



赣南脐橙枝条内生真菌小新壳梭孢的化学成分研究

刘亚静, 谢海辉, 张军, 谭海波

引用本文:

刘亚静, 谢海辉, 张军, 等. 赣南脐橙枝条内生真菌小新壳梭孢的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2026, 34(4): 461–466.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.5028>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

油茶果壳化学成分研究

Chemical Constituents from the Fruit Shell of *Camellia oleifera*

热带亚热带植物学报. 2017, 25(1): 81–86 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3614>

薏苡糠壳的化学成分及其种子萌发活性研究

Chemical Constituents of *Coix lachryma-jobi* and Their Activities on Seed Germination

热带亚热带植物学报. 2021, 29(5): 556–562 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4339>

杨桃叶的化学成分研究

Chemical Constituents from the Leaves of *Averrhoa carambola*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(1): 105–111 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4246>

木槿的化学成分研究

Chemical Constituents from the Stems of *Hibiscus syriacus*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(3): 331–338 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4288>

茶褐牛肝菌化学成分研究

Chemical Constituents from the *Neoboletus brunneissimus*

热带亚热带植物学报. 2018, 26(3): 309–316 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3839>

向下翻页, 浏览PDF全文

赣南脐橙枝条内生真菌小新壳梭孢的化学成分研究

刘亚静^{1,2}, 谢海辉^{2*}, 张军¹, 谭海波²

(1. 赣南师范大学生命科学学院, 江西 赣州 341000; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 为揭示赣南脐橙枝条内生真菌小新壳梭孢(*Neofusicoccum parvum*) QCZ-8 的化学成分, 利用多种色谱分离技术从其大米发酵物中分离鉴定了 9 个化合物。根据波谱数据, 分别鉴定为 5,7-二羟基-6-甲氧基-3-甲基异香豆素 (1)、(+)-orthosporin (2)、22Z-麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (3)、豆甾-4-烯-3-酮 (4)、过氧化麦角甾醇 (5)、9,11-去氢过氧化麦角甾醇 (6)、7-羟基-2,5-二甲基-4H-1-苯并吡喃-4-酮 (7)、(S)-甲羟戊酸内酯 (8)和 2,3-二羟基丙基乙酸酯 (9), 其中化合物 1 为新化合物, 化合物 5 为首次从小新壳梭孢得到, 其余 7 个化合物为首次从新梭壳孢属得到。

关键词: 赣南脐橙枝条; 内生真菌; 小新壳梭孢; 蜂蜜曲菌素类; 甾醇类

doi: 10.11926/jtsb.5028

CSTR:32235.14:jtsb.5028

Chemical Constituents of the Endophytic Fungus *Neofusicoccum parvum* from Twig of Gannan Navel Orange

LIU Yajing^{1,2}, XIE Haihui^{2*}, ZHANG Jun¹, TAN Haibo²

(1. School of Life Science, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: To clarify the chemical constituents of endophytic fungus *Neofusicoccum parvum* QCZ-8 isolated from twig of Gannan navel orange, nine compounds were obtained from the rice fermentation of this fungus by multiple chromatographic techniques. Based on spectral data, they were identified as 5,7-dihydroxy-6-methoxyl-3-methyl-isocoumarin (1), (+)-orthosporin (2), 22Z-ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one (3), stigmast-4-en-3-one (4), ergosterol peroxide (5), 9,11-dehydroergosterol peroxide (6), 7-hydroxy-2,5-dimethyl-4H-1-benzopyran-4-one (7), (S)-mevalonolactone (8), and 2,3-dihydroxypropyl acetate (9). Among them, compound 1 was a new compound, compound 5 was isolated from this fungus for the first time, and the remaining seven compounds were obtained from the genus *Neofusicoccum* for the first time.

Key words: Gannan navel orange twig; Endophytic fungus; *Neofusicoccum parvum*; Mellein; Steroid

从植物内生真菌中发现结构新颖且具有生物活性的化学成分是天然产物研究的重要方向^[1]。赣南脐橙在 2023 年位居区域品牌(地理标志产品)第 5 位、水果类第 1 位, 实现水果类地理标志品牌价值十连冠^[2]。前期研究从赣南脐橙的果实、果皮、叶、

枝条中分离鉴定了 17 种内生真菌, 包括 1 种来自枝条的小新壳梭孢(*Neofusicoccum parvum*) QCZ-8^[3]。小新壳梭孢分布广泛, 致病力强, 可引起多种林木和果树的枝枯病, 如葡萄枯萎病、柑橘果实腐烂病等, 但也被确认为是一种内生真菌^[4]。作为内生真

收稿日期: 2025-05-06

接受日期: 2025-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(82173711); 广东省重点领域研发计划项目(2022B1111230001)资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 82173711), and the Program for Key-Field Research and Development in Guangdong (Grant No. 2022B1111230001).

作者简介: 刘亚静(2000 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: liuyajing@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xiehaih@scbg.ac.cn

菌, 对小新壳梭孢化学成分的报道始见于 2012 年, 目前也仅有几篇文献报道^[4-7]。为了解不同植物来源该菌株中化学成分的异同, 本文以赣南脐橙枝条来源的小新壳梭孢为研究对象, 从其大米发酵物中分离鉴定了 9 个化合物, 结构见图 1。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

菌株和细胞 小新壳梭孢 QCZ-8 由 Wang 等^[3]分离自赣南脐橙的健康枝条, 现存于中国科学院华南植物园天然产物化学实验室。

仪器和试剂 旋转式普通摇床(PZ1000B, 武汉瑞华), 旋转蒸发仪(N-3010, 上海艾朗), 中压液相色谱仪(MPLC, LC3000, 北京创新通恒), 高效液相色谱仪(HPLC, 岛津)配备 5C18-MS-II 柱(10×250 mm i.d., Cosmosil), 核磁共振仪(NMR, Advance III-500, 布鲁克), 质谱仪(ESI-MS, Xevo TQD, Waters), 高分辨质谱仪(HR-ESI-MS, Orbitrap Elite, 赛默飞), 紫外分光计(UV-2600, 岛津), 红外分光计(IR, Affinity-1, 岛津), 旋光仪(MCP50, Anton Paar)。柱色谱用硅胶(大柱用 100~200 目, 其他柱 200~300 目, 青岛谱科), MPLC 用 C18 反相硅胶(Chromatorex, SMB100-20/45, 富士化工), 葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, Amersham Biosciences), 薄层色谱硅胶板(烟台江友), 分析纯乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷、丙酮、甲醇(天津富宇), 色谱纯乙腈(安谱), 氘代甲醇、氘代三氯甲烷(青岛腾龙)。

1.2 提取和分离

将活化后的菌株接种于马铃薯葡萄糖琼脂(PDB)培养基中培养种子液, 放至旋转式普通摇床, 在 140 r/min、22 °C 下震荡培养 3 d。将种子液接种在固体培养基上(每瓶含大米 300 g、自来水 360 mL), 共 34 瓶, 接种后在 22 °C 下静置培养 30 d, 无需特殊避光处理, 按时观察并记录生长状况, 及时清理污染物^[3,8]。

发酵物用乙酸乙酯浸提 3 次, 每次 1 d, 过滤浸提液, 减压浓缩后得提取物 300 g。提取物经硅胶大柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯[50:1→1:9, *V/V* (下同)]和二氯甲烷-甲醇(10:1→1:2)洗脱, 洗脱液经减压浓缩、薄层色谱检查, 合并为 13 个流份(Fr.1~Fr.13)。Fr.4 经 MPLC 分离, 以甲醇-水(6:4→10:0)洗脱, 分为 4 个亚流份(Fr.4-1~Fr.4-4); Fr.4-4 经葡

聚糖凝胶柱色谱分离, 以甲醇洗脱, 再经 HPLC 制备, 以乙腈-水(9:1)洗脱、流速 2 mL/min, 得到化合物 3 (7.8 mg, 保留时间 t_R =47.5 min)和 4 (1.5 mg, t_R =117.5 min)。Fr.5 经 MPLC 分离, 以甲醇-水(6:4→10:0)洗脱, 分为 7 个亚流份; Fr.5-6 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(9:1→1:1)洗脱, 得到化合物 5 (35.0 mg)。Fr.6 经 MPLC 分离, 以甲醇-水(5:5→10:0)洗脱, 分为 11 个亚流份; Fr.6-1 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(4:6→1:1)洗脱, 分为 6 个次流份(Fr.6-1-1~Fr.6-1-6); Fr.6-1-2 经 HPLC 制备, 以乙腈-水(35:65)洗脱、流速 2 mL/min, 得到化合物 1 (2.2 mg, t_R =38.8 min); Fr.6-1-3 经凝胶柱色谱分离, 以甲醇洗脱, 得到化合物 7 (1.5 mg); Fr.6-9 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(9:1→1:9)洗脱, 分为 6 个次流份; Fr.6-9-2 经 HPLC 制备, 以乙腈-水(8:2)洗脱、流速 2 mL/min, 得到化合物 6 (10.0 mg, t_R =166.8 min)。Fr.7 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(9:1→1:9)洗脱, 分为 11 个亚流份; Fr.7-9 经凝胶柱色谱分离, 以甲醇洗脱, 分为 6 个次流份; Fr.7-9-5 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(8:2→3:7)洗脱, 得到化合物 2 (8.0 mg); Fr.7-10 经凝胶柱色谱分离, 以甲醇洗脱, 分为 7 个次流份; Fr.7-10-4 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(8:2→3:7)洗脱, 再经 HPLC 制备, 以乙腈-水(1:9)洗脱、流速 2 mL/min, 得到化合物 8 (4.6 mg, t_R =7.1 min)和 9 (3.2 mg, t_R =10.0 min)。

1.3 结构鉴定

化合物 1 浅黄色粉末, UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 238 (3.59), 244 (3.61); IR (ATR) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3 400, 2 918, 2 849, 1 682, 1 589, 1 474, 1 346, 1 167, 1 069, 843, 793, 706; HR-ESI-MS m/z : 223.0597 [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5$, $\text{M} + \text{H}$]⁺, calcd 223.0601, Δ =-1.88 ppm, ESI-MS m/z : 223 [$\text{M} + \text{H}$]⁺, 221 [$\text{M} - \text{H}$]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 1。

红外光谱中的 3 400 cm^{-1} 吸收峰提示有羟基存在, 1 589 和 1 474 cm^{-1} 吸收峰提示有苯环, 2 918 和 1 346 cm^{-1} 吸收峰提示有甲基。根据 HR-ESI-MS 谱中的准分子离子峰 m/z 223.0597 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ 确定分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。¹H NMR 谱显示 2 个孤立的芳香氢信号 δ_{H} 6.56 (1H, s, H-4)和 6.37 (1H, s, H-8)、1 个甲氧基氢信号 δ_{H} 3.76 (3H, s)和 1 个甲基氢信号 δ_{H} 2.26 (3H, s)。¹³C NMR 谱显示 11 个碳信号, 结合 HSQC 谱分为 2 个次甲基碳 δ_{C} 103.3 (与 δ_{H} 6.37 相

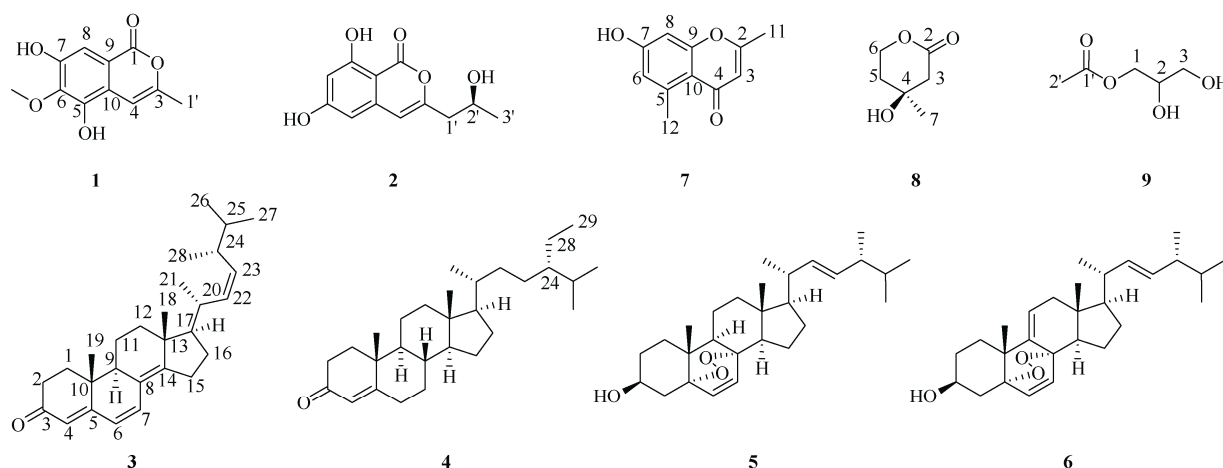


图1 化合物 1~9 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~9

表1 化合物 1 及其同分异构体在 CD₃OD 中的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据Table 1 ¹H and ¹³C NMR data of compound 1 and its isomer in CD₃OD

H/C	1			6,8-二羟基-7-甲氧基-3-甲基异香豆素 ^[9]	
	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} (type)	HMBC (H→C)	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} (type)
1		167.7 (C)			168.2 (C)
3		155.5 (C)			154.6 (C)
4	6.56 (1H, s)	99.9 (CH)	C-3, 10, 1'	6.30 (1H, s)	105.3 (CH)
5		160.4 (C)		6.38 (1H, s)	104.0 (CH)
6		135.3 (C)			161.0 (C)
7		160.9 (C)			135.5 (C)
8	6.37 (1H, s)	103.3 (CH)	C-1, 6, 7, 10		156.2 (C)
9		132.6 (C)			100.0 (C)
10		98.5 (C)			136.2 (C)
3-CH ₃	2.26 (3H, s)	19.4 (CH ₃)	C-3, 4	2.19 (3H, s)	19.1 (CH ₃)
OCH ₃	3.76 (3H, s)	61.7 (CH ₃)	C-7	3.84 (3H, s)	60.9 (CH ₃)

连)和 99.9 (与 δ_{H} 6.56 相连)、1 个甲氧基碳 δ_{C} 61.7 (与 δ_{H} 3.76 相连)和 1 个甲基碳 δ_{C} 19.4 (与 δ_{H} 2.26 相连)和 7 个季碳,具体见表 1。在 HMBC 谱中,首先,可看到芳香氢信号 δ_{H} 6.56 (H-4)与 δ_{C} 98.5 (C-10)和 155.5 (C-3)相关, δ_{H} 6.37 (H-8)与 δ_{C} 98.5 (C-10)、135.3 (C-6)、160.9 (C-7)和 167.7 (C-1)相关,由此可推出其母核为邻三羟基异香豆素^[9];其次,由甲基氢信号 δ_{H} 2.26 (3H)与 δ_{C} 99.9 (C-4)和 155.5 (C-3)相关,以及芳香氢信号 δ_{H} 6.56 (H-4)与 δ_{C} 19.4 (C-1')相关,可判定异香豆素母核的 3 位连有甲基;然后,由甲氧基氢信号 δ_{H} 3.76 (3H)与 C-6 相关,可推断甲氧基与 C-6 相连;最后,通过与结构高度相似的同分异构体 6,8-二羟基-7-甲氧基-3-甲基异香豆素的 NMR 数据对比^[9],确定化合物 1 的结构如图 1 所示,即 5,7-二羟基-6-甲氧基-3-甲基异香豆素。

化合物 2 淡黄色粉末,ESI-MS m/z : 235 [M -

H]⁻, 237 [M + H]⁺, 分子式 C₁₂H₁₂O₅, 分子量 236; [α]_D²⁰ +4.3 (c 0.15, MeOH); ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_{H} 6.37 (1H, s, H-4), 6.31 (2H, s, H-5,7), 4.15 (1H, m, H-2'), 2.59 (2H, m, H₂-1'), 1.25 (3H, d, J = 6.3 Hz, H₃-3'); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_{C} 167.9 (C-1), 156.2 (C-3), 107.0 (C-4), 102.8 (C-5), 164.8 (C-6), 103.7 (C-7), 167.3 (C-8), 99.8 (C-9), 141.3 (C-10), 43.8 (C-1'), 66.2 (C-2'), 23.3 (C-3')。以上数据与文献 [10]一致,故鉴定为(+)-Orthosporin。

化合物 3 白色粉末, [α]_D²⁰ +153.5 (c 0.39, MeOH), 分子式 C₂₈H₄₀O, 分子量 392; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_{H} 6.74 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-7), 6.11 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-8), 5.72 (1H, s, H-4), 5.27 (2H, dd, J = 7.8, 6.7 Hz, H-22, 23), 1.09 (3H, d, J = 9.5 Hz, H₃-21), 1.02 (3H, s, H₃-19), 1.01 (3H, s, H₃-18), 0.96 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-28), 0.88 (3H, d, J =

6.8 Hz, H₃-27), 0.86 (3H, d, J = 9.5 Hz, H₃-26); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_c 35.2 (C-1), 34.9 (C-2), 202.3 (C-3), 123.2 (C-4), 167.9 (C-5), 125.4 (C-6), 136.0 (C-7), 125.9 (C-8), 45.8 (C-9), 38.1 (C-10), 20.0 (C-11), 36.9 (C-12), 45.3 (C-13), 157.9 (C-14), 26.2 (C-15), 28.9 (C-16), 57.2 (C-17), 19.3 (C-18), 17.0 (C-19), 40.6 (C-20), 21.7 (C-21), 136.6 (C-22), 133.8 (C-23), 44.4 (C-24), 34.4 (C-25), 20.1 (C-26), 20.5 (C-27), 18.2 (C-28)。以上数据与文献[11]一致, 故鉴定为(22Z)-麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮。

化合物 4 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +29.9 (c 1.50, MeOH), 分子式 C₂₉H₄₈O, 分子量 412; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ 5.71 (1H, s, H-4), 1.23 (3H, s, H₃-19), 1.02 (3H, s, H₃-19), 0.95 (3H, d, J = 6.5 Hz, H₃-21), 0.88 (3H, d, J = 7.5 Hz, H₃-29), 0.86 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-26), 0.84 (3H, d, J = 6.9 Hz, H₃-27), 0.77 (3H, s, H₃-18); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_c 36.8 (C-1), 34.7 (C-2), 202.4 (C-3), 124.1 (C-4), 175.4 (C-5), 34.0 (C-6), 33.4 (C-7), 36.9 (C-8), 55.4 (C-9), 40.0 (C-10), 22.1 (C-11), 41.0 (C-12), 43.6 (C-13), 57.3 (C-14), 25.2 (C-15), 29.3 (C-16), 57.4 (C-17), 12.4 (C-18), 17.7 (C-19), 37.4 (C-20), 19.2 (C-21), 35.1 (C-22), 27.2 (C-23), 47.3 (C-24), 30.4 (C-25), 20.2 (C-26), 19.4 (C-27), 24.2 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献[12]一致, 故鉴定为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 5 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +2.7 (c 0.15, MeOH), 分子式 C₂₈H₄₄O₃, 分子量 428; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ_H 6.50 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, J = 15.3, 7.5 Hz, H-23), 5.14 (1H, dd, J = 15.3, 8.3 Hz, H-22), 3.97 (1H, ddd, J = 16.5, 11.3, 4.8 Hz, H-3), 1.00 (3H, d, J = 6.6 Hz, H₃-21), 0.91 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-28), 0.88 (3H, s, H₃-19), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-27), 0.82 (3H, s, H₃-18), 0.81 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-26); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ_c 34.8 (C-1), 30.2 (C-2), 66.6 (C-3), 37.0 (C-4), 82.3 (C-5), 135.5 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.2 (C-9), 37.0 (C-10), 23.5 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 20.8 (C-15), 28.8 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.2 (C-19), 39.9 (C-20), 21.0 (C-21), 135.3 (C-22), 132.4 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 19.6 (C-26), 20.1 (C-27), 17.7 (C-28)。以上数据与文献[13]一致, 故鉴定为过氧化麦角甾醇。

化合物 6 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +19.0 (c 0.50, MeOH), 分子式 C₂₈H₄₂O₃, 分子量 426; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_H 6.65 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6), 5.49 (1H, dd, J = 6.0, 2.0 Hz, H-11), 5.27 (1H, dd, J = 15.3, 7.5 Hz, H-23), 5.20 (1H, dd, J = 15.3, 8.1 Hz, H-22), 3.81 (1H, tt, 10.4, 4.8 Hz, H-3), 1.11 (3H, s, H₃-19), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H₃-21), 0.94 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-28), 0.87 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-27), 0.85 (3H, d, J = 6.8 Hz, H₃-26), 0.78 (3H, s, H₃-18); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_c 31.3 (C-1), 33.7 (C-2), 66.8 (C-3), 36.9 (C-4), 84.1 (C-5), 136.9 (C-6), 131.8 (C-7), 79.7 (C-8), 144.2 (C-9), 39.2 (C-10), 120.7 (C-11), 42.4 (C-12), 44.8 (C-13), 48.5 (C-14), 21.8 (C-15), 29.8 (C-16), 57.2 (C-17), 13.4 (C-18), 25.9 (C-19), 41.2 (C-20), 21.2 (C-21), 136.7 (C-22), 133.6 (C-23), 44.3 (C-24), 34.4 (C-25), 20.1 (C-26), 20.4 (C-27), 18.2 (C-28)。以上数据与文献[14]一致, 故鉴定为9,11-去氢过氧化麦角甾醇。

化合物 7 白色粉末, ESI-MS m/z : 189 [M - H]⁻, 191 [M + H]⁺, 213 [M + Na]⁺, 分子式 C₁₁H₁₀O₃, 分子量 190; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_H 6.62 (2H, d, J = 2.2 Hz, H-6,8), 6.00 (1H, br s, H-3), 2.71 (3H, s, H₃-12), 2.32 (3H, s, H₃-11); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_c 166.6 (C-2), 111.4 (C-3), 182.1 (C-4), 143.6 (C-5), 118.3 (C-6), 163.7 (C-7), 101.7 (C-8), 161.6 (C-9), 115.4 (C-10), 19.8 (C-11), 23.1 (C-12)。以上数据与文献[15]一致, 故鉴定为7-羟基-2,5-二甲基-4H-1-苯并吡喃-4-酮。

化合物 8 白色固体, $[\alpha]_D^{20}$ +2.8 (c 0.16, MeOH), ESI-MS m/z : 129 [M - H]⁻, 131 [M + H]⁺, 分子式 C₆H₁₀O₃, 分子量 130; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_H 4.55 (1H, td, J = 11.2, 4.2 Hz, H-6), 4.36 (1H, ddd, J = 11.2, 5.5, 3.6 Hz, H-6), 2.59 (1H, d, J = 17.3 Hz, H-3), 2.54 (1H, dd, J = 17.3, 2.1 Hz, H-3), 1.97 (1H, ddd, J = 14.0, 10.7, 5.5 Hz, H-5), 1.83 (1H, dddd, J = 9.9, 6.1, 3.8, 2.3 Hz, H-5), 1.32 (3H, s, H₃-7); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_c 173.7 (C-2), 45.1 (C-3), 68.5 (C-4), 36.5 (C-5), 67.6 (C-6), 29.4 (C-7)。以上数据与文献[16,17]一致, 故鉴定为(S)-甲羟戊酸内酯。

化合物 9 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +0.4 (c 0.23, MeOH); ESI-MS m/z : 135 [M - H]⁻, 157 [M + H]⁺, 分子式 C₅H₁₀O₄, 分子量 134; ¹H NMR (CD₃OD,

500 MHz): δ_{H} 4.15 (1H, dd, $J = 11.4, 4.2$ Hz, H-1), 4.05 (1H, dd, $J = 11.4, 6.4$ Hz, H-1), 3.82 (1H, qd, $J = 5.7, 4.2$ Hz, H-2), 3.68 (1H, dd, $J = 5.5, 4.0$ Hz, H-3), 3.55 (1H, dd, $J = 4.1, 1.6$ Hz, H-3), 2.06 (3H, s, H₃-2'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz): δ_{C} 66.7 (C-1), 71.1 (C-2), 64.0 (C-3), 172.9 (C-1'), 20.7 (C-2')。以上数据与文献[18]一致, 故鉴定为 2,3-二羟基丙基乙酸酯。

2 结果和讨论

从赣南脐橙枝条内生真菌小新壳梭孢 QCZ-8 的大米固体发酵物中分离鉴定了 1 个新化合物(1)、1 个首次从小新壳梭孢中获得的化合物(5)和 7 个首次从新壳梭孢属获得的化合物。按结构类型分为蜂蜜曲菌素类(1 和 2)、甾醇类(3~6)、苯并吡喃酮类(7)、吡喃内酯类(8)和甘油酯类(9)。

Salvator 等^[5]综述了新壳梭孢属菌株次生代谢产物的研究进展, 包括来自致病小新壳梭孢的化合物 29 个(蜂蜜曲菌素类 4 个、环己酮类 5 个、5,6-二氢-2-吡喃酮类 2 个、脂肪酸类 11 个、萘酮类 4 个、酚类和醇类 3 个), 来自内生小新壳梭孢的化合物 21 个(蜂蜜曲菌素类 3 个和挥发性成分 18 个)。此后, Xie 等^[6]从红树林植物 *Sonneratia glauca* 的小新壳梭孢中分离鉴定了 1 个含氯新化合物(4*S*,5*S*,6*S*,7*R*)-4-(3-氯-1,2-二羟基丁基)-丁内酯、5 个二萜或降二萜、fonsecinone A、腺苷和 γ -亚麻酸; Wu^[4]从高山杜鹃(*Rhododendron lapponicum*)的小新壳梭孢中分离鉴定了 4 个二倍半萜、1 个倍半萜、2 个聚酮、2 个环肽和 3 个脂肪酸。

从致病小新壳梭孢中报道了(3*R*)-蜂蜜曲菌素、(3*R*)-3-羟基蜂蜜曲菌素、(3*R*,4*R*)-4-羟基蜂蜜曲菌素和(3*R*,4*S*)-4-羟基蜂蜜曲菌素, 从内生小新壳梭孢中报道了(3*R*)-蜂蜜曲菌素、(3*R*)-5-羟基蜂蜜曲菌素和 7-羟基蜂蜜曲菌素, 这类成分多具有植物毒性, (3*R*)-5-羟基蜂蜜曲菌素还报道有抗动脉粥样硬化活性^[5]。本研究也分离鉴定了(3*R*)-蜂蜜曲菌素和(3*R*)-5-羟基蜂蜜曲菌素, 因在该菌种中已有报道, 故未写入文中。(+) -Orthosporin (2), 亦称 De-*O*-methyldiaphorin, 也是一种植物毒素^[19]。

综上, 虽然内生小新壳梭孢都是用大米培养基发酵培养, 但植物来源不同, 所获得化合物的结构类型迥异^[4-6]。

参考文献

- [1] HUANG Y, ZENG D Q, TANG W W, et al. Research advances of endophytic fungi bioactive components [J]. Nat Prod Res Dev, 2020, 32(8): 1419–1437. [黄燕, 曾东强, 唐文伟, 等. 植物内生真菌生物活性成分研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(8): 1419–1437. doi: 10.16333/j.1001-6880.2020.8.019.]
- [2] LIU J C, LIANG M Q, LOU W, et al. Development status and countermeasures of Gannan navel orange [J]. China Fruits, 2024(8): 133–139. [柳嘉程, 梁梅青, 娄伟, 等. 赣南脐橙产业发展现状及对策 [J]. 中国果树, 2024(8): 133–139. doi: 10.16626/j.cnki.issn1000-8047.2024.08.023.]
- [3] WANG H, LIU Z Y, DUAN F F, et al. Isolation, identification, and antibacterial evaluation of endophytic fungi from Gannan navel orange [J]. Front Microbiol, 2023, 14: 1172629. doi: 10.3389/fmicb.2023.1172629.
- [4] WU Q. Studies on the secondary metabolites of *Neofusicoccum parvum* and *Chaetomium globosum* [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2024. [吴茜. 小新壳梭孢菌和球毛壳菌的次生代谢产物研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2024.]
- [5] SALVATORE M M, ALVES A, ANDOLFI A. Secondary metabolites produced by *Neofusicoccum* species associated with plants: A review [J]. Agriculture, 2021, 11(2): 149. doi: 10.3390/agriculture11020149.
- [6] XIE X, XIAO S, LIAO H, et al. A new chloro-containing γ -butyrolactone from the mangrove endophytic fungus *Neofusicoccum parvum* Y2NBKZG1016 [J]. Chem Nat Compd, 2023, 59(3): 424–427. doi: 10.1007/s10600-023-04015-6.
- [7] CADAMURO R D, DA SILVEIRA BASTOS I M A, DE FREITAS A C O, et al. Bioactivity screening and chemical characterization of biocompound from endophytic *Neofusicoccum parvum* and *Buergenerula spartinae* isolated from mangrove ecosystem [J]. Microorganisms, 2023, 11(6): 1599. doi: 10.3390/microorganisms11061599.
- [8] JIANG R J, SONG J, HE Q, et al. Chemical constituents of endophytic fungi *Alternaria* sp. TA26-16 from *Ferula sinkiangensis* [J]. Chin Trad Patent Med, 2019, 41(9): 2135–2138. [蒋瑞娟, 宋骏, 何权, 等. 新疆阿魏内生菌 *Alternaria* sp. TA26-16 化学成分的研究 [J]. 中成药, 2019, 41(9): 2135–2138.]
- [9] ZINAD D S, SHAABAN K A, ABDALLA M A, et al. Bioactive isocoumarins from a terrestrial *Streptomyces* sp. ANK302 [J]. Nat Prod Commun, 2011, 6(1): 45–48.
- [10] XIA G R, SONG W M, ZHANG Z Y, et al. Study on the secondary metabolites and their inhibitory activity against α -glucosidase from the endophytic fungus *Phomopsis prunorum* isolated from *Hypericum ascyron* L. [J]. Nat Prod Res Dev, 2021, 33(10): 1707–1712. [夏桂汝, 宋文敏, 张植焱, 等. 黄海棠内生真菌 *Phomopsis prunorum* 次级代

- 谢产物及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(10): 1707–1712. doi: 10.16333/j.1001-6880.2021.10.010.]
- [11] ZUO W P, CAI Y, LIU W Y, et al. Chemical constituents from *Polygonum cuspidatum* [J]. Chin Pharm J, 2020, 55(3): 189–193. [左卫平, 蔡昱, 刘文英, 等. 虎杖化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2020, 55(3): 189–193. doi: 10.11669/cpj.2020.03.005.]
- [12] CHU L L, ZHOU X D, WU J, et al. Chemical constituents of roots of *Rodgersia aesculifolia* [J]. China J Chin Mat Med, 2023, 48(10): 2767–2780. [储玲玲, 周旭东, 吴嘉, 等. 七叶鬼灯檠的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(10): 2767–2780. doi: 10.19540/j.cnki.cjcmm.20230103.201.]
- [13] HYBELBAUEROVÁ S, SEJBAL J, DRAČÍSKÝ M, et al. Chemical constituents of *Stereum subtomentosum* and two other birch-associated Basidiomycetes: An interspecies comparative study [J]. Chem Biodiv, 2008, 5(5): 743–750. doi: 10.1002/cbdv.200890070.
- [14] LIANG F L, LI D L, TAO M H, et al. Chemical constituents of the mycelia of *Guignardia mangiferae*, an endophyte from *Smilax glabra* [J]. J Guangdong Pharm Univ, 2011, 27(3): 256–259. [梁法亮, 李冬利, 陶美华, 等. 土茯苓内生芒果球座菌菌丝体的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2011, 27(3): 256–259. doi: 10.3969/j.issn.1006-8783.2011.03.011.]
- [15] WANG J T, MA Z H, WANG G K, et al. Study on secondary metabolites of endophytic fungus *Alternaria alternata* from *Paeonia lactiflora* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2019, 50(5): 1061–1065. [王举涛, 马宗慧, 王国凯, 等. 芍药内生真菌 *Alternaria alternata* 次生代谢产物的研究[J]. 中草药, 2019, 50(5): 1061–1065. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.05.006.]
- [16] KRASNOFF S B, HOWE K J, HECK M L, et al. Siderophores from the entomopathogenic fungus *Beauveria bassiana* [J]. J Nat Prod, 2020, 83(2): 296–304. doi: 10.1021/acs.jnatprod.9b00698.
- [17] YING Y M, ZHANG L W, SHAN W G, et al. Secondary metabolites of *Peyronellaea* sp. XW-12, an endophytic fungus of *Huperzia serrata* [J]. Chem Nat Compd, 2014, 50(4): 723–725. doi: 10.1007/s10600-014-1063-0.
- [18] WEI H X, FANG X W, XIE X S, et al. Secondary metabolites of a soil-derived *Streptomyces kunmingensis* [J]. Chem Nat Compd, 2017, 53(4): 794–796. doi: 10.1007/s10600-017-2125-x.
- [19] HALLOCK Y F, CLARDY J, KENFIELD D S, et al. De-*O*-methyl-diaporthin, a phytotoxin from *Drechslera siccans* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(10): 3123–3125. doi: 10.1016/0031-9422(88)80012-8.