

010914

国产大风子油的研究

云南省热带植物研究所

(资源组、化学组)

我国药用大风子油，过去一向依靠进口，植物原料一般以泰国大风子(*Hydnocarpus anthemintica* Pierre)为主，产泰国，马来半岛及爪哇。但实际上进口的产品中，原料不仅泰国大风子一种，尚有同类品印度大风子(*Hydnocarpus Wightiana* Blume)产印度；缅甸麻菠萝(*Taraktogenos Kurzii* King) (异名：*Hydnocarpus Heterophyllus* Kurz.)产缅甸和印度东部。主要用于治麻疯，疥癣，梅毒疮等病[1]。其油脂及制剂经体外实验，证明对分枝杆菌属内的几种细菌具有抑制其生长的作用[2]。有不良付作用，如溶血、呕吐、易成脓肿等。临床上过去多应用大风子油混合脂肪酸的乙脂(*Ethylchaulmoograte*)供肌注，以代替口服大风子油，但仍有付作用。成药如大消风散[3]。(配防风、白蒺藜、荆芥、苦参、胡麻、黄芩、柴胡、麻黄、乳香、没药、麝香为丸剂内服)以治脱根风，鱼鳞风，鹅掌风，截毛风，鸡爪风，风湿痛，牛皮癣及皮肤发炎等症。

一九七一年，我们遵照伟大领袖毛主席关于“独立自主，自力更生”，“外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。”等一系列的教导寻找国产大风子油的植物资源。我们从植物学的角度上看到大风子科(*Flacourtiaceae*)的麻菠萝属* (*Taraktogenos*)与大风子属(*Hydnocarpus*)亲缘极近，由于大风子属的若干种类富含大风子酸和付大风子酸，因而我们开始对麻菠萝属的国产植物麻菠萝的油脂进行了研究。根据对本植物油脂的定性，定量分析结果，认为可以考虑作为药用大风子及大风子油的新资源。

一、分类和分布

本种产广西，一九五一年昆明植物研究所在屏边初次采到果的标本，以后又在河口、金平一带采到较为完整的标本，经过鉴定，认为本种的果实模式标本与广西龙津县大青山所采的标本，和原记载在特征上均极相符。于是在五七年正式发表于植物分类学报六卷第二期，新改名为梅氏大风子(*Taraktogenos merrilliana*) (Li) C.Y.Wu)。五七年以后至七一年进行本项工作中，又先后在西双版纳州勐腊县采到本植物，大量材料再次证明，麻菠萝属(*Taraktogenos* Hassk.)和大风子属(*Hydnocarpus* Gacrn.)可以从(雌花)花办数为萼片数的两倍，鳞片厚而肉质，雄蕊在14枚以上，柱头联合成盾形等特征分开，故本属是应该成立的。

麻菠萝 又称：梅氏大风子，马蛋果(屏边)

学名：*Taraktogenos merrilliana* (Li) C.Y.Wu in *Acta phytotaxon. Sin.* IV/2:226(1957)

*西双版纳傣族称：*T. merrilliana* (Li) C.Y.Wu 为“麻菠萝”，故把这一属的中名定为“麻菠萝属”

(*Hydnocarpus merrillianus* Li) in Journ. Arn. 24, 446 (1943)

常綠乔木，高10—20米，徑20—35厘米，樹皮灰白色；單葉互生，全緣，矩圓形或橢圓狀矩圓形，長15—25厘米，寬6—10厘米，上面暗綠色，微具光澤，下面淡綠色，近無毛，先端短漸尖或突尖，基部楔形或廣楔形，側脈5—7對，葉柄長2—3.5厘米，先端具肥大關節；花單性同株，雄花花序腋生，聚繖狀繖形花序，成簇，花梗長3—4毫米，密被短柔毛，萼片4—5，革質，外面被淡黃色短柔毛，花瓣4—5，綠白色，膜質，與萼片同形，等長，邊緣有細絨毛，鱗片不顯，雄蕊無數，無退化子房；雌花單生，徑1.4厘米，萼片4，復瓦狀排列，革質，無毛，半透明，邊緣多細絨毛，花瓣8，復瓦狀聯合，膜質透明，多脈，圓形，邊緣為稀疏的流蘇狀，鱗片與花瓣等長，基部增厚，密生短柔毛，雄蕊8枚，花絲較花瓣為長，絲狀，子房卵圓形，微有8個角，密生短柔毛，高5—6毫米，几無花柱，柱頭4—5，聯合成盾形，果為大型漿果，成熟時直徑達12—15厘米，柄粗壯，皮厚，近木質，外面密被棕褐色短絨毛，果皮干後出現不規則的裂紋，罕見有自然開裂；種子在30枚以上多至40余枚，略呈橢圓形，具不規則的鈍稜，長1.5—2.0厘米，果熟期一般在5—7月，10—12月，花果并存。

本種分布在雲南省熱區的金平，河口，勐臘等縣，東延至廣西省。生長在海拔300—600米，坡度較陡、環境潮濕的河谷或溝谷密林中，另星分散。林下土壤肥沃，有機質層深厚，蔭蔽度在60%以上。

勐臘依族以種子治麻瘋病，據稱有控制症狀之效。又取其油脂塗擦頑癬，也稱有奇效。

二、化學成份的分析

各種大風子油的化學成分在國外先後已有很多人研究過。如 E. W. Eckey[4]、H. I. Cole 和 H. Cardoso[5]，F. B. Power[6]，R. L. Shriner 和 R. Adams[7]，D. G. M. Diaper 和 J. C. Smith[8]（主要是人工合成證明其結構式的）。及 R. Wrenshall[9]，E. Andre 和 D. Jouatte[10]，等氏。他們所採用的方法基本原理一致，僅大同小異。我們本着毛主席“古為今用，洋為中用”的教導，結合我所具體條件，採用了適合於我們的有用部分以便作對照和參考。

他們已經研究過的各種大風子油其植物學名如下：*Hydnocarpus anthelmintica* Pierre. 泰國大風子；*H. wightiana* Blume 印度大風子；*Taraktogenos kurzii* King. 緬甸麻菠蘿；*Carpotroche brasiliensis*；*Oncoba echinata* 鼻烟盒樹等。都是屬於大風子科。唯麻菠蘿 *Taraktogenos merrilliana* 沒有研究過。它與緬甸麻菠蘿為同一屬植物。我們分析的樣品是在雲南省西雙版納州的勐臘縣境內採得的。

實驗部分

麻菠蘿油脂的製備：

稱取3.6kg種子去殼得種仁2,275克，從中揀除變質種子428克，得淨重1,846克，以石油醚（bp60—90°）迴流提盡。石油醚提取液經無水硫酸鈉干燥後回收石油醚，于減壓下除盡石油醚，最後以固態石蠟吸收石油醚的微量氣味，即得本實驗用的油樣825克，

得率44.78%。油初为黄色（略带褐色）透明的液体，有特臭。静置一个月后呈半凝固状态。

固、液体混合脂肪酸的制备：

称取油样常法皂化，分出非皂化物质后，以HCl酸化，乙醚提取析出之总脂肪酸，水洗醚液至中性。无水硫酸钠干燥，蒸除乙醚即得乳白色腊状总脂肪酸。

将总脂肪酸溶于4倍体积80%乙醇中，于-15°C的冰箱中行分步结晶，如此反复直至无沉淀析出。析出的固体酸于真空干燥器中干燥一周直至恆重。即得白色粉末状物。液体部分蒸除乙醇后得淡黄色透明液体。

固、液体混合脂肪酸乙酯的制备：

分别称取固、液体脂肪酸，溶于2倍体积的无水乙醇，加入0.3%的浓硫酸，迴流六小时，蒸除乙醇，转溶于乙醚中，先以0.1%NaHCO₃水洗，后以水洗至中性，即得。二种乙酯均为淡褐色透明液体。

固、液体混合脂肪酸乙酯的分馏：

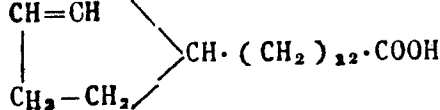
我们采用自己改装的精馏仪，于2和5mmHg下精密分馏。现将分馏结果列简表于下：

表一：固体混合脂肪酸乙酯分馏结果：

馏分	馏分重 (克)	旋光度 ($[\alpha]_D^{25.1}$)	折光率 (n_D^{25})	碘值 (FOCT法)	沸程 (°C/2mmHg)
1	10.70	+37°	1.4544	72.93	80—138
2	28.50	+41.15°	1.4558	79.25	138—165
3	32.70	+47.15°	1.4580	91.85	165—176
4	26.30	+48.30°	1.4602	98.33	176—182

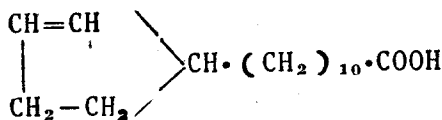
表二，液体混合脂肪酸乙酯的分馏结果：

馏分	馏分重 (克)	折光率 (n_D^{25})	沸程 (°C\5mmHg)	碘值 (FOCT法)
1-2	2.10	1.4504—1.4517	150—176	85.92—89.95 (平均87.94)
3-10	25.25	1.4524—1.4592	176—180	87.99—118.86 (平均96.87)
11-14	10.19	1.4606—1.4631	180—190	127.41—142.00 (平均135.21)
15-20	21.05	1.4639—1.4666	190—196	141.86—148.31 (平均145.55)
21-22	2.65	1.4668—1.4698	196—204	128.90—136.24 (平均134.07)
23	1.50	1.4708	204—206	109.20
损失	2.84%			



付大风子酸 (Hydnocarpic acid):

自固体酸乙酯第二馏分中經皂化分出脂肪酸多次重結晶至熔点恆定为59—60°C, 为羽片状白色結晶, 測其碘值为100.25, 均与文献相符。其結構式为:



棕櫚酸 (Palmitic acid):

由10克总脂肪酸經高錳酸鉀的氧化除尽不饱和酸, 以醇——鉛法两次分离, 最后重結晶。得片状白色結晶mp63°C并与标准棕櫚酸混合測得其熔点不变而证明之。得重425mg。

付大风子酸的低級同系物的确定:

我們多次分餾截取60—80°C \ 2mmHg, 80—120°C \ 5mmHg。等餾分, 測得其 $n_D^{28.5}$ 1.4539, $n_D^{24.5}$ 1.4550, 碘值: 80.30, 77.90, 及具高度旋光活性, 測得数据与文献中記載的均在付大风子酸低級同系物的范围内。从而断定其存在, 但其量很微, 未能分离出来。

固、液体脂肪酸的色层分析:

采用国产层析滤紙, 固体酸用紙預先以20%液体石臘——苯液处理, 液体酸以10%液体石臘——苯处理后的层析紙备用。

进口大风子油样与本品用相同的方法分离出固、液体混合脂肪酸作对照試驗。

固体酸移行剂用乙醚: 过氧化氢: 液体石臘 (9: 1: 1) 展开, 以乙酸汞漬浸滤紙, 再以0.1%二苯卡巴腴显层均得紫色斑点, 其Rf值及形状与进口品完全一致。

液体酸移行剂用90%乙酸, 显色剂用0.1%高錳酸鉀, 得褐色斑点, 其形状大小及Rf值均与进口品完全一致。在液体酸中证明主要为油酸及告尔酸 (Garlic acid, 即十八碳大风子二烯酸)。其色譜图記錄描繪为图1.2 (附后)

各成份含量的測定:

在定性鑑定的基础上, 我們由文献查出各組分在10 mmHg压力下的沸点, 以克勞修斯——克拉伯龙 (Clausius - Clapeyron) 方程式求出其在我們实验压力下的沸程, 应用数字中的插入法作出实验曲綫, 对照各餾分的析光率、碘值、中和当量值, 由常用公式計算而得之。現將其結果列于表三, 并同时列出緬甸麻菠蘿油的成份以資对照。

表三，麻菠蘿大风子油与緬甸麻菠蘿大风子油对照表

植 物 名 成 份 及理化性质	緬甸麻菠蘿 (<i>T. kurzii</i>) 大风子油	国产麻菠蘿 (<i>T. merrilliana</i>) 大风子油
比 重 25\25	0.952	0.9471 26.50\26
游离脂肪酸% (油酸)	1.30	2.86
皂化值	200.6	203.34
碘 值	101.5 (Hanus)	100.70 (ГОСТ)
旋光度 $[\alpha]_D^{25}$	+49.8°	+49.2°
折光率 n_D^{25}	1.4790	1.4774 27°
固体酸含量(%)	58.30	59.80
液体酸含量(%)	41.70	40.20
种仁含油量(%)	55.0	49.17 (絕干)
付大风子酸(%)	34.9	31.01
大风子酸(%)	22.50	21.99
告尔酸(%)	22.60	23.95
油 酸(%)	14.60	16.19
棕櫚酸(%)	4.0	3.71
付大风子酸的低級同系物(%)	0.4	0.29
損 失(%)	1.0	2.86

我們得出的結果与緬甸麻菠蘿大油子油的层析斑点的大小，顏色深度及各項理化指标是相符合的。它們属同类品。因而，国产的麻菠蘿大风子油可以和进口的緬甸麻菠蘿大风子油一样供临床試用。惟其药理及临床方面的对照試驗有待协作单位的证实确定。

以上是对国产麻菠蘿进行的植物分类、分布及化学成份、理化性質的初步研究結果。供有关方面参考。

参 考 文 献

- [1] 《药理学教程》
- [2] 《植物药品化学》 林启寿編著 人民卫生出版社 1655. 480
- [3] 《药材学》 南京药学院 人民卫生出版社 1690. 1020
- [4] E.W.Eckey "Vegetable Fats and Oil" 693
- [5] H.I.Cole, and H.T.Cole, and H.T.Cardoso: J. Am. Chem. Chem. Soc. 59, 936-695(1637); 60, 612, 614, 614-617, 617-619 (1638); 61, 2349-2351, 2351-2353, 2442-3445, (1939)
- [6] F.B.Power: J. Chem. Soc, 85, 838-851 (851-861) (1904)
- [7] R.L.Shriner, et: J. Am. Chem. Soc. 48, 1080-1089. (1926)
- [8] D.D.M.Diape, et. Biochem. J. 42, 581-583. (1948)
- [9] R.Wrenshallet. U.S. Public Health Service Bull. 141, 12-23 (1924), idid. 24-27. (1924)
- [10] E.Andre and D.Joualle, Bull. Soc. Chim. France. 43, 347-360 (1628)