

ATTILIO DEL RE, PATRIZIA NATALI e GIAN PIETRO MOLINARI

Istituto di Chimica Agraria  
Facoltà di Agraria (Piacenza)  
Università Cattolica del S.Cuore

### OSSICLORURO DI RAME, ZINEB E CHLOROTHALONIL NELLA COLTURA DEL POMODORO

La septoriosi non è la più grave tra le malattie del pomodoro, ma ad alte temperature ambientali può anche produrre forti danni (1, 2, 3). L'andamento climatico del 1979 ha permesso di studiare senza interferenze alcuni mezzi chimici di controllo.

Scopo della presente relazione è discutere i risultati sotto diversi aspetti: efficacia comparativa di Rame, Zineb e Chlorothalonil nella lotta contro la septoriosi; importanza del rispetto dei tempi di carenza prescritti e conseguenze sull'inquinamento da residui; effetti sulla produzione.

#### MATERIALI E METODI

Le prove si sono svolte nel 1979 presso S.Giorgio Piacentino in un campo piano ed irriguo di terreno a medio impasto, seminato a pomodoro (cv. 'Earlystone'), a file semplici disposte in senso N-S, con interfila di 150 cm, e concimato con 350 qli/ha di letame all'aratura; 6,5 qli/ha di fosfato ammonico (18-46); 3,25 qli/ha di  $K_2SO_4$  e 1,3 qli/ha di urea in post emergenza. La coltura è stata seminata il 23/3, trattata subito dopo con Bavistin contro la fusariosi ed irrigata a scorrimento quattro volte, con cadenza circa bisettimanale, dal 15/6 al 2/8.

Le tesi a confronto erano tre: Ossicloruro di rame (Rame Caffaro al 32% di  $Cu^{++}$ , usato a 6 g/l equivalenti a 5,4 kg/ha), Zineb (Zinebina 80 Caffaro all'80% di Zineb puro, usata a 2,5 g/l equivalenti a 2,25 kg/ha) e Chlorothalonil (Daconil 2787 Ciba-Geigy al 75% di Chlorothalonil, usato a 2 g/l corrispondenti a 1,8 kg/ha). Per l'Ossicloruro e per lo Zineb era previsto inoltre il confronto tra trattamenti con rispetto dei tempi di carenza (-) e trattamenti alla cadenza settimanale consueta nella zona (+).

I trattamenti sono stati eseguiti a circa 900 l/ha con pompa portata e

barra di 50 cm a quattro ugelli, alle date indicate nella figura 1 assieme alle date di raccolta, campionatura e rilevamento, ed ai dati metereologici.

Date le modalità di diffusione delle malattie del pomodoro e considerata l'omogeneità genetica della cv. seminata, sono state delimitate parcelle di soli 75 m<sup>2</sup>, costituita ciascuna da 5 file lunghe 10 m. A partire dal 23/7, per la quarta fila (da W) di ogni parcella trattata con Rame o Zineb, sono stati sospesi alcuni trattamenti in modo da poter eseguire in tali sottoparcelle due raccolte di pomodoro rispettando i tempi di carenza prescritti dall'Ordinanza Ministeriale (O.M.) del 6/1/79 (Zineb 28 giorni; Ossicloruro di rame 20 giorni; Chlorothalonil 7 giorni); la seconda fila della medesima parcella era una sottoparcella di confronto trattata a intervalli settimanali. Tra le sottoparcelle di una stessa parcella si aveva quindi una fila di rispetto trattata come la sottoparcella di confronto; tra le sottoparcelle più vicine di parcelle adiacenti le file di rispetto erano due. Inoltre, tra parcella adiacenti lungo le file erano lasciati circa 2 m di fila come rispetto. Agli orli della zona sperimentale, alcuni metri di campo coltivato sono stati trattati con Ossicloruro di rame con la medesima attrezzatura portatile, per assicurare l'isolamento dai trattamenti aziendali.

Ogni tesi era ripetuta in 6 parcelle; le 18 parcelle sono state distribuite in due quadrati latini randomizzati, adiacenti lungo le file, per compensare eventuali effetti di margine e gradienti di fertilità. Il piano del lavoro era quindi costituito da due quadrati latini con sovrapposta una suddivisione a *split plot*: per l'analisi dei dati, tuttavia, la correzione alla varianza dell'errore per righe e colonne (propria dello schema a quadrato latino) era da apportare solo per i dati di produzione e di infezione, non per i dati di residui, dato che questi sono indipendenti dalla variabilità del terreno. La pianta del campo sperimentale è schematicamente riprodotta nella tabella 1, assieme ai dati originali del rilevamento fitopatologico.

Poichè i due quadrati erano adiacenti lungo le file (colonne), la correzione (2 gradi di libertà, G.L.) va apportata una sola volta se si suppone che gli eventuali gradienti trasversali (E-W) siano paralleli nei due blocchi; analogamente, la correzione per le righe (2 G.L.) va apportata una sola volta se si suppone che gli eventuali gradienti longitudinali (N-S) proseguano senza cambiare di segno da un blocco all'altro. Se queste supposizioni non corrispondessero a realtà, risulterebbero significativamente maggiori dell'errore le interazioni: colonna x blocco e riga x blocco; è stato controllato a *posteriori* che, al contrario, le varianze di tali interazioni sono indistinguibili da quelle dell'errore appropriato.

Figura 1. Dati meteorologici rilevati a S.Lazzaro Alberoni (PC) nel corso della prova e calendario dei trattamenti, delle raccolte e del rilevamento: le righe verticali continue indicano i trattamenti; quelle tratteggiate le raccolte e la freccia verticale il rilevamento della septoriosi.

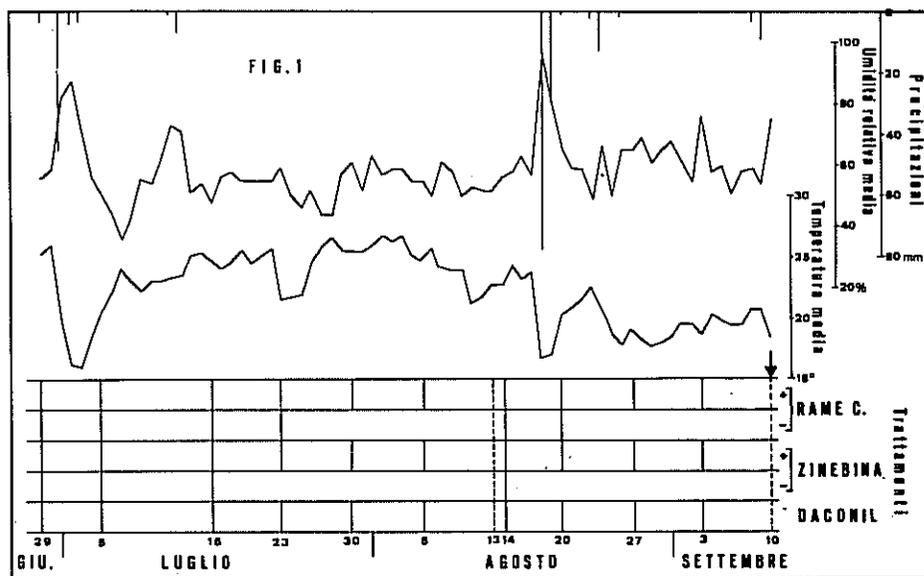


Tabella 1. Pianta del campo sperimentale con la percentuale delle foglie ataccate da septoriosi per ogni parcella e ogni rilevatore (I e II).

	Daconil	Zinebina	Rame C.	
I	45 50	45 35	5 0	
II	60 60	50 35	5 0	
	Rame C.	Daconil	Zinebina	
I	15 0	40 40	35 40	BLOCCO A
II	15 5	45 45	40 30	
	Zinebina	Rame C.	Daconil	
I	35 30	5 0	40 38	BLOCCO B
II	35 35	5 0	40 40	
	Daconil	Zinebina	Rame C.	
I	25 25	35 25	15 5	BLOCCO C
II	30 30	35 30	10 5	
	Zinebina	Rame C.	Daconil	
I	40 40	15 5	30 35	BLOCCO D
II	35 35	15 5	35 35	
	Rame C.	Daconil	Zinebina	
I	10 10	20 25	25 15	
II	15 15	30 30	25 30	

Analisi della varianza (angoli in rad)

	GL	Var.	F	p
Blocchi	1	0,0114		
Colonne	2	0,0306		
Righe	2	0,0257		
Trattamenti (T)	2	1,2606	30,46	$5,6 \times 10^{-5}$
errore (principale)	10	0,0414		
Carenze (C)	1	0,0893	21,70	$3,1 \times 10^{-4}$
T x C	2	0,0537	13,04	$5,2 \times 10^{-4}$
errore (splitting)	15	0,0041		
Rilevatori	1	0,0199		
errore (rilev.)	35	0,0022		

Note: - rispetto delle carenze, + non rispetto. Le colonne rappresentano le file della coltura orientate S-N dall'alto al basso. Analisi in split-split plot.

- + - + - +

**RISULTATI**

La coltura è rimasta sana quasi fino alla fine del ciclo vegetativo, probabilmente a causa dell'andamento climatico favorevole. In occasione della seconda raccolta si potevano rilevare alcune tracce di batteriosi, rarissime zone infette da peronospora irregolarmente distribuita ed alcune altre manifestazioni atipiche: sola manifestazione diffusa quella di septoriosi, limitata alle foglie. Il giorno 7/9 è stato eseguito da due rilevatori indipendenti (I e II) un conteggio della percentuale di foglie colpite; il conteggio è stato ripetuto con le medesime modalità il giorno 10/9, confermando i risultati precedenti. In tabella 1 sono riportate le percentuali di attacco valutate il 10/9, distribuite in pianta, e l'analisi dei dati eseguita con la consueta trasformazione angolare ( $\arcsin \sqrt{\%}$ ). In tabella 2 sono riportate le infezioni medie, calcolate invertendo la trasformazione detta, ed i risultati del test di Duncan/Hartley (4).

Tabella 2. Infezione media da septoriosi, come percentuale di foglie attaccate ( $\arcsin \sqrt{\%}$  in radianti). Le medie seguite da lettera uguale non sono significativamente diverse (test di Duncan/Hartley); sono calcolate coi dati trasformati invertendo poi la trasformazione.

	<i>Trattamenti</i>			<i>Medie marginali</i>
	Rame Caffaro	Zinebina	Daconil	
con rispetto della carenza	10,36% (0,3276) b	36,11% (0,6446) a	36,38% <sup>1</sup> (0,6475) a	26,43% (0,5399) A
senza rispetto della carenza	2,35% (0,1539) c	31,43% (0,5951) a	37,53% <sup>1</sup> (0,6594) a	20,47% (0,4695) B
<i>Medie marginali</i>	5,69% (0,2408) Z	33,75% (0,6199) W	36,96% <sup>1</sup> (0,6535) W	

<sup>1</sup>Le sottoparcelle di Daconil hanno ricevuto gli stessi trattamenti.

Tutta la produzione di pomodoro è stata raccolta in due volte (13/8 e 10/9, fig. 1), pesando singolarmente ogni sottoparcella. La produzione è stata espressa in tabella 3, per comodità di lettura, in kg/10 m<sup>2</sup>, numericamente uguali a t/ha. Poiché nè il tipo di trattamento, nè il rispetto dei tempi di carenza hanno avuto effetti significativi, nella tabella 3 sono state riportate solo le medie generali assieme alle tabelle ANOVA.

Su campioni analitici rappresentativi prelevati il 10/9 sono stati determinati: Chlorothalonil per gascromatografia (5) nelle parcelle trattate con Daconil; CS<sub>2</sub> per spettrofotometria (6) nelle parcelle trattate con Zinebina;

Tabella 3. Produzione media di pomodoro in  $\text{kg/m}^2$  (t/ha). Nessuna differenza significativa. Due quadrati latini; rispetto carenza in *split plot*.

Trattamento	GL	raccolta del 13/8	raccolta del 10/9	prod. totale
Daconil	11	31,05	54,39	85,44
Rame C.	- 5	30,14	54,45	84,58
	+ 5	29,27	55,12	84,38
Zinebina	- 5	33,60	52,42	86,02
	+ 5	31,96	56,38	88,33

Analisi della varianza

	GL	Var.	F	p	Var.	F	p	Var.	F	p
Blocchi	1	138,9779			231,0772			1108,0022		
Colonne	2	952,6653			51,3103			701,7742		
Righe	2	13,9535			433,2641			504,5674		
Trattamenti(T)	2	28,5609	1,05	0,38	1,2197	0,02	0,98	22,4024	0,26	0,78
errore (principale)	10	27,1666			69,6590			85,9207		
Carenze (C)	1	1,6612	0,10	0,78	13,8384	0,80	0,39	13,4200	0,37	0,55
T x C	2	6,5648	0,41	0,71	17,7849	1,03	0,38	11,7732	0,33	0,73
errore (splitting)	15	16,0345			17,3076			15,9977		

Nota: - rispetto dei tempi di carenza; + non rispetto.

$\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Zn}^{++}$  per assorbimento atomico dopo digestione triacida (7) nelle parcelle trattate con Zinebina o Rame Caffaro.

Come in altri casi (8), il test di Bartlett (9) è significativo nella maggior parte dei confronti tra medie<sup>\*\*</sup>, indicando che la varianza non è distribuita in modo omogeneo e che l'analisi della varianza non può dare risultati attendibili. La trasformazione consigliata in questi casi è quella logaritmica (10); dopo la trasformazione (logaritmo naturale delle concentrazioni,  $\ln$  ppm) il test di Bartlett non è significativo<sup>\*\*</sup> e l'analisi della varianza è le cita.

Per i residui come è stato osservato, il piano sperimentale si riduce a due blocchi randomizzati con *split plot*.

I valori dei residui di Chlorothalonil vanno confrontati con un valore medio per i 'bianchi' virtualmente nullo (tabella 4).

I livelli di Zineb, stimato come  $\text{CS}_2$  secondo le indicazioni dell'O.M., sono affetti da un 'bianco' strumentale di circa 0,01 ppm. Tali livelli sono significativamente maggiori del bianco; inoltre, a una settimana dall'ultimo trattamento sono significativamente maggiori che rispettando i tempi di carenza (tabella 4).

<sup>\*\*</sup>I risultati dei test di Bartlett, per brevità, non sono riportati.

Tabella 4. Residui in ppm sul fresco.

Residuo <sup>4</sup>	Trattamento		Blocco A			Blocco B			Medie marginali <sup>1</sup>
Cu <sup>++</sup>	Rame C.	+	5,22	5,27	5,31	4,40	5,69	12,15	6,01 a
		-	1,47	2,55	1,96	2,12	2,30	2,59	1,96 b
	Zinebina	±2	0,99	0,84	0,79	0,97	0,89	0,83	0,88 c <sup>3</sup>
Zn <sup>++</sup>	Zinebina	+	2,06	3,03	2,14	2,31	2,56	2,27	2,37 A
		-	1,63	1,34	1,19	1,81	1,50	1,43	1,47 B
CS <sub>2</sub>	Zinebina	+	0,75	1,39	1,21	1,30	1,14	1,16	1,16 W
		-	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03 Z
Chloro-thalonil	Daconil	-	7,2	10,2	10,6	11,6	7,4	9,0	9,2

Analisi della varianza

		G.L.	Varianze	F	P
Cu <sup>++</sup> (Zn ppm)	Blocchi	1	0,9341		
	Trattamenti (T)	1	11,0878	342,00	1,8x10 <sup>-8</sup>
	errore (principale)	9	0,0324		
	Rispetto carenza (C)	1	1,6319	22,36	8,1x10 <sup>-4</sup>
	interazione T x C errore (splitting)	10	2,1448 0,0730	29,39	2,9x10 <sup>-4</sup>
Zn <sup>++</sup> (Zn ppm)	Blocchi	1	0,0138		
	errore (principale)	4	0,0179		
	Rispetto carenza	1	0,6900	28,31	3,1x10 <sup>-3</sup>
	errore (splitting)	5	0,0244		
CS <sub>2</sub> (Zn ppm)	Blocchi	1	0,0123		
	errore (principale)	4	0,1216		
	Rispetto carenza	1	41,8794	2428,64	1,0x10 <sup>-6</sup>
	errore (splitting)	5	0,0172		

<sup>1</sup> Medie geometriche; medie seguite da lettere uguali non sono significativamente diverse.

<sup>2</sup> Medie geometriche tra sottoparcelle + e - (non rispetto e rispetto carenza).

<sup>3</sup> Test di Duncan/Hartley calcolato separatamente per le sottoparcelle + e -.

<sup>4</sup> "Bianco" medio: per Zn<sup>++</sup> = 1,37 ppm, per CS<sub>2</sub> = 0,01 ppm, per Chlorothalonil < 0,01 ppm.

I livelli di Cu<sup>++</sup>, dopo trattamento con Ossicloruro di rame, sono da confrontare con quelli dopo trattamenti con Zineb; questi sono riportati in tabella 4, come media tra sottoparcelle (rispetto e non rispetto della carenza), per rendere possibili i confronti nonostante la variabilità.

## DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

La produzione delle parcelle sperimentali è stata buona e vicina a quella media della zona. Non vi sono differenze imputabili ai trattamenti *per se*; anche l'attacco di septoriosi è stato troppo tardivo per intaccare la produzione.

L'Ossicloruro di rame è risultato, tra i tre provati, l'unico prodotto attivo contro la septoriosi, contrariamente a quanto afferma autorevole letteratura (11). I trattamenti con rame a cadenze circa settimanali sono stati significativamente più efficaci di quelli fatti rispettando i tempi di carenza prima di ogni raccolta.

Le concentrazioni di Chlorothalonil misurate sono state sempre superiori ai massimi permessi dall'O.M. (3,5 ppm), anche se il tempo di carenza prescritto (7 giorni) è stato attentamente rispettato. Lo stesso fenomeno è stato da noi riscontrato in altri campi sperimentali trattati allo stesso modo (dati non riportati).

Le concentrazioni di Zineb (espresso come  $CS_2$ ) sono sempre risultate inferiori ai massimi permessi (2,0 ppm). Col rispetto delle carenze, i livelli di  $CS_2$  sono significativamente minori e difficilmente distinguibili dal bianco strumentale. Le concentrazioni di  $Zn^{++}$  hanno il medesimo andamento, anche se assai meno marcato, dato che, come noto (12), la scomparsa del ditiocarbamato è dovuta a degradazione oltre che a dilavamento.

Anche se le concentrazioni di  $Cu^{++}$  sono significativamente aumentate dai trattamenti, restano sempre inferiori ai massimi permessi (20 ppm), tanto rispettando quanto non rispettando il tempo di carenza di 20 giorni fissato dall'O.M.: anche a sette giorni dall'ultimo trattamento il livello dei residui è compreso fra 4,4 e 12,15 ppm.

La scomparsa del rame è più lenta di quella dello Zineb, probabilmente perché dovuta al solo dilavamento. La maggiore persistenza del rame rispetto ai ditiocarbamati è in accordo con la maggiore durata della sua attività fungicida.

## RIASSUNTO

Il trattamento con rame controlla la septoriosi senza diminuire la produzione. I residui di rame e Zineb sono inferiori al massimo accettabile anche quando non sono rispettati i tempi di carenza. I residui di Chlorothalonil sono superiori al massimo accettabile anche a tempi di carenza rispettati.

COPPER OXYCHLORIDE, ZINEB AND CHLOROTHALONIL FOR THE CULTURE OF TOMATO.

*SUMMARY*

Copper-based treatments can check *Septoria* disease without affecting crop yield. Residues of copper and Zineb are under acceptable levels, even when the prescribed waiting times are not elapsed. Chlorothalonil residues are higher than the acceptable level also at the waiting time.

*BIBLIOGRAFIA*

- 1) CICCARONE A. (1955). Epifizie di *Septoria Lycopersici* Speg. su colture giovanissime di Pomodoro in Sicilia, *Informatore Fitopatologico*, 11, 1-3.
- 2) D'ERCOLE N., BENCIVELLI A. (1977). Malattie fungine, in GOIDANICH G.: *Avversità delle colture protette*, Edagricole, Bologna.
- 3) CASARINI B. (1964). Parte VI, Classe Deuteromycetes; in GOIDANICH G.: *Manuale di Patologia Vegetale*, vol. II, Edizioni Agricole, Bologna.
- 4) SNEDECOR G. W., COCHRAN W. G. (1967). *Statistical Methods*, VI ed., Iowa University Press, Ames, Ia. (U.S.A.), 271-275.
- 5) VENTURINI A., SUNCINI L. (1974). Ricerca e determinazione di residui di Daconil (DAC-2787, Notar) nelle fragole, per gascromatografia a cattura di elettroni, *Boll. Lab. Chim. Prov.*, 25, 28-31.
- 6) KEPPEL G. E. (1969). Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 52, 162-166.
- 7) *Official Methods of analysis of the Assoc. Offic. Anal. Chem.* (1970), XI ed., A.O.A.C. Inc., Washington, D.C. (U.S.A.), 424.
- 8) DEL RE A., FONTANA P., MOLINARI G.P., NATALI P.. Residues of Vinclozolin in grape-wine musts after gray mold control, in corso di stampa.
- 9) SNEDECOR G.W., COCHRAN W.G. (1967). Citato 4), 296-298.
- 10) SNEDECOR G.W., COCHRAN W.G. (1967). Citato 4), 327-329.
- 11) GOIDANICH G., FOSCHI F., GIULIANELLI E. (1953). *Le avversità del pomodoro*, REDA, Roma.
- 12) FONTANA P., DEL RE A., GRISELLI F. (1974). Metabolismo degli anticrittogamici nelle piante superiori, *Notiz. Malatt. Piante*, n° 90-91 (III serie, n° 17-18), 43-55.