

孜然芹籽的化学成分研究

黄璐¹, 刘艳丽¹, 李笑然¹, 许琼明^{1*}, 刘春宇^{1*}, 杨世林^{1,2}

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究孜然芹 *Cuminum cyminum* 干燥成熟果实的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱法、高压快速制备色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过理化常数和 NMR、MS 波谱等方法鉴定化合物结构。结果 从孜然芹籽甲醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为黄芪苷(1)、6 β -羟基甘草次酸(2)、乌苏酸(3)、槲皮素(4)、原儿茶酸(5)、(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮(6)、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(7)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(8)、松香(9)、山柰酚 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-O- α -L-鼠李糖(10)、枯茗酸(11)、cuminoside A(12)、木犀草素(13)、芹菜素-7-O- β -D-(6"-O-乙酰基)-葡萄糖苷(14)、5,7,4'-三羟基黄酮(15)。结论 化合物 2、3、6~10 和 14 为首次从孜然芹属植物中分离得到。

关键词: 孜然芹; 6 β -羟基甘草次酸; 乌苏酸; (6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮; 4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯; 松香; 芹菜素-7-O- β -D-(6"-O-乙酰基)-葡萄糖苷; 5,7,4'-三羟基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章 0253-2670(2017)17-3480-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.17.005

Chemical constituents from seeds of *Cuminum cyminum*

HUANG Lu¹, LIU Yan-li¹, LI Xiao-ran¹, XU Qiong-ming¹, LIU Chun-yu¹, YANG Shi-lin^{1,2}

1. College of Pharmaceutical Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the seeds of *Cuminum cyminum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, medium pressure column chromatography, high pressure flash chromatography, and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** Fifteen compounds were identified as astragaline (1), 6 β -hydroxy glycyrrhetic acid (2), ursolic acid (3), quercetin (4), protocatechuic acid (5), (6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigma-dien-3-one (6), 4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester (7), 3,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester (8), rosin (9), kaempferol 3-O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside-7-O- α -L-rhamnopyranoside (10), cuminic acid (11), cuminoside A (12), luteolin (13), apigenin-7-O- β -D-(6"-O-acetyl)-glucopyranoside (14), and 5,7,4'-trihydroxyflavanone (15). **Conclusion** Compounds 2, 3, 6—10, and 14 are obtained from this genus for the first time.

Key words: *Cuminum cyminum* L.; 6 β -hydroxy glycyrrhetic acid; ursolic acid; (6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigma-dien-3-one; 4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester; rosin; apigenin-7-O- β -D-(6"-O-acetyl)-glucopyranoside; 5,7,4'-trihydroxyflavanone

孜然芹 *Cuminum cyminum* L. 为伞形科 (Umbelliferae) 芹亚科 (Apiodeae) 孜然芹属 *Cuminum* L. 植物, 又名香旱芹、枯茗, 维文译名安息茴香。孜然芹原产埃及、埃塞俄比亚, 俄罗斯的中亚地区、地中海地区、伊朗、印度、北美及我国

新疆维吾尔自治区有栽培。我国新疆维吾尔族和哈萨克族民间, 将孜然芹果实研末, 用作食品中的调料。孜然芹果实也可入药^[1-2], 具有驱风散寒、暖胃健脾、利水逐水、散结水肿等功效, 可治疗胃寒呃逆、食欲不振、胃腹胀痛、淋病、小便不利、血凝

收稿日期: 2016-11-24

作者简介: 黄璐, 女, 硕士研究生。

*通信作者 许琼明, 男, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

刘春宇, 女, 教授, 从事生药学研究。E-mail: liuchunyu@suda.edu.cn

经闭、睾丸肿胀、疝气等疾病^[1-4]。目前研究表明孜然籽的化学组成中, 枯茗醛和枯茗酸具有较强的杀菌活性^[5], 且无论是孜然籽精油成分还是除去精油的残渣萃取物均有明显的消除 NaNO_2 能力^[6]。但是孜然籽文献报道多为其挥发油成分, 其中主要含有枯茗醛、4-氨基吡啶、苯并呋喃等多种化学成分^[7], 而对孜然籽水溶性及其他成分的研究报道比较少。本课题组对孜然籽的化学成分进行进一步的研究, 分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为黄芪苷 (astragaline, **1**)、6 β -羟基甘草次酸 (6 β -hydroxy glycyrrhetic acid, **2**)、乌苏酸 (ursolic acid, **3**)、槲皮素 (quercetin, **4**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **5**)、(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮 [(6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigma-dien-3-one, **6**]、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester, **7**)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester, **8**)、松香 (rosin, **9**)、山柰酚 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-O- α -L-鼠李糖 [kaempferol 3-O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside-7-O- α -L-rhamnopyranoside, **10**]、枯茗酸 (cuminic acid, **11**)、cuminoside A (**12**)、木犀草素 (luteolin, **13**)、芹菜素-7-O- β -D-(6"-O-乙酰基)-葡萄糖苷 [apigenin-7-O- β -D-(6"-O-acetyl)-glucopyranoside, **14**]、5,7,4'-三羟基黄酮 (5,7,4'-trihydroxyflavanone, **15**)。其中化合物 **2**、**3**、**6**~**10** 和 **14** 为首次从孜然籽属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); QTrap 4500⁺型质谱仪 (加拿大 AB SCIEX 公司); 中高压快速制备色谱仪 (苏州本草天成生物技术有限公司); 半制备高效液相色谱仪 (LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 GE 公司); EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; 冷冻干燥机、旋转蒸发仪 (东京理化器械独资工厂); 化学试剂 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氘代试剂 (德国 Merck 公司); 薄层色谱硅胶板 (HSGF₂₅₄, 烟台江友硅胶开发有限公司); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工有限公司出品。

孜然籽购自安徽省亳州市药材市场, 由江苏省苏州大学药学院李笑然教授鉴定为孜然籽

Cuminum cyminum L. 干燥成熟果实。药材标本 (141009) 保存于苏州大学药学院标本室。

2 提取与分离

孜然籽药材 40 kg 粉碎, 用索氏提取器, 加石油醚进行脱脂处理, 接着用甲醇进行索氏提取, 蒸干, 得药材甲醇提取液流浸膏。用适量蒸馏水将浸膏分散, 分别依次用石油醚、二氯甲烷和醋酸乙酯多次萃取, 各部分萃取液经减压回收溶剂, 得石油醚萃取物 900.0 g, 二氯甲烷萃取物 187.6 g, 醋酸乙酯萃取物 196.5 g。将醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱 (200~300 目), 依次用二氯甲烷-甲醇 (100:0、90:10、85:15、70:30、50:50、0:100) 洗脱, 得到 6 个部位 Fr. 1~6。Fr. 2 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 依次用二氯甲烷-甲醇 (95:5、90:10、85:15、80:20、75:25、70:30) 洗脱, 得到 6 个部分 Fr. 2-1~2-6。Fr. 2-2 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **1** (9 mg)、**2** (5 mg) 和 **3** (8 mg)。Fr. 2-3 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **4** (9 mg) 和 **5** (5 mg); Fr. 3 经中压 ODS 柱色谱, 依次用甲醇-水 (20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、80:20、100:0) 洗脱, 得到 7 个部分 Fr. 3-1~3-7。Fr. 3-2 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **6** (5 mg) 和 **7** (15 mg)。Fr. 3-3 通过高压快速制备色谱分离得到化合物 **8** (18 mg) 和 **9** (38 mg)。Fr. 3-4 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **10** (15 mg)、**11** (5 mg) 和 **12** (6 mg)。Fr. 3-5 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **13** (4 mg)、**14** (5 mg) 和 **15** (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 8.48 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 7.20 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-8), 6.71 (2H, dd, J = 1.2, 5.9 Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-6), 4.47~4.03 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 158.1 (C-2), 135.7 (C-3), 179.4 (C-4), 163.3 (C-5), 100.4 (C-6), 166.4 (C-7), 95.1 (C-8), 158.0 (C-9), 105.7 (C-10), 122.5 (C-1'), 132.5 (C-2', 6'), 116.4 (C-3'), 162.2 (C-4'), 117.1 (C-5'), 105.2 (C-1''), 73.8 (C-2''), 75.9 (C-3''), 70.3 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.4

(C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[8]，故鉴定化合物 **1** 为黄芪苷。

化合物 **2**：无定形粉末（甲醇）。EI-MS m/z : 485 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{30}H_{46}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 0.73 (3H, s, 28-Me), 0.93 (3H, s, 30-Me), 1.06 (3H, s, 23-Me), 1.18 (3H, s, 24-Me), 1.36 (3H, s, 26-Me), 1.44 (3H, s, 27-Me), 1.48 (3H, s, 25-Me), 3.11 (1H, dd, $J = 4.5, 11.5$ Hz, H-3), 4.50 (1H, s, H-7), 5.56 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 41.7 (C-1), 27.5 (C-2), 79.8 (C-3), 36.5 (C-4), 56.5 (C-5), 67.6 (C-6), 40.7 (C-7), 40.5 (C-8), 63.4 (C-9), 46.6 (C-10), 202.7 (C-11), 128.9 (C-12), 173.4 (C-13), 45.1 (C-14), 27.4 (C-15), 26.9 (C-16), 33.5 (C-17), 49.9 (C-18), 42.1 (C-19), 46.0 (C-20), 32.0 (C-21), 38.5 (C-22), 28.0 (C-23), 17.5 (C-24), 18.3 (C-25), 20.0 (C-26), 23.9 (C-27), 29.2 (C-28), 28.3 (C-29), 179.9 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9]，故鉴定化合物 **2** 为 6- β -羟基甘草次酸。

化合物 **3**：白色针晶（乙醇）。EI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.91 (3H, s, 25-Me), 0.96 (3H, s, 24-Me), 1.03 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 30-Me), 1.04 (3H, s, 26-Me), 1.07 (3H, s, 23-Me), 1.24 (3H, s, 29-Me), 1.26 (3H, s, 27-Me), 3.49 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3), 5.50 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 180.5 (C-28), 139.9 (C-13), 126.3 (C-12), 78.7 (C-3), 56.4 (C-5), 54.1 (C-18), 48.6 (C-9, 17), 43.1 (C-14), 40.6 (C-8), 40.1 (C-1, 4), 40.0 (C-19), 39.7 (C-20), 38.1 (C-10), 37.9 (C-22), 34.2 (C-7), 31.7 (C-21), 29.4 (C-15, 29), 29.3 (C-23), 28.8 (C-2), 25.5 (C-16), 24.5 (C-11), 24.2 (C-27), 22.1 (C-30), 19.4 (C-6), 18.2 (C-29), 18.1 (C-26), 17.2 (C-24), 16.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10]，故鉴定化合物 **3** 为乌苏酸。

化合物 **4**：黄色粉末（甲醇）；ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.60 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 8.14 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 94.9 (C-6'), 99.8 (C-8), 105.0 (C-10), 117.2 (C-5'), 121.6 (C-6'), 138.5 (C-3), 147.7 (C-2), 148.3 (C-4'), 158.1 (C-5), 163.0 (C-9), 166.1 (C-7), 177.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[11]，故鉴定化合物 **4** 为槲皮素。

化合物 **5**：无色针晶（甲醇）；ESI-MS m/z : 153 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_7H_6O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, s, H-2), 7.45 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (C = O), 151.3 (C-4), 145.8 (C-3), 123.9 (C-6), 123.0 (C-1), 117.6 (C-5), 115.7 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[12]，故鉴定化合物 **5** 为原儿茶酸。

化合物 **6**：无色油状物（甲醇）；ESI-MS m/z : 207 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{13}H_{20}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.88 (1H, s, H-4), 5.71 (1H, dd, $J = 15.2, 5.8$ Hz, H-8), 5.60 (1H, dd, $J = 15.2, 9.2$ Hz, H-7), 4.28 (1H, dq, $J = 6.1, 6.4$ Hz, H-9), 2.67 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6), 2.41 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2a), 2.07 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2b), 1.94 (3H, s, H-13), 1.29 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.00 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.0 (C-3), 166.0 (C-5), 140.2 (C-8), 127.0 (C-7), 126.0 (C-4), 68.8 (C-9), 56.7 (C-6), 48.4 (C-2), 37.1 (C-1), 28.0 (C-12), 27.3 (C-11), 23.8 (C-10), 23.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[13]，故鉴定化合物 **6** 为 (6*R*,7*E*,9*R*)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮。

化合物 **7**：白色粉末（甲醇）；ESI-MS m/z : 529 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 7.52 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7''), 7.00 (2H, m, H-2', 2''), 6.93 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, H-6''), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 6.26 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-8'), 6.23 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-8''), 5.60 (1H, m, H-5), 5.04 (1H, dd, $J = 8.2, 3.2$ Hz, H-4), 4.36 (1H, m, H-3), 3.70 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 75.3 (C-1), 41.3 (C-2), 69.9 (C-3), 75.2 (C-4), 66.1 (C-5), 36.6 (C-6), 127.6 (C-1', 1''), 115.1 (C-2', 2''), 146.9 (C-3', 3''), 149.4 (C-4', 4''), 116.4 (C-5', 5''), 123.1, 123.2 (C-6', 6''), 147.5 (C-7', 7''), 114.9, 115.0 (C-8', 8''), 168.5 (C-9', 9''), 176.1 (COOCH₃), 53.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14]，故鉴定化合物 **7** 为 4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **8**：白色粉末（甲醇）；ESI-MS m/z : 529 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7''), 7.09 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2',

2"), 7.01 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5', 5"), 6.85 (2H, dd, $J = 8.1, 3.9$ Hz, H-6', 6"), 6.39 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8"), 6.30 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8"), 5.40 (1H, dd, $J = 8.1, 3.9$ Hz, H-5), 5.35 (1H, m, H-3), 4.02 (1H, dd, $J = 8.1, 3.9$ Hz, H-4), 3.76 (3H, s, COOCH₃), 2.41~2.33 (2H, m, H-6ax, 2eq), 2.22 (1H, dd, $J = 14.1, 3.9$ Hz, H-6eq), 2.15 (1H, dd, $J = 13.8, 8.1$ Hz, H-2ax); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 74.6 (C-1), 35.6 (C-2), 72.0 (C-3), 69.7 (C-4), 72.1 (C-5), 36.7 (C-6), 127.6, 127.8 (C-1', 1"), 115.1 (C-2', 2"), 146.7, 146.8 (C-3', 3"), 149.5, 149.7 (C-4', 4"), 116.5, 116.6 (C-5', 5"), 123.0 (C-6', 6"), 147.2, 147.4 (C-7', 7"), 114.7, 115.4 (C-8', 8"), 168.0, 168.8 (C-9', 9"), 175.6 (COOCH₃), 53.1 (COOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 295 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₂₀O₆。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.42 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-2, 6), 7.30 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-3, 5), 7.22 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4), 6.69 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.35~6.40 (1H, m, H-8), 4.53 (1H, ddd, $J = 1.6, 5.7, 12.8$ Hz, H-9a), 4.33 (1H, ddd, $J = 1.4, 6.6, 12.9$ Hz, H-9b), 4.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J = 1.9, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd, $J = 5.5, 11.9$ Hz, H-6'b), 3.36 (1H, dd, $J = 9.0, 9.0$ Hz, H-3'), 3.23 (1H, dd, $J = 7.8, 9.1$ Hz, H-2'), 3.29 (1H, overlapped, H-4'), 3.28 (1H, overlapped, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 138.3 (C-1), 127.5 (C-2, 6), 129.6 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 133.8 (C-7), 126.7 (C-8), 70.8 (C-9), 103.4 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为松香。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 755 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₃H₄₀O₂₀。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.46 (1H, s, H-6), 6.76 (1H, s, H-8), 8.11 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.55 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, 3-O-Glc-H-1"), 3.72 (1H, dd, $J = 7.6, 9.0$ Hz, 3-O-Glc-H-2"), 3.61 (1H, m, 3-O-Glc-H-3"), 3.35 (1H, m, 3-O-Glc-H-4"), 3.21 (1H, ddd, $J = 2.2, 5.6, 9.8$ Hz, 3-O-Glc-H-5"), 3.50, 3.70 (2H, m, 3-O-Glc-H-6"), 4.75 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, 2"-O-Glc-H-1), 3.36 (1H, m, 2"-O-Glc-H-2), 3.39

(1H, m, 2"-O-Glc-H-3), 3.38 (1H, m, 2"-O-Glc-H-4), 3.29 (1H, m, 2"-O-Glc-H-5), 3.83, 3.68 (2H, m, 2"-O-Glc-H-6), 5.57 (1H, s, 7-O-Rha-H-1), 4.02 (1H, s, 7-O-Rha-H-2), 3.93 (1H, dd, $J = 3.1, 9.5$ Hz, 7-O-Rha-H-3), 3.48 (1H, m, 7-O-Rha-H-4), 3.59 (1H, m, 7-O-Rha-H-5), 1.25 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, 7-O-Rha-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 95.4 (C-8), 100.5 (C-6), 107.5 (C-10), 116.2 (C-3', 5'), 122.7 (C-1'), 132.5 (C-2', 6'), 135.3 (C-3), 158.0 (C-9), 158.8 (C-2), 161.7 (C-4'), 163.0 (C-5), 163.4 (C-7), 179.8 (C-4), 62.8 (C-2"-O-Glc-6), 71.3 (2"-O-Glc-C-4), 75.1 (2"-O-Glc-C-2), 77.2 (2"-O-Glc-C-3), 78.5 (2"-O-Glc-C-5), 105.6 (2"-O-Glc-C-1), 18.1 (7-O-Rha-C-6), 71.1 (7-O-Rha-C-5), 71.7 (7-O-Rha-C-2), 72.1 (7-O-Rha-C-3), 73.6 (7-O-Rha-C-4), 99.8 (7-O-Rha-C-1), 62.4 (3-O-Glc-C-6"), 71.2 (3-O-Glc-C-4"), 78.3 (3-O-Glc-C-3"), 78.5 (3-O-Glc-C-5"), 82.6 (3-O-Glc-C-2"), 100.5 (3-O-Glc-C-1")。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-O- α -L-鼠李糖。

化合物 **11**: 褐色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 163 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₀H₁₂O₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 1.27 (6H, d, $J = 6.9$ Hz, 1', 2'-Me), 2.93~3.00 (1H, m, H-1'), 7.33 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 8.01 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 24.6 (C-2'), 35.4 (C-1'), 127.5 (C-3, 5), 128.9 (C-2, 6), 132.5 (C-4), 154.5 (C-1), 172.4 (COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为枯茗酸。

化合物 **12**: 无定形粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 409 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₁H₃₀O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.86 (1H, ddd, $J = 6.8, 6.8, 10.0$ Hz, H-1), 2.25 (1H, dd, $J = 10.0, 14.4$ Hz, H-2ax), 2.11 (1H, dd, $J = 6.8, 14.4$ Hz, H-2eq), 5.59 (1H, s, H-3), 2.77 (1H, dd, $J = 6.8, 10.0$ Hz, H-5), 4.88 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6), 3.46 (1H, dd, $J = 14.5, 14.5$ Hz, H-8ax), 2.29 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-8eq), 2.08 (1H, ddd, $J = 3.5, 14.4, 14.4$ Hz, H-9ax), 1.90 (1H, ddd, $J = 3.5, 3.5, 14.4$ Hz, H-9eq), 1.76 (3H, s, H-13), 1.38 (3H, s, H-14), 1.92 (3H, s, H-15), 4.97 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, Glc-H-1), 3.93 (1H, dd, $J = 7.5, 8.5$ Hz, Glc-H-2), 4.21 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, Glc-H-3), 4.19 (1H, t, $J = 8.5$

Hz, Glc-H-4), 3.89 (1H, m, Glc-H-5), 4.30 (1H, dd, $J = 5.5, 11.8$ Hz, Glc-H-6a), 4.54 (1H, dd, $J = 2.5, 11.8$ Hz, Glc-H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 55.2 (C-1), 33.8 (C-2), 126.8 (C-3), 146.6 (C-4), 54.0 (C-5), 86.6 (C-6), 167.8 (C-7), 22.3 (C-8), 32.4 (C-9), 78.5 (C-10), 121.7 (C-11), 177.2 (C-12), 8.1 (C-13), 27.2 (C-14), 18.3 (C-15), 98.2 (10-O-Glc-C-1), 75.3 (10-O-Glc-C-2), 79.9 (10-O-Glc-C-3), 71.8 (10-O-Glc-C-4), 77.6 (10-O-Glc-C-5), 62.9 (10-O-Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 cuminoside A。

化合物 **13**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.92 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, H-6'), 7.30 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.71 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 165.5 (C-2), 104.7 (C-3), 183.4 (C-4), 159.2 (C-5), 100.6 (C-6), 166.4 (C-7), 95.4 (C-8), 163.8 (C-9), 105.7 (C-10), 123.5 (C-1'), 115.3 (C-2'), 148.4 (C-3'), 152.3 (C-4'), 117.5 (C-5'), 120.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为木犀草素。

化合物 **14**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 473 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.94 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.26 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.82 (1H, s, H-3), 6.68 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.56 (1H, dd, $J = 11.8, 2.5$ Hz, H-6b''), 4.29 (1H, dd, $J = 11.8, 4.5$ Hz, H-6a''), 3.80 (1H, s, H-5''), 3.53~3.75 (2H, m, H-2'', 3''), 3.41 (1H, dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, H-4''), 2.11 (3H, s, CO-CH₃-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 165.5 (C-2), 104.6 (C-3), 183.4 (C-4), 163.2 (C-5), 101.1 (C-6), 164.4 (C-7), 96.0 (C-8), 158.3 (C-9), 107.1 (C-10), 122.5 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 117.4 (C-3', 5'), 163.4 (C-4'), 102.3 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.8 (C-3''), 71.8 (C-4''), 76.1 (C-5''), 65.0 (C-6''), 171.3 (C-1'''), 21.3 (C-2''')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为芹菜素-7-O- β -D-(6''-O-乙酰基)-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH),

10.37 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.93 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.77 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 183.2 (C-4), 166.4 (C-2), 165.0 (C-7), 163.7 (C-9), 163.2 (C-4'), 159.0 (C-5), 129.4 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 117.3 (C-3', 5'), 105.5 (C-10), 104.4 (C-3), 100.5 (C-6), 95.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为 5,7,4'-三羟基黄酮。

参考文献

- [1] 维吾尔药材标准 (上册) [S]. 1993.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [3] 刘勇民. 维吾尔药志 (上册) [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999.
- [4] 茹克亚木·沙地克. 维吾尔医常用药材学 (上册) [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1993.
- [5] 胡林峰, 冯俊涛, 张兴, 等. 孜然种子中杀菌活性成分分离及结构鉴定 [J]. 农药学报, 2007, 9(4): 330-334.
- [6] 陆占国, 封丹, 李伟, 等. 孜然精油成分以及对亚硝酸钠的消除作用研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(1): 30-32.
- [7] 彭奇均, 肖钢, 高志华. 孜然芥果实中香气的化学成分研究 [J]. 香料香精化妆品, 1996, 10(1): 30-32.
- [8] 卢丹, 王春宇, 刘金平, 等. 穿龙薯蓣地上部分的化学成分 [J]. 中草药, 2007, 38(12): 1785-1787.
- [9] Xin X, Liu Y, Ye M, et al. Microbial transformation of glycyrrhetic acid by *Mucor polymorphosporus* [J]. *Planta Medica*, 2006, 72(2): 156-161.
- [10] 黄敏芳, 李宁, 倪慧, 等. 鹿根的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(17): 1287-1290.
- [11] 易进海, 张国林, 李伯刚. 黄杉化学成分的研究 [J]. 药学报, 2002, 37(5): 352-354.
- [12] 王暉, 杨崇仁, 张颖君. 苹果果实中的酚性成分 [J]. 云南植物研究, 2009, 31(3): 284-288.
- [13] Park J H, Lee D G, Yeon S W, et al. Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 533-542.
- [14] Wu Z J, Shan L, Lu M, et al. Chemical constituents from *Inula cappa* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(2): 298-300.
- [15] Lee E J, Kim J S, Kim H P, et al. Phenolic constituents

- from the flower buds of *Lonicera japonica* and their 5-lipoxygenase inhibitory activities [J]. *Food Chem*, 2010, 120(1): 134-139.
- [16] 瞿璐, 李晓霞, 陈玥, 等. 鸡血藤中的酚酸类化合物 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(3): 301-306.
- [17] Kite G C, Veitch N C, Boalch M E, *et al.* Flavonol tetraglycosides from fruits of *Styphnolobium japonicum* (Leguminosae) and the authentication of *Fructus Sophorae* and *Flos Sophorae* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(6): 785-794.
- [18] Jayasinghe L, Kumarihamy B M M, Jayarathna K H R N, *et al.* Antifungal constituents of the stem bark of *Bridelia retusa* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(4): 637-641.
- [19] Takayanagi T, Ishikawa T, Kitajima J. Sesquiterpene lactone glucosides and alkyl glycosides from the fruit of cumin [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(4): 479-484.
- [20] 梁晨, 杨国春, 李丹慧, 等. 半枝莲化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(24): 4322-4325.
- [21] 张爱军, 任凤霞, 赵毅民. 藏药独一味化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(2): 102-104.
- [22] 王超, 梁辉, 郭俊明, 等. 滇南狸尾豆叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2676-2679.

• 更正 •

“黄玲, 王艳宁, 吴曙粤, 闫莲姣. 婴幼儿支气管炎中药洗液质量稳定性研究, 中草药, 2017, 48(16): 3370-3376.”因作者笔误, 经作者申请, 《中草药》杂志编辑部同意, 现更正如下:

①该文 3371 页对照品柚皮苷批号由原来“121296-0301”更正为“110722-201312”;

②该文婴幼儿支气管炎中药洗液批号由原来“160701, 160702, 160703”更正为“150701, 150702, 150703”。

特此更正。

《中草药》杂志编辑部