



烟硷和硫酸烟硷

徐繼斌 柯榮炎 編著

上海科学技术出版社

前 言

为了要改变我国过去一穷二白的面貌，力争上游、多快好省地建设社会主义，轰轰烈烈，史无前例的大跃进，正在全国范围内波澜壮阔地展开。在党和毛主席的英明领导下，我们以无比的速度赶上或超过英国。在工农业建设上，党提出了大小结合、遍地开花的号召。过去靠天吃饭的农业生产，正在豪迈地向半机械化、机械化进军。千斤省和千斤市不断地涌现。在我们手里，要把旧中国改造成光明幸福的新中国。

农药和化肥，同样是农业高产的重要因素。目前，土化肥和土农药的制造厂，在全国各地已星罗棋布，通过土洋结合、大小并举，化肥和农药的产量也已经千百倍于以往，可是以我国耕植面积的广大，还是供应不上日益增长的需要量；尤其是农药一项，国内历来生产较少，品种也不够多，部分尚须进口。为了彻底消灭作物的病虫害，保证农业的丰收，我们更应大搞农药，生产多种多样的农药，以适应不同场合和各种对象。因为即使是成效最卓著的农药，其杀虫毒效也有所偏长，不是万应灵丹；何况经常施用少数几种药品，会使害虫产生抗药性，减低其药效。所以农药的多样化，在当前的环境看来，是有其一定的重要意义的。

烟草中的烟硷^①（即尼古丁），除了供作医药应用外，一直是一种重要的农药，因为烟硷对虫类兼有触杀、胃毒、熏蒸等作用，

① 菸鹼为烟硷二字的异体字；煙亦为烟的异体字。

而对各种具有吮吸口器的害虫，防治效力特别显著；加以烟草除烟硷外，尚有各种有机酸如檸檬酸、苹果酸和草酸等可供综合利用，提取后的烟末和廢液中又仍含有氮、鉀、磷肥，可以松土肥田。所以在外国早被广泛地使用着。在苏联特地培植了一种黄花烟草(*Nicotiana rustica*)用以提炼烟硷。其重要可見一般。再有一点，烟硷的提取，尽可利用烟厂所廢弃的烟叶脉烟莖；甚至烟屑生末都可应用。在增产节约上，也有重要的意义。我国目前尚无正规制造烟硷的工厂，这方面暂时还是一个空白点。作者等参加上海市七一人民公社农药厂的建厂工作，对烟硷的提取曾搜集一些资料，做过一些实验性的生产，记录了部分数据。为了抛砖引玉，不揣冒昧，把我们的点滴经验撰述成篇，作为庆祝建国十周年的献礼。

我们都是从事化学工作的，对农业和生物学，仅在下放的机会中，初步获得了一些常识。再加对于农化的水平不够，理论基础太差，书中定有不少谬误之处，希读者能多加批评和指正，以便修订。应当指出：上海烟草工业试验所朱迪民工程师和陈格新同志为我们做了许多先驱的工作，支援了我们部分的设备，无私地供给了我们很多的宝贵资料。黄瑞纶先生的巨著“杀虫药剂学”，也给我们很多的启发和帮助，併此致以衷心的感谢。

編著者 1958年9月于上海县工业局

目 次

前言	1
第一章 烟草的組成	1
第二章 烟硷的性質及其杀虫毒理	8
(甲) 烟硷的化学性質	8
(乙) 烟硷的杀虫毒理	14
第三章 利用廢烟末生产烟硷和硫酸烟硷	19
(甲) 烟硷浸漬液的制备	21
(乙) 液相-液相連續萃取	26
(丙) 硫酸吸收	39
(丁) 一个簡便易行的裝置	41
第四章 烟硷和硫酸烟硷的分析鉴定法	43
(甲) 烟末中烟硷的含量測定	43
(乙) 烟硷的快速測定法	44
(丙) 硫酸烟硷中硫酸根的含量測定	46
(丁) 硫酸烟硷的一般鉴定	47
第五章 烟硷和硫酸烟硷在农业上的应用	48
(甲) 烟硷或硫酸烟硷制剂	48
(1) 揮发性制剂: 1. 液剂 2. 粉剂 3. 油剂 4. 熏蒸剂	
(2) 稳定性制剂: 1. 鞣酸制剂 2. 陶土制剂 3. 腐殖酸制剂	
(乙) 烟硷或硫酸烟硷与其他农药的配合	55
附录一 对于土农药中若干烟草剂的商榷	57
附录二 烟硷或硫酸烟硷中毒后的急救	59
附录三 参考文献	61

第一章 烟草的組成

烟草属于茄科 (Solanaceae) 植物中的烟草属 (*Nicotiana*), 約有 50 余种, 其中主要的有紅花种 (*N. tabacum*), 我国河南、山东、云南諸省烟叶, 大都属于这一种, 专门用来制造各种香烟、雪茄、板烟等; 其次为黄花种 (*N. rustica*), 我国的兰州烟属于这一种, 多用以制造皮絲烟等。此外波斯原种 (*N. persica*) 也比较重要。

近年我国烟叶年产量达 60 万吨以上, 除出口爭取外汇外, 絕大部分均系制成各种烟卷、烟絲, 仅有极小部分直接下田作为杀虫肥料之用。根据 1953 年的調查資料, 全世界年产烟草約有 300 万吨, 其中主要的亦是作为各种烟枝和烟片, 只有廢品、烟屑和剝剩下来的莖梗和叶脉, 才被利用来提炼烟硷 (即尼古丁, nicotine)。

烟叶中的各种成分, 視品种、种植地区、土壤性質、气候, 以及耕作、施肥、收割和調制方法等而有所不同。生长的季节对成分也有关系, 一般在干燥少雨的季节里生长的烟草, 烟硷含量较多。烟叶在莖上生长的部位对成分也不无关系, 即使在同一地区同一品种的烟草, 每棵上生长的部位不同, 其成分便有差別。并且同一張烟叶的叶片, 其叶脉和莖部的成分也有显著的不同。所以严格地說, 烟叶的組成, 只能以比較有代表性的平均数字来表示一些概念。

剛才收割的烟草含水量达 85~95%, 經干燥后水分可能降

低至13.2%，一般平均为14%。烟屑比较容易吸潮，含水量可能还要高一些。

烟叶收割后应立即进行干燥。干燥法大致可分为(1)空气干燥法(日光干燥)，即所谓晾烟；和(2)加温干燥法(即所谓烤烟)。在干燥的初期，烟叶细胞仍然进行生活活动，尤以空气干燥法为甚。干燥工作将近完成时细胞失掉活动能力，但烟叶内存在的酵素则尚可进行活动，特别是氧化酵素的作用最强。干燥后进行发酵，则使各种酵素的作用更为旺盛。

在干燥发酵过程中，烟叶逐渐变成金黄色以至褐色，并发生醇和的香气。叶内所含的部分烟草生物硷(tobacco alkaloids，詳見第二章)受热分解，但与有机酸化合的则较为稳定，不易分解。此外蛋白质、淀粉、糖分以及无机盐类等等，或则因为细胞的呼吸作用，或则因为酵素的作用，部分分解，生成有机酸或氨气。在此过程中，对品质有害的拟蛋白质被破坏，大致有四分之一的含氮物损失掉，并有相当数量的氮释出。这些变化都说明烟叶在调制前后，成分上有很大不同。

下列表1是代表 *N. Tabacum* 品种四种卷烟烟丝的化学成分。从表内数字可以看出烟硷约占成分中1~3%左右。我国河南等地烟草成分，据黄瑞纶氏的记录大致也在这一范围之内，见表2。

至于主要出产于苏联的黄花烟，烟硷含量特别丰富，高达10~14%，檸檬酸的含量也较其他品种为多。在苏联这一品种是专门栽培作为提取烟硷及檸檬酸用的。我国东北和华北等地，近年也有栽种这种黄花烟(称为馬合烟，即苏联名称 Махорка 的音译)。苏联黄花烟的成分见表3。

专门用以制造雪茄烟的烟叶，可以分为三种：一种是构成雪

表 1 卷烟叶的代表性分析

成 分		烤 烟	波 雷 (Burley) 晾 烟	美 丽 兰 (Maryland) 晾 烟	土 耳 其 烟
总挥发碱	按 NH_3 计%	0.282	0.621	0.366	0.289
烟碱	%	1.98	2.91	1.27	1.05
氮	%	0.019	0.159	0.180	0.105
酰胺氮	按 NH_3 计%	0.033	0.035	0.041	0.020
天冬素	按 NH_3 计%	0.025	0.111	0.016	0.058
α -氨基氮	按 NH_3 计%	0.065	0.203	0.075	0.117
蛋白质态氮	按 NH_3 计%	0.91	1.77	1.61	1.19
硝酸盐氮	按 NO_3 计%	痕迹	1.70	0.087	痕迹
总氮量	按 NH_3 计%	1.97	3.96	2.80	2.65
氢离子浓度 pH		5.45	5.80	6.60	4.90
总挥发酸	按 HAc 计%	0.153	0.103	0.090	0.194
磷酸	%	0.059	0.027	0.022	0.079
苹果酸	%	2.83	6.75	2.43	3.87
柠檬酸	%	0.78	8.22	2.98	1.02
草酸	%	0.81	3.04	2.79	3.16
挥发油	%	0.148	0.141	0.140	0.248
醇溶树脂	%	9.08	9.27	8.94	11.28
还原糖	按葡萄糖计%	22.09	0.21	0.21	12.39
果胶	按果胶钙计%	6.19	9.91	12.14	6.77
粗纤维	%	7.88	9.29	21.79	6.63
灰分	%	10.81	24.53	21.98	14.78
钙	按 CaO 计%	2.22	8.01	4.79	4.22
钾	按 K_2O 计%	2.47	5.22	4.40	2.33
镁	按 MgO 计%	0.36	1.29	1.03	0.69
氯	按 Cl^- 计%	0.84	0.71	0.25	0.69
磷	按 P_2O_5 计%	0.51	0.57	0.53	0.47
硫	按 SO_4^{2-} 计%	1.23	1.98	3.34	1.40
水溶性灰分的碱度*		15.9	36.2	36.9	22.5

* 每 100 克烟草所需 1N 酸的毫升数

表 2 1951 年河南等外烟草的成分

样 品	烟碱含量%			烟叶主脉占全叶重量%
	叶片	主脉	全叶	
1. 顶叶, 上棚叶, 烤坏, 未受蚜害, 有花叶病	—	—	2.85	—
2. 上二棚叶, 不甚成熟, 身分厚, 含有相当油分	2.29	0.73	1.90	26.6
3. 大部分下二棚叶, 有蚜害, 品质不良	0.63	0.21	0.53	23.6
4. 腰叶或下二棚叶, 大致成熟, 有相当厚度	1.95	0.55	1.60	24.5
5. 腰叶, 不十分成熟, 有蚜害	1.14	0.35	0.95	37.0

表 3 苏联黄花烟的烟碱和檸檬酸含量

产 地	烟 碱 %	檸檬酸%
斯大林格勒	4.90	9.0~14
薩拉托夫	3.50	7.5~9.0
沃龙涅什	3.50	8.0~9.0
烏克蘭	2.80	4.5~5.0
卡查赫	1.40	10.0~11.0

茄烟的主体, 叫做芯叶; 第二种叫内包叶, 要大小适当, 弹性、强度和燃烧性能都相当良好, 使与芯叶紧系一起不致松散, 并维持一定的形态; 第三种叫外包叶, 弹性、强度和外观须都较良好。印尼、古巴, 和朴多里古 (Puerto Rico) 生产雪茄烟叶颇著盛名。我国四川成都等地所产雪茄烟叶品质也很优良。雪茄烟叶代表性的分析如表 4。

如前所说, 烟叶的组成, 即使在同一地点采用相同的种植方法可能有所不同; 其不同年分生产的烟叶, 组成更未必相同。且在一样的烟叶上, 各部分的组成, 也不是年年完全相同的。

表 4 雪茄烟叶成分的代表分析

成 分		康乃铁 克外包 叶	北惠斯 康新内 包皮	本雪片 尼芯叶	波多里 果芯叶	古 巴 内包皮	苏門答 腊外包 叶
总挥发碱	按 NH_3 計%	1.293	1.055	0.87	0.707	1.478	0.670
烟硷	%	1.47	2.68	2.04	0.90	2.28	1.42
製	%	0.014	0.575	0.495	0.348	1.012	0.313
总酰胺	按 NH_3 計%	0.225	0.199	0.165	0.264	0.232	0.208
蛋白質态氮	按 NH_3 計%	2.20	2.14	2.88	3.26	2.81	3.61
总氮量	按 NH_3 計%	5.78	4.75	5.16	4.65	5.83	5.17
氫离子濃度	pH	6.27	6.83	6.10	7.21	6.56	7.25
灰分	%	23.79	24.94	24.50	22.45	22.57	22.34
水溶性灰分的碱度*		90.4	45.5	47.0	62.7	48.0	93.6

* 每100克烟草所需1N 酸的毫升数

下列表5的資料，是三年中都用同样的种植方法所种植开許种 (Cash) 烟草的叶片組織的百分率。

表 5 連續三年中叶片組織比例

年分	叶片%	中脉 %	側脉 %	細支脉 %	叶脉总 量%	中脉占 总量%	側脉占 总量%	細支脉占 总量%
1934	66.34	23.16	6.85	3.65	33.66	68.79	20.36	10.85
1935	67.31	23.91	5.74	3.04	32.69	73.15	17.56	9.29
1936	66.88	22.99	5.72	4.41	33.12	69.40	17.27	13.33
平均	66.84	23.35	6.10	3.70	33.16	70.45	18.39	11.16

表5說明叶片和叶脉总量的比大致是2:1; 中脉組織平均占整張烟叶的23.35%或叶脉总量的70.45%; 側脉和細支脉則平均占整个烟叶的6.10%和3.70%, 或叶脉总量的18.39%和11.16%。其中不同年分及不同批次采摘的烟叶組織比率均略有出入。这些差别可能由于分离方法不尽相同, 也可能由于采

摘季节略有迟早。

下列表 6 是三年中烟叶各部分多次分析结果的平均数，可以看出各种组成在烟叶上的分布情况。

表 6 三年中烤烟叶各部分化学成分分析的平均数字

成 分	叶片	总叶脉	中脉	侧脉	细支脉	整叶	茎
总氮量 按 NH_3 計%	2.72	1.76	1.57	2.03	2.6	2.4	1.03
烟硷 %	2.80	0.87	0.62	1.15	1.87	2.14	0.37
石油醚抽出物 %	7.73	1.50	1.00	1.81	4.24	5.67	0.31
蛋白質态氮 按 NH_3 計%	1.08	0.57	0.48	0.67	1.02	0.91	0.59
α 氨基氮 按 NH_3 計%	0.277	0.210	0.162	0.234	0.315	0.254	0.05
总糖量 %	12.37	12.16	12.46	9.90	12.60	12.25	6.1
还原糖 %	11.33	11.26	11.62	8.3	11.53	11.31	4.35
总酸度 每克烟草 N/10							
碱毫升数	15.83	17.87	18.24	17.05	15.29	16.57	10.32
氢离子濃度 pH	4.98	4.87	4.85	4.97	4.75	4.95	4.64
水溶性灰分 %	10.32	14.14	15.19	12.98	9.75	11.7	4.50
鈣 按 CaO 計%	3.59	8.36	3.62	3.11	2.69	3.53	0.95
鉀 按 K_2O 計%	2.33	4.66	4.98	3.99	3.12	3.27	1.96
鎂 按 MgO 計%	0.31	0.53	0.56	0.53	0.43	0.38	0.17
氯 按 Cl^- 計%	0.54	1.33	2.08	1.41	0.80	0.97	0.61
磷 按 P_2O_5 計%	0.66	1.03	1.05	1.14	1.01	0.78	0.49
硫 按 S 計%	0.64	0.53	0.54	0.54	0.65	0.61	0.39
鉄, 鋁							
按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 計%	0.18	0.12	0.10	0.14	0.21	0.16	0.11
硅 按 SiO_2 計%	1.05	0.87	0.61	0.96	1.97	0.99	0.55

在表 6 可以看出中脉組織和叶片組織間的成分差別最为显著，細支脉的組成最为接近叶片，側脉則介乎細支脉和中脉之間。总氮量、蛋白質态氮、烟硷及石油醚抽出物等四种成分在叶片中存在最为丰富，并且按照細支脉、側脉及中脉的次序，依次

递减。在某些文献資料中說明烟硷含量从烟叶的基部向叶尖及中脉逐渐增加。安得利迪司 (Andredis) 等关于研究烟硷在烟草上分布的总结性的规律是: 叶尖和叶缘最多, 叶基和接近中脉处最少; 同时从叶尖到較小的叶脉和中脉依次递减。

第二章 烟硷的性质及其杀虫毒理

(甲) 烟硷的化学性质

烟草中所含的生物硷,有十余种,总称为烟草生物硷或烟草硷 (tobacco alkaloids), 烟硷 (nicotine) 是其中最主要的一种。在普通烟草中,所含的烟硷,约占烟草硷总量的 97%。各种烟草硷的分子结构式见表 7。

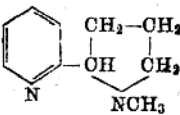
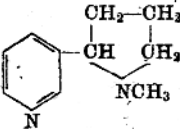
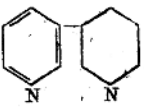
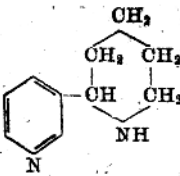
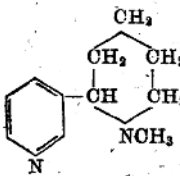
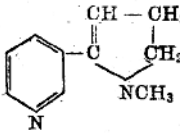
烟草之外,茄科的假木贼属 (*Anabasis*) 和澳洲植物 *Duboisia hopwoodii*, 菊科的鳢肠 (*Elipta alba*) 等等,都含有或多或少的烟草硷,但烟草属 (*Nicotiana*) 和假木贼属比较普遍地被利用为提取烟硷的原料。所以烟硷的来源,并不限于烟草,尽可就地取材。

在烟草硷中,以烟硷、原烟硷和假木贼硷三种较为重要,兹将烟硷性能叙述如下;并附述一些原烟硷和假木贼硷的性能,供作比较参考。

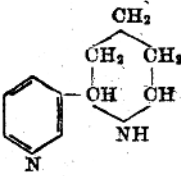
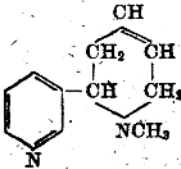
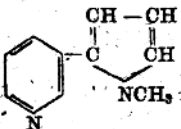
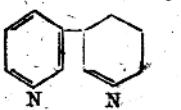
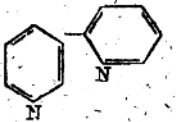
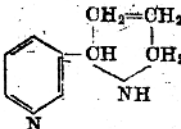
(1) 烟硷

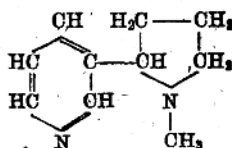
烟硷为烟草中所含的主要生物硷,已如前述。在烟叶内跟苹果酸和柠檬酸结合并存。烟硷的结构式,早于 1893 年即由平纳尔 (Pinner) 确定,其中 β 式烟硷称为 β -吡啶- α -N'-甲基吡咯啉,或 1-1-甲基-2-(3' 吡啶) 吡咯啉 [*1-1-methyl-2-(3' pyridyl) pyrrolidine*]。

表 7 各种烟草碱的分子结构式和性状

名 称	结 构 式	沸 点 和 挥 发 性	比 重	来 源
α -烟碱 $C_{10}H_{14}N_2$ α -nicotine		b.p. $\approx 122^\circ\text{C}$ 挥发		烟草
β -烟碱 $C_{10}H_{14}N_2$ β -nicotine		$246.1^\circ\text{C}/$ 730.5 毫米 挥发	$d_4^{20} 1.0180$	烟草
烟胺 $C_{10}H_{14}N_2$ nicotirnine		255°C 挥发		
假木碱碱 $C_{10}H_{14}N_2$ l-anabesine		b.p. $\approx$ $104 \sim 105^\circ\text{C}$ 276°C 微挥发	$d_{20}^{25} 1.0485$	无叶假木碱烟草
N-甲基假木碱碱 $C_{11}H_{16}N_2$ l-N-methyl-anabesine		b.p. $\approx$ $127 \sim 128^\circ\text{C}$ 268°	1.003	假木碱碱甲基烟草
异次烟碱 $C_{10}H_{13}N_2$ isonicotine		293°C (分解) 不挥发	$d_{20}^{25} 1.0984$	

續表 7

名 称	结 构 式	沸 点 和 挥 发 性	比 重	来 源
阿拿他平碱 $C_{10}H_{12}N_2$ l-anatabine		b.p. ₁₀ 145~146°C	1.091	
N-甲基脱氢假木贼碱 $C_{11}H_{14}N_2$ 1-N-methyl-anatabine		120°C	1.086	
去氢烟碱 $C_{10}H_{10}N_2$ nicotyrine		280~281°C 挥发	d_{15}^{20} 1.124	雪茄烟草, 合成
异烟碱 $C_{10}H_8N_2$ nicotelline		147~148°C 不挥发	>800°	烟 草
2:3' 双吡啶 $C_{10}H_8N_2$ 2:3' dipyridyl		287~289°C (298)		烟 草
原烟碱 $C_9H_{11}N_2$ l-nornicotine		267°C 微挥发	1.0787	白花烟草 烟草 Dubosia hopwoodii
土耳其烟碱 $C_8H_{11}N_2$ nicotoinine	—	208°C 不挥发	d_4^{20} 0.9545	土耳其 烟 草



純粹的烟硷是无色和几乎无味的油状液, 沸点 247°C , 比重 $d_{20} = 1.00925$, 折射率 $n_D^{20} = 1.5280$, 左旋, 旋光系数 $[\alpha]_D^{20} = -166.39 \sim -168.5$ 、蒸气压力在 25°C 时为 0.0425 毫米汞柱, 80°C 时为 2.8 毫米, 100°C 时为 7 毫米。蒸气压力与温度的关系, 可参阅图 1。

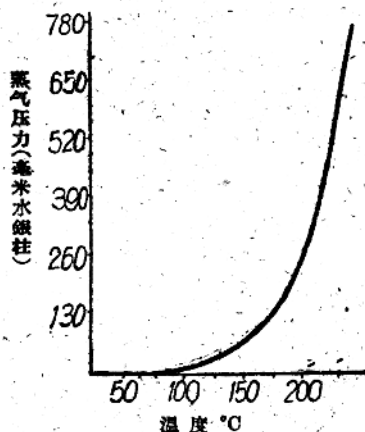


图 1 烟硷的蒸气压力与温度的关系

烟硷暴露于强光及空气中后变为黑色, 粘度增加, 并产生一种令人不快的气味。当温度小于 60.8°C 或大于 208°C 时烟硷与水可以用任何比例混合, 在这温度范围内, 则烟硷在水内的溶解度有一定的限制, 见图 2。

烟硷的水溶液呈碱性, 因为是二元硷, 所以有两个离解常数 $K_{b1} = 1 \times 10^{-6}$, $K_{b2} = 1.4 \times 10^{-11}$, 很容易和许多金属和酸造成

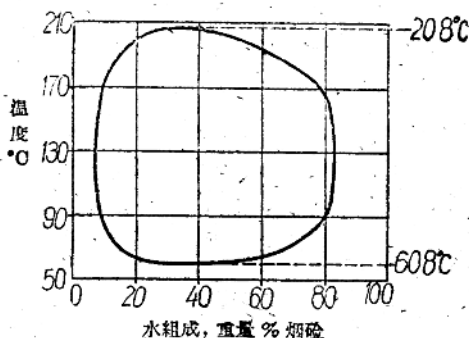


图 2 烟硷在水内的溶解度

二盐基盐如 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ 及 $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ 等是。烟硷溶液的 pH 值与烟硷游离的关系见图 3。

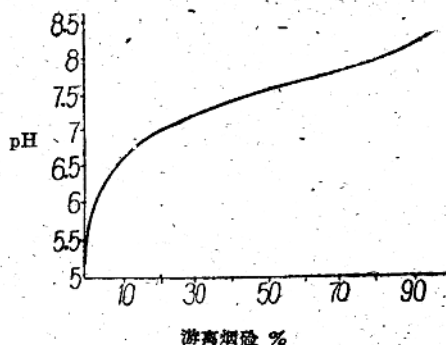


图 3 烟硷游离 % 与 pH 值的关系

在有机溶剂中，烟硷都能溶解。工业上常制成含有硫酸烟硷 40% 的溶液，比重 $d=1.188$ 。

(2) 原烟硷

原烟硷化学名称为 1-2-(3'-吡啶)-吡咯啉，[1-2-(3' pyridyl) pyrrolidine]。纯粹的原烟硷为无色粘性的油状液，较烟硷

稳定,在强光及空气中不易变黑,嗅味也不如烟硷的刺人。沸点 267°C ,比重 $d_{10}=1.0757$,折射率 $n_D^{18}=1.5490$,左旋异构体的旋光系数 $[\alpha]_D^{20}=-86.3$,硷性很易生成盐类。自然界中所产生的原烟硷有左旋、右旋,也有是消旋的。能溶于水及有机溶剂中,但不能随蒸汽蒸发,所以不能象烟硷用蒸汽蒸馏法制取。

据调查,在 58 种烟草中仅有一种含多量的原烟硷,大多数含量极少,甚至不含。但在白花种烟草 (*Nicotiana Sylvestris*) 所含的 1% 生物硷中,左旋原烟硷却占其含量的 95%。另外在澳洲植物 *Duboisia hopwoodii* 中也发现含有右旋和消旋的原烟硷。

波文 (Bowen) 及巴赛儿两氏于 1943 年分析粗制的硫酸烟硷商品,发现其中原烟硷的含量竟高达 12%。

(3) 假木贼硷

假木贼硷化学名称为左旋 2-(3' 吡啶) 哌啶。常压时沸点为 280.9°C , (25 毫米 Hg 时为 79°C) 比重 $d_{20}=1.0481$ 。与空气接触后,就很快变成黑色。溶解于有机溶剂中,与水可以任何比例混合。假木贼硷也是硷性,很易和酸及金属化合成盐。

1929 年奥列好甫 (Орехов) 和孟歇可夫 (Меньшиков) 首先从苏联无叶假木贼 (*Anabasis aphylla*) 中分离出假木贼硷,并确定了结构式。无叶假木贼是一种多年生的木质矮株植物,属于藜科 (Chenopodiaceae)。在苏联的阿美尼亚、高加索和伊朗、土耳其、北非等地,都有野生。假木贼硷的含量从老枝的 1% 到嫩枝的 2% 以上不等。在木本的烟草 *Nicotiana glauca* 中也有假木贼硷。含量为 1% 上下,经接种过的试验品种,可高达 8%。