de ces substances soit faite par la mesure de la somme des EBD, de la somme des DMD, des autres composés individuels et de l'ensemble des produits de dégradation, après avoir montré la faisabilité analytique encore incertaine pour certains de ces paramètres et la conformité des performances aux exigences européennes.
- les substances encore utilisées au niveau national (somme des EBD, somme des DMD, dazomet, métam-sodium et thiram) ainsi que leurs principaux produits de dégradation (DMCS, ETU et MITC) soient ciblées préférentiellement, dans un objectif de prioriser les développements analytiques et/ou les actions de surveillance,
- des études soient menées pour préciser les durées de stabilité des composés et leurs produits de dégradation dans les eaux.
- la pratique de suivre un composé via son produit de dégradation et de « bancariser » le résultat sous le code du composé parent est une pratique à proscrire afin de limiter les confusions.

Ces recommandations s'appliquent principalement dans le contexte des eaux souterraines en raison de la réglementation actuelle sur les produits phytopharmaceutiques pour ces masses d'eau.

**Mots clés :** dithiocarbamates, surveillance, analyse, eau

### SYNTHESIS MONITORING OF DITHIOCARBAMATES IN ENVIRONMENTAL WATERS

S. BRISTEAU, JP. GHESTEM

#### ABSTRACT

Dithiocarbamates (DTC) are a family of plant protection products including many active substances introduced in France more than 40 years ago. Some of these active substances still have uses authorized in France, including fungicidal uses in agriculture.

The quality of DTC monitoring data and their relevance raises many questions because of their instability in water, the "global" analysis methods used by laboratories, data banking practices, etc.

Given all these difficulties, the substances of this family are not mentioned in the decree surveillance of 7/8/2015. However, the need for the monitoring of these substances persists.

The objective of this work, carried out within the framework of the AQUAREF action program for the year 2017, is to present the compounds of the DTC family and their physicochemical characteristics, the analysis methods currently available and the establish guidelines for the monitoring of these compounds in the aquatic environment.

The chemical family of DTCs has more than 20 substances. 15 are covered in this report and correspond to the compounds most found in databases (Sandre, ADES) and in scientific publications. The other 5 substances are very poorly described in the literature. The 15 compounds studied in this report are classified into 8 subfamilies. For 4 of the 8 subfamilies, the substances have a unique structure by subfamily and are differentiated by their metal complex :

- ethylene bis (dithiocarbamates) (EBD) with maneb, and mancozeb, zineb, nabam, mancopper and metiram,
- propylenebis (dithiocarbamate) (PBD) with propineb,
- methyldithiocarbamate (MD) with metam sodium,
- dimethyldithiocarbamates (DMD) with ferbam, ziram and dibam.

For other subfamilies, DTCs do not contain metallic elements. These compounds are called neutral : thiram, disulfiram, dazomet and chinomethionate.

With regard to DTC analysis, there is no standard for the water matrix. A European standard is available for fruit and vegetable dies. The results are expressed in the form of a "global index", called the "dithiocarbamate index". Indeed, this method does not allow the determination of the individual compounds but dose all DTCs which form carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) after acid hydrolysis. This same protocol is described by an American method for wastewater, with the addition of a purge of the sample before the acid hydrolysis. This purge makes it possible to eliminate the CS<sub>2</sub> already present in the sample, to then ensure that the CS<sub>2</sub> formed under the action of an acid hydrolysis comes only from the DTC present in the sample. This method is also subject to interference due to the presence of other compounds (excluding DTC) which would also form CS<sub>2</sub>.

The laboratories adapt the principles of these methods to apply it to the water matrix. The performance of the laboratories in terms of quantification limit for the dithiocarbamate index seems insufficient to meet the performance criteria of the European Framework Directive in groundwater. There is currently no inter-laboratory comparison for this parameter to verify the control of the analyzes and thus guarantee the quality of the data.

Bibliographic research has shown that all DTCs can also be analyzed in sub-families or individually. Specific analysis of DTP by subfamily is possible for the sum of EBDs (mancozeb, metiram, maneb, zineb, nabam and mancopper) on the one hand, and the sum of DMDs (ziram, ferbam and dibam) on the other hand. It will not be possible to differentiate the compounds of

## Synthèse sur la surveillance des dithiocarbamates

these subfamilies, the measure of the sum of a subfamily will correspond to the sum of the individual substances of this subfamily. For these metal complexes, what is actually measured is different from the active ingredient since only the form without the metal ion is detected. Other DTPs can be analyzed individually (propineb, metam sodium, thiram, dazomet, disulfiram and chinomethionate). Although some bibliographic references describe precisely these specific methods of analysis, few references are available in the waters.

DTPs have a fairly high instability due to hydrolysis and photolysis processes with a half-life of less than 1 day for the majority of compounds. Degradation products formed seem more stable than their parents. However information on the stability of degradation products in water is very limited. All of the degradation products formed have a "single" structure without metal ion and are all analyzable individually. Some degradation products are common to several DTPs such as ETU for the subfamily EBD, PTU and PU for the PBD subfamily, MITC for metam sodium and dazomet, and DMCS for thiram and ziram.

Following this synthesis, AQUAREF recommends that:

- the monitoring of these substances should be done by measuring the sum of the EBDs, the sum of the DMDs, the other individual compounds and all the degradation products, after having shown the analytical feasibility still uncertain for some of these parameters and the conformity of performance with European requirements.
- the substances still used at the national level (sum of EBD, sum of DMD, dazomet, metam-sodium and thiram) as well as their main degradation products (DMCS, ETU and MITC) should be targeted preferentially, with a view to prioritizing developments Analytical and / or surveillance actions,
- studies should be carried out to specify the durations of stability of the compounds and their products of degradation in the waters.
- The practice of following a compound via its degradation product and "bankarise" the result under the code of the parent compound is a practice to be avoided in order to limit confusion.

These recommendations apply mainly in the context of groundwater due to the current regulation on plant protection products for these water bodies.

**Key words:** dithiocarbamates, monitoring, analysis, water

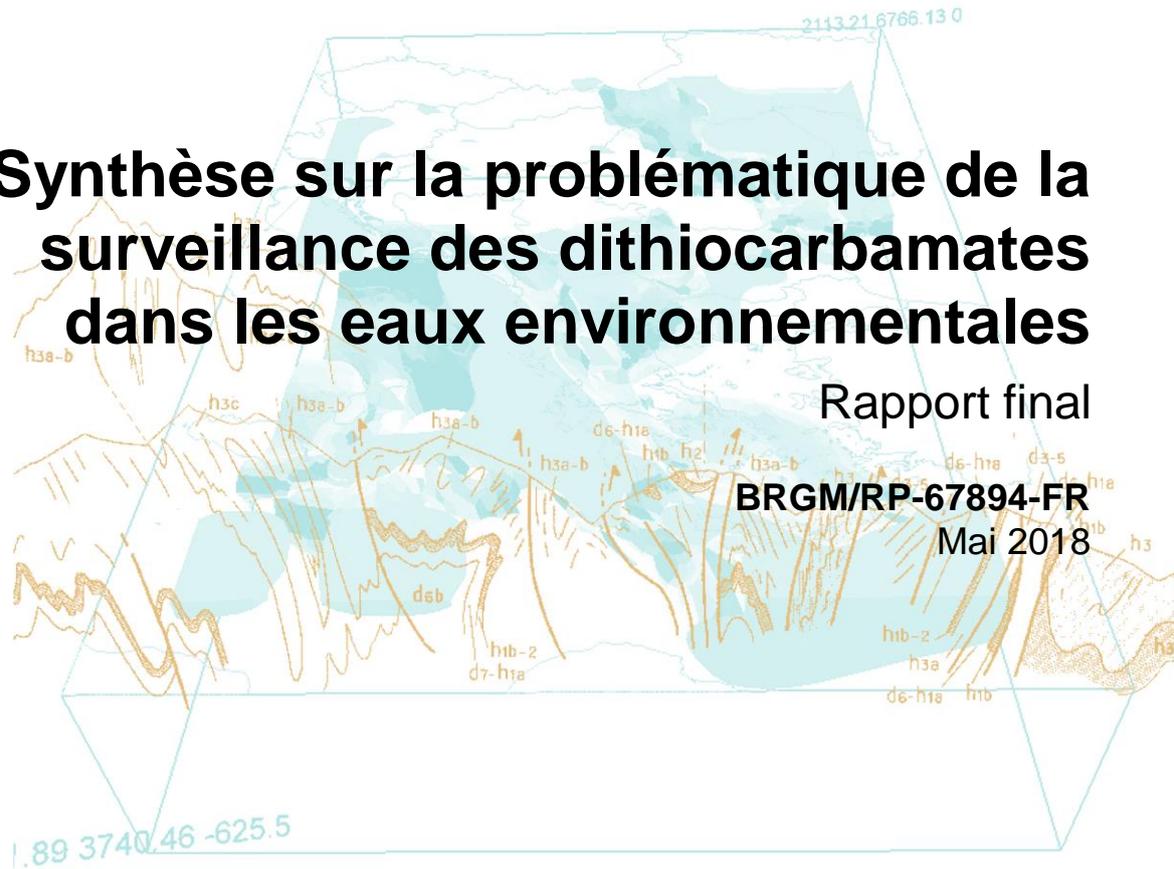


# Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales

Rapport final

BRGM/RP-67894-FR

Mai 2018



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



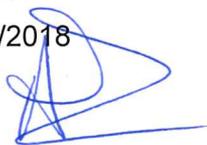
# Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales

Rapport final

BRGM/RP-67894-FR  
Mai 2018

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public (Recherche) du BRGM 2016-2018

S. Bristeau et J.-P. Ghestem

<p><b>Vérificateur :</b></p> <p>Nom : L. Amalric</p> <p>Fonction : Responsable d'unité</p> <p>Date : 31/05/2018</p> <p>Signature : </p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p><b>Approbateur :</b></p> <p>Nom : H. Gaboriau</p> <p>Fonction : Directeur</p> <p>Date : 31/05/2018</p> <p>Signature : </p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.  
Contact : [qualite@brgm.fr](mailto:qualite@brgm.fr)

**Mots-clés** : dithiocarbamates, surveillance, analyse, eau.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**BRISTEAU S., GHESTEM J.-P. (2018)** – Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales. Rapport final. AQUAREF BRGM/RP-67894-FR, p.43, ill.20

© BRGM, 2018, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Les dithiocarbamates (DTC) sont une famille de produits phytopharmaceutiques incluant de nombreuses substances actives introduites en France il y a plus de 40 ans. Certaines de ces substances actives ont encore des usages autorisés en France, notamment des usages fongicides dans l'agriculture.

La qualité des données de surveillance des DTC ainsi que leur pertinence soulève de nombreuses questions étant donné leur instabilité dans les eaux, les méthodes d'analyse « globale » utilisées par les laboratoires, les pratiques de bancarisation des données etc...

Compte tenu de toutes ces difficultés, les substances de cette famille ne sont pas mentionnées dans l'arrêté surveillance du 7/8/2015. Cependant le besoin de surveillance de ces substances persiste.

L'objectif de ce travail, réalisé dans le cadre du programme d'action AQUAREF pour l'année 2017, est de présenter les composés de la famille des DTC et leurs caractéristiques physico-chimiques, les méthodes d'analyses actuellement disponibles et d'établir des recommandations pour la surveillance de ces composés dans l'environnement aquatique.

La famille chimique des DTC compte plus de 20 substances. 15 sont traitées dans ce rapport et correspondent aux composés les plus retrouvés dans les bases de données (Sandre, ADES) et dans les publications scientifiques. Les 5 autres substances sont très peu décrites dans la littérature. Les 15 composés étudiés dans ce rapport sont classés en 8 sous-familles. Pour 4 des 8 sous-familles, les substances ont une structure unique par sous-famille et se différencient par leur complexe métallique :

- les éthylènebis(dithiocarbamate) (EBD) avec le manèbe, le mancozèbe, le zinèbe, le nabame, le mancopper et le métirame,
- le propylènebis(dithiocarbamate) (PBD) avec le propinèbe,
- le méthyldithiocarbamate (MD) avec le métam-sodium,
- le diméthyldithiocarbamates (DMD) avec le ferbame, zirame et dibame.

Pour les autres sous-familles, les DTC ne contiennent pas d'éléments métalliques. Ces composés sont dits neutres : le thirame, le disulfirame, le dazomet et le chinométhionate.

En ce qui concerne l'analyse des DTC, il n'existe pas de norme pour la matrice eau. Une norme européenne est disponible pour les matrices fruits et légumes. Les résultats sont exprimés sous la forme d'un « indice global », appelé « indice dithiocarbamate ». En effet, cette méthode ne permet pas la détermination des composés individuels mais dose tous les DTC qui forment du disulfure de carbone ( $CS_2$ ) après hydrolyse acide. Ce même protocole est décrit par une méthode américaine pour les eaux usées, avec ajout d'une purge de l'échantillon avant l'hydrolyse acide. Cette purge permet d'éliminer le  $CS_2$  déjà présent dans l'échantillon, pour ensuite s'assurer que le  $CS_2$  formé sous l'action d'une hydrolyse acide provienne uniquement des DTC présents dans l'échantillon. Cette méthode est également sujette à des interférences du fait de la présence d'autres composés (hors DTC) qui formeraient également du  $CS_2$ .

Les laboratoires adaptent les principes de ces méthodes pour l'appliquer à la matrice eau. Les performances des laboratoires en termes de limite de quantification pour l'indice dithiocarbamates semblent insuffisantes pour remplir les critères de performances de la directive cadre européenne dans les eaux souterraines. Il n'existe actuellement aucune comparaison

interlaboratoires pour ce paramètre permettant de vérifier la maîtrise des analyses et ainsi garantir la qualité des données.

La recherche bibliographique a montré que l'ensemble des DTC peut être aussi analysé en sous-familles ou individuellement. L'analyse spécifique des DTC par sous-famille est possible pour la somme des EBD (mancozèbe, métirame, manèbe, zinèbe, nabame et mancopper) d'une part, et la somme des DMD (zirame, ferbame et dibame) d'autre part. Il ne sera pas possible de différencier les composés de ces sous-familles, la mesure de la somme d'une sous-famille correspondra à la somme des substances individuelles de cette sous-famille. Pour ces complexes métalliques, ce qui est réellement mesuré est différent du principe actif puisque seul la forme sans l'ion métallique est détectée. Les autres DTC sont analysables individuellement (propinèbe, métam-sodium, thirame, dazomet, disulfirame et chinométhionate). Même si certaines références bibliographiques décrivent précisément ces méthodes d'analyse spécifiques, peu de références sont disponibles dans les eaux.

Les DTC ont une instabilité assez forte due à des processus d'hydrolyse et photolyse avec un temps de demi-vie inférieur à 1 journée pour la majorité des composés. Les produits de dégradation formés semblent plus stables que les parents. Cependant les informations quant à la stabilité des produits de dégradation dans les eaux sont très limitées. L'ensemble des produits de dégradation formés ont une structure « unique » sans ion métallique et sont tous analysables individuellement. Certains produits de dégradation sont communs à plusieurs DTC comme l'ETU pour la sous-famille des EBD, les PTU et PU pour la sous-famille PBD, le MITC pour le métam-sodium et dazomet, et le DMCS pour le thirame et le zirame.

A la suite de cette synthèse, AQUAREF recommande que :

- la surveillance de ces substances soit faite par la mesure de la somme des EBD, de la somme des DMD, des autres composés individuels et de l'ensemble des produits de dégradation, après avoir montré la faisabilité analytique encore incertaine pour certains de ces paramètres et la conformité des performances aux exigences européennes.
- les substances encore utilisées au niveau national (somme des EBD, somme des DMD, dazomet, métam-sodium et thiram) ainsi que leurs principaux produits de dégradation (DMCS, ETU et MITC) soient ciblées préférentiellement, dans un objectif de prioriser les développements analytiques et/ou les actions de surveillance,
- des études soient menées pour préciser les durées de stabilité des composés et leurs produits de dégradation dans les eaux.
- la pratique de suivre un composé via son produit de dégradation et de « bancariser » le résultat sous le code du composé parent est une pratique à proscrire afin de limiter les confusions.

Ces recommandations s'appliquent principalement dans le contexte des eaux souterraines en raison de la réglementation actuelle sur les produits phytopharmaceutiques pour ces masses d'eau.

## Sommaire

<b>1. Contexte</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Les composés de la famille des dithiocarbamates</b> .....	<b>10</b>
<b>3. Origine et utilisation des dithiocarbamates</b> .....	<b>14</b>
<b>4. Les produits de dégradation</b> .....	<b>16</b>
<b>5. Propriétés physico-chimiques des dithiocarbamates</b> .....	<b>19</b>
5.1. HYDROPHILIE.....	19
5.2. VOLATILITE .....	19
5.3. SOLUBILITE .....	19
5.4. CONSTANTES D'ADSORPTION ET MOBILITE .....	20
5.5. PHOTOLYSE ET HYDROLYSE.....	20
5.6. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS DE DEGRADATION	22
<b>6. Les méthodes d'analyses des dithiocarbamates</b> .....	<b>24</b>
6.1. NORME D'ANALYSE.....	24
6.2. AUTRE METHODE D'ANALYSE NON NORMALISEE .....	25
6.3. COMMENTAIRES SUR LES METHODES D'ANALYSE DISPONIBLES.....	26
6.4. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'ANALYSE DES DITHIOCARBAMATES .....	28
<b>7. Informations complémentaires liées à la surveillance des eaux</b> .....	<b>32</b>
7.1. CODES SANDRE .....	32
7.2. AGREMENT DU MINISTERE EN CHARGE DE L'ENVIRONNEMENT .....	32
7.3. ACCREDITATION.....	33
7.4. EXPLOITATION DE LA BASE ADES.....	33
<b>8. Conclusion et recommandations pour la surveillance des dithiocarbamates</b> ..	<b>37</b>
<b>9. Bibliographie</b> .....	<b>41</b>

## Liste des figures

Illustration 1 – Formule générique des DTC .....	10
Illustration 2 – Dithiocarbamates : sous-familles et principales substances actives étudiées dans ce rapport .....	11
Illustration 3 – Sous-familles des DTC avec les composés ioniques intégrant des ions métalliques : EBD, PBD, MD, DMD .....	12
Illustration 4 – Sous-familles des DTC avec les composés neutres.....	13
Illustration 5 – Utilisations et autorisations des DTC comme pesticide en France, sources : EU Pesticides database, PPDB, CIPA et E-Phy.....	15
Illustration 6 – Principaux produits de dégradation pour les DTC, sources : bases de données PPDB, Agritox, HSDB.....	16
Illustration 7 – Produits de dégradation des DTC (le carbimid est absent car la structure de son produit de dégradation n'est pas connue) .....	17
Illustration 8 – Processus de formation du principal produit de dégradation ETU et de EBIS pour les composés de la sous-famille des EBD (manèbe, mancozèbe, zinèbe, nabame) (Schwack, 2012). .....	18
Illustration 9 – Propriétés physico-chimiques des 15 DTC, sources : bases de données (PPDB, Agritox, HSDB, Chemicalize).....	21
Illustration 10 – Les produits de dégradation de DTC et leurs propriétés physico-chimiques, sources : bases de données (PPDB, Agritox, HSDB, Chemicalize) .....	23
Illustration 11 – Formule générale pour les DTC (à gauche) et les bisulfures de thiurame (à droite). .....	24
Illustration 12 – Chromatogramme obtenu par GC-Détecteur Hall (mode soufre) pour 0,1ng de CS <sub>2</sub> (Method EPA 630.1).....	25
Illustration 13 – Exemple de réaction du dibame, ferbam, métam-sodium et ziram (R = CH <sub>3</sub> ou H et X = le cation) en présence d'acide à chaud (Stevenson, 1964). .....	26
Illustration 14 – Exemple de DTC naturellement présents dans les crucifères (Roland et al. 2000). .....	27
Illustration 15 – Chromatogramme LC-MS avec 2 modes d'ionisation en spectrométrie de masse APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) (A) et ESI (ionisation par électrospray) (B) pour une solution étalon de (1) ETU (0,5 µg/ml), (2) PTU (0,5 µg/ml), (3) dazomet (1 µg/ml), (4) thiram (1 µg/l) et (5) disulfiram (1 µg/ml) [Blasco, 2004].....	28
Illustration 16 – Chromatogramme en UV (DAD, 286nm) en bas de la figure et chromatogrammes en MS (SIM), de bas en haut, DMD, d6-DMD, EBD, d4-EBD et PBD (20mg/l en UV et 0,4 mg/l en MS ; injection 5µl) avec les masses m/z 120, 126, 211, 215 et 191, respectivement. (Crnogorac, 2007).....	29
Illustration 17 – Formules développées des ions observées en spectrométrie de masse avec une ionisation par électrospray négatif (ESI neg) et leur masse m/z. ....	30
Illustration 18 – Liste des composés DTC et leurs produits de dégradation analysables seuls ou en sous-famille.....	31
Illustration 19 – Données de la base ADES pour les principaux composés et produits de dégradation de la famille des DTC. ....	36
Illustration 20 – Bilan pour les DTC : stabilité de la substance active, autorisation en agriculture en France et possibilité d'analyse individuelle.....	40

## Liste des annexes

Annexe 1 Détail de la norme NF EN 12396 .....	45
Annexe 2 Synthèse bibliographique .....	47

## Liste des abréviations

CIL : Comparaison interlaboratoires

CS<sub>2</sub> : Disulfure de soufre

DIDT : 5,6-dihydro-3 H-imidazo(2,1-C)-1,2,4-dithiazole-3-thione

DMCS : acide N,N diméthyl-carbamasulfonique

DMD : Diméthylidithiocarbamate

DTC : Dithiocarbamate

EBD : Ethylènebis(dithiocarbamate)

EBIS : Ethylène bis isothiocyanate sulfide

ETU : Ethylène thiourée

EU : Ethylène urée

HILIC : Chromatographie Liquide par Intéraction Hydrophile

MATM : Produit de dégradation du dazomet : 1-(hydroxysulfanyl)-N-méthyl-1-thioxométhanamine

MD : Méthylidithiocarbamate

MITC : Méthyl isothiocyanate

PBD : Propylènebis(dithiocarbamate)

PTU : Propylène thiourée

PU : Propylène urée

TDL-S : Produit de dégradation du dazomet : 2,4-diméthyl-1,2,4-thiadiazolidine-5-thione.

TETDS : Tétréthyltiuram disulfide

TMTDS : Tétraméthyltiuram disulfide.

# 1. Contexte

La famille des dithiocarbamates (DTC) est une famille de produits phytopharmaceutiques incluant de nombreuses substances actives comme le mancozèbe, le manèbe, le métam, le métirame, le propinèbe, le thirame, le zinèbe, le zirame, ... Ces pesticides ont pour certains des usages encore autorisés en France.

Les DTC sont suivis depuis de nombreuses années dans l'environnement mais la qualité des données de surveillance ainsi que leur pertinence posent de nombreuses questions. Ces composés sont généralement instables dans l'environnement et présentent des demi-vies de quelques heures à quelques jours dans les eaux. D'autre part, certaines substances ne sont pas analysables individuellement et les résultats sont rendus la plupart du temps par les laboratoires sous la forme d'un « indice global » souvent appelé « indice dithiocarbamates ». En ce qui concerne la bancarisation des résultats, il semble également que les pratiques soient diverses et source de difficultés (par exemple avec la bancarisation de résultats de l'indice dithiocarbamates sous les paramètres individuels).

Compte tenu de toutes ces difficultés, les substances de cette famille ne sont pas mentionnées dans l'arrêté surveillance du 7/8/2015. Cependant le besoin de surveillance de ces substances persiste.

Dans le référentiel d'analyse du contrôle sanitaire des eaux (document à paraître) et en lien avec les exigences relatives à l'agrément des laboratoires, l'ANSES indique que ces molécules sont généralement instables dans l'environnement et présentent des demi-vies de quelques heures à quelques jours. Par conséquent, l'ANSES n'accorde pas d'agrément pour ces composés tant qu'un laboratoire ou une publication scientifique n'aura pas fait la preuve d'une méthode robuste et spécifique adaptée.

Suite aux nombreuses questions sur le sujet ces dernières années, émanant des gestionnaires notamment, et dans un souci d'améliorer la surveillance de cette famille de pesticides, une action de mise à jour des connaissances a été entreprise dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2017 et de la convention de partenariat AFB BRGM 2017. Cette action, dont le livrable est le présent rapport, a pour objectifs de :

- lister les composés et leurs caractéristiques physico-chimiques,
- préciser leurs origines et utilisations,
- présenter les méthodes d'analyse actuellement disponibles,
- dresser un état des lieux sur la codification sandre, l'agrément, les laboratoires accrédités et la pratique de bancarisation dans la base ADES,
- établir des recommandations pour la surveillance de ces composés.

## 2. Les composés de la famille des dithiocarbamates

La famille chimique des dithiocarbamates (DTC) compte plus de 20 substances. Les 15 qui seront traitées dans ce rapport correspondent aux composés les plus retrouvés dans les bases de données (Sandre, ADES) et dans les publications scientifiques.

D'autres substances de la famille des DTC ne seront donc pas évoquées dans ce rapport, comme par exemple : amoban, cuprobame, asomate, polycarbamate(bis-dithiane), nabonate, busan 40, busan 85, KN Methyl, diphenamid, EXD, etc... Ces composés ne sont pas autorisés en France.

La formule chimique générique des DTC est la suivante :

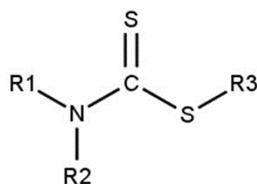


Illustration 1 – Formule générique des DTC

Sous cette formule générale (illustration 1), on trouve plusieurs « sous famille » en fonction de la composition des groupements R1, R2, R3. Les 15 composés étudiés dans ce rapport sont présentés de façon détaillée, par sous famille, dans les illustrations 2, 3 et 4.

Les DTC peuvent être classés en plusieurs « sous-familles » :

- Pour 4 des 8 sous-familles, les substances sont des complexes métalliques : les éthylènebis(dithiocarbamates) ou EBD, le propylènebis(dithiocarbamate) ou PBD, le méthyldithiocarbamate ou MD, les diméthyldithiocarbamates ou DMD. Dans le détail, les 6 substances de la sous-famille EBD (manèbe, mancozèbe, zinèbe, nabame, mancopper et métirame) ne sont différenciées que par les ions métalliques ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ). Pour les 3 substances de la sous-famille DMD (ferbame, zirame et dibame), seuls les ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) permettent de les différencier. Il existe un seul composé pour les sous-familles PBD (propinèbe) et MD (métam-sodium). Le mancozèbe et le mancopper sont des complexes de zinc/manganèse et de cuivre /manganèse, respectivement. Le métirame se réfère à un mélange non spécifié de zinc ammoniac ( $\text{Zn NH}_3$ ) bis(dithiocarbamate) et de polythiuram disulfides (EBD)<sub>x</sub>.
- Les autres DTC ont une structure proche des sous-familles précédentes mais ne contiennent pas d'élément métallique. Ces composés sont dits neutres : le thirame (sous-famille tétraméthyltiuram disulfide, TMTDS) et le disulfirame (sous-famille tétraéthyltiuram disulfide, TETDS). Le dazomet et chinométhionate ont une structure sensiblement différente des 13 autres DTC étudiés dans ce rapport.

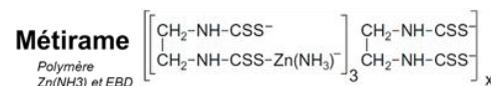
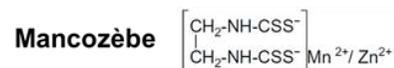
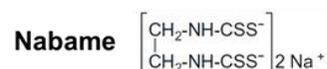
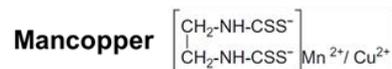
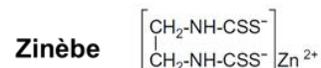
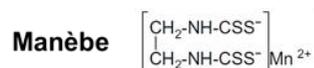
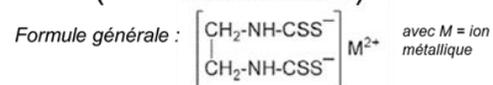
En résumé, chaque sous-famille étudiée dans ce rapport correspond à une structure unique. Au sein d'une même sous-famille, les composés diffèrent par la nature de l'ion qui forme le complexe métallique.

Sous famille	Substances actives	CAS	Sandre	Synonymes
EBD <i>Ethylènebis(dithiocarbamate)</i>	Mancopper	53988-93-5	non	-
	Mancozèbe	8018-01-7	1211	Mancozeb Manzeb
	Manèbe	12427-38-2	1705	Maneb
	Métirame	9006-42-2	2067	Métirame-zinc Metiram Poliram
	Nabame	142-59-6	non	Nabam
	Zinèbe	12122-67-7	1721	Zineb
PBD <i>Propylènebis(dithiocarbamate)</i>	Propinèbe	12071-83-9	2989	Propineb Methyl-metiram
MD <i>Méthyl-dithiocarbamate</i>	Métam-sodium	137-42-8	2088	Metam-sodium Metham-sodium Sodium N- methyl-dithiocarbamate (SMDC)
DMD <i>Diméthyl-dithiocarbamate</i>	Dibame	128-04-1	non	Sodium dimethyl-dithiocarbamate Dibam
	Ferbame	14484-64-1	2021	Ferbam Niacide Diméthyl-dithiocarbamate ferrique
	Zirame	137-30-4	1722	Ziram
TMTDS <i>Tétraméthylthiuram disulfide</i>	Thirame	137-26-8	1718	Thiram Thiuram Tetramethylthiuram disulfide Bisulfure de thiram TMTD
TETDS <i>Tétraéthylthiuram disulfide</i>	Disulfirame	97-77-8	non	Ethyl thiram Disulfiram
Thiadiazine	Dazomet	533-74-4	1869	-
Autre	Chinométhionate	2439-01-2	1865	Chinomethionat Oxythioquinox

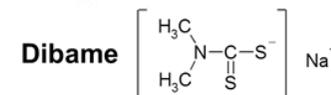
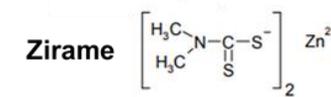
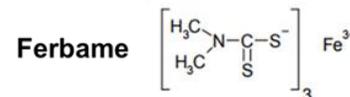
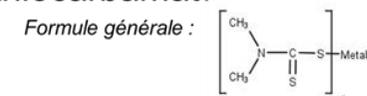
*Illustration 2 – Dithiocarbamates : sous-familles et principales substances actives étudiées dans ce rapport*

## Composés ioniques avec un ion métallique

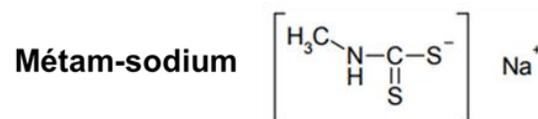
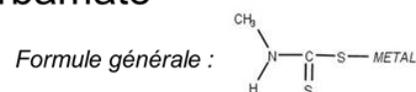
### EBD : Ethylènebis(dithiocarbamate)



### DMD : Diméthylidithiocarbamate



### MD : Méthylidithiocarbamate



### PBD : Propylènebis(dithiocarbamate)

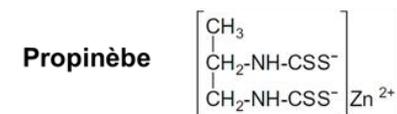
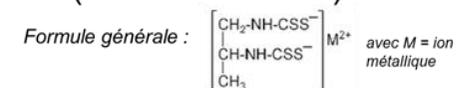
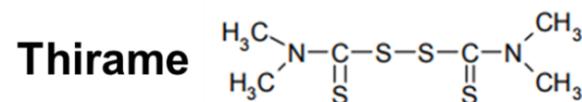


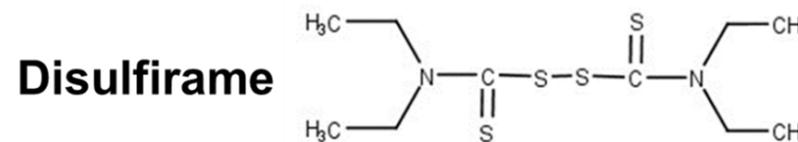
Illustration 3 – Sous-familles des DTC avec les composés ioniques intégrant des ions métalliques : EBD, PBD, MD, DMD

## Composés neutres

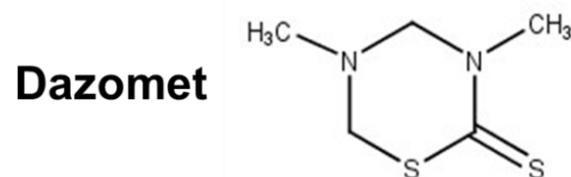
**TMTDS** : Tétraméthyltiuram disulfide



**TETDS** : Tétraoéthyltiuram disulfide



**Thiadiazine** :



**Autre sous-famille** :

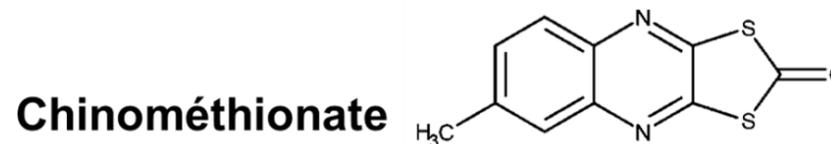


Illustration 4 – Sous-familles des DTC avec les composés neutres

### 3. Origine et utilisation des dithiocarbamates

Introduits depuis plus de 40 ans, les fongicides DTC sont encore largement utilisés dans l'agriculture. Ils sont caractérisés par un large spectre d'activité contre divers agents pathogènes des plantes, une faible toxicité aiguë chez les mammifères et des coûts de production faibles (Crnogorac, 2009).

Depuis, les DTC sont également utilisés comme fongicide dans la fabrication des pâtes et papiers, des produits de préservation du bois ou des accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc (Crnogorac, 2009).

Parmi les 15 DTC étudiés dans ce rapport,

- 6 substances actives entrent dans la composition de produits phytopharmaceutiques ayant des usages encore autorisés en France selon la base de données européenne des pesticides (European Pesticides Database) : métirame, mancozèbe, métam-sodium, zirame, thirame et dazomet (illustration 5).
- Pour 8 autres DTC, les utilisations en agriculture sont interdites à ce jour en France.
- Le disulfirame (sous famille TETDS) n'a pas d'usage comme pesticide. Il est utilisé exclusivement comme médicament (Zhang, 2013).

Les formes métam-sodium et métam-potassium sont autorisées en France comme pesticides mais à ce jour, seul le métam-sodium est utilisé pour l'agriculture (cf. base de données E-Phy).

Le propinèbe est autorisé dans d'autres pays européens mais pas en France.

Le thirame est à la fois une substance active autorisée et un produit de dégradation commun aux DMD (dibame, ferbame et zirame) (cf. §4). Dans cette sous-famille DMD, seul le zirame est encore utilisé comme pesticide.

Substances actives	Sous Famille	Utilisation principale	Autorisé en France ?	Date de début d'autorisation	Date de fin d'autorisation
Métirame	EBD	fongicide	oui	1963	-
Mancozèbe	EBD	fongicide	oui	1963	-
Métam-sodium	MD	nématicide fongicide herbicide insecticide	oui	≤ 1961	-
Zirame	DMD	fongicide répulsif	oui	≤ 1961	-
Thirame	TMTDS	fongicide répulsif (métabolite du dibame, ferbame et zirame)	oui	≤ 1961	-
Dazomet	Thiadiazine	nématicide fongicide herbicide insecticide	oui	1968	-
Manèbe	EBD	fongicide	non	≤ 1961	2017
Propinèbe	PBD	fongicide	non	1963	2013
Chinométhionate	Autre	fongicide acaricide insecticide	non	1964	2004
Zinèbe	EBD	fongicide	non	≤ 1961	2001
Mancopper	EBD	fongicide bactéricide	non	1970	1999
Ferbame	DMD	fongicide	non	≤ 1961	1995
Nabame	EBD	fongicide algicide bactéricide biocide	non	1968	1994
Dibame	DMD	fongicide algicide bactéricide biocide	non	non déterminée	< 2000
Disulfiram	TETDS	médicament	aucune utilisation en agriculture	non déterminée	non déterminée

Illustration 5 – Utilisations et autorisations des DTC comme pesticide en France, sources : EU Pesticides database, PPDB, CIPA et E-Phy

## 4. Les produits de dégradation

La connaissance et la surveillance des produits de dégradation des DTC peut être pertinente étant donné la faible stabilité des DTC (cf. §5). Les principaux produits de dégradation sont présentés dans l'illustration 6.

Substances actives	Pesticide autorisé en France ?	Sous famille	Principaux produits de dégradation (par ordre d'importance)
<b>Mancozèbe</b>	oui	EBD	Ethylène thiourée (ETU) Ethylène urée (EU) Ethylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS)
<b>Métirame</b>	oui		Ethylène thiourée (ETU) Ethylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS) Carbimid
<b>Manèbe</b>	non		Ethylène thiourée (ETU) Ethylène urée (EU) Ethylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS)
<b>Zinèbe</b>	non		Ethylène thiourée (ETU) Ethylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS)
<b>Nabame</b>	non		Ethylène thiourée (ETU) Ethylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS)
<b>Mancopper</b>	non		donnée manquante
<b>Propinèbe</b>	non	PBD	Propylène thiourée (PTU) Propylène urée (PU) 4-Méthyl-imidazoline Propineb-DIDT
<b>Métam-sodium</b>	oui	MD	Méthyl isothiocyanate (MITC)
<b>Zirame</b>	oui	DMD	Thirame
<b>Ferbame</b>	non		Thirame
<b>Dibame</b>	non		Thirame
<b>Thirame</b>	oui	TMTDS (composé neutre)	acide N,N diméthyl-carbamatesulfonique (DMCS)
<b>Dazomet</b>	oui	Thiadiazine (composé neutre)	Méthyl isothiocyanate (MITC) 2,4-diméthyl-1,2,4-thiadiazolidine-5-thione (TDL-S) Formaldéhyde Eau superficielle : 1-(hydroxysulfanyl)-N-méthyl-1-thioxométhanimine (MATM)
<b>Disulfirame</b>	non	TETDS (composé neutre)	donnée manquante
<b>Chinométhionate</b>	non	Autre (composé neutre)	donnée manquante

Illustration 6 – Principaux produits de dégradation pour les DTC, sources : bases de données PPDB, Agritox, HSDB

Pour la majorité des DTC dont les données sont disponibles, il s'avère que ce sont les mêmes produits de dégradation qui sont identifiés dans les sols et les eaux (souterraines et superficielles).

Les formules des produits de dégradation des DTC sont présentées dans l'illustration 7.

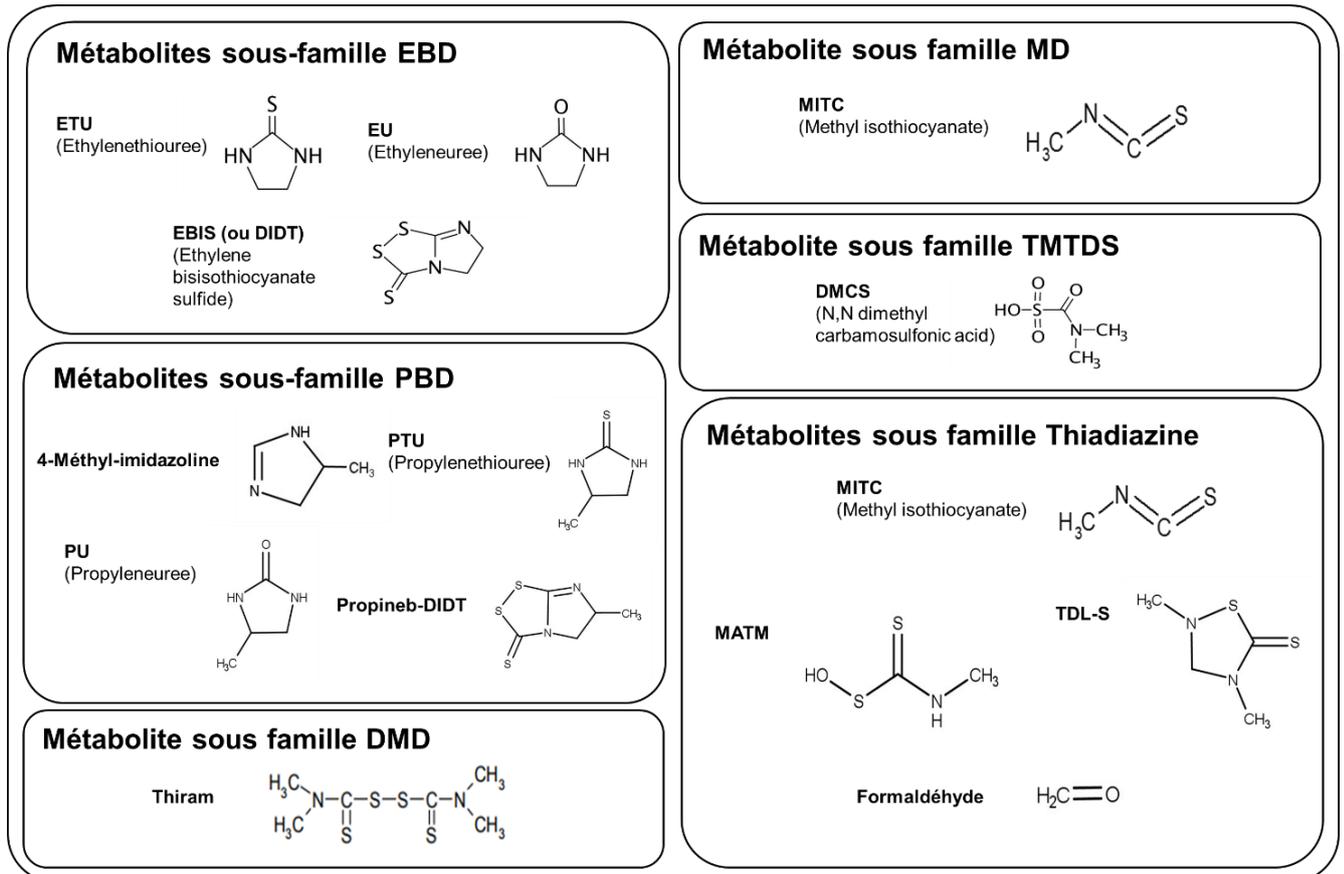


Illustration 7 – Produits de dégradation des DTC (le carbimid est absent car la structure de son produit de dégradation n'est pas connue)

L'éthylène thiourée (ETU) est le principal produit de dégradation des EBD (le manèbe, le mancozèbe, le zinèbe, le nabame et le métirame). L'ETU peut aussi apparaître comme une impureté dans les formulations commerciales des EBD pendant le stockage du produit (Ripollés, 2012). L'ETU n'est pas le produit de dégradation final mais un intermédiaire relativement stable dans la dégradation des EBD. Il est stable vis-à-vis des réactions d'hydrolyse mais est facilement oxydé en éthylène urée (EU).

Un exemple de processus de dégradation est présenté en illustration 8 avec passage par la formation de l'éthylène bis isothiocyanate sulfide (EBIS) qui forme à son tour l'ETU.

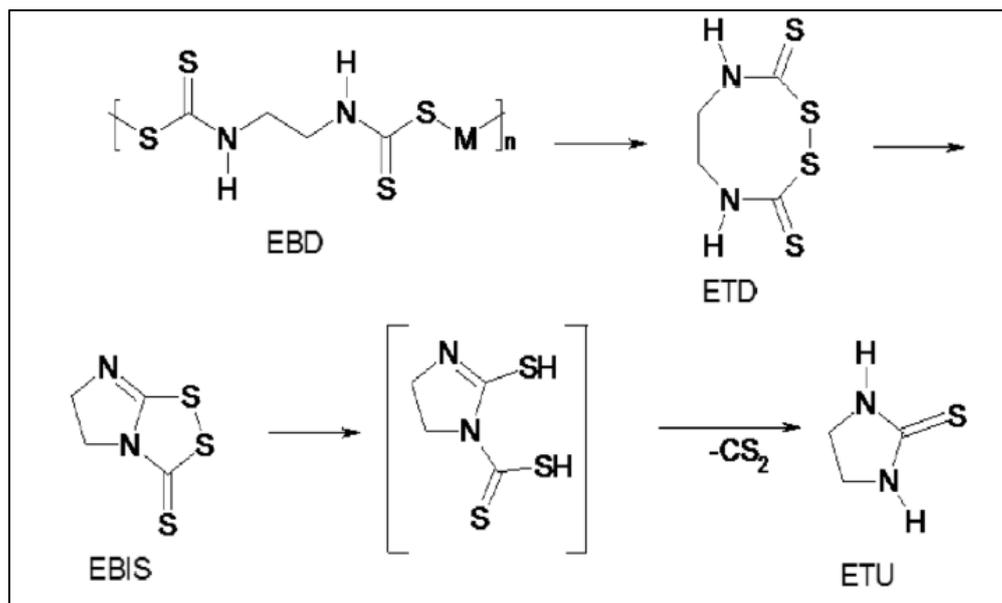


Illustration 8 – Processus de formation du principal produit de dégradation ETU et de EBIS pour les composés de la sous-famille des EBD (manèbe, mancozèbe, zinèbe, nabame) (Schwack, 2012).

Les DMD (ferbame, zirame et dibame) sont très instables dans l'eau et se dégradent en un produit de dégradation commun, le thirame. Quant au thirame, substance active et produit de dégradation d'autres DTC, il est peu persistant et se dégrade en DMCS. Le DMCS est donc le produit de dégradation commun aux DMD et au thirame.

Le produit de dégradation MITC est commun à 2 composés : le métam-sodium et le dazomet.

Pour le dazomet, un autre produit de dégradation est identifié avec le 1-(hydroxysulfanyl)-N-méthyl-1-thioxométhanamine (MATM) dans les eaux superficielles. Le MATM est un intermédiaire de formation du méthyl isothiocyanate (MITC).

## 5. Propriétés physico-chimiques des dithiocarbamates

Les propriétés physico-chimiques des DTC sont présentées dans l'illustration 9. Les informations proviennent de plusieurs bases de données (PPDB, Agritox, HSDB et Chemicalize).

### 5.1. HYDROPHILIE

Les valeurs du coefficient de partage octanol/eau ( $\log D$  à pH7), qui rend compte de l'hydrophilie, sont comprises entre -0,5 (propinèbe) et 4,2 (disulfirame) pour les 15 DTC.

L'ensemble des DTC a un caractère plutôt hydrophile, avec des différences marquées : propinèbe ( $\log D = -0,5$ ) et sous-famille des EBD (-0,3) par rapport au chinométhionate (3,9) et au disulfirame (4,2).

Pour la majorité des dithiocarbamates dont la valeur du  $\log D$  est inférieure à 2,5, les recommandations d'Aquaref (Guide des recommandations techniques Aquaref, 2016) pour l'analyse est que le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute. Par conséquent, pour les eaux de surface, l'eau brute ou phase aqueuse de l'eau peut être analysée. Pour le thiram, le chinométhionate et disulfiram dont la valeur du  $\log D$  est supérieure à 2,5, l'analyse doit être conduite sur eau brute, c'est-à-dire incluant la prise en compte des matières en suspension. Pour les eaux souterraines, compte tenu de la très faible quantité de MES présente, le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute (Guide des recommandations techniques Aquaref, 2016).

### 5.2. VOLATILITE

Le disulfirame a la pression de vapeur la plus élevée ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  KPa). Ce composé est le seul des DTC qui peut être considéré comme volatil. Pour les autres composés, les pressions de vapeur sont inférieures à  $6 \cdot 10^{-5}$  KPa. Un composé est considéré volatil pour une pression supérieure à  $10^{-4}$  KPa.

Le disulfirame en phase vapeur se dégrade dans l'atmosphère par réaction avec des radicaux hydroxyles produits photochimiquement; la demi-vie de la substance en phase atmosphérique est estimée à 0,04 jour.

### 5.3. SOLUBILITE

La solubilité dans l'eau est très variable pour les composés et est dépendante de la présence ou non du sel de sodium.

La solubilité des composés nabame, métam-sodium et dibame, en raison de la présence de l'ion sodium, est supérieure à 2000 mg/l. Pour les autres DTC ayant un ion métallique, la solubilité est comprise entre 1 et 178 mg/l.

Pour les composés neutres, les solubilités sont de 1 (chinométhionate) à 3500 mg/l (dazomet).

A titre indicatif, la base de données PPDB considère que la solubilité est importante pour des valeurs supérieures à 500 mg/l, modérée de 50 à 500 mg/l et faible inférieure à 50 mg/l.

#### 5.4. CONSTANTES D'ADSORPTION ET MOBILITE

Les différents DTC présentent des constantes d'adsorption dans les sols (normalisées suivant la teneur en carbone organique, ( $K_{oc}$ ) variables, de 2 à 5000 L/Kg mais ils présentent plutôt une tendance à une adsorption importante sur les particules du sol. La solubilité des différents composés est plutôt faible (hormis les composés avec un ion sodium). Par conséquent, ces composés ont une faible mobilité dans le sol.

#### 5.5. PHOTOLYSE ET HYDROLYSE

La dégradation par photolyse est un processus photochimique pouvant affecter de façon importante le devenir des polluants organiques dans les milieux aqueux. C'est le taux de décomposition chimique en milieu aquatique induit par la lumière ou autre énergie rayonnante exprimée en  $DT_{50}$  (temps requis pour une dégradation de 50% de la concentration initiale). Dans l'illustration 9, un composé stable par photolyse est caractérisé par une  $DT_{50}$  supérieure à 30 jours.

La dégradation par hydrolyse est le taux de décomposition chimique induite par l'eau à pH 7, et exprimée en  $DT_{50}$ .

La  $DT_{50}$  par photolyse ou par hydrolyse est inférieure à 1 journée pour la majorité des DTC. Hormis pour le chinométhionate, la plus faible des deux  $DT_{50}$  est de 3,3 jours (par hydrolyse) et pour le manèbe et zinèbe, la plus faible des deux  $DT_{50}$  est de 9 jours (par hydrolyse).

De façon générale, les DTC sont très sensibles à la photolyse et l'hydrolyse et sont rapidement dégradés.

## Synthèse sur la surveillance des dithiocarbamates

Substances actives	Sous famille	Substance autorisée en agriculture en France	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Coefficient de partage octanol/eau Log D à pH 7	Pression vapeur (kPa) à 25°C (volatile > à 10 <sup>4</sup> )	solubilité eau (20°C) en mg/L	Mobilité dans les sols (Koc)	DT50 Hydrolyse (à 20°C et pH7) en jour	DT50 Photolyse (à pH7) en jour	Dégradation dans les sols (DT50 aerobie)	Principaux métabolites (par ordre d'importance)
Mancozèbe	EBD	oui	(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (Zn) <sub>y</sub>	541,1	-0,3	1,3.10 <sup>-8</sup>	6,2	Faible mobilité (363-2334 mL/g)	1,3	stable	non persistant (0,1 jours)	ETU (et impurété subst.active) EU EBIS
Métirame		oui	(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sub>11</sub> S <sub>16</sub> Zn <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	(1088,6) <sub>x</sub>	-0,3	1.10 <sup>-8</sup>	2	Non mobile (5.10 <sup>5</sup> mL/g)	0,7	0,3	non persistant (0,5 à 19 jours)	ETU (et impurété subst.active) EBIS Carbimid
Manèbe		non	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Mn	265,3	-0,3	1,4.10 <sup>-8</sup>	178	Faible à légère mobilité (240 à 2127 mL/g)	9	stable	non persistant à modérément (0,1 à 7 jours)	ETU (et impurété subst.active) EU EBIS
Zinèbe		non	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	275,8	-0,3	8.10 <sup>-9</sup>	10	Légèrement mobile (308 à 1159 mL/g)	8,6	stable	non persistant à modérément (20 à 30 jours)	ETU EBIS
Nabame		non	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	256,3	-0,3	1.10 <sup>-14</sup>	200 000	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (1 à 4 jours)	ETU EBIS
Mancopper		non	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> CuN <sub>4</sub> S <sub>8</sub> Mn	539,2	-0,3	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante
Propinèbe	PBD	non	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	289,8	-0,5	1,6.10 <sup>-7</sup>	10	Immobilisé	1,5	0,1	non persistant à modérément (0,1 à 8,1 jours)	PTU PU 4-Methyl-imidazole Propineb-DIDT
Métam-sodium	MD	oui	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> Na	129,2	-0,1	5,75.10 <sup>-5</sup>	578 290	Mobile (17,8 mL/g)	2,2	0,05	non persistant (0,01 à 7 jours)	MTC
Zirame	DMD	oui	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	305,8	0,2	1,8.10 <sup>-8</sup>	1	Faible mobilité (314-3732 mL/g)	0,7	0,3	non persistant à modérément (0,05 à 30 jours)	Thirame
Ferbame		non	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> S <sub>6</sub> Fe	416,5	0,2	1.10 <sup>-8</sup>	130	Mobilité modérée (300 mL/g)	2	0,3	non persistant (5 à 17 jours)	Thirame
Dibame		non	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> Na	144,2	0,2	donnée manquante	2300	Forte mobilité (2 mL/g)	1	important	donnée manquante	Thirame
Thirame	TMTDS (composé neutre)	oui	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	240,4	2,7	1.10 <sup>-6</sup>	18	Faible mobilité (676 mL/g)	3,5	0,4	non persistant à modérément (5 à 15 jours)	DMCS
Dazomet	Thiadiazine (composé neutre)	oui	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	162,3	1,3	1.10 <sup>-6</sup>	3500	Mobilité forte à modérée (129-394 mL/g)	0,2	0,4	non persistant à modérément (0,1 à 5,4 jours)	MTC TDL-S Formaldéhyde (eau superficielle : MATM)
Disulfirame	TETDS (composé neutre)	non	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	296,5	4,2	1,2.10 <sup>-4</sup>	200	Faible mobilité (3100 mL/g)	très faible	très faible	donnée manquante	donnée manquante
Chinométhionate	Autre (composé neutre)	non	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	234,3	3,9	2,6.10 <sup>-8</sup>	1	Mobile (38 mL/g)	3,3	4	non persistant (2 à 4 jours)	donnée manquante

Illustration 9 – Propriétés physico-chimiques des 15 DTC, sources : bases de données (PPDB, Agritox, HSDB, Chemicalize)

## 5.6. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS DE DEGRADATIONS

Les propriétés physico-chimiques des produits de dégradation des DTC sont présentées dans l'illustration 10.

**L'éthylènthiourée (ETU) est le principal produit de dégradation de plusieurs EBD, dans les eaux et les sols.** Cependant l'ETU n'est pas le produit de dégradation final mais un intermédiaire relativement stable dans la dégradation ultime des fongicides EBD. Il est stable vis-à-vis des réactions d'hydrolyse mais il est facilement oxydé en éthylène urée. La photolyse en milieu aqueux est considérée comme une voie majeure de dégradation pour ce composé. L'ETU se dégrade facilement dans le sol avec des temps de demi-vie de 0,3 à 1 jour.

**Le DMCS est le produit de dégradation commun aux DMD et au thirame.** Ce produit de dégradation a une persistance faible à moyenne dans les sols (30 jours) et une très forte mobilité dans les eaux. Les informations sont manquantes quant à la stabilité dans les eaux.

**Le propylènthiourée (PTU) est le principal produit de dégradation de la sous-famille PBD dans les eaux et l'un des majeurs dans les sols.** Ce produit de dégradation a une très forte mobilité dans les eaux et n'est pas persistant dans les sols. Il est stable par photolyse mais sa stabilité par hydrolyse n'est pas indiquée.

**Le méthyl isothiocyanate (MITC) est le principal produit de dégradation pour le métam-sodium et le dazomet dans les eaux et les sols.** Ce produit de dégradation est très fortement mobile dans les sols. La photolyse est une voie majeure de dégradation de ce composé dans les eaux. Il n'est pas considéré persistant dans les sols.

Par comparaison avec les composés parents, les produits de dégradation des DTC sont, pour la plupart, plus hydrophiles ( $\log D \ll 4$ ), plus solubles et plus mobiles ( $K_{oc}$  plus faible).

Certains des produits de dégradation cités ne sont pas spécifiques de la famille des DTC. Ainsi, selon la source PPDB, le formaldéhyde est un produit de dégradation commun avec d'autres composés (non DTC) : le daminozide (utilisé comme régulateur de croissance des plantes) et 2 autres composés interdits depuis 2002 : bronopol (utilisé comme antimicrobien) et trioxyméthylène (utilisé pour la désinfection). Le formaldéhyde est identifié comme sous-produit des traitements de désinfection de l'eau, il est enregistré auprès de l'ECHA dans le cadre de REACH (volumes estimés en Europe supérieurs à 1 000 000 t/an) avec de multiples usages listés.

PRODUIT DE DEGRADATION des DTC	Substances actives (DTC) en commun avec le produit de dégradation (souligné : <u>encore</u> utilisées en Fr)	Masse moléculaire (g/mol)	CAS	Sandre	Synonyme	Formule brute	Coefficient de partage octano/eau Log D à pH 7	Pression vapeur (kPa) à 25°C (volatil à partir de 10 <sup>4</sup> )	solubilité eau (20°C) en mg/L	Mobilité dans les sols (Koc)	DT50 Hydrolyse (à 20°C et pH7) en jour	DT50 Photolyse (à pH7) en jour	Dégradation dans les sols (DT50 aérobie)
ETU	<u>Mancozèbe</u> Métirame Manèbe (= sous famille EBD)	102,2	96-45-7	5648	Ethylene thiouree	C3H6N2S	-0,2	2,7.10 <sup>-7</sup>	20 000	Forte mobilité (13 mL/g)	stable	1	non persistant (0,3 à 1 jours)
EU	<u>Mancozèbe</u> Manèbe	86,1	120-93-4	6601	Ethylene uree 2-imidazolidinone	C3H6N2O	-1,0	1,6.10 <sup>-6</sup>	600	Forte mobilité (5 à 44 mL/g)	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (5 à 8 jours)
EBIS	<u>Mancozèbe</u> Métirame Manèbe (= sous famille EBD)	176,3	33813-20-6	6810	Ethylene thiuram monosulfide Ethylene bisisothiocyanate sulfide DIDT	C4H4N2S3	2,3	donnée manquante	25	Faible mobilité (564 mL/g)	donnée manquante	0,04	non persistant (0,1 à 0,8 jours)
MITC	<u>Métam Dazomet</u>	73,1	556-61-6	2722	Methyl isothiocyanate	C2H3NS	1,1	1,7	8940	Très forte mobilité (9 à 20 mL/g)	50	6	non persistant (1 à 8 jours)
Carbimid	<u>Métirame</u>	donnée manquante	non	non	Carbamid	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	<1	donnée manquante
Thirame	<u>Thirame</u> Ferbame Dibame	240,4	137-26-8	1718	Thiuram Tetramethylthiuram disulfide Bisulfure de thiram	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	2,7	1.10 <sup>-6</sup>	18	Faible mobilité (676 mL/g)	3,5	0,4	non persistant à modérément (5 à 15 jours)
DMCS	<u>Thirame</u>	153,2	non	non	N,N dimethyl carbamosulfonic acid	C3H7NO4S	-3,0	donnée manquante	donnée manquante	Très forte KFoc 2–3 mL/g	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (30 jours)
TDL-S	<u>Dazomet</u>	148,2	527693-42-1	non	2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidine-5-thione	C4H8N2S2	1,0	donnée manquante	1 200	Mobilité modérée (104 mL/g)	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (0,1 à 44 jours)
Formaldéhyde	<u>Dazomet</u>	30,0	50-00-0	1702	Methanal Aldéhyde formique	CH2O	0,4	53,3	3500	Forte mobilité (37 mL/g)	0,2	0,4	non persistant (0,1 à 7 jours)
MATM	<u>Dazomet</u>	123,2	non	non	1-(hydroxysulfanyl)-N-methyl-1-thioxomethanamine	C2H5NOS2	0,3	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante	donnée manquante
4-Methyl-imidazoline	Propinèbe	84,1	non	non	4-Methyl-4,5-dihydro-1Himidazole	C4H8N2	-2,5	donnée manquante	donnée manquante	Faible à forte mobilité KFoc 90–861 mL/g	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (2 à 3 jours)
Propinèbe-DIDT	Propinèbe	190,3	non	non	6-Methyl-5,6-dihydroimidazo[2,1-c][1,2,4]dithiazole-3-thione	C5H6N2S3	2,7	donnée manquante	donnée manquante	Mobilité modérée KFoc 162 mL/g	donnée manquante	donnée manquante	non persistant (<0,1 jour)
PTU	Propinèbe	116,2	2122-19-2	6214	Propylene thiouree 4-Methylimidazolidine-2-thione	C4H8N2S	0,2	donnée manquante	donnée manquante	Très forte mobilité KFoc 19 mL/g	donnée manquante	stable (1an)	non persistant (0 à 4 jours)
PU	Propinèbe	100,1	1852-17-1	6805	Propylene urea 4-Methylimidazolidin-2-one	C4H8N2O	-1,0	donnée manquante	donnée manquante	Très forte mobilité KFoc 6–12mL/g	donnée manquante	stable (100 jours)	non persistant (9 jours)

Illustration 10 – Les produits de dégradation de DTC et leurs propriétés physico-chimiques, sources : bases de données (PPDB, Agritox, HSDB, Chemicalize)

## 6. Les méthodes d'analyses des dithiocarbamates

### 6.1. NORME D'ANALYSE

Une seule norme d'analyse est disponible pour l'analyse des DTC. Il s'agit d'une norme européenne créée en 1999 reprise au niveau français relevant du domaine alimentaire, pour l'analyse des DTC dans les aliments non gras : NF EN 12396 Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame.

Cette norme est spécifique des matrices fruits et légumes, il n'existe donc pas de norme pour la matrice eau.

La norme NF EN 12396 concerne la détermination des résidus de DTC et de bisulfures de thiuram (présentées dans l'illustration 11 pour rappel) et décrit 3 méthodes d'analyse possible, de sensibilité différente.

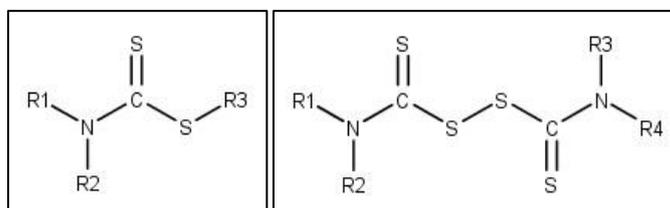


Illustration 11 – Formule générale pour les DTC (à gauche) et les bisulfures de thiurame (à droite).

NF EN 12396-1 (1999-05-01) - Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 1 : méthode spectrométrique.

NF EN 12396-2 (1999-05-01) - Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 2 : méthode par chromatographie en phase gazeuse.

NF EN 12396-3 (2000-09-01) - Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 3 : méthode spectrométrique UV utilisant le xanthogénate.

Le domaine d'application de cette norme concerne :

- Pour la matrice : uniquement dans et sur les fruits et légumes mais aussi dans et sur les céréales et autres aliments d'origine végétale.
- Pour les composés : ceux qui libèrent du bisulfure de carbone ( $CS_2$ ) par hydrolyse acide. Il est mentionné dans le texte « *par exemple le mancozèbe, le manèbe, le propinèbe, le thiurame, le zinèbe* ». Aucune autre indication n'est fournie quant aux composés analysables.

Le protocole consiste à chauffer l'échantillon en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure stanneux pour libérer le  $CS_2$  des DTC et/ou du bisulfure de thiurame (nommé aussi méthode d'analyse de Keppel) qui est ensuite quantifié avec 3 méthodes possibles. Les résultats sont exprimés en milligrammes de bisulfure de carbone ( $CS_2$ ) par kilogramme d'aliment.

Cette norme ne permet pas la détermination des composés individuels mais dose tous les DTC formant du  $CS_2$ .

Les 3 parties de cette norme, relatives aux méthodes d'analyse du CS<sub>2</sub>, sont détaillées en annexe 1.

## 6.2. AUTRE METHODE D'ANALYSE NON NORMALISEE

Une méthode américaine de l'agence de la protection de l'environnement (EPA) est disponible pour la détermination des DTC dans les eaux usées : « EPA method 630.1 - The Determination of Dithiocarbamates Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater ». Ce protocole date de 1993.

Cette méthode mentionne l'analyse de 13 DTC dont 7 faisant l'objet de ce rapport (ferbame, métam-sodium, nabame, dibame, thirame, zineb et zirame). Les 6 autres ne sont pas autorisés comme pesticide en France (amoban, busan 40, busan 85, EXD, KN methyl, nabonate).

Le principe est similaire à celui de la norme NF EN 12396. La concentration totale en DTC est mesurée à partir de la quantité de CS<sub>2</sub> produite par hydrolyse acide.

Le CS<sub>2</sub> pouvant être déjà présent dans les eaux usées et constituer un interférent pour cette méthode, une étape préalable pour purger le CS<sub>2</sub> des eaux usées est prévue. L'échantillon d'eau (5 ml) est mis à un pH entre 12 et 13 pour procéder à une évaporation du CS<sub>2</sub> avec agitation sous vortex (10 minutes à 30°C à pression atmosphérique), qui est répétée 2 fois. L'échantillon est ensuite digéré avec de l'acide sulfurique en présence de chlorure stanneux pour donner du CS<sub>2</sub> par hydrolyse. Le CS<sub>2</sub> est extrait de l'eau avec de l'hexane pour être injecté dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de Hall qui mesure la teneur en soufre (illustration 12).

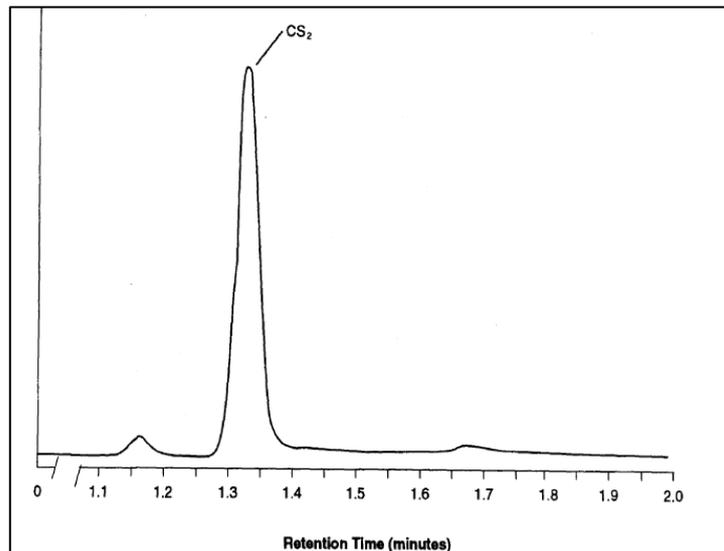


Illustration 12 – Chromatogramme obtenu par GC-Détecteur Hall (mode soufre) pour 0,1ng de CS<sub>2</sub> (Method EPA 630.1)

Pour l'étalonnage, le zirame est utilisée comme étalon pour les DTC totaux lorsqu'un mélange de DTC est susceptible d'être présent. Cependant, l'utilisation d'un DTC spécifique comme standard est possible lorsqu'un seul pesticide est présent et que son identité a été établie.

Le résultat mesuré en CS<sub>2</sub> est converti par calcul en µg/l de zirame par litre d'eau, en prenant en compte sa masse molaire et le nombre de moles théorique de CS<sub>2</sub> pouvant se former à partir du zirame. Il est indiqué que la conversion peut se faire pour tout autre DTC spécifique avec les données correspondantes. Ce mode de calcul entraîne une limite de détection différente pour chaque DTC de la norme ; elle varie de 1 à 5 µg/l selon les composés. Il est précisé que le rendement de chaque composé ne soit pas pris en compte dans le calcul. Ce rendement doit être déterminé au préalable, pour chaque DTC individuellement, afin que l'analyste puisse situer ses performances par comparaison avec les rendements indiqués dans la norme (60 à 110% selon les composés).

Il est mentionné qu'il peut y avoir des interférences provoquées par des contaminants qui sont co-extraits de l'échantillon ou par d'autres composés générant également du CS<sub>2</sub>. L'étendue des interférences matricielles varie selon la nature de l'échantillon d'eau usée et peut affecter la limite de détection.

Aucune mention n'est faite sur la stabilité des DTC avant analyse ; la seule indication est la conservation à 4°C, sans indication de délai.

### 6.3. COMMENTAIRES SUR LES METHODES D'ANALYSE DISPONIBLES

Seule la norme NF EN 12396 fournit une information sur la stabilité des DTC. En effet elle précise que si l'échantillon (fruit/légume) ne peut pas être analysé immédiatement, il faut le stocker entre 0 °C et + 5 °C, pour une durée ne dépassant pas deux jours avant analyse. Si des échantillons doivent être stockés plus de deux jours, il est nécessaire de les congeler à – 20 °C. Comme déjà évoqué dans ce rapport (cf. §5), même si la matrice de la norme n'est pas le sujet du rapport, ces informations confirment bien l'instabilité de ces composés.

Les méthodes disponibles ne sont donc pas spécifiques des DTC. Elles mesurent la quantité de disulfure de carbone libérée par la décomposition des DTC lorsqu'ils sont chauffés en présence d'acide (minéralisation) (illustration 13). Le CS<sub>2</sub> peut cependant être naturellement présent dans les eaux usées ou les légumes et conduire à une surestimation de la teneur en DTC ou un faux-positif). La norme NF EN 12396 précise que quelques végétaux (par exemple ceux de la famille des crucifères) contiennent naturellement des composés (cf. illustration 14) qui libèrent eux-aussi du bisulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) dans les conditions appliquées. L'identification de CS<sub>2</sub> lors de la digestion acide de ces cultures n'est pas une preuve sans équivoque de la présence de DTC.



Illustration 13 – Exemple de réaction du dibame, ferbam, métam-sodium et zirame (R = CH<sub>3</sub> ou H et X = le cation) en présence d'acide à chaud (Stevenson, 1964).

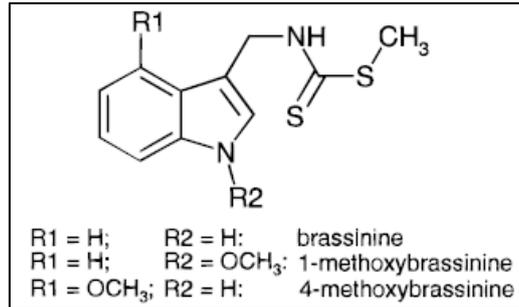


Illustration 14 – Exemple de DTC naturellement présents dans les crucifères (Roland et al. 2000).

Dans la nature, de petites quantités de CS<sub>2</sub> se trouvent dans les gaz libérés à la surface de la terre, par exemple, dans les éruptions volcaniques ou sur les marais. Les micro-organismes présents dans le sol peuvent également produire du gaz contenant du disulfure de carbone.

Le disulfure de carbone commercial est fabriqué en combinant carbone et soufre à très haute température. Plusieurs industries utilisent le CS<sub>2</sub> comme matière première pour fabriquer des matériaux comme la rayonne (fibre textile artificielle à base de cellulose), la cellophane et le tétrachlorure de carbone. Actuellement, le plus grand utilisateur de cette substance chimique est l'industrie de la rayonne viscosse. Le CS<sub>2</sub> est également utilisé pour dissoudre le caoutchouc pour produire des pneus et comme matière première pour fabriquer des pesticides. La norme EPA mentionne d'ailleurs que des contaminations en CS<sub>2</sub> par le caoutchouc et le latex sont possibles. Etant donné ces contaminations, il est important de prendre des précautions particulières lors du prélèvement et de la manipulation des échantillons au laboratoire. Par exemple par recherche des caractéristiques des gants de laboratoire, il s'avère que certains gants peuvent également contenir des DTC (thirame par exemple), utilisés lors de leur fabrication comme agent de vulcanisation. Par conséquent, pour l'analyse et l'échantillonnage des DTC, il est donc important de maîtriser les risques de contamination avec les gants.

Ainsi, dans un contexte de surveillance environnementale, même si le CS<sub>2</sub> est très volatil, les eaux sont susceptibles d'en contenir naturellement via le contexte géologique, la présence de certains végétaux et via une origine anthropique avec le caoutchouc et le latex. Cela peut entraîner des résultats surestimés ou des faux positifs selon le domaine de concentration. Pour information sur le niveau de contamination du CS<sub>2</sub> dans les eaux souterraines, les teneurs observées sont entre 0,1 et 3 µg/l (de 1997 à 2013 pour les résultats positifs via la base de données eau souterraine ADES).

Il n'a pas été possible de confirmer par des références bibliographiques que l'ensemble des 15 DTC de ce rapport peut réagir par hydrolyse acide et former du CS<sub>2</sub> (notamment mancopper, dazomet et chinométhionate). Une très grande majorité des DTC se décompose sous attaque acide et forme du CS<sub>2</sub>. Cependant Stevenson (1964) indique que de façon générale les DTC se décomposent par utilisation d'un acide minéral dilué à chaud pour former du CS<sub>2</sub> et l'amine correspondante. Cela laisse supposer que certains produits de dégradation des DTC peuvent avoir le même comportement et former du CS<sub>2</sub>; c'est le cas de 4 produits de dégradation contenant dans leur formule le groupe N-CS<sub>2</sub>: EBIS, Propineb-DIDT, TDL-S et MATM.

La purge préalable de l'échantillon d'eau pour éliminer le CS<sub>2</sub> potentiellement présent semble une pratique incontournable dans un objectif de détermination des DTC par hydrolyse acide à chaud et dosage du CS<sub>2</sub> formé.

Ces méthodes de références identifiées ne sont donc que des méthodes d'analyse indirectes mesurant un « indice dithiocarbamate » non spécifique.

## 6.4. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'ANALYSE DES DITHIOCARBAMATES

Classiquement, les DTC sont analysés indirectement par conversion en  $CS_2$  (cf. §6.1 et §6.2), suivie d'une analyse par spectrométrie, ou par chromatographie en phase gazeuse avec des détecteurs sélectifs tels que le détecteur photométrique de flamme ou la spectrométrie de masse. Cependant, cette méthode ne distingue pas les différents DTC et ne permet pas de distinguer les DTC d'une éventuelle contamination par du  $CS_2$  naturellement présent dans l'échantillon. L'étude bibliographique montre l'existence d'autres méthodes d'analyses principalement agroalimentaires et quelques-unes environnementales.

On retrouve l'utilisation de la GC-MS pour l'analyse du  $CS_2$  formé (Crnogorac, 2009 ; Mujawar, 2014) mais elle est également appliquée pour l'analyse de la somme des EBD et la somme des DMD après dérivation avec un agent alkylant (Kawamoto, 2005).

D'autres méthodes sont employées pour plus de rapidité et de praticité. Les méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse LC-MS pour la détermination directe des anions DTC ou de dérivés avec des agents alkylants (méthylation, (Hayama 2007), ouvrent ainsi de nouvelles voies pour une analyse rapide et sensible.

Les composés DTC neutres (thirame, disulfirame, dazomet et chinométhionate) sont plus facilement analysables que les autres DTC qui forment des complexes avec divers métaux et peuvent être de nature polymérique comme le métiram. Ces composés neutres sont donc analysables individuellement selon Blasco (2004) qui a atteint de limites de 0,25 à 2,5 mg/kg dans les plantes (illustration 15).

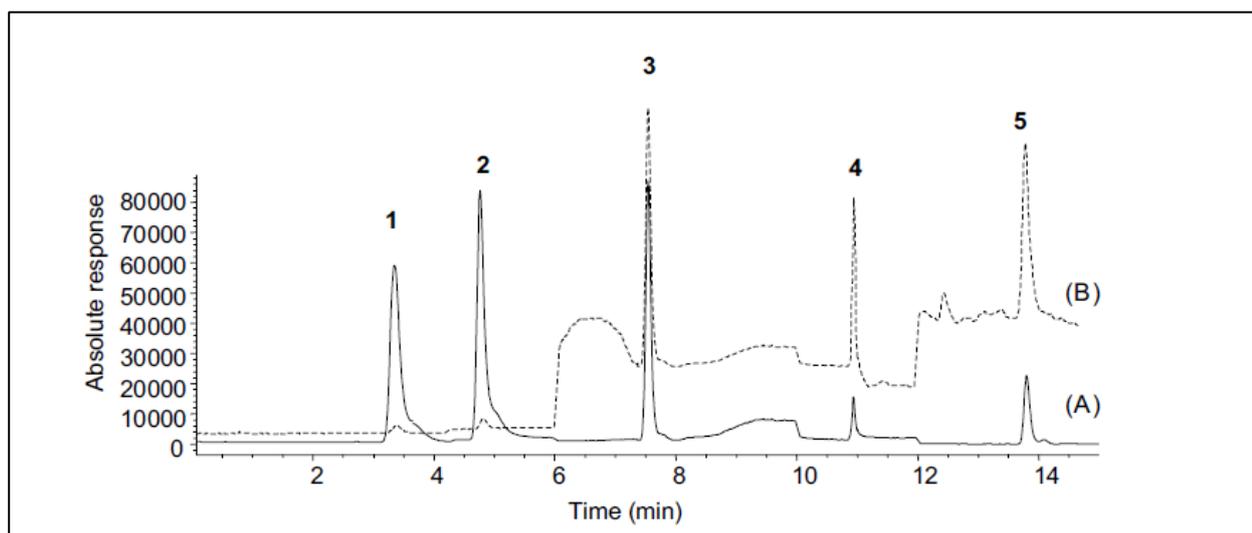


Illustration 15 – Chromatogramme LC-MS avec 2 modes d'ionisation en spectrométrie de masse APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) (A) et ESI (ionisation par électrospray) (B) pour une solution étalon de (1) ETU (0,5 µg/ml), (2) PTU (0,5 µg/ml), (3) dazomet (1 µg/ml), (4) thiram (1 µg/l) et (5) disulfiram (1 µg/ml) [Blasco, 2004].

Un nouveau type de colonne appelée HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) permet la séparation efficace de certains DTC (Crnogorac, 2008). Cette technique est une alternative aux phases classiques (phase inverse) pour la séparation de composés polaires, hydrophiles ou ionique, sans l'utilisation d'appariement d'ions et de dérivation. Il s'agit d'une

variation de la chromatographie phase normale mais sans l'utilisation de solvant non miscible avec l'eau. La phase stationnaire est polaire (silice, hybride, amino, diol, amide par exemple). Les phases mobiles sont fortement organiques (acétonitrile ou méthanol) avec une quantité faible d'eau (en général avec un tampon ammonium acétate ou formate). Le solvant organique est le solvant faible et le solvant aqueux, le solvant fort.

Les DTC, à l'exclusion des neutres, ont été analysés avec l'approche HILIC (Crnogorac, 2007) pour les principales sous-familles de composés (EBD, PBD, MD et DMD) uniquement pour des matrices agroalimentaires. L'extraction de l'échantillon (fruit et légume) est réalisée pour la plupart des publications avec un tampon alcalin (avec du bicarbonate de sodium DL-pénicillamine). Le tampon n'interfère pas dans l'analyse MS et les anions (sans le cation métallique) sont détectés par ESI<sup>-</sup>. La séparation des anions dithiocarbamates est réalisée avec une colonne HILIC et une phase mobile contenant de l'acétonitrile. La LC-MSMS fournit une plus grande sensibilité et sélectivité puisqu'il est possible de distinguer les différentes sous-familles comme présenté dans l'illustration 16.

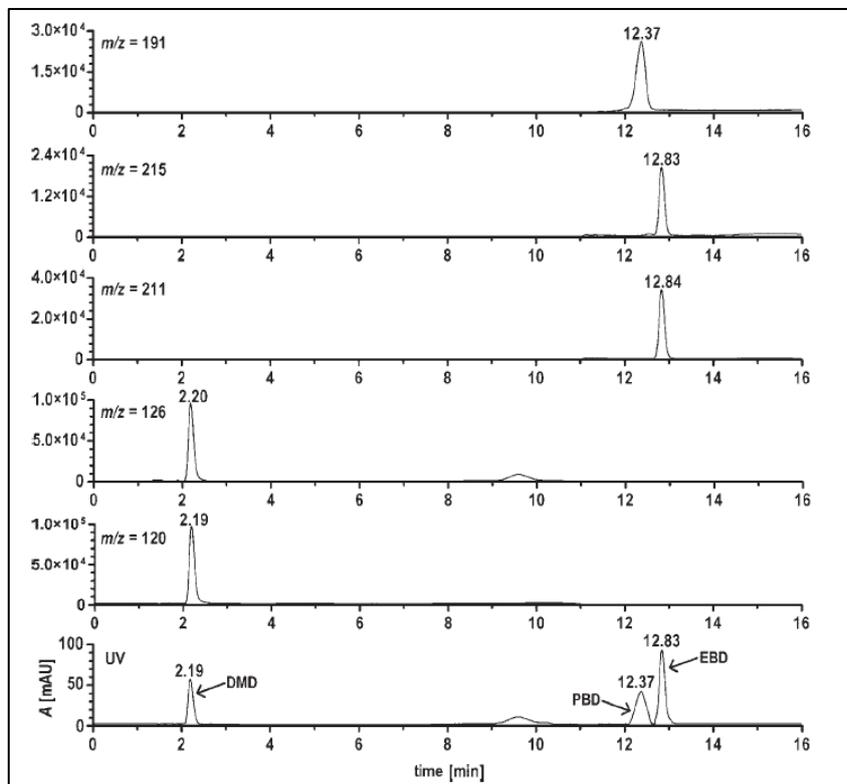


Illustration 16 – Chromatogramme en UV (DAD, 286nm) en bas de la figure et chromatogrammes en MS (SIM, selected ion monitoring), de bas en haut, DMD, d6-DMD, EBD, d4-EBD et PBD (20mg/l en UV et 0,4 mg/l en MS ; injection 5µl) avec les masses m/z 120, 126, 211, 215 et 191, respectivement. (Crnogorac, 2007).

Pour les complexes métalliques (EBD, DMD, MD et PDB), ce qui est mesuré est différent du principe actif. En spectrométrie de masse et ionisation par électrospray négatif (ESI neg), les DTC avec un ion métallique correspondent à un ion avec une seule charge négative et des masses m/z (masse sur charge) de 106, 120, 211, 225 (illustration 17). Pour certaines sous-familles EBD et PBD, de la fragmentation en source est observée avec formation d'autres ions correspondant à une perte d'un neutre H<sub>2</sub>S (Crnogorac, 2007).

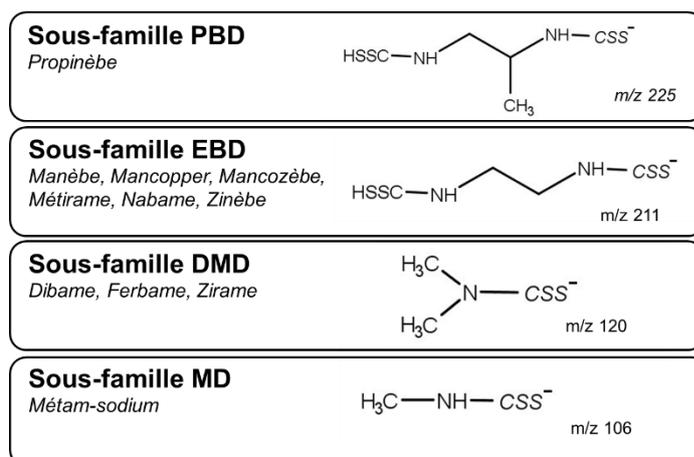


Illustration 17 – Formules développées des ions observées en spectrométrie de masse avec une ionisation par électrospray négatif (ESI neg) et leur masse *m/z*.

Il est à noter une dégradation des composés dans l'extrait suite à l'extraction avec le tampon alcalin après 5h à température ambiante. Pour prendre en compte ses dégradations, il est possible d'utiliser des homologues marqués deutérés de DMD, EBD et PDB (Crnogorac, 2007).

Les produit de dégradation ETU et PTU ont également été mesurés en utilisant la LC-MS/MS (ESI<sup>+</sup> et APCI<sup>+</sup>) (Blasco, 2004).

Les DTC neutres ont pu être analysés avec leurs produit de dégradation dans une méthode utilisant la LC-MS et par appariement d'ion et détecteur UV (Weissmah et al 1998).

Les DTC ne se prêtent pas aux méthodes d'analyse multirésidus en raison des exigences de préparation, de séparation et de détection des échantillons. Les principaux problèmes incluent leur faible solubilité dans la plupart des solvants organiques et une faible stabilité (Crnogorac, 2009).

En résumé, la recherche bibliographique a montré qu'il n'existait pas de méthode spécifique pour chacune des substances DTC (cf. annexe 2). Certaines publications citent des méthodes permettant d'analyser les substances d'une même sous-famille de DTC. Les composés neutres avec une structure « unique » sont analysables individuellement : thirame, disulfirame, dazomet et chinométhionate. Les composés des « sous-familles » qui ne comptent qu'un seul composé comme le propinèbe (sous-famille PBD) et le métam-sodium (sous famille MD), sont analysables séparément.

Compte tenu de la structure « unique » des produits de dégradation sans ion métallique, ils sont analysables individuellement.

L'ensemble des publications est unanime sur ces composés. Ils se dégradent rapidement au contact de l'eau pour former des produits de dégradation très polaires (Ripollés, 2012). Cependant les données bibliographiques sont incomplètes et les recommandations concernant la stabilité des DTC dans les eaux manquent. Seules les données théoriques de photolyse et hydrolyse permettent d'estimer la stabilité de ces substances (cf. illustration 9).

Peu d'informations sur la sensibilité des méthodes pour les DTC dans les eaux environnementales sont disponibles dans la littérature. Deux articles indiquent une limite de détection de 43 ng/l pour les EBD (Hanada et al., 2002) et des limites de quantification de 0,2 µg/l pour les DMD et 0,11 µg/l pour les EBD après dérivation et analyse en LC-MS.

A notre connaissance aucune publication n'évoque la détection par ICP-MS, très certainement du fait de la dissociation du complexe ionique avec le métal.

L'illustration 18 récapitule l'ensemble des DTC et leurs produits de dégradation pouvant être analysés individuellement ou en sous-familles, selon la littérature scientifique. Comme déjà évoqué précédemment, certains composés sont seuls dans leur sous-famille (propinèbe pour PBD et métam-sodium pour MD). Pour rappel, les pesticides autorisés en agriculture en France sont mentionnés dans l'illustration 18 par un astérisque.

Composé analysable seul par une méthode spécifique [réf si disponible]	Composé non analysable seul Seul la somme des composés de la sous-famille est analysable [réf]
Propinèbe [Crnogorac, 2007] [Ringli, 2013] [Crnogorac, 2007, 2008] [Lopez-Fernandez, 2012]	
Métam* (sodium et potassium) [Dhoot, 1993] Thirame* [Blasco, 2004] [Ringli, 2013] [Peruga, 2012]	
Disulfirame [Blasco, 2004] Dazomet* [Blasco, 2004] Chinométhionate	
ETU [Ripolles, 2012] [Stocka, 2013] [Garcinuno, 2004] EU [Garcinuno, 2004] EBIS [Garcinuno, 2004] MITC [Dhoot, 1993] Carbimid DMCS [Gupta, 2012] TDL-S Formaldéhyde 4-Methyl-imidazoline Propineb-DIDT PTU [Ripolles, 2012] [Stocka, 2013] PU	<u>Sous-famille EBD</u> (manèbe, mancozèbe*, zinèbe, nabame, mancopper, métirame*) [Raina, 2014] [Ringli, 2013] [Crnogorac, 2007, 2008] [Hanada, 2002] [Hayama, 2007] [Kawamoto, 2005] [Lopez-Fernandez, 2012]  <u>Sous-famille DMD</u> (ferbame, zirame*, dibame) [Raina, 2014] [Ringli, 2013] [Crnogorac, 2007, 2008] [Hayama, 2007] [Kawamoto, 2005]

\*pesticide autorisé en agriculture en France

Illustration 18 – Liste des composés DTC et leurs produits de dégradation analysables seuls ou en sous-famille.

## 7. Informations complémentaires liées à la surveillance des eaux

### 7.1. CODES SANDRE

Les codes SANDRE pour les DTC et leurs produits de dégradation sont indiqués dans les illustrations 2 et 10. Le code SANDRE n'existe pas pour 3 substances : dibame, nabame et mancopper (ces 3 composés ne sont plus autorisés en France depuis plus de 18 ans).

Les principaux produits de dégradation possèdent un code SANDRE. Cependant, il n'existe pas de code sandre pour 4 produits de dégradation dont la substance active est encore utilisée en France : carbimid, DMCS, TDL-S et MATM.

Une erreur est présente dans la fiche paramètre SANDRE du métirame (code 2067), ce composé a toujours des usages autorisés en France.

Une erreur est présente dans les données SANDRE pour le code 6235 intitulé « Somme des métabolites des dithiocarbamates ». Ce code a été créé pour exprimer la somme des métabolites dithiocarbamates avec seulement 3 composés définis (ETU, EU et PTU). Comme évoqué précédemment dans le rapport, d'autres produits de dégradation sont également formés tels que le MITC, EBIS, DMCS notamment. Il semble donc important de supprimer ce paramètre et en créer un nouveau ou bien de le redéfinir. Ce code a été largement utilisé dans la base de données ADES entre 2008 et 2015 avec plus de 7000 données (cf. § 7.4).

Le paramètre 2066 est intitulé « indice dithiocarbamates ». La description de ce paramètre est : « Indice permettant de quantifier les fongicides appartenant à la famille des dithiocarbamates. Avec des exemples de composés pouvant être pris en compte dans cet indice : Zirame, Mancozèbe, Zinèbe ». Contrairement au paramètre SANDRE 6235, le code 2066 s'applique à l'ensemble des DTC et non à leurs produits de dégradations. Ce paramètre correspond à la mesure du CS<sub>2</sub> par la méthode d'attaque acide à chaud. Il serait intéressant de préciser dans la définition de la fiche que cet indice est potentiellement sujet à analyser certaines substances ne faisant pas partie de la famille des DTC. La méthode d'analyse est indiquée par GC-MS. Comme évoqué dans la norme NF EN 12396 (cf. § 6.1), même si la GC-MS est la technique la plus sensible, le CS<sub>2</sub> formé peut également être analysé avec d'autres méthodes.

Une attention particulière est à porter à la codification de ces composés. Les principes actifs tels qu'ils sont utilisés sont les formes intégrant l'ion métallique, ce sont ces formes qui disposent d'un code SANDRE. Si des méthodes d'analyses spécifiques d'une sous famille (par exemple EBD, DMD ...) étaient développées, il serait nécessaire de créer des codes SANDRE spécifiques.

### 7.2. AGREMENT DU MINISTERE EN CHARGE DE L'ENVIRONNEMENT

Les avis d'agrément du 11/02/2017 et du 14/04/2018 « Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques » ne mentionnent aucun DTC ni de somme. Il n'existe donc aucune valeur réglementaire de limite de quantification pour ces composés.

### 7.3. ACCREDITATION

Une recherche des laboratoires accrédités pour l'analyse des DTC dans l'eau a été réalisée sur le site du COFRAC.

Un laboratoire analyse le métam-sodium dans les eaux douces via le produit de dégradation MITC (intitulé de la mesure « métam sodium (MITC) »), avec une méthode d'analyse en GC-MS qui suit la norme NF ISO 11423-1 : Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête. Il s'avère que le MITC n'est pas uniquement un produit de dégradation du métam-sodium (cf. illustration 6). Le dazomet (substance encore utilisée en France) génère également le MITC. **Aquaref estime que la pratique de suivre un composé via son produit de dégradation et de « bancariser » le résultat sous le code du composé parent est une pratique à proscrire afin de limiter les confusions.**

Un laboratoire analyse le chinométhionate dans les eaux douces par extraction SPE et dosage par GC-MS/MS. Pour information, cette substance est interdite depuis 2004.

Le paramètre générique « dithiocarbamate » est analysé par un laboratoire dans les eaux douces et eaux résiduaires par espace de tête statique et dosage par GC-MS selon une méthode interne adaptée de la NF EN 12396-2 (§6.1).

Trois laboratoires sont accrédités pour le produit de dégradation MITC dans les eaux douces par espace de tête dynamique et analyse par GC-MS.

Deux laboratoires sont accrédités pour le formaldéhyde dans les eaux douces par dérivation, extraction par SPE et analyse en HPLC-UV.

Il s'avère que très peu de laboratoires (3) sont accrédités pour ces paramètres sur matrice eau.

Pour des matrices non environnementales (produit riche en eau, aliment non gras, boisson), 11 laboratoires analysent les DTC par dosage du CS<sub>2</sub> résiduel selon la norme NF EN 12396.

Pour des matrices sédiments ou des produits d'origines végétales, deux laboratoires sont accrédités pour ETU, EU et PTU avec une extraction solide/liquide et analyse par LC-MS/MS.

### 7.4. EXPLOITATION DE LA BASE ADES

Les eaux souterraines sont des masses d'eau particulièrement surveillées à la fois pour des raisons environnementales et pour des raisons de santé publique car elles sont largement utilisées notamment en France comme ressource d'eau potable. De vastes programmes de surveillance sont donc mis en place. La base nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines (ADES) rassemble l'ensemble des données d'analyses chimiques acquises dans le cadre des programmes de surveillance de ces eaux souterraines.

La recherche de résultats de surveillance de DTC et de leurs produits de dégradation a été effectuée dans cette base de données pour tous les composés possédant un code SANDRE.

Les données extraites de cette base sont présentées dans l'illustration 19.

Il n'existe pas de code SANDRE et donc aucun résultat disponible dans ADES pour les 4 DTC suivants : nabame, mancopper, dibame et disulfirame.

Il convient de considérer avec une certaine réserve les résultats présentés. Il peut exister dans la base de données, particulièrement pour cette famille de substances, des doublons de résultats, des colonnes avec des informations non remplies ou erronées notamment sur les méthodes d'analyse. Toutefois, ces informations synthétisées permettent d'avoir une vision qualitative des pratiques des laboratoires.

De 2009 à 2011, un laboratoire a réalisé 707 analyses pour le manèbe, métam-sodium, zinèbe et thirame. Un commentaire indique que la norme NF EN 12396-2 est utilisée. Le résultat de cette méthode d'analyse correspond à la somme des DTC (cf. §6.1). Pour autant, le même résultat est rendu pour chacun des 5 paramètres, manèbe, métam-sodium, zinèbe, thirame et somme des produits de dégradation des DTC, pour les 707 analyses. **Aquaref estime que cette pratique est à proscrire.**

Peu d'indications sont renseignées dans ADES par les laboratoires pour les méthodes d'analyse. Les principales méthodes indiquées sont très succinctes : LC-MS, inconnue et spécifique.

Le code méthode 162 « Décomposition et mesure du sulfure de carbone formé » est retrouvé uniquement pour 2 paramètres « indice dithiocarbamate » et mancozèbe.

Comme évoqué précédemment, le CS<sub>2</sub> n'est pas uniquement formé par le mancozèbe. L'attribution de résultats obtenus par la méthode 162 au mancozèbe est une interprétation qui peut être faite dans une étude environnementale (par exemple si on connaît le contexte, les utilisations de produits, ...) mais peut être source de confusion dans le cadre d'une base de données.

Lors de l'utilisation de cette méthode d'analyse (code 162 : Décomposition et mesure du sulfure de carbone formé), l'unité de mesure doit être rapportée en quantité de CS<sub>2</sub> libérée par rapport à la prise d'essai initiale : µg (CS<sub>2</sub>) /L. Cette unité n'existe pas dans ADES. Aquaref recommande de la créer.

Le paramètre somme des métabolites (code SANDRE 6235) est également présent dans la base. Ce code est validé depuis 2008 par le SANDRE. Ce paramètre est défini comme étant : « Somme des métabolites des dithiocarbamates : ETU (éthylethiourée) [5648], EU (éthylurée) [5484] et PTU (propylène thiourée) [6214] ». Les métabolites générés par les DTC sont plus nombreux : EBIS, MITC, DMCS etc...**Les informations pour ce paramètre sont donc incomplètes et AQUAREF recommande sa mise à jour.**

Dans ADES, des résultats quantifiés pour des substances individuelles de la famille des EBD (manèbe, mancozèbe, zinèbe, métirame) et des DMD (ferbame, zirame) semblent constituer des erreurs puisqu'à ce jour il n'est pas possible de les différencier. Cependant si le paramètre n'est pas quantifié, il semblerait tout de même utile de pouvoir fournir un résultat « inférieur à la limite de quantification » pour chaque substance individuelle.

En conclusion, compte tenu des constats et des données précédemment présentées (faible stabilité, analyse non spécifique etc...), il semble nécessaire de considérer avec une certaine réserve les résultats présents dans la base de données ADES pour cette famille de substances.

Composé	Code Sandre	Période	LQ en µg/l	Nombre de laboratoires	Nombre résultats	Nombre de résultats quantifiés	% Quantification	Principales méthodes identifiées
Chinométhionate	1865	2000 à 2016	0,005 à 1	28	61 000	1	0,002% (0,006 µg/l)	LC/MS GC/MS
Dazomet	1869	2006 à 2016	0,02 à 0,1	14	5 500	1	0,02% (0,023 µg/l)	GC/MS Inconnue Spécifique
Ferbame	2021	2000 à 2015	0,08 à 0,25 (pour 4000 résultats LQ de 200 000)	7	11 000	0	0%	LC/MS LC/UV Multidétection Inconnue
Indice Dithio Carbamates	2066	1996 à 2016	0,1 à 2	9	12 600	260	2% (0,1 à 70 µg/l) (moyenne = 1,7 µg/l) (médiane = 0,2 µg/l)	Non fixée GC/MS Sulfure Carb. Après décom Inconnue
Mancozèbe	1211	2002 à 2016	0,05 à 1	30	6 000	2	0,03% (0,11 et 0,21 µg/l)	LC/MS Inconnue Sulfure de carbone après décomposition
Manèbe	1705	2002 à 2014	0,05 à 10	9	3 300	0	0%	LC/MS Inconnue Spécifique
Métam-sodium	2088	2006 à 2015	0,02 à 10	5	3 500	0	0%	Inconnue GCMS par espace de tête et recherche de son métabolite MITC Spécifique
Métirame	2067	2008 à 2016	0,1 à 2	7	3 600	0	0%	GC/MS LC/MS Inconnue Spécifique
Propinèbe	2989	2008 à 2011	0,1 à 2	2	4 700	0	0%	LC/MS Inconnue Spécifique
Thirame	1718	1999 à 2016	0,02 à 10	17	34 000	74	0,2% (0,06 à 1600 µg/l) (moyenne = 80 µg/l) (médiane = 5 µg/l)	LC/MS Inconnue Spécifique
Zinèbe	1721	2009 à 2011	10	1	700	0	0%	Inconnue
Zirame	1722	2008 à 2016	0,005 à 100	9	2 400	2	0,1% (0,18 et 0,22 µg/l)	LC/MS Inconnu Spécifique

Synthèse sur la surveillance des dithiocarbamates

Composé	Code Sandre	Période	LQ en µg/l	Nombre de laboratoires	Nombre résultats	Nombre de résultats quantifiés	% Quantification	Principales méthodes identifiées
Somme des métabolites des dithiocarbamates (ETU, EU, PTU)	6235	2008 à 2015	0,03 à 10	6	7 100	80	1% (0,03 à 1,1 µg/l) (moyenne = 0,2 µg/l) (médiane = 0,1 µg/l)	Inconnue
ETU	5648	2001 à 2016	0,02 à 0,5	11	16 000	501	3% (0,03 à 150 000 µg/l) (moyenne = 2400 µg/l) (médiane = 160 µg/l)	Inconnue CL double spectrométrie LC/MS Spécifique
EU	6601	2010 à 2015	0,02 à 0,5	2	9 600	80	0,8% (0,03 à 1,1 µg/l) (moyenne = 0,18 µg/l) (médiane = 0,06 µg/l)	LC/MS Inconnue
EBIS	6810	-	-	0	0	-	-	-
MITC	2722	2002 à 2016	0,03 à 5	7	26 000	2	0,01% (0,25 et 1,06 µg/l)	Inconnue NF EN ISO 15680 GC/FID Spécifique Espace de tête-GC/MS LC/MS
Formaldéhyde	1702	1990 à 2017	0,05 à 200	12	8 300	313	4% (0,06 µg/l à 1,6 g/l) (moyenne = 8 000 µg/l) (médiane = 60 µg/l)	LC/MS Inconnue LC Fluo Spécifique CL double spectrométrie GC

Illustration 19 – Données de la base ADES pour les principaux composés et produits de dégradation de la famille des DTC.

## 8. Conclusion et recommandations pour la surveillance des dithiocarbamates

Ce rapport s'est focalisé sur les DTC les plus retrouvés dans les bases de données et les publications scientifiques, à savoir 15 DTC, parmi lesquels 6 seulement sont encore utilisés comme pesticide en France (dazomet, mancozèbe, métam-sodium, métirame, thirame et zirame).

Il est à noter que les DTC sont utilisés dans d'autres contextes (fabrication des pâtes et papiers, des produits de préservation du bois ou des accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc). Le disulfiram est uniquement utilisé comme médicament.

Au niveau européen, il existe une norme d'analyse des DTC uniquement dans le domaine des produits alimentaires (NF EN 12693). Cette méthode ne permet pas la détermination des composés individuels mais dose tous les DTC qui forment du CS<sub>2</sub> après hydrolyse acide (indice DTC). Au niveau international, une méthode EPA pour les eaux usées décrit ce même protocole, avec une étape préalable de purge de l'échantillon destinée à éliminer le CS<sub>2</sub> potentiellement présent dans l'échantillon.

L'examen des résultats obtenus avec cette méthode d'hydrolyse acide et analyse du CS<sub>2</sub>, dans la base de données des eaux souterraines ADES, montre que les limites de quantification obtenues par les laboratoires ne remplissent pas le critère de performance de la directive cadre européenne (objectif de quantification à 0,03 µg/l par composé). Il est à noter que cette valeur de 0,03 µg/l correspond à une quantité de 0,001 à 0,010 µg de CS<sub>2</sub> formé par litre d'eau, en fonction des composés. Les performances des laboratoires (0,1 à 2 µg CS<sub>2</sub>/l) semblent donc insuffisantes avec cette méthode.

Il n'existe aucune comparaison interlaboratoires (CIL) pour le paramètre « indice DTC » permettant de vérifier la maîtrise des laboratoires et ainsi garantir la qualité des données. Cette méthode est sujette à des interférences par la présence d'autres composés qui formeraient également du CS<sub>2</sub> et à une surestimation potentielle par la présence naturelle de CS<sub>2</sub> dans l'environnement.

**Ainsi, AQUAREF recommande le remplacement de la mesure de l'indice DTC compte tenu :**

- **du manque de spécificité de la méthode employée,**
- **du manque de données sur la robustesse, la fiabilité de la méthode (absence de CIL, interférences, absence de documents normatifs),**
- **du manque de sensibilité de la méthode appliquée.**

Au niveau analytique, certaines références bibliographiques décrivent précisément des méthodes d'analyse spécifiques des composés de la famille des DTC, mais peu de références existent pour la matrice eau. Seulement 2 publications décrivent des analyses dans les eaux (par dérivation et analyse en LC/MS) avec des performances insuffisantes pour les exigences de la directive européenne: limite de quantification des EBD de 0,04 µg/l (Hanada et al., 2002) et à 0,2 µg/l pour les DMD et 0,11 µg/l pour les EBD (Hayama et al., 2007). On peut espérer que les équipements actuels permettent une meilleure sensibilité. Il faut souligner que ces méthodes ne sont pas « classiques » et seraient relativement « complexes » à mettre en œuvre. En revanche, les laboratoires analysent déjà le chinométhionate, avec une limite de quantification satisfaisante.

L'analyse spécifique des DTC par sous-famille est possible pour la somme des EBD (mancozèbe, métirame, manèbe, zinèbe, nabame, mancopper) et la somme des DMD (zirame, ferbame, et dibame).

L'analyse spécifique des DTC par substance individuelle est possible pour le propinèbe, le métam-sodium, le thirame, le dazomet, le disulfirame et le chinométhionate.

**AQUAREF recommande que la surveillance des DTC soit faite pour les substances ou sous-familles suivantes :**

- **Sous-famille des EBD (mancozèbe, métirame, manèbe, zinèbe, nabame et mancopper)**
- **Sous-famille des DMD (zirame, ferbame et dibame)**
- **Propinèbe**
- **Métam**
- **Thirame**
- **Dazomet**
- **Disulfirame**
- **Chinométhionate**

**Pour cela AQUAREF recommande que des développements soient engagés pour chaque DTC ou sous-famille ci-dessus (excepté pour le chinométhionate) afin de confirmer la faisabilité analytique et vérifier les limites de quantification par rapport aux exigences nationales et européennes concernant les eaux souterraines.**

Les DTC ont une instabilité assez forte et les produits de dégradation formés semblent plus stables que les parents. Cependant les informations quant à la stabilité des produits de dégradation dans les eaux sont très limitées. L'ensemble de ces produits est analysable individuellement. Certains produits de dégradation sont communs à plusieurs DTC comme l'ETU pour la sous-famille des EBD, les PTU et PU pour la sous-famille PBD, le MITC pour le métam-sodium et dazomet, et le DMCS pour le thirame et le zirame.

**AQUAREF recommande de suivre l'ensemble des produits de dégradation, en parallèle de l'analyse des DTC.**

**Dans un objectif de prioriser les développements analytiques et/ou les actions de surveillance, AQUAREF recommande de cibler préférentiellement les substances encore utilisées au niveau national, à savoir :**

- **EBD**
- **MD (métam-sodium)**
- **DMD**
- **Thiram**
- **Dazomet**

**ainsi que les principaux produits de dégradation dont la substance est encore utilisée en France :**

- **ETU**
- **MITC**
- **DMCS**

**Compte tenu du manque de données sur la stabilité des DTC et leurs produits de dégradation, AQUAREF recommande, à l'issue des développements analytiques pour ces**

**substances et produits de dégradation, de mener des études afin de préciser leur stabilité dans les eaux.**

**Enfin, AQUAREF souligne que la pratique de suivre un composé via son produit de dégradation ou via un indice (indice DTC) et de « bancariser » le résultat sous le code du composé parent est à proscrire car elle apporte une grande confusion dans les bases de données et altère fortement les interprétations.**

L'illustration 20 fait la synthèse pour les DTC étudiés dans ce rapport, des produits de dégradation, des informations sur leur stabilité, de leurs utilisations en agriculture en France et de la possibilité d'analyse individuelle du composé.

Composé avec un complexe métallique / Composé neutre	Sous famille	Substances actives	Substance autorisée en agriculture en France ? (date de fin d'autorisation)	Analyse de la substance individuellement ?	Stabilité DT50 Substance active Hydrolyse / Photoyse en jours	Produit de dégradation
Composé avec un complexe métallique	EBD	<b>Mancozèbe</b>	oui	non	1,3 / stable	ETU EU EBIS
		<b>Métirame</b>	oui	non	0,7 / 0,3	ETU EU EBIS
		<b>Manèbe</b>	non (2017)	non	9 / >30	ETU EU EBIS
		<b>Zinèbe</b>	non (2001)	non	8,6 / >30	ETU EBIS
		<b>Nabame</b>	non (1994)	non	données manquantes	ETU EBIS
		<b>Mancopper</b>	non (1999)	non	données manquantes	donnée manquante
	<b>PBD</b>	<b>Propinèbe</b>	non (2013)	oui	1,5 / 0,1	PTU PU 4-Methyl-imidazoline Propineb-DIDT
	<b>MD</b>	<b>Métam-sodium</b>	oui	oui	2,2 / 0,05	MITC
	<b>DMD</b>	<b>Zirame</b>	oui	non	0,7 / 0,3	Thirame
		<b>Ferbame</b>	non (1995)	non	2 / 0,3	Thirame
<b>Dibame</b>		non (<2000)	non	1 / important	Thirame	
Composé neutre	<b>TMTDS</b>	<b>Thirame</b>	oui	oui	3,5 / 0,4	DMCS
	<b>Thiadiazine</b>	<b>Dazomet</b>	oui	oui	0,2 / 0,4	MITC TDL-S Formaldéhyde (MATM pour eau superficielle)
	<b>TETDS</b>	<b>Disulfirame</b>	aucune utilisation en agriculture	oui	très faible / très faible	donnée manquante
	<b>Autre</b>	<b>Chinométhionate</b>	non (2004)	oui	3,3 / 4	donnée manquante

Illustration 20 – Bilan pour les DTC : stabilité de la substance active, autorisation en agriculture en France et possibilité d'analyse individuelle.

## 9. Bibliographie

**Base de données ADES.** Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines. <http://www.ades.eaufrance.fr/ExportData.aspx?paramFrance=ok>

**Base de données AGRITOX.** Base de données créée en 1986 par l'INRA sur les propriétés physiques et chimiques, la toxicité, l'écotoxicité, le devenir dans l'environnement et les données réglementaires des substances actives phytopharmaceutiques. <http://www.agritox.anses.fr/>

**Base de données CIPA.** L'outil compilation des index phytosanitaires Acta (CIPA). <http://matphyto.acta-informatique.fr/Search>

**Base de données E-Phy.** Catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de culture autorisés en France. ANSES. <https://ephy.anses.fr/>

**Base de données HSDB.** Base de données toxicologiques qui se concentre sur la toxicologie des produits chimiques potentiellement dangereux. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

**Base de données PPDB : Pesticide Properties DataBase.** Base de donnée sur les produits phytopharmaceutiques. University of Hertfordshire. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

**Site internet de calcul prédictif** à partir de la structure de la molécule pour la détermination du pKa, logP/logD, la solubilité. <https://chemicalize.com/>

**NF EN 12396-1** (1999-05-01) Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 1 : méthode spectrométrique. *AFNOR*.

**NF EN 12396-2** (1999-05-01) Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 2 : méthode par chromatographie en phase gazeuse. *AFNOR*.

**NF EN 12396-3** (2000-09-01) Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame - Partie 3 : méthode spectrométrique UV utilisant le xanthogénate. *AFNOR*.

**EU Pesticides database** - Commission européenne. Conclusions sur les substances actives. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>

**EFSA (European Food Safety Authority)** - Conclusions sur les substances actives. <http://www.efsa.europa.eu/en/publications/advanced-search/?subject=62081>

**Method EPA 630.1:** The Determination of Dithiocarbamates Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method\\_630-1\\_1993.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_630-1_1993.pdf)

**Blasco C., Font G., Pico Y.** (2004) Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*. 1028: p.267-276.

**Crnogorac G., Schwack W.** (2007) Determination of dithiocarbamate fungicide residues by liquid chromatography/mass spectrometry and stable isotope dilution assay. *Rapid Communications in mass spectrometry*. 21: p.4009-4016.

**Crnogorac G., Schmauder S., Schwack W.** (2008) Trace analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in mass spectrometry*. 22: p.2539-2546.

**Crnogorac G., Schwack W.** (2009) Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. *Trends in Analytical Chemistry*. 28 (1): p.40-50.

**Dhoot J.S., Del Rosario A.R., Tamplin B.R.** (1993) Simultaneous determination and confirmation of sodium N-methyldithiocarbamate (Metham Sodium) and methyl isothiocyanate in water by High performance liquid chromatography with diode array detection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 53 (3): p.165-171.

**Garcinuno R.M., Fernandez-Hernando P., Camara C.** (2004) Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection. *Journal of Chromatography A*. 1043: p.225-229.

**Ghestem JP, Lardy-Fontan S., Lestremau F., Lionard E., Coquery M.** (2015) Propositions de limites de quantification pour l'analyse de micropolluants en eau douce – Substances ne faisant pas partie de l'avis agrément MEDDE 2015. *Rapport AQUAREF - 30 pages (disponible sur le site Aquaref)*.

**Guide des recommandations techniques Aquaref** - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2016 (*disponible sur le site Aquaref*).

**Gupta B., Rani M., Kumar R., Dureja P.** (2012) Identification of degradation products of thiram in water, soil and plants using LC-MS technique. *Journal of Environmental Science and Health*. 47: p.823-831.

**Hanada H., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H., Soma M.** (2002) LC/MS Studies on characterization and determination of N,N'-Ethylenebisdithiocarbamate fungicides in environmental water samples. *Analytical Sciences*, 18: p.441-444.

**Hayama T., Yada K., Onimaru S., Yoshida H., Todoroki K., Nohta H., Yamaguchi M.** (2007) Simplified method for determination of polycarbamate fungicide in water samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry following derivatization with dimethyl sulfate. *Journal of Chromatography A*. 1141: p.251-258.

**Kawamoto T., Yano M., Makihata N.** (2005) Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection. *Journal of Chromatography A*. 1074: p.155-161.

**Kesari R., Gupta V.K.** (1997) A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples. *Talanta*. 45: p.1097-1102.

**Ling Z., Yin J., Guanghui J., Yilin T., Xi C., Dan Y., Yu Z., Xing T.** (2013) A novel UPLC–ESI-MS/MS method for the quantitation of disulfiram, its role in stabilized plasma and its application. *Journal of Chromatography B*. 937: p.54-59.

**Lopez-Fernandez O., Rial-Otero R., Gonzalez-Barreiro C., Simal-Gandara J.** (2012) Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables. *Food chemistry*. 134: p.366-374.

**Mujawar S., Utture S.C., Fonseca E., Matarrita J., Banerjee K.** (2014) Validation of a GC–MS method for the estimation of dithiocarbamate fungicide residues and safety evaluation of mancozeb in fruits and vegetables. *Food Chemistry*. 150: p.175-181.

**Peruga A., Grimalt S., Lopez F.J., Sancho V.J., Hernandez F.** (2012) Optimisation and validation of a specific analytical method for the determination of thiram residues in fruits and vegetables by LC–MS/MS. *Food chemistry*, 135: p.186-192.

**Raina-Fulton R.** (2014) Review of Methods for the Analysis of Orphan and Difficult Pesticides: Glyphosate, Glufosinate, Quaternary Ammonium and Phenoxy Acid Herbicides, and Dithiocarbamate and Phthalimide Fungicides. *Journal of AOAC International*. 97 (4): p.965-977.

**Riadi Y., El Haddad M., El Mamouni M., Mamouni R., Ramli Y., Akssira M., Fechtali T., El Antri S., Lazar S.** (2010) Determination of kinetics of degradation and mobility of dithiocarbamates fungicides in water and in Moroccan soil. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* 11 (2), p.289-297.

**Ringli D., Schwack W.** (2013) Selective determination of thiram residues in fruit and vegetables by hydrophilic interaction LC-MS. *Food Additives & Contaminants*. 30 (11): p.1909-1917.

**Ripolles C., Sancho V., Lopez F.J. Hernandez F.** (2012) Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the residue determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in water. *Journal of chromatography A*, 1243: p.53– 61

**Schwack, W.** (2012), *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley and Sons, Inc.

**Stevenson A.** (1964) Analysis of dithiocarbamates and thiuram disulphides used in agriculture J. *Sci. Fd Agric.*, Vol. 15 : p.509-522

**Stocka J., Biziuk M.** (2013) Residue analysis of ETU and PTU by LC/MS. *PhD Interdisciplinary Journal*. 3: p.15-20.

**Weissmahr K., Houghton C.L., Sedlak D.L.** (1998) Analysis of the Dithiocarbamate Fungicides Ziram, Maneb, and Zineb and the Flotation Agent Ethylxanthogenate by Ion-Pair Reversed-Phase HPLC. *Analytical Chemistry*. 70: p.4800-4804.



## Annexe 1 Détail de la norme NF EN 12396

Détail des 3 parties de la norme européenne NF EN 12396 Aliments non gras - Détermination des résidus de dithiocarbamates et de bisulfures de thiurame.

### NF EN 12396 - Partie 1 : méthode spectrométrique

Cette partie décrit une méthode spectrométrique. L'échantillon (jusqu'à 200g) est chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux dans un appareil à décomposition et à distillation pour libérer le bisulfure de carbone qui est séparé et purifié par distillation avant d'être piégé dans une solution d'éthanol, d'acétate de cuivre et de diéthanolamine. Avec l'acétate de cuivre et la diéthanolamine, le bisulfure de carbone forme deux complexes jaunes de cuivre. L'absorbance à une longueur d'onde de 435 nm des complexes formés est mesurée au spectromètre et donne la concentration en CS<sub>2</sub>.

La limite de quantification du CS<sub>2</sub> est 0,25 mg/kg.

Il est précisé qu'il convient d'effectuer des analyses de confirmation utilisant une méthode différente (NF EN 12396 partie 2 ou 3), en particulier lorsque les résultats indiquent que la limite maximale de résidus a été dépassée.

### NF EN 12396 - Partie 2 : méthode par chromatographie en phase gazeuse

Cette partie décrit une méthode par chromatographie en phase gazeuse. L'échantillon (50 g) est chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux dans une fiole étanche au gaz, pour libérer le bisulfure de carbone dans l'espace de tête. Le CS<sub>2</sub> contenu dans la phase gazeuse est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un détecteur à capture d'électrons (ECD) ou un détecteur à photométrie de flamme (FPD) en mode sulfure.

La limite de quantification du CS<sub>2</sub> est 0,01 mg /kg.

Il est précisé que le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse est une méthode spécifique qui permet de confirmer la présence et la quantité de bisulfure de carbone contenu dans des échantillons.

### NF EN 12396 – Partie 3 : méthode spectrométrique UV utilisant le xanthogénate

Le domaine d'application spécifie une méthode spectrométrique UV de dosage des faibles niveaux de résidus de DTC et de fongicides à base de bisulfures de thiurame en tant que xanthogénate.

L'échantillon (jusqu'à 200 g) est chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux dans un appareillage à décomposition et à distillation pour libérer le bisulfure de carbone qui est séparé et purifié par distillation avant d'être piégé dans une solution d'hydroxyde de potassium et de méthanol. Dans ces conditions, le bisulfure de carbone forme du xanthogénate de potassium.

L'absorption des rayonnements UV par ce produit de réaction est mesurée avec un spectromètre à une longueur d'onde de 302 nm.

La limite de quantification en CS<sub>2</sub> est de 0,01 mg/kg.

## Annexe 2 Synthèse bibliographique

Auteur	Année	Titre	Review	Technique extraction / analytique	Matrice	Composé
Blasco et al	2004	Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography–mass spectrometry	non	matrix solid-phase dispersion (SPMD) LC-APCI-MS (+)	Légume Fruit Plants	Dazomet Disulfirame Thirame (= DTCs neutre)  ETU PTU
Crnogorac et al	2007	Determination of dithiocarbamate fungicide residues by liquid chromatography/mass spectrometry and stable isotope dilution assay	non	Extraction avec tampon alcalin(sodium hydrogen carbonate and DL-penicillamine) LC-ESI-MS (-) Colonne HILIC	Fruit Légume	DMDC EBD PBD
Crnogorac et al	2008	Trace analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry	non	Extraction avec tampon alcalin(sodium hydrogen carbonate and DL-penicillamine) LC-ESI-MS (-) Colonne HILIC	Fruit Légume	DMDC EBD PBD
Crnogorac et al	2009	REVIEW Residue analysis of dithiocarbamate fungicides	oui	CS2 (spectrophotometry; GC) LCMS et LC	fruit/légume eau environnementale	Tous
Dhoot et al	1993	Simultaneous Determination and Confirmation of Sodium N-Methyldithiocarbamate (Metham SodiumR) and Methyl Isothiocyanate in Water by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection	non	Séparation sur une colonne échangeuse d'anion Détection en UV/DAD	Eau	Métam-sodium et son métabolite
Garcinuno et al	2004	Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection	non	Extraction liquide/liquide Séparation sur colonne C18 Détection par DAD/UV et vérification par ES/MS	Fruit	Manèbe et produits de dégradation (ETU, EU et EBIS)
Gupta et al	2012	Identification of degradation products of thiram in water, soil and plants using LC-MS technique	non	Eau par extraction LL Sol par agitation à froid avec solvant LCMS ESI (colonne RPC18)	Sol et eau	Thirame et son produit de dégradation majoritaire + d'autres produits de dégradation
Hanada et al.	2002	LCMS Studies on characterization and determination of EBDC fungicides in environmental waater samples	non	Dérivation des EBD avec une diméthylation (à la place des éléments métalliques) LCMS ESI- (colonne ODS)	Eau	EBD : manzeb (= mancozeb), manèbe et zinèbe
Hayama et al.	2007	Simplified method for determination of polycarbamate fungicide in water samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry following derivatization with dimethyl sulfate	non	Dérivation par méthylation des EBD et DMD Purification sur Oasis HLB Analyse par LCMSMS	Eau	EBD et DMD
Kawamoto et al.	2002	Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection	non	Dérivation par méthylation des EBD et DMD Analyse par GCMS	Eau	EBD et DMD
Kesari et al.	1998	A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples	non	Méthode spectrophotométrique sensible basée sur la mesure de CS2 Equivalent à la norme mais dans des matrices environnementales	Matrices environnementale	Thirame, Zinèbe, Zirame
López-Fernández et al	2012	Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables	non	Extraction avec EDTA, dérivé et purification LC-UV	Fruit Légume	EBD (manèbe, mancozèbe) et PBD (propinèbe)
Mujawar et al.	2014	Validation of a GC–MS method for the estimation of dithiocarbamate fungicide residues and safety evaluation of mancozeb in fruits and vegetables	non	Formation de CS2 Ajout de solvant (isooctane) avec le CS2 Analyse en GCMS (mode SIM)	Fruit Légume	Thirame
Peruga et al.	2012	Optimisation and validation of a specific analytical method for the determination of thiram residues in fruits and vegetables by LC–MS/MS	non	Ajout de solvant + agent stabilisant HPLC-MS	Fruit Légume	Thirame
Raina-Fulton	2014	Review of Methods for the Analysis of Orphan and Difficult Pesticides: Glyphosate, Glufosinate, Quaternary Ammonium and Phenoxo Acid Herbicides, and Dithiocarbamate and Phthalimide Fungicides	oui	Review sur l'ensemble des techniques analytique (chromatographie et détection uniquement)	Non évoqué	DTC
Riaidi et al	2010	Determination of kinetics of degradation and mobility of dithiocarbamates fungicides in water and in Moroccan soil	non	Methode de Keppel	Eau et sol	Mancozèbe, Manèbe, Zinèbe et Propinèbe
Ringli et al.	2013	Selective determination of thiram residues in fruit and vegetables by hydrophilic interaction LC-MS	non	Extraction tampon alcalin LCMS avec colonne HILIC	Fruit et légume	DMD, EBD, PBDS et thirame
Ripolles et al.	2012	Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the residue determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in water	non	Extraction SPE on-line UPLC/MSMS avec homologue marqué colonne C18	Eau	ETU, PTU
Stocka et al.	2013	Residue analysis of ETU and PTU by LC/MS	non	Extraction tampon par agitation LCMSMS colonne HILIC	Fruit	ETU, PTU





**Centre scientifique et technique  
Direction des laboratoires (LAB/ENV)**

3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34

[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)