

艾纳香内生真菌 *Corynespora cassicola* J9 次生代谢产物研究

元超^{1,3}, 郭玉华⁴, 张影波^{1,3}, 王鸿发^{1,3}, 胡璇^{1,3}, 王丹^{1,3}, 官玲亮^{1,3},
于福来^{1,3}, 李刚^{2*}

(1. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南 儋州 571737; 2. 青岛大学药学院天然药物与生药学系, 山东 青岛 266021; 3. 海南省艾纳香工程技术研究中心, 海南 儋州 571737; 4. 山东药品食品职业技术学院, 山东 威海 264210)

摘要: 对分离自海南植物艾纳香的一株内生真菌 *Corynespora cassicola* J9 进行次生代谢产物研究, 通过多种色谱技术从其大米培养基中分离获得了 8 个化合物, 包括 1 个新的缩酚酸环醚类化合物 corynether C (1) 和 7 个已知缩酚酸环醚类似物: corynether B (2)、corynetherlactone A (3)、corynether A (4)、diaryl ether (5)、corynesidone C (6)、corynesidone D (7) 和 corynesidone A (8)。采用一维和二维核磁共振谱和高分辨电喷雾质谱技术对化合物结构进行了确证。叶片喷洒饲喂法抗稻水象甲活性评价显示, 所有供试化合物均无杀象甲活性。

关键词: 艾纳香; 植物内生真菌; 缩酚酸环醚; 杀虫活性; 次生代谢产物

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2019)05-0892-05

Secondary metabolites from *Corynespora cassicola* J9, an endophytic fungus associated with *Blumea balsamifera* (L.) DC.

YUAN Chao^{1,3}, GUO Yu-hua⁴, ZHANG Ying-bo^{1,3}, WANG Hong-fa^{1,3}, HU Xuan^{1,3},
WANG Dan^{1,3}, GUAN Ling-liang^{1,3}, YU Fu-lai^{1,3}, LI Gang^{2*}

(1. Tropical Crops Genetic Resources Institute, CATAS, Danzhou 571737, China; 2. Department of Natural Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, School of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China;
3. Hainan Engineering Research Center for *Blumea balsamifera*, Danzhou 571737, China; 4. Shandong Drug and Food Vocational College, Weihai 264210, China)

Abstract: Chemical investigation on the rice culture of *Corynespora cassicola* J9, an endophyte inhabiting in *Blumea balsamifera* (L.) DC. resulted in isolation of eight compounds, including a new depsidone derivative, corynether C (1), and seven analogues, corynether B (2), corynetherlactone A (3), corynether A (4), diaryl ether (5), corynesidone C (6), corynesidone D (7), and corynesidone A (8). Their structures were deduced based on 1D and 2D NMR spectroscopy, and HR-ESI-MS data. All of the isolated compounds were evaluated for inhibitory activities against *Lissorhoptus oryzophilus* Kuschel by the leaf spray assay. Unfortunately, none of them showed inhibitory effects.

Key words: *Blumea balsamifera* (L.) DC.; fungal endophyte; depsidone; pesticide activity; secondary metabolite

植物内生真菌 (fungal endophytes) 是指生活在健

康植物组织内部而不引起明显植物病状的真菌^[1]。这些微生物长期伴随着宿主植物进化, 扮演着各种重要角色。植物内生真菌之间, 内生真菌与寄主植物之间, 以及内生真菌与外界环境之间均存在复杂的信息交流和相互作用^[2], 如协助寄主植物抵御动物的取食^[3], 帮助寄主植物抑制周围其他植物的生长^[4], 以及内生真菌

收稿日期: 2019-02-15; 修回日期: 2019-03-27.

基金项目: 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金资助项目 (1630032019045); 海南省自然科学基金资助项目 (219MS079)

*通讯作者 Tel: 86-532-82991202, E-mail: gang.li@qdu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2019-0112

协助寄主植物抵御高温等环境胁迫等^[5]。近期,刘吉开课题组^[6]从土豆内生真菌 *Trichothecium crotocinigenum* 中发现了结构骨架新颖的单端孢霉烯类化合物,这些化合物具有明显的抗土豆病原菌的活性。丁刚团队^[7]从植物内生真菌 *Chaetosphaeronema hispidulur* 中分离获得了一些大环内酯类化合物,发现它们具有抑制植物幼苗生长的活性。因此,植物内生真菌是天然生物活性化合物发现的重要源泉,为研发抗宿主植物致病菌、有害植物或昆虫的生物农药提供一种新途径。

植物艾纳香 [*Blumea balsamifera* (L.) DC.] 又名大风艾、冰片艾,是海南重要特色黎药^[8],然而目前艾纳香田间虫害严重,主要为入侵性害虫稻水象甲 (*Lissorhoptus oryzophilus* Kuschel)。为了生物防治稻水象甲,同时考虑到内生真菌、寄主植物以及外界取食动物三者之间复杂的互作关系^[3,9],本研究从植物艾纳香中分离了多样的内生真菌,并进行抗稻水象甲活性筛选。一株内生真菌 *Corynespora cassicola* J9 分离于被稻水象甲取食的艾纳香茎伤口处,显示了适度的抗稻水象甲活性。进一步化学成分研究获得了8个单体缩酚酸环醚类化合物(图1)。缩酚酸环醚(depsidone)是由两个苔黑素(orcinol)单体通过酯键和醚键连接而成的聚酮类化合物^[10]。这类化合物具有广泛的生物学活性,包括抗炎、抗细菌、抗真菌、抗肿瘤、抗紫外线等^[11,12]。本研究评估了这类缩酚酸环醚类化合物的杀灭象甲活性。

结果与讨论

1 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末, HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 349.091 9 ($[M+H]^+$, $C_{17}H_{17}O_8^+$; calcd. 349.091 7), 结合 ^{13}C NMR 图谱分析, 推测分子式为 $C_{17}H_{16}O_8$, 不饱和度 10。 1H NMR 谱图分析表明该化合物含有 2 个甲基 (δ_H 2.27 和 2.37)、1 个甲氧基 (δ_H 3.91) 以及 3 个芳香

氢 (δ_H 5.83、6.32 和 6.35) (表 1)。 ^{13}C NMR 谱图显示化合物共含有 17 个碳原子, 包括 2 个羰基碳 (δ_C 171.1 和 174.8)、3 个 sp^3 杂化碳 (δ_C 15.3、20.1 和 52.7), 其余均为 sp^2 不饱和碳。HMBC 谱图(图 2) 显示 6'- CH_3 上的氢与 1'、5' 和 6' 位碳相关, H-3' 与 1'、2'、4'、5'、5'-COOH 上的碳相关, 表明存在 1 个 orsellinic acid 类结构片段。同时, 在 HMBC 谱图中, 6- CH_3 与 C-1、C-5 和 C-6 相关, H-3 与 C-1、C-2、C-4、C-5 和 C-7 相关, H-5 与 C-1 和 C-3 相关, 提示化合物中存在另 1 个 orsellinic acid 类似结构片段。7-O CH_3 与 C-1 和 C-7 相关表明存在 1 个羧酸甲酯连接在 C-1 上。根据以上信息, 推测化合物 **1** 为缩酚酸环醚类化合物。进一步通过 1D NMR 的数据比较, 发现化合物 **1** 与 corynether B (**2**) 结构相似^[13], 其中 1H NMR 比对表明化合物 **1** 结构相比化合物 **2** 少了 1 个芳香氢 (δ_H 6.22), 推测可能被其他官能团取代。 ^{13}C NMR 谱图的比对显示化合物 **1** 比化合物 **2** 结构中多了 1 个羰基碳 (δ_C 174.8)。综合以上分析, 推断化合物 **1** 为化合物 **2** 在 5' 位被羧基取代的类似物, 化合物 **1** 命名为 corynether C。

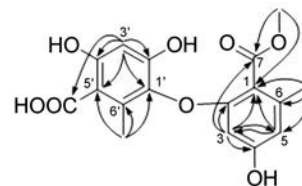


Figure 2 Key HMBC correlations (arrows) of **1**

2 活性评价及讨论

叶片喷洒饲喂法测定单体化合物杀稻水象甲活性结果显示, 化合物 **1**~**8** 在 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度下均无杀灭稻水象甲活性。

尽管杀虫活性不理想, 然而通过分析发现本研究获得的 8 个次生代谢产物均属于 depsidone 类型化合物。结合文献^[14], 发现此类化合物具有很强的抗氧

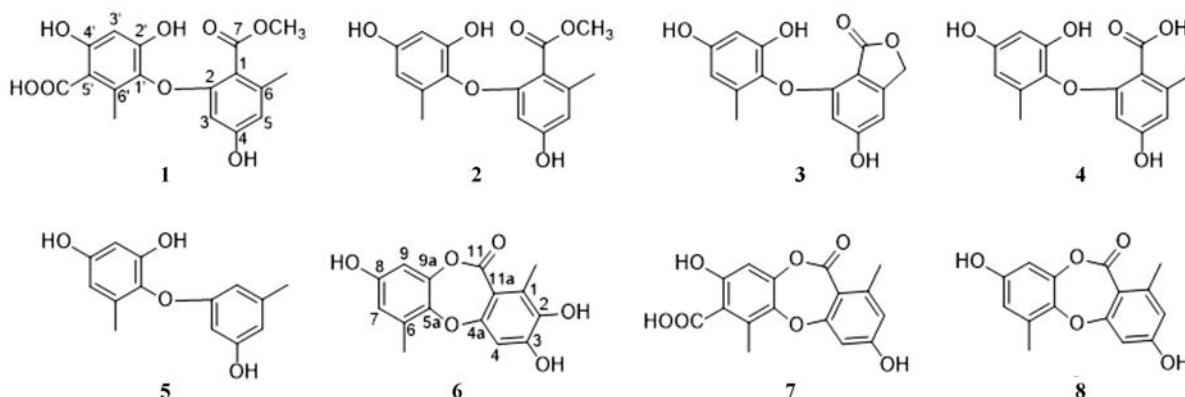


Figure 1 Structures of compounds **1**–**8**

Table 1 ^1H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) NMR data of **1** in CD_3OD

Position	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)	HMBC
1	115.0		
2	158.6		
3	99.5	5.83, d (1.5)	1,2,4,5,7
4	161.0		
5	111.7	6.32, d (1.5)	1,3,6- CH_3
6	140.3		
7	171.1		
1'	135.1		
2'	163.3		
3'	102.8	6.35, s	1',2',4',5',5'-COOH
4'	156.8		
5'	106.3		
6'	136.8		
6- CH_3	20.1	2.27, s	1,5,6
6'- CH_3	15.3	2.37, s	1',5',6'
7-O CH_3	52.7	3.91, s	1 (weak),7
5'-COOH	174.8		

化和清除自由基活性,活性跟抗坏血酸相当。另外,此类化合物先前主要分离自地衣植物,具有很强的紫外线吸收能力,参与地衣植物应对强紫外线的保护机制^[15]。本研究以喜强光照植物艾纳香为植物材料,从其内生真菌 *C. cassiicola* J9 中获得大量 depsidone 类化合物,提示寄主植物艾纳香可能会通过内生真菌产生的 depsidone 类次生代谢产物来协助抵御来自太阳光的强紫外辐射,本研究对解释艾纳香内生真菌与寄主植物的互作关系具有重要参考价值。

实验部分

核磁共振波谱仪 (Bruker Avance DRX-500 MHz); 高分辨质谱仪 (Waters Synapt G2, USA), Waters 2489 半制备液相色谱系统 (Waters Corporation, Milford, MA, USA); Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR 红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific); SW-CJ-1D 洁净工作台 (江苏苏洁净化设备厂), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB, Sweden); ODS-A 反相键和硅胶 (北京慧德易科技有限责任公司); 高效液相色谱柱 YMC-Pack ODS-A (5 μm , 250 mm \times 10 mm), GF₂₅₄ 薄层硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); 石油醚、乙酸乙酯、氯仿、甲醇等均为分析纯 (天津市富宇精细化工有限公司)。

植物内生真菌分离自海南黎药植物艾纳香 *B. balsamifera* (L.) DC., 植物材料于 2017 年 12 月采自农业农村部儋州药用植物种质资源圃, 内生真菌的鉴定采用之前报道的方法^[16], 内生真菌采用 ITS 序列分析鉴定为 *C. cassiicola*, 菌株编号为 J9, 保存在中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所南药研究室。

1 次生代谢产物的提取分离

1.1 菌株发酵 将目标菌株接种到 PDA 平板培养基上, 室温培养 1 周, 作为发酵种子。500 mL 三角瓶中装有 60 g 大米, 加水 80 mL, 121 $^{\circ}\text{C}$ 高压蒸汽灭菌 20 min, 获得无菌大米培养基。目标菌株发酵种子无菌条件下切块后接种到大米培养基中, 室温静置培养 1 个月, 加入乙酸乙酯终止发酵。

1.2 提取分离 将发酵的大米培养基用乙酸乙酯提取 3 次, 每次 30 min, 合并, 减压浓缩获得粗提物 (13 g)。采用硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇梯度洗脱 (100/0, 99/1, ..., 0/100), 根据薄层色谱检测合并, 获得 4 个组分 (F1~F4)。F2 组分用甲醇溶解, 经 ODS-A 反相柱分离, 分别用甲醇/水 (3:7, 1:0) 洗脱, 共得 3 个组分 (F2-1, F2-2, F2-3), 组分 F2-1 甲醇溶解, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱分离, 甲醇洗脱, 薄层检测合并得 3 个流分 (F2-1-1, F2-1-2, F2-1-3), F2-1-2 采用 HPLC 制备, 以甲醇-水 (72:28, V/V) 为流动相, 分得化合物 **2** (20 mg, $t_{\text{R}} = 26.5$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹)、化合物 **1** (20 mg, $t_{\text{R}} = 27.5$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹) 和化合物 **8** (15 mg, $t_{\text{R}} = 28.6$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹)。F2-1-3 甲醇溶解, 采用 HPLC 制备, 以甲醇-水 (75:25, V/V) 为流动相, 得化合物 **6** (30 mg, $t_{\text{R}} = 25.5$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹) 和 **7** (25 mg, $t_{\text{R}} = 31.7$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹)。组分 F2-2 甲醇溶解, Sephadex LH-20 凝胶柱分离, 薄层检测合并共得到 5 个流分 (F2-2-1, ..., F2-2-5), F2-2-2 甲醇溶解, 采用 HPLC 制备, 以甲醇-水 (65:35, V/V) 为流动相, 得化合物 **5** (20 mg, $t_{\text{R}} = 26.8$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹) 和组分 F2-2-2-1 (40 mg, $t_{\text{R}} = 22$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹), 组分 F2-2-2-1 以甲醇-水 (50:50, V/V) 为流动相进行分离, 得化合物 **4** (10 mg, $t_{\text{R}} = 21.8$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹) 和 **3** (10 mg, $t_{\text{R}} = 22$ min, 流速为 2 mL \cdot min⁻¹)。

2 菌株的鉴定

以 PDA 培养基上生长 3~5 天的菌株为实验材料, 液氮研磨提取 DNA, 参考文献方法^[16]对菌株 nrDNA 的 ITS 序列进行分析, 构建系统发育树, 确定系统分类地位。根据系统发育树, 该菌株与 *C. cassiicola* 聚类为一支, 因此该菌株命名为 *C. cassiicola* J9 (GeneBank: MK640660) (图 3)。

3 化合物结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末, HR-ESI-MS m/z 349.091 9 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_8^+$; calcd. 349.091 7); UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ): 211 (3.05), 250 (2.63), 301 (2.12) nm; IR ν_{max} : 3 247, 2 977, 1 693, 1 643, 1 610, 1 459, 1 381, 1 292, 1 194, 1 155, 1 101, 1 045, 1 000, 985, 952, 878, 844, 808, 770, 743, 685, 623 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CD_3OD , 500

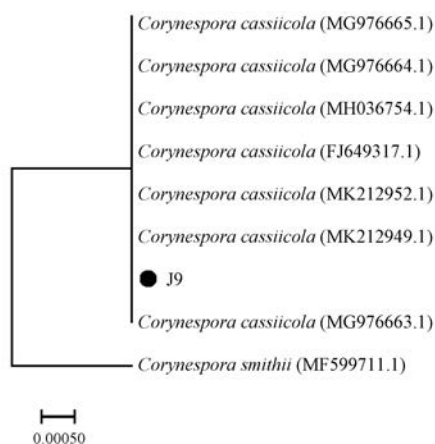


Figure 3 The phylogenetic tree of the endophytic fungus *C. cassiicola* J9

MHz) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 数据见表 1。

化合物 2 白色粉末, ESI-MS m/z 305.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 5.87 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 2.27 (3H, s, 6-CH₃), 2.02 (3H, s, 6'-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 172.1 (C-7), 161.8 (C-2), 159.7 (C-4), 157.0 (C-4'), 152.4 (C-2'), 140.8 (C-6), 135.5 (C-1'), 134.5 (C-6'), 116.0 (C-1), 112.3 (C-5), 110.2 (C-5'), 103.5 (C-3'), 100.4 (C-3), 53.5 (7-OCH₃), 20.9 (6-CH₃), 17.1 (6'-CH₃)。上述波谱数据与文献^[17]基本一致, 确定化合物 2 为 corynether B。

化合物 3 灰色粉末, ESI-MS m/z 289.070 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.48 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 6.29 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5'), 6.23 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3'), 5.96 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 5.24 (2H, s, H-8), 2.02 (3H, s, 6'-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 172.9 (C-7), 168.4 (C-2), 161.2 (C-4), 157.5 (C-4'), 154.4 (C-6), 152.2 (C-2'), 134.8 (C-1'), 134.4 (C-6'), 110.3 (C-5), 106.1 (C-5'), 103.8 (C-1), 103.6 (C-3'), 102.7 (C-3), 71.3 (C-8), 17.0 (6'-CH₃)。上述波谱数据与文献^[17]基本一致, 确定化合物 3 为 corynetherlactone A。

化合物 4 棕色粉末, ESI-MS m/z 289.072 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5'), 6.23 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3'), 5.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 2.35 (3H, s, 6-CH₃), 2.06 (3H, s, 6'-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 173.8 (C-7), 161.5 (C-4), 159.3 (C-2), 157.0 (C-4'), 152.3 (C-2'), 140.6 (C-6), 135.6 (C-1'), 134.6 (C-6'), 117.4 (C-1), 112.5 (C-5), 110.2 (C-5'), 103.5 (C-3'), 100.5 (C-3), 21.1 (6-CH₃), 17.1 (6'-CH₃)。

上述波谱数据与文献^[11,17]基本一致, 确定化合物 4 为 corynether A。

化合物 5 白色粉末, ESI-MS m/z 247.06 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.30 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1), 6.25 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 6.18 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5'), 6.08 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3'), 2.18 (3H, s, 6-CH₃), 1.99 (3H, s, 6'-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 161.7 (C-2), 160.0 (C-4), 156.4 (C-4'), 152.3 (C-2'), 142.1 (C-6), 135.7 (C-1'), 134.8 (C-6'), 111.1 (C-5), 110.2 (C-5'), 108.9 (C-1), 103.3 (C-3'), 101.0 (C-3), 22.5 (6-CH₃), 17.2 (6'-CH₃)。上述波谱数据与文献^[17]基本一致, 确定化合物 5 为 diaryl ether。

化合物 6 灰色粉末, ESI-MS m/z 289.07 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.61 (1H, s, H-4), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-9), 2.36 (3H, s, 6-CH₃), 2.31 (3H, s, 1-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 166.5 (C-11), 158.2 (C-4a), 156.4 (C-8), 152.1 (C-3), 147.0 (C-9a), 144.9 (C-5a), 143.5 (C-2), 133.0 (C-6), 130.3 (C-1), 115.5 (C-7), 114.4 (C-11a), 106.6 (C-9), 105.7 (C-4), 16.9 (6-CH₃), 14.5 (1-CH₃)。上述波谱数据与文献^[17]基本一致, 确定化合物 6 为 corynesidone C。

化合物 7 灰色粉末, ESI-MS m/z 317.07 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.59 (1H, s, H-9), 6.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 2.66 (3H, s, 6-CH₃), 2.40 (3H, s, 1-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 174.4 (-COOH), 165.3 (C-4a), 164.9 (C-3), 164.6 (C-3), 161.3 (C-8), 150.5 (C-a), 147.6 (C-1), 144.0 (C-5a), 135.3 (C-6), 117.8 (C-7), 113.9 (C-11a), 108.1 (C-9), 106.6 (C-4), 22.1 (1-CH₃), 15.7 (6-CH₃)。上述波谱数据与文献^[17]基本一致, 确定化合物 7 为 corynesidone D。

化合物 8 白色粉末, ESI-MS m/z 271.06 $[\text{M}-\text{H}]^-$, ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.55 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.47 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-9), 6.47 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 2.40 (3H, s, 1-CH₃), 2.37 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 166.2 (C-4a), 165.8 (C-11), 164.3 (C-3), 156.5 (C-8), 147.4 (C-1), 146.9 (C-9a), 144.1 (C-5a), 133.3 (C-6), 117.5 (C-7), 115.6 (C-2), 114.1 (C-11a), 106.7 (C-4), 106.6 (C-9), 22.2 (1-CH₃), 16.9 (6-CH₃)。上述波谱数据与文献^[14,17]基本一致, 确定化合物 8 为 corynesidone A。

4 活性测试

叶片喷洒饲喂试验采用 Li 等^[13]报道的方法: 将待测化合物分别用 1% 的氮酮溶液溶解, 获得 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 样品溶液, 将新鲜采集的叶片喷洒样品溶液, 挥干。取直径 9 cm 的玻璃培养皿, 底部铺一层水饱和滤纸, 将喷洒好的叶片置于滤纸上保湿, 每个培养皿中饲喂 20 只稻水象甲, 1% 的氮酮溶液做空白, 实验重复 3 次, 24 h 后观察虫体的死亡情况, 由于象甲具有假死性, 以象甲肢体是否舒展以及将虫体放进水中 30 s 后是否移动作为死亡判断标准。实验结果采用 Abbot 公式^[18]计算校正死亡率。

References

- [1] Zhang HW, Song YC, Tan RX. Biology and chemistry of endophytes [J]. Nat Prod Rep, 2006, 23: 753-771.
- [2] Wang HH, Li G, Peng XP, et al. Secondary metabolites from *Colletotrichum fiorinae* F18, an endophytic fungus isolated from the medicinal plant *Mahonia fortunei* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2018, 53: 1862-1867.
- [3] Cook D, Gardner DR, Lee ST, et al. A swainsonine survey of North American Astragalus and Oxytropis taxa implicated as locoweeds [J]. Toxicon, 2016, 118: 104-111.
- [4] Yuan C, Ding G, Wang H, et al. Phytotoxic secondary metabolites from the endolichenic fungus *Myxotrichum* sp. [J]. Chem Nat Compd, 2018, 54: 638-641.
- [5] Redman RS, Sheehan KB, Stout RG, et al. Thermotolerance generated by plant / fungal symbiosis [J]. Science, 2002, 298: 1581-1581.
- [6] Yang HX, Ai HL, Feng T, et al. Trichothecrotocins A-C, antiphytopathogenic agents from potato endophytic fungus *Trichothecium crotocinigenum* [J]. Org Lett, 2018, 20: 8069-8072.
- [7] Zhang XY, Liu ZL, Sun BD, et al. Bioactive resorcylic acid lactones with different ring systems from desert plant endophytic fungus *Chaetosphaeronema hispidulur* [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66: 8976-8982.
- [8] China Flora Editorial Board of CAS. Flora of China (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1988: 19-21.
- [9] Cook D, Gardner DR, Pfister JA. Swainsonine-containing plants and their relationship to endophytic fungi [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62: 7326-7334.
- [10] Nguyen KH, Chollet-Krugler M, Gouault N, et al. UV-protectant metabolites from lichens and their symbiotic partners [J]. Nat Prod Rep, 2013, 30: 1490-1508.
- [11] Russo A, Piovano M, Lombardo L, et al. Lichen metabolites prevent UV light and nitric oxide-mediated plasmid DNA damage and induce apoptosis in human melanoma cells [J]. Life Sci, 2008, 83: 468-474.
- [12] Hall RSB, Bornman JF, Björn LO. UV-induced changes in pigment content and light penetration in the fruticose lichen *Cladonia arbuscula* ssp. Mitis [J]. J Photochem Photobiol B, 2002, 66: 13-20.
- [13] Li XY, Wang YH, Yang J, et al. Acaricidal activity of cyclodipeptides from *Bacillus amyloliquefaciens* W1 against *Tetranychus urticae* [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66: 10163-10168.
- [14] Chomcheon P, Wiyakrutta S, Sriubolmas N, et al. Aromatase inhibitory, radical scavenging, and antioxidant activities of depsidones and diaryl ethers from the endophytic fungus *Corynespora cassiicola* L36. [J]. Phytochemistry, 2009, 70: 407-413.
- [15] Huneck S, Yoshimura I. Identification of Lichen Substances [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1996..
- [16] Yuan C, Li G, Zhang YB, et al. Secondary metabolites of an endophytic fungus *Diaporthe* sp. derived from *Blumea balsamifera* (L.) DC. [J]. Acta Microbiol Sin (微生物学报), 2019, 4: 753-761.
- [17] Okoye FBC, Lu S, Nworu CS, et al. Depsidone and diaryl ether derivatives from the fungus *Corynespora cassiicola*, an endophyte of *Gongronema latifolium* [J]. Tetrahedron Lett, 2013, 54: 4210-4214.
- [18] Abbott WS. A method of computing the effectiveness of an insecticide [J]. J Econ Entomol, 1925, 18: 265-267.