

蛇足石杉内生真菌 *Shiraia* sp. Slf14 化学成分及其抑菌活性研究颜日明^{1,2}, 李希茜^{2,3}, 汪 涯^{1,4}, 余佳清², 张志斌², 朱 笃^{2,4*}¹宜春学院 江西省天然药物活性成分研究重点实验室, 宜春 336000; ²江西师范大学 江西省亚热带植物资源保护与利用 重点实验室, 南昌 330022; ³江西中医药大学科技学院, 南昌 330025;⁴江西科技师范大学生命科学学院 江西省生物加工过程重点实验室, 南昌 330013

摘要: 利用多种现代色谱方法从药用植物蛇足石杉内生真菌 *Shiraia* sp. Slf14 发酵提取物的石油醚、乙酸乙酯萃取部位中分离纯化获得 9 个化合物, 借助 ESI-MS、NMR 等波谱技术鉴定其结构分别为齿孔醇(1)、9,12-十八二烯酸-2,3-二羟基丙酯(2)、十八烷酸-2,3-二羟基丙酯(3)、十六烷酸-2,3-二羟基丙酯(4)、竹红菌甲素(5)、竹红菌乙素(6)、痂囊腔菌素 B(7)、痂囊腔菌素 C(8) 和亚油酸(9)。其中化合物 1~4、7 和 9 为首次从该属真菌中分离得到。并在对石油醚萃取部位的 GC-MS 分析中, 首次在该属真菌中检测到 1-甲基-2 吡咯烷酮、十五烷酸乙酯、9-十六烯酸乙酯、十六烷酸乙酯、9,12-十八二烯酸乙酯、9-十八烯酸乙酯和十八烷酸乙酯 7 种化合物。抑菌实验结果表明化合物 2~5 对指示菌均有不同程度的抑制作用, 具有较高的药用价值和开发前景。

关键词: 内生真菌; 化学成分; 结构鉴定; 抑菌活性

中图分类号: Q939.5

文献标识码: A

Chemical Constituents of Endophytic Fungi *Shiraia* sp. Slf14 from *Huperzia serrata* and Their Antibacterial Activity

YAN Ri-ming^{1,2}, LI Xi-xi^{2,3}, WANG Ya^{1,4}, YU Jia-qing², ZHANG Zhi-bin², ZHU Du^{2,4*}¹Key Laboratory for Research on Active Ingredients in Natural Medicine of Jiangxi Province, Yichun University, Yichun 336000, China;²Key Lab of Protection and Utilization of Subtropic Plant Resource of Jiangxi Provinces, Nanchang 330022, China;³Science and Technology College of Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330025, China;⁴Key Lab of Bioprocess Engineering of Jiangxi Province, College of life sciences, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China

Abstract: Nine compounds were isolated and purified from the petroleum ether and ethyl acetate extract of endophytic fungi *Shiraia* sp. Slf14 of *Huperzia serrata* by various chromatographic methods, and their structures were elucidated as eburicol (1), 2,3-dihydroxypropyl 9Z, 12Z-octadecadienoate (2), (R)-2,3-dihydroxypropyl stearate (3), 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate (4), hypocrellins A (5), hypocrellins B (6), elsinochromes B (7), elsinochromes C (8) and linoleic acid (9) by ESI-MS and NMR. Among them, compounds 1-4, 7 and 9 were firstly isolated from this genus. In addition, seven compounds were firstly detected and identified as 1-methyl-2-pyrrolidinone, pentadecanoic acid thyl ester, ethyl 9-hexadecenoate, hexadecanoic acid ethyl ester, 9,12-octadecadienoic acid ethyl ester, (E)-9-octadecenoic acid ethyl ester and octadecanoic acid ethyl ester in petroleum ether extract using GC-MS. Compounds 2-5 showed antibacterial activity against the indicator microorganisms.

Key words: endophytic fungi; chemical constituents; structural elucidation; antibacterial activity

植物内生真菌是一个多样性十分丰富的生物类

群, 其分布广泛、种类多样, 可产种类繁多、结构新颖的次生代谢产物^[1]。研究表明, 一些内生真菌的次生代谢产物具有与宿主植物代谢产物相同或相似的化学结构和生物活性, 而有些则是具有药用生物活性的其它代谢产物, 且极有可能是未被开发的新化合物^[1,2]。因此, 对这类相对未被开发的微生物资源进行化学成分研究, 从中勘探获得具有药用价值

收稿日期: 2013-12-15 接受日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21066014, 81260617, 31300051); 中国博士后科学基金项目(2012M511454); “赣鄱英才 555 工程”领军人才计划; 江西省重大科技专项项目(2010AZD00307); 江西省自然科学基金项目(20142BAB214020); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14595); 江西省博士后科研择优资助项目

* 通讯作者 Tel: 86-791-88121934; E-mail: zhudu12@163.com

及潜在生物活性的化合物不仅能够丰富人类的药物宝库,还能够缓解由于过度开采药用植物带来的资源危机。

蛇足石杉 *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev. 为石杉科 *Huperiaceae* 石杉属 *Huperzia* *Bemh* 珍贵药用蕨类植物,民间用其全草治疗跌打损伤、毒蛇咬伤、淤血肿痛和精神分裂等疾病^[3]。鉴于药用植物内生真菌具有潜在重要应用价值,本实验室对药用植物蛇足石杉内生真菌进行了初步的研究工作,发现蛇足石杉内生真菌中蕴藏着丰富的具有抑菌、抑制乙酰胆碱酯酶活性等微生物资源,且部分菌株极有可能新种^[4,5]。本文对其中一株具有显著抑制乙酰胆碱酯酶活性的 *Shiraia* sp. 属潜在新种——菌株 *Shiraia* sp. Slf14 的发酵菌体化学成分进行了研究。

通过前期的颜色反应初步推断菌株 *Shiraia* sp. Slf14 与 *Shiraia* sp. 属中仅有的记录种药用真菌竹黄 *Shiraia bambusicola* 一样,都能产生茈萘类光敏活性色素竹红菌素^[6,7]。为了更全面地了解菌株 *Shiraia* sp. Slf14 所产生的其它次生代谢产物的类型,本文对其发酵菌体低极性部位的化学成分进行了分离纯化与结构解析,并对其抑菌活性进行了检测,以期为进一步开发与利用蛇足石杉内生真菌资源奠定基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Bruker AV400 核磁共振仪(TMS 为内标, Bruker 公司), ZQ4000/2695 ESI-MS 型质谱仪(Waters 公司), Agilent6890N/5973 Innet 气相色谱质谱联用仪(Agilent 公司), W2996/1525 型高压液相色谱仪(Waters 公司), ODS-C₁₈ 分析色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm)及制备色谱柱(10 mm × 250 mm, 5 μm, Waters 公司), RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), SHZ-DIII 型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂), BS223S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。柱色谱硅胶(200~300目、300~400目)、薄层色谱硅胶板(GF₂₅₄)均购自青岛海洋化工厂;其它试剂均为国产分析纯,购自于天津永大试剂公司。

1.2 菌种和培养基

供试蛇足石杉内生真菌 *Shiraia* sp. Slf14 为本实验室自行分离获得^[4], 现存放于江西师范大学江西省亚热带植物资源保护与利用重点实验室内。马铃薯

葡萄糖液体培养基:将马铃薯洗净去皮,切块煮沸 0.5 h,然后用纱布过滤,再加入葡萄糖 20 g,溶化后补足水至 1000 mL。

1.3 菌株发酵培养

内生真菌发酵培养采用马铃薯葡萄糖液体培养基,500 mL 摇瓶内装 120 mL 培养基,经 121 °C (0.1 MPa) 高温灭菌 25 min 后在超净工作台上接种,28 °C、120 rpm 摇瓶培养 10 d 后过滤收集菌体。

1.4 提取与分离

将内生真菌 *Shiraia* sp. Slf14 发酵菌体进行干燥、碾碎,用 60% 的乙醇浸提 3 次,每次 24 h,合并提取液后减压浓缩,用等体积的石油醚、乙酸乙酯进行梯度萃取,减压浓缩后分别得到石油醚相 6.2 g 和乙酸乙酯相 5.6 g。将石油醚相和乙酸乙酯相浸膏分别过硅胶柱,其中以石油醚-乙酸乙酯(100:1~0:1)梯度洗脱石油醚相获得组分 Fr1~Fr5。组分 Fr1~2 分别经正相硅胶柱色谱(石油醚:乙酸乙酯 10:1,1:1)反复洗脱分离到化合物 1(20 mg)和 2(294 mg)。组分 Fr3 分别经正相硅胶柱色谱(石油醚:乙酸乙酯 1:1,氯仿:甲醇为 20:1)反复洗脱分离到化合物 3(31 mg)和 4(32 mg)。而组分 Fr5 经 GC-MS 分析,从中鉴定出 7 种化合物。采用氯仿-甲醇(100:0~0:1)梯度洗脱乙酸乙酯相获得组分 Fr6~Fr10,其中组分 Fr6 分别经正相硅胶柱色谱(氯仿:甲醇 200:1)反复洗脱、重结晶分离到 627 mg 化合物 5 和 6。而组分 Fr7~8 分别经正相硅胶柱色谱(氯仿:甲醇 50:1,20:1)反复洗脱、重结晶分离到化合物 7(40 mg)和 8(125 mg)。组分 Fr10 分别经正相硅胶柱色谱(氯仿:甲醇 100:1,50:1)反复洗脱分离到化合物 9(149 mg)。

1.5 GC-MS 分析条件

采用程序升温,初始温度为 50 °C,以 5 °C/min 升至 250 °C,保持 15 min。进样口温度为 250 °C,载气氦气,进样量 1 μL,分流比为 50:1。气化室温度为 280 °C,电离方式 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 200 °C,扫描质量范围 m/z 45.0~550.0。

1.6 抗菌活性测定

参考文献^[8]的方法,将分离纯化后的化合物进行抗菌活性测定。分别选取大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)为革兰氏阴性菌和革兰氏阳性指示菌,将倍比稀释后不同浓度化合物添加入营养肉汤培养基中作为实验组,以溶解化合物的试剂为空白组。再将活化后的

指示菌配成 10^5 cfu/mL 的菌液悬液并接种, $37\text{ }^\circ\text{C}$ 培养 24 h。若培养管中出现浑浊, 则确定为微生物生长, 将无菌生长的样品最低质量浓度确定为最小抑制浓度 MIC。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, ESI-MS m/z 441 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.70 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-31), 0.88 (3H, s, H-32), 0.92 (3H, d, $J = 6.40$ Hz, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 1.02, 1.03 (6H, d, $J = 6.80$ Hz, H-27, 26), 1.25 (3H, s, H-16), 3.23 (1H, m, H-3 α), 4.66-4.72 (1H, s, H-28); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 35.6 (C-1), 28.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 18.3 (C-6), 26.5 (C-6), 134.5 (C-8, 9), 37.1 (C-10), 21.0 (C-11), 28.2 (C-12), 44.6 (C-13), 49.9 (C-14), 31.4 (C-15), 31.0 (C-16), 50.5 (C-17), 15.8 (C-18), 19.2 (C-19), 36.5 (C-20), 18.7 (C-21), 35.0 (C-22), 30.9 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 106.0 (C-28), 27.9 (C-29), 15.4 (C-30), 24.3 (C-31)。以上波谱数据与文献^[9]对照, 确定该化合物为齿孔醇。

化合物 2 淡黄色油状物, ESI-MS m/z 377 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, t, H-18), 1.26 (8H, m, H-5, 6, 16, 17), 1.30 (6H, m, H-4, 7, 15), 1.61 (2H, m, H-3), 2.04 (4H, m, H-8, 14), 2.34 (2H, t, H-2), 2.77 (2H, m, H-11), 3.59 (1H, dd, H-3'a), 3.70 (1H, dd, H-3'b), 3.92 (1H, m, H-2'), 4.12 (1H, dd, H-1'a), 4.13 (1H, dd, H-1'b), 5.34 (4H, m, H-9, 10, 12, 13); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.2 (C-1), 64.9 (C-1'), 34.2 (C-2), 70.8 (C-2'), 29.1 (C-3), 63.3 (C-3'), 29.2 (C-4), 29.6 (C-5, 6), 31.8 (C-7), 27.1 (C-8, 14), 27.8 (C-9), 128.0 (C-10), 25.5 (C-11), 129.6 (C-12), 130.1 (C-13), 31.4 (C-15), 24.7 (C-16), 22.6 (C-17), 14.0 (C-18)。以上波谱数据与文献^[10]对照, 确定该化合物为 9, 12-十八二烯酸-2, 3-二羟基丙酯。

化合物 3 淡黄色油状物, ESI-MS m/z 359 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, t, H-18), 1.28 ~ 1.26 (28H, m, H-4 ~ 7, 9, 10, 12, 13, 15 ~ 17), 1.63 ~ 1.61 (2H, m, H-3), 2.04 (4H, m, H-8, 14), 2.37 ~ 2.28 (2H, m, H-2, 11), 3.73 ~ 3.58 (3H,

m, H-3'a, 3'b), 3.99 ~ 3.92 (1H, m, H-2'), 4.24 ~ 4.13 (1H, m, H-1'a, 1'b); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.2 (C-1), 65.2 (C-1'), 34.1 (C-2), 70.3 (C-2'), 29.0 (C-3), 63.4 (C-3'), 29.4 (C-4, 5, 13), 29.7 (C-6 ~ 12), 31.9 (C-14), 31.3 (C-15), 24.9 (C-16), 23.2 (C-17), 14.0 (C-18)。上述数据与文献^[11]对照, 确定该化合物为十八烷酸-2, 3-二羟基丙酯。

化合物 4 淡黄色油状物, ESI-MS m/z 353 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.84 (3H, t, H-16), 1.20 ~ 1.40 (24H, m, H-4 ~ 7, 9, 10, 12, 13, 15), 1.62 (2H, m, H-3), 2.04 (4H, m, H-8, 14), 2.28 (2H, t, $J = 3.70$ Hz, H-2, 11), 3.51 ~ 3.62 (1H, dd, $J = 5.50, 11.5$ Hz, H-3'a, 3'b), 3.83 (1H, m, H-2'), 4.12 ~ 4.23 (2H, d, $J = 5.80$ Hz, H-1'a, 1'b); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.2 (C-1), 65.2 (C-1'), 34.1 (C-2), 70.3 (C-2'), 24.8 (C-3), 63.4 (C-3'), 29.3 (C-4, 5, 13), 29.5 ~ 29.7 (C-6 ~ 12), 31.9 (C-14), 22.7 (C-15), 14.1 (C-16)。上述数据与文献^[12]对照, 确定该化合物为十六烷酸-2, 3-二羟基丙酯。

化合物 5 红色晶体, ESI-MS m/z 547 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.71 (3H, s, H-16), 1.90 (3H, s, H-18), 2.64 (1H, d, $J = 12.00$ Hz, H-13 β), 3.52 (1H, d, $J = 12.00$ Hz, H-13 α), 3.45 (1H, s, H-15), 4.08 (6H, s, OCH₃-6, 7), 4.12 (3H, s, 2-OCH₃), 4.28 (3H, s, 11-OCH₃), 6.56 (1H, s, H-8 或 5), 6.62 (1H, s, H-5 或 8), 15.92 (1H, s, OH-9 或 4), 15.96 (1H, s, OH-4 或 9); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 133.2 (C-1), 127.6 (C-1a), 150.9 (C-2), 62.1 (2-OCH₃), 171.8 (C-3 或 10), 106.8 (C-3a 或 9a), 125.3 (C-3b 或 9b), 180.3 (C-4 或 9), 102.1 (C-5 或 8), 167.5 (C-6 或 7), 118.6 (C-6a 或 7a), 56.5 (6-OCH₃), 167.4 (C-7 或 6), 117.6 (C-7a 或 6a), 56.6 (7-OCH₃), 101.9 (C-8 或 5), 179.8 (C-9 或 4), 106.7 (C-9a 或 3a), 125.0 (C-9b 或 3b), 170.9 (C-10 或 3), 150.6 (C-11), 60.8 (11-OCH₃), 134.1 (C-12), 128.5 (C-12a), 41.8 (C-13), 61.9 (C-13), 78.6 (C-14), 26.9 (C-16), 207.4 (C-17), 30.1 (C-18)。上述数据与文献^[6]对照基本一致, 确定该化合物为竹红菌甲素。

化合物 6 红色晶体, ESI-MS m/z 529 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.85 (3H, s, H-

16), 2.38 (3H, s, H-18), 3.23 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-13 β), 4.05 (6H, s, OCH₃-6, 7), 4.05 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-13 α), 4.09 (3H, s, 11 或 2-OCH₃), 4.15 (3H, s, 2 或 11-OCH₃), 6.42 (1H, s, H-8 或 5), 6.44 (1H, s, H-5 或 8), 16.00 (1H, s, 9 或 4-OH), 16.03 (2H, s, 4 或 9-OH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 134.3 (C-1 或 12), 124.3 (C-1a 或 12a), 149.5 (C-2 或 11), 61.3 (2 或 11-OCH₃), 168.3 (C-3 或 10), 108.7 (C-3a 或 9a), 124.1 (C-3b 或 9b), 186.1 (C-4), 103.2 (C-5 或 8), 164.8 (C-6 或 7), 121.6 (C-6a 或 7a), 56.6 (6 或 7-OCH₃), 163.4 (C-7 或 6), 121.1 (C-7a 或 6a), 56.5 (7 或 6-OCH₃), 103.1 (C-8 或 5), 186.1 (C-9), 107.4 (C-9a 或 3a), 123.2 (C-9b 或 3b), 168.0 (C-10 或 3), 146.8 (C-11 或 2), 61.2 (11 或 2-OCH₃), 134.0 (C-12 或 1), 124.2 (C-12a 或 1a), 34.8 (C-13), 144.8 (C-14), 134.5 (C-15), 20.7 (C-16), 200.1 (C-17), 29.5 (C-18)。上述数据与文献^[7]对照基本一致,确定该化合物为竹红菌乙素。

化合物 7 红色晶体, ESI-MS m/z 547 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.14 (3H, d, $J = 6.40$ Hz, H-16), 2.09 (3H, s, H-18), 3.63 (1H, m, H-14), 4.06 (3H, s, OCH₃-7), 4.07 (3H, s, OCH₃-6), 4.20 (3H, m, H-15), 4.25 (3H, s, OCH₃-11), 4.26 (3H, s, OCH₃-2), 5.14 (1H, s, H-13), 6.60 (1H, s, H-8), 6.61 (1H, s, H-5), 16.15 (2H, s, OH-3, 10); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 130.6 (C-1), 122.7 (C-1a), 150.4 (C-2), 61.3 (2-OCH₃), 172.0 (C-3), 107.8 (C-3a), 122.3 (C-3b), 179.8 (C-4), 102.4 (C-5), 167.5 (C-6), 118.4 (C-6a), 56.5 (OCH₃-6, 7), 167.4 (C-7), 118.6 (C-7a), 102.3 (C-8), 179.7 (C-9), 107.5 (C-9a), 122.3 (C-9b), 171.9 (C-10), 150.2 (C-11), 60.9 (11-OCH₃), 133.6 (C-12), 122.8 (C-12a), 49.0 (C-13), 42.5 (C-14), 69.8 (C-15), 21.9 (C-16), 206.0 (C-17), 28.4 (C-18)。上述数据与文献^[13]对照基本一致,确定该化合物为痂囊腔菌素 B。

化合物 8 红色晶体, ESI-MS m/z 549 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.12 (6H, d, H-16, 18), 3.69 (2H, m, H-15, 17), 4.06 (6H, s, OCH₃-6, 7), 4.16 (2H, d, $J = 8.50$ Hz, H-13, 14), 4.21 (6H, s, OCH₃-2, 11), 6.60 (2H, s, H-5, 8), 16.14 (2H, s, OH-4, 9); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 122.8 (C-1a, 12a 或 C-3b, C-9b), 61.2 (OCH₃-2,

11), 171.9 (C-3, 10), 107.4 (C-3a, 9a), 179.6 (C-4, 9), 102.3 (C-5, 8), 167.4 (C-6, 7), 56.5 (OCH₃-6, 7), 118.4 (C-6a, 7a), 150.6 (C-11, 2), 134.6 (C-12, 1), 122.6 (C-12a, 1a 或 C-9b, 3b), 42.2 (C-13, 14), 70.3 (C-15, 17), 22.0 (C-16, 18)。上述数据与文献^[14]对照基本一致,确定该化合物为痂囊腔菌素 C。

化合物 9 无色至淡黄色固体; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.99 (3H, t, $J = 6.00$ Hz, H-18), 1.26 ~ 1.32 (14 H, m, H-4 ~ 7, H-15 ~ 17), 1.63 (2H, m, H-3), 2.00 ~ 2.06 (4H, m, H-8, 14), 2.33 ~ 2.36 (2H, m, H-2), 2.76 ~ 2.79 (2H, m, H-11), 5.30 ~ 5.40 (4H, m, H-9, 10, 12, 13); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 180.5 (C-1), 34.1 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1 ~ 29.8 (C-4 ~ 7, 15), 27.2 (C-8, 14), 127.9 (C-9), 130.2 (C-10), 25.7 (C-11), 130.0 (C-12), 128.1 (C-13), 24.7 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。上述数据与文献^[15]对照,确定该化合物为亚油酸。

2.2 GC-MS 分析

对石油醚相组分 Fr5 进行 GC-MS 分析检测,结果共检测出 7 种成分,分别为 1-甲基-2-吡咯烷酮、十五烷酸乙酯、9-十六烯酸乙酯、十六烷酸乙酯、9,12-十八碳二烯酸乙酯、9-十八烯酸乙酯和十八烷酸乙酯。

2.3 抗菌活性测定

抗菌活性测定结果表明,化合物 2、3、4 和 5 对金黄色葡萄球菌均有抑制作用,其最小抑制浓度 MIC 值分别为 3.0、1.5、1.5、1.0 mg/mL。化合物 2、3 和 4 对大肠杆菌均有一定的抑制作用,其最小抑制浓度 MIC 值分别为 0.25、2.0 和 1.0 mg/mL。

3 讨论

迄今,竹黄属(*Shiraia* sp.)真菌仅有 1 个种,即竹黄菌 *Shiraia bambusicola* P. Hennings,是我国一种传统的寄生性药用真菌,其子实体竹黄具有良好的光敏杀伤肿瘤细胞、抗菌、抗病毒等生物活性^[16]。近年来有关竹黄化学成分的研究表明,其含有竹红菌甲素、竹红菌乙素、竹红菌丙素等多种化合物^[6]。但野生竹黄资源在自然界中的分布非常有限,大量采集会造成资源枯竭。本研究中的内生真菌菌株 *Shiraia* sp. S1f14 与竹黄菌 *S. bambusicola* 的系统进化关系较远,极有可能是竹黄属中一新种。化学成分研究表明,该菌也可产生竹红菌甲素、竹红菌乙素等

萜醌类活性化合物,并首次报道了竹黄属(*Shiraia* sp.)真菌中含有化合物1~4、7和9,这极大的丰富了竹黄属(*Shiraia* sp.)真菌的化学成分,对进一步开发与利用内生竹黄属(*Shiraia* sp.)真菌资源奠定了基础。

参考文献

- Schulz B, Boyle C, Draeger S, et al. Endophytic fungi: a source of novel biologically active secondary metabolites. *Mycol Res*, 2002, 106:996-1004.
- Stierle A, Strobel G, Stierle D. Taxol and taxane production by *Taxomyces andreanae*, an endophytic fungus of *Pacific Yew*. *Science*, 1993, 260(5105):214-216.
- Zhang JC(张君诚), Xing JH(邢建宏), Song YH(宋育红), et al. Recent advances in studies on herb biological of *Huperzia serrata*(Thunb.) Trev. *China Wild Plant Resources*(中国野生植物资源), 2008, 27(2):1-5.
- Wang Y, Zeng Q, Zhang Z, et al. Isolation and characterization of endophytic Huperzine A-producing fungi from *Huperzia serrata*. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2011, 38:1267-1278.
- Wang Y(汪涯), Zeng QG(曾庆桂), Zhang ZB(张志斌), et al. Isolation and acetylcholinesterase inhibitory activity of endophytic fungi from *Huperzia serrata*. *China J Chin Materia Medica*(中国中药杂志), 2011, 36:734-740.
- Shen YX(沈云修), Rong XG(荣先国), Gao ZH(高宗华). Studies on the chemical constituents of *Shiraia bambusicola*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2002, 27:674-676.
- Yin ZQ(殷志琦), Chen ZL(陈占利), Zhang J(张健), et al. Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Shiraia bambusicola*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2013, 38:1008-1013.
- Liu YX(刘易鑫), Yan RM(颜日明), Lu SB(鲁顺保), et al. Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil from the leaves of *Chimonanthus gramma-tus*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2012, 36:3149-3154.
- Wu DP, Chiang HC. Constituents of *antrodia cinnamomea*. *J Chin Chem Soc*, 1995, 42:797-800.
- Wonyoon Chung, Yang Mo Goo, Do Sun Na, et al. A phospholipase A₂ inhibitor from *Arisaema amurense* Max. var. *serratum* Nakai. *Arch Pharm Res*, 1995, 18:293-294.
- Hiroyuki Nakamura, Noriko Ueda, Hyun Seung Ban, et al. Design and synthesis of fluorescence-labeled *closo*-dodecaborate lipid: its liposome formation and *in vivo* imaging targeting of tumors for boron neutron capture therapy. *Org Biom Chem*, 2012, 10:1374-1380.
- Singh A, Sharma ML, Singh J. Total synthesis of three natural products: Decyl 8-hydroxyheptadecanoate, undecyl hexadecanoate and 2, 3-dihydroxypropyl hexadecanoate. *Indian J Chem*, 2010, 49B:1648-1652.
- Liu WZ(刘为忠), Shen YX(沈云修), Li WL(李维莉), et al. Studies on chemical constituents of a fungus producing perylenequinones(II). *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2003, 34:111-113.
- Liang XH(梁晓辉). Studies on the hypocrellin production of *Shiraia* sp. by fermentation. Wuxi: Jiangnan University(江南大学), PhD. 2009.
- Liu CS(刘传水), Tai ZG(太志刚), Liu Y(刘阳), et al. Chemical constituents of the flowers of *Pyrus pashia* Buch. - Ham. ex D. Don. *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药), 2011, 22:2373-2375.
- Jia XM(贾小明), Xu XH(徐晓红), Zhuang BC(庄百川), et al. The progress of biological research of medicinal fungus *Shiraia bambusicola*. *China Microbiol*(微生物学通报), 2006, 33:147-150.

(上接第1360页)

- Suresh W. An efficient method for the purification and characterization of nematocidal azadirachtins A, B and H using MPLC and ESIMS. *J Agric Food Chem*, 2003, 51:3966-3972.
- Gu RM(顾芮萌), Li YH(李勇昊), Tian CG(田朝光). The medium optimization of cellulases fermentation of *Neurospora crassa* by response surface methodology. *Chin Biotechnol*(中国生物工程杂志), 2012, 32:76-82.
- LI JB(李建波), Song X(宋欣), Tian M(田敏), et al. Optimizing conditions of melanin production by *Neurospora crassa* and study of melanin physical character. *J Shandong Univ, Nat Sci*(山东大学学报,理学版), 2004, 39:120-124.
- Wu HF(吴慧凤), Song XQ(宋希强), Yang FS(杨福孙), et al. Effects of symbiotic fungi on the physiological characteristics of *Dendrobium catenatum* Lindley(Orchidaceae). *J Plant Sci*(植物科学学报), 2011, 29:738-742.