

STUDIO IN CONDIZIONI CONTROLLATE DELLE CARATTERISTICHE DI ATTIVITÀ DI FORMULATI RAMEICI

I. PORTILLO, M. COLLINA, A. PIRONDI, M. VIGNINI, A. BRUNELLI
Centro di Fitofarmacia - Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare
Università degli studi - viale G. Fanin, 46, 40127 Bologna
brunelli@agrsci.unibo.it

RIASSUNTO

Si riportano i risultati di verifiche biologiche e analitiche in condizioni controllate di serra e laboratorio, su alcune caratteristiche fitoiatriche di prodotti rappresentativi delle diverse categorie di formulati rameici. Dallo studio dell'attività preventiva nei confronti di *Phytophthora infestans*, solo riducendo le dosi rispetto a quelle indicate in etichetta, sono emerse differenze di efficacia, con una maggiore attività da parte dei prodotti complessati seguiti dai formulati tradizionali a base di idrossido, solfato, ossido e ossicloruro. I saggi biologici mostrano che i formulati a base di rame complessato sono maggiormente dilavabili, mentre tra i prodotti tradizionali sono i formulati a base di idrossido e solfato a mostrare una minore perdita di efficacia dopo il dilavamento rispetto a ossido e ossicloruro. Inoltre si è evidenziata una certa capacità citotropica-translaminare soprattutto per i prodotti contenenti rame complessato, ma anche per alcuni formulati tradizionali. Per i prodotti a base di rame complessato, è stata inoltre evidenziata una limitata capacità di traslocazione (acropeta) del rame all'interno della pianta. Dalle analisi allo spettrofotometro viene confermata la maggiore dilavabilità dei prodotti complessati mentre contrariamente a quanto osservato dalle prove *in vivo*, tra i tradizionali sono i formulati a base di ossicloruro e ossido a resistere maggiormente all'azione dilavante. L'efficacia antiperonosporica alle dosi più basse, la capacità di penetrazione / traslocazione e la resistenza al dilavamento dei diversi tipi di prodotti rameici può essere in parte spiegata dalla loro differente capacità nel rilasciare ioni Cu^{++} , dimostrata dalle analisi con l'elettrodo iono-selettivo.

Parole chiave: prodotti rameici, *Phytophthora infestans*, attività fitoiatrica

SUMMARY

STUDY OF COPPER FORMULATES ACTIVITY IN CONTROLLED CONDITIONS

The paper reports the results of a study conducted in greenhouse and laboratory to evaluate the activity of different copper based compounds. All tested products showed substantial differences only by reducing the doses: complexed copper based products were the most effective on *Phytophthora infestans* followed by traditional formulates based on hydroxide, sulphate, oxide and oxychloride. In biological tests to evaluate the resistance to wash-off by artificial rain, the complexed copper formulates were the most rained off while the traditional products based on sulfate and hydroxide showed a lower loss of effectiveness after rain-off than oxide and oxychloride. The tests showed a translaminar capacity especially for complexed copper products but also for some traditional formulates. Only complexed copper products showed a translocation activity within the plant. The differences in: effectiveness against late blight at lower doses, capacity of penetration/translocation and resistance to raining-off of the different copper compounds may be partly explained by their different capacity to release Cu^{++} ions as demonstrated by analysis with ion-selective electrode.

Keywords: copper compounds, *Phytophthora infestans*, activity

INTRODUZIONE

Il rame, oltre ad essere ancora largamente impiegato nell'agricoltura convenzionale e integrata, costituisce un mezzo di difesa fondamentale per le produzioni in biologico. Le limitazioni imposte dal regolamento CE 834/2007 in agricoltura biologica hanno stimolato l'industria agrochimica a migliorare i preparati rameici, apportando varie modificazioni volte a ottimizzare la "resa fitoiatrica" del metallo e consentire quindi, la diminuzione delle quantità necessarie per ottenere una soddisfacente protezione delle colture (Davi, 1990; Cravero, 2004).

In tale contesto, il presente lavoro si è proposto di verificare sperimentalmente, attraverso saggi biologici e analisi strumentali, alcuni aspetti fondamentali per la protezione antifungina.: 1. Attività preventiva su peronospora del pomodoro, 2. Resistenza al dilavamento, 3. Capacità di rilascio degli ioni rame, 4. Capacità di movimento del metallo attraverso le foglie e di traslocazione nella pianta.

I diversi formulati saggiati nelle varie prove sono elencati in tabella 1.

Tabella 1. I formulati saggiati nel corso delle prove, riferiti alle diverse categorie di formulazioni e loro dosi di applicazione.

Tipo di rame		Formulato	% Cu metallo formulato	Dosi di applicazione
Formulati tradizionali	Poltiglia bordolese	Poltiglia 20 PB Manica	20	1000 g
		Bordoflow	10	800 ml
	Solfato tribasico	Poltiglia Disperss	20	700 g
		Selecta Disperss	20	1000 g
		Tribase	15,2	400 ml
	Idrossido	Kocide 2000	35	200 g
		Kocide 3000	15	300 g
		Champ 20 DF	20	300 g
		Coprantol Hi Bio	25	280 g
		Heliocuivre S	19,94	300 ml
		Funguran OH 250 SC	19,2	400 ml
		Idrox 22	22	280 g
	Ossicloruro	Zetaram 20 L	22	400 ml
		Cuprocaffaro Micro	37,5	350 g
		Ossiclor 20	20	500 ml
		Ossiclor 35	35	500 g
Ossido	Cobre Nordox	75	200 g	
Formulati complessati	Idrossido	Glutex Cu 90	7	400 ml
	Solfato pentaidrato	Tepan 55 Cu	5,5	150 ml
	Solfato tribasico	Curex	5	400 ml

MATERIALI E METODI

Lo studio è stato condotto in condizioni controllate di serra e laboratorio, operando su due linee sperimentali: 1. Verifica dell'attività protettiva dei diversi formulati attraverso saggi biologici 2. Analisi strumentali di laboratorio sul comportamento chimico-fisico dei vari tipi di rame nella pianta.

Saggi biologici di serra

Le prove sono state eseguite in serra di vetro condizionata alla temperatura di 20-25 °C e u.r. del 50-80% e luce naturale. Sono state impiegate piante in vaso di pomodoro con 5-6 foglie vere della cultivar marmande, scelta per la buona suscettibilità alla peronospora. I trattamenti sono stati eseguiti nebulizzando il prodotto con uno spruzzatore manuale sino allo sgocciolamento. Il patogeno viene inoculato artificialmente nebulizzando sulle piante una sospensione acquosa di sporangi di *Phytophthora infestans* (circa 35000sporangi/ml) e mantenendo le stesse in camera umida per circa 24 ore. I rilievi della % di superficie fogliare sintomatica su ciascun palco, vengono effettuati in tempi successivi (3 - 6 giorni) dopo la manifestazione dei sintomi sulle piante testimoni (non trattate). I risultati sono stati elaborati tramite analisi statistica della varianza e confronto fra le medie con il test di duncan ($p=0,05$).

Attività antiperonosporica preventiva

Si è comparata la capacità protettiva dei prodotti procedendo al progressivo abbassamento del dosaggio. Lo schema sperimentale prevede un unico trattamento sull'intera pianta con il formulato rameico a 24 ore prima dell'inoculazione. I rilievi della % di superficie fogliare sintomatica su ciascun palco, sono stati effettuati in tempi successivi (3 - 6 giorni) dopo la manifestazione dei sintomi sulle piante testimoni (non trattate).

Resistenza al dilavamento

Si è verificata l'attività dei prodotti a seguito di una pioggia dilavante 24 ore dopo il trattamento e prima dell'inoculazione della malattia. Lo schema sperimentale prevede un unico trattamento sull'intera pianta con il formulato rameico alla dose massima di etichetta. Dopo 24 ore le piante sono state dilavate tramite un simulatore di pioggia (pioggia simulata 60 mm) e in seguito (24 ore dopo) inoculate.

Assorbimento e traslocazione del rame

Si è studiata la capacità d'assorbimento e traslocazione nei tessuti vegetali dei formulati rameici complessati. I trattamenti sono stati eseguiti con modalità diverse:

Attività translaminare

E' stata eseguita un'applicazione circoscritta dei prodotti alla pagina superiore tramite deposizione di gocce a volume noto (20 µl) della sospensione fungicida e, in corrispondenza, successiva inoculazione della malattia in quella inferiore. Alla comparsa dei sintomi si quindi è proceduto nella stima della translaminarietà dei formulati col conteggio delle gocce sporulate sul totale di quelle applicate e valutando, di ognuna, l'intensità di sporulazione confrontata al testimone non trattato.

Assorbimento/traslocazione acropeta

Le prove sono state condotte tramite applicazioni preventive dei prodotti limitate alla parte basale della pianta. L'inoculazione della malattia è stata fatta sull'intera pianta mentre il rilievo del grado di attacco è stato effettuato differenziando la parte basale trattata da quella apicale non trattata. Per tali prove sono state impiegate piante di pomodoro allo stadio vegetativo di 6 foglie vere in cui le tre apicali, al momento dell'applicazione del fungicida, erano schermate tramite una pellicola impermeabile.

Attività post-infezionale

Le verifiche sono state eseguite trattando le piante di pomodoro in modo curativo a distanza di 24 ore dall'inoculazione di *P. infestans*.

I rilievi della % di superficie fogliare sintomatica su ciascun palco, vengono effettuati 3 giorni dopo la manifestazione dei sintomi sulle piante testimoni (non trattate).

Saggi di laboratorio

Si sono approfonditi i seguenti aspetti:

- resistenza al dilavamento, assorbimento e traslocazione del rame nella pianta attraverso analisi spettrofotometriche:
- capacità di cessione di ioni rame attraverso analisi all'elettrodo iono-selettivo.

Analisi spettrofotometriche

Sono state eseguite con uno spettrometro per assorbimento atomico a fiamma (Faas) modello Varian spetraa-200 (Varian Inc., victoria, austria) seguendo la metodologia di riferimento basata sul metodo ufficiale Cee (Regolamento Cee n. 2676/90, Gazzetta ufficiale delle Comunità europee 272 del 3/10/90, allegato 31: rame). Lo scopo delle analisi era sia di determinare la capacità dei prodotti rameici di essere assorbiti e traslocare in parti diverse della pianta sia di valutare la resistenza al dilavamento.

Le piante sottoposte all'analisi del contenuto in rame tramite Faas sono state trattate con la stessa modalità di quelle impiegate nei saggi biologici, quindi essiccate in stufa a 68°C per 48 ore, senza essere inoculate con l'agente di malattia. I campioni vegetali e le soluzioni contenenti il fungicida, prima di essere sottoposti alla determinazione del rame tramite tecnica Faas, hanno subito una mineralizzazione acida tramite un mineralizzatore a microonde Milestone Ethos TC (Milestone s.r.l., Bergamo).

Analisi all'elettrodo iono-selettivo

L'utilizzo dell'elettrodo iono-selettivo (De Mar, 1997; Koryta, 1983) ha come scopo quello di chiarire se i differenti comportamenti di efficacia dei prodotti rameici possano trovare parziale spiegazione dalla diversa capacità di solubilizzazione dei vari formulati cuprici. L'elettrodo iono-selettivo impiegato nelle analisi è del tipo Cobre 96-57 (Crison Instruments, Spain) a membrana solida. L'elettrodo di riferimento contiene una soluzione elettrolitica di KNO_3 1M mentre la soluzione di correzione della forza ionica è costituita da NaNO_3 (2 parti/100 parti di campione). Nelle varie prove il pH delle sospensioni è stato corretto a 4,8 (valore riscontrato negli essudati fogliari delle foglie di pomodoro) con l'aggiunta di HCl 0,1 M e/o NaOH 0,1M. Prima di effettuare le letture dei diversi campioni, l'elettrodo viene tarato con tre soluzioni standard a concentrazioni scalari tali da comprendere le concentrazioni attese dei campioni incogniti.

Le soluzioni standard per la taratura dell'elettrodo contengono $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a diverse concentrazioni, ottenute con diluizioni scalari, partendo da una soluzione madre 1M. Tutte le soluzioni sono state ottenute utilizzando acqua bi-distillata con una concentrazione di ione $\text{Cu}^{++} < 0,003$ ppm e ad ogni soluzione è stata aggiunta la soluzione di correzione della forza ionica (in proporzione 2 parti/100 parti) di campione così che i coefficienti di attività degli ioni in soluzione rimanessero costanti, ed il potenziale dell'elettrodo indicasse direttamente le concentrazioni. Una volta tarato lo strumento, gli elettrodi (quello di riferimento e quello iono-selettivo) vengono immersi nel campione incognito per la determinazione diretta della concentrazione di ione Cu^{++} all'interno della soluzione.

RISULTATI

Saggi biologici di serra

Attività antiperonosporica preventiva

Tutti i prodotti saggiati afferenti alle diverse forme di rame (solfati, idrossidi ossidi e ossicloruri) se applicati 24 ore prima dell'inoculazione alla dose massima d'etichetta (tabella 2), hanno evidenziato un'attività di protezione analoga e pressoché totale.

Nelle prove che prevedevano l'abbassamento del dosaggio (tabelle 2 e 3), la minore perdita di efficacia antiperonosporica è stata evidenziata dai formulati a base di solfato pentaidrato complessato, che hanno conservato una elevata attività preventiva anche alla concentrazione più basse di 15 g di rame/hl (alla dose di 30 g di rame /hl si sono rilevati numerosi sintomi di fitotossicità) . Fra i prodotti tradizionali, una capacità di poco inferiore, in grado di mantenere una soddisfacente attività è stata osservata , per gli idrossidi seguiti dai solfati, mentre ossido e ossicloruri hanno mostrato complessivamente una maggiore perdita di efficacia alla progressiva riduzione del dosaggio.

Tabella 2. Attività preventiva contro *P. infestans* del pomodoro di diversi prodotti applicati 24 ore prima dell' inoculazione alla dose massima di etichetta e a dose parificata di 30 g di Cu/hl

Tipo di rame		Prodotto	% area fogliare sintomatica	
			Dose max di etichetta	30 g Cu/hl
		Testimone non trattato	100 a	100 a
Formulati tradizionali	Poltiglia bordolese	Poltiglia 20 PB Manica	2 c	12,5 c
		Bordoflow	2,5 c	11,2 c
	Solfato tribasico	Poltiglia Disperss	2,5 c	12 c
		Selecta Disperss	4 bc	-
		Tribase	4,2 bc	17,5 bc
	Idrossido	Kocide 2000	1,5 c	3,5 e
		Kocide 3000	2 c	3,5 e
		Champ 20 DF	2,5 c	8,5 d
		Coprantol Hi Bio	2 c	11,2 c
		Heliocuire s	1,5 c	4,5 e
		Funguran OH 250 SC	2 c	8,5 d
		Idrox 22	1,5 c	-
	Ossicloruro	Zetaram 20 l	2,5 c	-
		Cupro caffaro Micro	5,7 b	18,7 bc
		Ossiclor 20	2,5 c	20 b
		Ossiclor 35	4 bc	21,5 b
	Ossido	Cobre Nordox	1,5 c	15,2 c
Formulati complessati	Idrossido	Glutex Cu 90	3,5 bc	-
	Solfato pentaidrato	Tepan 55 Cu	2,5 c	0* f
	Solfato tribasico	Curex	2 c	7,5 d

* elevata fitotossicità

Tabella 3. Attività preventiva contro la peronospora del pomodoro: confronto tra diverse forme di rame tradizionale e complessato a dose parificata di 15 gr Cu/hl

Tipo di rame		Prodotto	% area fogliare sintomatica		
			Prova 1	Prova 2	Prova 3
		Testimone non trattato	91,7 a	97 a	89 a
Formulati tradizionali	Poltiglia bordolese	Poltiglia 20 PB Manica	20,0 b	26 d	23 d
		Bordoflow New	-	11 e	11,5 e
	Solfato tribasico	Tribase	-	56 c	55 c
		Poltiglia Disperss	-	25 d	21 d
	Idrossidi	Kocide 2000	4,67 c	4,5 ef	3 f
		Kocide 3000	2,50 c	4,5 ef	2,5 f
	Ossicloruri	Cuprocaffaro Micro	79,2 a	72 b	69 b
		Pasta Caffaro	-	69 b	69 b
Ossido	Cobre Nordox Super	-	24 d	25 d	
Formulati complessati	Solfato pentaidrato	Tepan 55 Cu	0 d	1 f	0,5 f
		Naturam 5	0 d	-	-
	Solfato tribasico	Curex	-	10,5 ef	12,5 e
	Idrossido	Glutex Cu 90	16,7 b	-	.

Resistenza al dilavamento

Dalla valutazione dell'attività biologica dei prodotti dopo il dilavamento (tabella 4), si desume che i formulati a base di rame complessato sono quelli maggiormente dilavabili (perdendo maggiormente in termini d'efficacia nei confronti della peronospora) rispetto ai formulati tradizionali. In particolare tra le formulazioni tradizionali sono gli idrossidi, i solfati e l'ossicloruro Zetaram a fornire la migliore attività antiperonosporica a seguito del dilavamento rispetto all'ossido, ad alcuni ossicloruri e soprattutto ai solfati complessati.

Tabella 4. Rresistenza al dilavamento di diversi formulati (dose max d'etichetta) rilevata tramite saggio biologico su *P. infestans* e analisi strumentale Faas

Tipo di rame	Prodotto	Saggi biologici		Analisi strumentale Faas
		% area fogliare sporulata		% riduzione rame
		Non dilavate	Dilavate	
Testimone non trattato		100 a	100 a	
Formulati tradizionali	Poltiglia 20 PB Manica	2,5 d	5 de	33
	Bordoflow	2,2 d	7,8 de	30,0
	Poltiglia Disperss	1,5 d	5,2 de	31
	Tribase	3,8 bc	6,3 de	34
	Kocide 2000	1,2 d	4,3 e	30
	Kocide 3000	2 d	6,2 de	33
	Zetaram 20 L	1,8 d	6,1 de	27,8
	Rame Caffaro blu	3,8 bc	17,2 c	15,8
	Ossiclor 35	4,5 c	15,2 c	18,9
	Cobre Nordox	1,8 d	15,9 c	17,2
Formulati complessati	Glutex Cu 90	2 d	30,3 b	50
	Tepan 55 Cu	2,5 d	29,2 b	52
	Curex	2,1 d	31,2 b	48

Assorbimento e traslocazione del rame

Attività traslaminare. Dalla valutazione della capacità dei diversi formulati di fornire al rame caratteristiche citotropiche (tabella 5), si evidenzia come il Naturam 5 sia risultato il prodotto più attivo, l'unico tra quelli saggiati in grado di ridurre i punti di sporulazione della malattia e limitare in maniera sostanziale l'intensità di sporulazione. Gli altri formulati a base di rame complessato, Tepan e Gen-rame hanno provveduto a contenere solo l'intensità di sporulazione. Una riduzione blanda della sporulazione è stata osservata anche nei prodotti tradizionali, solfato, idrossido ed ossicloruro.

Tabella 5. Peronospora pomodoro: attività traslaminare trattamento con gocce di 20 µl alla dose di 30 g/hl Cu

Tipo di rame		Prodotto	% area fogliare sporulata	% intensità di sporulazione 4 giorni dall'inoculazione
		Testimone n. t.	100	100 a
Tradizionali	Solfato	Poltiglia Disperss	100	80 c
	Ossicloruro	Cuprocaffaro	100	90 b
	Idrossido	Kocide 2000	100	90 b
Complessato	Solfato	Naturam 5	55	15 e
		Tepan	100	50 d
		Gen-rame	100	55 d

Nota: la traslaminarietà dei prodotti è stata rilevata considerando la percentuale di macchie sporulate sul totale inoculato e la relativa intensità di sporulazione

Assorbimento/traslocazione acropeta. Dallo studio della traslocazione acropeta (tabella 6) si evince come il contenimento della malattia nelle zone distanti dai punti di applicazione dei prodotti è risultato insoddisfacente per tutti quelli saggiati, anche se sono emerse tendenziali differenze rispetto al testimone non trattato. In particolare dalle prove è emersa una certa efficacia, anche se limitata, dei prodotti a base di rame complessato nel contrastare la diffusione della peronospora del pomodoro, rispetto al formulato tradizionale di confronto a base di solfato.

Tabella 6. Saggi biologici e fisico-chimici (dose 30 g Cu/hl). Studio della capacità di penetrazione e traslocazione dei diversi formulati tra parti diverse della pianta.

Tipo di rame		Prodotto	% superficie fogliare colpita a 4 giorni dall'inoculazione	Analisi Faas ppm Cu ⁺⁺
		Testimone n. t.	da 75 a 90 *	1,6 - 2,0 *
Trattamento sull'intera pianta (analisi e inoculazione sull'intera pianta)	Solfato trad.	Poltiglia Disperss	1,6	304
		Naturam 5	0 **	307
	Solfato compl.	Gen-rame	0 **	311
		Tepan 55 Cu	0	320
Trattamento sulla parte basale (analisi e inoculazione parte apicale)	Solfato trad.	Poltiglia Disperss	78	2,1
		Naturam 5	56	9,1
	Solfato compl.	Gen-rame	60	4,7
		Tepan 55 Cu	68	4,6

*poiché i prodotti sono stati saggiati in tempi diversi, per il testimone sono riportati gli estremi dei valori riscontrati nelle diverse analisi

** leggeri sintomi di fitotossicità (circostritti disseccamenti circolari)

Attività post-infezionale. Dalle indagini mirate a chiarire la capacità antiperonosporica curativa (tabella 7) è emersa una certa efficacia, anche se limitata, dei prodotti a base di rame complessato nel contrastare la diffusione della peronospora del pomodoro, mentre tutti i formulati tradizionali si sono dimostrati praticamente inefficaci.

Tabella 7. Attività curativa (24 ore) contro la peronospora del pomodoro di diversi formulati applicati alla dose massima di etichetta

Tipo di rame		Prodotto	% area fogliare sporulata
		Testimone non trattato	94 a
Formulati tradizionali	Poltiglia bordolese	Poltiglia 20 PB Manica	90 ab
		Bordoflow	92,2 ab
	Solfato tribasico	Poltiglia Disperss	87,9 ab
		Tribase	90 ab
	Idrossido	Kocide 3000	91,8 ab
		Heliocuire s	85,8 b
	Ossicloruro	Rame Caffaro blu	94 a
		Ossiclor 20	89,8 ab
Ossido	Cobrenordox	94 a	
Formulati complessati	Solfato pentaidrato	Tepan 55 Cu	36,8 d
	Solfato tribasico	Curex	57,8 c
Solfato pentaidrato puro			32,4 d

Saggi di laboratorio

Analisi spettrofotometriche:

Resistenza al dilavamento

Dalle analisi strumentali, contrariamente a quanto osservato dai saggi biologici, si evidenzia un minore asporto di rame da parte della pioggia (tabella 4), dimostrando così una maggiore resistenza al dilavamento per alcuni ossicloruri e ossidi, seguiti dai solfati neutralizzati, dagli idrossidi e dai prodotti rameici complessati.

Assorbimento/traslocazione acropeta

I risultati ottenuti dall'analisi con spettrofotometro delle parti di pianta non trattate (tabella 6), hanno evidenziato una certa capacità dei prodotti saggiati di traslocare il rame alle zone distanti dai punti d'applicazione. In particolare tra i formulati complessati è il Naturam 5 ad essere maggiormente assorbito e traslocato.

Analisi all'elettrodo ione-selettivo

Dalla valutazione in condizioni controllate della capacità dei diversi formulati di liberare ioni Cu^{++} in acqua (tabella 8), si può desumere la maggiore capacità di cessione da parte dei formulati complessati rispetto a quelli tradizionali.

Per quanto riguarda i prodotti tradizionali, i risultati sono stati molto variabili a seconda del formulato, con una tendenza complessiva dei formulati a base di idrossido e di solfato a rilasciare maggiormente gli ioni Cu^{++} rispetto all'ossido ed agli ossicloruri.

Tabella 8 percentuale di rame biodisponibile alla dose massima di etichetta in soluzioni a pH 4,8

Tipo di rame		Prodotto	% Cu ⁺⁺ liberato
Formulati tradizionali	Poltiglia bordolese	Poltiglia 20 PB Manica	4 e
		Bordoflow New	15 cd
	Solfato tribasico	Poltiglia Disperss	8 d
		Tribase	12 cd
	Idrossido	Kocide 2000	18 cd
		Kocide 3000	25 b
	Ossicloruro	Rame Caffaro Blu	4 e
		Ossiclor 35	5 e
Ossido	Cobre Nordox	3 e	
Formulati complessati	Solfato pentaidrato	Tepan 55 Cu	60 a
	Solfato tribasico	Curex	54 a

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Dall'esame dei risultati ottenuti dalle diverse verifiche sperimentali si possono desumere le seguenti indicazioni.

Per quanto riguarda la caratterizzazione fitoiatrica in condizioni controllate dei composti cuprici, tutti i prodotti saggiati, rappresentativi delle diverse categorie di rameici, hanno garantito una soddisfacente attività preventiva contro la peronospora del pomodoro alle dosi consigliate in etichetta.

In particolare, nelle numerose verifiche dell'attività preventiva a un giorno dall'inoculazione, condotte su peronospora del pomodoro, solo riducendo drasticamente le dosi (15 g di rame metallo/hl), sono emerse differenze di efficacia, con una maggiore tenuta, nell'ordine da parte di idrossidi, solfati, ossido, ossicloruri fra i prodotti tradizionali; ancora più "efficienti" si sono dimostrati all'abbassamento della dose i prodotti a base di rame complessato.

La più spiccata attività antiperonosporica di alcuni formulati rameici all'abbassamento del dosaggio può essere in parte spiegata dalla loro maggiore capacità di rilasciare ioni Cu⁺⁺, dimostrata, peraltro, anche dalle analisi con elettrodo iono-selettivo in sospensione acquosa. Tale caratteristica può trovare un'ulteriore conferma nelle verifiche sulla resistenza al dilavamento dei formulati tradizionali, in cui i prodotti risultati maggiormente dilavabili all'analisi strumentale (idrossidi, solfati neutralizzati) sono quelli apparsi più efficaci nel saggio biologico.

Infine, per quanto riguarda lo studio dell'attività dei recenti prodotti complessati è stata riscontrata, sia biologicamente che strumentalmente, una certa capacità di penetrazione nei tessuti della pianta, che appare difficilmente paragonabile a quella dei moderni fungicidi endoterapici, ma che potrebbe spiegare la loro spiccata azione protettiva preventiva anche ai dosaggi più bassi.

La procedura messa a punto pare utile per fornire una visione globale sulle peculiarità fitoiatriche dei formulati rameici fornendo informazioni specifiche sui singoli prodotti. Le

diverse caratteristiche evidenziate con questa metodologia possono essere utilizzate per ottimizzare le strategie d'impiego dei diversi formulati, rendendo le applicazioni il più efficaci possibili.

Riassumendo, si può affermare che le modificazioni recentemente apportate a livello industriale ai sali rameici hanno condotto ad un certo miglioramento dell'attività biologica del tradizionale rame di copertura, in particolare per i formulati a base di idrossidi. Un miglioramento molto più netto e sostanziale dell'attività biologica, e tale da prospettare drastiche riduzioni di dosaggio, è stato evidenziato dai prodotti rameici complessati soprattutto a base di solfato (peraltro oggi non più ammesso a seguito dei recenti provvedimenti normativi).

LAVORI CITATI

- Cravero S., Ferrari D., Crovella P., Bassignana E., 2004. Confronto tra diversi fungicidi rameici impiegati a basso dosaggio contro plasmopara viticola con lo scopo di ridurre l'apporto di rame in viticoltura biologica. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 2, 171-176.
- Davi R., 1990. L'evoluzione dei formulati a base di rame. *Informatore Fitopatologico*, 40, 11, 13-17.
- De Mar R., Mackey D.J., Zirino A., 1997. Copper ion selective electrode. *Electroanalysis*, 9, 330-333.
- Koryta J., Stulik K., 1983. Ion selective electrode. *Cambridge University press, cambridge*, 37-53.
- Martelli R., 1984 - Meccanismo di azione degli antiparassitari a base di rame. *Vignevini*, 11(5): 51-53.
- Mazzini F., Rossi G., Spada G., Scannavini M., 2003. Il rame nella difesa delle colture alla luce delle limitazioni di impiego. *L'Informatore Agrario*: 14, 75-79.