

棉酚的性质及其用途

张大煜

(粮油系)

自从我国最先发现棉籽中的棉酚色素经提纯后可用作男性节育药之后,又相继发现棉酚对某些癌症有抑制作用及其它许多医药上的用途。棉酚在医药上的用途引起各国学者广泛的重视。

由于我院教师在精制棉酚方面曾做了大量研究,1982年在卫生部召开的第二次全国棉酚工作会议上决定由我院负责提供棉酚标准样品供国内各医学研究单位试用。近年来我院曾陆续向各有关单位提供过棉酚样品并得到好评。

本文就棉酚的存在形态、性质及用途进行综述,目的是使棉酚的应用范围更加扩大,使这个天然资源真正得到充分利用。

1 棉籽的形态、结构及棉酚的存在形态^[1]

棉籽是棉花的种子,常见的棉籽有光籽和毛籽,种子外没短绒的叫光籽,有短绒的叫毛籽。我国种植的陆地棉是由美洲引入的,大都属毛籽。陆地棉中绒毛和短绒互相生在一起。脱绒后毛籽呈黑色,形状为圆锥形或卵形。籽由壳和仁两部分组成,壳即坚硬的种皮,壳一般占籽重的45%左右,仁占籽重约55%。壳内棉仁由子叶、胚茎、胚根、胚芽四部分组成。子叶有两片,占胚的绝大部分,它卷曲折叠在壳内,呈黄白色。胚本体位于较尖的一端,由胚芽、胚茎和胚根组成。将棉籽的外壳剥去就露出乳白色的“内种皮”,内种皮包裹着胚,主要起防止病菌入侵的作用,剥去内种皮就露出子叶复盖着的胚本体(见图1)。

将棉仁用薄刀片切成很薄的薄片后置于显微镜下观察,可看到曲卷折叠的子叶,呈白色透明状,子叶中分散地嵌着许多浅黄色的卵形的色腺体,晶莹夺目。色腺体占棉仁重量约1.2~2.0%。色腺体大小不等,直径为100~400微米,棉酚就存在于色腺体之中,占腺体重量的35~50%。色腺体中还存在其它类棉酚色素,如棉酚嘌呤(Gossypupurin)约占0.05~3%,色腺体由其壁所包围。此壁对水或极性溶剂十分敏感,遇水或极性溶剂就破裂,放出内含的色素微粒,其中主要是棉酚。但如未遇到水或极性溶剂,色腺体的壁可承受机械的压力而保持完整,非极性溶剂也无法使它破裂。由于棉酚在水中不会溶解,因此欲从棉仁中提取棉酚大都采用极性溶剂,如丙酮、乙醇、二恶烷、异丙醇等,它们既能使色腺体破裂又能把棉酚溶解,因此有利于棉酚的提取。

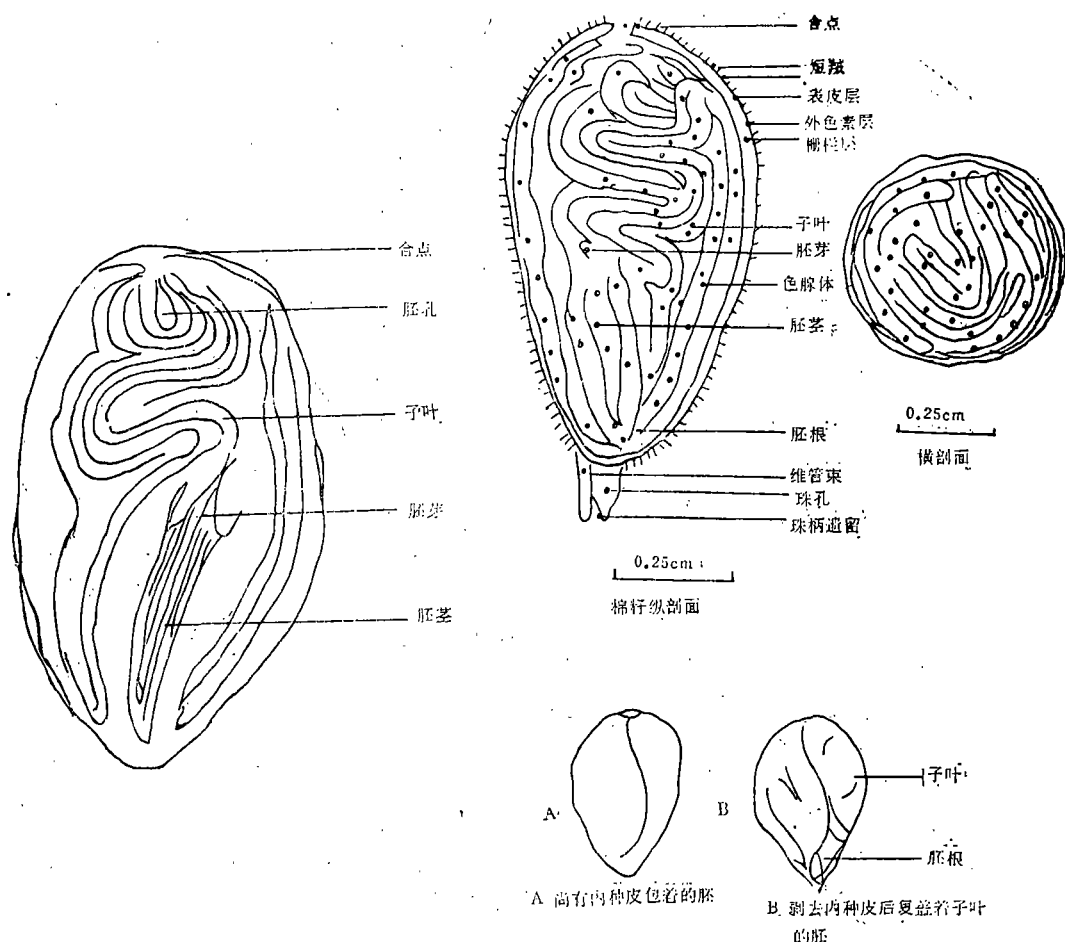


图 1 棉籽的形态及结构

2 棉酚的物理、化学性质^[2,3]

经提纯精制后的棉酚应是黄色晶体, 其分子式为 $C_{30}H_{30}O_8$, 分子量为518。

它具有三种互变异构体(图2)。

棉酚在不同溶剂中所得晶体具有不同的熔点, 这是由于结晶过程中放热不同所造成。棉酚易溶于二恶烷、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙醚、丙酮、氯仿及吡啶, 微溶于环己烷及高沸点的石油醚(b.P. 60~110℃), 不溶于低沸点的石油醚(b.P. 30~60℃)及水。

棉酚的化学性质:

呈弱酸性。棉酚易和氢氧化钠、氢氧化钾及碳酸钠的水溶液反应, 生成二钠盐或二钾盐, 呈姜黄色。如遇浓的氢氧化钠溶液, 在大气中棉酚溶液的颜色由姜黄转紫红色。

棉酚极易被氧化而变质。它的乙醇溶液或碱金属盐的水溶液对氧化剂很敏感, 易被费林试剂、硝酸银的氨溶液、三氯化铁、过氧化氢等许多氧化剂所氧化, 甚至被空气中的氧气所氧化, 被氧化后, 颜色加深直至棕黑色。

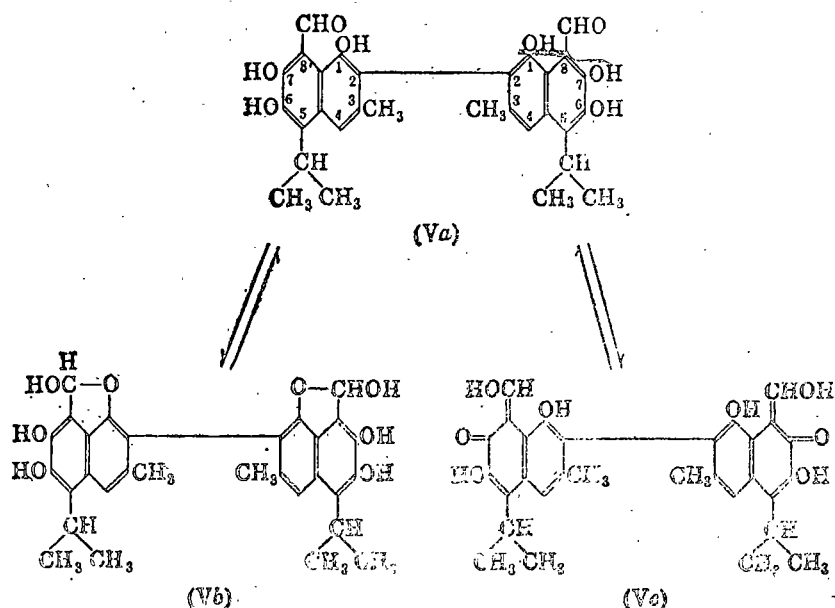


图2 棉酚的结构式

棉酚和苯胺、吡啶等反应生成非离子化合物,其生成物极稳定。

二苯胺棉酚对热很稳定,熔点为 302°C , 由于有抗氧化作用而用作橡胶或塑料的防老化剂。

棉酚和羧酸反应生成络合物。棉酚易和醋酸结合生成醋酸棉酚,和甲酸结合生成甲酸棉酚,生成的络合物在水和热的作用下又分解为原先的羧酸和棉酚,利用这一特点,在精制和提纯棉酚上起了重要作用。

棉酚分子中具有一CHO官能团,因此可生成稳定的二肼、二腙。如棉酚和2,4-二硝基苯肼反应生成棉酚的2,4-二硝基苯腙。

棉酚是多元酚,可形成酯或醚。当有硫酸铵存在时棉酚与氢氧化钠的甲醇溶液反应生成白色棉酚四甲醚。

棉酚与醋酸钠、乙醇或乙酰氯一起反应生成黄色的棉酚六乙酯($\text{mp. } 188\sim 192^{\circ}\text{C}$)。

脱水反应。在稍高于熔点的温度下延长加热,棉酚脱水生成橙色化合物称为失水棉酚。

3 棉酚的用途

棉酚最引人注目的用途是用作医药。70年代我国医学工作者最先发现了棉酚的抗生育作用,经精制的醋酸棉酚以每天口服20毫克的剂量用作男子节育药,明显地降低了精子的成活率,经过9000人服用,证实棉酚是一种效果可靠的男性节育药^[4]。但服用后发现有关钾症的副作用,此外对年龄超过35岁的男子,有的服用后欲再次恢复其生育力变得不可能,因此,有关棉酚的避孕效果的研究还在继续进行。

此后各国学者先后发现棉酚有抑制癌症的作用,浙江省粮食科学研究所利用棉酚制成“锦棉片”,在抗肿瘤方面取得肯定的效果,通过17个临床单位对358例恶性肿瘤的疗效观察,总有效率为55.6%,发现棉酚对胃癌、肺癌、肝癌的疗效比较好。对肠癌、食道癌、膀

膀胱癌、宫颈癌也有一定疗效^[5]。

北京的医学研究者发现醋酸棉酚在治疗某些妇科病,如子宫肌瘤、功能性出血、子宫内膜异位及治疗某些泌尿科疾病,如前列腺增生、前列腺癌症上有明显疗效^[6]。

印度的学者曾报道棉酚的异菸酰肼可用作抗结核病的药物上^[7]。

最近美国新奥尔良的南部地区研究中心的学者Hron Sr R J等报道,棉酚及其衍生物有明显的抗微生物活性且能愈合伤口,因此可在软膏上应用。他们还报道棉酚可杀死疱疹一类病毒。棉酚是南美锥虫病的有效抑制剂。南美锥虫病是一种可致命的中南美洲的寄生虫病。Hron也报道了棉酚对人体膜癌有抑制作用,它可杀死96%的黑瘤和结肠癌细胞^[8]。

1988年7月1日《参考消息》报道墨西哥哈利斯州卫生局医疗处主任加勒德·林孔指出,由中国生产的棉酚有可能用于治疗艾滋病,棉酚一直作为男性非激素性避孕药,林孔认为根据棉酚可消灭艾滋病中最重要的传播媒介——精子而有可能用作治疗艾滋病的药物。他正和洛克菲勒基金会合作,着手开展这项研究。

棉酚在工业上的用途已有如下报道:

作为纺织品的染料。

作抗氧化剂而用于石油、橡胶及塑料工业。苏联的学者发现棉酚是聚氯乙烯和聚丙烯的有效稳定剂。

本世纪70年代棉酚样品曾送到美国加利福尼亚的海军武器中心,当火箭的燃料中配入棉酚后可延长各批燃料的混合时间,这里棉酚实际上还是起着抗氧化剂的作用^[8]。

棉酚及其衍生物可有效地用作测定钴、镍、铜、锌、铁、锡、锑、铋、钼、钒和铀的定性或定量试剂^[8]。

棉酚在遗传工程中的重要用途还有待开发,因为人们可利用棉酚的绝育特性有计划地诱杀害虫从而把害虫灭绝,如鼠害、森林虫害。对于森林虫害,其危害性甚至大于森林火灾,最近林业部森林植物检疫防治所正在做这方面的试验,即利用棉酚的绝育性来减轻森林虫害。

尽管对棉酚可能的用途已有不少报道,但把棉酚作为棉籽加工工业有很高价值的副产品的时代尚未到达,因为目前棉酚样品大都处于试用阶段,我们希望早日能使棉酚这个天然资源真正获得充分利用。

参 考 文 献

- [1] 李正理. 棉花形态学. 北京大学出版社
- [2] 山东中医药研究所编. 棉酚、醋酸棉酚、甲酸棉酚研究资料汇编
- [3] Bailey. Cottonseed and Cottonseed Products
- [4] 一种新的男用节育药——棉酚. 科学通报, 1977; 12
- [5] 浙江省粮科所. 棉酚抗肿瘤鉴定书
- [6] 刘复光. 中国粮油学报, 1988; 1; 23~28
- [7] Murti K S Achaya K T et al. Cottonseed Chemistry and Technology
- [8] Hron Sr R, J Koltun S P, J. Pominski and G. Abraham JAOCS. 1987; 64(9); 1316~19