

# LES FONGICIDES

par

**Jean LHOSTE**

**Docteur ès-Sciences**

**Chargé de Cours à l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer**

**1960**

—

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

Second tirage mis à jour — 1961

### **PUBLICATIONS DU MÊME AUTEUR**

**Les Insecticides de synthèse.** Fascicule ronéotypé de 81 pages édité par l'ORSTOM.  
(Epuisé.)

**Les Désherbants chimiques.** Fascicule ronéotypé de 86 pages édité par l'ORSTOM.  
(Epuisé.)

**Les Rongeurs domestiques nuisibles et les moyens de les combattre.** 150 pages imprimées,  
22 tableaux, 47 figures, édité par DUNOD, 92, rue Bonaparte, Paris-6<sup>e</sup>. 8,50 NF.

**Ce qu'il faut savoir sur les maladies des plantes cultivées.** 2 vol., 764 pages imprimées,  
206 figures, édité par P. LECHEVALIER, 12, rue de Tournon, Paris-6<sup>e</sup>. 10 NF.

### **EN COLLABORATION AVEC LE D<sup>r</sup> HOUPEAU**

**Inventaire des appareils français épandeurs de pesticides.** 500 pages environ, nombreuses illustrations, Paris, ORSTOM. (Sous presse.)

**O R S T O M**

**Direction générale : 24, rue Bayard - Paris VIII<sup>e</sup>**

**Service Central de Documentation :**

**I.D.E.R.T. - 80, route d'Aulnay - Bondy (Seine)**

LES FONGICIDES

---

---

p a r

Jean LHOSTE

Docteur ès Sciences

Chargé de Cours à l'Office de la Recherche  
Scientifique et Technique Outre-Mer

1960

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER  
24, rue Bayard, Paris-8<sup>e</sup>  
(Service Central de documentation 80, route d'Aulnay, Bondy Seine)

Second tirage mis à jour - 1961

- S O M M A I R E -

1ère PARTIE - GENERALITES

Historique.....	p. 1
Définitions.....	p. 2
Remarques générales sur l'expérimentation des fongicides.	p. 3
Essais de laboratoire.....	p. 5
Essais parcellaires.....	p.10
Propriétés physiques des fongicides.....	p.11
Mode d'action des fongicides.....	p.11

2ème PARTIE - FONGICIDES MINERAUX

Pouvoir fongicides des métaux.....	p.15
Chlorures de mercure.....	p.17
Les sels de cuivre et les bouillies cupriques.....	p.18
Autres bouillies cupriques.....	p.21
Le cuivre en milieu huileux.....	p.24
Les soufres.....	p.28
Les bouillies sulfocalciques.....	p.33

3ème PARTIE - FONGICIDES ORGANO-METALLIQUES

Complexes minéraux.....	p.37
Les composés organo-mercuriels.....	p.38
Les composés organo-stanniques.....	p.46
Les composés organo-nickels.....	p.49

4ème PARTIE - FONGICIDES ORGANIQUES

Formol.....	p.52
Acides dithiocarbamiques et dérivés.....	p.53
Ferbame.....	p.56

Zirame.....	p.57
Nabame.....	p.58
Manèbe.....	p.58
Zinèbe.....	p.59
Thiumet.....	p.61
Vapam.....	p.62
Disulfure de N,N <sup>i</sup> -diméthylthiurame.....	p.62
Thirame.....	p.64
Thioneb.....	p.65
P.E.T.D.....	p.66
Carbatène.....	p.67
Ethylxanthates.....	p.69
Diéthylidixanthogène.....	p.70
Les dérivés du benzène.....	p.71
Acide benzoïque.....	p.71
Tetrachlorobenzène.....	p.71
Pentachlorobenzène.....	p.72
Hexachlorobenzène.....	p.73
Tetrachloro-nitrobenzène.....	p.75
Pentachloro-nitrobenzène.....	p.75
Trichloro-dinitrobenzène.....	p.76
Trichloro-trinitrobenzène.....	p.77
Thiocyano-dinitrobenzène.....	p.77
Les dérivés du phénol.....	p.78
Paranitrophénol.....	p.78
Trichlorophénol.....	p.78
Pentachlorophénol.....	p.78
Orthophénylphénol.....	p.79
Ortho-benzylparachlorophénol.....	p.79
Hexachlorophène (2,2'-méthylène-4(3,4,6-trichloro- phénol)).....	p.80
Dinitro-O-crésol.....	p.81
Naphtol.....	p.82
Dinitrophénylcrotonate.....	p.83
Chlorodinitronaphtalène.....	p.84
Dérivés de l'oxyquinoleine.....	p.84

Sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine.....	p. 85
8-hydroxyquinoléate de cuivre.....	p. 85
8-hydroxyquinoléate de zinc.....	p. 87
Les quinones.....	p. 88
Tetrachloro p-benzoquinone.....	p. 90
Dichloro-naphthoquinone.....	p. 91
N-trichlorométhylmercapto-cyclohexène-dicarboximide....	p. 92
N-trichlorométhyl-thio-phtalinides.....	p. 94
Les pyridinethiones.....	p. 95
Les glyoxalidines.....	p. 97
Anhydride mucochlorique.....	p. 99
Ammonium quaternaires.....	p.100
Dichloronitroaniline.....	p.102
Dyrène.....	p.102
Hexachlorophène.....	p.103

5<sup>ème</sup> PARTIE - LES ASSOCIATIONS DE DIFFERENTS FONGICIDES

<u>LES PHENOMENES DE SYNERGIE.....</u>	p.104
Alkylxanthate et cuivre.....	p.105
Thiocyano-dinitrobenzène et cuivre.....	p.105
Thirame et cuivre.....	p.105
Zinèbe et cuivre.....	p.106
Carbatène et cuivre.....	p.107

6<sup>ème</sup> PARTIE - SUBSTANCES ANTI-BIOTIQUES..... p.109

7<sup>ème</sup> PARTIE - LA RESISTANCE DES CHAMPIGNONS PARASITES  
AUX FONGICIDES..... p.122

8<sup>ème</sup> PARTIE - INFLUENCES DES TRAITEMENTS FONGICIDES  
SUR L'EQUILIBRE BIOLOGIQUE..... p.123

BIBLIOGRAPHIE.....	p.125
ADDENDUM BIBLIOGRAPHIQUE.....	p.137

## 1ère PARTIE - GENERALITES

"The fight with the fungi has proceeded since man came down from the trees and settled on the land as a husbandman."

HORSFALL (1956)

### HISTORIQUE

Il est certain que les maladies cryptogamiques des plantes cultivées ont retenu l'attention des peuples les plus anciens. Si les causes de ces maladies étaient énigmatiques, il semble bien que certaines mesures pour assurer la protection des plantes étaient préconisées. En effet, mille ans avant Jésus-Christ, HOMERE paraît connaître les qualités biologiques du soufre. DEMOCRITE, cinq siècles plus tard, recommande la pulvérisation d'huile d'olive sur les plantes pour enrayer le développement des maladies cryptogamiques. PLINE préconise, dans le même but, la macération des semences dans un mélange de vin et de feuilles de cyprès triturées. Ces méthodes, dont l'efficacité n'a pas été contrôlée récemment à ma connaissance, ne sont pas tellement éloignées de celles que l'on préconise aujourd'hui : utilisation des huiles minérales comme support de fongicides ou d'extraits anti-biotiques de végétaux.

Au XVIIème et surtout au XVIIIème siècle, c'est l'époque des grandes découvertes dans les fongicides et particulièrement dans le domaine des traitements des semences de blé contre la carie. Le sulfate de cuivre est préconisé par SCHULTHESS en 1761. Ce produit est encore utilisé de nos jours pour cet usage. On ne tarde pas à associer le sulfate de cuivre avec la chaux vive. PROUST en 1800, étudie ce mélange qui portera plus tard le nom de bouillie bordelaise. Le XIXème siècle connaîtra, à son début, les bouillies sulfocalciques grâce aux travaux de KENRICK (1833) et à sa fin, le formol à la suite de recherches de TRILLAT (1888). Des améliorations notables seront faites chaque année concernant l'utilisation de ces produits ou de leurs mélanges. Les organo-mercuriques s'ajouteront à la gamme des fongicides en 1913 par l'intermédiaire de RIEHM. Ce n'est qu'à partir de 1934 que TISDALE et WILLIAMS ouvriront une nouvelle voie dans la recherche des fongicides en démontrant que des composés organiques de synthèse pouvaient être doués de telles propriétés. On sait - ou on verra - en lisant les

pages qui suivent, combien les fongicides organiques de synthèse sont aujourd'hui nombreux et combien ils rendent service à l'agriculture mondiale.

## DEFINITIONS

### Produits -

Le terme "fongicide" signifie littéralement "tuer" (caedo) le champignon (fungus). Il qualifie de nombreuses méthodes permettant d'exterminer les cryptogames inférieures, parmi lesquelles on peut citer la chaleur, le feu, les rayons ultra-violetts ou infra-rouges, les ultra-sons, etc... Seule la méthode chimique sera retenue ici. Dans ce fascicule, le mot "fongicide" désignera donc un produit chimique capable de tuer un champignon. Au terme fongicide il faut adjoindre les termes de fongistatique et d'antisporulant.

Le terme de fongistatique qualifie l'effet d'un produit qui inhibe le développement d'un champignon, soit sous sa forme végétative, soit sous sa forme de conservation. Lorsque le produit n'entrave pas la croissance du mycélium, mais seulement les phénomènes de sporulation ou de reproduction, il est dit antisporulant ou généstatique.

### Traitements -

On nomme "traitements" les modes d'application qui permettent la mise en contact du fongicide avec le champignon. Les traitements peuvent se faire par immersion des végétaux ou parties de végétaux dans le liquide fongicide, par pulvérisation de celui-ci sur le végétal, par poudrage, si le fongicide est présenté à l'état pulvérulent, par voie gazeuse si le fongicide est gazeux. On qualifie également le traitement en fonction de l'époque à laquelle il est effectué par rapport au développement du champignon sur son hôte.

On parle de traitement préventif lorsque le fongicide est épandu avant que le végétal soit inoculé par le premier germe contaminateur.

Si ce traitement est effectué pendant la période d'incubation, on effectue un traitement curatif.

Pour ces deux traitements le fongicide ne pénètre pas ou très peu dans le végétal. Il arrive que des fongicides puissent pénétrer dans le végétal. Dans ce cas, on donne aux traitements le qualificatif de chimiothérapiques. On peut avec HORSFALL (1956) distinguer trois variantes de ces traitements, selon l'importance de la migration des fongicides dans le végétal.



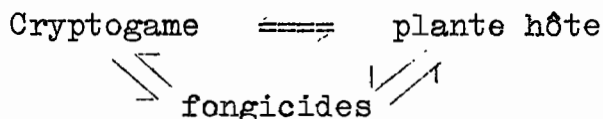
- Traitement chimiothérapique localisé. Le produit est épandu sur les parties aériennes du végétal et pénètre à travers les tégu-ments. Il peut alors détruire la cryptogame parasite établie dans la plante. On qualifie également ce traitement de "traite-ment éradicant" selon DARPOUX.
- Traitement chimiothérapique généralisé. Pour effectuer un tel traitement il faut des fongicides susceptibles d'être véhiculés par la sève. Un tel traitement sera réalisé lorsqu'un fongicide appliqué par exemple, sur les racines, détruira une cryptogame établie dans les parties aériennes.
- Traitement chimiothérapique des vaisseaux. Pour mener à bien un tel traitement il faut que le fongicide soit transporté dans le végétal par le système vasculaire ou à son voisinage et que le fongicide soit actif sur les agents de la maladie des vaisseaux.

Actuellement, se sont les traitements préventifs qui sont le plus généralisés.

### Remarques générales sur l'expérimentation des fongicides

Il y a plusieurs dizaines d'années les méthodes d'essais étaient empiriques et n'intéressaient que les essais en plein champ. Mais ces essais restent souvent très aléatoires, par manque de développement du champignon à combattre, dans la culture expérimentale. On cite l'exemple fameux de MILLARDET qui, en 1882, pressentit l'action de la bouillie bordelaise sur le mildiou de la vigne. Faute de développement de mildiou en 1883 et 1884 ce n'est qu'en 1885 qu'il pu démontrer l'efficacité de cette préparation sur le plus virulent des parasites de la vigne. D'autre part, les constatations en plein air sont souvent difficiles à faire; aussi a-t-on envisagé de faire des essais au laboratoire, in vitro, pour juger exactement de la valeur d'un composé donné contre la cryptogame bien définie.

Mais il ne faut pas oublier, dans ce genre de test, que la plante hôte, dans les conditions normales d'application, est un facteur de la plus haute importance. On peut d'après CIFERRI (1952) schématiser les équilibres qui doivent s'établir :



En fait, l'étude d'un fongicide fait intervenir :

- 1 - L'effet fongicide du produit dans les conditions optimum, in vitro, au laboratoire.
- 2 - La détermination du seuil d'efficacité (dilution minimum d'efficacité) ce qui permet d'effectuer des comparaisons utiles avec les produits de référence.
- 3 - La détermination de l'effet fongicide, sur plantes, en serre par exemple, c'est-à-dire dans des conditions biologiques normales mais à l'abri des intempéries.
- 4 - La détermination de l'effet fongicide sous des conditions climatiques variées.
- 5 - La recherche de l'action fongicide des substances utilisées avec la substance active : impureté, solvant, charge... et de l'importance de l'état physique sous lequel le produit est présenté : liquide, solide. Dans ce cas, l'étude de la finesse optimum de la présentation est d'une importance capitale. Enfin, l'étude de l'appareillage le plus adapté à l'épandage du fongicide formulé doit être réalisée avec le plus grand soin.

Il y aura lieu également dans les expérimentations de tenir compte, en ce qui concerne la plante hôte :

- 1 - de la sensibilité de la plante au parasite,
- 2 - de sa vigueur et de la nature du milieu sur lequel elle se trouve,
- 3 - de l'existence éventuelle de parasites différents de celui qui doit être combattu.
- 4 - de la micro-ambiance : micro-climat, phytosociologie, etc...

Et en ce qui concerne le parasite, il faudra tenir compte :

- 1 - de l'importance de l'attaque,
- 2 - de sa virulence,
- 3 - des facteurs de diffusion du parasite.

Enfin une étude spéciale, dite de Phytotoxicité devra étudier les incidences éventuelles que provoquent le fongicide sur la plante hôte :

nécrose, excitation de croissance, disharmonie de croissance, raccourcissement des entre-nœuds, hyperchlorophyllie, chlorose, etc...

Il est bien entendu que seuls des produits fongicides bien définis au point de vue chimique seront expérimentés.

Ceci étant dit, certaines des méthodes les plus utilisées au laboratoire, en serre ou en plein air, seront décrites sommairement ci-après.

#### Essais de laboratoire -

C'est McCALLAN en 1930, qui en publiant son étude intitulée "Testing protective fungicides in the laboratory" ouvrit la voie aux recherches systématiques. BLISS, en 1935, proposa un certain nombre de méthodes statistiques pour interpréter les résultats obtenus. Très rapidement se fit sentir la nécessité de normaliser les méthodes employées afin que les résultats obtenus par un chercheur puissent être reproduits par un autre. En 1943, l'American Phytopathological Society publia le texte d'une méthode de germination sur lame pour tester les fongicides.

Les méthodes d'essais pour évaluer au laboratoire le pouvoir fongicide des produits peuvent être classées en cinq catégories :

- a - Les spores sont mis en suspension dans une solution ou une suspension de produit à tester. On observe la germination au terme d'un temps défini par l'expérience.
- b - Le produit est incorporé au milieu nutritif, solide ou liquide et ce milieu ainsi préparé estensemencé soit avec des spores, soit avec du mycelium. On observe la croissance de champignon.
- c - Les spores en suspension sont exposées en chambre humide, sur des lames de verre. On observe la germination des spores.
- d - Les méthodes à "confettis".
- e - Les méthodes adaptées à une espèce donnée de champignons.

#### a - Spores dans la dilution du produit

Cette méthode est basée sur celle de RIDEAL-WALKER, largement utilisée en bactériologie. Elle mesure la véritable efficacité du produit et sa mise en oeuvre est surtout valable pour les produits solubles.

On procède en général de la façon suivante :

On prépare, d'un côté, une solution à concentration double de celle que l'on désire tester et de l'autre côté, un

volume égal de suspension de spores. On mélange les deux liquides. On observe au microscope le comportement des spores, le tout étant placé à la température la plus satisfaisante à la germination. Une modification à cette méthode a été proposée par KIRBY et FRICK (1952).

b - Le produit est incorporé au milieu

Ainsi que son nom l'indique, cette méthode est basée sur le principe suivant : on incorpore au milieu nutritif la substance à tester. On répartit le milieu nutritif ainsi traité dans des tubes ou des boîtes de Pétri et on ensemence le champignon. L'importance du développement du cryptogame sera proportionnelle au pouvoir fongicide du milieu.

c - Les spores sont placées sur lames

Dans cette méthode on peut procéder de différentes façons :

- 1/ Les spores sont mélangées au liquide, ainsi que dans la méthode "a" et disposées ensuite sur lames.
- 2/ Les lames peuvent être au préalable poudrées ou pulvérisées avec la préparation fongicide et ensuite la suspension de spores déposées avec une pipette.

Pour obtenir les spores il existe plusieurs méthodes qui varient en fonction des espèces utilisées. Les principales sont les suivantes :

- Lavage de la culture
- Lavage et centrifugation
- Grattage de la culture et centrifugation des matériaux grattés.

Le traitement des lames demande un soin tout particulier. De très nombreux auteurs ont imaginé des appareils plus ou moins perfectionnés.

Les anciens auteurs utilisaient des pulvérisateurs à main. On imagina ensuite d'utiliser des pulvérisateurs fixes horizontaux ou verticaux.

Mais tous ces dispositifs néanmoins n'éliminaient pas toutes les causes d'erreurs. Celles-ci sont les suivantes, d'après McCALLAN dont le nom est attaché à plusieurs techniques :

- Lames impropres ou polluées
- Présence de gaz toxiques dans l'atmosphère du laboratoire.
- Mauvaise pulvérisation due à des variations de la pression, à des variations du temps de pulvérisation, à des variations de la taille des gouttelettes, entraînant des inégalités dans le dépôt du fongicide.

Le pulvérisateur de PELAGI-TERZANO de Milan semble fonctionner dans des conditions qui évitent les inconvénients cités précédemment.

Il peut être utilisé pour effectuer des poudrages et pour créer des pluies artificielles au laboratoire, et vérifier ainsi la persistance des dépôts fongicides,

#### d - Méthodes des "confettis"

Dans le fongicide dilué en milieu aqueux on plonge une rondelle de papier filtre, de 1 cm environ de diamètre. Après séchage, cette rondelle est placée soit au centre d'une boîte de Pétri, soit à la partie supérieure d'un tube à essai garni de gélose nutritive. On ensemence et on observe le développement du champignon.

Le confetti peut être "chargé" au moyen d'un compte goutte avec la solution fongicide. De cette façon on connaît plus exactement la quantité de produit mise en oeuvre (LHOSTE et RAVAULT-1952).

#### e - Méthodes diverses

En plus des méthodes générales d'expérimentation qui viennent d'être sommairement d'écrites, il en existe toute une série qui ont été mises au point pour étudier des objets plus ou moins précis. Parmi les plus utilisées on peut citer les suivantes :

##### Méthode de GASSNER (1927)

GASSNER a mis au point une méthode pour tester les fongicides efficaces contre Tilletia sp. Les grains de blé, infectés avec des chlamydospores et traités avec des fongicides sont à demi enfoncés dans du limon, placé dans des boîtes de Pétri. Après quelques jours à 10-12° on enlève les grains de blé. Il reste une empreinte dans laquelle un feutrage est visible au microscope, lorsque le produit est inactif. Il est constitué de promycelium élaboré par les chlamydospores. Dans le cas d'un produit actif, l'empreinte est nette de tout feutrage.

##### Méthode pour l'étude des Fusarium

On infecte des grains de blé avec des spores de Fusarium culmorum par exemple. Les grains, séchés, sont traités et placés ensuite sur la gélose dont sont emplies des boîtes de Pétri. Autour des grains traités avec des substances inactives se forme une auréole de filaments mycéliens alors qu'autour des grains traités avec une substance active, la gélose reste claire. On peut, avec cette méthode, évaluer également les effets phytotoxiques du produit testé.

Technique de Cl. MOREAU et M. MOREAU (1959)

Le champignon utilisé est Fusarium oxysporum. L'ensemencement, en boîte de Pétri de 10 cm de diamètre, se fait en ne déposant au centre du milieu de culture qu'un petit fragment de culture du champignon. Dès que la culture mesure 12 mm de diamètre, la substance fongicide mise en milieu aqueux ou alcoolique est déposée, sous forme d'une goutte de 1/25<sup>e</sup> de millilitre en trois points. Ces points correspondent au sommet d'un triangle équilatéral inscrit dans un cercle de 30 mm de rayon. De cette façon, les auteurs étudient l'action répressive du produit sur la phase linéaire de croissance.

o  
o o

De nombreux champignons sont difficilement cultivables sur un milieu synthétique. Aussi de nombreux phytopathologistes ont-ils imaginé d'expérimenter sur des végétaux cultivés en serre ou en chambre conditionnée. Parmi ces méthodes, on peut citer :

Méthode de DETROUX (1946) pour l'étude des produits anti-carie du blé

Cette méthode, mise au point pour étudier l'action des fongicides sur Tilletia sp., se fait en deux temps. Primo, on dépose le produit à tester au milieu d'une boîte de Pétri garnie d'un limon. Secundo, on poudre, sous cloche, les chlamydospores de Tilletia pour obtenir une dispersion régulière à la surface de la boîte. L'examen se fait au microscope. On apprécie la longueur de la zone voisine de l'endroit où se trouve le fongicide et où les spores sont tuées.

Test de BENLLOCH sur orange (1953-1954)

Ce test permet d'évaluer l'action fongicide des produits utilisés pour empêcher le développement des moisissures sur les fruits d'agrume. Cl. MOREAU (1959) décrit ainsi le processus : fine scarification superficielle du péricarpe, en forme de quadrillage, et pratiquée avant le traitement chimique. Celui-ci consiste en une immersion de 5 minutes dans la solution fongicide. Ensuite on pratique l'infection par pulvérisation d'une suspension de spores de Penicillium italicum ou de Penicillium digitatum. L'incubation se fait à 18-20°. Une notation établie par Cl. MOREAU permet de distinguer dix stades différents d'infection.

Méthode sur vigne

Pour l'étude des produits actifs contre Plasmopara viticola, aucun milieu nutritif de synthèse n'a pu être trouvé et on est obligé de travailler sur feuilles de vigne, soit sur pieds, soit sur feuilles isolées.

Pour l'étude sur pieds on choisit de jeunes boutures de trois à cinq feuilles, cultivées en pots. On pratique le traitement expérimental et on effectue ensuite la contamination en pulvérisant une suspension de conidies sur l'ensemble. Après un séjour de quelques heures dans une chambre à 18-20° saturée d'humidité où se fait l'incubation, les boutures sont conservées jusqu'à l'apparition des taches de mildiou dans les témoins non traités.

Pour l'étude sur feuilles en survie, on place celles-ci dans des boîtes de Pétri garnies d'un papier filtre humidifié. Ces feuilles subissent le traitement chimique et la contamination se fait avec une suspension de conidies appliquée, soit par pulvérisation, soit par dépôt de gouttes.

#### Méthodes sur tomate de I'CALLAN & WELLMAN

On procède comme pour les vignes en pots, mais l'infection peut se faire avec des suspensions de spores de Phytophthora infestans, d'Alternaria solani, de Septoria lycopersici.

#### Méthode pour l'étude des parasites des gemmules.

Pour l'étude des produits de désinfection des semences contre Fusarium, Botrytis, etc, de nombreuses méthodes ont été proposées par BALTZER (1931), WOLFF (1933), HOUSTON & KNOWLES (1953), RIKER & Coll. (1947). Une synthèse de ces méthodes est la suivante : les graines sont contaminées, séchées et traitées. On les place sur un milieu gélosé pendant 24 ou 48 h. pour permettre l'incubation. On repique alors ces graines en terre, soit en serre, soit en plein air, pour permettre à la plantule de se développer le plus normalement possible. On compte ensuite le nombre de plantules saines et on compare le chiffre obtenu à celui donné par des lots infectés et non traités et par des lots infectés et traités avec un produit de référence. (LHOSTE & RAVAUULT-1956).

#### Méthode pour l'étude des produits anti-oïdium

Les Oïdium ne se cultivent pas sur milieu nutritif de synthèse et il est nécessaire de les entretenir sur un support végétal vivant. Les supports les plus souvent utilisés sont des avoines et des cucurbitacées. Pour les traitements expérimentaux on pratique de la même façon que pour le mildiou de la vigne.

Toutes ces méthodes - et bien d'autres - peuvent donner dans les conditions de laboratoire des renseignements extrêmement précieux. Néanmoins, ils ne suffisent pas pour

acquérir une idée définitive sur l'efficacité d'un fongicide dans les conditions de la pratique. Pour se rapprocher des conditions agronomiques d'emploi on passe au stade des "essais parcellaires".

°  
° °

#### - Essais parcellaires

Pour la mise au point d'un fongicide, c'est en fin de compte les essais dans les conditions de la pratique, qui entraînent la conviction pour l'intérêt agronomique du traitement. Si, au laboratoire, l'expérimentateur peut régler à peu près tous les facteurs de son essai, il n'en est pas de même en plein champ. Aussi, est-il nécessaire de fixer les règles de l'expérimentation qui doivent être bien définies pour réduire au minimum les causes d'erreurs. Des commissions nationales de normalisation ont été créées en France, Italie, U.S.A., Grande-Bretagne, Allemagne, pour étudier les conditions les plus proches des conditions idéales de travail. Une commission internationale siège à tous les congrès de Phytopharmacie. En France, les méthodes suivantes ont été élaborées ou sont sur le point de l'être :

Méthodes d'essais de fongicides sur Mildiou de la vigne, Mildiou de la pomme de terre, Carie du blé, Tavelure des arbres fruitiers.

Quelques-unes de ces méthodes sont décrites en détail dans le cours-conférence n° 3546, fait par RAUCOURT et LHOSTE(1956) sous le titre "Vers la Normalisation des Tests biologiques dans le Domaine agricole".



## PROPRIETES PHYSIQUES DES FONGICIDES

Un bon fongicide agricole doit posséder, en plus de ses qualités biologiques anticryptogamiques et non phytotoxiques pour les plantes cultivées, un certain nombre de propriétés nécessitées par les conditions de son emploi. En effet, un fongicide agricole destiné à être utilisé sur un végétal, doit résister au lessivage par la pluie, il doit être stable à la chaleur solaire, résister à l'action dégradante des rayons ultra-violetts... Il ne doit pas être trop volatil ni trop soluble dans l'eau...

Il est possible de modifier et d'améliorer les qualités d'un fongicide lors de la formulation, opération qui consiste à transformer un corps pur ou technique en une spécialité fongicide utilisable par l'agriculteur. Il est possible, par un broyage soigné, de transformer des cristaux en une poudre dont les éléments mesureront quelques microns de diamètre. On augmente ainsi considérablement le pouvoir couvrant d'une préparation solide. Le pouvoir couvrant peut être porté à son maximum par l'emploi du fongicide sous la forme de préparations colloïdales. Dans ce cas, le pouvoir couvrant sera fonction de l'appareil utilisé pour l'épandage et dépendra de la taille et de la fréquence des gouttes émises. On tend, de telle sorte, à la mise en place sur le feuillage par exemple, d'un film protecteur continu. Des substances antioxydantes, des adhésifs, des mouillants, seront les adjuvants des produits fongicides les plus fréquemment employés.

## MODE D'ACTION DES FONGICIDES

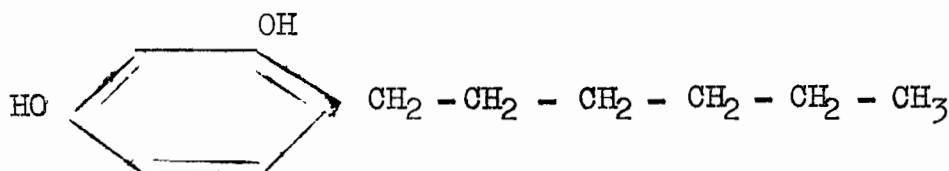
Le mode d'action des fongicides sur les cryptogames est évidemment variable en fonction de la nature chimique des composés. A l'occasion des principaux fongicides passés en revue ci-après, le mode d'action supposé sera évoqué. Ici ne seront données que quelques généralités.

Pénétration du fongicide dans le champignon. Pour agir, le toxique doit franchir, dans l'immense majorité des cas, la membrane cellulosique semi-perméable qui protège aussi bien le mycélium que les organes de fructification ou de conservation.

Lorsque les produits sont partiellement solubles dans l'eau, on peut imaginer que l'opération est assez simple. Le toxique "passe" dans le milieu intérieur en même temps que l'eau nécessaire à la vie du champignon. DELAGE (1932) a montré que sous la forme de  $SO_4Cu$  le cuivre pénètre dans les spores de Plasmopara viticola

En effet, cet auteur a trouvé 100 à 1000 fois plus de cuivre dans ces spores que dans le milieu ambiant. MARSH (1945) a fait une constatation identique pour les spores de Monilla fructicola. Mais lorsque le produit est considéré comme insoluble, la pénétration du toxique dans l'organisme est plus compliquée. Dans ce cas, le produit pénétrerait sous la forme de molécules qui se détacheraient sous des influences variées. Parmi celles-ci ont été retenues : les gaz atmosphériques, l'excrétion des organes du végétal-hôte ou l'excrétion des organes du cryptogame.

D'autre part, il a été démontré qu'on augmentait le pouvoir fongicide d'une structure moléculaire donnée en fixant sur celle-ci une chaîne favorisant la liposolubilité de l'ensemble. Souvent, un corps doué de propriétés fongicides est composé d'un noyau ou toxophore et d'une chaîne liposolubilisante. Un exemple : l'hexylrésorcinol :



Toxophore

Chaîne liposolubilisante

Il est à noter que des substances adjuvantes peuvent agir comme la chaîne liposolubilisante et augmenter ainsi le pouvoir fongicide du produit.

Effets du fongicide sur le contenu cellulaire. Ces effets sont certainement nombreux et complexes. Il est certain que les cétones, les phénols aminés, agissent sur le noyau. Ces composés se combineraient avec les sulfhydryles, les cétones et les amines des protéines et inhiberaient ainsi les mitoses.

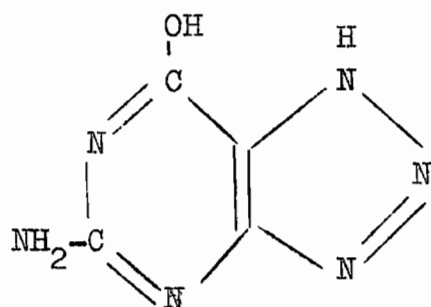
Au seul point de vue du métabolisme, les fongicides attaquent et détruisent les lourdes molécules protéiniques comme certains autres brisent les molécules de glucose ou empêchent leur utilisation. Il s'en suit l'élimination des métabolites et de l'eau. D'autres fois, les fongicides se comportent comme des anti-métabolites. Leur structure est alors assez voisine du corps entrant dans le métabolisme du champignon. Leur poids moléculaire est voisin. Ils se trouvent alors inclus dans la série des réactions vitales et du fait de leur intervention, la réaction ne peut être menée à bien et se trouve bloquée. La dégénérescence du cryptogame intervient alors. Un tel processus a été mis en évidence pour le p-aminobenzène sulfonamide qui "prend la place" de l'acide p-aminobenzoïque et pour les 5 amino-7 hydroxytriazolo-

pyrimidine qui se substitue à la xanthine. La parenté de ces produits apparaît bien sur les formules développées ci-dessous.

Fongicides

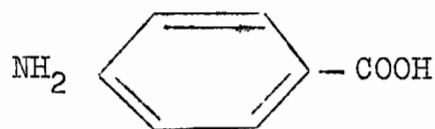


p-aminobenzène sulfonamide

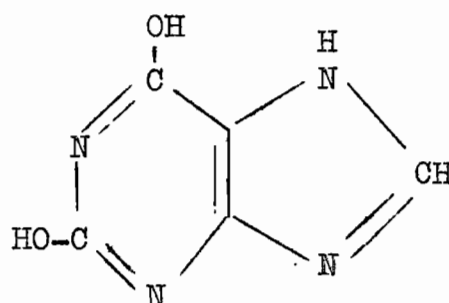


5-amino-7-hydroxytriazolo-pyrimidine

Métabolites

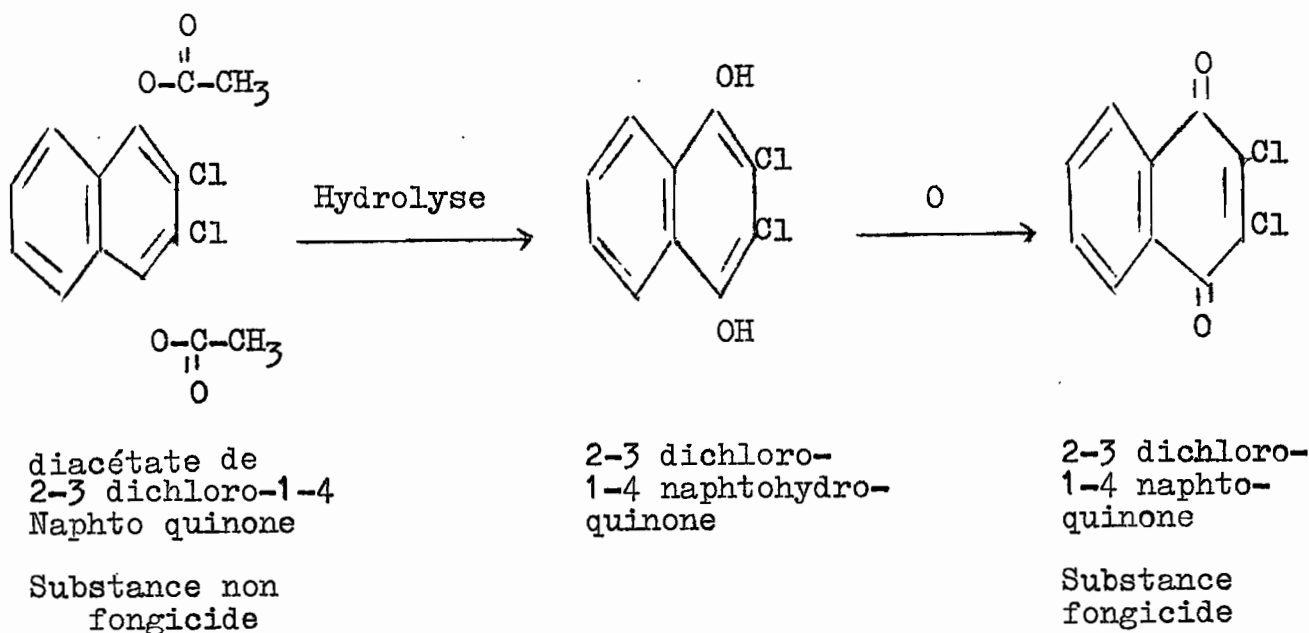


acide p-aminobenzoïque



Xanthine

Les fongicides peuvent également agir sur la respiration, la pigmentation, la morphologie. Ils peuvent provoquer des mutations morphologiques ou physiologiques. Comme les insecticides qui ont entraîné la formation de races résistantes aux toxiques, les fongicides peuvent entraîner la formation de souches résistantes aux fongicides (voir p.120). Parfois, un fongicide, toxique pour une espèce de cryptogame, est très bien supporté par une autre espèce. Cette espèce peut, selon la nomenclature anglo-saxonne, "détoxifier" le composé. En revanche, le métabolisme du champignon peut augmenter la toxicité d'un corps initialement non toxique. Un exemple est donné par la suite de réactions suivantes, mises en évidence par **BYRDE et WOODCOCK (1953)** :



Le mode d'action des fongicides met donc en jeu des réactions parfois extrêmement complexes. Le lecteur désirant connaître l'état actuel de cette question, simplement ébauchée ci-dessus, se reportera avec fruit au traité de J.G. HORSFALL intitulé : "Principles of Fungicidal Action" et publié en 1956 par The Chronica Botanica Company, Waltham, Mass. (U.S.A.).

2ème PARTIE - FONGICIDES MINÉRAUX

POUVOIR FONGICIDE DES MÉTAUX

CIFERRI & BALDACCI (1945) ont étudié sur Alternaria tenuis et Plasmopara viticola le pouvoir fongicide d'un certain nombre de sels métalliques. Les principaux résultats présentés ci-dessous, concernent les expériences réalisées sur Alternaria et donnent la quantité de toxique nécessaire pour obtenir la D.L. 50. Ces doses sont exprimées en grammes-atomes-dilution de manière à avoir des résultats comparables. Les chiffres entre parenthèses indiquent le poids de sel.

Sulfate de cuivre (3,82 g)	: entre 1:20 et 1:50
Sulfate de zinc (2,74 g)	: au-dessous de 1:1
Sulfate de nickel (4,79 g)	: entre 1:1 et 1:5
Chlorure de cobalt (4,04 g)	: entre 1:1 et 1:5
Sulfate d'ammonium (12,3 g)	: inférieur à 1:1
Chlorure d'or (1,9 g)	: moins de 1:1
Nitrate d'argent (1,57 g)	: entre 1:20 et 1:50
Chlorure de Baryum (1,64 g)	: moins de 1:1
Chlorure de Cadmium (1,95 g)	: entre 1:1 et 1:5
Molybdate d'ammonium (1,90 g)	: moins de 1:1
Acétate d'uranium (1,7 g)	: moins de 1:1
Bichlorure de mercure (1,35 g)	: entre 1:10 et 1:20
Sulfate ferreux (4,97 g)	: moins de 2:1
Chlorure ferrique (2,9 g)	: moins de 2:1

La prise en considération de ces essais et de nombreux autres permet aux auteurs précités de classer les métaux dans l'ordre suivant en fonction de leur activité fongicide sur Alternaria.

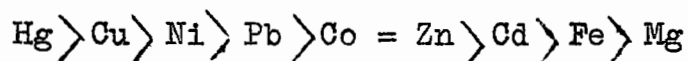
Cu = Ag > Hg > Cd = Co = Ni > Au = Ba = Mo = U = Zn > Fe = Al

Sur Plasmopara viticola le classement est quelque peu différent et s'établit de la façon suivante :

Cu = Hg = Cd > Ni > Zn

L'échelle de toxicité proposée par CIFERRI et BALDACCI (1945) ne concorde pas complètement avec celle qui fut établie par les chercheurs étudiant cette question. Par exemple, les échelles données par CLARK, Mc CALLAN & WILCOXON, HARTSUIGKER, VENEZIA & RUI, sont différentes de celle de CIFERRI & BALDACCI et différentes entre elles. Les causes de ces variations sont multiples. Il y a d'abord une question d'espèces. HARTSUIGKER pour huit espèces de cryptogames, donne cinq échelles différentes de toxicité. Il y a aussi la qualité de la technique mise en oeuvre. Ce même auteur, pour une seule espèce, donne deux échelles, l'une établie en considérant la dose fongicide, l'autre en considérant la dose fongistatique !

MELLOR-MALEY (1948) donne la relation suivante :



Un fait reste certain : Cu, Ag, Hg, restent toujours parmi les métaux les plus actifs. Le cuivre étant moins coûteux que l'argent, c'est lui qui a été choisi. Lorsque le mercure, par ses propriétés spéciales, est irremplaçable, c'est lui qui est utilisé, incorporé le plus souvent dans une molécule organique.

Le zinc, le fer, le manganèse, le cobalt, entreront également dans la fabrication des fongicides, mais surtout sous la forme de sels ou de complexes métallo-organiques.

## CHLORURES de MERCURE

Deux composés entrent dans ce groupe, bien distinct des organo-mercuriques (voir p. 38).

### Chlorure mercurique ou sublimé

Ce composé répond à la formule  $HgCl_2$ .

Les propriétés fongicides du chlorure mercurique ont été décrites pour la première fois par BOLLEY en 1891.

Propriétés chimico physiques. C'est une poudre blanche, cristalline, dont le point de fusion est à  $277^\circ$ . Le point de sublimation est à  $300^\circ$ . Peu soluble dans l'eau à  $20^\circ$ , 5,4 %, il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la pyridine.

Applications. Le chlorure mercurique est très toxique pour l'homme et les animaux à sang chaud ce qui réduit considérablement ses possibilités d'emploi. Il a été utilisé pour lutter contre le mildiou de la pomme de terre, la hernie du choux...

Le sublimé doit être appliqué avec prudence du fait de ces propriétés phytotoxiques.

### Chlorure mercureux ou Calomel

Le calomel répond à la formule  $HgCl$  ou  $Hg_2Cl_2$ .

Propriétés chimico physiques. Poudre blanche qui sublime sans fondre à  $400-500^\circ$ . En présence d'eau le calomel se transforme facilement en mercure métallique et en chlorure mercurique. Pratiquement insoluble dans l'eau.

Applications. La toxicité du calomel est plus faible que celle du chlorure mercurique aussi lui donne-t-on la préférence dans les applications où un chlorure de mercure se révèle utile. Le calomel est également doué de propriétés insecticides.

Le calomel est phytotoxique.

LES SELS DE CUIVRE  
ET LES BOUILLIES CUPRIQUES

---

C'est MILLARDET, en 1881, qui observa que le long des chemins, les vignes traitées au sulfate de cuivre pour décourager les maraudeurs, n'étaient pas attaquées par le mildiou. Il entreprit alors de traiter systématiquement des vignes et, dans ce but, préconisa la formule suivante :

Sulfate de Cu .....	5,7 kg
Chaux .....	10,7 kg
H <sub>2</sub> O .....	100 litres

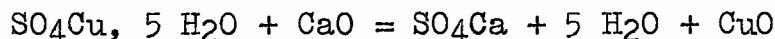
Il venait de découvrir ce qui deviendra plus tard la bouillie bordelaise dont l'élément fongicide est le sulfate de cuivre.

SULFATE DE CUIVRE

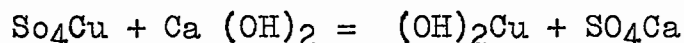
Le sulfate de cuivre à 0,5 ou 1 pour cent s'emploie rarement seul. Il est, en effet, toxique pour les tissus végétaux. On ne peut l'appliquer en cours de végétation et la gemmule des graines est souvent assez sensible à ce sel métallique.

Les seules applications qui sont pratiquées encore dans certains cas sont des traitements de la vigne lorsqu'il y a urgence et que le mildiou risque de détruire tout le feuillage, ainsi que les traitements de semences de blé contre la carie. Le plus généralement, le sulfate de cuivre s'utilise en association avec une base, chaux vive, ce qui donne la bouillie bordelaise, ou carbonate de sodium, ce qui donne la bouillie bourguignonne.

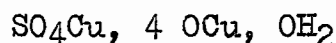
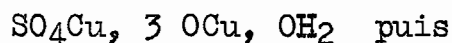
1/ Bouillie bordelaise : Elle se compose essentiellement de sulfate de cuivre, de chaux vive et d'eau. Ces éléments se combinent entre eux pour donner la réaction suivante :



mais, en fait, la chimie de cette réaction est beaucoup plus complexe. On a proposé :



Mais cette réaction est également trop simplifiée. Il se forme, en réalité, un sulfate basique de formule :





A la longue, il se formerait des composés en couples basiques dont tout radical  $SO_3$  finit par être éliminé sous forme de  $SO_4Ca$  et il se formerait finalement un composé du type  $OCu, 3 OCa$  de couleur violette.

Préparation. Dans la pratique, la bouillie bordelaise s'obtient en neutralisant une solution de sulfate de cuivre avec un lait de chaux. Pour surveiller cette neutralité, on peut se servir de papiers indicateurs, tournesol rouge ou phénolphthaléine. Lorsque la bouillie est à un pH satisfaisant, le papier tournesol vire au rouge vineux et le papier à la phénolphthaléine devient légèrement rose.

Les quantités de sulfate de cuivre et de chaux dite blutée, doivent être les suivantes pour les bouillies usuelles :

	<u>Sulfate de Cuivre</u>	<u>Chaux blutée</u>
Bouillie bordelaise à 0,5%	0,5 kg	0,3 kg
Bouillie bordelaise à 1 %	1 kg	0,6 kg
Bouillie bordelaise à 2 %	2 kg	1,2 kg

Ces quantités s'entendent pour 100 litres d'eau.

Le mode opératoire est le suivant :

- Faire dissoudre le sulfate de cuivre dans 60 à 70 l d'eau dans un récipient de bois ou de ciment.

- Préparer le lait de chaux dans 20 à 25 litres d'eau. Lorsque les deux constituants de la bouillie sont prêts, leur mélange peut s'opérer de trois manières différentes :

- 1 - Verser simultanément les deux préparations dans un troisième récipient. C'est le procédé GALLOWAY qui donne des bouillies de types assez variés.
- 2 - Verser la solution de sulfate de cuivre dans le lait de chaux en agitant.

C'est le second mode opératoire qui semble le plus satisfaisant.

En augmentant la quantité de sulfate de cuivre, on obtiendra une bouillie acide et en augmentant la chaux, une bouillie basique.

- Bouillies acides : Ces bouillies feront virer le papier de tournesol au rouge. Elles risquent de brûler les organes verts, tout au moins les plus jeunes. Très actives, elles sont peu adhérentes.

On les obtient en ajoutant à une bouillie voisine de la neutralité, 200 à 250 grammes de sulfate de cuivre.

- Bouillies basiques ou bouillies alcalines : Elles font virer au bleu le papier de tournesol rougi préalablement, ou au rouge le papier à la phénolphtaléine. Pratiquement, si l'on met autant de chaux du commerce que de sulfate de cuivre, on est sûr d'avoir une bouillie basique.

Adjuvants divers :

Le lait écrémé : On ajoute un litre de lait écrémé pour 100 litres de bouillie basique terminée.

La caséine : Mélanger à sec 100 grammes de chaux grasse éteinte en poudre, à 50 grammes de caséine. Ajouter très peu d'eau de manière à former une pâte. Puis, progressivement, introduire un litre d'eau dans le mélange. On ajoute cette préparation à 100 litres de bouillie bordelaise terminée.

Le sucre : Ajouter 200 à 250 grammes de mélasse au lait de chaux, pour 100 litres de bouillie bordelaise terminée.

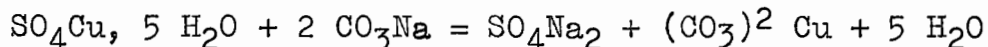
Mouillants et adhésifs du commerce

On peut aussi avoir recours aux spécialités agricoles vendues par certaines firmes pour rendre la bouillie bordelaise plus adhérente ou plus mouillante.

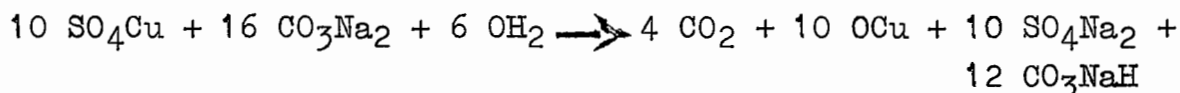
ZOBRIST rappelle que, parfois, les jeunes feuilles traitées avec la bouillie bordelaise peuvent subir quelques dommages. D'autre part, dans les régions où l'effeuillage est nécessaire, l'émission de poussières dues aux restes de bouillies cupriques est gênante pour les opérateurs.

2/ Bouillie bourguignonne :

Lorsque le sulfate de cuivre et le carbonate de sodium se trouvent en présence, la réaction est théoriquement la suivante :



Mais en fait, elle serait beaucoup plus complexe et se rapprocherait de l'équation ci-dessous :



La bouillie bourguignonne donne un précipité cuprique très fin, mais son adhérence sur le feuillage est un peu plus faible que celle de la bouillie bordelaise. D'autre part, elle doit être utilisée aussitôt faite.

Préparation. Les proportions sont les suivantes, pour obtenir une bouillie bourguignonne neutre :

	<u>Sulfate de cuivre</u>	<u>Carbonate de soude</u> <u>à 90 % de pureté</u>
Bouillie bourguignonne à 1%	1 kg	0,470 kg
Bouillie bourguignonne à 1,5%	1,5 kg	0,638 kg
Bouillie bourguignonne à 2%	2 kg	0,940 kg

Ces quantités s'entendent pour 100 litres d'eau.

Préparer séparément la solution de sulfate de cuivre et la solution de carbonate de soude, chacune dans 20 litres d'eau. Verser lentement en agitant la solution de carbonate de soude dans celle de sulfate de cuivre, puis compléter à 100 litres avec de l'eau pure.

Pour obtenir une bouillie bourguignonne acide, on augmentera de 200 ou 250 grammes la quantité de sulfate de cuivre. Une telle bouillie risque de causer des brûlures sur le feuillage. Pour obtenir une bouillie basique, on augmentera la quantité de carbonate de soude. Dans ce cas, on obtiendra une préparation lourde et peu adhérente sur le feuillage.

Ainsi que pour la bouillie bordelaise, on peut ajouter à la bouillie bourguignonne des adjuvants augmentant l'adhérence ou le pouvoir mouillant.

#### AUTRES BOUILLIES CUPRIQUES

##### 1 - Bouillie à l'oxychlorure de cuivre : $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , $3 \text{OCu}$ , $3 \text{OH}_2$

Cette bouillie s'obtient en ajoutant à 100 litres d'eau de 1 à 1,5 kg d'oxychlorure commercial. En général, il n'est pas nécessaire d'ajouter un mouillant.

De nombreux auteurs considèrent que le cuivre, sous la forme d'oxychlorure tetracuvrique, est un fongicide remarquable.

Les nouvelles préparations commerciales contiennent maintenant 50 pour cent de cuivre métal. L'oxychlorure réduit en

poudre très fine, est formé de grains élémentaires dont la taille est de l'ordre du micron. L'adjonction de substances favorisant l'étalement du dépôt et la persistance sur le feuillage, même après la pluie, permet d'obtenir des préparations dont l'efficacité reste au moins équivalente à celle de la bouillie bordelaise, pour une même quantité de cuivre métal.

L'oxychlorure de cuivre s'utilise également sous forme de poudre contenant de 2,5 à 15 % de cuivre métal.

## 2 - Bouillie à l'oxyde cuivreux

Cet oxyde a pour formule  $\text{OCu}_2$ . Il est de couleur rougeâtre, ce qui le différencie bien de l'oxyde cuivrique. Le pouvoir fongicide de l'oxyde cuivreux est, dans certains cas, supérieur à celui des sels cuivriques.

## 3 - Bouillie au sulfure de cuivre

Sulfure de cuivre en pâte. (Quantité suffisante pour contenir 300 g de cuivre) :

Pentoxyde de vanadium .....	1 g
Sulfure de cuivre .....	100 g
Eau .....	100 litres

Cette bouillie, recommandée par BRANAS et DULAC, serait très active, très adhérente et parfaitement inoffensive pour les organes verts des végétaux.

## 4 - Bouillie au Verdet neutre

On prépare cette bouillie en faisant dissoudre 0,700 à 1 kg d'acétate de cuivre neutre dans 100 l d'eau. L'adhérence, sans être remarquable, est convenable.

## 5 - Bouillie au Verdet gris

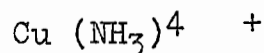
On prépare cette bouillie en faisant macérer pendant deux jours 1 kg de Verdet dans 10 l d'eau, en agitant de temps en temps. Au terme de ce laps de temps, on complète à 100 litres. L'adhérence est moyenne, et cette bouillie marque très peu.

De nombreuses autres bouillies cupriques ont été préconisées pour lutter contre les cryptogames inférieures. Elles ne présentent plus, actuellement, qu'un caractère historique. On peut citer les bouillies mixtes au nitrate et au sulfate de cuivre,

la bouillie MENOZZI au sulfate de cuivre et au sulfate de fer, la bouillie CAZALE contenant 200 g de sulfate de cuivre et 50 g d'acide citrique, la bouillie au sulfate de cuivre, au sulfate d'alumine et à l'aluminate de sodium.

Pendant la Grande Guerre Mondiale, de nombreuses formules ont été préconisées pour économiser le cuivre. Parmi celles qui eurent leur moment de célébrité, on peut citer les bouillies cupriques aux alkylxanthates (voir p.103) et les solutions d'ammoniures cellulosiques.

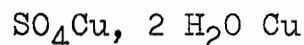
Ces dernières étaient des solutions de sulfate de cuivre en milieu ammoniacal. Il se forme un ion :



qui se combine à l'ion :



Sur le feuillage, après pulvérisation, il se forme un précipité de



La solution mère contenait 20 à 25 g de cuivre par litre. Les ammoniures cellulosiques sont assez phytotoxiques, ce qui a été une entrave à leur développement.

#### Mode d'action des bouillies cupriques sur les champignons.

Ce sont les ions cuivre qui, à l'état libre, semblent agir sur les champignons. In vitro, la concentration de 1 partie de Cu pour 1.000.000 d'eau est suffisante pour tuer les spores de Plasmopara viticola.

Le facteur qui solubilise le cuivre serait l'un des suivants :

- Le CO<sub>2</sub> de l'air formerait un carbonate de cuivre soluble.
- Les exudats des feuilles solubiliseraient le Cu, la spore élaborerait un exudat solubilisant le cuivre.

Application. Les bouillies cupriques sont particulièrement actives contre les champignons des genres : Plasmopara, Phytophthora, Cercospora, Alternaria, Venturia, Rhizoctonia. Les champignons du groupe des Oidium sont résistants.

Action sur les végétaux. Les bouillies cupriques ont, entre autres, une action stimulante sur les Chloroplastes et une action physique locale en bouchant les stomates.

D'autre part, il a été démontré que les bouillies riches en cuivre modifiaient les tissus foliaires en les rendant cassants et entraînaient un raccourcissement des entre-noeuds, notamment sur la vigne.

Des phénomènes de brûlures sont enregistrés sur certains végétaux. Le feuillage et les fruits de nombreuses variétés de pommiers et de poiriers ne supportent pas les composés cupriques, non plus que les pêchers.

Action sur les animaux à sang chaud. Chez l'homme, des doses de 0,20-0,50 g de Sulfate de cuivre provoquent des vomissements.

Les doses de 1 à 2 g peuvent être beaucoup plus dangereuses.

o  
o o

L'emploi des bouillies cupriques est encore très fréquent en agriculture. Néanmoins, il est indéniable que l'utilisation de certains fongicides de synthèse s'est très largement répandue en arboriculture. En viticulture, on emploie de préférence des associations cupro-organiques (voir p. 102). Dans d'autres cas, ce sont les composés oléocupriques qui jouissent de la faveur des techniciens.

### LE CUIVRE EN MILIEU HUILEUX

Depuis les travaux de FAJANS et MARTIN (1939) qui montrèrent que l'huile de coton ou l'huile raffinée de pétrole contenant du cuivre possédait d'excellentes propriétés fongicides, l'emploi du "cuivre-huileux" s'est très répandu.

HICKMAN, MARSH et WILKINSON (1943) étudièrent systématiquement un certain nombre de sels de cuivre à partir d'acides gras et examinèrent leurs propriétés fongicides. Citons :

Oléate de cuivre  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO})_2\text{Cu}$  à 9,77% Cu

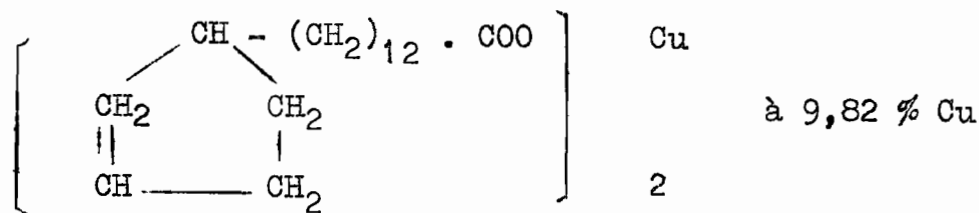
Palmitate de cuivre  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO})_2\text{Cu}$  à 9,84% Cu

Stéarate de cuivre  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Cu}$  à 10,39% Cu

**Linolate** de cuivre

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO})_2\text{Cu}$  à 8,9% Cu

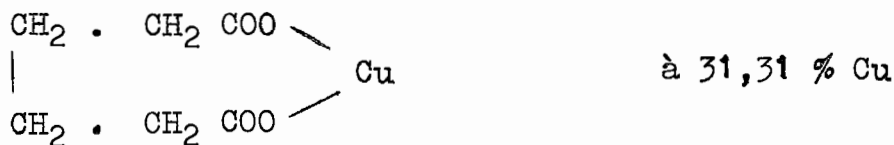
Chaulmoograte de cuivre



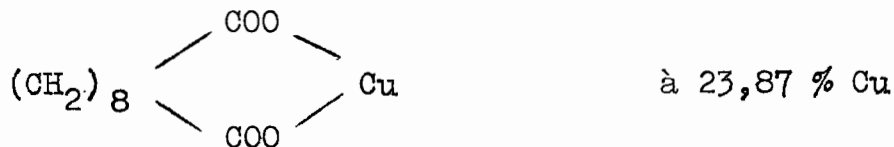
Sulfuricinoléate de cuivre

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO})_2\text{Cu}$  à 6,45% Cu  
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$

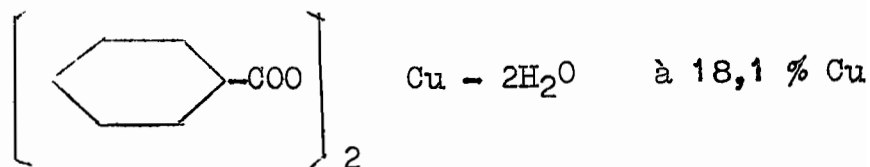
Adipate de cuivre



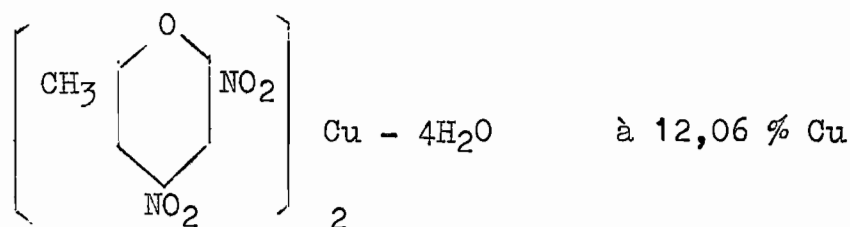
Sébaçate de cuivre



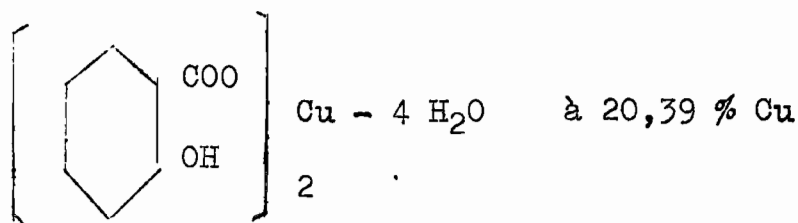
Benzoate de cuivre



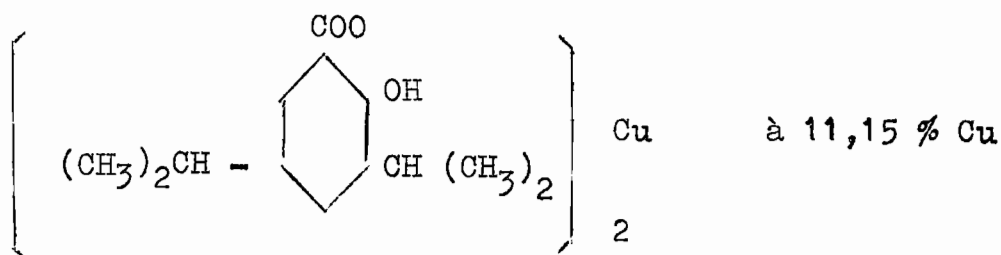
Dinitrocrésylate de cuivre



Salicylate de cuivre



3,5 di-isopropyl salicylate de cuivre



Tous ces produits ont montré des propriétés fongicides associées avec des huiles de diverses qualités. Cependant, les risques de phytotoxicité sont assez grands.

Seul l'oxyde cuivreux est largement utilisé dans la pratique.

Suspension d'oxyde cuivreux

L'oxyde cuivreux est mis en suspension dans l'huile à raison de 50% de cuivre métal. Cette préparation est diluée au moment de l'emploi avec une huile minérale.

On l'utilise, en particulier, contre la cercosporiose des bananiers.

Emulsion huileuse d'oxyde cuivreux

Cette préparation est présentée sous la forme d'une suspension d'oxyde cuivreux émulsionnée dans une huile minérale.



La pâte contient 40% de cuivre métal et 25% d'huile minérale. Le pouvoir fongicide de cette préparation est environ deux fois plus puissant, à dose de cuivre métal égale, que les préparations aqueuses.

Cette émulsion est utilisée pour lutter contre Plasmopara viticola, pour les traitements d'automne et de printemps des arbres fruitiers...

## LES SOUFRES

Le soufre se présente dans la nature sous forme de gisements situés dans le voisinage des terrains pétrolifères ou des volcans. Actuellement les principaux gisements exploités se trouvent aux U.S.A., en Italie, au Japon, au Chili, en Espagne. Les U.S.A. produisent plus de 5 millions de tonnes, la Sicile près de 400.000 tonnes de soufre.

Il existe également des minerais de soufre en France mais ils sont pauvres. Leur teneur est de l'ordre de 5 à 6 % en soufre. Ils sont situés à Apt, en Vaucluse, aux Camoins près de Marseille et dans les environs de Narbonne, à Malvézy.

On tire maintenant des quantités importantes de soufre des masses d'épuration du gaz d'éclairage, de la combustion de certains sulfures, à partir de l' $H_2S$  obtenu à Lacq. Grâce à ce dernier apport, la France devient exportatrice.

La qualité du soufre varie en fonction des procédés d'exploitation des mines et des traitements ultérieurs que font subir à ce produit les industriels spécialisés dans la préparation des sulfures d'intérêt agricole.

### Différents sulfures agricoles

Ces sulfures peuvent être classés en sept catégories :

#### 1.- Soufre sublimé ou fleur de soufre

Ce soufre est obtenu par sublimation. Il a une structure utriculaire. Sa densité apparente est de l'ordre de 0,6. Ce soufre possède au plus haut point la faculté d'émettre des vapeurs ou de se transformer en produits fongicides sous l'effet de la chaleur. Sa faculté de recouvrement des organes végétaux traités est très importante du fait de sa finesse. BRANAS et ses collaborateurs ont montré que l'émission des vapeurs, pour les sulfures, était fonction de la finesse des particules, jusqu'à un minimum au-delà duquel elle décroît. L'émission maximum est obtenue avec des particules de taille égale à 0,0625 mm.

Les sulfures sublimés doivent satisfaire, pour bénéficier de cette appellation, aux normes énoncées par l'Association Française de Normalisation N.F.U.43002 de décembre 1947. A savoir :

### Fleur de soufre

Soufre libre, minimum.....	99 %
cendres, minimum.....	0,3 %
humidité, maximum.....	0,5 %

La structure doit être utriculaire, la proportion d'éléments "en chapelets", cristallisés ou amorphes, doit être inférieure à 12 %.

### Fleur extra légère

"Fleur de soufre d'une finesse telle qu'il en passe 97 % au tamis module 23 (ouverture de maille 0,16 mm) suivant norme X.11.501"

Une autre qualité de soufre sublimé est le soufre dit Soufravion. Il possède la faculté de couler comme un liquide et cette qualité fait que son emploi par avion est rendu plus aisé que celui des autres soufres sublimés.

## 2.- Soufres triturés

Cette qualité de soufre est obtenue par broyage du soufre brut. Sa structure est cristalline. Les éléments se présentent sous l'aspect de cristaux plats à angles irréguliers. La densité apparente de ce soufre est de 0,9.

Sa composition est la suivante :

soufre libre minimum.....	97,5 %
cendre, maximum.....	2 %
humidité, maximum.....	0,5 %
finesse	99 % au tamis module 23

## 3.- Soufres triturés ventilés

De tels soufres sont très fins. Leur finesse leur permet de passer à travers les tamis du module 21 et même du module 18. Cette grande finesse présente un inconvénient: les particules ont tendance à s'agglomérer. En revanche, ils conviennent parfaitement pour la fabrication des soufres mouillables. L'élimination des grosses particules est obtenue par ventilation.

Les caractéristiques générales, hors la finesse, sont identiques pour le soufre trituré et le soufre trituré ventilé.

Ce dernier pour bénéficier de cette appellation doit passer au moins à 97 % à travers les tamis du module 21.

#### 4.- Soufres mouillables

Les soufres précédemment cités sont utilisables par poudrage à sec. Les soufres mouillables sont, comme leur nom l'indique, miscibles à l'eau. Encore faut-il pour qu'ils puissent bénéficier de ce qualificatif, que la richesse des préparations soit au moins de 80 % de soufre. Des mouillants et des dispersants permettent aux soufres mouillables dilués dans l'eau de former une suspension stable. Rappelons que les soufres mouillables sont fabriqués en général avec des soufres triturés ventilés très fins.

#### 5.- Soufres micronisés

En principe les soufres micronisés possèdent des particules dont le diamètre est de quelques microns. Ils titrent au moins 80 % de soufre pur. Des mouillants, des dispersants ajoutés à la poudre sèche, la transforment en préparation mouillable. Celle-ci donne une excellente suspension qui ne floccule pas. L'adhérence de la préparation est alors excellente.

La norme AFNOR, NF U.4347 résume les qualités des soufres micronisés.

#### 6.- Soufres colloïdaux

Ces soufres ont des particules dont le diamètre est de l'ordre du micron.

Pour obtenir de tels soufres on peut effectuer :

- un broyage en milieu liquide dans des moulins à colloïdes,
- une fusion du soufre après un mélange intime avec une argile à colloïde,
- une décomposition, par un acide du sulfite ou de l'hyposulfite de sodium.

Les soufres colloïdaux sont livrés soit sous forme sèche soit sous forme liquide.

## 7.- Soufres noirs

Ces soufres, maintenant délaissés, étaient fabriqués à partir des terres ayant servi à purifier des gaz d'éclairage. Il faut prendre bien soin d'éliminer tous les produits cyanurés qui se trouvent dans ces terres. Ces produits, en effet, sont très phytotoxiques.

Les soufres sont également présentés en association - spécialités mixtes - avec d'autres fongicides, des insecticides.

MODE D'ACTION. Le mode d'action du soufre sur certaines cryptogames parasites est encore assez obscure (Voir p. 11).

La température est un facteur d'importance pour l'action de ce produit. BRANAS a constaté qu'au-dessous de 18° le soufre est très peu actif, alors qu'aux températures de 25-30° il donne les meilleurs résultats. WILHEM considère que la température de 35° est optimum pour l'action fongicide du soufre.

Certains auteurs pensent que c'est l'hydrogène sulfuré  $\text{SH}_2$  ou l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  formés in situ qui sont les éléments fongicides; d'autres auteurs tels YOUNG & LIMING, que c'est l'acide pentathionique  $\text{SO}_3\text{H} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{SO}_3\text{H}$  qui est fongicide, cet acide se formant également in situ.

Récemment WILHEM conclut que c'est le soufre élémentaire qui agit, et lui seul.

Quelle que soit la forme prise par le toxique (vapeur de soufre ou composés s'élaborant après le traitement), il est admis par de nombreux spécialistes que c'est à la surface ou à l'intérieur de la spore vivante que s'élabore le produit qui la fait périr.

PHYTOTOXICITE. La phytotoxicité du soufre augmente, comme son pouvoir fongicide, avec la chaleur. Elle varie également avec les quantités de produit épandues par unité de surface foliaire. Il faut veiller également à n'utiliser que des soufres purs, les impuretés qui peuvent exister, composés cyanurés tels que les thiocyanates, étant très phytotoxiques. L'association du soufre et de la bouillie bordelaise provoque parfois des nécroses foliaires. Les soufres mouillables, très adhérents sur les végétaux risquent, sur un végétal donné, d'être plus phytotoxiques que les soufres utilisés à sec, et ceci pour une quantité de produit équivalente.

APPLICATIONS. Le soufre sous ces différentes formes est un fongicide spécifique des oïdies, tavelures, rouilles, charbons. Il s'emploie soit par poudrage, soit par pulvérisation, soit encore pour le traitement des semences.

TOXICITE POUR LES ANIMAUX A SANG CHAUD. Elle est négligeable.

## LES BOUILLIES SULFOCALCIQUES

Les mélanges de chaux et de soufre sont utilisés depuis le milieu du XIXe siècle. En 1851, sous le nom d'eau de Grison ou de bouillie versaillaise, on utilisa de tels mélanges pour traiter l'oïdium de la vigne. Les éleveurs du Far-West américains avaient l'habitude de traiter leurs moutons atteints de gale sarcoptique avec une lessive alcaline de soufre. En 1860, lorsque les vignobles apparurent, c'est la même bouillie qui servit à traiter l'oïdium, d'où le nom de bouillie californienne.

Cette bouillie fut reconnue active en 1860 contre la cloque du pêcher et en 1863 on l'appliqua pour détruire les cochenilles farineuses & les Pseudococcus.

Les mélanges chaux et soufre furent de plus en plus utilisés aux U.S.A. et au cours de la période 1869-1896 les services du Ministère de l'Agriculture préconisaient 17 formules différentes.

Au début du XXe siècle l'emploi des bouillies sulfocalciques se généralisa. On les préconisa contre le pou de San José aussi bien que contre la tavelure. En 1910, la formule la plus utilisée était la suivante, connue sous le nom de "Old formula":

Chaux ..... 4 kg  
Soufre ..... 3 kg  
Eau ..... 100 l.

En 1911, SAVASTANO proposait des formules concentrées dans lesquelles il y avait une partie de chaux pour deux parties de soufre.

Les bouillies sulfocalciques furent d'abord fabriquées à la ferme. On les obtenait par la cuisson dans un grand chaudron, de soufre et de chaux additionnés éventuellement de chlorure de sodium, de soude caustique, de sulfate de cuivre, en présence d'un grand volume d'eau. Les formules les plus connues sont les suivantes :

Auteurs	chaux vive	fleur de soufre	eau	utilisation
SEVASTANO	2 kg	4 kg	20 l	4 à 6 %
MAZADE	4 kg	8 kg	50 l	8 %
HAMBOURGEOISE	0,850 kg	1,450 kg	7,7 l	4 à 6 %

On préconisa ensuite les préparations à froid. Ce furent les bouillies sulfocalciques froides ou "Self boiled lime sulphur". L'extinction de la chaux produit dans ce cas la chaleur nécessaire

à la combinaison et l'eau froide n'est ajoutée qu'en fin d'opération, lorsque la chaux est complètement délitée. La formule la plus célèbre est celle de SCOTT ou bouillie 8. 8.50 contenant :

Chaux ..... 8 kg  
 Soufre en fleur tamisé.... 8 kg  
 Eau..... 12,5 l

Toutes ces préparations effectuées dans des conditions variées n'ont pas une composition constante. Il en résulte que leurs effets fongicides et insecticides sont irréguliers et que bien souvent les bouillies sulfocalciques ainsi fabriquées possèdent des propriétés phytotoxiques notables. Aussi a-t-on cherché à les fabriquer industriellement, à l'air libre ou sous pression. Les résultats ont été parfaits. On trouve maintenant, dans le commerce des préparations sirupeuses de couleur variant du jaune au brun rouge et prêtes à l'emploi.

La densité de ces préparations, exprimée en degré Baumé, est en relation directe avec la teneur en soufre des préparations. Le tableau suivant donne quelques exemples.

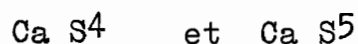
Densités	S total	S de l'hyposulfite	S des polysulfures
35° B 1.320	351	6,4	344,6
32°5 B 1.290	326	9	317
32°1 B 1.286	313,2	7,7	305,5
30°3 B 1.266	242	45	197
30°2 B 1.265	268	21	247

#### Composés entrant dans les bouillies sulfocalciques

En principe il se forme lorsqu'on met en présence chaux et soufre des polysulfures suivant la réaction :

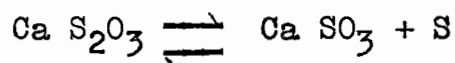


En fait  $n = 4$  ou  $5$  et ce sont les polysulfures



qui sont les plus fréquents et peut-être les seuls.

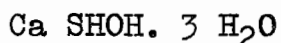
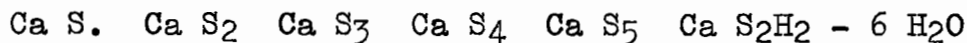
L'hyposulfite de Ca est susceptible de se dissocier selon l'équation :



A titre d'indication, je puis néanmoins ajouter, d'après



VERMOREL et DANTONY (1929), que théoriquement, dans le mélange pourraient se former les corps suivants :



des oxysulfures nombreux, par exemple :  $3 \text{ Ca O. Ca S}_3 \text{ 14 H}_2\text{O}$   
l'hyposulfite de calcium, l'hyposulfate, les sulfites et les sulfates.

Compatibilité. En règle générale mieux vaut s'abstenir d'introduire des arsénates de plomb dans les bouillies sulfocalciques. Il peut en effet se produire du sulfure de plomb avec libération d'arsenic nécosant. D'autre part, les bouillies sulfocalciques sont compatibles :

avec les insecticides : aldrine, dieldrine, endrine, heptachlore, génite 883, ovotran, huiles d'hiver...

avec les fongicides : zineb, ferbam, maneb, ziram, glyodine, soufre mouillable, chaux...

Elles sont incompatibles :

avec les insecticides : arsénates, TEPP, roténone, allethrine, pyrèthre, cryolite, aramite, huiles blanches...

avec les fongicides : composés organo-mercuriels, captane, cuivre, bouillie bordelaise...

Principales applications. Les bouillies sulfocalciques sont insecticides et anticryptogamiques. Nous ne retiendrons ici que cette dernière propriété.

#### Poiriers et Pommiers

Le poirier supporte assez bien ce produit, ainsi que le pommier. Néanmoins, les variétés de pommiers suivantes sont sensibles.

Cox's Orange Pippin  
Rose de Berne  
Golden Delicious  
Calville blanc

Calville de Dantzig  
Transparente de Croncels  
Citron d'hiver

En aucun cas, les bouillies titrant plus de 32° Baumé ne doivent être utilisées à plus de 2,5 %.

### Pêchers

En traitement pré-florax, les bouillies sulfocalciques peuvent être utilisées à doses normales contre la cloque du pêcher. Contre l'oïdium, une bouillie à 32° Baumé ne pourra être employée à plus de 0,5 %.

### Prunier

La bouillie à 32° Baumé sera utilisée à 1 %.

### Abricotier

Contre la moniliose, la criblure des feuilles, certains auteurs recommandent la bouillie sulfocalcique.

Cette préparation est également préconisée pour traiter les agrumes, les cultures florales, le houblon, les cucurbitacées.

Mode d'action. L'action fongicide des bouillies sulfocalciques est plus ou moins bien expliquée. Pour certains auteurs le soufre libéré fin serait plus actif que le soufre des autres préparations. Pour d'autres, ce soufre très fin sous l'action de l'acide carbonique de l'air et de l'humidité, deviendrait colloïdal. D'autres encore pensent que ce sont les vapeurs émises qui seraient particulièrement actives. Divers auteurs émettent l'hypothèse controversée, que c'est l'acide pentathionique, l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride sulfureux qui serait l'agent actif des bouillies sulfocalciques.

Phytotoxicité. On a reproché aux bouillies sulfocalciques de provoquer la nécrose de certains tissus végétaux. Cela est vrai pour certaines variétés de pommiers. Mais il est à noter que la nécrose s'établit surtout à la pointe des feuilles où le produit risque de s'accumuler. Lorsque la pulvérisation est faite avec des appareils puissants donnant un fin brouillard, les risques de brûlure sont beaucoup plus faibles. Récemment, des applications faites avec des pulvérisateurs pneumatiques à débit réduit ont donné d'excellents résultats.

3ème PARTIE - FONGICIDES ORGANO-METALLIQUES

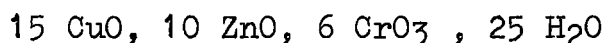
COMPLEXES MINERAUX

On sait que de nombreux sels métalliques sont doués de propriétés fongicides notables (voir p. 15). Beaucoup de ces sels sont utilisés comme fongicides industriels : oxyde de zinc, bichlorure de plomb, etc... Parfois, ces corps, notamment avec les chromates, forment des complexes fongicides utilisés dans la protection des bois. L'emploi de ces complexes peut être envisagé pour le traitement des végétaux.

Le complexe  $15 \text{ CuO}$ ,  $10 \text{ ZnO}$ ,  $6 \text{ CrO}_3 + 25 \text{ H}_2\text{O}$  a été recommandé, aux U.S.A., ainsi qu'un mélange d'oxyde de cadmium et de phosphate de phénylmercure.

Fongicide 658

Complexe cuivre, zinc, chromate répondant à la formule :



comprenant :

29.6 % de cuivre  
20.4 % de zinc  
9.7 % de chrome

Ce complexe se présente sous la forme de poudre insoluble dans l'eau. Le Fongicide 658 est compatible avec la grande majorité des pesticides généralement utilisés.

Toxicité. Produit très peu toxique pour les animaux à sang chaud. La dose létale 50, par voie orale est de 6160 mg par kg de poids vif pour le rat. Le Fongicide 658 est légèrement irritant pour la peau et les muqueuses.

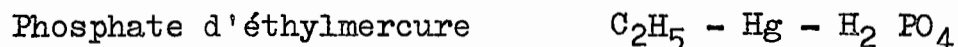
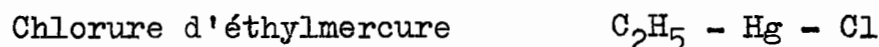
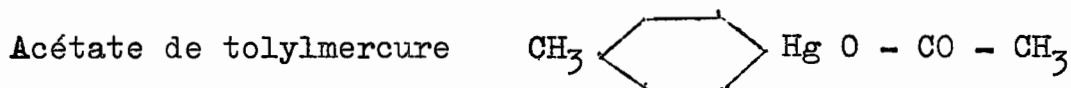
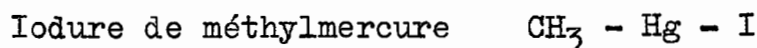
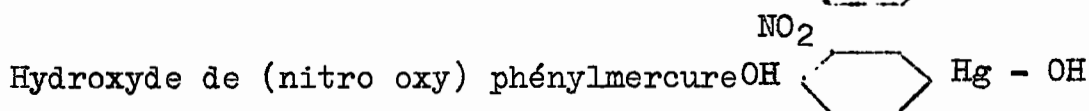
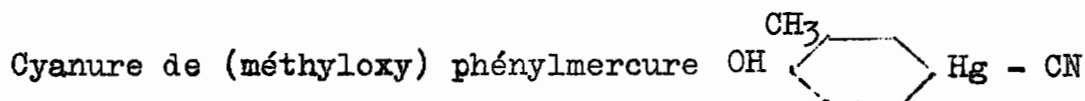
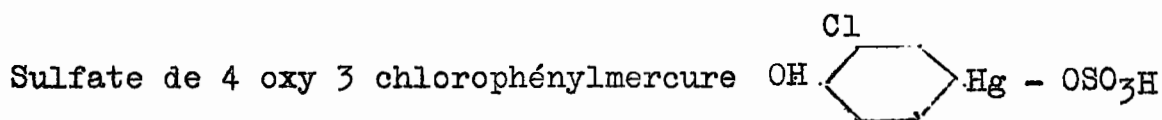
Principales applications. Le Fongicide 658 s'utilise sous la forme de poudre mouillable. Il a été expérimenté sur :

- Phytophthora infestans de la pomme de terre à la dose d'environ de 250 g par hl.
- Maladies des cucurbitacées (anthracnose, mildiou, macrosporium, etc...) dose recommandée: 250 g par hl.
- Maladie des tomates (mildiou, septoriose, etc...) à la dose de 300 g par hl.

Le Fongicide 658 a été également utilisé avec succès sur arachides, agrumes, avocats, azalées, graminées de pâtures et de pelouses...

LES COMPOSÉS ORGANO-MERCURIELS

Les composés organo-mercuriels offrent un intérêt certain dans la lutte contre de nombreuses maladies cryptogamiques des végétaux. Ils sont utilisés à l'étranger depuis de nombreuses années et MARTIN (1936) en dressait l'inventaire suivant :



Ces divers produits ont été préconisés surtout pour le traitement des semences. C'est ainsi que dans ce but RIEHM (1913) recommandait le sulfate de 4 oxy 3 chlorophényl à 0,05 % et REMY & WASTERS (1914) le même produit à 0,25 %. Le phosphate d'éthylmercure, s'emploie à raison de 50 gr par quintal de semence, sous la forme d'une poudre à 5 %.

Depuis 1936 de nombreux autres produits organo-mercuriels ont été synthétisés et parmi ceux qui présentent des propriétés fongicides remarquables on peut citer :

- Le silicate de méthoxyéthylmercure
- Le chlorure de méthoxyéthylmercure
- Le chlorure phénylmercure

Le bromure éthylmercure  
Le trichloro mercure éthylène  
Le cyanamide phénylmercure  
La dicyanamide de méthylmercure  
L'éthyl mercure p.toluène sulfonanilide  
L'hydroxymercure ammoniacal  
L'hydroxymercurichlorophénol  
Le chlorure de para tertiaire octyl phénoxy éthoxy éthyl  
diméthyl mercure benzyl d'ammonium  
L'éthylparatoluène sulfonanilide de mercure  
Le phényl mercure urée  
La sulfonilamide éthylmercurique toluène  
Le phényl mercure dinaphtyl méthane disulfone  
L'acétyl naphthénique de phényl mercure  
Le sulfo protéinate de mercure  
Le lactate de phényl mercure triéthanol ammonium  
etc...

Tous ces produits ne sont pas utilisés dans la pratique avec la même fréquence. Certains sont interdits en France comme le phosphate éthylmercurique, l'hydroxymercurichlorophénol, l'éthylparatoluène sulfonanilide de mercure. Tous les autres ne peuvent être utilisés qu'en traitement des semences.

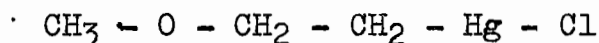
Au contraire, dans certains pays : Angleterre, U.S.A., les composés organo mercuriels sont tolérés pour les traitements des parties aériennes des végétaux et pour le traitement des sols. BURNET a surtout expérimenté l'acétate de phénylmercure à 0,125 %, soit à la dose de 0,003 % de mercure métallique. Ce produit a donné d'excellents résultats, car non seulement il possède une action préventive mais également une action curative sur la tavelure des pommiers. MARSH (1952) a rapporté des essais effectués à East Malling, avec le chlorure de phényl mercure sur pommiers de variété Cox's Orange Pippin. A la dose de 0,005 %, les résultats obtenus ont été comparables à ceux enregistrés avec une bouillie sulfocalcique à 1 %. EMERY (1952), également en Angleterre, a travaillé avec le phényl mercure dinaphtyl méthane disulfone. La dose létale 95 avec ce produit sur spores de Venturia inaequalis est de 0,0046 %. MARSH (loc.cit) a expérimenté avec succès le sel phénylmercure de l'acide acétyl naphthénique et le complexe phényl mercure quinolinal sur le même parasite.

Le sulfoprotéinate de mercure a été utilisé par POLACCI, CIFERRI et GALLOTI (1939) contre les parasites de la vigne avec un certain succès.

CIFERRI et MARCELLI (1951) relatent l'action fongicide d'une zéolite de mercure sur tabac, et KIRBY et BENNETT (1958) celle du chlorure de phényl mercure sur poires.

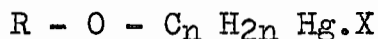
Les principaux organo mercuriels qui font l'objet d'applications agricoles courantes sont les suivants :

Chlorure de méthoxyéthylmercure :



Propriétés chimico-physiques

Composé du type :



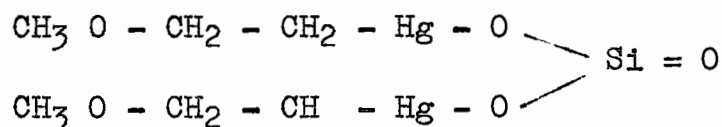
où R est un radical et X un halogène.

Très peu soluble dans l'eau, irritant. Sa présentation commerciale sous forme de poudre, titre 3,5 % de mercure.

Mode d'emploi. La préparation commerciale s'utilise à raison de 40 g pour 5 à 6 l d'eau pour le traitement des semences par pelleting ou à raison de 200 g pour 100 l d'eau pour traitement par immersion.

Application. Traitement des semences contre Tilletia sp., Fusarium sp., Thielavia sp., Rhizoctonia sp., etc.

Silicate de méthoxyéthylmercure :



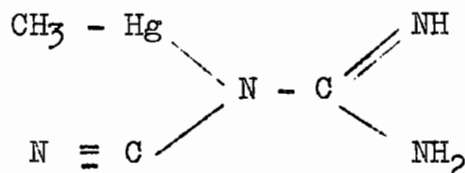
Propriétés chimico-physiques

Composé du même type que le précédent. Insoluble. La préparation commerciale titre 1,5 % de mercure.

Mode d'emploi. S'applique sous la forme de poudre, en mélange avec les semences.

Applications. Identiques à celles du chlorure de méthoxyéthylmercure.

Méthylmercure dicyanodiamine :



Ce sont ANDREN (1947) et BRENTZEL (1949) qui ont contribué à vulgariser l'emploi de ce produit pour le traitement des semences.

Propriétés chimico-physiques

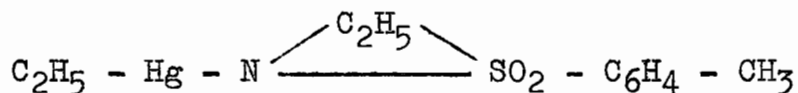
Composé du type R - Hg - X dans la formule duquel R est un radical aliphalique.

Cet organo-mercuriel est un des rares produits présentés à l'état liquide. Il possède une forte tension de vapeur. Il est présenté en solution à 0,8 % de mercure.

Mode d'emploi. Le méthylmercure dicyanodiamine s'emploie à raison de 100 à 200 g de préparation commerciale par quintal de semences, grâce à l'utilisation d'un appareillage spécialement conçu pour sa mise en oeuvre.

Applications. Désinfection très générale des semences.

Ethylmercure-paratoluène-sulfonaniline :



S'utilise à la dose de 50 g pour 100 kg de semences, sous la forme d'une poudre titrant 7,7 % de mercure. Les produits suivants sont surtout commercialisés hors de France :

Chlorure d'éthylmercure :

Voir formule page 38.

Utilisé à 2 % pour le traitement des semences de coton, des pois, des betteraves.

Phosphate d'éthylmercure :

S'utilise de 1 à 5 %.

Phosphate de phénylmercure :

Associé à de l'oxyde de cadmium, pour le traitement des semences de maïs.

Hydroxymercure ammoniacal :

à 3,5 % de mercure, pour le traitement des semences de maïs.

Hydroxymercurichlorophénol :

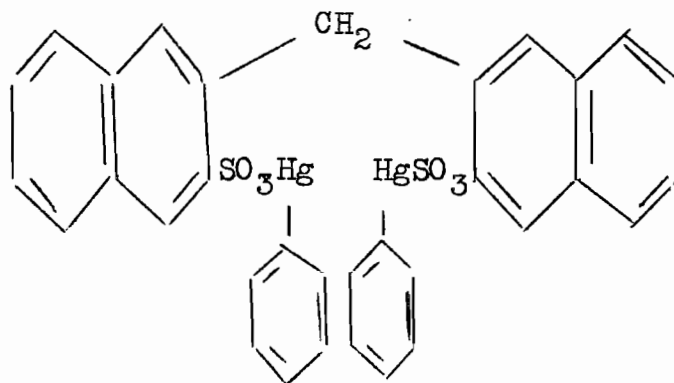
pour le traitement des graines de fleurs, à 3 %.

Ce composé s'emploie également associé à l'hydroxymercurinitro-  
phénol pour la désinfection des semences de pommes de terre et de patates douces.

Chlorure d'éthanolmercure :

S'emploie également pour le traitement des tubercules de pommes de terre.

Dinaphtylméthane disulfonate phénylmercure :



Ce produit se fixe sous toutes les substances cellulosiques et ses propriétés fongicides ont été mises en évidence contre les moisissures des tissus, du bois, du papier, des cuirs... HOPF, LHOSTE et RAVAILT (1951) ont étudié son action fongicide sur différents parasites des semences. Il agit en particulier



contre Fusarium culmorum, Ustilago zeae, Tilletia caries.

Ethylmercurithiosalicylate de Sodium :

Ce produit a donné d'excellents résultats contre la pourriture des oranges.

MODE D'ACTION DES ORGANO-MERCURIELS. Le mode d'action des composés organo-mercuriels a fait l'objet d'un certain nombre de recherches. Ces produits en effet ont un pouvoir désinfectant, bactéricide, fongicide très accusé. HOPF, LHOSTE & RAVAUULT (1951) ont montré que le dinaphtylméthane disulfonate de phényl mercure produisait des déformations très curieuses du promycélium issu des chlamydospores de Tilletia. BERAN et ses collaborateurs (1952) pensent que l'action fongicide de ces composés est due aux réactions entre le groupe SH et le métal. En effet, de nombreux constituants cellulaires possèdent un tel groupe. Citons la Cysteine, l'homocystéine, le glutathion et des thiolprotéines. Il se formerait des mercaptides où le groupe SH s'oxyderait. L'élaboration des enzymes nécessaires à la croissance de la spore se trouverait alors interrompue et la germination se trouverait arrêtée.

BERAN et ses collaborateurs (loc. cit) ont vérifié cette hypothèse en utilisant les spores de Tilletia tritici et des composés chimiques à base de mercure comme le chlorure mercurique et l'acétate de phényl mercure. Ils ont montré que la cystéine, l'acide thioglycolique et le dimercaptopropanol inhibaient l'action du fongicide, ce qui est la démonstration expérimentale de leur hypothèse.

Il faut rattacher à ces observations celles de CIFERRI, BALDACCI et BORZINI qui constatent que les organo-mercuriels fongicides sont ceux dont l'action est augmentée par la présence de cystéine.

EFFETS PHYTOTOXIQUES DES ORGANO-MERCURIELS. Les organo-mercuriels produisent bien souvent et même à très faibles doses des effets nécrosant sur les organes verts des végétaux. En général les semences supportent beaucoup mieux que les parties aériennes des plantes cette classe de produits. Néanmoins il y a lieu d'utiliser les organo-mercuriels avec précaution et selon les doses préconisées par les spécialistes. Le tableau ci-dessous montre que les "marges de sécurité" ne sont pas toujours très grandes.

Tableau - Essais de germination de blé de variétés PAWNEE et ROYAL, traitées avec des doses variées de produits après trois mois de stockage - (d'après HOLBORN)

Produits	Doses en OZ/bu	Var. Pawnee	Var. Royal
Phosphate d'éthylmercure à 5 %	½ (normal)	78,3	81,3
	1	53,3	54,7
	2	40,6	38,7
Ethylmercure p.toluène sulfonanilide à 7,7 %	½	82,7	86,3
	1	63,3	65,7
	2	46	50,3
Méthyl mercure dicyanodiamine à 0,8 %	3/4	87,7	86,3
	1 ½	83,0	88,0
	3	50,7	53,0

Les travaux récents de GUILLEMAT et LAMBERT (1959) ont démontré que les organo-mercuriels tels que les chlorures et silicate de méthoxy-éthylmercure ne sont pas particulièrement phytotoxiques sur les graines dont le taux d'humidité dépasse 15 ou 17 % comme on le croyait jusqu'alors.

Ce sont les produits les plus volatiles qui se sont révélés les plus phytotoxiques au stockage.

En résumé, la phytotoxicité d'un organo-mercuriel sur des semences est fonction :

- de la nature du produit
- de la dose d'emploi
- du temps de stockage
- des conditions de ce stockage : température, humidité, aération
- de l'espèce de la graine traitée
- des conditions et de la méthode de traitement.

Au point de vue morphologique, les effets des organo-mercuriels se traduisent sur la germule par un renflement, en particulier du coléoptile et par une atrophie radiculaire. (cf. HOPF et coll.1951).

Parfois la plantule réagit et quelque temps plus tard elle peut retrouver sa vigueur normale. D'autre fois, les lésions sont irréversibles et la plantule dégénère et meurt. Dans des cas d'intoxications aiguës, le germe est tué dans la graine, au moment du gonflement, avant tout départ de végétation.

TOXICITE POUR DES ANIMAUX A SANG CHAUD. En général, les organo-mercuriels sont toxiques et irritants pour l'homme et les mammifères. GIBAN (1953) a étudié la toxicité de certains d'entre eux. A ce propos, il cite un certain nombre de cas d'intoxication concernant le chlorure mercurique maintenant peu utilisé. Ces propres expériences lui permettent de préciser que sur rat blanc "la zone de mortalité partielle, c'est-à-dire comprise entre la DL 0 % et la DL 100 %, se situe entre 14 et 21 mg de mercure par kilo de poids vif". Pour le silicate de méthoxyéthylmercure technique il obtient les mêmes chiffres alors que pour le chlorure de méthoxyéthylmercure, cette zone se situerait entre 21 et 30 mg.

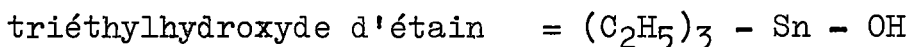
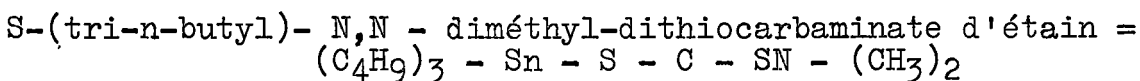
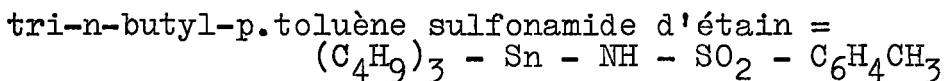
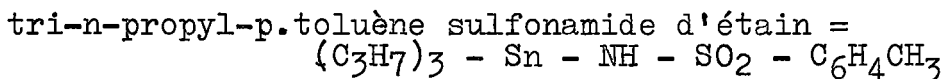
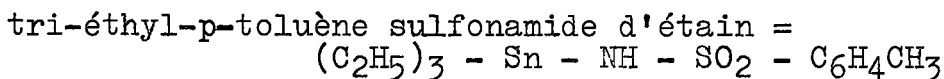
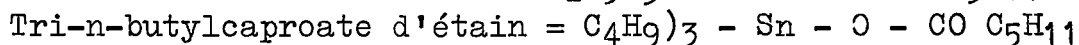
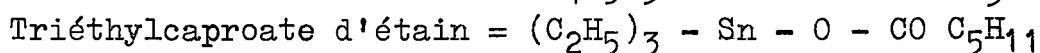
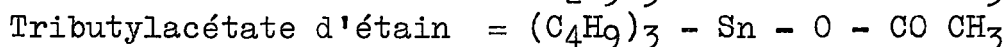
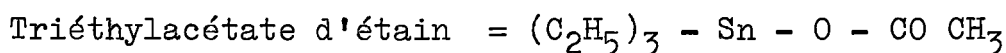
Des études de toxicologie ont également été faites par GOLDBERG et coll. (1950) avec le dinaphtylméthane disulfonate phénylmercure.

La DL 50, obtenue par sondage aerophagien, est de 70 mg/kg sur souris.

## LES COMPOSÉS ORGANO-STANNIQUES

Dans la classification des fongicides, les organo-stanniques viennent se placer à côté des organo-mercuriques. Mais, contrairement à ces derniers leur usage, en agriculture, reste très réduit. Leur emploi n'est pas autorisé en France.

DETROUX (1959) a expérimenté récemment un certain nombre d'organo-stanniques du type  $R_3 - Sn - X$  ou  $R =$  radical organique rattaché directement à l'atome Sn et  $X =$  radical organique ou inorganique non rattaché à Sn par une liaison directe étain-carbone. Les neufs produits ci-dessous ont été testés sur Phytophthora infestans, Monilia fructigena, Rhizoctonia solani, Pestalozzia sp. et Corticium sp.



La comparaison des essais permet à DETROUX (loc. cit.) d'émettre les premières conclusions suivantes :

a) que l'action fongicide s'améliore lorsque la longueur de la chaîne carbonée du groupement R augmente: les "triéthyl" sont moins actifs que les "tripropyl" et les "tributyl".

b) en ce qui concerne le groupement X, il semble également que l'activité est fonction du nombre de carbone du reste d'acide:

ainsi l'acétate (C<sub>2</sub>) est moins actif que le caproate (C<sub>6</sub>).

c) le groupement hydroxyde (OH) et le N,N-diméthyl-dithio-carbamate paraissent induire l'action fongicide la plus intense.

d) un seul champignon parmi les cinq étudiés semble faire exception à cette règle: Monilia fructigena paraît, en effet, plus sensible aux produits dont les groupements R et X possèdent une courte chaîne carbonée (Ethyl ou Acétate). Toutefois c'est également le triéthylhydroxyde d'étain qui paraît le plus actif à l'égard de ce champignon.

### Caractéristiques de quelques organo-stanniques

#### Composés (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> SnX

De nombreux produits répondant à la formule générale (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnX ont été préparés pour expérimentation comme bactéricides et fongicides. Les principaux sont les suivants :

Chlorure de tributylétain: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> SnCl

Liquide.

Acétate de tributylétain: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> Sn.OOCH<sub>3</sub>

Produit cristallisé blanc, soluble dans l'eau à raison de 0,06 %. Soluble dans les solvants organiques usuels.

Bactéricide et fongicide.

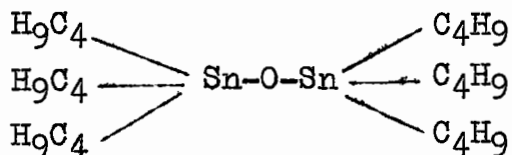
Orthophénylphénate de tributylétain: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> Sn(OC<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)

Jaunâtre

Bactéricide et fongicide.

#### T.B.T.O.

Ce composé est le bis(tri-n-butylétain) oxyde de formule :



Propriétés chimico-physiques. Liquide légèrement jaunâtre; poids moléculaire 596; point d'ébullition 180°C sous 2 mm de pression de mercure; point de congélation inférieur à -45°; densité 1,17 à 25°C; point éclair au-dessus de 2,2°F; viscosité 4,8 centistokes à 25°C; pratiquement insoluble dans l'eau (0,1 % à PH8); tension superficielle 30,6 dynes par cm à 25°C; miscible aux solvants organiques usuels.

Propriétés biologiques. D'après la documentation fournie par "Metal and Thermit corporation", les concentrations exprimées en ppm qui entraînent une inhibition complète de croissance sont les suivantes, selon la méthode de dilution de BROTH:

Candida albicans	1	Aspergillus terrus	0,5
Bacillus mycoides	0,1	Chaetonium globosum	1
Bacillus subtilis	1	Penicillium digitatum	0,5
Micrococcus aureus	1	Penicillium expansum	1
Desulfovibriodesulficans	10	Penicillium funiculosum	3
Bacterium ammoniagenes	1	Penicillium piscarium	1
Microsporium andonini	0,5	Pullularia pullulans	0,5
Aspergillus niger	0,5	Trichoderma viride	1

Toxicité. Le T.B.T.O. est un irritant de la peau. Sa dose létale 50, est approximativement de 200 mg/kg pour l'homme, par ingestion orale. Par voie cutanée elle serait de l'ordre de 11.000 mg/kg.

Applications. Pour le moment, le T.B.T.O. n'est pas considéré comme un fongicide agricole bien que des expériences soient en cours dans ce domaine. Il est recommandé pour la préservation de la laine, des textiles, du bois, du cuir, du papier et des matières plastiques.

Acétate de triphényl étain:  $(C_6H_5)_3 Sn-O-OC CH_3$

C'est le seul composé organo-stannique qui est actuellement l'objet d'application agricole. Il s'utilise en Allemagne pour le traitement des pommes de terre dirigé contre le mildiou et contre la cercosporiose de la betterave.

Chlorure de triphényl étain:  $(C_6H_5)_3 Sn Cl$

Cristaux blancs.

Toxicité des organo-stanniques. La toxicité de ces composés est encore très discutée. Certains corps néanmoins semblent être beaucoup moins toxiques que beaucoup de composés organo-mercuriques.

SELS DE NICKEL  
ET COMPOSÉS ORGANO-NICKEL

KEIL, FROHEICH & GLASSICK (1958) ont étudié sur Puccinia rubigo-vera de nombreux composés du nickel dont ils donnent l'échelle d'efficacité suivante, en traitements préventifs.

acétate = acrylate = carbonate = chlorure = fluorure =  
fluoborate > bromure = citrate = nitrate = sulfate = sulfide >  
cyanure > hydroxyde.

En traitement éradicant, l'ordre d'efficacité est modifié de la façon suivante :

acétate = acrylate = bromure = chlorure = fluoborate =  
fluorure = nitrate = sulfate = sulfide > carbonate = citrate >  
hydroxyde > cyanure.

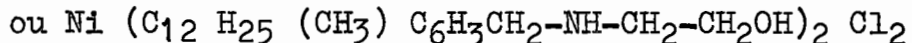
Mais ce sont les complexes amino-nickel qui semblent posséder l'action fongicide la plus intéressante.

COMPLEXE AMINO NICKEL

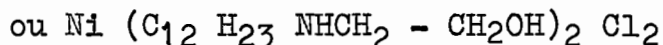
De nombreuses recherches furent entreprises par KEIL, FROHLICH & VAN HOOK (1958) pour trouver des fongicides dont l'action serait plus persistante que les sels de nickel ou les produits organiques seuls. C'est ainsi que l'action fongicide des complexes métal-amines fut découverte. Des amines peuvent être "complexées" avec des chlorures de cuivre, des chlorures de cadmium, des chlorures de zinc. Mais ce sont les complexes avec le chlorure de nickel qui ont montré les actions fongicides les plus intéressantes, particulièrement sur les rouilles provoquées par Puccinia rubigovera (D.C.) WINT, f.sp. secalis (ERICKS) CARLETON ou Puccinia graminis PERS. f.sp. tritici ERICKS et E. HEUN.

Les auteurs précités ainsi que PETURSON, FORSYTH & LYON (1958) ont reconnu d'intéressantes propriétés fongicides aux complexes suivants :

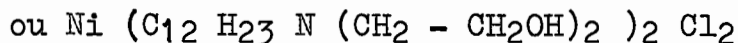
Bis (N.(2-hydroxyéthyl) dodécylméthylbenzylamine) chlorure II de nickel



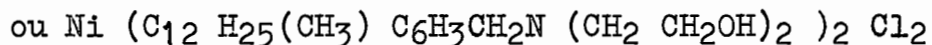
Bis (N.(2-hydroxyéthyl) 5-5-7-7 tétraméthyl-2) octenylamine chlorure II de nickel



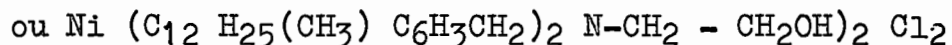
Bis (N-N.di (2-hydroxyéthyl) 5-5-7-7 tétraméthyl-2-octenylamine) chlorure II de nickel



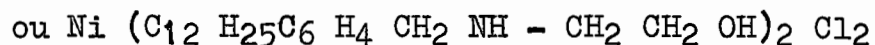
Bis (N-N-di (2-hydroxyéthyl) dodécylméthylbenzylamine) chlorure II de nickel



Bis (di (dodécylméthylbenzyl)- 2 hydroxyéthylamine) chlorure II de nickel



Bis (N-(2 hydroxyéthyl) dodécylbenzylamine) chlorure II de nickel





A côté de ces composés l'association de zinèbe et de chlorure hexahydrate de nickel présente également un grand intérêt. Cette association a été désignée sur le numéro O-3818-B.

FONGICIDE O-3818-B

Ce produit est une association de zinèbe et de chlorure de nickel dans de proportion telle que la meilleure action fongicide soit obtenue.

Le O-3818-B est présenté sous forme de poudre mouillable qui peut contenir près de 100 % de matières actives.

Ce fongicide est surtout efficace contre les rouilles. Il est stable sur le feuillage des végétaux traités et peut rester actif pendant deux ou trois semaines. La dose d'environ 3,5 kg de produit actif est recommandée par hectare pour traiter les rouilles des céréales avec un minimum de 150 l de préparation.

L'avoine est assez sensible à ce produit. En général, l'orge et le blé supportent bien le O-3818-B après le stade trois feuilles.

4ème PARTIE - FONGICIDES ORGANIQUES

FORMOL

Le formol ou mieux formaldéhyde a pour formule H.CHO. Ses propriétés désinfectantes sont connues depuis les travaux de LOEW, en 1888 et ceux de GENTHER en 1896.

Propriétés chimico physiques. C'est un gaz incolore, d'odeur irritante, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se polymérise facilement à température ordinaire, perdant toute efficacité, surtout en milieu alcalin.

Applications. Le formol est un fongicide très puissant mais dont la phytotoxicité interdit l'emploi sur végétaux en croissance. Aussi ne l'emploie-t-on prudemment que sur certaines semences pour détruire les spores de maladies cryptogamiques pouvant être véhiculées par elles et pour la désinfection des terres, terreaux, châssis, pots.

Les applications du formol comme fongicide ont régressé considérablement depuis la découverte des autres fongicides de synthèse.

ACIDES DITHIOCARBAMIQUES  
ET DÉRIVÉS

En 1927 TISDALE reconnut les propriétés désinfectantes des acides dithiocarbamiques. En 1931 ce même auteur signalait les propriétés fongicides de ces mêmes produits. Ce n'est qu'en 1941 que les arboriculteurs commencèrent à employer le sel ferrique de l'acide diméthylthiocarbamique qui devenait ainsi le premier du groupe à entrer dans la pratique.

A la même époque, en Allemagne, ces produits faisaient également l'objet d'importantes recherches. Le disulfure de tétraméthylthiurame, obtenu par oxydation de l'acide diméthylthiocarbamique puis le diméthylthiocarbamate de zinc furent recommandés pour lutter contre la tavelure des arbres fruitiers et contre le mildiou de la vigne.

Pour donner une idée sur les efficacités des principaux dérivés des acides dithiocarbamiques une partie du tableau publié par KLÖPPING & VAN DER KERK (1951) sera donné ci-après. En effet ces auteurs examinèrent 58 composés de ce groupe.

Action fongistatique de quelques thioacides sur Botrytis cinerea (B.C.), Penillium italicum (P.I.), Aspergillus niger (A.N.) et Rhizopus nigricans (R.N.)

Produits	Concentrations minima inhibant complètement la croissance, en mg par l			
	B.C	P.I	A.N	R.N
Diméthylthiocarbamate de Na	0,2	0,5	20	2
Diméthylthiocarbamate ferrique.....	0,1	0,2	10	1
Diméthylthiocarbamate de Zinc	0,1	0,1	5	1
Disulfure de tétraméthylthiurame	0,2	0,2	10	2
Diéthylthiocarbamate de Sodium	1	2	10	5
Di n-propylthiocarbamate de Na	200	200	200	1000
Ethylxanthate de K.....	10	10	20	200
Diéthylthioxanthogène.....	10	10	10	100
Ethylène bisdithiocarbamate de Na.....	0,1	0,1	0,5	20
Ethylène bisdithiocarbamate de Zn.....	0,5	0,2	0,5	5
Ethylène di-isothiocyanate.....	0,05	0,02	0,05	10

Ces auteurs concluent que les aryldithiocarbamates sont inactifs et que parmi les alkyldithiocarbamates, ce sont les dérivés "diméthylés" et les dérivés "bis-éthylénés" qui sont les plus actifs. Le dérivé "diéthylé" par exemple est environ 5 fois moins actif que le dérivé "diméthylé" sur les champignons utilisés par KLÖPPING & VAN DER KERK (loc. cit.).

En ce qui concerne les sulfures de thiurame ce sont les dérivés diméthylés et dicyclopentaméthylés qui sont les plus efficaces.

Les principaux dérivés des "acides dithiocarbamiques" utilisés comme fongicides agricoles sont les suivants :

- Diméthylldithiocarbamate de fer ou Ferbame
- Diméthylldithiocarbamate de zinc ou Zirame
- Éthylène-bis-dithiocarbamate de sodium ou Nabame
- Éthylène-bis-dithiocarbamate de manganèse ou Manèbe
- Éthylène-bis-dithiocarbamate de zinc ou Zinèbe
- Thiuret
- Méthylldithiocarbamate de sodium ou Vapam

Liés à ces produits sont les "thiurames"

- Disulfure de N,N'-diméthylthiurame
- Disulfure de tétraméthylthiurame ou Thirame
- Sulfure de polyéthylènethiurame ou Thioneb
- P.E.T.D.
- Mono et di-sulfures de polyéthylène-bis-thiurame (Carbatène)
- Disulfure de dipyrrolidylthiurame ou D.P.T.D.

et les acides dithiocarboniques ou "Xanthates"

- Éthylxanthate de sodium
- Éthylxanthate de potassium
- Éthylxanthate de zinc
- Diéthylldixanthogène

Ces produits seront décrits plus loin.

#### Mode d'action de ces produits sur les cryptogames parasites.

BARRATT et HORSFALL (1947) ont émis l'hypothèse que certains dithiocarbamates agissent par précipitation des métaux lourds entrant dans leur composition, en neutralisant les enzymes vitales des spores. HORSFALL et ses collaborateurs reviennent sur cette idée. Ils pensent, que ce serait l'hydrogène sulfuré libéré au contact de l'eau qui agirait sur les spores.

KLÖPPING et VAN DER KERK (1951) ont émis l'hypothèse que l'action fongistatique des éthylènes bis-dithiocarbamates serait plutôt due à la formation in situ, des diisothiocyanates

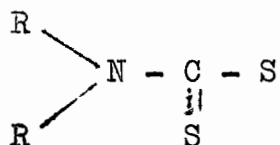
correspondants. Ainsi l'éthylène bis-dithiocarbamate de sodium se transformerait en éthylène diisothiocyanate.



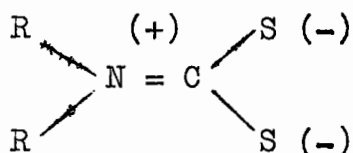
2 à 10 fois plus actif que le produit d'origine.

En 1952, VAN DER KERK précise encore sa théorie. Il démontre que l'action fongistatique de ces composés est fonction :

- a) de la possibilité de former un ion dialkyldithiocarbamate



- B) de la présence de substituants R capables de former le groupe



D'autre part, BARRATT & HORFALL (1947) avaient observé que la valeur fongicide du zinèbe augmentait avec le temps lorsque le produit restait en couche mince sur le feuillage maintenu en milieu humide. Cette augmentation de la valeur fongicide du produit serait due à la formation in situ d'un monosulfure d'éthylène-thiurame selon LUDWIG & THORN (1952).

SIJPESTEIJN (1952) se penche sur le mode d'action de deux produits fongicides, le diméthylthiocarbamate de sodium et le thirame. Elle a travaillé avec un champignon aisément cultivable au laboratoire Aspergillus niger (= Sterigmatocystis nigra). Il s'attache surtout à expliquer le "phénomène d'inversion". Lorsque le fongicide est incorporé au milieu de culture, le développement est inhibé pour certaines concentrations, mais lorsqu'on augmente la dose toxique de 20 à 50 fois, la croissance de A. niger redevient possible. Si l'on augmente encore la dose, le champignon ne végète plus. On détermine ainsi deux séries de concentrations pour lesquelles les produits sont fongicides, séparés par une série de concentrations inefficaces.

L'auteur propose différentes explications. Il a observé que l'histidine et ses sels sont des substances qui inhibent l'action du diméthylthiocarbamate de sodium et du thirame, mais seulement aux concentrations les plus faibles. La seconde série de concentrations qui inhibe la croissance d'A. niger ne modifie

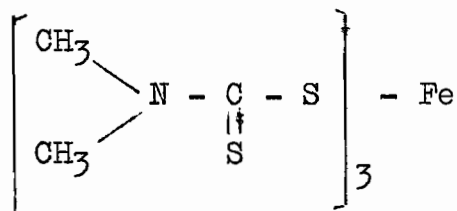
pas cette substance. Et l'auteur ajoute : "Très probablement l'action primaire des dithiocarbamates doit être recherchée dans l'interférence avec quelques réactions essentielles pour lesquelles l'histidine est nécessaire."

### Caractéristiques de quelques carbamates

#### a) Acidesdithiocarbamiques

##### FERBAME

Le Ferbame est le diméthylldithiocarbamate de fer



Propriétés chimico-physiques. Le Ferbame se présente sous la forme d'une poudre noire, stable, pratiquement insoluble dans l'eau.

Il est compatible avec les principaux produits de synthèse d'emploi agricole, sauf avec les sels de mercure ou de cuivre, les carbolineum, les bouillies basiques.

Phytotoxicité et action sur la végétation. Le Ferbame n'est pas phytotoxique mais il laisse sur les végétaux traités un dépôt noir qui peut déprécier par exemple, les pommes ou les poires. Il possède en revanche une action stimulatrice notable sur la végétation, par absorption foliaire.

Toxicité. Le Ferbame est très peu toxique pour les végétaux. La DL 50, sur rat albinos est de l'ordre de 4000 mg par kg de poids vif. Il peut causer des irritation pénibles des muqueuses et de la peau lors des manipulations.

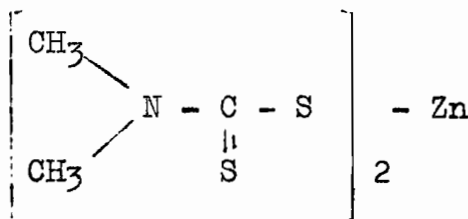
Présentation. Poudre mouillable à 75 ou 80 % de Ferbame.

Principales applications. La couleur noire de ce composé en restreint son emploi. Il est actif, entre 200 et 300 grammes par hectolitre d'eau contre la tavelure des arbres fruitiers,

les anthracnoses, certains mildious comme celui dû à Phytophthora infestans.

### ZIRAME

C'est le diméthylthiocarbamate de zinc :



Ce produit est connu depuis 1934. Il était utilisé, avant que l'on connaisse ses propriétés fongicides comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc.

Propriétés chimico-physiques. Le Zirame est une poudre blanche, inodore. Poids moléculaire: 305. Point de fusion 240°. Très faiblement soluble dans l'eau: 65 mg par litre, un peu plus soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Solubilité élevée dans les alcalis dilués, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il est peu corrosif pour le fer et le cuivre.

Les compatibilités du zirame sont comparables à celles du ferbame.

Phytotoxicité. Phytotoxicité exceptionnelle sur certaines variétés fruitières à pelure lisse (TILLEMANS 1957).

Toxicité. Très faible pour les animaux à sang chaud. Le zirame est irritant pour les muqueuses et la peau.

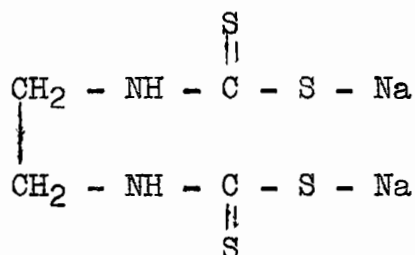
Présentation. Poudres et poudres mouillables à 80-90 % de matière active.

Principales applications. Le zirame à la dose de 150 à 200 grammes par hectolitre est spécialement actif sur les maladies suivantes : Alternarioses, Septorioses, Cercosporioses, Anthracnoses, Rouilles.

Son emploi est généralisé en arboriculture contre les tavelures, la cloque et la monilliose.

NABAME

Le Nabame ou éthylène bis-dithiocarbamate disodique répond à la formule :

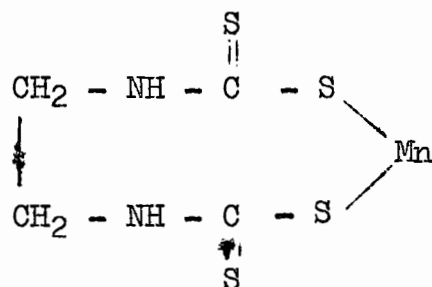


Propriétés chimico-physiques. Cristallisé à l'état pur, le Nabame est amorphe à l'état technique. Stable. Soluble dans l'eau à 20 % en donnant à celle-ci une teinte jaunâtre.

Phytotoxicité. Le Nabame est phytotoxique. On supprime cette propriété en le mélangeant, avant emploi avec de la chaux ou mieux avec du sulfate de zinc. On forme alors l'éthylène bis-dithiocarbamate de zinc qui, en fait a remplacé le nabame dans ses applications agricoles (voir p. 59 ).

Ancienne présentation. Le nabame se vendait en solution.

MANEBE



Propriétés chimico-physiques. Poids moléculaire 265. Poudre jaunâtre.

Phytotoxicité. Non phytotoxique. Possède une action stimulatrice sur la végétation. En Allemagne il a été démontré que le



Manèbe permet d'augmenter sensiblement le rendement des cultures de pommes de terre.

Toxicité. La DL.50 per os pour le rat albinos est d'environ 7500 mg/kg. C'est le produit le moins toxique de la série.

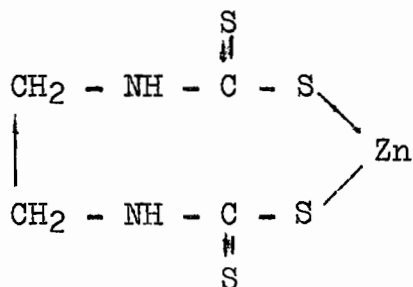
Présentation. Poudre mouillable à 70 % de matière active.

Principales applications. Le Manèbe est surtout actif contre la septoriose du céleri, l'antracnose de la tomate, les cercosporioses, le mildiou de la pomme de terre.

Dose d'utilisation: 150 à 200 g par hl.

### ZINEBE

Le zinèbe est l'éthylène bis-dithiocarbamate de zinc. Sa formule peut s'écrire :



Propriétés chimico-physiques. Poudre blanche, insoluble dans l'eau. Instable à l'air, à la lumière, à l'humidité.

Le zinèbe est incompatible avec les bouillies cupriques.

Phytotoxicité. Le zinèbe n'est pas phytotoxique aux doses usuelles. Il possède même, dans certaines conditions une action stimulatrice de la végétation.

Toxicité. Sur les animaux à sang chaud le zinèbe est très peu toxique. La D.L.50 sur rat albinos, par sondage oesophagien est de 5200 mg/kg. En intoxication chronique 1000 ppm de zinèbe dans le régime de rats ne provoquent en un an aucune perturbation décelable.

Le zinèbe est irritant pour les muqueuses.

Présentation. Poudre mouillable à au moins 65 % de matière active.

Principales applications. CIFERRI (1953) a donné un résumé des résultats obtenus en cinq années d'expérimentation avec le zinèbe.

Tavelures des arbres fruitiers dues à Venturia inaequalis et V. pyrini. Le zinèbe s'est montré d'une efficacité supérieure à celle de la bouillie bordelaise à 1 % et au polysulfure de calcium.

Monilia. Zinèbe supérieur au polysulfure de calcium.

Mildiou de la vigne. Très bonne action mais effet rémanent insuffisant, à la dose de 250 grammes par hl. Dans les essais rapportés par cet auteur la défoliation des vignes traitées au zinèbe commence une dizaine de jours plus tôt que celle des vignes traitées à la bouillie bordelaise à 1 %.

CIFERRI (1957) constate que l'adhérence du zinèbe, sur le feuillage est insuffisante.

Oïdium de la vigne. Le zinèbe posséderait également une certaine action sur l'oïdium de la vigne mais non d'un intérêt pratique (GOIDANICH 1956). Le zinèbe s'est également révélé actif sur :

Cycloconium oleaginum  
Phragmidium subcorticium  
Actinouema rosae  
Coniothyrium sp.  
Exobasidium discoideum  
Septoria azalae  
Uromyces caryophyllinus  
Sclerotinia minor  
S. sclerotiorum  
Septoria apii-graveolentis  
Cercospora apii  
Albugo candida

Alternaria dianthicola  
Fusarium dianthi  
Fusarium oxysporum glavioli  
Phytophthora infestans  
Alternaria solani  
Cladosporium fulvum  
Septoria lycopersici  
Peronospora parasitica  
Ramularia tulasnei  
Botrytis fabae  
Marssonina panattoniana  
Ascochyta pisi

CIFERRI et CORTE (1957) ont montré que le zinèbe possédait un effet curatif sur Septoria petroselini.

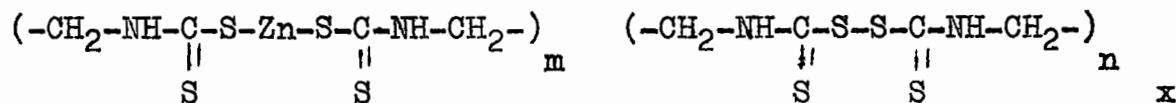
CANOVA (1956) a obtenu d'excellents résultats avec le zinèbe contre Cercospora beticola. La dose létale 95 pour les spores de ce champignon se situe autour de 0,000087 % de zineb.

Le zinèbe peut être utilisé également pour le traitement des sols, des couches à la dose d'environ 300 g pour 100 m<sup>2</sup> ou de 500 g par m<sup>3</sup>. Il détruit alors : Pythium de baryanum, Phoma, etc...

Le zinèbe s'utilise également en association avec des sels cupriques (voir p.104).

### THIUMET

La formule de ce composé peut s'écrire de la façon suivante :



$$\frac{m}{n} = \frac{3}{1} \quad \text{Le facteur } x \text{ est inconnu.}$$

Ce produit est de découverte récente et les premières applications datent de 1958.

Sa toxicité est de l'ordre de celle du D.P.T.D.

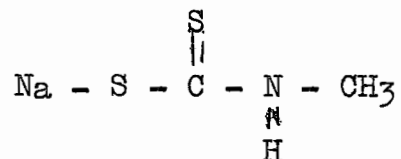
Les doses préconisées sont :

200 g par hl contre le mildiou et le Brenner de la vigne, le Fusicladium des arbres fruitiers, la rouille de l'asperge, la septoriose du céleri, ... contre Phytophthora infestans sur pomme de terre on recommande de 1.5 à 1.8 kg par ha.

Le Thiomet s'utilise également pour le traitement des semences de haricot, de pois, de carottes, d'oignons, etc. à la dose de 5 à 10 g par kg.

VAPAM

C'est le méthylldithiocarbamate de sodium.



Propriétés chimico-physiques. Ce produit présente la propriété de libérer, au contact de l'eau du méthylisothiocyanate qui est l'élément actif.

Phytotoxicité. Le vapam est très phytotoxique et il doit être employé 2 à 4 semaines avant la mise en culture.

Toxicité. D.L.50 pour le rat, per os: 820 mg/kg.

Présentation. Solution aqueuse contenant 39,6 % de matière active.

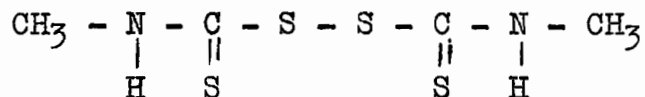
Principales applications. Ce produit s'utilise à raison de 400 à 1200 l par ha. Il est actif sur les fusarioses de l'oeillet et du melon, les verticillooses; les rhizoctonioses, la fonte des semis en général.

Le vapam est également nématocide, insecticide et herbicide.

B) Thiurames

Disulfure de N,N'-diméthylthiurame

Ce produit répond à la formule :



Propriétés chimico-physiques. Le produit technique est une poudre blanchâtre, décomposée par la chaleur. Point de fusion: 102°

Le disulfure de N,N'-diméthylthiurame est présenté sous la forme d'une préparation à 50 %. Le principe actif agit en se décomposant lentement.

Toxicité. Peu toxique pour les animaux à sang chaud, ce produit est irritant pour les muqueuses.

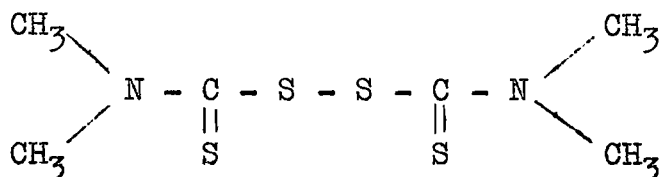
Applications. Le disulfure de N,N'-diméthylthiurame s'emploie à la dose de 20 à 30 grammes par m<sup>2</sup>. Il agit contre les Nématodes, les plantes et sur les cryptogames parasites ainsi que le montre le tableau de DOMSCH (1958) ci-contre.

DL.100 exprimée en ppm pour  
inhiber la croissance du mycelium (d'après DOMSCH 1958)

Produits	Mode d'uti- lisation	Pythium sp.	Rhizoctonia: solani	Fusarium culmorum
Disulfure de N-N'-diméthylthiurame	poudre	50	50	100
N-monométhyl dithiocarbamate	solution	15	30	30
3,5-diméthyl-tétra-hydro-1 3,5,2-H-thiadiazine-2-thione	poudre	50	100	125
Ethylène-bis-dithiocarbamate de sodium	solution	200	1.000	500
Disulfure de tétraméthyl thiurame	suspension	160	800	2.800
Dinitrorhodane benzène	suspension	450	5.000	5.000
Ethylène-bis-dithiocarbamate de zinc	suspension	5.000	5.000	5.000

THIRAME = T.M.T.D.

C'est le disulfure de tétraméthylthiurame



Propriétés chimico-physiques

Poudre cristalline, grisâtre ou jaunâtre, selon la pureté, insoluble dans l'eau. Stable.

Le thirame est compatible avec les produits antiparasites de synthèse. On évitera les mélanges avec les composés cupriques.

Phytotoxicité. Le thirame n'est pas phytotoxique. Il provoque dans de nombreux cas une stimulation de la croissance des végétaux, particulièrement visible sur les graines en germination. LHOSTE et RAVAUULT (1952) ont obtenu sur des semences saines des augmentations de germination atteignant 98 % pour des carottes, 50 % pour des choux, 23 % pour des oignons, 77 % pour des laitues, 485 % pour des haricots...

Toxicité. Le thirame est peu toxique. La D.L. 50, par ingestion, et pour le rat, se situe autour de 865 mg par kg de poids vif. Il peut toutefois causer une irritation assez violente des muqueuses et de la peau lorsqu'il est manipulé sans précaution.

Présentation. Les principales formulations sont les suivantes :

Poudre à 50 % de thirame  
Poudre mouillable à 75 et 80 %

Certaines spécialités réservées aux traitements des semences contiennent, associées au thirame, une certaine quantité de lindane.

Principales applications. Le thirame a été préconisé contre :

- la tavelure des arbres fruitiers. FEEKES (1949) a montré qu'à la dose de 0,00007 % de thirame, 95 % des conidies de Venturia inaequalis étaient tués. Après BYRDE et MARSH (1951), JACK (1952), WADE (1953), BLACK (1953), GERARD, LEIBOVICI et LHOSTE (1955) ont obtenu d'excellents résultats en verger. La dose indiquée est comprise entre 160 et 240 g par hl d'eau.

- la cloque du pêcher (BURGAUD 1954-1957).

- toutes les formes des Bothrytis par pulvérisation des parties aériennes à la dose de 300 g de matière active par hl ou par traitement des semences (LHOSTE et RAVAUULT 1955).

- la fonte des semis causée par Phoma, Alternaria, Fusarium... on utilise le thiram de 200 à 500 grammes par quintal de semences.

Pour protéger les semis de cultures maraîchères, on utilise parfois 200 g de thiram à 80 % par kilogramme de semences. Le produit en excès, celui que la graine ne peut retenir est répandu en même temps que les graines. Il désinfecte ainsi une partie de la terre.

Le thirame a également été recommandé en traitement généralisé du sol à la dose de 20 à 30 kg par ha.

### THIONEB

Le thioneb, produit de fabrication canadienne, est un sulfure de polyéthylène thiurame.

Propriétés chimico-physiques. C'est une poudre jaune dont le point de fusion est à 160°. Le produit se décompose à 180°. Il est pratiquement insoluble dans l'eau et les solvants organiques à froid et stable à température ordinaire.

Il est compatible avec les fongicides ou insecticides organiques de synthèse. Il est incompatible avec la chaux et le mélange thioneb + arseniate de chaux n'est pas souhaitable.



Phytotoxicité. Le thioneb peut être considéré comme non phytotoxi- que. Il possède un effet stimulateur sur la végétation plus ou moins nettement mis en évidence par les auteurs.

Toxicité. La D.L.50, per os, sur rat albinos est de 1320 mg par kg. Le thioneb n'est pas irritant.

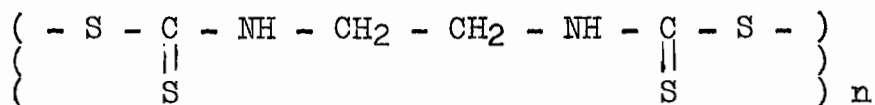
Présentation. Poudre mouillable à 75 % de matière active.

Principales applications. Le thioneb s'emploie à raison de 200 à 300 grammes de la préparation commerciale pour 100 litres d'eau.

Il aurait, dans ces conditions, donné d'excellents résultats sur Plasmopara viticola, Phytophthora infestans, les Oidium, la Septoriose du céleri...

P.E.T.D.

Ce sigle désigne le sulfure de polyéthylène thiurame. La formule de ce corps peut s'écrire :



n est un facteur inconnu.

Propriétés physiques. Le P.E.T.D. est une poudre blanchâtre, insoluble dans presque tous les solvants excepté la pyridine et la diméthylformamide. La solubilisation du P.E.T.D. dans ces solvants entraîne la destruction du produit.

Le P.E.T.D. est instable en présence d'humidité. Le point de fusion est compris entre 115 et 190°.

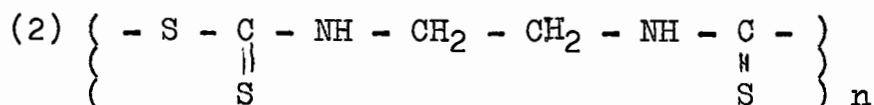
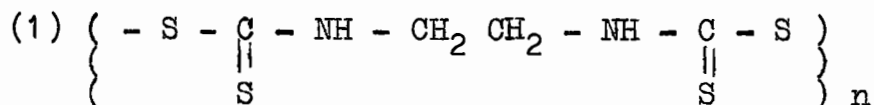
Toxicité. La dose létale 50, sur rat et per os, est de 4500 mg par kilogramme de poids vif. Cette dose, sur souris, par injection sous-cutanée est de 1300 mg par kilogramme.

Le produit peut causer une légère irritation des muqueuses.

Applications. Contre le mildiou et le Brenner de la vigne, le P.E.T.D. s'emploie à la dose de 200 g par hl. Contre Phytophthora infestans, sur pommes de terre : 1,4 à 1,8 kg par ha. Contre Fusicladium des arbres fruitiers : 200 g par kg. Cette dose est également celle qui convient pour le traitement de la septoriose du céleri ou le mildiou de la tomate.

### CARBATENE

Ce nom, proposé comme nom commun désigne un mélange poly (éthylène bis thiurame disulfure) et de poly (éthylène bis thiurame monosulfure) qui répondent respectivement aux formules (1) et (2).



Ces produits sont dans la proportion de 80 et de 20 %. Les premiers travaux sur ce fongicide ont été réalisés par KLOPPING (1951).

Propriétés physico-chimiques. Le Carbatène est partiellement soluble dans les solvants organiques. Il est décomposé par les acides dilués à chaud en dégageant de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone. Son point de fusion est à 135-140°.

Propriétés biologiques. D'après GUILLEMAT & LAMBERT (1959) la dose létale 100 exprimée en milligrammes de matière active par litre est :

sur Botrytis allii de 30 pour le Carbatène  
et de 100 pour le Zinèbe

sur Alternaria citri de 16 pour le Carbatène  
et de 100 pour le Zinèbe

sur Fusarium coeruleum de 6 pour le Carbatène  
et de 34 pour le Zinèbe

sur Plasmopara viticola de 7 pour le Carbatène  
et de 36 pour le Zinèbe

Le Carbatène possède donc des propriétés fongicides extrêmement puissantes qui ont été vérifiées en cultures sur le mildiou de la vigne et la tavelure des arbres fruitiers (LHOSTE-1959).

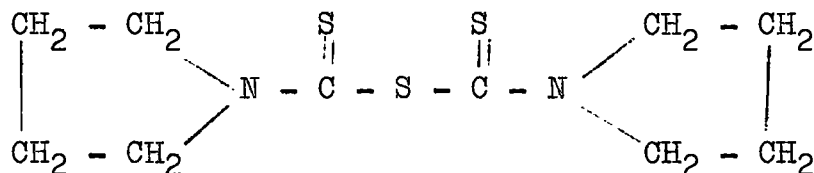
Toxicité. La dose létale 50, pour le rat albinos est d'environ 2000 mg par kg de poids vif.

Présentation et principales applications. Le Carbatène est présenté sous la forme d'une poudre mouillable à 75 % de matière active et d'une poudre à poudrer à 10 %.

Le Carbatène est également présenté en association avec des sels cupriques (voir p.105) ou avec du soufre.

D.P.T.D.

Ce sigle désigne le disulfure de dipyrrolidylthiurame de formule :



dont les propriétés fongicides ont été découvertes en Allemagne vers 1950.

Propriétés chimico-physiques. Le D.P.T.D. est une poudre blanchâtre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et les autres solvants organiques. Le point de fusion du corps pur est situé à 138-140° alors que celui du produit technique est d'environ 120°.

Toxicité. Pour le rat, la dose létale 50, per os, est de 4200 mg par kg. En injection sous-cutanée elle est de 840 mg/kg.

Le produit est quelque peu irritant pour les muqueuses.

Principales applications. Le produit formulé est à 70 % de matière active. Il s'emploie en général à la dose de 500 g pour

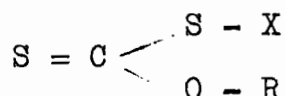
100 litres d'eau pour combattre les maladies suivantes :

Mildiou et Brenner de la vigne, mildiou et Botrytis sur fraisier.

Le D.P.T.D. possède, sur vigne la propriété d'accroître très sensiblement les rendements.

### c) Xanthates

Les Alkylxanthates sont des dérivés de l'acide dithio-carbonique. Ils ont pour formule développée :



où R représente un radical alkyl et X un métal tels que Zn, Cu, ou un métal alcalin tels que Na et K. Ils s'obtiennent par l'action d'un alcoolat sur le sulfure de carbone.

Propriétés physiques et chimiques. Les xanthates alcalins sont très solubles dans l'eau tandis que les sels des métaux lourds, Cu ou Zn, etc... ne le sont pas. Ils possèdent une légère odeur alliagée. Seul le xanthate cuivreux lorsqu'il est purifié est inodore. Généralement ils se décomposent facilement en donnant le sulfure de carbone et l'alcool qui ont servi à leur préparation. Deux xanthates cependant font exception à cette règle, le xanthate cuivreux et le xanthate de zinc qui eux, sont très stables.

Ils sont réducteurs et par oxydation de deux molécules de xanthates on obtient des dixanthogènes.

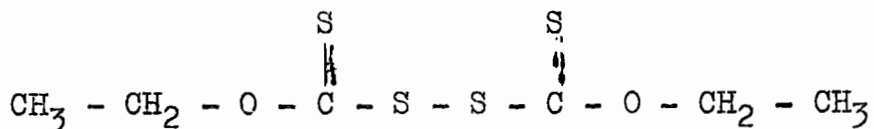
Propriétés biologiques. Les xanthates sont des anticryptogamiques et des corps ayant une action phytocide sélective.

Un certain nombre de xanthates tels l'éther dinitro-phénylique de l'acide xanthique, l'éthyl xanthate de zinc, l'éthyl xanthate de cuivre, l'isopropyl xanthate de zinc et de mercure, possèdent un pouvoir fongicide sur la carie du blé: *Tilletia tritici*.

L'éthyl xanthate de potassium au contraire, sans action sur *Tilletia tritici*, montre des propriétés anticryptogamiques très nettes contre *Sterigmatocystis nigra*, *Trichothecium roseum*.

Penicillium glaucum, Fusarium culmorum, Monilia fructigena.  
Il retarde considérablement le développement de Fusarium oxysporum.

Lorsque l'éthylxanthate de potassium est associé à la bouillie bordelaise on admet qu'il se forme un éthylxanthate cuivreux et un di-éthylthioxanthogène, corps plus ou moins stable de formule:

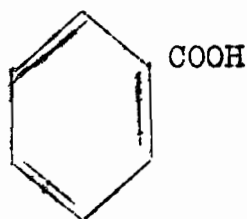


Cette association, éthylxanthate de potassium et bouillie bordelaise faible a été préconisée pour combattre le mildiou de la vigne (GAUDINEAU et de SEZE-1942, LHOSTE-1942).

## LES DÉRIVÉS DU BENZÈNE

Seront groupés, sous ce titre, un certain nombre de produits dont le noyau benzénique est la charpente commune. Ils possèdent tous, à des degrés divers, des propriétés fongicides qui sont plus ou moins largement exploitées.

Acide benzoïque. L'acide benzoïque ou phénylformique répond à la formule suivante :  $C_6H_5CO_2H$  soit :



Propriétés chimico-physiques. L'acide benzoïque est formé de paillettes blanches, presque insolubles dans l'eau froide mais soluble dans l'eau bouillante et les solvants organiques.

Propriétés biologiques. L'acide benzoïque possède des propriétés fongistatiques à l'égard de diverses espèces de cryptogames des genres Penicillium, Aspergillus, Rhizopus, etc.

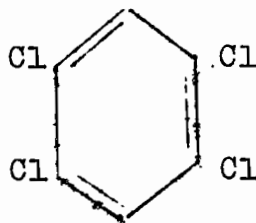
### a) Dérivés chlorés du benzène

Le monochlorobenzène et le p-dichlorobenzène ne sont pas fongicides.

Le tétrachlorobenzène est le premier terme des dérivés chlorés du benzène qui possède cette propriété. (LANSADÉ-1949).

### Tétrachlorobenzène

Sa formule s'écrit :



C'est un **corps** cristallin, blanc, à odeur chlorée.

Sa faible action fongicide a été décelée par LHOSTE et RAVAUULT (1951) sur Tilletia tritici BERK ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

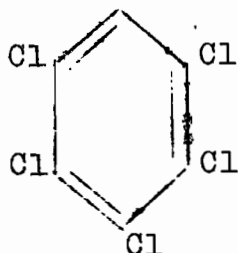
Action des dérivés chlorés du benzène sur Tilletia tritici  
(d'après LHOSTE et RAVAUULT-1951)

Produits	Mode de traitements			
	par trempage		par poudrage	
	Pourcentage en produit pur de la solution aqueuse	Pourcentage d'épis cariés	Quantité de produit pur pour 100 kg de blé	Pourcentage d'épis cariés
Tétrachlorobenzène	0,2	16,8	100 g	6,6
-	0,05	8,2	50 g	4,9
-	0,02	19,2		
Pentachlorobenzène	0,2	6,5	100 g	0
-	0,05	13,5	50 g	2,3
-	0,02	9,4		
Hexachlorobenzène	0,2	0	50 g	0
-	0,05	0	30 g	0
-	0,02	1,2	20 g	0
Témoin	-	13		18,9

On voit, d'après ces résultats que le tétrachlorobenzène possède une action sur Tilletia tritici, mais que cette action est nettement inférieure à celle de ces homologues plus chlorés.

Pentachlorobenzène

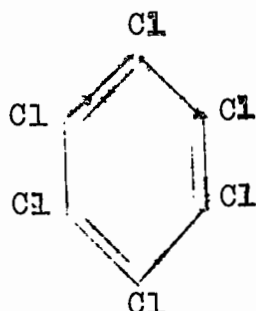
Le Pentachlorobenzène répond à la formule :



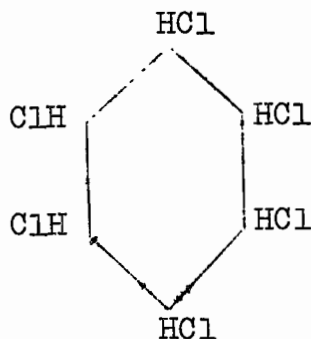
Il se présente sous la forme de cristaux blancs. Son pouvoir fongicide sur Tilletia tritici ne donne pas lieu à d'applications pratiques.

Hexachlorobenzène ou H.C.B.

L'hexachlorobenzène est de la série le produit le plus actif. Sa formule est la suivante :  $C_6Cl_6$  soit :



Il ne faut pas confondre l'hexachlorobenzène avec l'hexachlorocyclohexane que les Anglo-Saxons nomment "benzène hexachloride". Rappelons que la formule de ce dernier composé est la suivante :



Propriétés chimico-physiques. Corps cristallin, blanc, à odeur légèrement chlorée. Solubilité dans l'eau à 0,5 ppm. Solubilité dans les solvants organiques très faible.

Mode d'action. LHOSTE et RAVAUULT (1949) ont montré que l'H.C.B. agissait sur Tilletia tritici par vapeurs et par dissolution dans l'eau nécessaire à la germination des spores. Il semble également que l'H.C.B. pénètre dans la jeune plantule de céréale et lui confère une résistance remarquable à la carie, même lorsque les spores sont contenues dans le sol (LHOSTE et RAVAUULT-1950-1952).

Il est à remarquer que l'H.C.B. n'est actif que sur les espèces du genre Tilletia: T. caries, T. foetida, T. Brevi fasciens, agent de la carie naine. Contre cette dernière espèce,



il faut avoir recours au traitement du sol, le traitement des semences ne suffisant pas. Aucune action fongicide n'a été constatée sur le développement de :

Sterigmatocystis nigra, Trichotecium roseum, Fusarium oxysporum, Penicillium glaucum, Phytophthora infestans, Venturia inaequalis, Monilia fructigena, Peronospora viticola, Oïdium tuckeri, Corticium solani.

Phytotoxicité. LHOSTE et RAVAUULT (1951) ont étudié la phytotoxicité éventuelle de l'H.C.B. sur la gemmule des grains de blé. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Phytotoxicité de l'H.C.B. sur blé  
pourcentage de germination

Etat du grain	Témoin	H.C.B. à 0,2 % par immersion	Formol à 0,25 %	Sulfate de cuivre à 0,5 % + chaulage	Bouillie bordelaise à 2 %
Albumen mis à nu	80	88	48	68	72
Embryon mis à nu	80	72	4	0	4
Embryon fendu longitudinalement	56	68	0	0	4

L'on voit que les différentes préparations auxquelles ont été soumis les grains de blé et les embryons n'ont pas eu d'influence sur la germination des grains traités avec l'H.C.B. alors qu'avec le formol, le sulfate de cuivre et la bouillie bordelaise une perte très importante, voire totale, a été enregistrée.

En ce qui concerne les rendements ceux-ci ont toujours été très satisfaisants et aucune phytotoxicité n'a été décelée.

Toxicité. La dose létale 50, sur poulet Leghorn de 8 semaines, est d'environ 300 mg/kg.

Les signes cliniques de l'intoxication sont, chez les poulets : relâchement du tonus musculaire, plumage ébouriffé, crête tombante, prostration générale, perte de poids.

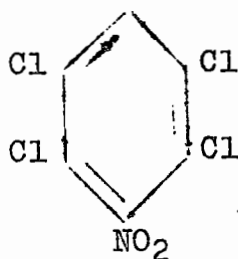
Application. L'H.C.B. s'utilise pour le traitement des blés contre

la carie à la dose de 20 grammes pour 100 kg de semences. Sa faible toxicité et son action sur les spores, qu'elles soient sur le grain ou dans le sol, en fait un produit très intéressant lorsqu'aucune autre maladie n'est à redouter.

b) Dérivés chloro-nitrés

2,3,5,6-Tétrachloro 4-nitrobenzène

Ce produit a pour formule :

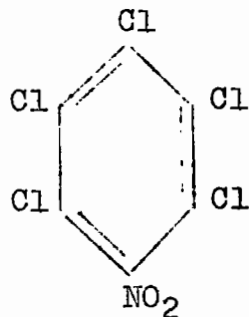


Il possède une action fongicide intéressante contre Rhizoctonia solani et Fusarium coeruleum. Assez phytotoxique il inhibe la croissance des tubercules de pommes de terre.

Application. Il fut préconisé comme produit de conservation des pommes de terre.

1,2,3,5,6-Pentachloro 4-nitrobenzène

Produit contenant un "chlore" de plus que le précédent.



C'est en 1935 que les propriétés fongicides de ce composé ont été mises en évidence. Sa polyvalence est beaucoup

plus étendue que celle des produits précédents du même groupe. En effet le pentachloronitrobenzène est actif sur Botrytis sp., Pythium sp., Rhizoctonia sp., Verticillium sp., Fusarium sp. Contre les Tilletia ce composé est presque aussi actif que l'hexachlorobenzène et possède également la faculté d'immuniser les plantules de blé contre l'attaque des spores contenues dans le sol.

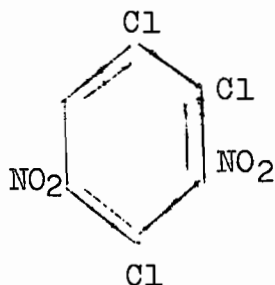
Phytotoxicité. Elle n'est pas négligeable. Le tabac est particulièrement sensible.

Principales applications. Le pentachloronitrobenzène présenté sous la forme d'une poudre à 20 ou 30 % de produit actif est surtout employé pour la désinfection des sols. Il est utilisé à la dose de 2 à 10 g de produit pur par mètre carré ou à raison de 20 à 80 g par mètre cube.

Contre la carie du blé on l'emploie à raison de 30 g par quintal. GRAM (1944) a recommandé l'emploi du pentachloronitrobenzène contre la hernie du chou. D'autres auteurs ont recommandé ce fongicide contre la fonte des laitues provoquée par Sclerotinia minor et Botrytis cinerea, contre la pourriture des bulbes, la Sclérotiniose des endives.

### 1,2,4-Trichloro 3,5-dinitrobenzène

C'est en Allemagne, vers 1939, que le 1,2,4-trichloro-



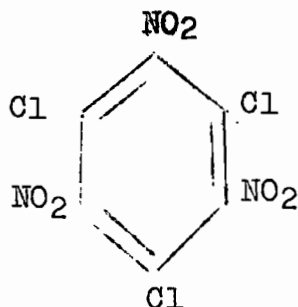
benzène a été conseillé pour lutter contre Plasmodiophora brassicae.

Le produit est présenté en poudre à 20 % de matière active. Il est recommandé à 8-10 grammes de produit pur par mètre carré ou à raison de 100 grammes par mètre cube.

Ne pas traiter moins de huit jours avant la plantation, ce composé pouvant causer des dommages aux cultures du fait de sa phytotoxicité.

1,3,5-trichloro 2,4,6-trinitrobenzène

Ce produit contient un groupe nitré de plus que le produit précédent:



Le trichloro-trinitro-benzène fut expérimenté en Allemagne en 1941 sur Cladosporium fulvum.

Il fut présenté sous forme d'une poudre à 7,5 % de produit actif. La dose d'emploi est de l'ordre de 1 à 2 grammes par mètre carré.

c) Dérivés nitro-thiocyanés

1-Thiocyano 2,4-dinitrobenzène

Le dinitrobenzène thiocyané fut un des premiers composés susceptibles d'être utilisé avec un certain succès contre le mildiou de la vigne. C'est STAUDERMANN, en 1941, qui le premier préconisa ce produit pour cet emploi associé avec de l'oxychlorure de cuivre (Voir p.103). C'est à propos du thiocyano-dinitrobenzène que fut constaté pour la première fois un effet de synergie entre un produit de synthèse et un sel de cuivre. Le mélange contenait 15 % de thiocyano dinitrobenzène et 4,5 % d'oxychlorure de cuivre.

C'est également à propos de ce mélange que les phytopathologistes allemands ont remarqué que la vigne traitée avait une croissance plus vigoureuse que celle ayant reçu une bouillie cuprique riche en cuivre.

## LES DÉRIVÉS DU PHENOL

Ce groupe contient de nombreux produits utilisés dans l'industrie textile, dans l'industrie du caoutchouc, des colles, des adhésifs, etc... Les applications agricoles sont assez réduites car la plupart de ces composés sont très phytotoxiques.

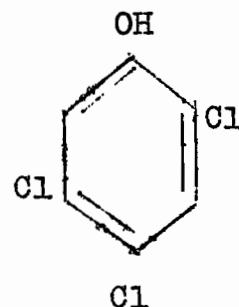
### Paranitrophénol

Il sert essentiellement aux traitements des cuirs et des peaux.



### 2,4,5-trichlorophénol

Le trichlorophénol, sous forme de sels de sels de zinc est utilisé aux U.S.A. pour le traitement du maïs, du riz, du coton. Le trichlorophénol est présenté également sous forme de dérivé acétylé, de dérivé monochloracétylé, de sel monoéthanolamine.



### Pentachlorophénol

Les propriétés chimico-physiques du pentachlorophénol sont les suivantes: cristaux plus ou moins clair, solubilité dans l'eau: 14 ppm à 20°C; tension de vapeur: 0,00011 mm de mercure à 20°C.

Par oxydation le pentachlorophénol se transforme en chloranile (Voir p. 88).

Propriétés biologiques. Le pentachlorophénol est un fongicide puissant mais dont les applications agricoles sont très réduites du fait de sa phytotoxicité. Cette phytotoxicité est exploitée pour détruire certains végétaux. Le pentachlorophénol est également insecticide.

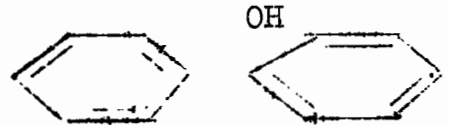
Toxicité. Le pentachlorophénol, surtout à l'état pulvérulent est très sternutatoire et peut provoquer des dermites.

Applications. Pendant le repos de la végétation, à 0,4 % il permet de traiter la moniliose de l'abricotier, le coryneum du cerisier et de l'abricotier.

Les emplois du pentachlorophénol comme fongicide industriel sont beaucoup plus importants: traitement des bois de charpente, des textiles.

Il est utilisé dans la lutte contre les termites.

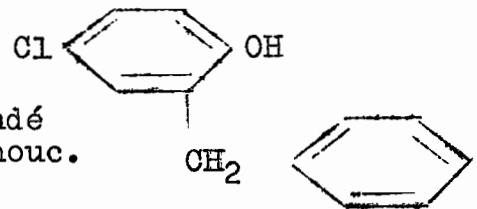
Ortho phénylphénol



En plus de ses applications comme fongicide industriel, l'O. phénylphénol a été préconisé pour combattre les Penicillium des agrumes.

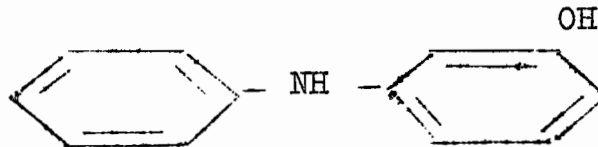
Ortho benzylparachlorophénol

Fongicide uniquement recommandé pour traiter les textiles et le caoutchouc.



M-Hydroxy-diphényl amine

Le m-hydroxy-diphénylamine a pour formule développée



Propriétés chimico-physiques. C'est un solide blanc jaunâtre ou légèrement violacé, dont le point de fusion est à 81° et le point d'ébullition à 195° sous 4 mm de pression. Ce produit est très peu soluble dans l'eau, l'hexane, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone. En revanche, il est très soluble dans l'éthanol, l'acide acétique, l'éthylglycol, l'acétone... Stable, l'hydroxy-diphénylamine distille sans décomposition mais il est sensible à la lumière. Ce produit a les réactions d'un phénol faible, grâce à son groupe OH.

C'est un produit peu toxique.

Propriétés fongicides. Aux doses de 0,3-0,5 pour 1000 le m-hydroxy-diphénylamine est fongicide, en essais de laboratoire contre : *Penicillium italicum*, *P. digitatum*, *Alternaria citri*, *Phomopsis citri*, *Phytophthora parasitica*, *Oospora citri-aurantii*, *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Thielaviopsis paradoxa*, *Gleosporium musarum*, *Fusarium culmorum*, *Chaetomium globosum*.

Des expérimentations conduites pour lutter contre la pourriture des oranges ont donné des résultats intéressants, tant en Espagne qu'en Algérie.

MOREAU (C.), 1957, a étudié le pouvoir fongicide des associations de diborolactate de triéthanolamine et de m-hydroxy-diphénylamine.

#### Hexachlorophène (2,2'-méthylène-bis(3,4,6-trichlorophénol) )

Propriétés biologiques. Ce composé possède à la fois des propriétés bactéricides et fongicides. Au-dessous de 30°C les traitements effectués avec ce produit ne causent aucun effet phytotoxique même lorsque les doses sont de 4 à 8 fois supérieures à la dose normale d'emploi. A des températures supérieures les tomates, les haricots peuvent souffrir. Cette phytotoxicité se manifeste par le jaunissement des feuilles.

Selon les espèces animales la D.L.50 varie de 80 à 300 mg/kg. L'hexachlorophène (2,2'-méthylène-bis(3,4,6-trichlorophénol)) n'est pas irritant pour la peau. Des précautions élémentaires d'hygiène doivent être prises lors de son application.

Application. Ce fongicide s'utilise à raison de 15 à 30 grammes de matière active pour 100 l d'eau.

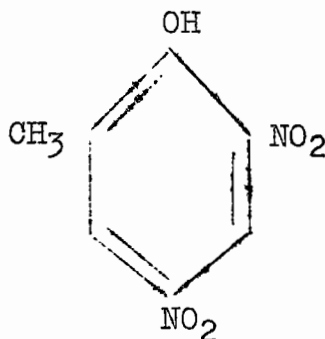
Il est actif sur les mildious, les agents de la fonte des semis, certaines maladies bactériennes, de la tomate et des pêchers.

Dans de nombreux cas ce composé semble posséder une action fongicide égale ou supérieure au zinèbe.

3,5-Dinitro-0-crésol ou D.N.O.C.

Ce corps est un produit ancien et qui a fait en France l'objet de nombreuses études auxquelles ont participé TRUFFAUT, PASTAC...

La formule développée de ce produit peut s'écrire de la façon suivante :



Propriétés chimico-physiques. C'est un corps présenté à l'état pâteux, semi-cristallisé, inodore, non irritant. Point de fusion: 86°C. Peu soluble dans l'eau. En revanche, les sels de sodium et d'ammonium sont beaucoup plus solubles. Le DNOC est soluble dans l'huile.

A l'état sec le DNOC pur est explosif.

Action biologique. Le DNOC est un toxique dont le pouvoir pénétrant est très puissant. Il est fongicide, ovicide, insecticide. Il est très phytotoxique et s'utilise comme désherbant (LHOSTE-1958).

Toxicité. La dose létale 50, pour le rat, est de 7 à 10 mg par kg.

Applications. Le DNOC est un fongicide qui s'utilise surtout pour les traitements d'avant débourrements des arbres fruitiers pour les préserver de l'attaque des agents de la moniliose, de la cloque, de la tavelure. Le DNOC très phytotoxique ne peut être appliqué que pendant le repos de la végétation.

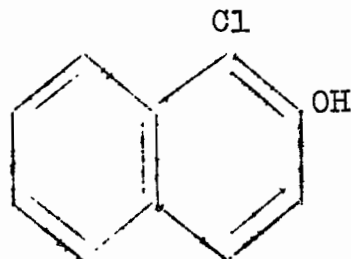


Naphtol

Alpha chloro beta naphtol

Le produit a été étudié en France de 1945 à 1948 par LHOSTE, (Documents non publiés) et par CHOMETTE (1948). Les recherches comme fongicide anticarie n'ont pas été suivies d'application pratique.

Au contraire, le chloro-naphtol a été utilisé pour le traitement d'hiver des arbres fruitiers et pour le traitement des pêchers contre Taphrina deformans.

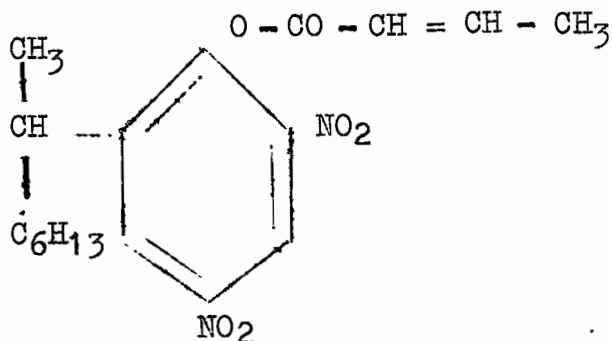


Le chloronaphtol est également doué de propriétés ovicides et insecticides.

La toxicité de ce produit est relativement faible mais il peut provoquer des dermatoses.

### Dinitrophénylcrotonate

Le dinitrophénylcrotonate est également désigné sous le nom de méthyl heptyl dinitrophényl crotonate et répond à la formule :



Propriétés chimico-physiques. Le dinitrophénylcrotonate est un liquide visqueux noirâtre, d'odeur légère. Il est soluble dans les solvants organiques, stable, sauf en présence de préparations très alcalines comme les bouillies sulfocalciques.

Propriétés biologiques. Le dinitrophénylcrotonate est fongicide et acaricide. Mais c'est surtout la première de ces deux propriétés qui présente le plus grand intérêt. En effet ce produit est très efficace sur tous les champignons du genre Oïdium et il aurait sur ces champignons un pouvoir curatif.

Il peut provoquer des accidents de végétation lorsqu'il est appliqué à une température supérieure à 35° et lorsqu'il sèche lentement sur les plantes traitées.

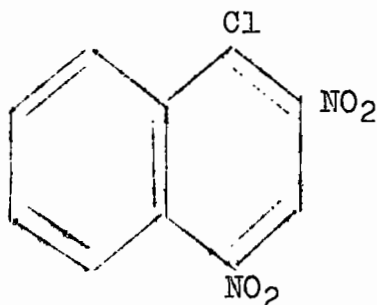
Toxicité. La dose létale 50, per os, pour le rat albinos serait de 8000 mg par kg de poids vif.

Présentations. Poudre mouillable à 25 %, concentrés émulsionnables dans l'eau à 25 et 50 %, poudres à 1,5 et 3 % de matière active c'est-à-dire d'environ 9 parties de dinitrophénylcrotonate et de 1 partie d'autres phénols et dérivés dont le dinitro méthyl heptil phénol.

Principales applications. Le dinitrophénylcrotonate est utilisé de 10 à 30 gr de produit pur par litre contre toutes les espèces d'oïdium: de la vigne, des arbres fruitiers, des cucurbitacées, des cultures florales. CIFERRI (1955) insiste sur les qualités de ce produit pour combattre Oïdium tabace.

1-CHLORO-2,4-DINITRONAPHTALENE

SOENEN & WEROTTE (1956), puis SOENEN et GROSSMANN (1958) ont décrit les propriétés fongicides du 1-chloro 2,4-dinitro-naphtalène, encore désigné par le sigle C.P.R.32.



Phytotoxicité. Non phytotoxique, exerçant parfois un effet stimulant sur la végétation.

Présentation. Poudre mouillable à 70 % de matière active.

Principales applications. Les conclusions des travaux effectués en 1958 permettent de conclure à l'intérêt du C.P.R.32 sur Plasmopara viticola, Phytophthora infestans de la pomme de terre, Pseudoperonospora humule du houblon, Cladosporium fulvum de la tomate, Melampsora populnea du peuplier, Septoria apii du céleri, Coryneum beyerinckii et Megacladosporium carpophilum du pêcher, Pseudopeziza ribis du groseillier.

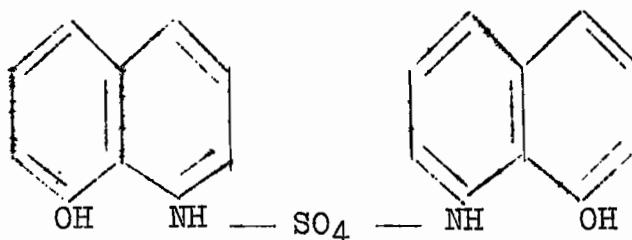
Contre toutes ces maladies cryptogamiques le C.P.R.32 s'utilise de 0,1 à 0,3 %

DÉRIVÉS DE L'OXYQUINOLEINE

Le produit le plus anciennement connu de cette série est le sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine dont les propriétés fongicides furent mises en évidence par FRON (1936). Plus récemment la découverte des propriétés fongicides de l'hydroxyquinoléate de cuivre attira l'attention des agronomes.

Sulfate neutre d'ortho oxyquinoléine

Ce produit a pour formule développée :



C'est un composé stable, compatible avec la plupart des autres produits antiparasitaires, sels de cuivre exceptés. Ne provoquant pas la coagulation des sucs protéiques, le sulfate d'oxyquinoléine a été utilisé comme fongicide endothérapie.

ZENTMYER (1943) a étudié le mécanisme de l'action du 8-hydroxy-quinoléine. Cet auteur a montré que le benzoate de 8-hydroxy-quinoléine (et d'autres composés organiques tels que acide benzoïque, p. nitrophénol, dihydrochlorure de diaminoazobenzène, vert malachite, etc) pouvait servir d'antidote à la toxine produite par un champignon parasite Ceratostomella ulmi, mais CIFERRI & BALDACCI (1946) n'ont pas vérifié ce mécanisme sur Alternaria tenuis. Ces auteurs arrivèrent à la conclusion qu'il existe une interférence entre l'action du SO<sub>4</sub>Zn et l'hydroxyquinoléine et entre l'action du CU SO<sub>4</sub> et ce même produit. Mais ces interférences sont de natures diverses.

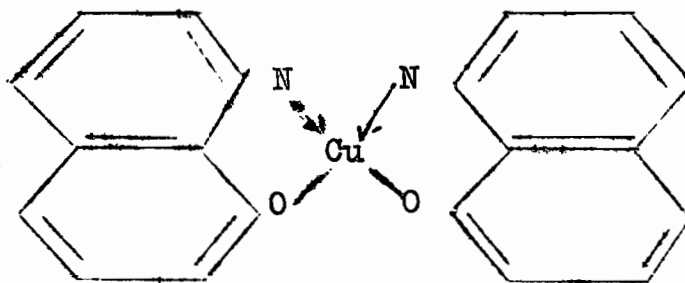
Un fait est certain: les dérivés zinciques et cupriques de l'hydroxyquinoléine sont des fongicides de qualité.

Applications. L'hydroxyquinoléine est utilisé comme fongicide général pour la lutte contre les agents de la fonte des semis; pour combattre les cryptogames provoquant la formation des chancres...

TRUHAUT (1958) signale, d'après LETTRE (1954) que l'hydroxy-8-quinoléine "apparaît pour le moins suspect" d'être cancérogène, bien que UMEIDA (1957) dit "avoir obtenu des résultats négatifs après injection intra-testiculaire de ce composé chez le hamster". "Quoi qu'il en soit" poursuit TRUHAUT "les résultats signalés doivent inciter à une grande prudence dans l'emploi de ce produit, en particulier comme fongicide...".

8-hydroxyquinoléate de cuivre

Ce produit est désigné maintenant sous le nom d'oxynate de cuivre. Sa formule probable est la suivante :



Le terme de Cu-8-quinoléate a également été utilisé pour désigner ce corps.

Propriétés chimico-physiques. C'est une poudre cristalline verdâtre, très stable, non hygroscopique, de densité apparente de 1,75. Ce produit est insoluble dans les solvants organiques à froid. L'eau en dissout 0,7 g pour 1000 l et un litre d'orthodichlorobenzène en dissout 0,4 g. L'oxinate est stable à la lumière et à la chaleur. Il est compatible avec les produits de synthèse. Sa teneur en cuivre métal est de 18 %.

Propriétés biologiques. CIFERRI & SCARAMUZZI (1947) ont étudié le pouvoir fongicide de l'oxinate de cuivre. Ces auteurs ont donné l'échelle de sensibilité suivante :

Fusarium solani > sclerotinia fructicola > Botrytis cinerea >  
Macrosporium sarcinaeforme > Alternaria tenuis > Cladosporium  
herbarum > Helminthosporium oryzae.

Ils ont démontré également, en utilisant la méthode de QUARTAROLI (1927) que l'oxinate libérait des ions-cuivre, après la germination des conidies de plusieurs espèces, à deux concentrations. Ce produit semble donc agir en se décomposant. L'oxinate de cuivre n'est pratiquement pas phytotoxique.

Toxicité. La dose létale aiguë, pour le rat est de l'ordre de 10000 mg par kg. Sur des lapins, une intoxication chronique de 1 g d'oxinate deux à trois fois par semaine, jusqu'à ce qu'ils l'aient absorbé 23 fois, n'a provoqué aucune perturbation notable dans leur organisme (ZUBER & MARCOU-1954).

Présentations. Pâte liquide à 20 %, poudre à 15 % de matière active.

Applications. Les principales applications de l'oxinate de cuivre sont le traitement des semences et le traitement des arbres fruitiers.

Contre la carie du blé (*Tilletia tritici*) PONCHET, GUNTZ et LANSADE (1951) ont montré la bonne action de l'oxinate, sauf contre les spores contenues dans le sol.

Contre la tavelure, DARPOUX (1957) a montré que ce fongicide, à la dose de 30 à 50 g, possédait une très bonne efficacité. À la dose de 70 à 120 g il possède une action curative.

L'oxinate possède un pouvoir fongicide notable sur les agents de la cloque, de la moniliose, des fusarioses, des septorioses, etc...

L'oxinate est également utilisé pour préserver les textiles contre les moisissures.

### 8-hydroxyquinoléate de zinc

Ce produit est beaucoup moins utilisé que son homologue cuprique. D'après CIFERRI & SCARAMUZZI (1947) il est doué de propriétés fongicides intéressantes. Ces auteurs ont donné l'échelle de sensibilité suivante, pour quelques espèces de champignons :

Fusarium solani > Sclerotinia fructicola >> Alternaria tenuis >  
Botrytis cinerea > Helminthosporium oryzae >> Cladosporium  
herbarum = Macrosporium sarcinaeforme.

Cette échelle de sensibilité est quelque peu différente de celle qui fut donnée à propos de l'oxinate de cuivre.

LES QUINONES

Ce groupe de produits contient un certain nombre de composés dont les propriétés fongicides sont remarquables.

Parmi les quinones expérimentées les plus actives sont, d'après SCHOENE, TATE & BRASFIELD (1949) celles citées dans les tableaux suivants, c'est-à-dire des p.benzoquinones et des 1,4-naphthoquinones.

1° - Effets de la chloruration sur le pouvoir fongicide de la p.benzoquinone sur *Alternaria solani*

Produits	Toxicité en ppm : doses léthales 50 sur lames	Doses léthales 95 : sur feuillage de tomate
p.Benzoquinone	30	2.000 (+)
2,5-dichloro-p.benzoquinone	11	600
2,6-dichloro-p.benzoquinone	28	220 (+)
tétrachloro-p.benzoquinone	8	60
2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-p.benzoquinone (acide chloranilique)	18	180 (+)
(+) phytotoxique		

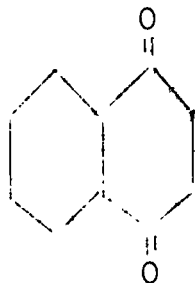
2° - Effets de différents groupes sur le pouvoir fongicide de 1,4-naphthoquinone sur *Alternaria solani*

Produits	D.L.50 en ppm : sur lames	D.L.95 : sur feuillage de tomate
1,4-naphthoquinone	7	450 (+)
2-méthyl-1,4-naphthoquinone	18	2.000 (+)
2-méthoxy-1,4-naphthoquinone	13	300 (+)
2-chloro-1,4-naphthoquinone	4	550 (+)
2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone	0,9	38 (+)
2-chloro-3-hydroxy-1,4-naphthoquinone	25	2.000 (+)
9,10-phénanthrènequinone	4	450 (+)
(+) phytotoxique		

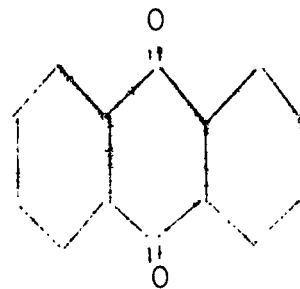
A titre de documentation générale, les formules des principaux produits cités seront données ci-dessous :



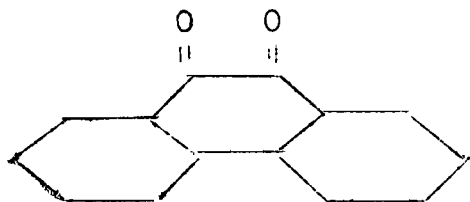
p. benzoquinone



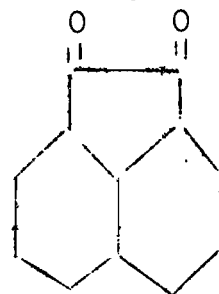
1,4-naphthoquinone



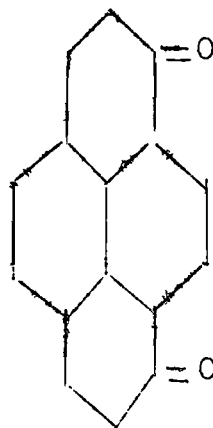
9,10-anthraquinone



9,10-phénanthrènequinone



1,2-acénaphthènequinone



3,10-pyrènequinone

Mode d'action des composés quinoniques. Peu de renseignements ont été publiés concernant le mode d'action des quinones sur les cryptogames inférieurs. COLWELL & Mc CALL (1946) ont rapporté que certains composés contenant un groupe "thiol", inhibe l'action fongicide du 2-méthyl-1,4-naphthoquinone et du 2-chloro-3-méthyl-1,4-naphthoquinone, mais n'inhibe pas celle du 2-méthoxy-3-méthyl-1,4-naphthoquinone. Ces auteurs suggèrent que la toxicité des deux premiers est due au blocage des enzymes du cryptogame ou de ses métabolites contenant le groupe "thiol" mais ils reconnaissent que cette explication est insuffisante, étant donné que l'action du troisième composé n'est pas affectée. Il est à noter que de nombreuses quinones réagissent avec de nombreux constituants

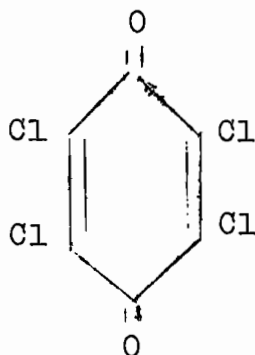


de la cellule végétale comme les protéines, les acides aminés, les enzymes. D'autre part, la réduction des quinones en hydroquinones, transformation facile, peut jouer un rôle important dans l'action de ces produits.

En fait, aucune théorie valable n'a pu être élaborée sur le mode d'action des quinones.

Deux quinones ont surtout bénéficié d'une large application dans le domaine agricole : le tetrachloro-p.benzoquinone ou Spergon et le 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone ou Dichlone. Le premier fut introduit dans la pratique à partir de 1940 et le second en 1943 par TER NORST & FELIX.

#### Spergon ou tétrachloro-p.benzoquinone



Propriétés chimico-physiques. Cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, mais donnant à l'eau une couleur violette due à des traces d'un produit d'hydrolyse: l'acide chloranilique. Cette hydrolyse est accrue en milieu alcalin, réduite en milieu acide. Très peu soluble dans les solvants organiques. Point de fusion: 290°C d'après GREBE (1943).

BURCHFIELD & Mc NEW ont décrit une méthode de dosage très sensible utilisant l'acétone et la diéthylamine.

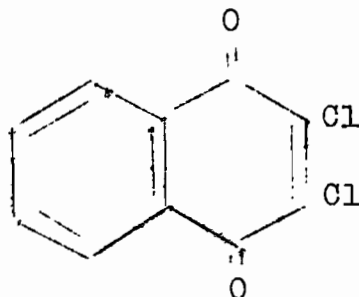
Phytotoxicité. Très faible.

Présentation. Poudre à 50 %.

Applications. Le Spergon est recommandé pour le traitement des semences : maïs, pois, haricots, arachide, sorgho, tubercules de pommes de terre, etc...

Les doses d'emploi varient de 100 à 300 g de préparation commerciale par quintal de semence.

Dichlone ou Phygon ou 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone



Propriétés chimico-physiques. Cristaux jaunes, à point de fusion de 193-196°C. Solubilité dans l'eau: 0,1 ppm. Solubilité très faible dans les solvants organiques. Ce produit est beaucoup plus stable que le Spergon.

La compatibilité avec tous les produits organiques est bonne sauf avec les arseniates, le sulfate de nicotine, les produits cupriques et organo mercuriques où elle est douteuse.

Toxicité pour les animaux à sang chaud. D.L.50 pour le rat est de 2250 mg par kg de poids vif. Ne pénètre pas à travers les muqueuses et la peau.

Phytotoxicité. Assez faible, sauf en mélange avec des huiles.

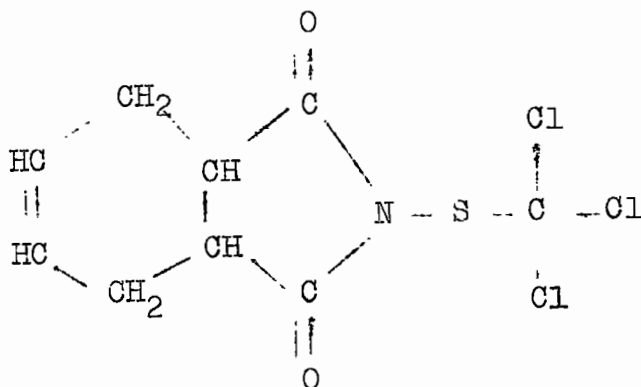
Présentation. Poudre mouillable à 50 % de Dichlone.

Applications. Le Dichlone à la dose de 40 à 80 g par hectolitre d'eau est recommandé pour lutter contre les maladies cryptogamiques du feuillage : tavelure des arbres fruitiers, mildiou des pommes de terre et des tomates dû à Phytophthora infestans, etc...

Le Dichlone s'emploie également pour le traitement des semences de maïs, betterave, riz, épinard, etc... à la dose de 7 à 28 g par boisseau U.S.

CAPTANE ou S.R.406

Ce produit a été découvert aux U.S.A. en 1947, dans les laboratoires de la Standard Oil Development C°. Sa formule est la suivante :



Le nom complet est: N-trichlorométhylmercaptocyclohexène-dicarboxinide. C'est un dérivé de produits pétroliers.

Propriétés chimico-physiques. Le captane pur se présente sous la forme de petits cristaux blancs dont le point de fusion est à 172°C. Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'huile mais partiellement solubles dans les solvants organiques. Sensible aux bases fortes, le captane est stable en milieu neutre ou légèrement acide.

Le captane est compatible avec l'arséniate de plomb, le DDT, le parathion, le chlordane, le toxaphène, le ferbam... Il est incompatible avec la chaux et tous produits alcalins. Associé à l'huile blanche il peut provoquer des phénomènes de phytotoxicité.

Propriétés biologiques. Le captane est surtout un fongicide à action préventive. Certains auteurs ont même constaté qu'il pouvait détruire des filaments mycéliens ayant pénétré depuis quelques heures dans le parenchyme foliaire. Le captane pourrait être véhiculé par le système vasculaire des végétaux.

Le captane agit sur de très nombreux champignons parasites parmi lesquels on peut citer :

Pythium sp., Fusarium sp., Rhizoctonia sp., Plasmodiopsis viticola, Phytophthora infestans, Pseudoperonospora envensis, Taphrina deformans, Mycosphaerella sentina, Septoria apii, S. lycopersici,

S. chrysanthemella, Guignardia bidwellii, Venturia inaequalis, V. pirina, Megacladosporium carpophilum, Glomerella lindemuthianum, G. lycopersici, G. lagenorium, Coccoomyces hiemalis, Botrytis cinerea, Tilletia caries, Ustilago levis, U. avenae, U. hordei, U. nuda, U. tritici, Coryneum beijerinckii, Cercospora beticola.

Le captane est pratiquement sans action sur les Erysiphacées et les Pucciniacées.

Phytotoxicité. Les végétaux supportent bien le captane. Le captane exerce une action stimulante sur certaines plantes.

Toxicité. La dose létale 50 per os, est pour le rat albinos de 15000 mg/kg. Aux U.S.A. la dose de 100 ppm est tolérée sur les végétaux consommables. Le captane se présente sous la forme d'une poudre mouillable à 50 % de matière active et sous la forme d'une poudre à 5 %.

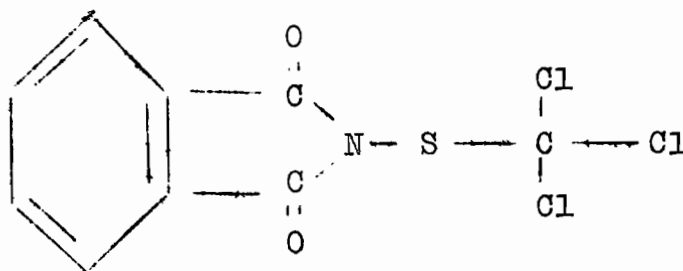
Applications. Le captane s'emploie, dans les conditions normales à la dose de 125 à 250 g.

Les principales applications du captane sont :

- traitements de la vigne jusqu'à la véraison, contre le mildiou
- traitements des arbres fruitiers contre la tavelure, la moniliose, la cloque...
- désinfection de certaines semences: betterave, lin, colza...
- Traitement contre le Botrytis des fraisiers (KIRBY, MOORE et WILSON-1955)

N-TRICHLOROMETHYLTHIOPHTALIMIDE

Ce composé est assez voisin du Captane, ainsi que le montre la formule développée :



Propriétés chimico-physiques. Poids moléculaire: 296,56; non volatil; insoluble dans l'eau, peu soluble dans les solvants organiques, hydrolyse rapide en milieu alcalin et à température élevée.

Toxicité. Produit très peu toxique. Les rats supportent des doses de l'ordre de 10000 mg par kg. Les intoxications chroniques conduites avec 1000, 3200 et 10000 ppm n'ont provoqué aucune mortalité.

Phytotoxicité. Le N-trichlorométhylthiophthalimide est quelque peu phytotoxique sur certaines variétés de poires, sur les jeunes vignes lorsque les applications de produit sont trop abondantes.

Présentation. Poudre mouillable à 50 % de matière active.

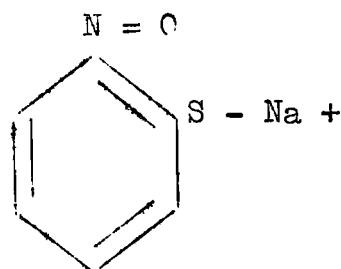
Applications. Des résultats très intéressants ont été obtenus avec ce produit contre Phytophthora infestans, Alternaria solani, Colletotrichum phomoides, Pseudoperonospora cubensis, Erysiphe cichoracearum, Bremia lactucae, Coryneum beijerincki, Venturia inaequalis, Diplocarpon rosae, Plasmopara viticola, etc... Les doses d'emploi de la préparation commerciale varient entre 125 et 300 g par hl d'eau.

LES PYRIDINETHIONES

Les produits classés dans cette partie constituent un groupe nouveau de fongicides de la famille des acides thiohydrosamiques cycliques. Ils sont présentés sous forme de sels.

Les principaux sont les suivants :

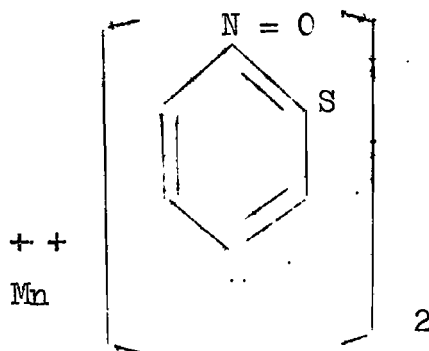
2-pyridinéthione-1-oxyde de sodium



Ce sel est un solide blanc pouvant contenir deux molécules d'eau. Le sel anhydre fond à 252-254°. Soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques.

2-pyridinéthione-1-oxyde de manganèse

Sel de couleur jaune, insoluble dans les solvants organiques et très peu soluble dans l'eau: 5 mg par litre.

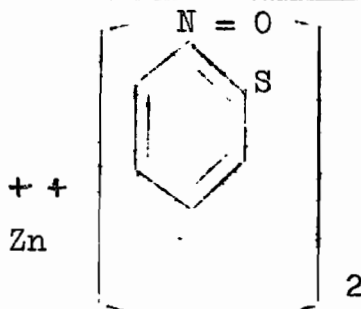


Propriétés biologiques: Ce corps a été reconnu actif au laboratoire sur les champignons suivants : Rhizoctonia, Fusarium, Pythium, Phytophthora, Sclerotinia, Monilia, Verticillium, Colletotrichum, Botrytis, Streptomyces, Armillaria, Ceratostomella ... et sur les bactéries ci-après : Corynebacterium, Xanthomonas, Pseudomonas.

Toxicité. La dose létale 50 est pour le rat mâle de 1000 mg par kg de poids vif et pour le rat femelle de 400 mg.

Principales applications. L'usage de ce produit n'est pas encore très répandu. Il est conseillé de l'expérimenter en traitement du sol à la dose de 10 à 50 g d'une poudre à 50 pour cent de matière active pour 10 mètres carrés.

2-pyridinéthione-1-oxyde de zinc



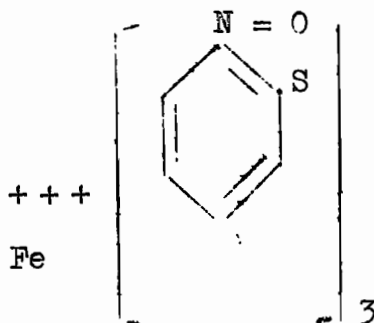
Le sel de zinc se présente sous l'aspect d'un solide blanc, insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau à raison de 1 milligramme par litre.

Point de fusion: 231-233°.

Son pouvoir fongicide s'exerce sur les mêmes champignons et bactéries qui ont été cités à propos du sel de manganèse et ses applications envisagées sont comparables.

Toxicité. Dose létale 50 pour le rat femelle : 117 mg/kg et pour le rat mâle, 207 mg/kg.

2-pyridinéthione-1-oxyde de fer



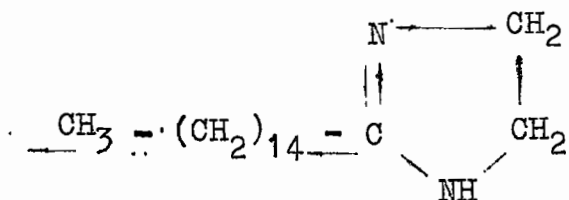
Au point de vue des propriétés physiques, le sel de fer diffère nettement par sa couleur qui est bleu-sombre. Son point de fusion est 190-191°. Pratiquement insoluble aussi bien dans l'eau (1 mg par litre) que dans les solvants organiques.

Sa dose létale 50 est pour les rats et femelles, voisine de 4000 mg/kg. C'est donc de loin le composé le moins toxique de la série.

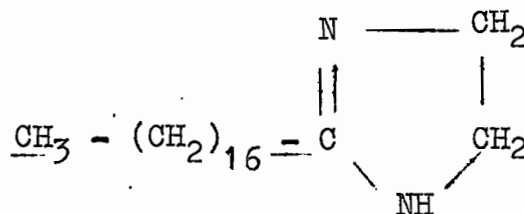
### LES GLYOXALIDINES

De nombreux dérivés de la glyoxalidine ont été étudiés pour leurs propriétés fongicides. Parmi les produits qui ont retenu l'attention des spécialistes on peut citer :

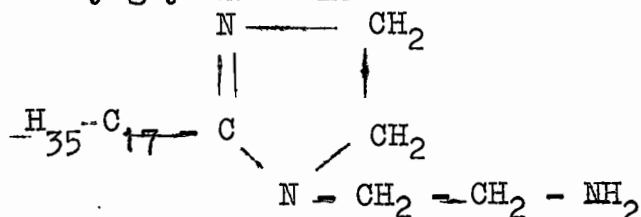
le Pentadécylglyoxalidine



le 2-heptadécylglyoxalidine



la 1-aminoéthyl-2-heptadécylglyoxalidine



la 1-hydroxyéthyl-2-heptadécylglyoxalidine



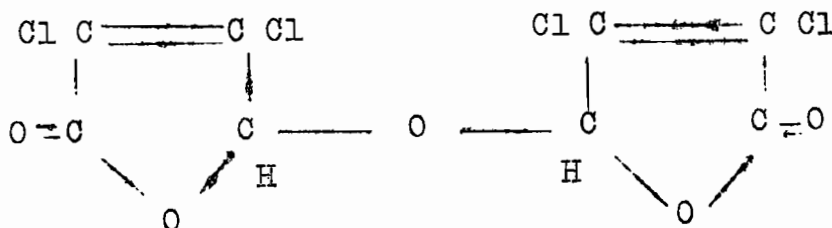
Aux U.S.A., la 2-heptadécylglyoxalidine est commercialisée depuis plusieurs années. Il semble que son action fongicide immédiate soit satisfaisante, mais que son effet rémanent soit insuffisant. MARSH (1952) compare l'action des glyoxalidines à celle de la bouillie sulfocalcique. BURNET (1952) considère que l'adjonction de chaux à ces divers produits est souhaitable.

### Acétate de n-dodécylguanidine

Les propriétés fongicides de l'acétate de n-dodécylguanidine sont de découvertes plus récentes. CATION (1958) a publié les résultats qu'il a obtenus avec ce produit contre Venturia inaequalis à la dose de 453 à 675 g pour 375 litres d'eau. Ce même auteur et KLOS & REBMAN (1958) ont constaté l'efficacité de cet acétate sur Coccomyces hiemalis et FULTON (1958) sur Mycosphaerella fragariae.

ANHYDRIDE MUCCOCHLORIQUE

Ce nom a été donné à un produit désigné avec plus de précision de la façon suivante : bis-(3,4-dichloro 2(5)-fura monyl) éther.



C'est l'isomère alpha qui est le plus abondant. Son point de fusion est à 141°3 C. L'isomère beta, dont le point de fusion est à 180°C, est présent en petite quantité.

Propriétés chimico-physiques. Produit solide, insoluble dans l'hexane, l'éther de pétrole et l'eau. Soluble dans l'acétone, l'éther et les hydrocarbures aromatiques.

Toxicité La dose léthale 50 sur rats albinos, par voie orale, est de 2200 mg par kg de poids vif, sous la forme d'une suspension à 1 %.

Présentation. Poudre mouillable à 50 pour cent de matière active.

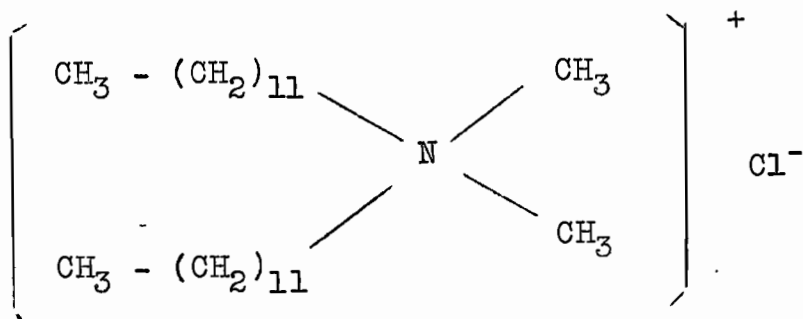
Principales applications. Ce produit est encore au stade expérimental. Son action serait comparable à celle du Captane, du Phygon, de la Glyodine, du Ferbam..., sur la tavelure des arbres fruitiers.

D'après d'autres essais, ce produit aurait donné des résultats prometteurs contre Fusarium curvularia trifolia, Puccinia cacabata, Alternaria sp., Rhizopus sp., Phytophthora infestans,...

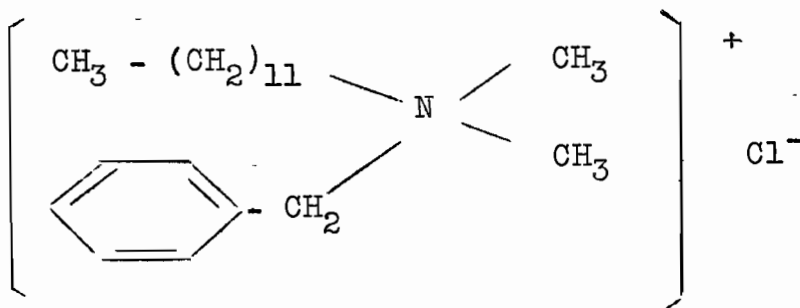
AMMONIUM QUATERNAIRES

On donne ce nom à toute une série de composés dont les propriétés bactéricides et désinfectantes sont largement exploitées en hygiène. Quelques-uns des produits appartenant à cette série ont été expérimentés comme fongicides, notamment le phénylmercure triéthanol ammonium. Des essais d'applications pour le traitement des arbres fruitiers ont été réalisés. L'action de ce produit est bonne mais son effet est de courte durée et il n'est pas sans phytotoxicité.

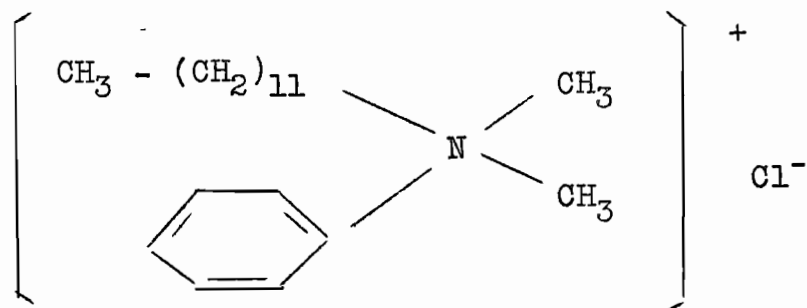
Quelques exemples d'ammonium quaternaires



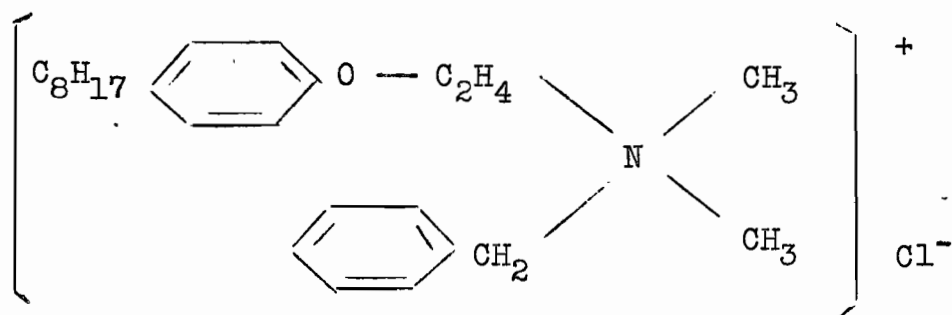
Chlorure de diméthyl-dilauryl-ammonium



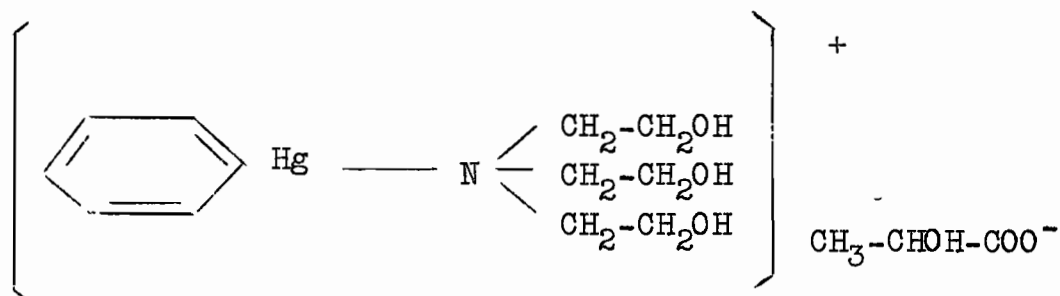
Chlorure de diméthyl-lauryl-benzyl-ammonium



Chlorure de phényl-lauryl-diméthyl-ammonium



Chlorure de isobutyl-phénoxy-éthoxy-éthyl-diméthyl-benzyl-ammonium



Phényl mercure triéthanol ammonium lactate

On remarquera que ce dernier composé aurait pu être classé parmi les organo-mercuriels (voir p.38).

4ème PARTIE : FONGICIDES ORGANIQUES (Supplément)

DICHLORONITROANILINE

Ce produit est surtout recommandé contre les Botrytis.

Propriétés chimico-physiques. C'est un corps solide, jaune, cristallin, inodore. La dichloronitroaniline est relativement stable à l'hydrolyse et à l'oxydation. Elle est facilement réduite par le zinc et l'acide en phénylènediamine. Cette réaction sert de base aux méthodes de dosage. Dans la pratique, le produit peut être associé à la bouillie bordelaise et à la bouillie sulfocalcique et avec la plupart des fongicides et insecticides connus.

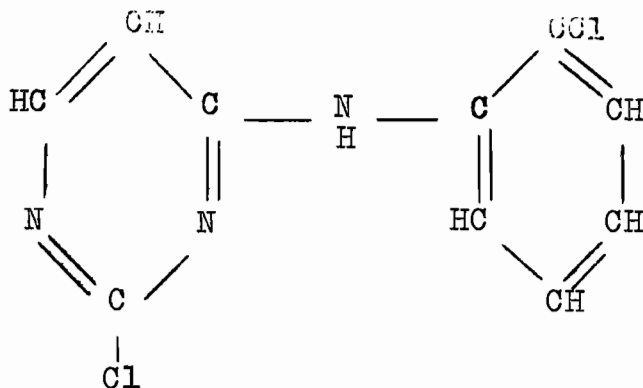
Propriétés biologiques. La dichloronitroaniline semble active uniquement sur les champignons des genres Botrytis et Rhizoctonia. Ce fongicide n'est pas phytotoxique et seuls les jeunes plants de laitues le supportent mal.

Toxicité. Sur rat, per os, la DL 50 dépasse 1500 mg/kg. Ce composé ne possède aucune action irritante.

Présentation. La dichloronitroaniline est recommandée pour traiter les laitues, les tomates, les tulipes, les endives... Le produit s'emploie soit pour le traitement du sol, soit pour le traitement du feuillage.

DYRENE

Ce nom désigne la 2,4-dichloro 6,0-chloraniline-5-triazine dont la formule s'écrit :



Le Plant Disease Reporter n°3 du 15 mars 1960, p.167-9 et 176-8 donne sous la signature de THAYER et de POWELL, des renseignements intéressants sur ce produit.

Le dyrène est utilisé seul ou en association avec des sels métalliques contre Cercospora apii et Pseudomonas apii. Il est également efficace contre Venturia inaequalis.

Le dyrène est présenté actuellement sous forme de poudre mouillable à 50 %.

### HEXACHLOROPHENE

Ce produit est désigné sous le nom chimique de 2,2'-méthylène bis(3,4,6-trichlorophénol). On trouvera des renseignements sur ce produit dans "Agricultural Chemical" de juin 1959. L'hexachlorophène est peu toxique. Sur le rat la dose létale 50 est de 80 à 300 mg/kg.

5ème PARTIE

LES ASSOCIATIONS DE DIFFERENTS FONGICIDES

- LES PHENOMENES DE SYNERGIE -

---

Lorsqu'on mélange deux ou plusieurs fongicides, on peut obtenir des effets extrêmement intéressants. Ces effets peuvent être de trois natures :

- 1°/ Les actions fongicides des produits restent indépendantes.
- 2°/ Les actions fongicides des produits peuvent rester indépendantes, mais sont cumulatives.
- 3°/ Les actions fongicides s'ajoutent. On dit alors qu'il y a synergie entre les différents composants du mélange.

Le premier cas ne retiendra que peu notre attention, car au point de vue physiologique, il ne pose pas de problème. On aura un mélange de cette catégorie en mélangeant deux fongicides spécifiques utilisés simultanément, l'un agissant sur un champignon, l'autre sur un autre.

Dans le second cas, ces actions peuvent être définies comme des actions toxiques se faisant dans des voies différentes pour chacun des éléments du mélange. Un produit, par exemple, agira sur les enzymes d'un champignon, l'autre sur les substances protéiniques.

Supposons qu'une certaine concentration d'un fongicide A tue 80 % des spores d'un champignon et qu'un autre produit B en tue 60 %. Si l'on utilise les deux fongicides en mélange, on obtiendra les 80 % de mortalité dus au toxique A, plus 60 % des 20 % restants, soit 12 % dus au toxique B. La mortalité totale provoquée par le mélange sera donc théoriquement de 92 %.

Dans le troisième cas, la synergie est réelle lorsque les phénomènes enregistrés sont conformes à la définition de WACHT (1929). "La synergie, écrit-il, est le phénomène que l'on remarque lorsque l'effet pharmacodynamique engendré par le mélange de deux produits chimiques, ou plus, n'égale pas la simple somme des effets propres à chacun des constituants pris individuellement".

Ces trois catégories d'action fongicide des mélanges ne sont pas toujours tellement faciles à délimiter. Nous considérons, néanmoins, que les exemples cités ci-après appartiennent à la troisième catégorie.

### Exemples de synergie

Depuis longtemps, pour des raisons économiques ou physiologiques, on a cherché à réduire les quantités de cuivre dans les traitements anti-mildiou de la vigne. On a cherché à les réduire car, jusqu'à présent, l'emploi des fongicides organiques de synthèse s'est soldé par des échecs plus ou moins partiels pour lutter contre cette maladie. Ces échecs sont en général imputables à la persistance insuffisante de ces composés. La solution qui est apparue la plus intéressante réside dans l'association cuivre et composés organiques de synthèse.

#### Alkylxanthate et cuivre

Une des premières tentatives pour tirer un heureux parti d'une telle association fut l'association alkylxanthate + sulfate de cuivre + chaux. LHOSTE puis GAUDINEAU et de SEZE (1944) ont obtenu des résultats théoriques très intéressants. Ce phénomène synergétique s'expliquerait par la formation in situ d'un alkylxanthate de cuivre particulièrement efficace.

#### 1-thiocyano-2,4-dinitrobenzène et cuivre

Durant la même période, des recherches étaient menées en Allemagne où l'association 1-thiocyano-2,4-dinitrobenzène + oxychlorure de cuivre était proposée, avec des fortunes diverses, aux viticulteurs. Sous le climat du vignoble allemand, le mélange donnait des résultats plus satisfaisants que dans le vignoble français soumis en général à des attaques plus virulentes de Plasmopara viticola.

#### Thirame et cuivre

Toujours dans le même temps, les Suisses et notamment FAES, STAEHELIN & HADORN étudiaient les possibilités d'emploi du thirame associé soit à un oxychlorure de cuivre, soit à une bouillie bordelaise faible. Ces formules furent plus ou moins rapidement abandonnées et il fallut attendre 1951 pour connaître un premier succès durable : ZOBRIST venait d'avoir l'idée d'associer le cuivre au Zinèbe.



Zinèbe et cuivre

Après différents tâtonnements, la formule était au point et son efficacité vérifiée en 1954. A ce moment, en France, M<sup>lle</sup> CHANCOGNE et STIEGLER (1954), démontrèrent, par des essais de laboratoire sur des spores d'Alternaria, que le mélange sulfate de cuivre et zinèbe produisait sur ce champignon un effet fongicide synergisé. Leur conclusion est la suivante : "Lorsqu'on ajoute du cuivre à du zinèbe, si l'on met 8 % ou davantage de cuivre dans le mélange l'efficacité du complexe est supérieure à celle du zinèbe. Elle est supérieure également à celle que l'on obtiendrait avec du zinèbe à une concentration de cuivre et de zinèbe, calculée en tenant compte du rapport des efficacités des deux fongicides, établi au préalable".

Travaillant en vignoble, BOUCHET, PAYEN, THELLOT et THIOILLIERE (1954) ont obtenu des résultats remarquables dans la lutte contre Plasmopara viticola avec un mélange à 37,5 % de cuivre sous forme d'oxychlorure tétracuprique micronisé et 15 % de zinèbe. De leur étude, on peut tirer le tableau ci-dessous :

Résultats d'expérimentations sur Plasmopara viticola  
(d'après BOUCHET & Coll. 1954)

Produits	Teneur des bouillies en matières actives exprimées en g/hl		Pourcentage de défoliation au 26-X-53	Longueur moyenne des sarments par rapport à la bouillie bordelaise à 2 %
	Zinèbe	Cuivre		
Témoin	-	-	100	76
Formule I Zinèbe à 60%	120	-	80	89
Formule II Oxychlorure tétracuprique micronisé à 50%	-	250	25	113
	-	500	10	105
Formule III 37,5% de cuivre 15 % de Zinèbe:	30 45 60	75 112,5 150	5 0 0	105 128 136
Formule IV Bouillie bordelaise Sulfate de cuivre	-	250	20	84
	-	500	10	100

On voit que c'est la formule III qui, pour des teneurs en zinèbe et en cuivre faibles, protège le mieux le feuillage et permet une croissance optimum des sarments.

Carbatène et cuivre

Il a été démontré sur différents champignons que les mélanges carbatène plus oxychlorure tétracuprique micronisé possédaient des effets fongicides remarquables ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

Effets fongicides des mélanges carbatène + oxychlorure de cuivre - Concentrations exprimées en mg de matière active par litre nécessaire pour obtenir la dose léthale 100, c'est-à-dire une inhibition complète de la germination des spores après 24 heures de contact. (D'après GUILLEMAT et LAMBERT-1959).

Formules étudiées	Alternaria citri	Fusarium coeruleum	Fusarium roseum	Plasmopara viticola
Carbatène	16	6	10	7
Oxychlorure tétracuprique	18	8	2,5	9
<u>Mélange</u>				
Carbatène - Cu				
4 %      44 %	6	2,4	1	5,4
12      36	6	1,6	1	4,5
60      28	6	1,6	1	4,5
32      12	8	2,4	1	4,5
44      4	10	3,2	1	4,5

Ce sont donc les mélanges carbatène 12 % + oxychlorure de cuivre 36 % et carbatène 60 % + oxychlorure 28 % qui apparaissent comme les plus efficaces au laboratoire. De nombreux essais en vignoble ont confirmé cette efficacité.

LHOSTE (1959) a publié le tableau ci-après concernant des résultats obtenus en vignoble.

Produits	Dose en g : par hl	Nbre de : taches da : mildiou : par 1000 : feuilles : 8.VII.59	Pesée : des : feuilles : en kg : 21.X.59	Pourcentage : de grappes : mildiousées : 7.VIII.59	Pesée de : la récolte : en kg : 25.IX.59
Carbatène 12 % + oxychlorure 36 % de cu	400	17.2	2.8	4.3	26.9
Zinèbe 15 % + oxychlorure de cu 37.5 %	400	24.4	3.4	4.2	25.8
Bouillie bordelaise sulfate de cu	500 2000	74.4 15.1	2.5 2.7	23.82 4.5	21.1 26.6
p.p.d.s.P = 0,05		52.1	0.9	8.6	5.8

On constate que les deux associations carbatène-cuivre et zinèbe-cuivre assurent une protection de la vigne comparable à celle obtenue par la bouillie bordelaise à 2 pour cent de sulfate de cuivre.

L'association carbatène-cuivre, ainsi que l'association zinèbe-cuivre ne présente aucune phytotoxicité sur la vigne et permet une végétation beaucoup plus belle que ne le permettent les bouillies riches en cuivre, comme la bouillie bordelaise.

6ème PARTIE

SUBSTANCES ANTIBIOTIQUES

On sait combien les "substances antibiotiques" extraites des champignons rendent de services en thérapeutiques humaine et vétérinaire. Tenter d'adapter les propriétés de ces substances à la lutte contre les organismes végétaux parasitant les plantes cultivées est une entreprise qui satisfait l'esprit. Aussi, depuis une dizaine d'années de nombreux spécialistes orientent leurs recherches phytopathologiques dans cette voie. Actuellement peu desubstances de cet ordre sont entrées dans le domaine pratique, et de très nombreuses restent à l'étude. La liste alphabétique qui en est donnée ci-dessous a été établie en partie grâce aux travaux de DARPOUX, Maître de recherche à la Station Centrale de Pathologie Végétale de l'INRA et de ses collaborateurs, et grâce aux travaux de Peter A. ARK, Professeur de Plant Pathology à l'Université de Californie.

Acide gladiolique	
Actidione	Glutinosine
Actinomycine	Gramicidine
Actinomycétine	Griséofulvine
Antibiotique XG	Musarine
Antimycine	Mycostatine
Albamycine	Néomycine
Aureomycine	Patuline
Bacitracine	Pénicilline
Candidine	Polymixine
Chlamydosporine	Streptomycine
Chloromycétine	Streptothrycine
Circuline	Subtiline
Endonycine	Terramycine
Expensine	Tetracycline
Filipine	Trichothecine
Fungocine	Tyrobricine
Gléotoxine	Viridine

Quelques-uns seulement, parmi les plus importants, seront cités plus en détail ci-après.

1er Groupe:

Substances formées de Carbone, d'Hydrogène et d'Oxygène.

- ACIDE GLADIOLIQUE:  $C_{11} H_{10} O_5$

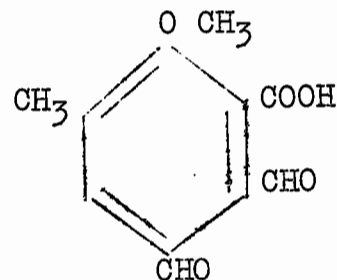
Produit par Penicillium gladioli

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans l'eau, stable pour un PH compris entre 3 et 8, pendant 10 jours à 25°C. Point de fusion: 160°C.

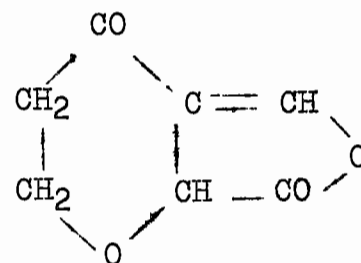
Propriétés biologiques:

Fongistatique pour Botrytis allii.



- EXPENSINE:  $C_7 H_6 O_4$

Produite par Aspergillus clavatus, Penicillium claviforme, P. patulum, P. expansum.



Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans l'eau et les solvants organiques mais peu soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole. Sensible aux alcalis dilués. Point de fusion: 111°.

Propriétés biologiques:

L'effet toxique de l'Expensine a été constaté sur: Phytium sp., Phytophthora sp., Claviceps purpurea, Stereum purpureum...

- GLUTINOSINE:  $C_{48} H_{60} O_{16}$

Produite par Metarrhizium glutinosum

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans les solvants, peu soluble dans l'eau.  
Point de fusion:  $300^{\circ}$ . Assez stable pour un PH compris entre 2,9 et 8,4.

Propriétés biologiques:

Efficace sur Mucor mucedo, Penicillium digitatum,  
Phoma betae...

- TRICHOTHECINE:  $C_{19} H_{24} O_5$

Produite par Trichotecium roseum

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans les solvants organiques, peu soluble dans l'eau. Point de fusion:  $118^{\circ}$ . Détruite par les alcalis.

Propriétés biologiques:

Active sur Penicillium digitatum, Botrytis allii,  
Fusarium graminearum...

Applications:

Traitement des semences d'orge contre Erysiphe graminis à la dose de 25 mg par litre (DARPOUX et FAIVRE-AMIOT-1950).

- VIRIDINE:  $C_{20} H_{16} O_6$

Produite par Trichoderma viride

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans le chloroforme, l'éthanol, le benzène très peu soluble dans l'éther et l'eau, stable pour un PH 2,9, décomposé à  $217^{\circ}C$ .

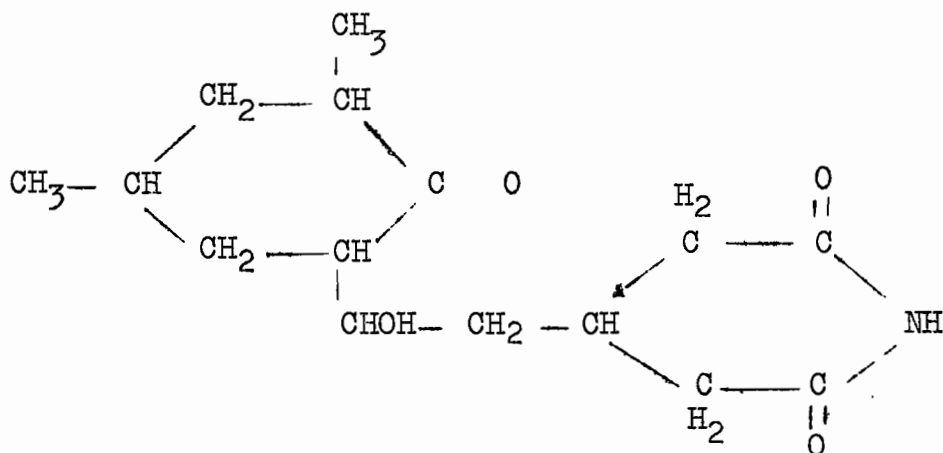
Propriétés biologiques:

Active sur Trichothecium roseum, Penicillium sp.,  
Fusarium sp., Botrytis allii...

2ème Groupe:

Substances formées de Carbone, d'Hydrogène, d'Oxygène  
d'Azote.

- ACTIDIONE: C<sub>15</sub> H<sub>23</sub> N O



ou (β et α (2-(3,5-diméthyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxy  
éthyl)-glutarimide)

Produite par Streptomyces griseus

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans l'eau et les solvants organiques.  
Point de fusion: 143-145°. Instable en milieu alcalin.

Propriétés biologiques:

Active sur Erysiphe sp., Ascochyta pisi, Colletotrichum lindemuthianum, Alternaria sp., Helminthosporium sp.,  
Sclerotinia sp., Coccomyces sp.

La phytotoxicité de l'Actidione sur haricots est  
réduite par la présence de chlorophylle. (WILSON & ARK-  
1958). L'adjonction de 1 % de Na-K-Chlorophylline réduit  
la phytotoxicité (ARK & THOMPSON-1958).

Applications:

Contre le charbon couvert de l'orge et de l'avoine, contre la carie du blé, HENRY et coll. (1951-1952) ont obtenu de bons résultats en immergeant les semences dans un bain à 10 ppm d'actidione.

Avec ce même produit PETERSEN et CATIEN (1950) ont combattu le Rot brun du pêcher et l'Anthracnose du cerisier. La dose de 1 ppm est suffisante (Mc CLURE et CATIEN-1951). A 10 ppm l'actidione guérit les haricots parasités par Erysiphe polyconi (FELBER et HAMNER-1948). Cette substance est également efficace contre Puccinia carthami (WILSON et ARK-1958).

- ACTINOMYCETINE

Produite par Streptomyces albus

Propriétés chimico-physiques:

Molécule protéinique, soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques.

Propriétés biologiques:

Active sur les bactéries gram négatives.

- ACTINOMYCINE: C<sub>40</sub> H<sub>56</sub> N<sub>5</sub> O<sub>10</sub>

Produite par Streptomyces antibioticus

Propriétés chimico-physiques:

Quinone. Point de fusion: 250°C. Soluble dans les solvants.

Propriétés biologiques:

Peu active sur les champignons. Active sur les bactéries gram positives.



- ANTIMYCINE

produite par Streptomyces sp.

Propriétés biologiques:

Active sur Glomerella cingulata, Venturia inaequalis, Alternaria solani, Sclerotinia fructicola...

Applications:

LEBEN et KEITT (1947-1949) ont démontré que cette substance est active sur Venturia inaequalis. Sur pommiers cultivés et inoculés en serre.

- ANTIBIOTIQUE XG - POLYPEPTIDE

produite par Bacillus subtilis

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans les alcools, l'acétone. Insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Propriétés biologiques:

Actif sur Ascochyta pisi, Alternaria sp., Fusarium sp...

Applications:

Ce produit est utilisable, à 25 ppm contre l'Anthracnose des pois (WALLEN et SKOLKO-1950-1951).

- BACITRACINE: Polypeptide basique

produite par Bacillus subtilis

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans les alcools et l'eau. Insoluble dans l'acétone, l'éther, le chloroforme. Instable au-dessus de PH = 9.

Propriétés biologiques:

Active sur bactéries gram positives.

- SUBTILINE: Polypeptide

produit par Bacillus subtilis

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans l'eau et le méthanol, insoluble dans l'acétone, l'éther et le chloroforme.

Propriétés biologiques:

Active sur certains champignons et sur les bactéries gram positives.

Applications:

Traitement des grains d'orge dans une solution à 1 °/°° contre Xanthomonas translucens (GOODMAN et HENRY-1947).

- CIRCULINE:  $(C_{39} H_{74} N_{12} O_9)_n$

produite par Bacillus circulans

Propriétés chimico-physiques:

Polypeptide basique, soluble dans l'eau, stable à la chaleur.

Propriétés biologiques:

Active sur Erwinia amylovora, E. Carotovora, Xanthomonas campestris, X. phaseoli, X. translucens...

- FUNGOCINE

produite par Bacillus subtilis

Propriétés chimico-physiques:

Substance protéinique ne contenant ni soufre, ni tryptophane. Soluble dans l'eau à pH alcalin et les alcools, insoluble dans l'eau acide et les solvants organiques.

Propriétés biologiques:

Active sur Rhizoctonia solani, Botrytis cinerea, Sclerotium sp., Corynebacterium diphtheriae, Chromobacterium violaceum...

- MUSARINE:  $(C_{35} H_{60} N_2 O_{14})_n$  (?)

produite par l'Actinomycète de Meredith.

Propriétés chimico-physiques:

Acide à poids moléculaire d'environ 5.000. Insoluble dans l'eau et l'acétone, Soluble dans l'acétone aqueux, l'alcool.

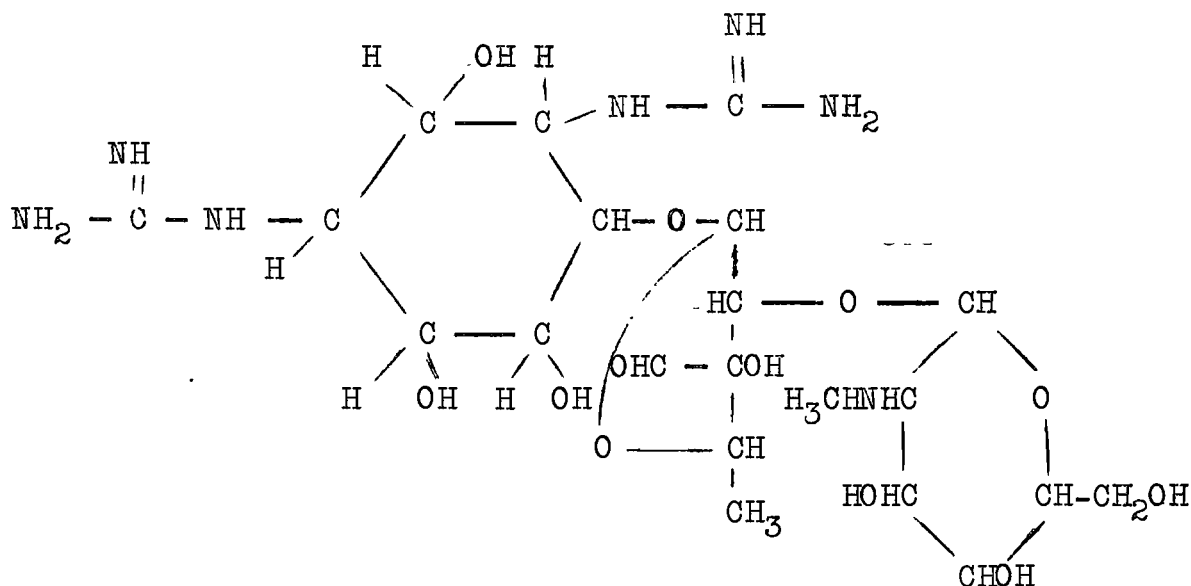
Propriétés biologiques:

Active sur Fusarium oxysporum var cubense, F. lateritium, F. culmorum, F. lini, Botrytis cinerae, Verticillium sp.

- STREPTOMYCINE:  $C_{21} H_{39} N_7 O_{12}$

produite par Streptomyces griseus

Propriétés chimico-physiques :



Soluble dans l'eau et le méthanol. Peu soluble dans les solvants organiques. Stable entre les PH = 3 et 7.

Les charges les plus importantes pour préparer les poudres à base de streptomycine sont les pyrophyllites, la chaux hydratée, les carbonates de calcium et de magnésium. Les charges telles que talc, terre à foulon, frinite, attaclay rendent la préparation inutilisable quand elle est utilisée avec l'eau. (ARK & WILSON-1956).

Propriétés biologiques :

Active sur les bactéries et les mycobactéries. La streptomycine peut être véhiculée par la sève (BROWN & HEEP-1946, MITCHELL et coll.-1952).

Applications :

Traitement des graines de concombre contre Pseudomonas lacrymans par trempage dans une solution à 100 U par cm<sup>3</sup>. (ARK-1947).

VAN SCHAACK (1948) a démontré que la streptomycine était efficace contre Corynebactérium sepedonicum infectant les pommes de terre.

Le "feu bactérien" des pommiers peut être traité par la streptomycine (MURNEEK-1952) ainsi que les infections dues à

Xanthomonas juglandis (ARK-1953).

Des poudres à 240 ppm de streptomycine ont été utilisées avec succès contre Erwinia amylovora (ARK-1953-1954) ainsi que des poudres à 500 ppm (ARK & SCOTT-1954). L'intérêt de ces préparations a été confirmé par ARK en 1956.

Intérêt également de cette substance contre Agrobacterium tumefaciens chez le Rosier (ARK & SIBRAY-1957) et sur racines de cerisiers et de pêchers (ARK & BINGHAM-1958).

- CHLAMYDOSPORINE

Substance découverte par FAIVRE-AMIOT, DARPOUX et ROUX(1952).

Produite par un Fusarium.

Propriétés chimico-physiques:

Cette substance est formée en réalité de deux composés qui ont reçu les noms de Chlamydosporine A amorphe et de Chlamydosporine B, cristallisée. Elles contiennent toutes les deux environ 4 % d'azote mais pas de soufre.

Propriétés biologiques:

L'action de la Chlamydosporine s'étend aux bactéries gram positives et gram négatives, aux aérobies et aux anacrobies, aux actinomycètes.

Peu toxique pour les animaux à sang chaud.

3ème groupe:

Substances chlorées

- AUREOMYCINE: C<sub>22</sub> H<sub>23</sub> N<sub>2</sub> O<sub>8</sub> Cl

produite par Streptomyces aureofaciens.

Propriétés chimico-physiques :

Soluble dans l'eau, stable en milieu acide. Point de fusion: 168-169°.

Propriétés biologiques :

Bactériostatique.

- CHLOROMYCETINE:  $C_{11} H_{12} N_2 O_5 Cl_2$

produite par Streptomyces venezuelae

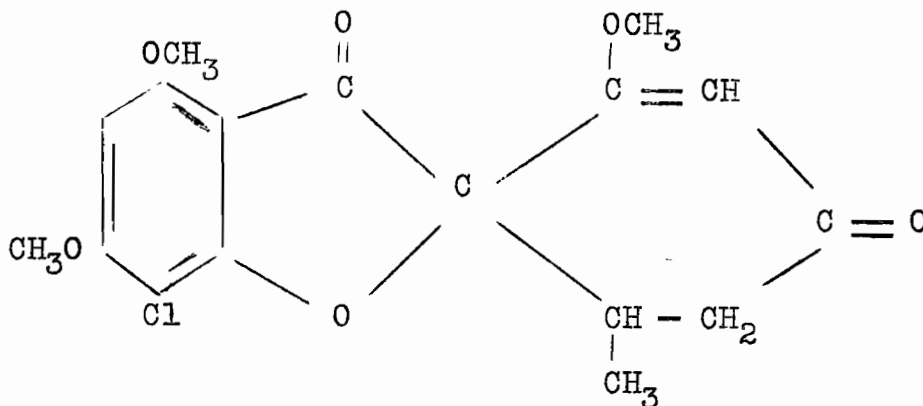
Propriétés chimico-physiques :

Soluble dans les solvants organiques, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther de pétrole. Stable entre PH 2 et 9.

Propriétés biologiques :

Bactéricide et active contre les virus.

- GRISEOFULVINE:  $C_{17} H_{17} O_6 Cl$



Produite par Penicillium griseofulvine et P. janczewskii.

Propriétés chimico-physiques:

Insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans le benzène et l'éthanol. Point de fusion: 220°C.

Propriétés biologiques:

Active sur Botrytis allii, Sclerotinia sclerotiorum, Alternaria sp., Helminthosporium sp.

BRIAN et coll. (1951) ont montré que le Griséofulvine peut être véhiculé par la sève.

- STREPTOTHRICINE:  $C_{20} H_{36} N_8 O_9, 3HCl$

Produite par Actinomyses lavendulae.

Propriétés chimico-physiques:

Soluble dans l'eau, l'éthanol. Insoluble dans l'éther. Stable entre PH 1 et 8,5.

Propriétés biologiques:

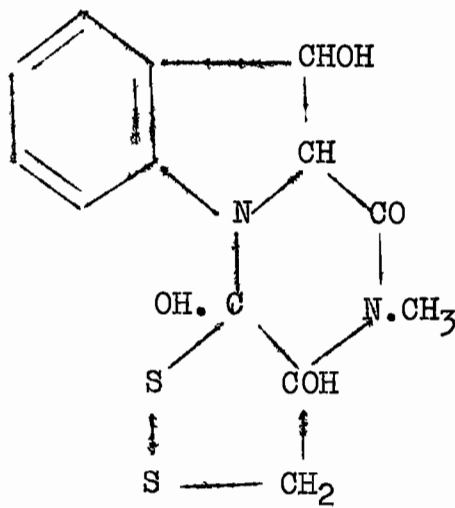
Active sur certaines bactéries, mycobactéries, levures et champignons.

4ème Groupe:

Substances contenant du Soufre

- GLIOTOXINE:  $C_{13} H_{14} N_2 O_4 S_2$

Produite par Trichoderma viride



Propriétés chimico-physiques:

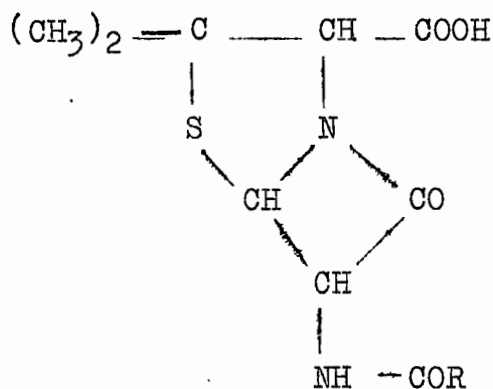
Soluble dans acétone et chloroforme, insoluble dans l'eau, l'éthanol, le benzène. Instable.

Propriétés biologiques:

Active sur bactéries et sur Rhizoctonia solani, Sclerotinia americana, Ceratostomella ulmé, Claviceps sp., Phytophthora sp., Stereum sp...

- PENICILLINE: C<sub>9</sub> H<sub>11</sub> O<sub>4</sub> N<sub>2</sub> S R

Produite par Penicillium notatum et divers Penicillium et Aspergillus.



Propriétés chimico-physiques:

Insoluble dans l'éther de pétrole et le benzène. Très peu soluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

Propriétés biologiques:

Active sur les bactéries gram positives.

Applications:

Des jus de Penicillium et d'Aspergillus ont permis à DARPOUX et coll. (1951) de préserver des blés contre Tilletia tritici, et d'obtenir des résultats intéressants contre la tavelure des arbres fruitiers (DARPOUX et FAIVRE-AMIOT, 1951).



7ème PARTIE

La résistance des champignons parasites  
aux fongicides

Etant donné que de nombreux organismes unicellulaires et pathogènes peuvent acquérir une immunité partielle ou totale lorsqu'ils sont mis en présence de sulfamides ou d'anti-biotiques, que de nombreuses espèces d'insectes sont devenues résistantes aux insecticides, il n'y a apparemment aucune raison pour que certains champignons ne puissent devenir résistants aux fongicides.

En fait on ne connaît que peu de cas où un tel phénomène a été constaté. Mais ces cas si rares soient-ils prouvent que les champignons mis en présence d'un toxique peuvent s'y accoutumer et qu'ils subissent ainsi la loi commune de la "mythridatisation". Actuellement cette réaction de défense de l'organisme végétal ne présente aucun caractère de gravité du point de vue agronomique.

C'est TAYLOR (1953) qui le premier attira l'action sur la résistance acquise d'une espèce de cryptogame. En effet, examinant la sensibilité des spores de Physalospora obtusa prélevées dans un verger traité régulièrement à la bouillie bordelaise il constata qu'elle était moins grande que celle des spores prélevées dans un verger non traité. Il se peut, selon HORSFALL (1956) qu'un phénomène semblable existe pour certaines souches de Phytophthora infestans qui subissent depuis soixante ans des traitements cupriques.

PARRY & WOOD (1958) ont étudié au laboratoire, l'adaptation de Botrytis cinerea au sulfate de cuivre à l'acétate de phénylmercure et au chlorure mercurique.

En augmentant progressivement la concentration en sulfate de cuivre du milieu de culture les auteurs obtinrent des souches pouvant supporter 750 ppm de produit, au lieu de 300 ppm c'est-à-dire plus du double de la dose normale. Le milieu le plus propice pour l'établissement de la résistance fut l'agar-agar. Après trois mois la souche résistante n'avait perdu aucun de ces caractères.

Si aucune souche résistante ne put être obtenue avec le chlorure mercurique il n'en est pas de même avec l'acétate de phénylmercure. Au début des expériences, la tolérance de souches utilisées était de 0,375 ppm en 3 mois elle était de 0,75 ppm, en 5 mois de 3 ppm, en 7 mois de 6 ppm, en 10 mois de 12 ppm. La résistance de la souche était donc devenue relativement beaucoup plus grande à l'acétate de phénylmercure qu'au sulfate de cuivre.

PARRY & WOOD (loc. cit.) se proposent d'étudier la résistance de Botrytis cinerea aux fongicides de synthèse mais en février 1959 aucun résultat n'avait été communiqué.

8ème PARTIE

INFLUENCE DES TRAITEMENTS FONGICIDES

SUR L'EQUILIBRE BIOLOGIQUE

---

De nombreuses expérimentations et observations ont été faites dans les vergers afin de vérifier si certains fongicides ne pouvaient pas avoir une action secondaire sur la faune et en particulier sur les acariens. COLLYER & KIRBY (1959) ont présenté récemment une mise au point des plus intéressantes sur ce problème.

Dès 1935, GILLIATT avait noté que certains traitements fongicides provoquaient la pullulation de Metatetranychus ulmi. Plus tard, CUTRIGHT (1944) et PICKETT & ses collaborateurs (1946) font des observations dans le même sens. La découverte de la glyodine permit d'envisager la lutte contre la tavelure des arbres fruitiers sans provoquer la pullulation de M. ulmi. Dans des essais préliminaires COLLYER & KIRBY (1955) montrent, qu'en effet, l'application de la glyodine et du captane n'entraîne pas de pullulation d'acariens comme cela se passe avec la bouillie sulfocalcique. Le soufre engendre une pullulation d'importance intermédiaire.

Il est à noter que les Typhlodromes, acariens prédateurs de M. ulmi sont beaucoup plus nombreux sur les arbres traités avec les fongicides de synthèse que sur ceux traités avec la bouillie sulfocalcique ou le soufre.

\* Un nouvel essai est entrepris par COLLYER & KIRBY entre les années 1952 et 1956. L'application des insecticides, pendant cette période, fut restreinte au maximum et seuls la nicotine et l'arséniate de plomb furent régulièrement utilisés. Deux fois, pendant la seconde et la quatrième année, le DDT fut appliqué.

Pendant la première année, le nombre des acariens (M. ulmi) resta au-dessous de 1 individu par feuille en moyenne. Ensuite, dans les parcelles recevant la bouillie sulfocalcique le nombre des acariens ne cessa d'augmenter pour causer le bronzage des feuilles, à la fin de l'été 1955. Dans les parcelles recevant seulement le captane, les populations ne subirent pas de changement appréciable. COLLYER & KIRBY (1959) signalent également que ce sont les arbres traités au captane qui abritaient le plus grand nombre de Typhlodromus tiliae, prédateurs d'acariens phytophages.

En résumé, les fongicides de synthèse, glyoxadine et captane ne semblent pas causer de modifications de la population d'acariens alors que le soufre et surtout la bouillie sulfocalcique

par destruction des Typhlodromes entraînent une augmentation importante des tétranyques.

En France, CHABOUSSOU (1960), dans un exposé récent fait devant la Société Française de Phytologie et de Phytopharmacie, émet un certain nombre de conclusions concernant le déterminisme des pullulations des tétranyques. Parmi ces conclusions les plus importantes sont les suivantes :

- "l'action directe de certains produits sur la fécondité des Tétranyques n'est pas à rejeter totalement mais elle ne paraît pas à même d'expliquer tous les phénomènes constatés.
- CHABOUSSOU émet l'hypothèse d'une modification biochimique de la plante sous l'influence des produits conduisant à l'élévation du taux de certaines protéines favorables à l'augmentation de la fécondité des tétranyques. Si cette conception se trouvait vérifiée, les pullulations de tétranyques phytophages consécutives aux traitements phytosanitaires se présenteraient comme un simple cas particulier d'une loi générale liant la fécondité des insectes aux taux de certaines protéines présentes dans la plante.
- Cette façon de voir rejoint effectivement certaines conclusions quant au mécanisme de susceptibilité ou de résistance de certaines plantes aux insectes et notamment aux pucerons, selon les travaux de KENNEDY et de AUCLAIR & MALTAÏS".

Toutes ces considérations de CHABOUSSOU sont surtout émises au sujet des insecticides, mais elles peuvent également être appliquées aux fongicides.

Des travaux restent à faire sur ce sujet dont l'importance n'échappera pas au lecteur.

B I B L I O G R A P H I E

On ne saurait donner ici une bibliographie complète des différents sujets qui ont été traités dans ce fascicule. Les références données ci-après ont été choisies en raison de l'abondante documentation qu'elles comprennent ou bien en raison de l'actualité des sujets traités.

---

- ABIUSSO (N.G.). 1948.- Micro ensayos de fungicidas en el laboratorio. Ministerio de agricultura de la Nación. Año IV, Série A, n°39. 1-35
- ANDREN (F.). 1947 - Waxtshyddsnötiser Vaxtskddsant. Stockh.I 1-4
- Anonyme. 1952.- Le fongicide Esso 406.  
Publié par Esso Standard, 82 Avenue des Champs-Élysées Paris
- Anonyme. - La bouillie sulfocalcique.  
Fascicule de 51 pages, édité par Bozel-Maletra, Etabl. Granjon, La Littorale, Pechiney, Progil, ...
- ARK (P.A.) & ALCORN (S.M.). 1956.- Antibiotics as bactericides and fungicides against diseases of plants.  
Plant Disease Reporter 40(2)85-92.
- ARK (P.A.). 1953.- Experiment with streptomycin for walnut blight control. Diamond Walnut News 35(3) May.
- ARK (P.A.). 1954.- Relation of antibiotics to bacterial disease of plants. The Blue Anchor 31 (1) Février.
- ARK (P.A.) & BINGHAM (D.J.). 1958.- Response of pear and cherry rootstocks to streptomycin and tetracycline when applied to control crown gall.  
Plant Disease Reporter 42(5)673-674
- ARK (P.A.) & SCOTT (C.E.). 1954.- Use of streptomycin in the control of fire-blight of pear.  
The Blue Anchor 31(4) November.
- ARK (P.A.) & SIBRAY (W.S.). 1957.- Efforts to control crown gall of roses with antibiotics.  
Plant Disease Reporter 41(5)449-451.

- ARK (P.A.) & WILSON (E.M.). 1956.- Availability of streptomycin in dust formulations.  
Plant disease Reporter 40(4)332-334.
- ARMAN (P.) & WAIN (R.L.). 1958.- Studies upon the copper fungicides.  
The Ann. appl. Biol. 46(3)366-374.
- BALTZER (U.). 1930.- Untersuchungen über die Anfälligkeit des Roggens für Fusariosen  
Phytopath. Zeitsch. 2(4)377-441.
- BARRATT (R.W.) & HORSPALL (J.G.). 1947.- Fungicidal action of metallic alkyl bisdithiocarbamates.  
Connecticut Agr. Exp. Sta. Bull. 508, 1-51.
- BATT (R.F.), MARTIN (H.) & WAIN (R.L.). 1944.- The use of toxic polynitro derivatives in pest control. II. The estimation of dinitro-o-cresol in winter washes.  
The Ann. Appl. Biol. 31 (1) 64-68.
- BEGUE (H.) et coll. 1958.- Produits minéraux.  
Journées françaises consacrées aux fongicides agricoles.  
Tome I, 21-31.
- BENLLOCH (M.). 1953-1954.- Un método de ensayo de las desinfectantes contra las mohos de la naranja.  
Bot. Patol. veg. Entom. agr. 20, 181-192.
- BERAN (F.), JANKE (A.) & SCHMIDT (G.). 1952.- Zur Kenntnis der Wirkungsweise von Quecksilberverbindungen gegen Tilletia tritici.  
C.R. III<sup>e</sup> Congrès Phytopharm. Paris-1954-543.
- BLACK (J.D.F.). 1953.- Prevent fruit disease by timely spraying.  
J. Dept. agric. Vict. 51 (9) 427-8.
- BOOGAART (K. van den) & HIJNK (M.J.). 1959.- Tripidam, a new nematicide.  
Publication de N.V. Fabriek van Chemische Producten-  
P.O. Box 69, Vlaardingen Holland.
- BOUCHET (R.L.), PAYEN (B.), THELLOT (B.) & THIOLLIÈRE (J.). 1954.- Intérêt de l'association zinèbe-cuivre dans la lutte contre le mildiou de la vigne.  
Phytiatrie-Phytopharmacie (4) 137-145.
- BOUCHET (R.L.) et Coll. 1958.- Produits organiques.  
Journées françaises consacrées aux fongicides agricoles.  
Tome I, 51-55.

- BRENTZEL (W.E.). 1949.- N. Dak. Agr. Exp. Sta. Bionon. Bull. II (3) 79-80
- BRIAN (P.W.). 1952.- Antibiotics as systemic fungicides and bactericides.  
Ann. appl. Biol. 39, 434-438.
- BURNET (I.M.). 1952.- New foliage fungicides for control of apple scab, Venturia inaequalis.  
C.R. IIIe Congrès Phytopharm. 1954, 548.
- BYRDE (R.J.W.) & MARSH (R.W.). 1951.- Spraying experiments against apple and pear scab at Long-Ashton.  
Rep. agric. hort. Res. Sta. Bristol, 122-8
- CATION. 1958.- Comparison of fungicides for control of apple scab at Paw Paw.  
Quart. Bull. Mich. agric. Exp. Sta. 40 (3) 603-608.
- CATION. 1958.- Comparison of fungicides for control of cherry leaf spot in 1956 and 1957.  
Quart. Bull. Mich. agric. Exp. Sta. 40 (3) 609-19.
- CAVALLI (L.) & CIFERRI (R.). 1945.- Results of the statistical analysis of six distributions of germination percentages of conidia of Alternaria tenuis type.  
International Bull. of Plant Protection, 19 (11 & 12) 92-100.
- CHANCOGNE (M.) & STIEGLER (B.). 1954.- Contribution à l'étude de l'action fongicide de mélanges zinèbe-cuivre.  
Phytiatrie-Phytopharmacie (3) 119-124.
- CHOMETTE (A.). 1948.- Traitements contre la cloque du pêcher.  
Défense des végétaux 2, 5-9.
- CHOMETTE (A.). 1952.- Les fongicides de synthèse.  
Centre de Perfectionnement technique. Cours-Conférence n° 2793 - 28 Rue St-Dominique, Paris (7°).
- CIFERRI (R.). 1944.- General remark on the technique of testing fungicides "in vitro".  
International Bulletin of Plant Protection-Année 18 (5 & 6) 33-37.
- CIFERRI (R.). 1945.- Checking of accuracy in testing fungicides "in vitro" and examples particularly as applied to Alternaria tenuis type.  
International Bulletin of Plant Protection. 19 (3 & 4) 17-21.

- CIFERRI (R.). 1952.- The fungicides experimental centre. Pavia, Italy.  
C.R. second congrès int. de Phytopharmacie.
- CIFERRI (R.). 1955.- La lotta contro l'oidio del tabacco con il caratano.  
C.R. Primo Congresso Scientifico Internazionale del Tabacco, Parigi.
- CIFERRI (R.) & BALDACCI (E.). 1945.- Comparative experiments on the toxicity of different metal on Alternaria tenuis type, and Plasmopara viticola.  
Int. Bull. Plant Protection. 19 (5 & 6) 33-35.
- CIFERRI (R.) & BALDACCI (E.). 1946.- Mancata azione antagonista di un sale di zinco sulla fungistaticità dell' 8.idrossichinolina.  
Il Farmaco. I (4) 250-253.
- CIFERRI (R.), BALDACCI (E.) & BORZINI. Interazioni biologiche tra derivati del mercurio e cisteina.  
Atti Istituto Botanico Laboratorio crittogamico Università di Pavia. Ser. V, 3 (4) 238-242.
- CIFERRI (R.) & MARCELLI (E.). 1951.- Azione tossica di una zeolite mercurica sui germinelli di tabacco.  
Il Tabacco. N° 619.
- CIFERRI (R.) & SCARAMUZZI (G.). Metabolismo della popolazione microrganica del suolo e solubilizzazione dell'ossido cuproso nel terreno.  
Atti Istituto Botanico Laboratorio crittogamico Università di Pavia. Ser. V, 3 (4).
- CIFERRI (R.). Guida dei Prodotti chimici impiegati come anti-parassitari agricoli.  
Publié par la Società italiana di Fitoiatria-Pavia.
- CLARK (J.F.). 1902.- On the toxic properties of some copper compounds with special reference to bordeaux mixture.  
Bot. Gaz. 33, 26-48.
- COLWELL (C.A.) & MACCALL (M.). 1946.- The mechanism of bacterial and fungus growth inhibition by 2-methyl-1,4-naphthoquinone.  
Jour. Bact. 51, 659-670.
- CUZIN (J.). 1940.- Remarques sur l'emploi du cuivre comme anti-cryptogamique agricole.  
C.R. Acad. Agric. Fr., n° 3, Séance du 28 mars.

- DARPOUX (H.). 1950.- Les antagonismes microbiens et les substances antibiotiques en agriculture.  
B.T.I. 49.
- DARPOUX (H.). 1953.- Essais préliminaires sur l'efficacité du zinèbe dans la lutte contre certaines maladies des plantes.  
Phyt. Phytopharm. 1, 29-35.
- DARPOUX (H.). Les antibiotiques en Phytopharmacie.  
Phyt. Phytopharmacie, 125-148.
- DARPOUX (H.) & FAIVRE-AMIOT (A.). 1949.- Actions antagonistes de divers microorganismes sur les agents phytopathogènes.  
C.R. Acad. Agr. 35, 266.
- DARPOUX (H.), HALMOS (E.) & LEBLANC (R.). 1958.- Etudes de l'action systémique de diverses substances, la plupart antibiotiques.  
Ann. Epiphyties (3) 389-415.
- DAUGUET et coll. 1958.- Produits organiques.  
Journées françaises consacrées aux fongicides agricoles.  
Tome I, 33-49.
- DELAGE (B.). 1932.- La solubilité du cuivre dans les produits anticryptogamiques et son importance.  
Chimie et Industrie, 27, 853-858.
- DETROUX (L.). 1946.- Sur une méthode d'essai en laboratoire des désinfectants à sec pour semences.  
1er Congrès de Phytopharmacie-Heverlée - 511-517.
- DETROUX (L.). 1959.- Note sur une étude in vitro des propriétés anti-cryptogamiques de quelques composés organiques de l'étain.  
Parasitica XV-(1) 35-36.
- DOMSCH (K.H.). 1958.- Die Wirkung von Bodenfungiciden. I. Wirkstoffspektrum.  
Zeitschr. für Pflanzenkrankheiten (Pflanzenpathologie) und Pflanzenschutz Bd. 65 (7) 385-405.
- EMERY (G.A.). 1952.- Experience with new mercurial fungicides.  
C.R. III<sup>e</sup> Congrès Phytopharmacie-1954, 561



- FAJANS (E.) & MARTIN (H.). 1938.- The incorporation of direct with protectives insecticides and fungicides.  
J. Pomol. hort. Sci. 16, 14.
- FAIVRE-AMIOT (A.), DARPOUX (H.) & ROUX (L.). 1952.- Sur la production, l'extraction et les propriétés physicochimiques de la chlamydosporine.  
C.R. Acad. Sc. 235, 912-913  
C.R. Acad. Sc. 235, 982-984
- FEEKES (F.H.). 1949.- Ondersekingen over Schnimelbes vüjdingsmiddeln  
Tidschr. Pl. Ziekt. 55(1), 22-30.
- FORSYTH (H.P.) & PETURSON (B.). 1959.- Chemical control of cereal rusts. IV. The influence of nickel compounds on wheat, oat, and sunflower rusts in the greenhouse.  
Phytopathology, 49(1).
- FOSCHI (S.) & GOVI (G.). 1956.- Esperienze comparative di efficacia antiticchiolatura eseguita con fitofarmaci acuprici.  
Not. Mal. Piante N35-36 (N.S.14-15).
- FRON (G.). 1936.- La maladie de l'orme.  
C.R. Acad. Agr. Fr. 22, 1081-1089.
- FULTON. 1958.- Studies of strawberry leaf spot in Michigan.  
Quart. Bull. Mich. Agric. Exp. Sta. 40(3), 581-588.
- GASSNER (G.). 1927.- Angew. Botanik 9, 1-12.
- GAUDINEAU (M.) & de SEZE (R.). 1944.- Essais de lutte contre le mildiou et l'oidium de la vigne en 1943.  
Ann. Epiphyties X-65-78.
- GERARD (J.), LEIBOVICI (C.) & LHOSTE (J.). 1956.- Contribution à l'étude du thirame pour les traitements des arbres fruitiers contre la tavelure.  
Phytiatrie-Phytopharmacie (2) 67-71.
- GIBAN (J.). 1953.- Toxicité d'ingestion du chlorure mercurique et de deux produits fongicides à base de méthoxyéthyl mercure.  
Annales de l'INRA, 1, 69-79.
- GOIDANICH et coll. 1956.- La lotta antiperonosporica nei risultati di una sperimentazione collegiale.  
Istituto di Patologia vegetale dell'Università degli studi. 55 pages.

- GOLDBERG (A.A.), SHAPERS (M.) & WILDER (E.). 1950.  
J. Pharm. Pharmacol. 2, 20 et 89.
- GUILLEMAT (J.) & LAMBERT (J.). 1959.- Etude du pouvoir fongicide  
du carbatène et des mélanges carbatène-composés cupriques.  
Phytiatrie-Phytopharmacie. Séance du 18.XI.1959.
- HADORN (Ch.). 1946.- Expériences et observations sur l'emploi des  
dinitrocrésols pour le traitement d'hiver des arbres fruitiers.  
Revue horticole Suisse, 3, mars.
- HICKMAN (C.J.), MARSH (R.W.) & WILKINSON (E.H.). 1943.- Preliminary  
experiments on the use of oil-soluble copper compounds as  
fungicides.  
The Ann. of applied biology 30(2), 179-183.
- HOPF (P.P.), LHOSTE (J.) & RAVAUULT (L.). 1951.- A new mercurial  
with apparent systemic properties as a seed dressing.  
J. Sci. Food Agric. 2(7), 295-302.
- HORSFALL (J.G.). 1956.- Principles of fungicidal action.  
Published by the Chronica Botanica Company.
- HORSFALL (J.G.), MARSH (R.W.) & MARTIN (H.). 1937.- Studies upon  
the copper fungicides. IV. The fungicidal value of the copper  
oxides.  
The Ann. Appl. Biol. 24(4), 867-882.
- HOUSTON (B.R.) & KNOWLES (P.F.). 1953.- Studies on Fusarium wilt  
of flax.  
Phytopathology 43(9), 491-495.
- JACK (H.). 1952.- Evaluation of plant therapeutants.  
Orchard N.Z. (25), 5 et suiv.
- JACKS (H.) & GRAHAM (G.J.). 1955.- Seed disinfection.  
New Zealand of Sc. and Technology, Sec.A, 37(2), 141-145.
- KEIL (H.L.), FROELICH (H.P.) & VAN HOOK (J.O.). 1958.- Chemical  
control of cereal rusts. I. Protective and eradivative  
control of rye rust in the greenhouse with various chemical  
compounds.  
Phytopathology 48(12).

- KEIL (H.L.), FROHLICH (H.P.) & GLASSICK (C.E.). 1958.- Chemical control of cereal rusts. III. The influence of nickel compounds on rye leaf rust in the greenhouse.  
Phytopathology 48(12).
- KLÖPPING (H.L.) & VAN DER KERK (G.J.N.). 1951.- Investigations on organic fungicides.  
R. des Tr. Ch. Pays-Bas 70(11) 917-939.
- KLOS & REBMAN. 1958.- Cherry leaf spot control and physiological effects by new and standard fungicides.  
Quart. Bull. Mich. agric. Exp. Sta. 40(3), 646-652.
- KOVACS (A.). 1958.- Metodo rapido per dimostrare il sinergismo dei fungicidi.  
Progresso agricolo, 5, maggio
- LANSADE (M.). 1949.- Sur l'efficacité et l'emploi des Polychlorobenzènes dans le traitement de la carie du blé.  
Parasitica V(1), 1-4.
- LEUKEL (R.W.). 1948.- Recent developments in seed treatment.  
The botanical review 14(5), 235-269.
- LHOSTE (J.). 1946.- Les inconvénients du formol dans le traitement des semences.  
Acad. agric. de France (Séance du 6 février)
- LHOSTE (J.). 1950.- La lutte contre la carie du blé.  
Cours-conférence n° 2414. Centre Perfect. technique 28, rue St Dominique, Paris (7°).
- LHOSTE (J.). 1956.- La synergie dans les produits antiparasitaires.  
Produits pharmaceutiques, 11(6), 395-404 et 11(7), 484-488.
- LHOSTE (J.). 1958.- Le désherbage chimique.  
Edit. par ORSTOM 20, Rue Monsieur, Paris (7°)
- LHOSTE (J.). 1959.- Sur l'efficacité du carbatène, utilisé seul ou associé au cuivre, contre la tavelure du poirier et le mildiou de la vigne.  
C.R. Acad. agric. France.
- LHOSTE (J.) & RAVAUULT (L.). 1949.- Contribution à l'étude de l'hexachlorobenzène, produit actif contre les spores de Tilletia tritici.  
Proc. IIInd Intern. Congr. of Crop Prot. London

- LHOSTE (J.) & RAVAUULT (L.). 1952.- Traitement des blés contaminés par les spores de Tilletia carias contenues dans le sol.  
Phytiatrie-Phytopharmacie 1, 3-7.
- LHOSTE (J.) & RAVAUULT (L.). 1952.- Données sur l'action fongicide du Thirame.  
C.R. III<sup>e</sup> Congrès Phytopharmacie-1954, 609-613.
- LHOSTE (J.) & RAVAUULT (L.). 1955.- Sur une méthode expérimentale de contamination des graines de lin par Botrytis cinerea PERS.  
Phytiatrie-Phytopharmacie (4), 191-195.
- LHOSTE (J.), GERARD (J.) & LEIBOVICI (C.). 1956.- Contribution à l'étude du thirame pour les traitements des arbres fruitiers contre la tavelure.  
Phytiatrie-Phytopharmacie 2, 67-72.
- MACCALLAN (S.A.G.). 1930.- The solvent action of spore excretion and others agencies on protective copper fungicides.  
Cornell Agr. Exp. Sta. Mem. 128, 25-79.
- MACCALLAN (S.E.A.). 1947.- Bioassay of Agricultural Fungicides.  
Agricultural Chemicals 2(9), 31-34, 67 - 2(10), 45.
- MACCALLAN (S.E.A.) & WILCOXON (F.). 1939-1940.- An analysis of factors causing variation in spore germination tests of fungicides.  
Partie I- Contrib. Boyce Thompson Inst. 11, 5-20  
Partie II- id. 11, 309-324.
- MARSH (P.B.). 1945.- Salts as antidotes to copper in its toxicity to the conidia of Sclerotinia fructicola.  
Phytopath. 35, 54-61.
- MARSH (R.W.). 1952.- Field performance in England of new fungicide sprays for fruit crop.  
C.R. III<sup>e</sup> Congrès Phytopharmacie-1954, 614.
- MARSH (R.W.), MARTIN (H.) & MUNSON (R.G.). 1937.- Studies upon the copper fungicides. III. The distribution of Fungicidal properties among certain copper compounds.  
The Ann. Appl. Biol. 24(4), 853-866.
- MELLOR (D.P.) & MALEY (L.). 1948.- Order of stability of metal complexes.  
Nature 161, 436-437.

- MITCHELL (J.E.), ZAUMEYER (W.J.) & ANDERSON (W.P.). 1952.-  
Translocation of streptomycine in bean plants and its effect  
bacterial blights.  
Science 115, 114-116.
- MOREAU (Cl.). 1957.- Variation du pouvoir inhibiteur d'un mélange  
de deux fongicides.  
IV<sup>e</sup> Congrès Int. de lutte contre les ennemis des plantes.-  
Hambourg-Résumé des communications - 151.
- MOREAU (Cl.). 1959.- Le test Benlloch et ses applications.  
Fruits 14(5), 211-217.
- MOREAU (Cl.) & MOREAU (M.). 1959.- Technique simple de comparaison  
du pouvoir fongicide de diverses substances.  
Revue de Mycologie 24(1), 59-64.
- PAYEN (B.), THELLOT (B.) & THIOLLIÈRE (S.). 1954.- Mise en évidence  
d'une synergie entre le zinèbe et les produits cupriques dans  
la lutte contre le mildiou de la vigne.  
C.R. Acad. Agric. Fr. Séance du 28 avril.
- PETURSON (B.), FORSYTH (F.R.) & LYON (C.B.). 1958.- Chemical  
control of cereal rusts. II. Control of leaf rust of wheat  
with experimental chemicals under field conditions.  
Phytopathology 48(12).
- PETIT (A.). 1955.- Rapport sur les travaux de recherche effectués  
en 1954 au Service Botanique et Agronomique de Tunisie.
- POLLACCI (G.), CIFERRI (R.) & GALLOTTI (M.). 1938.- Lo zolfo  
colloïdale come preventino contro la alterazioni dei caschi  
di banana.  
Atti dell'Istituto Botanico dell'Università di Pavia,  
Série IV, vol.X, 257-264.
- POLACCI (G.), CIFERRI (R.) & GALLOTTI (M.). 1939.- Lo zolfo-protei-  
nato di mercurio come fitofarmaco.  
Nuevo Giornale Botanico Italiano, n.s. 46(2), 369-371.
- PONCHET (J.), GUNTZ (M.) & CHARMET (F.). 1952.- Essais de traite-  
ment de la carie du blé en sol infesté.  
Ann. Epiphyties (4), 415-421.
- RIEHM (G.). 1913.- Prüfung einiger Mittel zur Bekämpfung des  
Steinbrandes.  
Zentralbl. Bakt. II-40-424-1914
- RIKER (A.J.), GRUENHAGEN (R.H.), ROTH (L.F.) & BRENER (W.N.). 1947.-  
Some chemical treatments and their influence on lamping  
off, weed control and winter of red Pine seedling.  
J. Agric. Res. 74(3)

- SCHOENE (D.L.), TATE (H.D.) & BRASFIELD (T.W.). 1949.- Use of Quinones as fungicides.  
Agricultural Chemicals, November.
- SIJPESTEIJN (A.K.) & VAN DER KERK (G.J.M.). 1952.- Investigations on organic fungicides.  
Antonie van Leeuwenhoek 18, 83-106.
- SIJPESTEIJN (A.K.). 1952.- The mode of action of sodium diméthyl-dithiocarbamate and tétraméthylthiuram disulphide on *Aspergillus niger*.  
C.R. Congr. Phytopharmacie-Paris, 584.
- SOENEN (A.) & GROSSMANN (B.). 1958.- Un nouveau fongicide organique de 1-chloro-2,4-dinitronaphtalène.  
Agricultura VI(2), 183-238.
- STEVENS (J.C.Y.). 1948.- Les produits mercuriques et leur efficacité dans la lutte contre les parasites végétaux ennemis des plantes cultivées.  
28 pages publiées par la Station centrale de Phytopathologie du CNRA de Versailles.
- TAYLOR (J.). 1953.- The effects of continual use of certain fungicides on *Physalospora obtusa*.  
Phytopath. 43, 268-270.
- TILEMANS (E.). 1952.- Désherbants, insecticides & fongicides.  
Revue de l'Agriculture, 9, Septembre.
- TILEMANS (E.). 1957.- Les fongicides organiques de synthèse.  
Le fruit belge, 186-187.
- TRUHAUT (R.). 1958.- Aperçu sur les substances cancerigènes et leur dangers dans la vie moderne.  
Journ. Pharm. Belgique (5-6) 167-200.
- VIDALI (A.) & CIFERRI (R.). 1951.- Esperienze di lotta contro l'oidio del tabacco a mezzo di tiosolfato e sali di litio.  
Il tabacco, n° 620.
- WADE (G.C.). 1953.- Black-spot of apples and pears. Results of investigation in season-1951-1952, 1952-1953.  
Tasm. J. Agric. 24(3) 197-208.

- WALLEN (V.R.), SUTTON (M.D.) & SKOLKO (A.J.). 1950.- The effect of actidione on the growth of certain pathogenic fungi and on the germination of pea seed.  
Phytopath. 40, 156-160.
- WILSON (E.M.) & ARK (P.A.). 1958.- The effect of chlorophyll on the phytotoxicity of Aetidione on bean.  
Plant Disease Reporter 42(9) 1069-1070.
- WOLFF (F.). 1933.- Eine Laboratorium methode zur Schnellen Prüfung von Saatgutbeizmitteln.  
Pflanzenbau, Pflanzenschutz, u, Pflanzenzucht 10(6) 228-233.
- YERSIN (H.), CHOMETTE (A.), BAUMANN (G.) & LHOSTE (J.). 1945.- L'hexachlorobenzène, produit organique de synthèse utilisé contre la carie du blé.  
C.R. Acad. Agric. Fr. 31, 24-27.
- ZENTMYER (G.A.). 1943.- Mechanisme of action of 8-hydroxyquinoline.  
Phytopath. 33, 1121.
- ZOBRIST (L.). 1953.- Utilisation de l'éthylène-bis-dithiocarbamate de zinc ou zinèbe dans le domaine de la défense des cultures en Suisse.  
Phytiatrie-Phytopharmacie 1, 21-28.
- ZUBER (C.) & MARCOU (L.). 1954.- La protection permanente des textiles cellulosiques contre les microorganismes.  
Bull. Inst. textile de France 47, 69-93.

ADDENDUM BIBLIOGRAPHIQUE

- BYRDE (R.J.W.) & WOODCOCK (D.). 1952.- Nature, 169, 503-504.
- BYRDE (R.J.W.) & WOODCOCK (D.). 1953.- Ann. Appl. Biol. 40, 675-87.
- COLLYER (E.) & KIRBY (A.H.M.). 1959.- Further studies on the influence of fungicide sprays on the balance of phytophagous and predacious mites on apples in South-east England.  
Journ. Horticultural Sc. 34(1), 39-50.
- FRICK (E.L.). 1955.- Laboratory tests on the effects of fungicides on the spore-germination of Botrytis cinerea.  
Ann. Report East-Malling Research Station-1954, 149-151.
- KIRBY (A.H.M.) & BENNETT (M.). 1958.- Further phytotoxicity studies with phenylmercuric chloride on Conference Pear.  
Ann. Report East-Malling Research Station-1957, 148-151.
- KIRBY (A.H.M.) & FRICK (E.L.). 1953.- Modifications in the glass-slide spore-germination test for use in fungicide research.  
Ann. Report East-Malling Research Station-1952, 161-167.
- KIRBY (A.H.), MOORE (M.H.) & WILSON (D.J.). 1955.- Strawberry Botrytis Rot (grey mould) control : a field trial of captan at East Malling.  
Journ. Horticultural Sc. 30(4)
- LHOSTE (J.). 1960.- Le traitement chimique des semences.  
Chimie et Industrie. 84 (4) 557-570