

垂丝海棠内生真菌 *Penicillium oxalicum* 代谢产物

郭庆丰, 陈林*, 马经纬, 康文艺

(黄河科技学院, 郑州市药用资源研究重点实验室, 郑州 450063)

[摘要] **目的:**研究垂丝海棠内生真菌 *Penicillium oxalicum* 的代谢产物。**方法:**从垂丝海棠叶片中分离得到一株内生真菌 CLP001, 通过 18S rDNA 的 ITS 基因序列比对分析对其进行鉴定, 并利用液体静置培养的方法得到发酵产物, 以及利用硅胶, LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶, 半制备 HPLC 等多种柱色谱技术对其分离纯化, 并根据化合物的光谱数据和理化性质进行结构鉴定。**结果:**内生真菌 CLP001 与 *P. oxalicum* 的相似性达到 99%, 因此被鉴定为 *P. oxalicum* CLP001, 从内生真菌发酵产物中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为亚油酸甘油三酯(1), 1,2-亚油酸甘油二酯(2), 1-单亚油酸甘油酯(3), 单乙酸甘油酯(4), 棕榈酸(5), 亚油酸(6), 麦角甾醇(7), 1-D-阿拉伯醇-单亚油酸酯(8), 尿嘧啶(9), 反-丁烯二酸(10)。**结论:**其中化合物 1~4 以及 8,10 为首次从该属中分离得到。

[关键词] 内生真菌; 垂丝海棠; 草酸青霉; 代谢产物

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)17-0053-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017170053

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170526.1057.070.html>

[网络出版时间] 2017-05-26 10:57

Metabolites from Endophytic Fungus *Penicillium oxalicum* of *Malus halliana*

GUO Qing-feng, CHEN Lin*, MA Jing-wei, KANG Wen-yi

(Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou Key Laboratory of Medicinal Resources Research, Zhengzhou 450063, China)

[Abstract] **Objective:** To study the metabolites from the endophytic fungus *Penicillium oxalicum* of *Malus halliana*. **Method:** An endophytic fungus CLP001 was separated from the leaves of *M. halliana* and identified through its 18SrDNA ITS sequence analysis. The fermentation products were obtained by liquid static culture method, and further isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and preparative HPLC method, and their structures were identified through spectral data and physiochemical properties. **Result:** The endophytic fungus CLP001 was identified as *P. oxalicum* CLP001 on basis of their similarity of 99%. Ten compounds were isolated and identified as trilinolein (1), 1, 2-dilinolein (2), 1-monolinolein (3), monaceticin (4), palmitic acid (5), linoleic acid (6), ergosterol (7), 1-D-arabinitol-monolinoleate (8), uracil (9), and (*E*)-butenedioic acid (10). **Conclusion:** Among them, compounds 1-4, 8 and 10 were isolated for the first time from this genus.

[Key words] endophytic fungi; *Malus halliana*; *Penicillium oxalicum*; metabolites

植物内生菌是一类部分或全部时期生活在宿主植物的健康组织, 而不引起宿主植物明显感染

的微生物。内生真菌能够产生多种结构新颖和生物活性显著的次生代谢产物, 这些代谢产物在

[收稿日期] 20160323(013)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31501552); 郑州市科技局科技攻关项目(20150347)

[第一作者] 郭庆丰, 硕士, 助教, 从事天然产物研究与开发, Tel:0371-87540853, E-mail: guoqf.2008@163.com

[通讯作者] * 陈林, 博士, 讲师, 从事天然产物研究与开发, Tel:0371-87540851, E-mail: lchenchina@163.com

现代医学、农业、食品、药学等领域都有潜在的应用价值^[1-2]。药用植物和内生真菌共进化,互惠共生,部分内生真菌能够产生和宿主植物相似或相同的生物活性物质,为内生真菌产生天然产物获得活性物质提供一种新途径^[3-4]。蔷薇科苹果属落叶乔木垂丝海棠味淡、苦,性平,入肝经,具有调经和血的功效,主治血崩。在我国西南诸省的民间常被用于治疗吐血、衄血、便血、尿血、跌打损伤、骨折等疾病^[5]。目前,国内外对垂丝海棠化学及生物活性的研究报道极少,只有本团队相继报道了该植物的化学与生物活性^[5-9]。近几年,大量文献报道了有关海洋衍生草酸青霉菌代谢产物的研究^[10-12],但对来源于陆生植物垂丝海棠的草酸青霉菌代谢产物方面的报道尚属首次。作为垂丝

海棠的持续研究,笔者对该药用植物的内生菌进行分离鉴定,该研究为综合开发垂丝海棠内生真菌资源,并为阐明垂丝海棠与其共生菌的关系提供依据。该研究完善了垂丝海棠内生真菌代谢产物研究的同时,为其进一步开发利用提供了基础数据,为后继更加深入研究奠定基础。本实验对来源于垂丝海棠叶片的菌株 *Penicillium oxalicum* 进行代谢产物的研究,从中分离鉴定了 10 个化合物,分别为亚油酸甘油三酯(1),1,2-亚油酸甘油二酯(2),1-单亚油酸甘油酯(3),单乙酸甘油酯(4),棕榈酸(5),亚油酸(6),麦角甾醇(7),1-D-阿拉伯醇-单亚油酸酯(8),尿嘧啶(9),反-丁烯二酸(10)。其中化合物 1~4 以及 8,10 首次从该属中分离得到。见图 1。

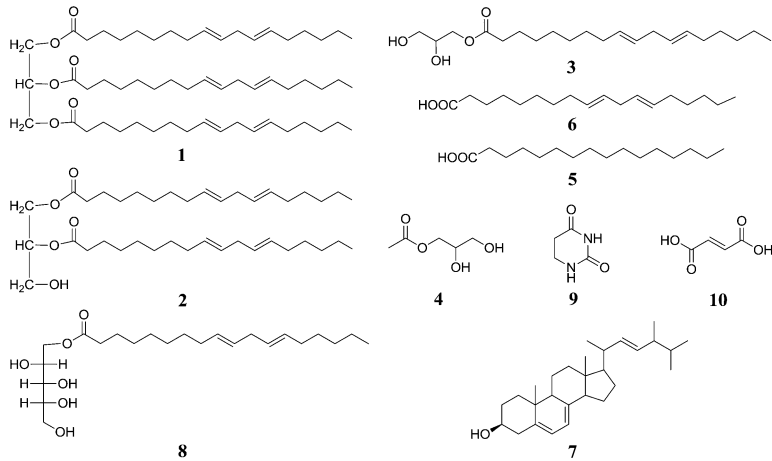


图 1 垂丝海棠内生真菌 *Penicillium oxalicum* 的代谢产物

Fig.1 Metabolites from endophytic fungus *Penicillium oxalicum* of *Malus halliana* koehne

1 材料

1.1 仪器试剂 Advanced III 型 400 MHz 核磁共振仪(氘代三氯甲烷、氘代丙酮为溶剂,TMS 或氘代试剂残留峰做内标,测定温度为 30 °C,瑞士 Bruker 公司),DSQ II 型气质联用仪(检测电压 350 V,离子源温度 280 °C,电离电压 70 eV,电子轰击离子源 EI,美国 Thermo 公司),Calmflow plus 型 Lumtech 制备色谱系统(可变多波长 UV/VIS 检测器,德国 Lumtech 公司),YMC-park 系列 ODS-A 色谱柱(10 mm × 250 mm,5 μm,柱温 25 °C,流动相乙腈-水,北京绿绵科技有限公司),SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),N-1100D-W 型旋转蒸发仪(东京理化器械株式会社),DLSB 型低温冷却循环泵(郑州国瑞仪器有限公司),柱色谱硅胶,GF₂₅₄(80~100,200~300 目,青岛海洋化工厂),硅胶 H,LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex

LH-20,瑞士 GE Healthcare 公司),Silica gel 60(德国 Merck 公司),试剂为分析纯或色谱纯。

1.2 菌株来源及鉴定 该实验菌株分离自河南省开封市河南大学校园内垂丝海棠的叶片,垂丝海棠由河南大学中药研究所李昌勤教授所鉴定为蔷薇科落叶乔木垂丝海棠 *Malus halliana*。对该菌株的 18S rDNA 进行克隆及测定,并将测序结果输入 NCBI 基因库,再进行 BLAST 同源对比分析,发现菌株与 *P. oxalicum* 具有同源性,因此内生真菌鉴定为 *P. oxalicum*,该菌株保藏于中国典型培养物保藏中心(保藏编号 CCTCC M 2016675)。

1.3 培养基 SDA 培养基(葡萄糖 40 g,蛋白胨 10 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL,pH 自然),SD 培养基(葡萄糖 40 g,蛋白胨 10 g,水 1 000 mL,pH 自然),1.25 × 10⁵ Pa 灭菌 20 min。

1.4 发酵培养 将内生真菌接种到 SDA 平板培养

基上, 20 ~ 25 °C 下培养 48 h, 获得活化菌种。将活化菌种接种到 SD 培养基中, 在 120 r·min⁻¹, 20 °C 条件下, 摇床培养 48 h, 得种子液, 种子液接种到 SD 培养基中, 种子液的体积为 SD 培养基体积的 1.5%, 在 20 °C 条件下, 静置培养 20 d 得发酵液 10 L。

2 成分分离

将发酵液减压抽滤得到菌丝体和滤液, 滤液用乙酸乙酯萃取, 减压浓缩回收乙酸乙酯得粗提物 1 g。菌丝体在 40 °C 恒温干燥后经乙酸乙酯浸提 12 h, 过滤并继续用乙酸乙酯超声浸提 2 次, 合并浸提液并减压浓缩得粗提物浸膏 5 g。将上述粗提物合并经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(1:1)为流动相洗脱, 经 TLC 检测合并后得到 6 个组分(Fr. 1 ~ Fr. 6)。Fr. 1 (2 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(100:1 ~ 10:1)梯度洗脱得到组分 Fr. 1-1 ~ Fr. 1-3, 其中 Fr. 1-2 经胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(50:1)得化合物 1 (1050 mg), Fr. 1-3 经反复硅胶柱分离得化合物 2 (5 mg)。Fr. 2 (200 mg) 硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷为洗脱剂洗脱, 然后重结晶得化合物 6 (90 mg)。Fr. 3 (823 mg) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:1 ~ 10:1)得到 5 个组分 Fr. 3-1 ~ Fr. 3-5, 其中 Fr. 3-2 经凝胶柱 Sephadex LH-20 二氯甲烷-甲醇(1:1)得到化合物 7 (23 mg), Fr. 3-4 经 HPLC 制备得到化合物 3 (7 mg), Fr. 3-5 经 HPLC 制备得到化合物 8 (14 mg)。Fr. 4 (228 mg) 经硅胶柱色谱反复洗脱得化合物 5 (100 mg)。Fr. 5 (790 mg) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:1 ~ 10:1)得到组分 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-4, 其中 Fr. 5-3 经反复硅胶柱色谱得化合物 4 (200 mg)。Fr. 6 (960 mg) 经硅胶柱色谱得到组分 Fr. 6-1 ~ Fr. 6-5, 其中 Fr. 6-3 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20(甲醇)得化合物 10 (32 mg), Fr. 6-4 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20(甲醇)得化合物 9 (18 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色油状物, EI-MS m/z 878 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.26(1H, m, H-2), 4.29(2H, dd, $J = 4.2, 11.9$ Hz, H-1a, 3a), 4.14(2H, dd, $J = 6.0, 11.9$ Hz, H-1b, 3b), 2.31(6H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2', 2'', 2'''), 1.61(6H, m, H-3, 3'', 3'''), 5.31 ~ 5.41(12H, m, H-9', 10', 12', 13', 9'', 10'', 12'', 13'', 9''', 10''', 12''', 13'''), 2.77(6H, m, H-11', 11'', 11'''), 2.00 ~ 2.07(12H, overlap, H-8', 14', 8'',

14'', 8''', 14'''), 1.22 ~ 1.40(42H, overlap, 21 × CH₂), 0.88(9H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18', 18'', 18''')。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 68.9(C-1, 3), 62.1(C-2), 173.1(C-1', 1''), 172.7(C-1'''), 34.1(C-2', 2''), 33.9(C-2'''), 24.8(C-3', 3'', 3'''), 29.0 ~ 29.7(C-4' ~ 7', 4'' ~ 7'', 4''' ~ 7''', 15', 15'', 15'''), 27.2(C-8', 8'', 8'', 14', 14'', 14'''), 130.1(C-9', 9'', 9'''), 127.8(C-10', 10'', 10'''), 25.6(C-11', 11'', 11'''), 128.1(C-12', 12'', 12'''), 129.9(C-13', 13'', 13'''), 31.9(C-16', 16'', 16'''), 22.6(C-17', 17'', 17'''), 14.0(C-18', 18'', 18''')。以上数据与文献[13]对照基本一致, 故该化合物鉴定为亚油酸甘油三酯。

化合物 2 无色油状物, EI-MS m/z 616 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 4.14(2H, br t, $J = 4.4$ Hz, H-1), 4.24(1H, m, H-2), 3.69(1H, dd, $J = 11.3, 2.9$ Hz, H-3a), 3.59(1H, dd, $J = 11.3, 2.9$ Hz, H-3b), 2.33(4H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2', 2''), 1.61(4H, br s, H-3', 3''), 2.04(8H, t, $J = 6.7$ Hz, H-8', 14', 8'', 14'', 14'''), 5.46 ~ 5.59(8H, m, H-9', 9'', 10', 10'', 12', 12'', 13', 13''), 2.90(2H, br s, H-11'), 2.78(2H, br s, H-11''), 1.29 ~ 1.24(28H, br s, 14 × CH₂), 0.86(6H, t, $J = 6.5$ Hz, H-18', 18'')。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 65.1(C-1), 70.2(C-2), 63.3(C-3), 174.3(C-1'), 174.2(C-1''), 34.1(C-2', 2''), 24.7(C-3', 3''), 29.2 ~ 28.6(C-4' ~ 8', 4'' ~ 8'', 14', 15', 14'', 15''), 134.5(C-9'), 134.3(C-9''), 127.9(C-10'), 127.7(C-10''), 25.6(C-11', 11''), 127.3(C-12'), 127.2(C-12''), 134.1(C-13'), 133.9(C-13''), 31.4(C-16', 16''), 22.5(C-17', 17''), 14.0(C-18', 18'')。以上数据与文献[14]对照基本一致, 故该化合物鉴定为 1,2-亚油酸甘油二酯。

化合物 3 无色油状物, EI-MS m/z 354 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 2.34(2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.64(2H, br s, H-3), 2.04(4H, m, H-8, 14), 5.33 ~ 5.39(4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.77(2H, m, H₂-11), 1.26 ~ 1.32(14H, br s, 7 × CH₂), 0.89(3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18), 4.16(2H, m, H-1')。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 174.3(C-1), 34.1(C-2), 24.9(C-3), 130.2(C-9), 128.1(C-10), 25.6(C-11), 127.9(C-12), 130.0(C-13), 31.5(C-16), 22.6(C-17), 14.0(C-18), 65.2(C-1'), 70.3(C-2'), 63.4(C-3')。以上数据与文献[14]对照基本一致, 故该化合物鉴定为 1-单亚油酸甘油酯。

化合物 4 无色油状物, EI-MS m/z 134

[M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.18 (2H, m, H-3), 3.94 (H, m, H-4), 3.71 (2H, dd, J = 3.4 Hz, 11.5, H-5a), 3.61 (2H, dd, H-5b), 2.11 (3H, s, H-1), 2.60 (2H, br s, OH)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 19.3 (C-1), 171.5 (C-2), 69.7 (C-3), 65.3 (C-4), 62.6 (C-5)。以上数据与文献[15]对照基本一致,故该化合物鉴定为单乙酸甘油酯。

化合物5 白色结晶, mp 60 ~ 61.5 °C, EI-MS *m/z* 256 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.34 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (24H, br s, H-4 ~ 15), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-16)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 179.7 (C-1), 34.0 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1 ~ 29.7 (10C, C-4 ~ C-13), 24.7 (C-14), 22.7 (C-15), 14.1 (C-16)。以上数据与文献[16]对照基本一致,故该化合物鉴定为棕榈酸。

化合物6 无色油状物, EI-MS *m/z* 280 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.33 ~ 2.37 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 ~ 1.31 (14H, m, H-4 ~ 7, 15 ~ 17), 2.02 ~ 2.07 (4H, m, H-8, 14), 5.30 ~ 5.41 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.76 ~ 2.81 (2H, m, H-11), 0.87 (3H, t, J = 6.0 Hz, H-18)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.9 (C-1), 33.9 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0 ~ 29.8 (C-4 ~ 7, 15), 27.2 (C-8, 14), 130.2 (C-9), 128.1 (C-10), 25.6 (C-11), 127.9 (C-12), 130.0 (C-13), 31.5 (C-16), 22.6 (C-17), 14.0 (C-18)。以上数据与文献[17]对照基本一致,故该化合物鉴定为亚油酸。

化合物7 白色针晶, mp 158 ~ 160 °C, EI-MS *m/z* 396 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.03 (3H, d, J = 6.5 Hz), 0.94 (3H, s), 0.92 (3H, d, J = 6.8 Hz), 0.81 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.84 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.63 (3H, s), 3.64 (1H, m), 5.39 (1H, br s), 5.57 (1H, br s), 5.20 (2H, m)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.4 (C-1), 32.0 (C-2), 70.5 (C-3), 40.8 (C-4), 139.8 (C-5), 119.6 (C-6), 116.3 (C-7), 141.4 (C-8), 46.3 (C-9), 37.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.1 (C-12), 42.8 (C-13), 54.6 (C-14), 23.0 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 12.1 (C-18), 16.3 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 135.5 (C-22), 132.0 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 20.0 (C-26), 19.7 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献[18]报道对照基本一致,故该化合物鉴定为麦角甾醇。

化合物8 白色粉末, mp 100 ~ 102 °C, EI-MS *m/z* 414 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.97 (1H, dd, J = 10.8, 5.6 Hz, H-1a), 4.01 (1H, dd, J = 10.8, 7.4 Hz, H-1b), 3.88 (1H, m, H-2), 3.24 (1H, m, H-3), 3.39 (1H, dd, J = 11.2, 5.1 Hz, H-5a), 3.47 (1H, m, H-4), 3.59 (1H, dd, J = 11.2 Hz, 3.4, H-5b), 2.02 (4H, m, H-8', 14'), 2.28 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-2'), 1.51 (2H, m, H-3'), 1.26 ~ 1.28 (10 H, m, H-4', 5', 6', 16', 17'), 1.28 ~ 1.34 (4H, m, H-7', 15'), 5.31 ~ 5.34 (4H, m, H-9', H-10', H-12', H-13'), 2.74 (2H, m, H-11'), 0.86 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-18')。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 63.7 (C-1), 67.5 (C-2), 70.8 (C-3), 71.2 (C-4), 65.9 (C-5), 173.0 (C-1'), 33.7 (C-2'), 24.6 (C-3'), 28.6 ~ 31.0 (C-4', C-5', C-6', C-7', C-15', C-16'), 26.8 (C-8', C-14'), 127.9, 129.9 (C-9', C-10', C-12', C-13'), 25.4 (C-11'), 22.1 (C-17'), 14.1 (C-18')。以上数据与文献[19]对照基本一致,故该化合物鉴定为1-*D*-阿拉伯醇-单亚油酸酯。

化合物9 白色粉末, mp 183 ~ 186 °C, ES-MS *m/z* 112 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.00 (1H, s, 3-NH), 10.80 (1H, s, 1-NH), 5.44 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 7.38 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 152.0 (C-2), 164.8 (C-4), 100.7 (C-5), 142.6 (C-6)。以上数据与文献[20]报道对照基本一致,故该化合物鉴定为尿嘧啶。

化合物10 白色粉末, mp 301 ~ 302 °C, EI-MS *m/z* 116 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.76 (s), 5.20 (br s)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 168.2 (C-1, 4), 135.3 (C-2, 3)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故该化合物鉴定为反丁烯二酸。

4 讨论

本文研究了垂丝海棠内生真菌 *P. oxalicum* 的代谢产物,主要成分为脂肪酸类化合物,其中亚油酸和棕榈酸等成分与宿主垂丝海棠叶的脂溶性成分相同^[8]。研究发现垂丝海棠内生真菌代谢产物中不饱和脂肪酸亚油酸及其酯的含量较高,其含量可达20%,可能与内生真菌静置培养的方式以及较低的培养温度有关。亚油酸主要以甘油酯的形式存在,是垂丝海棠内生真菌的主要代谢产物。亚油酸是一种公认的必需脂肪酸,具有降低血脂、软化血管、降低血压、促进微循环的作用,在食品和医药行业具有

潜在的市场应用价值。垂丝海棠内生真菌 *P. oxalicum* 中亚油酸含量较高,且其提取方法简单易行、成本低以及可持续性的特性,使其具有开发为亚油酸工业化生产的潜在应用价值。

[参考文献]

[1] TAN R X, ZOU W X. Endophytes: a rich source of functional metabolites[J]. Nat Prod Rep, 2001, 18(4): 448-459.

[2] Debbab A, Aly A H, Edradaebel R A, et al. Bioactive secondary metabolites from the endophytic fungus *Chaetomium* sp. isolated from *Salvia officinalis* growing in Morocco[J]. Biotechnol Agron Soc Environ, 2009, 13(2): 229-234.

[3] 钱一鑫, 康冀川, 何珺, 等. 牡蒿内生真菌 *Pestalotiopsis uvicola* GMH31 固体发酵产物的分离鉴定[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(11): 1732-1735, 1757.

[4] 于萌萌, 吴令上, 斯金平, 等. 基于多糖和黄酮类成分的铁皮石斛优良内生真菌筛选[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(12): 2208-2212.

[5] 苑鹏飞, 姬志强, 康文艺. 垂丝海棠花蕾和花挥发性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 1036-1039, 1092.

[6] 张伟, 常美芳, 金靖宜, 等. 垂丝海棠对 α -葡萄糖苷酶的抑制活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(4): 84-86.

[7] 孔祥密, 张伟, 李昌勤, 等. 垂丝海棠抗氧化活性的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(12): 1748-1751.

[8] 冯发进, 尹震花, 张伟, 等. 垂丝海棠叶脂溶性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(20): 100-103.

[9] 陆程灿, 赵琳, 黄勇鑫, 等. 超声辅助离子液体-反相高效液相色谱法同时测定垂丝海棠叶中槲皮苷、根皮苷和 3-羟基根皮苷含量[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(11): 2131-2136.

[10] BAO J, SUN Y L, ZHANG X Y, et al. Antifouling and antibacterial polyketides from marine gorgonian coral-

associated fungus *Penicillium* sp. SC SGAF0023 [J]. J Antibiot, 2013, 66(4): 219-223.

[11] ZHANG P, LI X M, LIU H, et al. Two new alkaloids from *Penicillium oxalicum* EN-201, an endophytic fungus derived from the marine mangrove plant *Rhizophora stylosa* [J]. Phytochem Lett, 2015, 2015(13): 160-164.

[12] LI X, LI X M, ZHANG P, et al. A new phenolic enamide and a new meroterpenoid from marine alga-derived endophytic fungus *Penicillium oxalicum* EN-290 [J]. J Asian Nat Prod Res, 2015, 17(12): 1-9.

[13] Fierro R S D, Maquilang Q M A, Sanjorjo R A S, et al. Secondary metabolites from *Cinnamomum cebuense* [J]. J Med Plants Res, 2012, 6(11): 2146-2149.

[14] 肖朝江, 周星利, 韩冰洋, 等. 腺花香茶菜地下根茎化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(3): 333-337.

[15] Davidl C, Karle V, Josepha L. Acyl migration kinetics of 2-monoacyl glycerols from soybean oil via $^1\text{H-NMR}$ [J]. J Amer Oil Chem Soc, 2007, 84(4): 343-348.

[16] 林婧, 纪明妹, 黄泽豪, 等. 三叶青的化学成分及其体外抗肿瘤活性研究[J]. 中国药学杂志, 2015, 50(8): 658-663.

[17] 孙浩理, 丁刚, 宋波, 等. 石柑子脂溶性化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2015, 50(14): 1186-1189.

[18] 李宛霏, 邹娟, 李继新, 等. 岩凤尾蕨化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(8): 1278-1281.

[19] Miyazawa M, Takahashi T, Horibe I, et al. Two new aromatic compounds and a new *D*-arabinitolester from the mushroom *Hericium erinaceum* [J]. Tetrahedron, 2012, 68(7): 2007-2010.

[20] 达娃卓玛, 赵旻, 郭大乐, 等. 马尿泡化学成分的研究 [J]. 中药材, 2016, 39(9): 2013-2015.

[21] 汤海峰, 易杨华, 姚新生, 等. 褐藻果叶马尾藻化学成分的研究 [J]. 中国海洋药物, 2002, 21(6): 11-15.

[责任编辑 顾雪竹]