DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251023002
引用格式: 吴现, 郭昊男, 王赫, 等. 24 种食药用菌中麦角硫因含量测定及抗氧化活性分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(6): 234–241.
WU X, GUO HN, WANG H, *et al*. Determination of ergothioneine content and analysis of antioxidant activity in 24 kinds of edible and medicinal fungi [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(6): 234–241. (in Chinese with English abstract).

24 种食药用菌中麦角硫因含量测定及抗氧化活性分析

吴 现[1], 郭昊男[1], 王 赫[1], 原慧洋[1], 匡明方[1], 王琳琳[2], 姚壮壮[1], 冀国鑫[1], 李智萌[1], 王淑敏[1*]

(1. 长春中医药大学药学院, 长春 130117; 2. 吉林省长春市朝阳区红旗社区卫生服务中心, 长春 130117)

摘 要: 目的 建立食药用菌中麦角硫因含量的测定方法, 筛选出高含量麦角硫因食药用菌并探究其抗氧化活性。**方法** 采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)法进行含量测定, 色谱柱 Agilent ZORBAX NH_2 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 乙腈-5 mmol 乙酸铵(80:20, *V*:*V*)等度洗脱后利用紫外检测器检测。以线性关系、精密度、稳定性、重复性、加样回收率为指标, 进行方法学考察。以 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazylradical, DPPH)自由基、2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonicacid)diammoniumsalt, ABTS]阳离子自由基、2-苯基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基-3-氧化物(2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide radical, PTIO)自由基清除率为指标, 评价各食药用菌中麦角硫因的抗氧化能力。**结果** 针对 24 种食药用菌构建的标准曲线质量浓度范围为 0.0053~0.1060 mg/mL, 呈现出良好的线性关系(r^2>0.999), 平均回收率为 99.35%。筛选出食用菌中牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、平菇、金针菇麦角硫因含量较高, 且这 5 种食用菌的抗氧化能力表现较好; 药用菌中麦角硫因含量则较低。**结论** 该方法操作简便、检测效率高, 可用于食药用菌的麦角硫因含量测定, 为食药用菌中麦角硫因的含量评价、品质控制及资源开发提供了科学可靠的检测手段。经筛选, 食用菌中牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、平菇、金针菇麦角硫因含量高, 其质量浓度与体外抗氧化活性具有一定的量效关系, 为后续食药用菌中麦角硫因在食品和化妆品行业的开发奠定基础。

关键词: 食药用菌; 麦角硫因; 含量测定; 抗氧化活性

Determination of ergothioneine content and analysis of antioxidant activity in 24 kinds of edible and medicinal fungi

WU Xian[1], GUO Hao-Nan[1], WANG He[1], YUAN Hui-Yang[1], KUANG Ming-Fang[1], WANG Lin-Lin[2], YAO Zhuang-Zhuang[1], JI Guo-Xin[1], LI Zhi-Meng[1], WANG Shu-Min[1*]

收稿日期: 2025-10-23
基金项目: 吉林省大学生创新创业训练计划项目(S202410199008)
第一作者: 吴现(2002—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为中药炮制关键技术及科学内涵研究。E-mail: 15043926050@163.com
***通信作者:** 王淑敏(1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为中药学及药用微生物物质基础及药效学研究。E-mail: wangsm@ccucm.edu.cn

(1. *School of Pharmacy*, *Changchun University of Chinese Medicine*, *Changchun* 130117, *China*;
2. *Hongqi Community Health Service Center*, *Chaoyang District*, *Changchun City*, *Jilin Province*, *Changchun* 130117, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a method for determining the content of ergothioneine in edible and medicinal fungi, screen out edible and medicinal fungi with high ergothioneine content, and explore their antioxidant activities. **Methods**　High performance liquid chromatography (HPLC) was adopted for content determination. An Agilent ZORBAX NH_2 column (4.6 mm×250 mm, 5 μm) was used, and isocratic elution was performed with acetonitrile-5 mmol ammonium acetate (80:20, *V*:*V*), followed by detection with an ultraviolet detector. To conduct methodological investigation using linearity, precision, stability, repeatability and recovery as indicators. The scavenging rates of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) cationic radical and 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide (PTIO) radical were used as indicators to evaluate the antioxidant capacity of ergothioneine in various edible and medicinal fungi. **Results**　For the 24 kinds of species of edible and medicinal fungi, the standard curve showed a linear range of 0.0053–0.1060 mg/mL, with a good linear relationship (r^2>0.999), and the average recovery rate was 99.35%. Screening of edible fungi with high ergothioneine content among *Boletus edulis*, *Armillaria mellea*, *Pleurotus citrinopileatus*, *Pleurotus ostreatus* and *Flammulina velutipes*. And these 5 kinds of edible fungi also exhibited good antioxidant capacity; while the ergothioneine content in medicinal fungi was relatively low. **Conclusion**　This method features simple operation and high detection efficiency, and can be applied to the determination of ergothioneine content in edible and medicinal fungi. It provides a scientific and reliable detection method for the content evaluation, quality control and resource development of ergothioneine in edible and medicinal fungi. Screening reveal that *Boletus edulis*, *Armillaria mellea*, *Pleurotus citrinipileatus*, *Pleurotus ostreatus* and *Flammulina velutipes* exhibit high ergothioneine content. And there is a certain dose-effect relationship between their mass concentration and *in vitro* antioxidant activity. This study lays a foundation for the subsequent development of ergothioneine from edible and medicinal fungi in the food and cosmetics industries.

KEY WORDS: edible and medicinal fungi; ergothioneine; content determination; antioxidant activity

0　引　言

食药用菌作为兼具营养、保健价值与药用潜力的特殊生物资源, 近年来在功能性食品与医药健康领域均备受关注。其不仅富含蛋白质、多糖、膳食纤维等基础营养成分, 还含有麦角硫因等独特的生物活性物质, 这类物质正是其保健与药用价值的重要支撑之一。已有研究表明[1], 人体自身无法合成麦角硫因, 必须通过食物或相关生物资源摄取。目前已知, 麦角硫因的天然合成能力仅见于特定类群, 具体包括放线菌、蓝藻、甲基菌和部分非酵母真菌, 而在这些生物类群中, 只有大型真菌(食用菌与药用菌)具备天然合成麦角硫因的能力, 且其中食用菌(含野生和人工栽培品种)的麦角硫因含量普遍较高, 因此食用菌是人类获取麦角硫因的优质食材来源[2]。药用菌虽麦角硫因含量相对较低, 但凭借其多元生物活性, 仍是麦角硫因天然来源的重要补充。同时, 麦角硫因独特的生理功能, 也被称作是食药用菌中的"长寿维生素"[3]。

麦角硫因化学名称为 2-巯基组氨酸三甲基内盐, 摩尔质量 229.3 g/mol, 纯品为白色晶体, 易溶于水, 不易分解, 对热不敏感[4]。其是一种天然氨基酸, 存在于很多动植物体内, 但动物机体自身不能合成, 只能从食物中摄取, 属于稀有氨基酸[5]。1909 年 TANRET C 从麦角(寄生在禾本科植物黑麦上的一种真菌所成的菌核)中分离得到麦角硫因, 随后在动物血液中也被发现, 引起了人们极大的兴趣[6]。麦角硫因具有抗氧化、抗炎、保护神经、保护心血管、预防肝脏疾病等作用[7–11]。基于麦角硫因强抗氧化性、稳定性高、无毒性的特点, 其在生物医疗领域具有良好的应用前景[12]。麦角硫因作为一种高效的天然抗氧化剂, 不仅能有效抵御紫外线和 γ 射线的损害, 还具有抗衰老[13]和抗肿瘤等多种功能活性, 在食品和化妆品行业中具有广阔的应用前景[14–17]。

不同种类、产地的食药用菌中麦角硫因含量存在显著差异。准确测定食药用菌中麦角硫因含量, 不仅有助于揭示食药用菌的保健功能与药用价值, 还能为食药用菌品种选育、栽培优化及精深加工提供数据支撑。因此, 本研究拟建立可靠的麦角硫因含量测定方法, 并开展多品种食药用菌的含量分析研究, 评价不同食药用菌中的麦角硫因对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazylradical,

DPPH)自由基、2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonicacid)diammoniumsalt, ABTS]阳离子自由基、2-苯基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基-3-氧化物(2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide radical, PTIO)自由基的清除能力, 并进行相关性分析, 对进一步研究和开发食药用菌中的麦角硫因抗氧化等功能性产品提供理论依据。本研究在食药用菌的麦角硫因研究领域实现了创新, 以 24 种食药用菌的系统分析为基础, 相较于现有研究多局限于香菇、金针菇等少数常见栽培品种的局限, 本研究系统纳入 24 种食药用菌进行含量测定, 为高含量麦角硫因的筛选提供了直接依据。通过体外自由基清除实验, 不仅说明了麦角硫因含量与抗氧化活性的之间的量效关系, 更通过资源拓展与方法创新, 为食药用菌中麦角硫因的功能性开发奠定了科学基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

24 种食药用菌来源见表 1。所有食药用菌均在吉林省、长春市随机选择超市或农贸市场作为采样点, 每种食用菌分别从 3 个采样点采集, 每种采集 1000 g。

L-(+)-麦角硫因标准品($C_9H_{15}N_3O_2S$, CAS: 497-30-3, 纯度≥98%, 乐美天医药成都德思特生物技术有限公司); 乙腈、乙醇、甲醇(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 乙酸铵(分析纯)、DPPH、ABTS、PTIO (纯度≥98%)(上海麦克林生化科技有限公司); 过硫酸钾(分析纯, 上海沃凯生物技术有限公司); 维生素 C (vitamin C, VC)(纯度≥99.7%, 天津市鑫铂特化工有限公司); 纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

1.2 仪器与设备

LC-2030 岛津高效液相色谱仪(岛津国际上海有限公司); Agilent ZORBAX NH_2 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 美国安捷伦科技有限公司); KQ-500DA 数控超声清洗机(广东固特超声有限公司); SHH-6 恒温水浴锅(常州江南仪器厂); MS105DU 电子天平(精度 0.0001 g)、Tecan infinite M200PRO 酶标仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

表 1 24 种食药用菌名称及产地来源

Table 1 Names and origin sources of 24 kinds of edible and medicinal fungi

种类	样品名称	产地及来源
食用菌	牛肝菌(*Boletus edulis*)(干样)	吉林省、长春市超市或农贸市场
	榆黄蘑(*Pleurotus citrinopileatus*)(鲜样)	
	榛蘑(*Armillaria mellea*)(干样)	
	平菇(*Pleurotus ostreatus*)(鲜样)	
	金针菇(*Flammulina velutipes*)(鲜样)	
	元蘑(*Pleurotus ostreatus florida*)(鲜样)	
	香菇(*Lentinus edodes*)(鲜样)	
	球盖菇(*Stropharia rugosoannulata*)(鲜样)	
	海鲜菇(*Hypsizygus marmoreus*)(鲜样)	
	杏鲍菇(*Pleurotus eryngii*)(鲜样)	
	双孢菇(*Agaricus bisporus*)(鲜样)	
	羊肚菌(*Morchella esculenta*)(干样)	
	红菇(*Russula vinosa* Lindblad)(干样)	
	姬松茸(*Agaricus blazei* Murrill)(干样)	
	猴头菇(*Heircium crinaceus*)(干样)	
	白玉耳(*Tremella fuciformis alba*)(干样)	
	银耳(*Tremella fuciformis*)(鲜样)	
	黑木耳(*Auricularia auricula*)(干样)	
	竹荪(*Dictyophora indusiata*)(干样)	
药用菌	灵芝(*Ganoderma lucidum*)(干样)	吉林
	蛹虫草(*Cordyceps militaris*)(干样)	云南
	桑黄(*Phellinus igniarius*)(干样)	吉林
	白耙齿菌(*Irpex lacteus*)(干样)	长春
	桦褐孔菌(*Inonotus obliquus*)(干样)	长春

1.3　实验方法

1.3.1　对照品溶液的制备

精密称取麦角硫因对照品 1 mg 溶于 1 mL 水中, 所得标准品质量浓度为 1 mg/mL。

1.3.2　待测样品前处理

(1)鲜样。取不少于 1000 g 食药用菌鲜样, 用干净纱布轻轻擦去表面附着物, 切碎后, 放置于 80 ℃烘箱中, 烘干后置于样品粉碎机中粉碎, 过 80 目筛, 制成待测样, 于密封容器中常温保存备用。

(2)干样。取不少于 200 g 食药用菌干样, 置于样品粉碎机中粉碎, 过 80 目筛, 制成待测样, 供后续制备供试品溶液使用。

1.3.3　供试品溶液的制备

取各食药用菌粉末(过 80 目筛)8.0 g, 精密称定, 置圆底烧瓶中, 精密加入蒸馏水 100 mL, 加热回流 1 h, 摇匀, 过滤, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 即得[5]。

1.3.4　色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX NH_2 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 5 mmoL 乙酸铵水溶液, 等度洗脱, 体积比为 80:20, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 20 μL, 柱温: 30 ℃, 检测波长: 254 nm, 得到麦角硫因高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)图, 如图 1 所示。

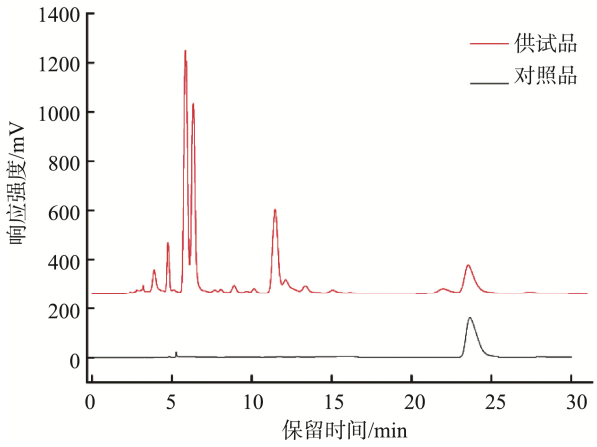


图 1　HPLC 色谱图

Fig.1　Chromatogram of HPLC

1.4　方法学验证

1.4.1　线性关系考察

精密称取麦角硫因对照品适量, 用纯水定容至 10 mL 容量瓶刻度线处, 摇匀, 即得麦角硫因对照品溶液。依次吸取 0.5、2.5、5.0、7.5、10.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用纯净水稀释至刻度, 摇匀, 制成含有麦角硫因 0.0053、0.0265、0.0530、0.0795、0.1060 mg/mL 的系列质量浓度对照品溶液, 按 1.3.3 项下色谱条件将这 5 个对照品注入高效液相色谱仪中, 进样量 20 μL, 测定峰面积。以对照品质量浓度为横坐标(X, mg/mL), 以对照品峰面积为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 得到回归方程 Y=74246238.1871X+14171.9636 (r^2=0.9996), 线性范围为 0.0053~0.1060 mg/mL。

1.4.2　精密度考察

精密吸取 1.3.1 对照品溶液 20 μL, 按 1.3.3 项下色谱条件连续进样 6 次, 记录峰面积, 计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.30%, 表明在该色谱条件下仪器精密度良好。

1.4.3　稳定性考察

精密吸取 1.3.3 项下供试品榆黄蘑溶液 20 μL, 在 0、2、4、6、8、10 h 按 1.3.4 项下色谱条件进样测定, 记录峰面积, RSD 为 1.80%, 表明稳定性良好。

1.4.4　重复性考察

准确称量榆黄蘑 8.0 g, 并精密称取 6 份, 按照 1.3.3 项下方法操作, 按 1.3.4 项下色谱条件进行测定, 计算 RSD 为 2.12%, 表明重复性良好。

1.4.5　加样回收率考察

称取已知含量的同一批样品榆黄蘑 6 份, 分别精密加入已知含量的对照品, 按 1.3.3 项下方法制备供试品溶液, 按 1.3.4 项下色谱条件进样分析, 结果见表 2。RSD=0.32%<2%, 表明该方法稳定可靠。

1.5　样品含量测定

按照 1.3.3 项下方法制备 3 批样品溶液, 并按 1.3.4 项下色谱条件进样测定, 记录峰面积, 根据峰面积值从麦角硫因标准曲线方程计算每批各样品中麦角硫因的含量, 利用公式(1)计算各样品中麦角硫因的总含量, 每个样品平行实验 3 次。

$$W/\%=\frac{C\times V}{M}\times 100\% \quad (1)$$

式中: W 为麦角硫因总含量, %; C 为供试样品中麦角硫因含量, mg/mL; V 为提取溶液的体积, mL; M 为各样品的质量, g。

1.6　体外抗氧化活性检测

1.6.1　DPPH 自由基清除能力测定

根据文献[18]的方法稍作修改。称取 DPPH 固体 1 mg 于 25 mL 容量瓶中, 加入甲醇溶解, 配制质量浓度为 0.04 mg/mL 的 DPPH 溶液。取 150 μL 不同浓度的各样品提取液, 加至 96 孔板中, 再加入 0.04 mg/mL 的 DPPH 甲醇溶液 150 μL, 振荡摇匀, 37 ℃避光反应 30 min, 以抗坏血酸作为对照, 在 517 nm 下测定其孔吸光度值, 按公式(2)计算 DPPH 自由基清除率。

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\%=(1-\frac{A_2-A_1}{A_0})\times 100\% \quad (2)$$

式中: A_2 为麦角硫因样品溶液吸光度值; A_1 为甲醇溶液代替 DPPH 溶液吸光度值; A_0 为甲醇溶液代替麦角硫因

样品溶液吸光度值。

1.6.2 ABTS 阳离子自由基清除能力测定

根据文献[19]的方法稍作修改。配制 2.6 mmol/L 过硫酸钾溶液, 7.4 mmol/L ABTS 溶液, 两种溶液体积比 1:1 混匀, 避光静置反应 12~16 h, 在 734 nm 波长处用 95%乙醇稀释至吸光度值为(0.70±0.20), 得到 ABTS 工作液。依次在 96 孔板中加入 150 μL 的不同浓度的各样品提取液, 再加入 150 μL ABTS 工作液, 室温下避光反应 6 min, 以抗坏血酸作为对照, 在 734 nm 下测定其吸光度值, 按公式(3)计算 ABTS 阳离子自由基清除率。

$$\text{ABTS 阳离子自由基清除率/\%}=(1-\frac{A_2-A'_1}{A'_0})\times 100\% \quad (3)$$

式中: A_2 为麦角硫因样品溶液吸光度值; A'_1 为乙醇溶液代替 ABTS 溶液吸光度值; A'_0 为乙醇溶液代替麦角硫因样品溶液吸光度值。

1.6.3 PTIO 自由基清除能力测定

根据文献[20]的方法稍作修改。称取 3 mg 的 PTIO 固体加入 20 mL 的蒸馏水中充分混合溶解, 配制 PTIO 测试液。在 96 孔板中移取 100 μL 配制好的 PTIO 溶液, 分别与 100 μL 不同质量浓度(0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 mg/mL)的各样品提取液混合摇匀, 37 ℃烘箱避光反应 2 h, 以抗坏血酸作为对照, 在 557 nm 下测定其吸光度值, 按公式(4)计算 PTIO 自由基清除率。

$$\text{PTIO 自由基清除率/\%}=(1-\frac{A_2-A''_1}{A''_0})\times 100\% \quad (4)$$

式中: A_2 为麦角硫因样品溶液吸光度值; A_1''为纯水溶液代替 PTIO 溶液吸光度值; A_0''为纯水溶液代替麦角硫因样品溶液吸光度值。

1.7 数据处理

所有实验平行测定 3 次, 取平均值。实验数据用 Microsoft Excel 2019 软件进行整理, SPSS 25.0 软件对数据进行分析, 采用 Origin 2024 绘制图片。

2 结果与分析

2.1 含量分析

如表 3 所示, 24 种食药用菌中麦角硫因含量超过 0.1%的有 5 种, 分别是食用菌牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、金针菇、平菇。其含量从高到低依次为牛肝菌(0.5770%)>榛蘑(0.3186%)>榆黄蘑(0.1980%)>金针菇(0.1183%)>平菇(0.1061%)。而药用菌中麦角硫因含量极低, 含量最高的灵芝仅有 0.0175%。综合考虑, 选用食用菌牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、金针菇、平菇作为麦角硫因标准物质制备的原料并进行后续抗氧化分析。

表 2 加样回收率实验结果(*n*=3)

Table 2 Results of spiked recovery (*n*=3)

成分	样品取样量/g	样品含量/mg	标品量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
麦角硫因	8.0001	18.7528	18.0000	36.6032	99.17	99.35	0.32
	8.0003	18.8859	18.0000	36.6986	98.96		
	8.0005	18.8864	18.0000	36.8719	99.92		
	8.0004	18.8077	18.0000	36.6837	99.31		
	8.0001	18.7625	18.0000	36.6482	99.36		
	8.0000	18.7140	18.0000	36.6068	99.40		

表 3 食药用菌中麦角硫因含量测定(*n*=3)

Table 3 Determination of ergothioneine content in edible and medicinal fungi (*n*=3)

样品名称	麦角硫因百分含量/%	样品名称	麦角硫因百分含量/%
牛肝菌	0.5770	海鲜菇	0.0218
榛蘑	0.3186	灵芝	0.0175
榆黄蘑	0.1980	双孢菇	0.0139
金针菇	0.1183	蛹虫草	0.0124
平菇	0.1061	竹荪	0.0095
杏鲍菇	0.0992	银耳	0.0091
球盖菇	0.0905	猴头菇	0.0083
香菇	0.0657	白耙齿菌	0.0073
姬松茸	0.0559	黑木耳	0.0032(低于检出限)
羊肚菌	0.0471	白玉耳	0.0002(低于检出限)
元蘑	0.0389	桑黄	未检出
红菇	0.0375	桦褐孔菌	未检出

2.2　聚类分析

聚类分析能在多维空间或模式空间发现隐藏的结构，从而可以直观地进行相似品种及组分信息的综合比较[21]。对 20 种食药用菌的麦角硫因含量进行聚类分析，结果见图 2。将 20 种食药用菌分为 4 个类群，类群 1: 竹荪、银耳、猴头菇、白耙齿菌、双孢菇、蛹虫草、灵芝、海鲜菇。类群 2: 元蘑、红菇、羊肚菌、香菇、姬松茸。类群 3: 平菇、杏鲍菇、球盖菇、金针菇。类群 4: 榆黄蘑、榛蘑、牛肝菌。这 20 种食药用菌除蛹虫草和羊肚菌为子囊菌亚门外，其余均隶属于担子菌亚门。第 1 类群竹荪(鬼笔目)、银耳(银耳目)、猴头菇(多孔菌目)、白耙齿菌(多孔菌目)、双孢菇(伞菌目)、蛹虫草(肉座菌目)、灵芝(多孔菌目)、海鲜菇(伞菌目)。第 2 类群中红菇为红菇目，羊肚菌为盘菌目，元蘑、香菇、姬松茸均为伞菌目。第 3 类群的平菇、杏鲍菇、球盖菇、金针菇均隶属于伞菌目。第 4 类群榆黄蘑和榛蘑同属伞菌目，牛肝菌属牛肝菌目。综上，聚类分析结果显示食药用菌的分类学特征与其麦角硫因含量有一定关系。同一类群内的食药用菌在麦角硫因含量水平上呈现高度相似性，而不同类群间的含量差异则相对明显，高含量类群可作为优先开发对象，可用于功能性食品、保健品或药品的原料研发，为食药用菌麦角硫因资源的高效筛选提供依据。

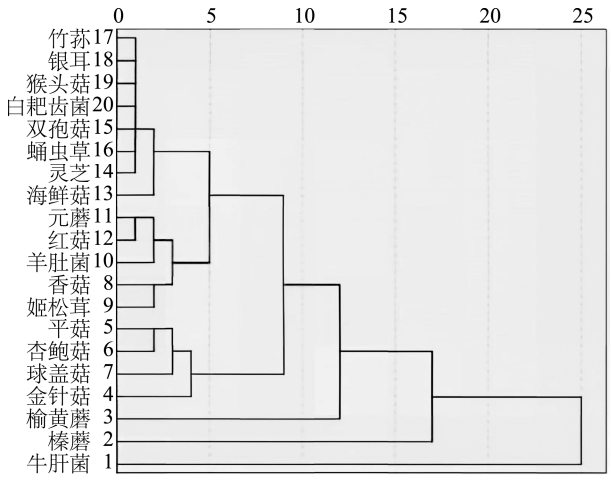


图 2　20 种食药用菌麦角硫因含量聚类分析图

Fig.2　Cluster analysis diagram of ergothioneine content in 20 kinds of edible and medicinal fungi

2.3　抗氧化活性分析

2.3.1　DPPH 自由基清除活性

DPPH 是一种在 517 nm 处有最大吸收的稳定自由基，其本身紫红色褪色程度与能提供自由基清除剂作用的电子数有关，清除自由基能力用半数清除率(half clearance rate, IC_{50})表示，IC_{50} 数值越小表明清除能力越强[22]。各食用菌及麦角硫因标准品对 DPPH 自由基的清除能力如图 3 所示，在质量浓度 0.2~3.0 mg/mL 范围内，其具有一定的 DPPH 自由基清除能力，呈现一定的量效关系。随着麦角硫因浓度的增加，DPPH 自由基清除率逐渐提高，这与 PARK 等[23]的结论一致。其中，5 种食用菌牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、平菇、金针菇在质量浓度为 3.0 mg/mL 时 DPPH 自由基清除率分别达 92.69%、90.08%、86.40%、71.13%、57.72%。其 IC_{50} 值分别为 0.45、0.75、0.93、1.48、1.90 mg/mL。而麦角硫因标准品抗氧化活性明显优于各食用菌，在质量浓度为 2.4 mg/mL 时，清除能力接近于 VC。综上，DPPH 自由基清除能力: 麦角硫因标品>牛肝菌>榛蘑>榆黄蘑>平菇>金针菇。

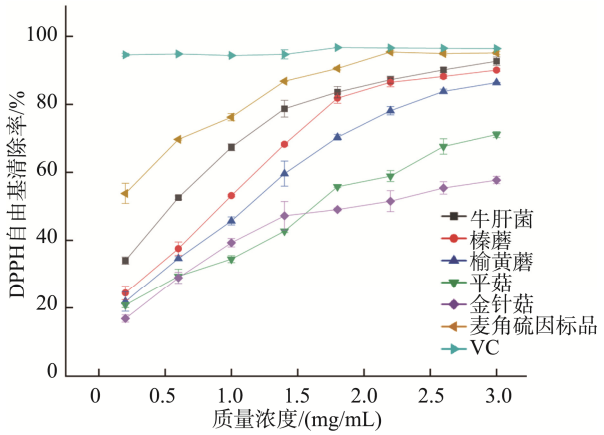


图 3　DPPH 自由基清除率曲线

Fig.3　Curves of DPPH radical scavenging rate

2.3.2　ABTS 阳离子自由基清除活性

通过 ABTS 阳离子自由基清除活性比较 5 种食用菌的抗氧化能力。ABTS 法测定自由基清除活性过程中，ABTS 经硫酸钾氧化后产生稳定的蓝绿色物质 ABTS 阳离子[24]。由图 4 可知，通过比较各食用菌和麦角硫因标准品的 ABTS 阳离子自由基清除能力发现，在 0.2~1.6 mg/mL 质量浓度范围内，麦角硫因标准品及各食用菌对 ABTS 阳离子自由基的清除率随着质量浓度的增大而上升。这与文献中的一些结论相似[25]，麦角硫因的硫醇基团可直接提供电子，中和 ABTS 阳离子自由基，生成稳定的还原产物，随着浓度增大，更多的硫醇基团参与反应，清除率随之提高。在质量浓度为 1.6 mg/mL 时，牛肝菌、榛蘑、平菇、榆黄蘑、金针菇的 ABTS 阳离子自由基清除率分别为 96.51%、91.54%、90.86%、87.73%、86.63%。IC_{50} 值分别为 0.28、0.36、0.37、0.45、0.51 mg/mL。5 种食用菌 ABTS 阳离子自由基清除能力: 麦角硫因标品>牛肝菌>榛蘑>平菇>榆黄蘑>金针菇。

2.3.3　PTIO 自由基清除活性

由图 5 可知，各食用菌的质量浓度在 0.4~2.4 mg/mL 范围内，其对 PTIO 自由基的清除率与质量浓度呈正相关。但麦角硫因标准品和食用菌的 PTIO 自由基清除率整体显

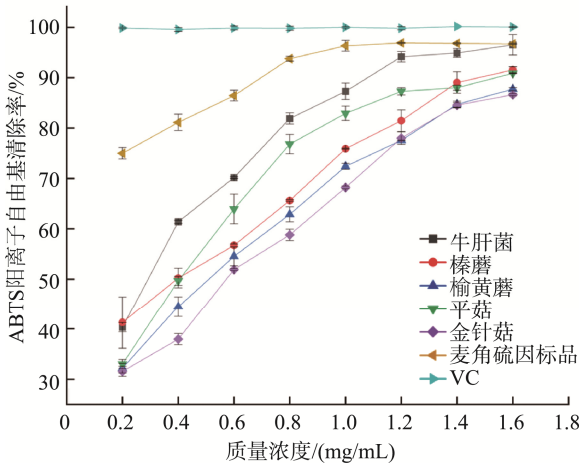


图 4 ABTS 阳离子自由基清除率曲线

Fig.4 Curves of ABTS cationic radical scavenging rate

著低于 DPPH 自由基清除率和 ABTS 阳离子自由基清除率，是由于其反应机制的不同。PTIO 需电子和质子转移协同作用，而麦角硫因的硫酮结构生理 pH 下稳定，难以满足质子转移需求，导致反应动力学缓慢，清除率降低。在最大质量浓度为 2.4 mg/mL 下，牛肝菌、榛蘑、平菇、榆黄蘑、金针菇的 PTIO 自由基清除率分别为 74.21%、65.70%、63.27%、62.89%、57.39%，低于相应质量浓度抗坏血酸和麦角硫因标准品对 PTIO 自由基的清除率。IC_{50} 值分别为 0.97、1.30、1.33、1.49、1.89 mg/mL。结果表明，牛肝菌、榛蘑、平菇、榆黄蘑、金针菇对 PTIO 自由基具有一定的清除能力，但清除效果低于同浓度下的抗坏血酸和麦角硫因标准品，并不显著。5 种食用菌 PTIO 自由基清除能力：麦角硫因标品>牛肝菌>榛蘑>平菇>榆黄蘑>金针菇。

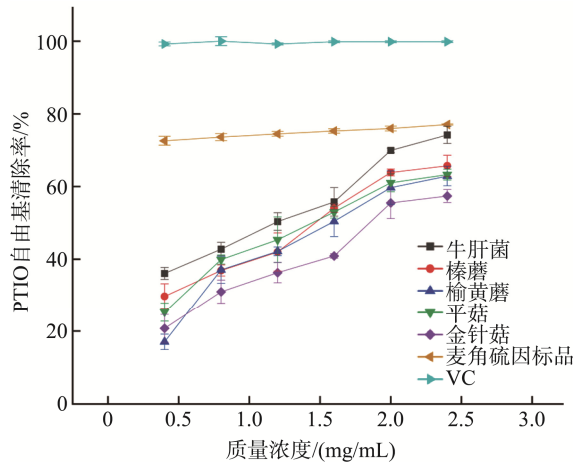


图 5 PTIO 自由基清除率曲线

Fig.5 Curves of PTIO free radical scavenging rate

3 讨论与结论

本研究通过 HPLC 成功实现对食药用菌中麦角硫因含量的精准测定，其方法学指标达到优良水平。实验结果显示，在 24 种被检测的食药用菌中，牛肝菌的麦角硫因含量为 0.5770%，其次是榛蘑(0.3186%)、榆黄蘑(0.1980%)、金针菇(0.1183%)、平菇(0.1061%)，且各品种间含量差异明显。通过聚类分析进一步研究发现，食药用菌的分类学特征与其麦角硫因含量具有相关性。采用 3 种体外抗氧化活性评价方法进行研究，麦角硫因作为天然含硫氨基酸，其抗氧化活性已被广泛验证[26]，但 PTIO 体系中的清除率显著低于 DPPH 自由基、ABTS 阳离子自由基体系，这一现象主要源于 3 者反应机制的本质差异及麦角硫因分子结构与反应条件的不匹配。DPPH、ABTS 以电子转移为主要清除机制，与麦角硫因的硫醇基团直接反应，过程快速且高效；PTIO 自由基清除活性依靠电子转移、质子转移协同，而麦角硫因在 pH 7.4 下以硫酮形式存在，无法提供足够的 H^+，导致清除率低[27]。研究结果表明，食药用菌中麦角硫因含量较高，则抗氧化能力更强。其中牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、金针菇、平菇抗氧化能力表现优异，其抗氧化活性与麦角硫因含量呈一定的量效关系。因此麦角硫因是食药用菌发挥抗氧化作用的核心成分，同时可能存在其他成分协同增效[28]。金针菇作为能够合成麦角硫因的主要食用菌之一，其麦角硫因含量在食用菌中处于较高水平，但抗氧化能力却相对弱于平菇等其他食用菌。这种“高含量、低活性”的矛盾现象，主要与麦角硫因的存在形式、细胞结构屏障、其他活性成分的干扰等因素密切相关。麦角硫因的分子结构中存在硫醇与硫酮两种互变异构体，其中硫醇形式是发挥抗氧化作用的关键活性基团。然而，金针菇中的麦角硫因在生理 pH (7.4)下主要以硫酮形式存在，而硫酮形式的硫醇基团被“包裹”，难以释放并参与抗氧化反应。相比之下，牛肝菌等菌种中的麦角硫因硫酮形式占比更低，硫醇形式更易暴露，因此抗氧化活性更强。金针菇的细胞壁由几丁质、β-葡聚糖和甘露聚糖等成分组成，结构致密且具有较高的机械强度[29]。这种结构会阻碍麦角硫因从细胞内释放，导致即使菌种中麦角硫因总量高，实际可被人体或实验体系利用的有效量却较低。例如，牛肝菌的细胞壁较薄且疏松，麦角硫因更容易被提取和释放，因此其抗氧化能力更突出。金针菇中的某些多酚类物质(如没食子酸)可能与麦角硫因竞争自由基，或通过其他机制抑制麦角硫因的活性，导致其抗氧化能力被削弱[30]。

综上所述，牛肝菌、榛蘑、榆黄蘑、金针菇、平菇等食药用菌是麦角硫因的优质来源，本研究对食药用菌中麦角硫因的开发与利用提供了理论基础，在功能性食品及天然抗氧化剂开发领域具有重要价值。

参考文献

[1] LAM-SIDUN D, PETERS KM, BORRADAILE NM. Mushroom-derived medicine? Preclinical studies suggest potential benefits of ergothioneine for cardiometabolic health [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(6): 3246.

[2] 周波. 麦角硫因的营养学研究概述[J]. 沈阳医学院学报, 2021, 23(3):

193–197.
ZHOU B. Overview of nutritional research on ergothioneine [J]. Journal of Shenyang Medical College, 2021, 23(3): 193–197.

[3] 荣爽. 麦角硫因, 食用菌类中的“长寿维生素”[J]. 中国食品, 2024(1): 132–133.
RONG S. Ergothioneine, the “longevity vitamin” in edible fungi [J]. China Food, 2024(1): 132–133.

[4] 冯路路, 鄂恒超, 张艳梅, 等. 食用菌中麦角硫因提取分离和检测方法研究进展[J]. 食用菌学报, 2021, 28(1): 115–123.
FENG LL, E HC, ZHANG YM, *et al*. Research progress on extraction, separation and detection methods of ergothioneine in edible fungi [J]. Acta Edulis Fungi, 2021, 28(1): 115–123.

[5] 张翠, 赵艳敏, 白淑芳, 等. HPLC 法测定不同品种蘑菇中麦角硫因的含量[J]. 食品工业科技, 2013, 34(23): 307–310.
ZHANG C, ZHAO YM, BAI SF, *et al*. Determination of ergothioneine content in different mushroom varieties by HPLC [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(23): 307–310.

[6] 李轶群, 周念波. 麦角硫因的生物学功能及其应用[J]. 食品工程, 2010(3): 26–28.
LI YQ, ZHOU NB. Biological functions and applications of ergothioneine [J]. Food Engineering, 2010(3): 26–28.

[7] 张萌萌, 张倩, 张国琛. 金针菇提取液中麦角硫因氨基酸的功能及其在食品工业中的应用前景[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(11): 3385–3387, 3390.
ZHANG MM, ZHANG Q, ZHANG GC. Functions of ergothioneine amino acid in *Flammulina velutipes* extract and its application prospect in food industry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(11): 3385–3387, 3390.

[8] CHEAH IK, TANG RM, YEW TS, *et al*. Administration of pure ergothioneine to healthy human subjects: Uptake, metabolism, and effects on biomarkers of oxidative damage and inflammation [J]. Antioxid Redox Signal, 2017, 26(5): 193–206.

[9] NAKAMICHI N, NAKAO S, NISHIYAMA M, *et al*. Oral administration of the food-derived hydrophilic antioxidant ergothioneine enhances object recognition memory in mice [J]. Current Molecular Pharmacology, 2021, 14(2): 220–233.

[10] SMITH E, OTTOSSON F, HELLSTRAND S, *et al*. Ergothioneine is associated with reduced mortality and decreased risk of cardiovascular disease [J]. Heart, 2020, 106(9): 691–697.

[11] MONCASTER JA, WALSH DT, GENTLEMAN SM, *et al*. Ergothioneine treatment protects neurons against *N*-methyl-*D*-aspartate excitotoxicity in an *in vivo* rat retinal model [J]. Neuroscience Letters, 2002, 328(1): 55–59.

[12] 葛珈铭, 弓思涵, 韩翠婷, 等. 麦角硫因的药理作用研究进展[J]. 现代药物与临床, 2023, 38(8): 2093–2099.
GE JM, GONG SH, HAN CT, *et al*. Research progress on pharmacological effects of ergothioneine [J]. Drugs & Clinic, 2023, 38(8): 2093–2099.

[13] PAUL BD. Ergothioneine: A stress vitamin with antiaging, vascular, and neuroprotective roles? [J]. Antioxidants & redox signaling, 2022, 36(16-18): 1306–1317.

[14] 木开代斯•买合木提, 陈建, 焦春伟, 等. *L*-麦角硫因生物合成与应用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(4): 713–721.
MUKAIDESI MHMT, CHEN J, JIAO CW, *et al*. Research progress on biosynthesis and application of *L*-ergothioneine [J]. Natural Product Research and Development, 2022, 34(4): 713–721.

[15] DOMINIQUE T, JEAN-LOUIS B, BARBARA B, *et al*. Statement on the safety of synthetic *L*-ergothioneine as a novel food-supplementary dietary exposure and safety assessment for infants and young children, pregnant and breastfeeding women [J]. EFSA Journal. European Food Safety Authority, 2017, 15(11): e05060.

[16] 王晶晶. 燕麦和菌菇提取物的制备及其在化妆品中的应用[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
WANG JJ. Preparation of oat and mushroom extracts and their application in cosmetics [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2019.

[17] 杨林雷, 沈真辉, 罗祥英, 等. 食用菌麦角硫因的研究进展[J]. 生物工程学报, 2025, 41(2): 574–587.
YANG LL, SHEN ZH, LUO XY, *et al.* Research progress on ergothioneine in edible fungi [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2025, 41(2): 574–587.

[18] 苏昱. 麦角硫因的分析与制备纯化研究[D]. 大连: 大连海洋大学, 2024.
SU Y. Study on analysis, preparation and purification of ergothioneine [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2024.

[19] 袁亚涛. 麦角硫因的生物法制备及其活性评价的研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2023.
YUAN YT. Study on biological preparation and activity evaluation of ergothioneine [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2023.

[20] LI X. 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide (PTIO•) radical scavenging: A new and simple antioxidant assay *in vitro* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(30): 6288–6297.

[21] 熊碧, 许文远, 杨清清, 等. 13 种常见食用菌的氨基酸组成特征及营养评价[J]. 农产品质量与安全, 2023(3): 15–21.
XIONG B, XU WY, YANG QQ, *et al*. Amino acid composition characteristics and nutritional evaluation of 13 common edible fungi [J]. Quality and Safety of Agricultural Products, 2023(3): 15–21.

[22] KEDARE SB, SINGH RP. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay [J]. Journal of Food Science and Technology, 2011, 48(4): 412–422.

[23] PARK EJ, LEE WY, KIM ST, *et al*. Ergothioneine accumulation in a medicinal plant Gastrodia elata [J]. Journal of Medicinal Plant Research, 2010, 4(12): 1141–1147.

[24] 赵彤, 邵瑾, 杨颖, 等. 藏紫菀不同溶剂提取物的体外抗氧化活性[J]. 中成药, 2021, 43(4): 1103–1107.
ZHAO T, SHAO J, YANG Y, *et al*. *In vitro* antioxidant activity of different solvent extracts from *Aster tataricus* [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2021, 43(4): 1103–1107.

[25] 王艳, 李亚欢, 莫宇丽, 等. 杏鲍菇麦角硫因的体外抗氧化力及环境因素对其稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(14): 47–56.
WANG Y, LI YH, MO YL, *et al*. *In vitro* antioxidant activity and stability of ergothioneine from *Pleurotus eryngii* under different environmental conditions [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(14): 47–56.

[26] 王艳辉, 闫林林, 李俊仁, 等. 响应面法优化大球盖菇麦角硫因的提取工艺及其体外抗氧化能力稳定性的考察[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(16): 293–302.
WANG YH, YAN LL, LI JR, *et al*. Optimization of ergothioneine extraction process from *Stropharia rugosoannulata* by response surface methodology and investigation of its *in vitro* antioxidant activity stability [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(16): 293–302.

[27] ARDUINI A. The reduction of ferryl myoglobin by ergothioneine: A novel function for ergothioneine [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1990, 281: 41–43.

[28] 方玉梅, 张春生, 谭萍, 等. 金针菇黄酮类化合物的抗氧化性作用[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(3): 15–18.
FANG YM, ZHANG CS, TAN P, *et al*. Antioxidant activity of flavonoids from *Flammulina velutipes* [J]. Food Research and Development, 2012, 33(3): 15–18.

[29] 李宇. 调控金针菇几丁质合成的环境因子筛选及应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2022.
LI Y. Screening and application of environmental factors regulating chitin synthesis in *Flammulina filiformis* [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2022.

[30] 孙传博, 姜明, 张云野. 金针菇食用及药用价值概述[J]. 宁夏农林科技, 2015, 56(11): 80–82.
SUN CB, JIANG M, ZHANG YY. Overview of edible and medicinal values of *Flammulina velutipes* [J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2015, 56(11): 80–82.

(责任编辑: 蔡世佳　冯东慧)