

# 长柄炭角菌大米发酵物中一个新的聚酮类化合物

赵琪璐, 王 妍, 杜家慧,

唐晓涵, 胡乐水, 赵珍珠\*, 陈 辉\*

河南中医药大学药学院, 郑州 450046

**摘 要:** 研究长柄炭角菌 *Xylaria longipes* 大米发酵物化学成分及其生物活性。应用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备型高效液相色谱等多种分离手段对长柄炭角菌大米发酵物乙酸乙酯部位进行化学成分研究, 得到 3 个化合物, 根据 MS 和 NMR 等波谱学方法确定其结构, 分别为 1-(3-ethyl-1,2,6-trihydroxycyclohexyl)-3-hydroxy-2-(methoxymethyl)propan-1-one ( **1** )、(2*E*,4*E*)-6,8-dimethyldeca-2,4-dienoic acid ( **2** ) 和 (2*E*,4*E*)-8-methyldeca-2,4-dienoic acid ( **3** )。化合物 **1** 为新的化合物, 化合物 **2** 和 **3** 作为天然产物首次报道。三种抗细胞增殖模型 (角质细胞 HaCaT、刀豆蛋白诱导的 T 淋巴细胞和脂多糖诱导的 B 淋巴细胞) 活性筛选结果显示, 这些化合物均未表现出明显的生物作用。

**关键词:** 长柄炭角菌; 大米发酵物; 化学成分; 聚酮

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

## One new polyketone from the rice fermentation of *Xylaria longipes*

ZHAO Qi-lu, WANG Yan, DU Jia-hui, TANG Xiao-han, HU Le-shui, ZHAO

Zhen-zhu\*, CHEN Hui\*

*School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China*

**Abstract:** This study aims to investigate the chemical constituents from the rice fermentation of *Xylaria longipes* and their biological activities. Three polyketones were isolated from the ethyl acetate layer of the rice fermentation of *X. longipes* by silica gels, Sephadex LH-20 column chromatograph, and HPLC methods. Their structures were established based on NMR, MS and other spectroscopic techniques. 1-(3-Ethyl-1,2,6-trihydroxycyclohexyl)-3-hydroxy-2-(methoxymethyl)propan-1-one (**1**) is a new compound. (2*E*,4*E*)-6,8-dimethyldeca-2,4-dienoic acid (**2**) and (2*E*,4*E*)-8-methyldeca-2,4-dienoic acid (**3**) were reported as natural products for the first time. Their antiproliferative activities of compounds against three cell models (keratinocyte HaCaT cell line, concanavalin A-induced T cells, and lipopolysaccharide-induced B cells) were evaluated, but none showed significant activities.

**Key words:** *Xylaria longipes*; rice fermentation; chemical constituents; polyketone

炭角菌属 (*Xylaria*) 属于子囊菌门 (Ascomycota) 炭角菌亚纲 (Xylariomycetidae) 炭角菌目 (Xylariales) 炭角菌科 (Xylariaceae), 其真菌的子实体性温, 味微苦, 生物活性高且安全无副作用<sup>[1-4]</sup>。炭角菌的次生代谢产物主要有细胞松弛素类、萜类、酮类、甾体类、内酯类生物碱和聚酮类化合物, 且大都具有抑菌、抗氧化、抗肿瘤、酶抑制和免疫调节等多

种药理活性，显示了较好的研究价值和开发应用前景<sup>[4-7]</sup>。炭角菌属的长柄炭角菌 *Xylaria longipes*，分离自桦剥管孔菌，是典型的菌生菌<sup>[5]</sup>。真菌的发酵方式主要为液体发酵和固体发酵，不同的发酵方式能够诱导真菌“沉默基因”的表达，从而产生多种代谢产物，而大米发酵是固体发酵中最常用的发酵模式。文献调研发现，长柄炭角菌子实体中含有蒽醌、甾体等成分<sup>[8]</sup>；它的发酵产物中也含有多种活性物质，如具有免疫抑制作用二萜类<sup>[5,9]</sup>、神经保护作用的甲基丁二酸类<sup>[10]</sup>以及细胞毒性的松弛素类<sup>[11]</sup>等。桦剥管孔菌子实体富含多糖、羊毛甾烷三萜、甾体<sup>[12-14]</sup>。蘑菇内生真菌种类丰富，其代谢产物多种，且可以与宿主发生相互作用。银屑病是一种难以治愈的自身免疫疾病，角质细胞和 T、B 淋巴细胞异常活化增殖是其内外发病因素<sup>[15]</sup>。为进一步研究桦剥管孔菌内生真菌长柄炭角菌的物质基础和抗银屑病潜力，本文对其大米发酵物的化学成分进行分离、鉴定和细胞增殖抑制实验，以期丰富长柄炭角菌的药效物质基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

长柄炭角菌 *Xylaria longipes* 分离自木腐菌桦剥管孔菌 *Fomitopsis betulinus* (*Piptoporus betulinus* (Bull.ex Fr.) Karst.)。 *F. betulinus* 于 2012 年采自吉林省长白山国家自然保护区，由北京林业大学菌物分类学戴玉成教授鉴定。 *X. longipes* 由  $\beta$ -tubulin 基因测序确定 (GenBank Accession No. MN583256)。该菌的样本保存于 PDA 培养基，存放于河南中医药大学中药与天然药物化学学科 (No. HFG1018)。

### 1.2 动物和细胞

BALB/c 小鼠 10 只，6~8 周龄，体质量 25~30 g，购于北京华阜康生物科技股份有限公司，生产许可证号 SCXK (京) 2019-0008。动物在室温 (23±3) °C，相对湿度 50%，光照周期 12 h/12 h 环境下饲养，饲养过程中自由饮食饮水。实验由河南中医药大学伦理委员会审核批准，伦理审批号为 DWLL202003116。

HaCaT STR 细胞 (上海富衡生物科技有限公司)。

### 1.3 仪器与试剂

Bruker Avance III 500 MHz 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司)；Agilent 1260 Series 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司)；AB SCIEX Qtrap 5500 三重四级杆质谱仪 (美国 AB 公司)，LC-52 高压制备液相色谱仪 (北京赛谱锐思科技有限公司)；FLEXA-HP 中压快速制备色谱

仪 HP-Q-P050 (天津博纳艾杰尔科技有限公司); N-1300D-WB 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); Model 680 酶标仪 (美谷分子仪器上海有限公司)。

柱色谱硅胶 (200~300 目)、薄层色谱硅胶板 (5 cm×10 cm, 青岛海洋化工厂); 柱色谱填料 MCI gel CHP-20、大孔树脂 Diaion HP-20 (日本三菱化学); 柱色谱填料 Sephadex LH-20 (美国 GE Healthcare 公司); 色谱柱 ZORBAX RX-C8 (9.4×250 mm, 粒径 5 μm) (美国 Agilent 公司); 柱色谱填料 RP<sub>18</sub> (12 nm, 粒径 50 μm)、色谱柱 YMC-PACK ODS-A (250×20 mm, 粒径 5 μm)、色谱柱 YMC-PACK ODS-A (250×10 mm, 粒径 5 μm; 日本 YMC 公司); 色谱纯甲醇 (天津四友精细化学品有限公司); 色谱纯乙腈 (德国 Merck 公司); 分析纯乙酸乙酯、石油醚、丙酮 (天津富宇精细化学品有限公司)。地塞米松 (北京百灵威科技有限公司, 批号: LG50R53, 纯度≥96%); 甲氨蝶呤 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号: B2226203, 纯度≥99%); 刀豆蛋白 A (concanavalin A, ConA; 批号: 1124G031, 纯度≥99%)、葡萄糖 (上海源叶生物科技有限公司); 马铃薯葡萄糖琼脂培养基 (potato dextrose agar, PDA; 北京酷来搏科技有限公司, 批号: PM48174112); 脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS; 批号: 3230506001, 纯度≥99%)、CCK-8 试剂盒、RPMI 1640 培养基 (北京索莱宝科技有限公司); 猪肉蛋白胨 (北京奥博星生物技术有限公司); 酵母 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 胎牛血清 (杭州四季青生物工程材料有限公司)。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 发酵

葡萄糖蛋白胨酵母粉培养基液体发酵 (GPY): 每升蒸馏水包含葡萄糖 (20 g)、猪肉蛋白胨 (1.5 g)、酵母 (5 g)、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.5 g) 和 MgSO<sub>4</sub> (0.5 g) 组成。GPY 液体发酵 2 瓶 (350 mL/瓶) 灭菌后接种长柄炭角菌, 摇床培养, 在恒温 24 °C, 转速 150 r/min 条件下暗培养发酵 7 d; 20 kg 大米和蒸馏水按照 1:1.3 (m/m) 添加到组培瓶 (480 mL) 里, 高压灭菌; 将培养好的液体菌丝倒入灭菌后的组培瓶, 暗培养 40 d。

### 1.4.2 提取分离

20 kg 大米发酵结束后, 将菌丝体转移到提取罐中, 95%乙醇超声提取, 每次 3 h, 减压浓缩, 合并浓缩液, 加入等量乙酸乙酯萃取 4 次, 萃取液经减压浓缩得到乙酸乙酯部位浸膏 233.9 g。乙酸乙酯部位浸膏过大孔树脂色谱柱, 依次用 20%、40%、60%、80%、100%乙醇-水 (V/V) 梯度洗脱, 洗脱液经减压浓缩, 薄层检识后合并, 共得到 8 个组分 (A~H)。

B 部分 (68.3 g) 经 MCI 色谱柱, 以甲醇-水 (20%、40%、60%、80%、100%) 梯度洗脱后得到 4 个组分 (B1~B4)。组分 B2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱以甲醇为洗脱剂进行洗脱得到 6 个组分 (B2a~B2f)。其中 B2d 经半制备 HPLC (乙腈-水 15%→100%, 流速 4 mL/min) 分离纯化得到化合物 **2** (8.3 mg,  $t_R = 40.0$  min)。C 部分 (15.8 g) 经 MCI 色谱柱, 以甲醇-水 (20%、40%、60%、80%、100%) 梯度洗脱后得到 5 个组分 (C1~C5)。组分 C1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离得到 3 个组分 (C1a~C1c)。其中组分 C1a 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (丙酮) 分离得到 3 个组分 (C1a1~C1a3)。组分 C1a2 经正相硅胶柱得到 9 个组分 (C1a2a~C1a2i)。组分 C1a2d 经半制备 HPLC (甲醇-水 50%→100%, 流速 8 mL/min) 分离得到 3 个组分 (C1a2d1~C1a2d3)。C1a2d1 经半制备 HPLC (乙腈-水 30%, 流速 7 mL/min) 分离纯化得到化合物 **3** (11.2 mg,  $t_R = 32.5$  min)。组分 C1a2d2 经半制备 HPLC (乙腈-水 30%→30%, 流速 7 mL/min) 分离纯化得到化合物 **1** (4.1 mg,  $t_R = 13.2$  min)。

#### 1.4.3 CCK-8 法评价化合物的抗细胞增殖作用

根据文献报道, 本文以永生化的角质细胞 HaCaT 为模型, 采用 CCK-8 法评价化合物 **1~3** 的抗角质细胞增殖作用 (阳性对照药为甲氨蝶呤) [16,17]; 同时, 以 BALB/c 小鼠脾脏制成的原代淋巴细胞悬液, 在体外通过丝裂原 ConA 和 LPS 分别诱导 T、B 淋巴细胞过度增殖模型, 采用 CCK-8 法评价化合物 **1~3** 的淋巴细胞增殖抑制作用 (阳性对照药为地塞米松) [17,18]。

## 2 结果

### 2.1 结构鉴定

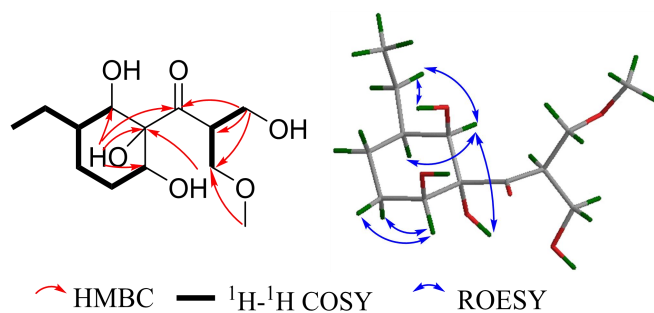


图 1 化合物 **1** 的主要二维相关

Fig. 1 Key 2D correlations of compound **1**

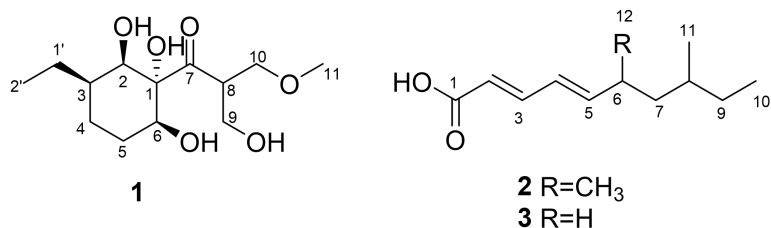


图 2 化合物 1-3 的化学结构

Fig. 2 The chemical structures of compounds 1-3

**化合物 1** 无色油状；HR-ESI-MS:  $m/z$  299.147 2  $[M + Na]^+$  (计算值为 299.147 1)，结合  $^{13}C$  NMR 谱图分析，确定其分子式为  $C_{13}H_{24}O_6$ ，不饱和度为 2。UV (MeOH)  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) 为 203 (2.00) nm，提示结构中不存在大的共轭系统；IR (MeOH) 光谱中在 3 371、2 934、1 701、1 462  $cm^{-1}$  处有吸收，说明结构中存在羟基和羰基。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ) (见表 1) 显示 2 个与氧相连的次甲基氢信号  $\delta_H$  4.06 (br d,  $J = 9.6$  Hz, H-6)、 $\delta_H$  3.94 (br d,  $J = 4.5$  Hz, H-2)；2 组与氧相连的亚甲基氢信号  $\delta_H$  3.53 (1H, dd,  $J = 9.6, 5.3$  Hz, H-9)，3.48 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz, H-9)，3.86 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz, H-10)，3.66 (1H, dd,  $J = 9.6, 8.0$  Hz, H-10)；1 个甲氧基氢信号  $\delta_H$  3.34 (3H, s, H<sub>3</sub>-11)；1 个甲基氢信号  $\delta_H$  0.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, H<sub>3</sub>-2')。 $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ) (见表 1) 显示其含有 13 个碳，结合 DEPT 和 HSQC 分别归属为 1 个羰基碳信号  $\delta_C$  217.0 (C-7)；2 个与氧相连的次甲基碳信号  $\delta_C$  73.9 (C-2)、71.7 (C-6)；2 个与氧相连的亚甲基碳信号  $\delta_C$  72.4 (C-9)、62.1 (C-10)；1 个甲氧基碳信号  $\delta_C$  59.5 (C-11)；2 个次甲基碳信号  $\delta_C$  37.7 (C-3)、49.4 (C-8)；3 个亚甲基碳信号  $\delta_C$  19.4 (C-4)、28.0 (C-5)、25.0 (C-1')；1 个甲基碳信号  $\delta_C$  11.7 (C-2')。除一个羰基，说明该化合物为单环类。在  $^1H$ - $^1H$  COSY 中，H-3 ( $\delta_H$  1.76) 与 H-2、H<sub>2</sub>-4 ( $\delta_H$  1.54, 1.43)、H<sub>2</sub>-1' ( $\delta_H$  1.47, 1.37) 相关，H<sub>2</sub>-1' 与 H<sub>3</sub>-2' 相关，H<sub>2</sub>-5 ( $\delta_H$  1.98、1.84) 与 H<sub>2</sub>-4、H-6 相关，以及 H-8 ( $\delta_H$  3.94) 与 H<sub>2</sub>-9/10 相关，以上相关顺利链接两个结构片段 (见图 1)。在 HMBC 谱中，1-OH ( $\delta_H$  4.30) 与 C-1、C-2 和 C-6 相关，建立环己烷；1-OH 及 H<sub>2</sub>-10 到 C-7 相关，说明环己烷和 C<sub>9</sub>-C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> 通过羰基相连，而 H<sub>3</sub>-11 到 C-9 相关表明 9 位的羟基为甲氧基 (见图 1)。因此，化合物 1 的平面结构为 1-(3-ethyl-1,2,6-trihydroxycyclohexyl)-3-hydroxy-2-(methoxymethyl)propan-1-one。进一步分析化合物 1 的偶合常数，环己烷中 H-2 和 H-6 均呈现宽双峰，依据经典的卡普拉斯方程 (Karplus Equation)，提示 H-2 和 H-6 与邻位氢的二面角为  $60^\circ$  左右。因此，H-2、H-3 和 H-6 位于平

伏键，朝向为 $\alpha$ 。以上推断与 ROESY 图谱相关（H-2 与 H-3/H-1'相关，2-OH 与 H-1'相关，H-6 与 H<sub>2</sub>-5 均相关）一致。同时，在 ROESY 谱中，1-OH 与 H-2 相关提示 1-OH 的朝向为 $\alpha$ 。因此，化合物 **1** 的结构进一步确定为 1-(3 $\beta$ -ethyl-1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,6 $\beta$ -trihydroxycyclohexyl)-3-hydroxy-2-(methoxymethyl)propan-1-one（见图 2）。

表 1 化合物 **1** 的 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz) 和 <sup>13</sup>C NMR (125 MHz) 数据 (CDCl<sub>3</sub>)

Table 1 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz) and <sup>13</sup>C NMR (125 MHz) spectral data of compound **1** (CDCl<sub>3</sub>)

No.	$\delta_{\text{H}}$ ( $J$ in Hz)	$\delta_{\text{C}}$
1	-	76.0
2	3.93, br d (4.5)	73.9
3	1.76, m	37.7
4	1.54, td (14.1, 3.9) ; 1.43, m	19.4
5	1.98, br t (14.1) ; 1.84, br d (14.1)	28.0
6	4.06, br d (9.6)	71.7
7	-	217.0
8	3.96, m	49.4
9	3.53, dd (9.6, 5.3) ; 3.48, t (9.6)	72.4
10	3.86, t (9.6) ; 3.66, dd (9.6, 8.0)	62.1
11	3.34, s	59.5
1'	1.47, m 1.37, m	25.0
2'	0.93, t (7.5)	11.7
1-OH	4.30, s	-
2-OH	3.74, d (4.5)	-
6-OH	4.16, d (9.6)	-
10-OH	3.13, br s	-

化合物 **2** 黄色油状。ESI-MS:  $m/z$  197 [M + H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.34 (1H, dd,  $J$  = 15.3, 10.9 Hz, H-3), 6.16 (1H, dd,  $J$  = 15.0, 10.6 Hz, H-4), 6.03 (1H, dd,  $J$  = 15.0, 8.3 Hz, H-5), 5.79 (1H, d,  $J$  = 15.3 Hz, H-2), 2.38 (2H, m, H-6), 1.32 (1H, m, H-8), 1.02 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-12), 0.85 (3H, m, H-11), 0.84 (3H, m, H-10)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 172.5 (C-1), 118.2 (C-2), 152.0 (C-3), 126.5 (C-4), 147.7 (C-5), 35.0 (C-6), 43.8 (C-7), 32.0 (C-8), 29.9 (C-9), 11.2 (C-10), 20.9 (C-11), 19.0 (C-12)。以上核磁数据与文献

[19]报道基本一致, 故鉴定化合物为(2*E*,4*E*)-6,8-dimethyldeca-2,4-dienoic acid。

**化合物 3** 黄色油状, ESI-MS  $m/z$  183  $[M + H]^+$ , 分子式为  $C_{11}H_{18}O_2$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.34 (1H, dd,  $J = 15.3, 9.8$  Hz, H-3), 6.20 (2H, m, H-4/5), 5.78 (1H, d,  $J = 15.3$  Hz, H-2), 1.45 (1H, m, H-8), 0.87 (6H, m, H-10/11)。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 7.24 (1H, dd,  $J = 15.3, 10.9$  Hz, H-3), 6.24 (1H, dd,  $J = 15.5, 10.9$  Hz, H-4), 6.06 (1H, dd,  $J = 15.5, 8.3$  Hz, H-5), 5.80 (1H, d,  $J = 15.3$  Hz, H-2), 0.98 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-11), 0.83 (3H, m, H-10)。 $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 174.0 (C-1), 120.7 (C-2), 148.9 (C-3), 127.0 (C-4), 145.0 (C-5), 34.8 (C-6), 43.8 (C-7), 29.8 (C-8), 29.7 (C-9), 11.6 (C-10), 19.2 (C-11)。以上核磁数据与文献<sup>[20]</sup>报道基本一致, 故鉴定化合物为(2*E*,4*E*)-8-methyldeca-2,4-dienoic acid。

## 2.2 活性测试结果

CCK-8 法测定了 3 个化合物对三种细胞 (角质细胞 HaCaT、ConA 诱导的 T 淋巴细胞、LPS 诱导的 B 淋巴细胞) 增殖抑制作用, 结果显示这些化合物均未表现出明显的生物活性。

## 3 结论

炭角菌属真菌在次级代谢产物方面具有多样性的特点, 新的萜类、甾醇类和生物碱等小分子化合物不断被发现, 炭角菌属真菌的提取物及化合物在抗氧化、抑菌、抗肿瘤、提高免疫力和对酶的抑制活性等方面展现出很好的研究前景。本研究对该菌株的化学成分进行了探索, 从中获得了 3 个聚酮类化合物, 化合物 **1** 是一个新化合物, 化合物 **2** 和 **3** 作为天然产物首次报道。角质细胞和 T、B 淋巴细胞增殖抑制活性结果表明这些化合物均未表现出明显的活性。前期研究表明, 长柄炭角菌液体发酵中的次生代谢产物主要为二萜类, 本研究发现的聚酮类丰富了长柄炭角菌的代谢产物种类。

## 参考文献

- 1 Song HB, Xu LC. Research status of chemical constituents of main medicinal fungi of *Xylaria*[J]. *J Chin Med Materia*(中药材), 2021, 44: 2716-2721.
- 2 Gao C, Luo J, Liu X, et al. Recent advances in the studies of chemical compositions and bioactivities of the genus *Xylaria*[J]. *Mycosystema*(菌物学报), 2016, 35: 767-781.
- 3 Wen SF, Cao Y, Yang LL, et al. Research progress on medicinal *Xylaria*[J]. *Edi Med Mushrooms*(食药菌), 2019, 27: 106-111.

- 4 Han HY,Duan YC,Peng S,et al.Advances on the secondary metabolites and pharmacological activities of *Xylaria*[J].World Sci Tec Mod Tradit Chin Med(世界科学技术-中医药现代化),2022,24:1738-1750.
- 5 Chen HP,Zhao ZZ,Cheng GG,et al.Immunosuppressive nor-isopimarane diterpenes from cultures of the fungicolous fungus *Xylaria longipes* HFG1018[J].J Nat Prod,2020,83:401-412.
- 6 Xu PP,You HC,Hu ZY,et al.Two new pimarane-type diterpenes from the metabolites of *Xylaria* sp. 290[J].Org Chem(有机化学),2013,33:2618-2621.
- 7 Ibrahim A,Sørensen D,Jenkins HA,et al.New diplosporin and agistatine derivatives produced by the fungal endophyte *Xylaria* sp. isolated from *Vitis labrusca*[J].Phytochem Lett,2014,9:179-183.
- 8 Ma BJ,Ruan Y,Liu JK.Chemical study on the fruiting bodies of *Xylaria longipes*[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2008,20:63-65.
- 9 Chen HP,Li J,Zhao ZZ,et al.Diterpenes with bicyclo[2.2.2]octane moieties from the fungicolous fungus *Xylaria longipes* HFG1018[J].Org Biomol Chem,2020,18:2410-2415.
- 10 Li J,Tan YF,Zhou SQ,et al.Neuroprotective methylsuccinic acid and enoic acid derivatives from the fungus *Xylaria longipes*[J].Phytochemistry,2023,10:113652.
- 11 Wang WX,Li ZH,He J,et al.Cytotoxic cytochalasans from fungus *Xylaria longipes*[J].Fitoterapia,2019,137:104278.
- 12 Kamo T,Asanoma M,Shibata H,et al.Anti-inflammatory lanostane-type triterpene acids from *Piptoporus betulinus*[J].J Nat Prod,2003,66:1104-1106.
- 13 Pleszczyńska M,Lemieszek MK,Siwulski M,et al.*Fomitopsis betulina* (formerly *Piptoporus betulinus*):the Iceman's polypore fungus with modern biotechnological potential[J].World J Microbiol Biotechnol,2017,33(5):83.
- 14 Khalilov Q,Li L,Liu Y,et al.Piptolinic acids F-J,five new lanostane-type triterpenoids from *Piptoporus betulinus*[J].Nat Prod Res,2019,33:3044-3051.
- 15 Shi YL.Interpretation of guideline for the diagnosis and treatment of psoriasis in China(2023 edition)[J].J Tongji Univ:Med Sci(同济大学学报:医学版),2023,44:631-633.
- 16 Zhu ZH,Lin LH,Su HC,et al.Effects of nickel sulfate on the proliferation,apoptosis and inflammatory expression of HaCaT cells[J].J Fujian Medical Univ(福建医科大学学报),2023,57:258-264.
- 17 Zhao ZZ,Zhang F, Ji BY,et al.Pyrrole alkaloids from the fruiting bodies of edible mushroom *Lentinula*



*edodes*[J].RSC Adv,2023,13:18223-18228.

- 18 Zhang YW,Fang YS,Wang SD,et al.Diterpenoids possessed immunosuppressive activity from *Tripterygium hypoglaucom*[J].Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2007,38:493-496.
- 19 Song YX,Cheng B,Zhu X,et al.Synthesis and cytotoxic evaluation of eremophilane sesquiterpene 07H239-a derivatives[J].Chem Pharm Bull(Tokyo),2011,59:1186-1189.
- 20 Tan SZ,Chen P,Zhu L,et al.Use of (*E,E*)-dienoic acids as switchable(*E,E*)-and(*Z,E*)-dienyl anion surrogates via ligand-controlled palladium catalysis[J].J Am Chem Soc,2022,144:22689-22697.

收稿日期: 2024-07-29 接受日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金项目(82003607); 河南省科技攻关项目(232102310426); 河南省博士后科研资助项目(HN2022078); 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(24IRTSTHN039)

\*通信作者 Tel: 86-371-65945879; E-mails: zzhenzhu0921@163.com, chh701@163.com