

新化学植物保护剂

译文集

中国工业出版社

新化学植物保护剂 译文集

〔苏联〕 H.H. 梅里尼柯夫 主编

王大翔 柏再苏 译

中国工业出版社

Под редакцией

Н. Н. Мельникова

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Сборник переводов статей из иностранной периодической
литературы

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА-1960

新化学植物保护剂

譯文集

王大翔 柏再苏 译

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳明閣路西10号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $6\frac{1}{2}$ · 字数 154,000

1965年4月北京第一版·1965年4月北京第一次印刷

印数 0001—2,680 · 定价 (科六) 0.85 元

統一书号: 15165 · 3243 (化工-291)

本书是根据苏联的譯文集 “Новые химические средства защиты растений” (1960 年莫斯科版) 一书譯出。

本集包括 Н.Н. 梅里尼柯夫等选譯的 1958、1959、1960 年其他国家研究植物保护化学葯剂的各种問題的 18 篇論文。其中有关于植物病害化学防治葯剂的綜合評論；有机磷化合物的应用及作用机制；新有机磷化合物的合成及試驗；以及有机氯制剂方面的論文等。

本书可供农葯研究、生产、教学人員及植保人員参考。

序 言

在防治植物病虫害、杂草及家畜寄生虫的化学药剂方面的研究，近年来已日益扩大规模并不断发展。这是和植保化学药剂生产的迅速发展分不开的，因为植保化学药剂有助于大量农产品的贮藏及提高各种作物的产量。使用防治杂草的化学药剂可以减少在锄草上所消耗的劳动力，从而提高单位劳动力消耗的收获量。

除了植保化学药剂生产的增长外，它们的品种也有所扩大，这是由于已经出现对使用多年的药剂具有抗性的害虫，因而有些药剂需要以其他品种来代替。

本论文集包括了国外研究植保化学药剂的各种问题的论文的译文。其中有英国学者万英所写的关于植物病害化学防治药剂的综合评论，以及翻译了英国研究者关于新除草剂的论文。这些新制剂中具有重要意义的是2甲-4氯与2,3,6-三氯苯甲酸的混剂。这个混剂能增强2甲-4氯的作用，并消灭对2甲-4氯有抗性的杂草。

本集中还翻译了非兴农药公司 (Fisons Pest Control Ltd.) 所发表的关于防治象野燕麦这样恶性杂草的新除草剂的材料。

考虑到有机磷杀虫剂在防治各种有害昆虫及螨类上有很大的作用，故本集中翻译了许多篇关于有机磷化合物的应用及作用机制的论文，以及有关此系列新化合物的合成及试验的论文。在有机磷杀虫剂的论文中，关于安全使用甲基1059的条件的研究论文是有重大意义的，因为在苏联也已采用许多类似的药剂。

除了有机磷杀虫剂的论文外，论文集中还发表了关于有机氯制剂的译文。

H. 梅里尼柯夫

目 录

序 言

植物病害的化学防治问题

万英 (R.L. Wain) 1

杀虫剂O,O-二乙基-O-对甲亚磺酰苯基硫代磷酸酯及其同系物的化学性质和作用机制

本杰明尼 (E. Benjamini), 梅特卡夫 (R.L. Metcalf),
富藤 (T.R. Fukuto) 27

O,O-二乙基-O-对甲亚磺酰苯基硫代磷酸酯及其同系物的接触和內吸杀虫作用

本杰明尼 (E. Benjamini), 梅特卡夫 (R.L. Metcalf),
富藤 (T.R. Fukuto) 39

若干具有杀虫性质的新有机磷化合物

考埃 (D. Coe), 赫提格 (H. Hurtig), 佩利 (B. Perry),
舍洛克 (S. Sherlock) 47

烷基磷酸酯杀虫剂

富藤 (T.R. Fukuto), 梅特卡夫 (R.L. Metcalf),
温通 (M. Winton) 57

取代乙烯基磷酸酯的化学结构与其稳定性、抗胆碱酯酶活性及毒性的关系

盖特丹 (P.E. Gatterdam), 榎田 (J.E. Casida),
史陶塔迈尔 (D.W. Stoutamire) 71

含氟及磷的毒性化合物

桑德尔斯 (B.C. Saunders) 86

內吸杀虫剂甲基1059-O,O-二甲基-O-(乙硫基乙基)硫代磷酸酯——在实际应用条件下的毒物学研究

克利墨 (O.R. Klimmer), 普法弗 (W. Pfaff) 100

VI

用內吸杀虫剂防治卷心菜及花椰菜的菜蚜

安德列斯 (L.A. Andres), 雷諾 (H.T. Reynolds),

富藤 (T.R. Fukuto)116

有机磷油剂的优缺点

恩格 (H. Engel)130

冬季噴霧的作用及福利多油剂的应用

塞伯 (H. Sebbel)135

用福利多油剂噴霧来防治葡萄上的金合欢蜡蚧的試驗

罗斯勒 (R. Rösler)139

乐戈在牛体中的代謝

凱普兰尼斯 (J.N. Kaplanis), 罗宾斯 (W.E. Robbins) 等...143

危害甜玉米的玉米夜蛾防治試驗

西梅尔 (M. Semel)154

土壤类型、施药量及温度对某些有机氯杀虫剂残留性的影响

里希頓斯坦 (E.P. Lichtenstein), 舒尔茲 (K.R. Schulz) ...164

防除禾本科作物杂草領域中的新成就

法伊弗尔 (R.K. Pfeiffer)176

2,3,6-三氯苯甲酸的生物分解及在土壤中的残留性

迪伟 (O.R. Dewey), 法伊弗尔 (R.K. Pfeiffer)180

卡尔本

非兴农药公司 (Fisons Pest Control Ltd.)186

植物病害的化学防治問題

万英 (R.L. Wain)

Lect., Monogr. and Repts. Roy Inst. Chem., №3, 21, ill, 1959

由于植株受真菌、細菌及病毒的作用而破坏，每年都使粮食和飼料产品受到很大的損失。細菌和病毒的病害仅占損失的一部份，而真菌对作物带来的損害最大。病原真菌是凋萎病，疮痂病，果实及蔬菜霜霉病，禾穀类作物的銹病及黑穗病，許多作物的根腐烂病等的媒介。

例如，1954年，仅在西加拿大由于稈銹病就損失了約三百万吨小麦。

在1845年及后来若干年爱尔兰发生了由于植物病害引起的有名的自然灾害之一：由于馬鈴薯晚疫病 (*Phytophthora infestans*) 破坏了馬鈴薯叶及块茎造成了一无收获。由于馬鈴薯病害，在所謂“飢餓的40年代”后果确实是严重的，有一百万以上的人口由于飢餓而死亡，有一百五十万人口迁居他乡。类似的情况还是很多的。由于銹病为害，錫兰的咖啡停止发展。很多国家的香蕉生产由于香蕉萎蔫病 (*Fusarium oxysporum* var *cubense*) 而受到严重損失。土壤中感染的黃萎病菌 (*Verticillium albo-atrum*) 是葎草患凋萎病的原因，这种凋萎病在最近20年間在肯特 (Kent) 发展得很快。

类似的灾害实例并不能說明問題的历史，因为所有发生的植物病害不一定都造成大部分植株死亡，而只是使产量降低很多，并使产品质量变坏。在不施葯的果园中，由于苹果黑星病 (*Venturia inaequalis*) 使收得的苹果带斑点，这样的苹果质量就要低些。馬鈴薯茎叶腐烂会降低收获量，在繼續保藏时引起腐烂。曾

計算过，某些年中在英国的貯藏庫中約有20%的馬鈴薯腐烂，也就是說損失在一百万吨以上。

科学研究引导人們使用化学葯剂来防治植物病害，而保持了各种作物的产量。这些以及其他发现对植物保护的意義是不可估量的，因为世界性的最重要問題是提高粮食作物产量。考虑到地球上人口的迅速增长，尽量减少由于病虫害造成的收获損失是很重要的。除了耕作經營，正确地輪作，选用不带病菌的种子及栽种材料以外，还有两条重要的方法来达到上述目的。

选用对病害有抗性的植株

从农民的观点来看，最有效的办法是选育出能抗病或对主要病害具有免疫性的新的作物品种，特别是产量及质量也能令人滿意的新品种。这个重要的問題在植物保护上是有很大意义的。这方面已經得到了相当的成就，而当研究者把工作做到家的时候，还可以期望在各种作物中出现更稳定的抗性品种。

很有趣的是，遗传学的研究已有五十多年了，而利用所得的資料来选择对病害具抗性的品种却是近年来才开始的。还很难确定，对植物病原微生物——包括真菌、細菌及病毒——的抗性是否会按形态性质的遗传原則遗传下去。

在作物品种之中，对真菌病害具有天然抗性者，可以举出如馬鈴薯对蛇莓癌瘤病有免疫性，亚麻对凋萎病有抗性，小麦对某些类型的稈锈病很稳定。对細菌及病毒病害稳定的例子，有如苹果对細菌性斑点病有抗性，甜菜对卷叶病有抗性。但是，对于有些病害，現在还没有发现合适的可資培育有抗性新品种作物的亲本。另外还有一个很大的困难就是，在培育对作物病害有抗性的品种时，需要选育出不仅是对一种病菌，而是对許多不同生理及寄生性质病菌具抗性的作物。再加上真菌由于突变及性繁殖能产生新的品种，其中大部分会具有更大的毒力。这就是說，很多在最初能有抗性的作物品种，很快又变成是对病害很灵敏了。这种寄主及寄生物間关系的变异保証了两者都得以生存而不能相互克

制，这样就使問題复杂化了。在这一領域中的研究者一刻也不能放松警惕，他应当完完全全是一个病原微生物的生物学家，集中注意到这些微生物性质的改变。

植物病害的化学防治

在很多年以前化学家就已会和植物病害作斗争。虽然有一些药剂是用来处理种子及土壤，但大部分是为植株处理的。有一些制剂可以消灭传染，例如在叶表面传播的真性白粉病。但是大部份为害作物的真菌是渗透到作物叶内部并在組織内发展的。当病菌的传染已经发展时是特别难于消灭的，故主要是依靠采用杀菌剂来保护植株免受病菌侵染。应该在病菌孢子到达植株以前就把杀菌剂喷到叶片上；否则如果孢子已经生长并渗透到寄主的組織内，那末采用杀菌剂就无益了。所有的植物保护剂应当能破坏病菌的細胞，但却同时不使寄主植物受害，也就是说，应当是没有药害的。

有很多的因素影响到杀菌效力，其中首先就是生理性质。例如，制剂应当能够渗透到机体中并到达它要起作用的細胞部位。在这个部位，由于生理作用机制^[36]或者由于至少与活細胞中的一个过程发生化学作用而使杀菌剂呈现其毒性。因为可以利用同样的原则来解释任何一个活机体的破坏，所以只要在寄主及寄生物之間，在代謝、細胞的功能等等方面也有很大的差别，就很可能存在有选择性毒性。在昆虫和植物之間是有很大的区别的，例如，昆虫有神经系统，而植物就没有。在所需的营养方面差别也很大。所以，可以发现很多无药害的杀虫剂（例如菸碱），这一点是不足为奇的。但要寻找一个植物上用的杀菌剂却是另外一种情况了，因为这是需要消灭一些生活在另一种植物組織上或組織内的真菌（低等植物）。然而寄主植物及真菌的生物化学在很多方面毕竟是不同的，例如，光合作用——是大部分植物生活所必需的过程，而真菌就不需要。寄生性真菌在其細胞壁中一般都含有甲壳质，而真菌能进入到寄主体内，在很大程度上取决于甲

壳质赋予菌絲的机械强度；綠色植物是不含甲壳质的，在其細胞壁中含有纖維素。在真菌及植物之間的选择毒性并不是不可能的，但是选择作用的界限是很狹窄的，并且实际上在目前已知的杀菌剂中，沒有一种能够用于植物而同时不产生一定的药害作用。

在杀菌剂研究中还需要考虑下列因素：作物在田間是長時間遭受传染的，所以需要保护植株的表面。这意味着噴药后沉淀物在植株上的固着性及稳定性永远是决定药效的重要因素。考虑到这点以及药害作用的可能性，很多在實驗室中有效的杀菌剂，在使用于各种作物的保护时却没有效用。

杀菌剂的研究

下面所叙述的某些杀菌剂的研究，作者詳細地审查了各种不同的观点。

硫 黄

早在1841年硫黄就被用为杀菌剂，它是和軟皂一同用于处理桃树来防治霜霉病的。現在已广泛地采用純态硫以及多硫化物，如“石硫合剂”，它是在噴雾后分解而析出硫黄来的。硫黄及无机硫制剂对防治苹果及梨的疮痂病等病害是很便宜并高效的药剂，并且比其他杀菌剂具有下述优点：它們能同时消灭白粉病及紅蜘蛛。

硫黄作为杀菌剂的作用机理已引起了很大的注意。很多試驗解释硫黄对真菌的毒性作用并不是硫黄本身，而是由硫黄衍生的化合物，具有很高的杀菌效力。氧化产物，如二氧化硫，硫酸，硫代硫酸，連五硫酸等，都根据这一观点研究了它們的杀菌作用，但并不能得到滿意的結果，可資証明这些化合物中的任一个是硫黄作为杀菌剂的重要因素^[62,96,132,136]。很多的研究^[63,68,80]均根据波利亚齐在1875年提出的假設，就是說活性作用物可能是硫化氢。真菌的孢子实际上很容易把硫黄还原成硫化氢，而这化

合物对孢子是有毒的。但是研究了硫黄对若干不同菌的孢子的作用，并且做了一些平行試驗，定量地测定了硫黄轉变为硫化氢的程度，得到的結果認為硫化氢并不是作用物质^[80]。但是孢子是能轉化相当大量的硫黄成为硫化氢的，故很可能是包含这一变化的生化反应在杀菌作用上起着很大的作用。硫黄本身，作为氢的接受者，会干扰在真菌細胞中发生的氢化及脫氢作用，故可假設硫黄是以这种方式加强了它的杀菌效力。

銅

含銅的杀菌剂已广泛应用于植物保护。它对某些病菌的防治是很有效的，特别是防治馬鈴薯及蕃茄斑点病，苹果疮痂病，蔴草及葡萄伪白粉病等及以孢子传播的、存在于水和空气中的其他病害病原菌。它对許多存在于土壤或种子中，随种子或幼苗传播的寄生菌也是很有效的。

如果要从經濟观点上說明用含銅杀菌剂来防治植物病害的重要性，只要用下列事实就足够了。当銅杀菌剂尚未发现以前，由南北美洲传来的馬鈴薯晚疫病使西欧的馬鈴薯发生严重的传染性腐烂，而且在爱尔兰是造成飢餓的原因，关于这点前面已談到过。

銅杀菌剂开始使用于1807年^[57]。在当时一般采用各种溶液，如盐水及石灰水来进行小麦的种子消毒，以預防潜伏于种子上的黑穗病发生。阿巴特·普萊沃注意到，用硫酸銅来消毒种子能得到相当好的結果，而且用原始的显微镜証明，狸藻黑穗病菌的孢子和硫酸銅溶液接触后就不能发芽。后来又发现，种子消毒后撒以干石灰可避免种子受銅化合物損害。在采用硫酸銅和石灰的混剂噴洒植株以前的許多年內就是这样做的，这个混剂是在1882年偶然发现的，当时在波尔多葡萄园中发生了严重的霜霉病，米拉尔德（Millardet）注意到了靠近通道路边的葡萄都要比其他的葡萄株更新鮮并健康些。显然，这是由于习惯上总要在植株上涂石灰及硫酸銅混剂以防路人盜窃。米拉尔德知道了石灰和銅盐混剂

能消灭露菌病，他开始了試驗，試驗結果表明类似的处理对防治葡萄病害特别有成效。在1885年米拉尔德报导了他的配方并把这制剂称为波尔多混剂。

这一类制剂的成效可以認為是化学性质，也可以認為是物理性质所致。就化学性质来看此制剂是一个絡合物^[71,76,77,88]。在主要的銅化合物中，氯化銅、硫酸銅及醋酸銅都是强杀菌剂；采用氧化亚銅为杀菌剂是美国的荷斯福及英国的馬尔什（Marsh）和馬尔廷（Martin）的长期工作結果。还需要提到若干溶于油中的銅衍生物，可以用为杀菌剂。例如，环烷酸銅已广泛应用于防止織物、繩索及木材制品的腐敗。

不同的銅化合物，其杀菌性质变化很大。例如，馬尔廷，万英，威金逊（Wilkinson）等^[75]指出，碱性砷酸銅，2-甲基喹啉銅，碘化銅，以及水楊醛肟的銅盐实际上沒有杀菌性质；馬尔什^[69]曾报导硫氰化銅，亚鉄氰化銅及酞菁銅等杀菌效力都很小。这样，就产生了問題，究竟是什么决定了銅化合物对真菌孢子的毒性。

关于可溶性的銅化合物能杀死某些真菌的孢子这一事实，很早由普萊沃的實驗就知道了。如馬尔廷，万英，威金逊等所指出的，要想用硫酸銅溶液杀死50%的 *Macrosporium sarcinaeforme* 的孢子，需要每升溶液含 2.7 毫克銅。但是对植物是不能使用可溶性銅化合物的，因为二价銅离子对植物特別有毒；氯化銅及硫酸銅都是熟知的除草剂，百万分之一的硫酸銅就能除掉水中的藻类。因此，很清楚，只能用溶解性很小的銅化合物噴到植株叶上去。

很难想象，如果沒有一定数量的銅轉入到溶液中去，这种被称为不溶性的含銅杀菌剂，是怎样能够起到杀菌作用的。很早前就知道，如将波尔多混剂的干沉淀放在蒸餾水中，則就有微量的銅轉入水中。将此沉淀和蒸餾水在玻璃器皿中震搖，經過多次測定的結果，万英及威金逊^[122]指出，仅有 5 毫克銅溶于 1 升水中。那末，或者是这每升 5 毫克的銅是比銅离子更为活性的形

式，或者是更大的銅以某種方式參加波爾多液的殺菌作用，從而產生致毒效應。

馬爾廷 (Martin) 及其同事們^[75]進行了試驗，測定了40種純的銅化合物的殺菌效力。如將銅的濃度對數值作一軸，而發芽數值為另一軸，則通常可以得出一條直綫。這個直綫從兩方面表示出殺菌作用值：首先，直綫的斜率（逆反應系數 [Коэффициент регрессии]）指明了所固有的殺菌毒性並和粒子的尺寸無關；其次，直綫的位置（平均致死劑量）決定了殺菌劑適用性的程度，包括物理性質及粒子尺寸。

對於大多數所研究的化合物來說，包括簡單的銅化合物，如硫酸銅在內，可以得到一個的通常的逆反應系數，它表示了銅離子的性質。波爾多液也歸入這一類，這就是說，是由於釋出致毒濃度的銅離子而起殺菌作用的。具有殺菌效力的可溶性銅量，應當是銅離子的形式。而且，此銅量是多於從波爾多液沉淀所得到的數量。比德曼 (Biedermann) 及繆勒 (Muller)^[6]不久前報導過，在孢子發芽試驗中，銅離子的毒性比若干銅絡合物大得多。已提出了各種不同的理論來解釋由波爾多混劑中如何出現致毒的可溶性銅量。其中最早的就是皮克林克 (Pickering)^[89]提出的積聚假說。他認為，由波爾多混劑所得到的少量的水溶性銅為孢子所吸收；使得溶液的平衡改變了，這樣就接着又有銅由沉淀轉入溶液中，並重新又被孢子吸收。這樣一直繼續到吸收了致毒的銅量為止。

第二個理論的根據是大气中的某些物質可能起作用。這個假設幾乎和波爾多混劑是同樣古老的，因為在1887年米拉爾德及蓋雍 (Gayon)^[79]就假設過，空氣中的二氧化碳及雨和露水中的鉍鹽能由波爾多混劑中溶解出銅。在工業區噴洒含銅的殺菌劑常常有藥害的危險，這無疑是正確的，因為在空氣中有酸性氣體，它將沉淀中的銅溶解出來，而其量足以達到引起藥害的程度。但在農業區這種氣體是很少的，因此也不曾注意到有藥害的問題。很多報告都提到了二氧化碳可能有作用^[3, 5, 78, 93]。盡管在

田間条件下它可以起一些作用，但它的影响不是本质性的，因为巴克尔及希敏在實驗室条件下証实了，在沒有二氧化碳的大气內，波尔多混剂仍是一个杀菌剂。

此外，噴洒过的叶子上的細胞分泌出来的产物或渗出物也能使銅轉入溶液。毫無疑問，叶汁能从干的波尔多混剂中溶解出銅来；这一現象已經为巴克尔及希敏記載过，他們推测，由叶上小伤口分泌出来的液汁是波尔多混剂烧伤叶片的原因。实际上，叶片上是能分泌出一种能从波尔多混剂沉淀中溶解出銅的物质，这一点已为阿尔芒（Arman）及万英^[1]的新的研究所証实。虽然損伤及未損伤的叶片的分泌物都能参与这一反应，无可反駁的是在試管內它也有杀菌作用。这說明了这些分泌物不可能是使銅溶解的唯一的物质。

最后，还有可能是真菌或真菌孢子本身的分泌物或溶解产物能使銅溶解。这一可能性，是史溫格（Swingle）^[108]最先提出的，已引起了很多研究者的注意〔見麦克卡兰（Mc Callan）論文^[59]中的引証〕。

真菌孢子的作用已由麦克卡兰及威尔考克逊（Welcoxson）^[65]，万英及威尔考克逊^[122]的研究清楚地証明了，他們証明，各种真菌孢子的抽取液可以从波尔多混剂沉淀中溶解相当大量的銅，比水的溶解度还大。这些結果証明了孢子在銅的杀菌作用机制中起着多么重要的作用。

前面已經說过，并不是所有的不溶性銅化合物都是杀菌剂，而且假如說在試管中化合物的杀菌效力和化合物在孢子渗出液中的溶解度有很大的关系，則就使化学法測定杀菌效力有了基础。

在这方面的研究发现，如采用孢子的标准抽取液作为溶剂时，則在大多数情况下，在此溶剂內能产生可溶性銅的化合物，在實驗室中用生物法測定时就是杀菌剂^[125]。

但是，采用这样的溶剂是很不方便的。由于溶液很易受細菌沾污而失去从波尔多混剂沉淀中溶解出銅的能力^[122]。虽然推荐采用新鮮的溶液，这需要經蒸汽消毒的过程，已經发现，此过程

并不能提高溶剂的活性^[122]。

将抽取液进行化学分析，以测定其中所存在的铜的活性溶剂，这样就有可能配制出一种方便并简单得多的标准溶剂。麦克卡兰及威尔考克逊^[65]进行了这样的分析工作；在 *Neurospora sitophila* 的孢子提取液中分离出来了顺丁烯二酸盐及证明了有氨基酸存在。利用了 880×10^9 个这样同种菌的孢子的提取液，做了更广泛的研究，万英及威金逊^[125]发现，45%以上的提取物是甘露醇。并确定了有琥珀酸盐及反丁烯二酸盐，还分离出了碳水化合物及氨基酸。

为了要确定究竟是哪些化合物把波尔多混剂沉淀中的铜溶解出来，将各种化合物溶液（不管它们是否和由孢子提取液中分离出来的化合物相似）分别和波尔多混剂沉淀共同震荡。麦克卡兰及威尔考克逊^[65]的试验证明，苹果酸钠，甘氨酸及天门冬氨酸是铜的活性溶剂。

作者^[122]发现，氨基酸及其钠盐的溶液都能溶解相当量的铜，但并不是所有的羧基酸及其盐类都能溶解铜。

在研究二元羧酸时发现，只有草酸及丙二酸及其钠盐是活性的，琥珀酸，顺丁烯二酸，反丁烯二酸，己二酸，癸二酸及其盐类能溶解的铜量比水还溶解得少。其他的活性化合物还有邻苯二酚，苯三酚，乙二胺，水杨酸及戊二酮。在所研究的碳水化合物中，除了在极高的浓度时以外，没有一个能溶解铜，因为在田间条件下不可能遇到这样高的浓度，故可以得出结论说，在波尔多混剂沉淀及真菌孢子之间的反应中，糖类并不起作用。

对 100 个以上的溶解试验结果的研究，清楚地证明，由干燥的波尔多混剂沉淀中溶解铜是由于形成络合物引起的^[122]。虽然铜已成络合物的形式转入到溶液中，但这对它是否能以此形式穿透孢子的细胞膜这一点上并没有什么意义，因为在溶液中这个络合物多少是有点离解的。例如，在铜和甘氨酸络合物的溶液中，有铜离子、甘氨酸及甘氨酸铜之间的平衡存在。前面已经说过，波尔多混剂具有铜离子的逆反应系数，这表明铜离子参与了致毒

作用。但是銅离子渗透过細胞壁后就破坏了溶液中的平衡，結果会从絡合物再生成新的銅离子。剩余的甘氨酸离子又将会从吸附于孢子上的沉淀中溶解出銅来，这样繼續下去直到在孢子中达到銅的致毒浓度为止。根据这一假說，使銅轉到溶液中去 的絡合物，起了桥梁的作用，借助于这一桥梁而使已溶解的銅穿过細胞壁。

仔細研究这一个假說以后（这一假說所提的作用机制和积聚作用仅在細节上有所区别），应该記住，銅的杀菌效力无疑是具有复合性质的。所以絕不能認為，上述过程是使已溶解的銅轉入到真菌孢子中去的唯一的或是占有优势的过程，因为在露地的条件下，环境及叶片的影响也应该估計进去。

另一方面，含銅的杀菌剂还保护种子免受土壤中各种真菌的为害（主要是腐烂病 *Pythium* 及疫病 *Phytophthora* spp.）。这一过程同样包括很多有趣的化学問題，因为要解释其保护作用，也应提到銅轉入溶液的机制。馬尔頓（Marten）及李其（Leach）^[70] 提出，由于蛋白质被細菌分解而存在于土壤中的含氮产物，能够溶解一定数量的氧化銅——消毒剂——以至于有时带来药害。用銅处理过的豌豆实际上有时可以看到有药害，特别是在干燥的土壤中如此，这可能是和存在有溶解的銅有关的。

万英及威金逊^[123] 証明了豌豆种子是影响銅从消毒剂中溶解出来的主要因素之一。在种子尚未发芽前的膨胀过程中产生水溶性物质，它的作用和土壤无关。这样就得到了相当多量溶解的銅，其浓度很高，足以具有很高的毒性。与真菌的提取液相类似，豌豆种子的提取液也能使波尔多混剂沉淀中的銅轉入溶液之中，因此也可以推测是生成了絡合物。用两万个豌豆（Foremost 品种）的提取液进行化学研究^[123]，証明有胶体状蛋白质、氨基酸、天門冬酰胺及檸檬酸盐，这些物质都已知道能生成絡合物而溶解出銅。因为这些絡合物在离解时能生成銅离子，这样，就产生了一个問題，是銅离子抑或銅絡合物对豌豆种子毒性更高些？将豌豆用同样浓度的簡單銅化合物及銅的絡盐进行处理的試驗，