

长棘海星的体内脂肪酸成分及其生物学意义分析*

李厚金¹, 李淑青¹, 王 丰², 蓝文健²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学药学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 长棘海星是热带和亚热带海域珊瑚的最重要捕食者。首次报道了长棘海星体内总脂肪酸的提取方法及其成分与含量测定。用石油醚提取低极性组分, 经硅胶柱层析分离得到游离脂肪酸(酯); 用乙酸乙酯提取酯溶性神经酰胺及其衍生脂类, 提取物和残余的水溶性脂类分别经盐酸甲醇解, 水解产物再用石油醚提取。各提取及分离组分经 GC-MS 分析, 发现游离脂肪酸中有 C14~C20 的长链饱和与不饱和脂肪酸, 其中二十碳的 Ω -3 和 Ω -6 多价不饱和脂肪酸含量高, 如: 5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸甲酯(主要), 8, 11, 14-二十碳三烯酸, 5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸甲酯。在盐酸甲醇解产物中, 主要检测到系列饱和脂肪酸和高含量的甾醇成分。多价不饱和脂肪酸是维持细胞膜结构和功能的必要组分, 也是合成其它生理活性物质的前体化合物。据报道不饱和脂肪酸 5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸也有诱发长棘海星捕食反应的作用。5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸是长棘海星体内主要的必需不饱和脂肪酸, 长棘海星体内可能无法合成它, 所以必须不断地捕食含有该不饱和脂肪酸的珊瑚。本实验脂肪酸(酯)的分极性段提取处理方法, 能充分地提取出脂肪酸成分, 排除其它成分的干扰, 分析结果可靠, 且重现性好。研究发现长棘海星体内有高含量的、具有重要应用价值的多价不饱和脂肪酸和甾体激素, 这也为长棘海星的合理开发与利用提供了依据。

关键词: 长棘海星; 脂肪酸; 5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸; 诱捕剂

中图分类号: Q547 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)05-0055-06

Chemical Constituents and Its Biological Analyses of the Fatty Acids from the Whole Body of Starfish *Acanthaster planci*

LI Houjin¹, LI Shuqing¹, WANG Feng², LAN Wenjian²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In the tropical and subtropical ocean, the starfish *Acanthaster planci* was notorious for destroying coral. In this paper, we reported the extract, chemical constituent and content of fatty acids from the whole body of *Acanthaster planci*. The free fatty acids were extracted with petroleum ether and were separated on silicon gel column chromatography. The ethyl acetate-soluble lipid fraction and water-soluble lipid fraction were subjected to hydrochloric acid-catalyzed methanolysis, then were extracted with petroleum ether, respectively. Based on the GC-MS analysis, a series of C14~C20 saturated and unsaturated fatty acids were identified in free fatty acids. Prolific omega 3 and omega 6 polyunsaturated fatty acids were composed of 5, 8, 11, 14-eicosatetraenoic acid methyl ester (major), 8, 11, 14-eicosatrienoic acid and 5, 8, 11, 14, 17-eicosapentaenoic acid methyl ester. Saturated fatty acids and high content steroids were found in the extracts of methanolysis products. The omega fatty acids are the major building blocks of cellular membranes, and they keep the cell membrane optimally fluid. The omegas can

* 收稿日期: 2008-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20502036, 20602044); 广东省自然科学基金项目(05300667)

作者简介: 李厚金(1974年生), 男, 副教授; 通讯作者: 蓝文健; E-mail: lanwj@mail.sysu.edu.cn

convert to hormone like substances that influence metabolic activities. 5, 8, 11, 14 - eicosatetraenoic acid, which was previously found as feeding attractant, is the primary essential fatty acid of the starfish *Acanthaster planci*. It is postulated that eicosatetraenoic acid cannot be constructed within the body of starfish *Acanthaster planci* from other components by any known biosynthetic pathways, and therefore must be obtained from the diet. The effective methods used to extract the fatty acids according to their polarity respectively excluded interferes of other structural type components and gained perfect isolation and identification results with high accuracy and good repeatability in GC - MS experiments. The finding of high content of polyunsaturated fatty acids and bioactive steroids with promising application in the fields of drug and food industry will also provide useful information for further researches and exploitation on the starfish *Acanthaster planci*.

Key words: *Acanthaster planci*; fatty acid; 5, 8, 11, 14 - eicosatetraenoic acid; feeding attractant

我国南海,有丰富的海洋生物资源。我们近年开展南海海洋生物的活性次级代谢产物研究,取得了丰硕的研究成果^[1-6],但此前我们研究的对象主要是珊瑚和海绵,有关长棘海星 *Acanthaster planci* 的成分研究至今在国内尚未有开展。

长棘海星,广泛分布于热带、亚热带珊瑚礁环境。长棘海星全身长满毒刺,其体内毒素有多种显著生理活性,能阻断哺乳动物神经肌肉的传递、引起肝的严重退化^[7-8],对肿瘤细胞和病毒有抑制作用,有抗炎、止痛、降低血压、引起血小板和白血球减少、以及对红血球能产生溶血作用^[9]。长棘海星分泌的毒素还能引起海蜗牛、海葵等海洋生物的逃避反应^[10]。

长棘海星以珊瑚虫为食,是珊瑚礁的“杀手”。一个海星每年至少要吃掉 6 m² 的珊瑚,如果大规模繁殖,破坏更严重。上世纪 60 - 70 年代,在塞班岛、麻绍尔群岛和关岛的珊瑚礁 90% 以上的活珊瑚被长棘海星捕食了。经多年后恢复的珊瑚礁的种群结构完全改变,生物多样性遭严重破坏。一些珊瑚礁原本是 *Montipora* 和 *Acropora* 占优势,恢复后的珊瑚群落变成了由不被海星捕食的物种,如: *Porites*, *Millepora* 和 *Leptastrea* 占优势^[11]。我国南海,有丰富的珊瑚礁资源,长棘海星的分布也非常广泛,每年均要定期开展长棘海星的人工捕捞以保护珊瑚礁免遭大规模的破坏。

长棘海星为什么专门捕食珊瑚? 在 1976 年, Moore 等发现甜菜碱,精氨酸,脯氨酸和谷氨酸的混合物能引起长棘海星的胃外翻,能引起捕食反应。同年, Hanscomb 等报道了从珊瑚虫 *Acropora* 和 *Fungia* 中得到的相对分子质量大于 200 000 的黏蛋白也能引起长棘海星的捕食反应。在 1998 年, Teruya Toshiaki 等^[12]发现海胆 *Toxopneustes pileolus* 的内脏能产生引诱长棘海星捕食的物质 5, 8, 11,

14 - 二十碳四烯酸(又名花生四烯酸)和 α - 亚麻酸,而其它不饱和脂肪酸均没有诱捕活性,这是第一次报道不饱和脂肪酸对长棘海星有诱捕作用。

迄今为止,在国内外均未见有长棘海星体内总脂肪酸成分的研究报道。在长棘海星的体内化学成分研究中,发现了系列甾醇、神经酰胺及其衍生物、肽类等。神经酰胺是由长链脂肪酸和长链胺反应得到的,有些神经酰胺连接有糖基,以脑苷脂的形式存在,并且存在酯溶性和水溶性两种。神经酰胺及其衍生物经酸催化的甲醇解,可以得到游离的脂肪酸甲酯^[13-15]。

本论文针对长棘海星体内脂肪酸的分布和性质不同,采用了不同的溶剂对长棘海星进行提取处理,用石油醚提取了低极性组分,经硅胶柱层析分离得到了游离脂肪酸(酯);用乙酸乙酯提取了酯溶性神经酰胺及其衍生脂类,所得到的提取物和残余的水溶性脂类经盐酸甲醇解,水解产物再用石油醚提取。各提取及分离组分经 GC - MS 分析,测定了长棘海星体内总脂肪酸的分布、含量、组成,发现了其体内有高含量的二十碳四烯酸,分析了二十碳四烯酸在长棘海星捕食珊瑚中的化学生态学意义,探讨了长棘海星体内的不饱和脂肪酸、以及甾体等其它有用成分的开发潜力。

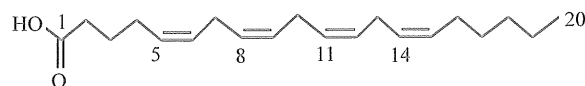


图 1 5, 8, 11, 14 - 二十碳四烯酸的结构式

Fig. 1 Structure of 5, 8, 11, 14 - Eicosatetraenoic acid

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

美国 Finnigan 公司 TRACE DSQ GC-MS 气相色谱

谱-质谱联用仪。

柱色谱用硅胶(200~300目),为青岛海洋化工厂生产;石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、甲醇均为分析纯,使用前重蒸。

长棘海星,2007年8月捕捞于三亚西岛附近海域,生物标样冷冻保存于中山大学化学与化学工程学院海洋天然产物研究室。

1.2 实验方法

1.2.1 长棘海星脂肪酸(酯)成分的提取与分离
捕捞的活体长棘海星14只,湿重5320g,搅碎,取其中的760g,用1500mL甲醇室温浸提5次,每次浸提时间为3d,得到浅红色的甲醇浸提液,合并提取液,在50℃下减压旋转蒸发除去甲醇得到粘稠状浓缩物16.2g;浓缩物加入100mL蒸馏水,用相同体积的石油醚萃取5次,浓缩得到石油醚提取物7.6g;水层再用相同体积的乙酸乙酯萃取5次,浓缩得到乙酸乙酯提取物3.5g;残余的水溶液在50℃下低温旋转蒸发浓缩得红褐色黏稠状水溶性浓缩物5.1g。

石油醚提取物用硅胶快速柱层析进行分离,以石油醚-乙酸乙酯-甲醇为梯度溶剂进行洗脱,其中以石油醚、石油醚/乙酸乙酯(体积比90/10)、石油醚/乙酸乙酯(体积比50/10)洗脱分别得到浅红色油状液体组分A(4.1g)、B(2.9g)、C(0.1g),用乙酸乙酯和甲醇洗脱得其它组分共0.5g。经 ^1H NMR初步分析,A、B两组分均含有长链脂肪酸酯化合物。

用乙酸乙酯萃取并浓缩得到的组分以氘代氯仿为溶剂,经 ^1H NMR分析,发现在高场区化学位移为1.25有多个亚甲基的信号,这是长链化合物的

特征信号;另外,在 δ 6.5~7.5区域存在多个活泼氢信号,这是神经酰胺类化合物中酰胺质子的特征共振信号;同时结合长棘海星已有的化学成分研究报告,推断该乙酸乙酯提取物含有混合神经酰胺类化合物。取200mg浓缩物,加20mL 6mol/L HCl,20mL甲醇溶液,在70℃进行封管反应24h。反应液除去甲醇后,用石油醚提取5次(5×30 mL),浓缩除去溶剂后得到样品D(57mg)。

取水溶性浓缩物200mg,同样经盐酸甲醇解,得到的反应液用石油醚提取得到样品E(35mg)。为了检测盐酸甲醇解得到的长链有机胺成分,残余的反应液用NaOH水溶液碱化至pH=10后,用石油醚提取5次(5×30 mL),提取液浓缩得到样品F(12mg)(见图2)。

1.2.2 GC-MS分析实验条件 DB-5MS毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μm)。程序升温:初始温度80℃,保持3min,以10℃/min升至130℃,再以2℃/min升至250℃,保持15min。进样口温度250℃,载气为氦气,流速为1mL/min,分流比为30:1,进样量1.0 μL 。质谱条件:离子源为EI源,70eV,离子源、连接口温度均为230℃。扫描质量范围为50~500amu,全扫描方式。

2 结果与讨论

2.1 实验结果分析

得到的A、B、C、D、E、F样品用氯仿溶解,进行气相色谱-质谱实验。气相色谱-质谱图(见图3)通过Xcalibur工作站NIST标准质谱图库进行化合物结构检索,按峰面积归一化法计算各个化合物的质量分数,结果见表1-3。

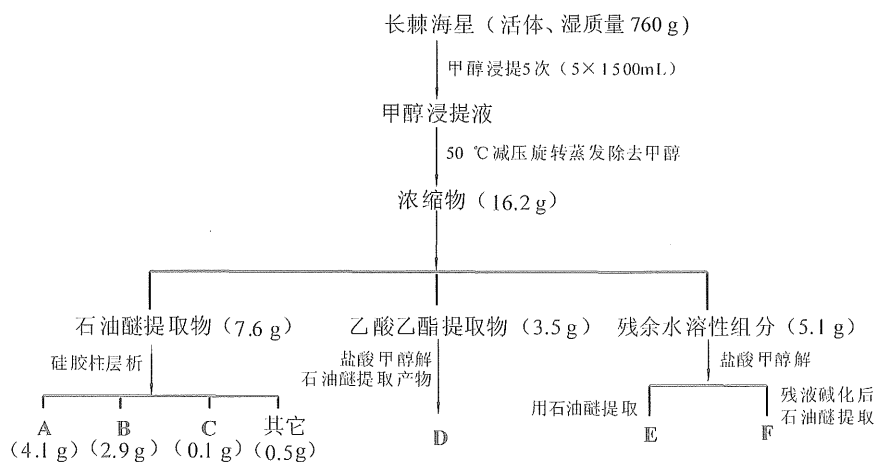


图2 长棘海星脂肪酸(酯)的提取、分离实验流程

Fig. 2 Extraction and isolation scheme for fatty acids (esters) from starfish *Acanthaster planci*

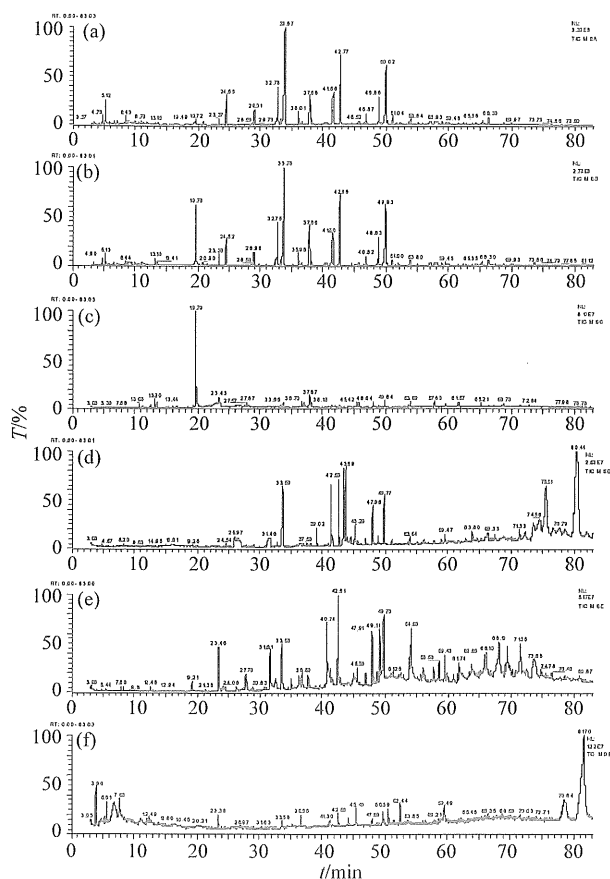


图3 长棘海星脂肪酸(酯)提取物的气相色谱-质谱总离子流图

(a) 组分A; (b) 组分B; (c) 组分C; (d) 提取物D;
(e) 提取物E; (f) 提取物F

Fig. 3 GC-MS total ion chromatograms of fatty acid (ester) extracts from starfish *Acanthaster planci*:
(a) fraction A, (b) fraction B, (c) fraction C,
(d) extract D, (e) extract E and (f) extract F.

从组分A的GC-MS分析结果可以看出(见表1),在长棘海星游离的脂肪酸(酯)中,有饱和的十四烷酸($w = 3.16\%$)、十五烷酸(1.53%)和十六烷酸(25.96%)的甲酯化合物。单不饱和脂肪酸有:(Z)-7-十六烯酸甲酯(6.74%)、7-甲基-(Z)-6-十六烯酸甲酯(3.70%)、10-十八烯酸甲酯(9.13%)、11-二十碳烯酸甲酯(0.26%);三不饱和脂肪酸(Z, Z, Z)-8, 11, 14-二十碳三烯酸(0.52%);四不饱和脂肪酸(all- Z)-5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸甲酯(23.39%),五不饱和脂肪酸(all- Z)-5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸甲酯(4.16%)。组分B和A大致相同,只是B在 $t_R = 19.78$ min处多了一个峰,该峰质谱图与图库中的质谱图相似度均比较低($< 40\%$),结构暂未确定。组分C已基本

表1 长棘海星石油醚提取物的气相色谱-质谱分析结果

Table 1 GC-MS results of petroleum ether extract of starfish *Acanthaster planci*

序号	t_R/min	化合物	$w/\%$	相似度/%
1	24.55	十四烷酸甲酯	3.16	94.6
2	29.01	十五烷酸甲酯	1.53	92.8
3	32.78	(Z)-7-十六烯酸甲酯	6.74	94.3
4	33.87	十六烷酸甲酯	25.96	96.0
5	36.01	7-甲基-(Z)-6-十六烯酸甲酯	3.70	90.8
6	37.88	十六醛	4.67	95.6
7	41.66	10-十八烯酸甲酯	9.13	98.7
8	42.77	十八烷酸甲基酯	15.80	98.0
9	48.88	(all- Z)-5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸甲酯	4.16	85.3
10	50.02	14-二十碳四烯酸甲酯	23.39	88.2
11	51.04	(Z, Z, Z)-8, 11, 14-二十碳三烯酸	0.52	80.7
12	53.84	11-二十碳烯酸甲酯	0.26	95.3

表2 长棘海星乙酸乙酯提取物盐酸甲醇解石油醚提取物中的气相色谱-质谱分析结果

Table 2 GC-MS results of petroleum ether extract of hydrochloric acid-catalyzed methanolysis product of ethyl acetate-soluble lipid fraction from starfish *Acanthaster planci*

序号	t_R/min	化合物	$w/\%$	相似度/%
1	33.59	十六烷酸甲酯	5.64	94.3
2	41.30	10-十八烯酸甲酯	6.10	98.6
3	42.55	十八烷酸甲酯	4.16	98.3
4	43.31	油醇	14.76	86.4
5	47.98	17 α -甲基甾丸酮	2.89	76.8
6	49.77	(Z)-9-十八烯酸甲酯	4.11	94.1
7	75.51	胆固醇	12.94	79.7
8	80.44	氢化可的松	34.75	83.6

不含脂肪酸(酯)。在A、B组分中分别含有23.39%和21.62%的具诱发长棘海星捕食行为的5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸。A、B、C的分析结果表明,用石油醚提取长棘海星的甲醇浸提物,能充分地游离的脂肪酸提取出来,而以梯度溶剂洗脱的柱层析分离方法则又将脂肪酸和其它低极性组分有效地分离。组分A和B的质量占石油醚提取物的92.1%,这也说明长棘海星体内有高含量的游离脂肪酸。

表3 长棘海星水溶性组分盐酸甲醇解
石油醚提取物的成分分析

Table 3 GC-MS results of petroleum ether extract of
hydrochloric acid-catalyzed methanolysis of
water-soluble lipid fraction from starfish *Acanthaster planci*

序号	t_R/min	化合物	$w/\%$	相似度/%
1	33.53	十六烷酸甲酯	2.63	91.0
2	36.24	十六烷酸	1.12	77.3
3	40.74	1-十八烷醇	11.03	87.9
4	42.51	十八烷酸甲酯	7.93	91.0
5	47.91	17 α -甲基睾九酮	2.96	69.1
6	49.75	(Z)-9-十八烯酸甲酯	11.17	85.8
7	58.56	2,4-二(1,1-二甲基乙基)-苯酚,	1.78	87.2
8	59.43	双-(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	1.90	84.3
9	61.74	钙化醇	2.61	68.4
10	65.86	去氢胆酸	3.18	71.3
11	68.10	强的松	8.71	64.1
12	73.65	胆固醇	5.15	78.7

在酯溶性脑苷脂的盐酸甲醇解产物D中(见表2),主要化合物有十六烷酸甲酯、十八烷酸甲酯,(Z)-9-十八烯酸甲酯,9-十八烯醇(油醇)。另外,还检测到17 α -甲基睾九酮、胆固醇、氢化可的松等系列甾族化合物。水溶性脑苷脂的盐酸甲醇解产物E中(见表3),主要是含C16和C18脂肪酸(酯),不饱和脂肪酸(酯)只检测到(Z)-9-十八烯酸甲酯,也检测到17 α -甲基睾九酮、去氢胆酸、强的松、胆固醇等系列甾族化合物,以及系列萜类、芳环化合物,这结果说明水溶性组分的成分复杂。盐酸甲醇解产物经石油醚提取脂肪酸酯后,再碱化至pH=10,用石油醚提取得到F,在F中检测到有机碱十五胺($t_R=6.87\text{ min}$, 8.53%)和哌嗪($t_R=7.68\text{ min}$, 6.05%),还有醛固醇($t_R=78.64\text{ min}$, 13.08%)、氢化可的松($t_R=81.70\text{ min}$, 54.79%),该分析结果也进一步说明了用石油醚提取盐酸甲醇解产物脂肪酸酯,具有非常高的效率。

2.2 5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸诱发长棘海星捕食反应的生物学本质

长棘海星的游离脂肪酸主要是不饱和脂肪酸,其中具诱发长棘海星捕食反应的 $\Omega-6$ 脂肪酸5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸的含量最高。不饱和脂肪酸是组成细胞膜的成分,有利于保持细胞膜最佳的流动性、有助于控制细胞通道的开和关,允许重

要的信号分子进出细胞。不饱和脂肪酸也可以转化成一些对代谢活性有重要影响的甾烷类激素,如:前列腺素,白细胞三烯和凝血恶烷。5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸具有多个共轭双键,是维持长棘海星细胞膜流动性的必要组分,其在体内各种酶的作用下,也能反应得到其它结构类型的化合物,这些反应产物是长棘海星的毒素或其它重要生理活性化合物,如:神经酰胺、鞘糖脂等脑苷脂类化合物的必需结构单元。鱼类、藻类等海洋生物是多价不饱和脂肪酸的最重要来源,近年研究发现,在一些珊瑚品种中,也有较高含量。长棘海星的体内可能无法合成该必需的脂肪酸,所以必须通过不断摄食珊瑚来获得。

3 结 论

由于其毒素和对珊瑚礁生态系统的危害,长棘海星一直被视为一大害。为了保护珊瑚礁,人们定期下海捕捞它,并进行掩埋、销毁,对其没有开展任何开发与利用。本研究探明了长棘海星体内有丰富且高含量的不饱和脂肪酸,如:5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸、5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸、(Z)-9-十八烯酸(油酸)。这些多价不饱和脂肪酸很可能是长棘海星通过捕食珊瑚而在体内积累。多价不饱和脂肪酸具有降血脂、降血压、抑制血小板凝聚、减少血栓形成、增强记忆力、改善自身免疫系统疾病等作用,也是人体必需脂肪酸。长棘海星的体内毒素、结构多样的甾体激素在生物和医学研究、制药工业上也有重要应用价值。由此可见,只要寻找到合适的开发工艺,长棘海星在医药、保健品、食品等领域均有潜在的应用前景,仍有希望实现“变害为宝”。

通过选用石油醚、乙酸乙酯、水为溶剂对长棘海星提取物进行处理,能有效地将低极性成分、酯溶性和水溶性长链神经酰胺等脂类化合物分开。柱层析分离和盐酸甲醇解反应,则进一步将分析目标锁定在脂肪酸(酯)。GC-MS分析中各峰的分离效果与化合物的检测匹配度均较好。化学联系是海洋生物间关系的一般规律,而特殊的海洋环境也使得难以实现在原位条件下分析它们之间的化学物质。因此,在实验室条件下,正确的样品处理、提取与分离、以及分析检测技术是保证结果客观、准确的前提。本研究采用的长棘海星体内的总脂肪酸(酯)的分极性段提取处理方法、以及成分与含量鉴定,易于操作,结果可靠,且重现性好。

参考文献:

- [1] LAN W J, WAN H P, LI G X, et al. New sesquiterpene formamides from the marine sponge *Axinyssa* sp. [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2008, 91(3): 426-434.
- [2] LAN W J, LI H J. New sesterterpenoids from the sponge *Phyllospongia papyracea* [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90(6): 1218-1222.
- [3] LAN W J, LI H J, YAN S J, et al. New tetraterpenoids from the soft coral *Sarcophyton tortuosum* [J]. *Journal of Asian Natural Products Research*, 2007, 9(3): 267-271.
- [4] 蓝文健, 苏镜娉, 曾陇梅. 扭曲肉芝软珊瑚的化学成分研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(4): 59-62.
LAN Wenjian, SU Jingyu, ZENG Longmei. Studies on the chemical constituents of soft coral *Sarcophyton tortuosum* [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2005, 44(4): 59-62.
- [5] 蓝文健, 姚骏骅, 苏镜娉, 等. 两个新的海洋神经酰胺[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2004, 43(1): 115-117.
LAN Wenjian, YAO Junhua, SU Jingyu, et al. Two new marine ceramides [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2004, 43(1): 115-117.
- [6] 蓝文健, 苏镜娉, 曾陇梅. 南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 次生代谢物质研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2003, 42(3): 105-107.
LAN Wenjian, SU Jingyu, ZENG Longmei. Studies on the secondary metabolites of the soft coral, *Sinularia* sp. collected from the South China Sea [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2003, 42(3): 105-107.
- [7] SHIOMI K, YAMAMOTO S, YAMANAKA H, et al. Liver damage by the crown-of-thorns starfish (*Acanthaster planci*) lethal factor [J]. *Toxicon*, 1990, 28(5): 469-475.
- [8] OTA E, NAGASHIMA Y, SHIOMO K, et al. Caspase-independent apoptosis induced in rat liver cells by planctoxin I, the major lethal factor from the crown-of-thorns starfish *Acanthaster planci* venom [J]. *Toxicon*, 2006, 48(8): 1002-1010.
- [9] ANIYA Y, TERUKINA R, MINANITAKE Y, et al. Effect of the spine venom from the crown-of-thorns starfish, *Acanthaster planci*, on drug-metabolizing enzyme in rat liver [J]. *J Toxicol Sci*, 1998, 23(5): 419-423.
- [10] SHIROMA N, NOGUCHI K, MATSUZAKI T, et al. Haemodynamic and haematologic effects of *Acanthaster planci* venom in dogs [J]. *Toxicon*, 1994, 32(10): 1217-1225.
- [11] BERUMEN M L, PRATCHETT M S. Persistent disturbance and long-term shifts in the structure of fish and coral communities at Tiahura Reef [J]. *Coral Reefs*, 2006, 25(4): 647-653.
- [12] SUENAGA K. Bioorganic studies on marine natural products with bioactivity, such as antitumor activity and feeding attractance [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2004, 77(3): 443-451.
- [13] KAWANO Y, HIGUCHI R, ISOBE R, et al. Biologically active glycosides from asteroidea. XVII. Glycosphingolipids from the starfish *Acanthaster planci*. 3. Isolation and structure of two new ceramide lactosides [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1988(12): 1181-1183.
- [14] TOMOFUMI M, ATSUSHI Y, MIHO W, et al. Biologically active glycosides from asteroidea, 40 two new gangliosides, acanthagangliosides I and J from the starfish *Acanthaster planci* [J]. *Eur J Org Chem*, 2000(12): 2295-2301.
- [15] KOMORI T, SANECHIKA Y, ITO Y, et al. Biologically active glycosides from Asteroidea. I. Field desorption-mass spectrometry of natural substances. Part IV. Structures of a new cerebroside mixture and two nucleosides from the starfish *Acanthaster planci* [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1980(5): 653-668.