

斑褐孔菌子实体化学成分的分离鉴定及生物活性研究

吴晓鹏^{1,2}, 李冉², 马青云², 杨理², 谢晴宜², 戴好富², 赵友兴^{2*}

1. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海南海口 571101; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所/海口市热带天然产物研究与利用重点实验室/海南热带农业资源研究院/海南省热带农业生物资源保护与利用重点实验室, 海南海口 571101

摘要: 为了研究斑褐孔菌 (*Fuscoporia punctata*) 子实体的药效物质基础、化学成分及生物活性, 采用各种柱色谱与高效液相色谱相结合的方法进行分离纯化, 采用核磁共振和质谱等方法鉴定化合物的结构; 采用 PNPG 法、pNPP 法和 DPPH 法分别测定化合物对 α -糖苷酶、蛋白酪氨酸磷酸酶 1B (PTP1B) 的抑制活性和清除 DPPH 自由基的活性。研究结果初步明确了海南斑褐孔菌的主要化学成分类型, 从斑褐孔菌子实体的乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别为 inoscavin A (1)、inoscavin C (2)、phellibaumin A (3)、phellibaumin D (4)、inonotusin B (5)、phellifuropyranone A (6)、phelligradin D (7)、原儿茶醛 (8)、儿茶酚 (9)、没食子酚 (10)、对羟基苯甲酸 (11) 和对羟基苯丙酮 (12), 其中化合物 1~7 为聚酮类成分, 化合物 4、5、7 抑制 PTP1B 的 IC_{50} 值分别为 (60.83±2.01)、(56.33±1.57)、(66.89±0.96) $\mu\text{mol/L}$, 化合物 2、7 抑制 α -糖苷酶的 IC_{50} 值分别为 (127.77±0.56)、(122.99±1.39) $\mu\text{mol/L}$, 化合物 4、7、2、6 清除 DPPH 自由基的 IC_{50} 值分别为 (6.71±0.69)、(25.79±1.59)、(30.45±1.67)、(32.90±1.59) $\mu\text{mol/L}$ 。所有化合物均为首次从斑褐孔菌中分离得到, 大部分的聚酮类成分具有 PTP1B 抑制活性、 α -糖苷酶抑制活性和清除 DPPH 活性, 研究结果为海南斑褐孔菌的深度开发利用提供理论依据。

关键词: 斑褐孔菌; 子实体; 化学成分; 分离鉴定; 生物活性

中图分类号: R284.1 文献标识码: A

Isolation, Identification and Biological Activities of Chemical Constituents from the Fruiting Body of *Fuscoporia punctata* (Fr.) Cunn

WU Xiaopeng^{1,2}, LI Ran², MA Qingyun², YANG Li², XIE Qingyi², DAI Haofu², ZHAO Youxing^{2*}

1. Analysis and Test Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Haikou Key Laboratory for Research and Utilization of Tropical Natural Products / Hainan Academy of Tropical Agricultural Resource / Hainan Key Laboratory for Protection and Utilization of Tropical Bioresources, Haikou, Hainan 571101, China

Abstract: The constituents of the fruiting body of *Fuscoporia punctata* (Fr.) Cunn were isolated and purified by different column chromatography and HPLC method to study the pharmacological basis, chemical constituents and biological activity. The structures of the compounds were identified by spectral data analysis including-NMR and MS. The inhibitory activity of α -glucosidase and protein tyrosine phosphatase 1B (PTP1B) for the compounds were evaluated by PNPG and pNPP methods, respectively. The DPPH scavenging activity of the compounds was determined by the DPPH method. The results preliminarily identified the main chemical composition types of *F. punctata* (Fr.) Cunn. 12 compounds, including 7 polyketides, were isolated from the EtOH extract of the fruiting body of *F. punctata* and were identified as inoscavin A (1), inoscavin C (2), phellibaumin A (3), phellibaumin D (4), inonotusin B (5), phellifuropyranone A (6), phelligradin D (7), protocatechualdehyde (8), catechol (9), pyrogallol (10), p-hydroxybenzoic acid (11), and 4-hydroxybenzylideneacetone (12). Compounds 4, 5 and 7 had definite PTP1B inhibitory activity with the IC_{50} values of

收稿日期 2022-09-14; 修回日期 2022-10-25

基金项目 海南省自然科学基金项目 (No. 821RC643); 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系专项 (No. CARS-21); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 1630082022004)。

作者简介 吴晓鹏 (1981—), 男, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 检测技术及精密仪器。*通信作者 (Corresponding author): 赵友兴 (ZHAO Youxing), E-mail: zhaoyouxing@itbb.org.cn。

(60.83±2.01), (56.33±1.57), (66.89±0.96) $\mu\text{mol/L}$, respectively. Compounds 2 and 7 exhibited inhibitory activity against α -glucosidase with the IC_{50} values of (127.77±0.56), (122.99±1.39) $\mu\text{mol/L}$, respectively. The IC_{50} value of compounds 4, 7, 2 and 6 scavenging DPPH radical was (6.71±0.69), (25.79±1.59), (30.45±1.67), (32.90±1.59) $\mu\text{mol/L}$, respectively. All the compounds were obtained from these fungi for the first time. Most of the polyketides had PTP1B inhibitory activity, α -glycosidase inhibitory activity and DPPH scavenging activity, which would provide theoretical basis for the further development and utilization of *F. punctata* (Fr.) Cunn.

Keywords: *Fuscoporia punctata*; fruiting body; chemical constituents; isolation and identification; biological activity

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.06.018

斑褐孔菌 [*Fuscoporia punctata* (Fr.) Cunn] 属于多孔菌科 (Polyporaceae) 褐孔菌属 (*Fuscoporia*)，常寄生在栎、槭及其他阔叶树的树皮和腐木上，可引起木材白色腐朽，主产于河北、吉林、江苏、陕西以及海南等地^[1]。斑褐孔菌是海南重要的大型药用真菌资源，具有活血通经、祛瘀止痛的功效，民间用于治疗心绞痛、心律失常、月经不调和冠心病等，能起到降压和改善心功能的作用。现代药理研究表明，斑褐孔菌具有保护心律失常和抗肿瘤的作用^[2-3]。但关于斑褐孔菌的药效物质基础尚无报道，其子实体的化学成分及其生物活性的研究鲜有报道，仅对发酵培养得到的斑褐孔菌菌丝体和野生斑褐孔菌子实体中的黄酮进行过含量测定^[4]。

为了进一步明确斑褐孔菌子实体的药效物质基础和化学成分组成，本研究对斑褐孔菌子实体的乙醇提取物的活性物质进行分离纯化，采用活性追踪的方法对乙醇提取物采用多种色谱技术进行分离，通过 NMR 和 MS 等技术确定化合物成分，对 7 个聚酮类成分 (1~7) 进行 PTP1B 抑制活性测定、 α -葡萄糖苷酶抑制活性测定和清除 DPPH 自由基的测定。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 斑褐孔菌样品 斑褐孔菌子实体于 2016 年 6 月采自海南省琼中县，由海南医学院曾念开教授鉴定为斑褐孔菌 [*Fuscoporia punctata* (Fr.) Cunn]，凭证标本 (No. 2016ZBHKJ) 存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所海口市热带天然产物研究与利用重点实验室。

1.1.2 仪器与试剂 化合物的核磁共振数据由 Bruker DRX-500 核磁共振光谱仪测定，TMS 为内标；质谱由 API Qster Pulsar 质谱仪测定；凝胶色谱采用 GE Biosciences 公司的 Sephadex LH-20；正相柱色谱用硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅

胶 GF₂₅₄ 均为青岛美高有限公司生产；反相硅胶 ODS 为日本 YMC 公司生产；Agilent 1260 分析型高效液相色谱仪购自 Agilent 公司；半制备高效液相色谱仪 (SUM-MITP680A, 戴安, 美国)；甲醇 (色谱纯)、乙腈 (色谱纯) 均为天津市康科德科技有限公司产品；氘代试剂 (德国 Merck 公司)；Synergy H1 酶标仪 (美国 Bio-Tek 公司)；薄层色谱 TLC 显色剂为 10% H₂SO₄ 乙醇显色剂，喷后 70 °C 烘烤。

1.2 方法

1.2.1 化合物萃取、分离与纯化 斑褐孔菌干燥子实体 3.5 kg 粉碎，用 95% 工业乙醇回流提取 3 次，每次 4 h，过滤后滤液经浓缩加水混悬，用石油醚萃取脱脂，再用乙酸乙酯萃取，乙酸乙酯萃取液浓缩至浸膏得乙酸乙酯部分 65.6 g。乙酸乙酯萃取部分经正相硅胶柱色谱 [石油醚-乙酸乙酯 (10 : 1~0 : 1, V/V)] 梯度洗脱得到 5 个馏分 Fr.1~Fr.5。Fr.2 (8.2 g) 经减压硅胶柱色谱，以石油醚-乙酸乙酯 (5 : 1~0 : 1, V/V) 为洗脱剂，梯度洗脱，得到 6 个组分 (Fr.2.1~Fr.2.6)。Fr.2.2 (1.6 g) 通过 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到 Fr.2.2.1~Fr.2.2.4。Fr.2.2.1 (209 mg) 通过半制备型高效液相色谱仪，经 C₁₈ 半制备柱，以甲醇-水 (55 : 40, V/V) 系统洗脱分离得到 5 (RT 9.9 min, 13.5 mg)。Fr.2.2.2 (114 mg) 通过反相硅胶柱色谱 (甲醇-水系统, 50 : 50, V/V) 洗脱后，得到化合物 2 (t_R 9.9 min, 4.1 mg)。Fr.2.2.3 (327 mg) 通过半制备型高效液相色谱仪 (乙腈-水系统, 35 : 65, V/V) 分离制备得到化合物 3 (RT 9.2 min, 5.3 mg)、化合物 6 (RT 15.0 min, 7.2 mg) 和化合物 1 (RT 11.0 min, 10.8 mg)。Fr.2.2.4 (89 mg) 通过半制备型高效液相色谱仪 (乙腈-水系统, 30 : 70, V/V) 分离制备得到化合物 7 (RT 18.8 min, 4.2 mg)。Fr.3 (1.9 g) 经减压 C₁₈ 反相柱色谱，以甲醇-水 (1 : 5~1 : 0, V/V) 为洗脱剂，梯度洗脱，得到馏分再经半制备型高效液相色谱仪 (乙腈-水系统, 40 :

60, V/V) 分离制备得到化合物 4 (RT 8.0 min, 16.3 mg) 和 12 (RT 12.8 min, 1.8 mg)。Fr.4 (3.2 g) 经硅胶柱色谱[石油醚-乙酸乙酯 (2:1, V/V)] 和 Sephadex LH-20 [氯仿-甲醇 (1:1, V/V)] 得到化合物 8 (11.2 mg) 和化合物 9 (2.2 mg) 以及 Fr.4.1。馏分 Fr.4.1 (65 mg) 经半制备型高效液相色谱仪 (甲醇-水系统, 30:70, V/V) 分离制备得到化合物 11 (RT 14.2 min, 1.6 mg) 和化合物 10 (RT 10.8 min, 1.6 mg)。

1.2.2 生物活性测试 (1) 蛋白酪氨酸磷酸酶 1B (PTP1B) 抑制活性测定。采用文献[5]报道的方法, 对 7 个聚酮类成分 (1~7) 进行 PTP1B 抑制活性测定, 以对硝基苯磷酸二钠 (pNPP) 作为反应底物, 根据 PTP1B 水解底物 pNPP 得到的游离产物在 405 nm 处有很强的光吸收, 通过酶标仪在 405 nm 处光吸收变化来观察酶的活性变化以及化合物对酶的抑制作用。以正砷酸钠作为阳性对照, 不加蛋白稀释液和正砷酸钠作为空白对照。用 96 孔平板在酶标仪 405 nm 测定吸光度, 每个体系设置 2 组重复, 每孔中依次加入 50 μ L 2 \times reaction buffer、25.5 μ L ddH₂O 和 10 μ L 蛋白稀释液, 置于酶标仪中 37 $^{\circ}$ C 温育 5 min, 再分别在每孔中加入待测化合物 (化合物用 DMSO 溶解), 置于酶标仪中 37 $^{\circ}$ C 温育 15 min, 再分别加入 12.5 μ L pNPP 溶液, 置于酶标仪中, 在波长 405 nm 处每 20 s 测 1 次 OD 值, 测 45 次。根据反应结果判断待测化合物的抑制活性, 抑制率大于 50% 时, 设置浓度梯度进行复筛, 测其 IC₅₀ 值。通过抑制率对抑制浓度的非线性关系, 计算出半数抑制浓度 IC₅₀ 值。

(2) α -葡萄糖苷酶抑制活性测定。采用 PNPG 法^[6]测定化合物 1~7 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。化合物均用 DMSO 溶解配制成待测化合物溶液 (5 mg/mL)。取 70 μ L 磷酸盐缓冲液 (0.1 mol/L, pH 6.8) 于 96 孔板中, 再分别加入 20 μ L α -葡萄糖苷酶溶液 (2 U/mL) 和 10 μ L 待测样品溶液。37 $^{\circ}$ C 温育 15 min 后加入 20 μ L pNPG 溶液 (2.5 mmol/L), 在 37 $^{\circ}$ C 放置 30 min 后加入 80 μ L Na₂CO₃ 终止液 (0.2 mol/L) 终止反应, 反应总体积为 200 μ L。充分混匀后于 405 nm 处用酶标仪检测各孔吸光值。以阿卡波糖 (反应终浓度为 0.25 mg/mL) 为阳性对照, DMSO (反应终浓度为 0.5%) 为阴性对照, 实验重复 3 次。

按照公式计算化合物对 α -葡萄糖苷酶的抑制

率: 抑制率 = $[(B-B_0)-(A-A_0)]/(B-B_0) \times 100\%$, 式中, A 为实验组平均吸光值, A_0 为背景对照组平均吸光值, B 为阴性对照平均吸光值, B_0 为空白对照平均吸光值。

(3) 抗氧化清除自由基活性测定。采用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 法测定化合物 1~7 的抗氧化清除自由基活性^[7]。DPPH 是一种稳定的自由基, 在乙醇溶剂中显紫色, 清除自由基的清除剂可以使 DPPH 的单电子被接受, 使紫色变浅, 从而在最大波长时吸光值下降, 以代表抗氧化清除自由基能力增强。100 mL 无水乙醇将 0.0256 g DPPH 溶解后, 冷藏备用, 使用时乙醇稀释 10 倍。取 50 mg/mL 的待测化合物 10 μ L 加到 90 μ L 无水乙醇中, 在实验中抗坏血酸 (VC) 作为阳性对照药, 以相同方法配制成 5 mg/mL 的 VC 溶液。分别取 20 μ L VC 溶液加入到阳性对照组和阳性背景组, 20 μ L 待测化合物溶液到空白组 (A_0) 和实验组 (A), 20 μ L 10% DMSO-乙醇溶液到阴性对照组 (B), 阳性背景组和空白组均加 180 μ L 无水乙醇, 其他组均加 180 μ L DPPH 溶液到 96 孔板中, 避光反应 30 min, 处于 25 $^{\circ}$ C 环境中, 在 515 nm 波长下得出每孔的 OD 值, 计算抗氧化自由基清除力, 计算公式为: 自由基清除率 = $[1-(A-A_0)/B] \times 100\%$, 式中, A 为实验组平均吸光值, A_0 为背景对照组平均吸光值, B 为阴性对照平均吸光值。

2 结果与分析

2.1 化合物结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[M+Na]^+$ 485, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 C₂₅H₁₈O₉, 不饱和度为 17。该化合物的 ¹H-NMR 谱有 12 个信号, 包括 4 个单峰次甲基信号、5 个双峰的次甲基信号、1 个单峰甲基信号和 2 个多重峰次甲基信号; 根据 ¹³C-NMR 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 25 个碳信号, 包括 1 个甲基信号, 11 个次甲基信号, 13 个季碳 (其中 1 个酮羰基和 1 个酯羰基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ : 1.93 (3H, s, CH₃-1'), 5.63 (1H, s, H-5'), 5.66 (1H, s, H-2'), 6.52 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-11'), 6.65 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-7'), 6.71 (1H, s, H-4), 6.73 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-10'), 6.78 (1H, m, H-12), 6.81 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-6), 7.01 (1H, m, H-13), 7.08 (1H, s, H-9), 7.32

(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.6 (s, C-1), 98.0 (s, C-2), 174.3 (s, C-3), 94.5 (d, C-4), 165.0 (s, C-5), 115.9 (d, C-6), 137.6 (d, C-7), 126.4 (s, C-8), 114.3 (d, C-9), 145.8 (s, C-10), 148.3 (s, C-11), 115.9 (d, C-12), 121.3 (d, C-13), 16.4 (q, CH_3-1'), 189.9 (s, C-1'), 103.9 (d, C-2'), 199.7 (s, C-3'), 92.3 (s, C-4'), 93.6 (d, C-5'), 121.2 (s, C-6'), 114.7 (d, C-7'), 145.0 (s, C-8'), 146.4 (s, C-9'), 115.2 (d, C-10'), 118.8 (d, C-11')。以上数据与文献[8]报道基本一致, 鉴定该化合物为 inoscavin A, 结构式见图 1。

化合物 2: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 443, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_8$, 不饱和度为 16。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 9 个信号, 包括 1 个单峰次甲基信号、1 个多重峰次甲基信号、6 个双峰的次甲基信号、1 个单峰甲基信号和; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 23 个碳信号, 包括 1 个甲基信号, 9 个次甲基信号, 13 个季碳 (其中 1 个酮羰基和 1 个酯羰基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.63 (3H, s, CH_3-1'), 6.79 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-6), 6.84 (2H, m, H-12, 9'), 6.98 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-13), 7.06 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-9), 7.09 (1H, m, H-10'), 7.10 (1H, s, H-4), 7.18 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6'), 7.23 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.9 (s, C-1), 107.8 (s, C-2), 160.0 (s, C-3), 95.2 (d, C-4), 157.4 (s, C-5), 116.2 (d, C-6), 134.4 (d, C-7), 126.9 (s, C-8), 113.9 (d, C-9), 145.7 (s, C-10), 147.9 (s, C-11), 115.9 (d, C-12, 9'), 120.5 (d, C-13), 32.0 (q, C-1'), 196.6 (s, C-2'), 117.4 (s, C-3'), 153.7 (s, C-4'), 119.0 (s, C-5'), 114.4 (d, C-6'), 145.4 (s, C-7'), 147.5 (s, C-8'), 119.3 (d, C-10')。以上数据与文献[9]报道基本一致, 鉴定该化合物为 inoscavin C, 结构式见图 1。

化合物 3: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 375, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$, 不饱和度为 14。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 8 个信号, 包括 3 个单峰次甲基信号、3 个双峰的次甲基信号和 2 个多重峰次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 19 个碳信号, 包括 8 个次甲基信号, 11 个季碳 (其中 1 个酯羰基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.77 (1H, d,

$J=8.1$ Hz, H-12), 6.81 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-6), 6.97 (1H, m, H-13), 7.05 (1H, m, H-9), 7.06 (1H, s, H-4), 7.11 (1H, s, H-5'), 7.19 (1H, s, H-2'), 7.23 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 158.0 (s, C-1), 103.9 (s, C-2), 162.9 (s, C-3), 96.0 (d, C-4), 158.2 (s, C-5), 116.6 (d, C-6), 134.2 (d, C-7), 127.1 (s, C-8), 113.7 (d, C-9), 146.1 (s, C-10), 147.5 (s, C-11), 116.0 (d, C-12), 120.5 (d, C-13), 114.0 (s, C-1'), 104.7 (d, C-2'), 145.7 (s, C-3'), 144.6 (s, C-4'), 98.9 (d, C-5'), 149.1 (s, C-6')。以上数据与文献[10]报道基本一致, 鉴定该化合物为 phellibaumin A, 结构式见图 1。

化合物 4: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 447, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_9$, 不饱和度为 15。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 10 个信号, 包括 5 个单峰次甲基信号和 5 个双峰的次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 22 个碳信号, 包括 10 个次甲基信号、12 个季碳 (其中 1 个酮羰基和 1 个羧基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.18 (1H, s, H-4), 6.61 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-12), 6.75 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, s, H-2'), 6.92 (1H, m, H-13), 7.02 (1H, s, H-9), 7.32 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.77 (1H, s, H-7');

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 166.0 (s, C-1), 101.1 (s, C-2), 169.2 (s, C-3), 101.5 (d, C-4), 160.9 (s, C-5), 116.8 (d, C-6), 137.2 (d, C-7), 128.3 (s, C-8), 114.8 (d, C-9), 146.2 (s, C-10), 148.6 (s, C-11), 116.1 (d, C-12), 122.0 (d, C-13), 128.9 (s, C-1'), 117.2 (d, C-2'), 146.7 (s, C-3'), 148.7 (s, C-4'), 116.6 (d, C-5') 124.7 (d, C-6'), 145.6 (d, C-7'), 120.0 (s, C-8'), 171.0 (s, C-9')。以上数据与文献[11]报道基本一致, 鉴定该化合物为 phellibaumin D, 结构式见图 1。

化合物 5: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 445, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_8$, 不饱和度为 15。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 12 个信号, 包括 3 个单峰次甲基信号、4 个双峰的次甲基信号、2 个双双峰的次甲基信号、1 个双双峰的亚甲基信号、1 个单峰甲基信号和 1 个多重峰次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 23 个碳信号, 包括 1 个甲基信号, 1 个亚甲基信号, 9 个次甲基信号, 12 个季

碳（其中 1 个酮羰基和 1 个酯羰基）。该化合物的 H 和 C 归属如下：

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.14 (3H, s, H-10'), 2.84 (1H, dd, $J=16.5, 4.3$ Hz, H-8'a), 3.07 (1H, dd, $J=16.5, 9.0$ Hz, H-8'b), 5.75 (1H, m, H-7'), 6.32 (1H, s, H-4), 6.58 (1H, s, H-5'), 6.69 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.76 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-12), 6.95 (1H, dd, $J=8.2, 2.3$ Hz, H-13), 7.03 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-9), 7.89 (1H, s, H-2'), 7.22 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.0 (s, C-1), 99.8 (s, C-2), 162.3 (s, C-3), 100.5 (d, C-4), 158.1 (s, C-5), 115.9 (d, C-6,12), 134.6 (d, C-7), 126.9 (s, C-8), 114.0 (d, C-9), 145.1 (s, C-10), 145.7 (s, C-11), 121.8 (d, C-13), 120.6 (s, C-1'), 111.4 (d, C-2'), 145.4 (s, C-3'), 147.6 (s, C-4'), 111.9 (d, C-5'), 116.6 (C-6'), 74.3 (d, C-7'), 48.4 (t, C-8'), 205.3 (s, C-9'), 30.3 (q, C-10')。以上数据与文献[12]报道基本一致, 鉴定该化合物为 inonotusin B, 结构式见图 1。

化合物 6: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 401, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7$, 不饱和度为 15。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 10 个信号, 包括 3 个单峰次甲基信号、4 个双峰的次甲基信号、2 个双双峰次甲基信号和 1 个多重峰次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 21 个碳信号, 包括 10 个次甲基信号, 11 个季碳（其中 1 个酮羰基）。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.76 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-1'), 6.78 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-7'), 6.83 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5''), 6.95 (1H, dd, $J=8.3, 1.9$ Hz, H-8'), 7.04 (1H, s, H-4'), 7.05 (1H, s, H-7), 7.15 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6''), 7.17 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-2'), 7.19 (1H, s, H-3), 7.20 (1H, m, H-2'');

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.9 (s, C-2), 100.1 (d, C-3), 158.1 (s, C-4), 156.5 (s, C-6), 95.7 (d, C-7), 116.2 (d, C-1'), 133.3 (d, C-2'), 127.1 (s, C-3'), 113.8 (d, C-4'), 145.7 (s, C-5'), 147.3 (s, C-6'), 115.9 (d, C-7'), 120.2 (d, C-8'), 120.2 (s, C-1''), 111.7 (d, C-2''), 145.8 (s, C-3''), 146.8 (s, C-4''), 116.4 (d, C-5''), 116.5 (d, C-6''), 110.8 (s, C-3a), 160.4 (s, C-7a)。以上数据与文献[13]报道基本一致, 鉴定该化合物为 phellifuropyranone A, 结构式见图 1。

化合物 7: 黄色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 403, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$, 不饱和度为 15。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 12 个信号, 包括 3 个单峰次甲基信号和 5 个双峰的次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 20 个碳信号, 包括 8 个次甲基信号, 12 个季碳（其中 2 个酯羰基）。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.82 (1H, s, HO-9), 10.22 (1H, s, HO-8), 9.66 (1H, s, HO-), 9.25 (1H, s, HO-), 6.72 (1H, s, H-4), 6.78 (H, d, $J=8.2$ Hz, H-), 6.80 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-), 7.28 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-), 7.52 (1H, s, H-7), 7.53 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-4',8'), 8.34 (1H, s, H-10);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.7 (s, C-1), 158.6 (s, C-3), 98.9 (d, C-4), 160.9 (s, C-4a), 158.9 (s, C-6), 111.6 (s, C-6a), 114.6 (d, C-7), 147.1 (s, C-8), 153.8 (s, C-9), 110.6 (d, C-10), 127.2 (s, C-10a), 99.2 (s, C-10b), 115.6 (d, C-1'), 136.0 (d, C-2'), 126.8 (s, C-3'), 114.2 (d, C-4'), 145.8 (s, C-5'), 148.0 (s, C-6'), 116.0 (d, 7'), 121.1 (d, C-8')。以上数据与文献[14]报道基本一致, 鉴定该化合物为 phelligrudin D, 结构式见图 1。

化合物 8: 白色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 161, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 不饱和度为 5。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 4 个信号, 包括 1 个单峰醛基信号、2 个双峰的次甲基信号、1 个双双峰次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 7 个碳信号, 包括 3 个次甲基信号, 4 个季碳（其中 1 个醛羰基）。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.42 (1H, dd, $J=2.0, 8.8$ Hz, H-6), 7.42 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 9.67 (1H, s, -CHO);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 194.5 (d, CHO), 135.4 (s, C-1), 102.5 (d, C-2), 146.2 (s, C-3), 154.9 (s, C-4), 109.6 (d, C-5), 115.4 (d, C-6)。以上数据与文献[15]报道基本一致, 鉴定该化合物为原儿茶醛, 结构式见图 1。

化合物 9: 无色针状, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 133, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 不饱和度为 4。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 4 个次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 6 个碳信号, 包括 4 个次甲基信号, 2 个季碳。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.67 (2H, d,

$J=8.2$ Hz, H-3,6), 6.79 (2H, m, H-4,5);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.2 (s, C-1,2), 116.2 (d, C-3,6), 120.9 (d, C-4,5)。以上数据与文献[16]报道基本一致, 鉴定该化合物为儿茶酚, 结构式见图 1。

化合物 10: 白色针状, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 149, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, 不饱和度为 4。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 3 个次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 6 个碳信号, 包括 3 个次甲基信号, 3 个季碳。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.42 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-5), 6.31 (2H, d, $J=8.1$ Hz, H-4,6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (s, C-1,3), 134.2 (s, C-2), 108.4 (d, C-4,6), 120.4 (d, C-5)。以上数据与文献[17]报道基本一致, 鉴定化合物为没食子酚, 结构式见图 1。

化合物 11: 白色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 161, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 不饱和度为 5。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 4 个次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 7 个碳信号, 包括 4 个次甲基信号, 3 个季碳 (其中 1 个酸羰基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.77 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2,6), 6.76 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3,5);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.7 (s, COOH), 122.5 (s, C-1), 133.4 (d, C-2,6), 116.5 (d, C-3,5), 163.8 (s, C-4)。以上数据与文献[18]报道基本一致, 鉴定该化合物为对羟基苯甲酸, 结构式见图 1。

化合物 12: 白色粉末, 质谱的准分子离子峰 ESI-MS positive m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 185, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱信息可以确定其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, 不饱和度为 6。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱有 7 个信号, 包括 1 个单峰甲基信号和 6 个双峰的次甲基信号; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱分析, 该化合物有 10 个碳信号, 包括 6 个次甲基信号, 1 个甲基信号和 3 个季碳 (其中 1 个酮羰基)。该化合物的 H 和 C 归属如下:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.29 (3H, s, H-4), 6.56 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-1), 6.76 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-3',5'), 7.45 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-2',6'), 7.54 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-2);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.5 (d, C-1), 124.7 (d, C-2), 201.7 (s, C-3), 27.1 (q, C-4), 131.6 (s, C-1'), 127.1 (d, C-2',6'), 116.9 (d, C-3',5'), 151.6 (s, C-4')。以上数据与文献[16]报道基本一致, 鉴定该化合物为对羟基苯叉丙酮, 结构式见图 1。

2.2 化合物活性测定

2.2.1 PTP1B 抑制活性 研究表明, 化合物 1~7 均具有 PTP1B 抑制活性 (表 1), 化合物 2、3、4、5、7 的抑制率均大于 60%, 其中化合物 4 的活性最高, 化合物 6 的活性最低。

2.2.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性 α -葡萄糖苷酶抑制活性测定结果见表 2, 结果表明, 化合物 1、2、3、5、6、7 均具有抑制活性, 其中化合物 2 的活性最强。

表 1 化合物 1~7 对 PTP1B 的抑制活性

Tab. 1 Inhibitory activity of compounds 1~7 on PTP1B

化合物编号 No. of compounds	抑制率 Inhibition rate/%	IC ₅₀ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	57.05±1.32	未测
2	63.20±0.87	117.87±1.65
3	74.22±1.21	138.81±0.98
4	89.86±1.89	60.83±2.01
5	84.82±1.35	56.33±1.57
6	25.28±1.48	未测
7	80.03±0.22	66.89±0.96

注: 抑制率小于 60% 的化合物未测定 IC₅₀ 值。

Note: IC₅₀ value is not determined for compounds with inhibition rate less than 60%.

表 2 化合物 1~7 对 α -葡萄糖苷酶的抑制活性

Tab. 2 Inhibitory activity of compounds 1~7 on α -glucosidase

化合物编号 No. of compounds	抑制率 Inhibition rate/%	IC ₅₀ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	70.45±7.72	264.06±2.56
2	98.87±1.35	127.77±0.56
3	46.28±1.06	未测
4	15.89±2.05	未测
5	91.36±5.57	256.18±3.25
6	55.92±7.96	463.84±2.85
7	59.90±4.14	122.99±1.39

注: 抑制率小于 50% 的化合物未测定 IC₅₀ 值。

Note: IC₅₀ value is not determined for compounds with inhibition rate less than 50%.

2.2.3 抗氧化清除自由基活性 化合物 1~7 的抗氧化清除自由基活性测定结果见表 3, 研究结果

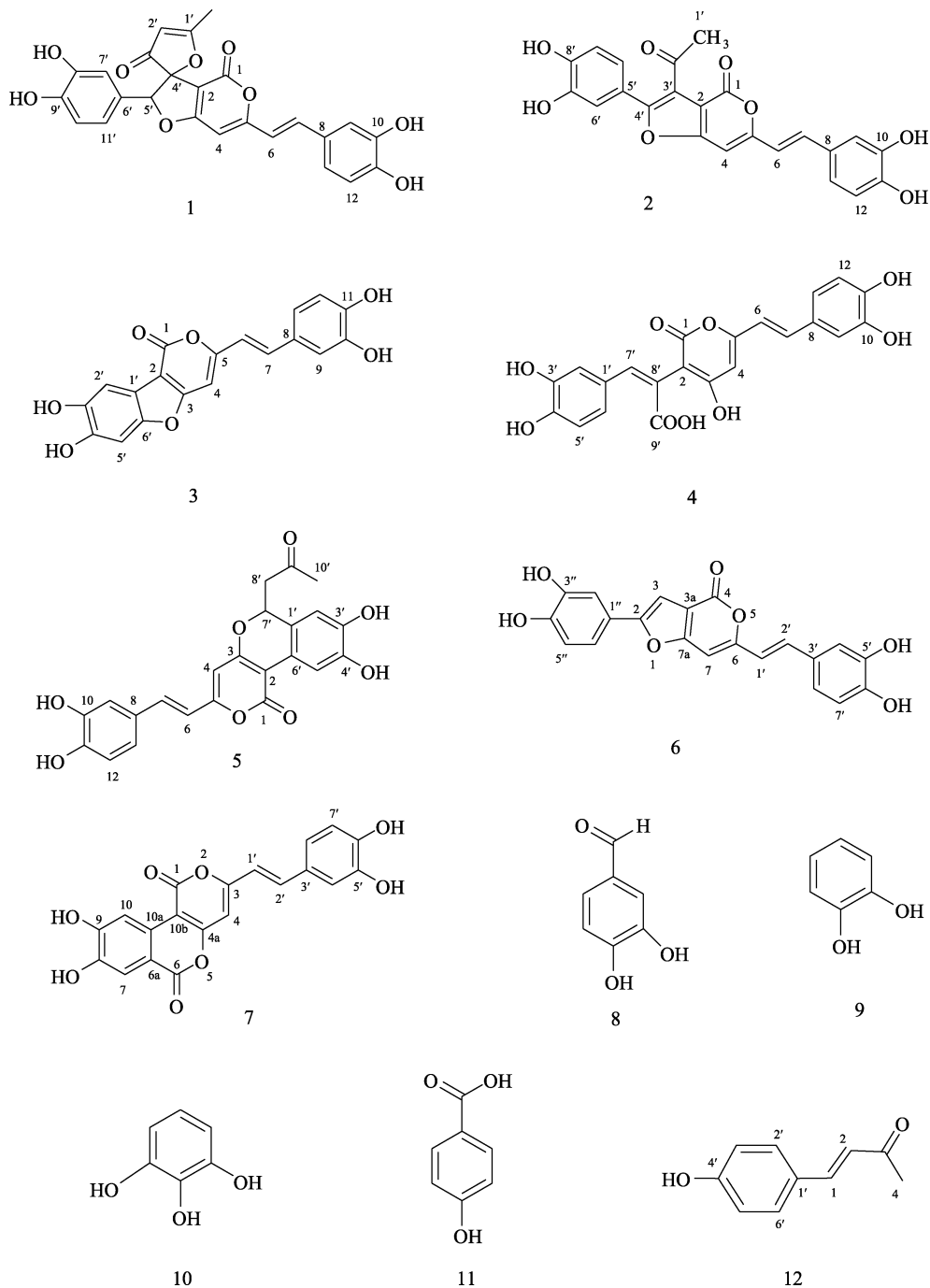


图 1 化合物 1~12 的结构式

Fig. 1 Structural Formula of Compounds 1-12

显示, 除化合物 1 的清除率在 10% 以下, 其他化合物均表现出一定的活性, 其中化合物 4 清除自由基的 IC_{50} 值为 $6.71 \mu\text{mol/L}$, 浓度最低。

3 讨论

3.1 斑褐孔菌子实体的化学成分

本研究综合利用多种色谱技术首次对斑褐孔菌 (*F. punctata*) 子实体的乙醇提取物进行分离

纯化, 通过质谱和核磁技术等对分离出的单体化合物进行结构鉴定, 结果表明, 从海南的斑褐孔菌子实体乙醇提取物中分离得到 12 个化合物。分别鉴定为 inoscavin A (1)、inoscavin C (2)、phellibaumin A (3)、phellibaumin D (4)、inonotusin B (5)、phellifuropyranone A (6)、phelligrudin D (7)、原儿茶醛 (8)、儿茶酚 (9)、没食子酚 (10)、对羟基苯甲酸 (11) 和对羟基苯叉丙酮

表 3 化合物 1~7 的清除自由基 DPPH 活性
Tab. 3 DPPH activity of compounds 1-7 scavenging free radicals

化合物编号 No. of compounds	抑制率 Inhibition rate/%	IC ₅₀ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	37.04±10.86	未测
2	59.26±3.46	30.45±1.67
3	96.48±0.02	227.82±3.24
4	74.26±1.23	6.71±0.69
5	<10	未测
6	87.22±5.56	32.90±2.38
7	94.83±2.53	25.79±1.59

注: 抑制率小于 50% 的化合物未测定 IC₅₀ 值。

Note: IC₅₀ value is not determined for compounds with inhibition rate less than 50%.

(12), 这些化合物均为首次从斑褐孔菌中分离得到。本研究鉴定的化合物结构类型主要为聚酮类和酚类成分, 未发现前人测定的黄酮类成分^[4], 这可能是因为采用比色法测定的黄酮是一大类具有类似吸收的成分, 可能包括本研究中发现的聚酮类成分, 也可能是黄酮类成分含量低未分离得到单体成分。此外, 化学成分的积累也与该真菌的生长期有关, 这需要进一步研究分析。

3.2 斑褐孔菌子实体中活性成分构效关系分析

对于大型药用真菌的活性研究, 大部分研究者都集中在抗肿瘤和提高免疫力的研究中, 这可能与大型药用真菌普遍具有抗癌和提高免疫力的作用有关, 其中的主要活性物质是多糖类、甾类和萜类化合物。由于本研究得到的化合物主要是聚酮类化合物, 所以降血糖和抗氧化是本研究活性测试的重点。

化合物 1~7 为聚酮类化合物, 对 PTP1B 均有抑制活性, 活性由高到低依次为 4、5、7、3、2、1、6。化合物 4 的活性最高可能是因为 3 位的羟基处于活性状态; 化合物 5 和 7 的 3 位羟基均参与成了六元环, 且化合物 5 的 3 位羟基成了六元醚环, 而化合物 7 是六元酯环, 这可能是影响活性的原因之一; 化合物 3、2、1 和 6 的 3 位羟基均成了五元醚环, 且五元醚环上取代基越少活性越差, 具体的作用机理有待进一步研究, 后期可以根据聚酮类化合物的构效关系, 对化合物结构进行针对性修饰, 为开发治疗糖尿病的药物提供有价值的先导化合物。

在抑制 α -葡萄糖苷酶活性方面, 除了化合物 4 的活性较低外, 其他 6 个化合物均表现出不同

的抑制活性, 这可能与化合物 4 的 3 位羟基未成环有关, 而其他化合物的 3 位羟基均成环, 而且化合物 2 和 7 的 3 位氧能与环上或附近的羰基形成电子共轭, 这可能是化合物 2 和 7 的抑制活性较高, IC₅₀ 值较低的原因, 如要验证此推论, 还需要对化合物进行结构修饰, 从而进一步明确构效关系。

在清除自由基 DPPH 方面, 大部分聚酮类化合物均表现出较强的活性, 这可能与该类化合物均含有 4 个酚羟基有关, 而化合物 4 比其他化合物多 1 个羟基, 促使其清除 DPPH 的 IC₅₀ 值最低, 但化合物 5 的 DPPH 自由基清除率小于 10%, 不具有活性, 而有研究^[19-20]发现化合物 5 和 2 对 ABTS 自由基具有清除活性, 就目前的实验数据和构效关系还无法解释, 还需进一步研究。

3.3 斑褐孔菌子实体中活性成分研究展望

通过本研究初步展现了海南斑褐孔菌的主要化学成分类型, 挖掘了聚酮类化合物在抑制 α -糖苷酶、PTP1B 和清除 DPPH 自由基方面的药理活性^[21], 为后续研发治疗糖尿病等的药物提供先导化合物。但由于本研究得到的化合物的种类和数量较少, 且生物活性测试模型有限, 未进行更进一步的构效关系研究。斑褐孔菌是海南重要的大型药用真菌资源, 在民间已作为健康食品广泛使用。为科学诠释斑褐孔菌的健康功效, 后续应加大研究材料的量, 分离鉴定微(痕)量或者新颖结构的化学成分, 获得更多的化合物种类及数量, 并采用高通量活性筛选评价化合物的多种生物功能, 发现更多活性成分, 对高含量的活性物质进行结构改造与修饰, 阐明药理活性的物质基础及构效关系, 为进一步深度开发利用海南斑褐孔菌提供理论依据。

参考文献

- [1] 吴兴亮. 中国热带真菌[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
WU X L. Chinese tropical fungi[M]. Beijing: Science Press, 2009. (in Chinese)
- [2] 胡姗姗, 刘云, 郭丹妮, 朱欣婷, 田应彪. 斑褐孔菌石油醚提取物体外抗肿瘤活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(3): 314-317.
HU S S, LIU Y, GUO D N, ZHU X T, TIAN Y B. Study on *in vitro* antitumor activity of petroleum ether extract from *porus maculatus*[J]. Natural Product Research and Development, 2014, 26(3): 314-317. (in Chinese)

- [3] 吴筱霓, 李笑晓, 彭睿, 文莺惠. 斑褐孔菌对室性心律失常大鼠保护作用的药效学研究[J]. 世界临床药物, 2018, 39(9): 630-633.
WU X N, LI X X, PENG R, WEN Y H. Pharmacodynamic study on the protective effect of *porus maculatus* on rats with ventricular arrhythmia[J]. World Clinical Medicine, 2018, 39(9): 630-633. (in Chinese)
- [4] 郭豫梅, 郭豫杰. 斑褐孔菌不同发酵物中黄酮含量的比较研究[J]. 化工之友, 2007(15): 36-37.
GUO Y M, GUO Y J. Comparative study on flavonoid content in different fermented products of *porus maculatus*[J]. Friends of Chemical Industry, 2007(15): 36-37. (in Chinese)
- [5] KONG F D, FAN P, ZHOU L M, MA Q Y, XIE Q Y, ZHENG H Z, ZHENG Z H, ZHANG R S, YUAN J Z, DAI H F, LUO D Q, ZHAO Y X. Penerpenes A–D, four indole terpenoids with potent protein tyrosine phosphatase inhibitory activity from the marine-derived fungus *Penicillium* sp. KFD28[J]. Organic Letters, 2019, 21(12): 4864-4867.
- [6] GUO J C, YANG L, MA Q Y, GE Y Z, KONG F D, ZHOU L M, ZHANG F, XIE Q Y, YU Z F, DAI H F, ZHAO Y X. Triterpenoids and meroterpenoids with α -glucosidase inhibitory activities from the fruiting bodies of *Ganoderma australe*[J]. Bioorganic Chemistry, 2021, 117: 105448.
- [7] 林诗云, 王炯, 冯桂权, 黄相中, 杨敏. 6种天然药提取物清除自由基和抗氧化活性研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2010, 19(3): 204-206.
LIN S Y, WANG J, FENG G Q, HUANG X Z, YANG M. Study on free radical scavenging and antioxidant activities of extracts from 6 natural medicines[J]. Journal of Yunnan University for Nationalities (Natural Science Edition), 2010, 19(3): 204-206. (in Chinese)
- [8] KIM J P, YUN B S, SHIM Y K, YOO I D. Inoscavin A, a new free radical scavenger from the mushroom *Inonotus xeranticus*[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(36): 6643-6644.
- [9] LEE I K, KIM Y S, SEOK S J, YUN B S. Inoscavin E, a free radical scavenger from the fruiting bodies of *Inonotus xeranticus*[J]. The Journal of Antibiotics, 2007, 60(12): 745-747.
- [10] WU C S, LIN Z M, WANG L N, GUO D X, WANG S Q, LIU Y Q, YUAN H Q, LOU H X. Phenolic compounds with NF- κ B inhibitory effects from the fungus *Phellinus baumii*[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2011, 21(11): 3261-3267.
- [11] ZAN L F, QIN J C, ZHANG Y M, YAO Y H, BAO H Y, LI X. Antioxidant hispidin derivatives from medicinal mushroom *Inonotus hispidus*[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2011, 59(9): 770-777.
- [12] KOJIMA K, OHNO T, INOUE M, MIZUKAMI H, NAGATSU A. Phellifuropyranone A: a new furopyranone compound isolated from fruit bodies of wild *Phellinus linteus*[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2008, 56(2): 173-175.
- [13] MO S Y, WANG S J, ZHOU G X, YANG Y C, LI Y, CHEN X G, SHI J G. Phelligridins C–F: cytotoxic pyrano[4,3-c][2] benzopyran-1,6-dione and furo [3,2-c] pyran-4-one derivatives from the fungus *Phellinus igniarius*[J]. Journal of Natural Products, 2004, 67(5): 823-828.
- [14] 龚韦凡, 邹大江, 高瑞锡, 黄先菊, 杨光忠. 牛尾菜根茎的化学成分研究[J]. 中药材, 2017, 40(7): 1595-1599.
GONG W F, ZOU D J, GAO R X, HUANG X J, YANG G Z. Study on the chemical constituents of the roots and stems of oxtail[J]. Chinese Herbal Medicine, 2017, 40(7): 1595-1599. (in Chinese)
- [15] 王晔, 杨崇仁, 张颖君. 草果果实中的酚性成分[J]. 云南植物研究, 2009, 31(3): 284-288.
WANG W, YANG C R, ZHANG Y J. Phenolic components in the fruit of grass fruit[J]. Yunnan Botanical Research, 2009, 31(3): 284-288. (in Chinese)
- [16] 赵雪梅, 叶兴乾, 朱大元. 常山胡柚皮中的一个新化合物[J]. 药学报, 2008, 43(12): 1208-1210.
ZHAO X M, YE X Q, ZHU D Y. A new compound in the peel of Changshan Huyou[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2008, 43(12): 1208-1210. (in Chinese)
- [17] 刘华清, 王天麟. 蒲公英水溶性化学成分研究[J]. 中药材, 2014, 37(6): 989-990.
LIU H Q, WANG T L. Study on water-soluble chemical constituents of dandelion[J]. Chinese Herbal Medicine, 2014, 37(6): 989-990. (in Chinese)
- [18] 张东, 刘为广, 杨岚, 李玉洁, 朱晓新. 紫萁营养叶中化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2013, 48(8): 587-589.
ZHANG D, LIU W G, YANG L, LI Y J, ZHU X X. Studies on the chemical constituents in the nutrient leaves of *Osmunda japonica*[J]. Chinese Journal of Pharmacy, 2013, 48(8): 587-589. (in Chinese)
- [19] ZAN L F, QIN J C, ZHANG Y M, YAO Y H, BAO H Y, LI X. Antioxidant hispidin derivatives from medicinal mushroom *Inonotus hispidus*[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2011, 59(6): 770-772.
- [20] 笪立峰, 梁瑞娟, 包海鹰. 粗毛纤孔菌提取物的抗氧化和抑菌活性研究[J]. 北方园艺, 2015(5): 151-155.
ZAN L F, LIANG R J, BAO H Y. Antioxidant and bacteriostatic activities of extracts from *Phylloporus crassipes*[J]. Northern Horticulture, 2015(5): 151-155. (in Chinese)
- [21] 李冉. 木蹄层孔菌和斑褐孔菌的化学成分及其生物活性研究[D]. 海口: 海南大学, 2019.
LI R. Study on the chemical constituents and biological activities of *Fomes fomentarius* and *Inonotus obliquus*[D]. Haikou: Hainan University, 2019. (in Chinese)