

## 中国鹅膏菌科毒菌及毒素

卵晓岚

(中国科学院微生物研究所,北京)

鹅膏菌科 (Amanitaceae) 属于伞菌目 (Agaricales), 分类地位特殊, 有毒菌多。该科鹅膏菌属 (*Amanita*) 的不少种是著名毒菌。本文就我国鹅膏菌科毒菌及其毒素进行论述和分析, 以便于防治中毒和毒素的研究应用。

## (一) 鹅膏菌科毒菌种类

Singer, R. 在他的《The Agaricales in modern Taxonomy》(1986) 专著中将鹅膏菌科 (Amanitaceae) 分为鹅膏菌属 (*Amanita*)、红褶菌属 (*Rhodotus*) 和粘伞属 (*Limacella*) 三属并被当代许多分类学家所承认和采用<sup>[1]</sup>。已报道自然界有红褶伞属的真菌 6 种, 粘伞属 10 种, 鹅膏菌属 200 种, 前属目前中国未见记载, 后两属分别为 2 种和 55 种 (表 1)。

鹅膏菌科无毒可食者 13 种, 食而毒不明者 12 种。有毒和试验及怀疑有毒的共计 35 种, 约占我国已知毒菌种数的 20%, 就鹅膏菌属的毒菌占该属种数的 62%, 于是早在 60 年代初我国真菌学家便将 Amanitaceae 和 *Amanita* 命名为毒伞科和毒伞属<sup>[2,3]</sup>。

该科鹅膏菌属大多数种分布在亚热带及热带地区。在我国中毒较多或分布比较广泛的毒菌有毒鹅膏菌 (毒伞) (*Amanita phalloides*), 主要分布南方地区。白毒鹅膏菌 (白毒伞) (*A. verna*), 分布较广<sup>[2,3,5,22]</sup>。鳞柄白毒鹅膏菌 (鳞柄白毒伞) (*A. virosa*) 北方及西南有中毒发生。毒蝇鹅膏菌 (毒蝇菌) (*A. muscaria*) 发现于东北及西藏。残托斑鹅膏菌 (*A. kwangsinsis*) 产于广西等地。豹斑毒鹅膏菌 (豹斑毒伞) (*A. pantherina*) 分布十分广泛。纹缘毒鹅膏菌 (*A. spreata*)、小毒蝇鹅膏菌 (*A. melleiceps*)、橙红鹅膏菌 (*A. bingensis*)、黄盖鹅膏菌 (*A. gemmata*) 分布长江以南等地区<sup>[3-9]</sup>。近些年

来在西藏东南林区发现鹅膏菌属的黄毒蝇鹅膏菌 (*A. flavoconia*)、黄赭毒鹅膏菌 (*A. flavorubescens*) 以及在湖南、湖北地区发现了长条稜鹅膏菌 (*A. longistriata*)、灰花纹鹅膏菌 (*A. fuliginea*) 等为中国新记录种<sup>[10,11]</sup>。

该科鹅膏菌属中可能由于生长季节变化、菌体生长发育及分布地区的差异, 不少种往往由无毒变微毒。如灰托鹅膏菌 (灰托柄菇) (*Amanita vaginata*)、花柄灰托鹅膏菌 (*A. vaginata* var. *punctata*)、苞托鹅膏菌 (*A. voluvara*)、刺头鹅膏菌 (*A. echinocephala*)、角鳞鹅膏菌 (*A. solitaria*) 等<sup>[12,9]</sup>, 这些种在世界各地对食、毒记载均不一致。在许多国家和地区视为食用菌的赭盖鹅膏菌 (*A. rubescens*), 常常用来与豹斑毒鹅膏菌作形态比较来鉴别两种食、毒菌, 然而在英国却列为毒菌类<sup>[12-14]</sup>。更有意思的是一般图书中都记载为毒菌的豹斑毒鹅膏菌, 却在我国四川个别地方采食。说明鹅膏菌中有部分毒性稳定, 还有相当多的种毒性不稳定。

毒蝇鹅膏菌其毒素对蝇类中毒敏感而取名。这种分布世界北半球温带及寒带的毒菌, 会使人中毒产生中枢神经系统紊乱、抑制或兴奋或形形色色的人物幻觉, 在欧美还有食“毒蝇菌”的嗜好。由于中毒反应特殊, 成为世界童话故事不可缺少的角色, 甚至在西欧、古埃及作为神灵与吉祥物的化身。鹅膏菌中唯橙盖鹅膏菌 (橙盖伞) (*A. caesarea*) 是著名的食用菌, 又是该科色、香、味具美的代表。为便于鉴别鹅膏菌属主要或常见的毒菌及其毒素的应用, 将部分种的特征简述如下。

国家自然科学基金资助项目。

表1 鹅膏菌科的属、种及其毒素毒素

属 和 种	食 用	有 毒	毒 蝇 碱	鹅 膏 氨 酸	口 蘑 氨 酸	异 鹅 膏 胺	鹼 胺 素	毒 肽 毒 素	毒 伞 肽 毒 素
鹅膏菌属 <i>Amanita Pers.</i>									
片鳞鹅膏菌 <i>A. agglutinata</i> (Berk. et Curt.) Lloyd		+	+					+	
白粉鹅膏菌 <i>A. albopulverulenta</i> (Beeli) Tai*									
鳞灰褐鹅膏菌 <i>A. aspera</i> Pers. ex. S. F. Gray		+							
毛柄鹅膏菌 <i>A. berkeleyi</i> (Hook. f.) Bas*									
橙红鹅膏菌 <i>A. bingensis</i> (Beeli) Heim			+						
橙盖鹅膏菌 <i>A. caesarea</i> (Scop. ex Fr.) Pers. ex Schw.	+			+					
白橙盖鹅膏菌 <i>A. caesarea</i> var. <i>alba</i> Gill.	+								
拟帽鹅膏菌 <i>A. calyptraroides</i> Pers.*									
黄绿鹅膏菌 <i>A. chlovinosma</i> (Austin) Lloyd*									
橙黄鹅膏菌 <i>A. citrina</i> (Schaeff.) Pers. ex Gray		+		+		+	+		
杏黄鹅膏菌 <i>A. crocea</i> (Quél. apud Bourd.) Sing.	+								
刺头鹅膏菌 <i>A. echinocephala</i> (Vitt.) Quél.		+		+					
块鳞鹅膏菌 <i>A. excelsa</i> (Fr.) Quél.		+		+					
小托鹅膏菌 <i>A. farinosa</i> Schw.		+		+					
金黄鹅膏菌 <i>A. flavipes</i> Imai*									
黄毒蝇鹅膏菌 <i>A. flavoconia</i> Atk.		+							
黄赭鹅膏菌 <i>A. flavorubescens</i> Atk.		+							
格纹鹅膏菌 <i>A. fritillaria</i> (Berk.) Sacc.*									
灰花纹鹅膏菌 <i>A. fuliginea</i> Hongo		+							
褐托鹅膏菌 <i>A. fulva</i> (Schaeff. ex Fr.) Pers. ex Sing.	+			+					
黄盖鹅膏菌 <i>A. gemmata</i> (Fr.) Bert.		+							
灰紫鳞鹅膏菌 <i>A. griseofarinosa</i> Hongo				+					
鹧鸪鹅膏菌 <i>A. hunanensis</i> Peng et Liu*									
圈托鹅膏菌 <i>A. inaurata</i> Secr.	+								
残托鹅膏菌 <i>A. kwangsinensis</i> Wang		+							
长条棱鹅膏菌 <i>A. longistriata</i> Imai*									
隐花纹鹅膏菌 <i>A. manginsana</i> Pat. et Har.	+								
小毒蝇鹅膏菌 <i>A. melleiceps</i> Hongo		+	+						
毒蝇鹅膏菌 <i>A. muscaria</i> (L. ex Fr.) Pers. ex Gray		+	+		+	+	+		
白托鹅膏菌 <i>A. nivalis</i> rev.	+								
豹斑毒鹅膏菌 <i>A. pantherina</i> (Dc. ex Fr.) Secr.		+	+		+	+	+		
红鹅膏菌 <i>A. parvisolvata</i> (Peck) Gilb.*									
毒鹅膏菌 <i>A. phalloides</i> (Vaill. ex Fr.) Secr.		+						+	+
褐云斑鹅膏菌 <i>A. porphyria</i> (Alb. et Schw. ex Fr.) Secr.		+				+	+		
假褐云斑鹅膏菌 <i>A. pseudoporphyria</i> Hongo*									
赭盖鹅膏菌 <i>A. rubescens</i> (Pers. ex Fr.) Grey	+								
红托鹅膏菌 <i>A. rubrovolvata</i> Imai*									
土红鹅膏菌 <i>A. rufoferruginea</i> Hongo		+		+					
史米斯鹅膏菌 <i>A. smithiana</i> Bas*									
角鳞鹅膏菌 <i>A. solitaria</i> (Bull. ex Fr.) Karst.		+		+		+			
松果鹅膏菌 <i>A. strobiliformis</i> (Vitt.) Quél.		+		+	+	+			
块鳞鹅膏菌 <i>A. spissa</i> (Fr.) Quél.		+							
角鳞灰鹅膏菌 <i>A. spissacea</i> Imai		+		+					
纹绿鹅膏菌 <i>A. spreata</i> (Peck) Sacc.		+		+				+	

表1(续)

属和种	食用	有毒	毒蝇碱	鹅膏氨酸	口蘑氨酸	异鹅膏胺	蟾蜍素	毒肽毒素	毒伞肽毒素
印花纹鹅膏菌 <i>A. sp.</i>	+								
淡黄鹅膏菌 <i>A. subjunquillea</i> Imai		+							
黄褐鹅膏菌 <i>A. umbrinolutes</i> Secr.	+								
灰托鹅膏菌 <i>A. vaginata</i> (Bull. ex Fr.) Vitt.	+	+		+					
花柄托鹅膏菌 <i>A. vaginata</i> var. <i>punctata</i> (Cleland & Cheel) Gilb.		+		+					
鳞柄白毒鹅膏菌 <i>A. virosa</i> Lam. ex Fr.		+						+	+
白毒鹅膏菌 <i>A. verna</i> (Bull. ex Fr.) Pers. ex Vitt.		+						+	+
尖鳞白毒鹅膏菌 <i>A. virgineoides</i> Bas*									
苞托鹅膏菌 <i>A. voluata</i> (Pk.) Martin		+							
白鳞柄鹅膏菌 <i>A. vittadinii</i> (Moret.) Vitt.		+							
粘伞属 <i>Limacella</i> Earle									
斑粘伞 <i>L. guttata</i> (Pers. ex Fr.) Konr. et Maubl.	+								
散布粘伞 <i>L. illinisa</i> (Fr.) Maire	+								

\* 食、毒不明。

鹅膏菌属 (*Amanita*) 主要特征是菌褶离生;具菌托;菌环有或无;孢子光滑,球形或近球形,无色。毒鹅膏菌(毒伞, *A. phalloides*) 菌盖绿褐或青褐色,表面光滑,边缘无条棱;菌褶、菌柄白色;有菌环;菌托苞状或杯状,白色,较厚;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应呈蓝灰色。白毒鹅膏菌(白毒伞, *A. verna*), 全体白色,菌盖平滑,边缘无条棱;有菌环;菌托苞状或杯状,较厚;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应呈蓝灰色。鳞柄白毒鹅膏菌(鳞柄白毒伞, *A. virosa*), 与白毒鹅膏菌形态特征基本相似,而不同的是菌柄具明显的鳞片,菌肉遇 KOH 变金黄色。毒蝇鹅膏菌(毒蝇伞、毒蝇菌, *A. muscaria*), 菌盖红色,具白色颗粒状鳞片,边缘有条棱;菌柄白色;有菌环;菌托由白色絮状颗粒组成;孢子遇 Melzer 液呈 nonamyloid 反应不变色。豹斑毒鹅膏菌(豹斑毒伞、斑毒伞, *A. pantherina*), 菌盖褐色,有白色颗粒状鳞片,边缘有条棱;菌柄白色,有菌环;菌托呈环带状或领口状;孢子遇 Melzer 液呈 nonamyloid 反应。残托斑鹅膏菌(残托斑毒伞, *A. kwangsinensis*), 菌盖褐色,具角锥状小鳞片,边缘有条棱;菌柄白色,有菌环;菌托由小颗粒组成;孢子遇

Melzer 液 nonamyloid 反应。小毒蝇鹅膏菌(小毒蝇伞, *A. melleiceps*), 菌盖米黄或浅土黄色,边缘有条棱,具白色小鳞片;菌柄白色,无菌环;菌托由白色絮状小颗粒组成;孢子遇 Melzer 液 nonamyloid 反应。黄毒蝇鹅膏菌(*A. flavoconia*), 菌盖黄色有小鳞片,边缘条棱不明显;菌环黄色;菌托由黄色粉粒组成;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应呈灰蓝色。黄赭鹅膏菌(*A. flavorubescens*) 菌盖污黄色,边缘无条棱;菌环带黄色;菌托由残留的黄色粉粒组成;孢子遇 Melzer 液为 amyloid 反应,呈灰蓝色。橙黄鹅膏菌(柠檬黄伞, *A. citrina*), 菌盖硫黄色或柠檬黄色,有颗粒状鳞片,边缘有不明条棱;有菌环;菌托浅杯状;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应灰蓝色。褐云斑鹅膏菌(褐云斑伞, *A. porphyria*), 菌盖灰褐色,具紫灰褐色鳞片,边缘有不明条棱或无条棱;有菌环;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应,呈灰蓝色。灰花纹鹅膏菌(*A. fuliginea*), 菌盖暗灰色,光滑,边缘无条棱;有菌环,带灰色;菌托污白色苞状;孢子遇 Melzer 液 amyloid 反应,不呈灰蓝色<sup>[3-7]</sup>。

(二) 鹅膏菌科毒菌毒素

该科鹅膏菌属毒菌毒素的研究已有百年历史,中毒事例早已载入史册。法国生物学家 Bulliard 最早进行毒素的系统研究。1896年 Schmiedelberg 和 Kopper 首次研究报道了毒蝇鹅膏菌和豹斑毒鹅膏菌子实体的主要毒素成分为毒蝇碱(muscarine)。1930年德国 Wieland 开始对毒鹅膏菌(*Amanita phalloides*)毒素成分进行化学分析,先后经过30年的研究,分离出毒伞肽毒素(amatoxins)和毒肽毒素(phallotoxins)<sup>[15-17]</sup>。Ford (1926), Alder (1961), Tyler (1963) 及 Bendict (1972) 对鹅膏菌属及其有关毒菌毒素进行分析研究。目前已知鹅膏菌属毒菌毒素基本上有以下两大类毒素。

1. 原浆质毒素: 这类毒素主要存在于鹅膏菌属的部分毒菌中。目前研究较多的是毒伞肽毒素(amatoxins)和毒肽毒素(phallotoxins)。除存在于毒鹅膏菌、白毒鹅膏菌、鳞柄白毒鹅膏菌之外,还报道存在于纹缘鹅膏菌、片鳞鹅膏菌中。产于美国的 *Amanita renaiifolia* 和 *A. bisporiagera* 含有更多的毒肽毒素<sup>[18,19]</sup>。

毒伞肽毒素由 Wieland 和 Hallermager (1941) 从鹅膏菌属中分离,经紫外光谱和纸层分析确定 $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ 等六种毒肽成分,同时还分离出包括至少有五种成分的毒肽毒素<sup>[15,16]</sup>。其名称及化学结构式如下(图1、2)。

以上两类环肽毒素耐高温、耐干燥,化学性

表2 毒伞肽毒素和毒肽毒素

毒伞肽毒素	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
$\alpha$ -毒伞肽 $\alpha$ -Amanitin	-OH	-OH	-NH <sub>2</sub>	-OH	
$\beta$ -毒伞肽 $\beta$ -Amanitin	-OH	-OH	-OH	-OH	
$\gamma$ -毒伞肽 $\gamma$ -Amanitin	-OH	-H	-NH <sub>2</sub>	-OH	
$\epsilon$ -毒伞肽 $\epsilon$ -Amanitin	-OH	-H	-OH	-OH	
三羟基毒伞肽 Amanin	-OH	-OH	-OH	-H	
一羟基毒伞肽 Amanullin	-H	-H	-NH <sub>2</sub>	-OH	
毒肽毒素					
二羟基毒肽 Phalloidin	-OH	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OH
一羟基毒肽 Phalloin	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OH
三羟基毒肽 Phallisin	-OH	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OH
羟基毒肽 Phallacidin	-OH	-H	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-COOH	-OH
苄基毒肽 Phallacin	-H	-H	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-COOH	-OH

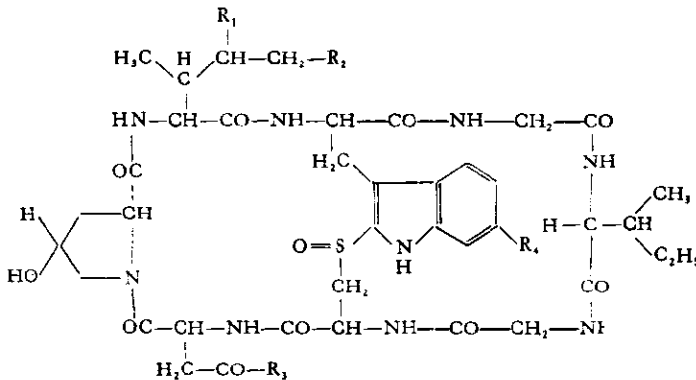


图1 毒伞肽毒素(amatoxins)基本化学结构

质稳定,中毒死亡率可高达90%。它们化学结构相似,但两者基本差异在于前者作用较慢,而毒力极强,后者作用快却毒力次之<sup>[3,7,20,21]</sup>。在

毒鹅膏菌、白毒鹅膏菌等中含有的苄基毒肽(phallin),是一种溶血毒素,但化学性质不稳定,容易在机体内失去溶血性能,有人认为在病

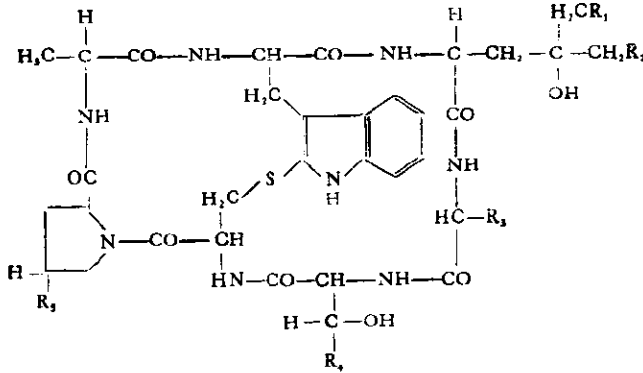


图2 毒肽毒素 (phallotoxins) 基本化学结构

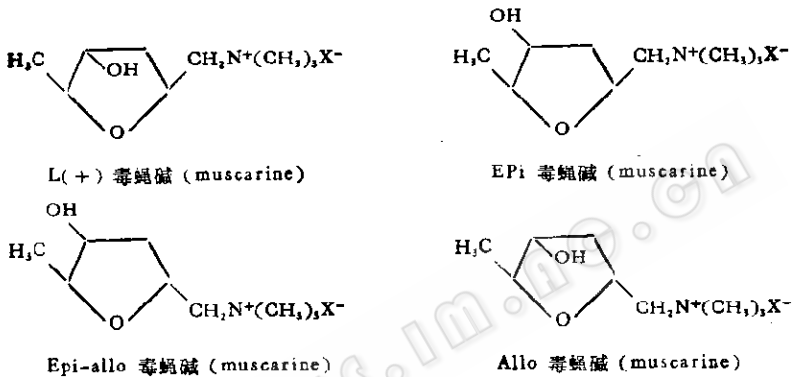


图3 毒蝇碱 (muscarine) 的结构式

理上意义占次要地位。

2. 神经精神毒素:

(1) 毒蝇碱 (muscarine): 除了在毒蝇鹅膏菌、豹斑毒鹅膏菌中分离出外,还在松球盖鹅膏菌 (*Amanita sribiliformis*)、片鳞托鹅膏菌、橙黄鹅膏菌、褐云斑鹅膏菌及角鳞白鹅膏菌中分离出<sup>[5,9]</sup>。Kuehl 于1955年确定了毒蝇碱的分子式为  $C_9H_{20}NO_2$ , 结构式有四种排列形式(图3)。

该毒素毒理作用使副交感神经系统兴奋,降低血压,心率减慢、增加胃、肠平滑肌蠕动等反应。

(2) 异噁唑 (Isoxazoe) 衍生物: 60年代以来,瑞典、美国等许多学者对毒蝇鹅膏菌等所含毒蝇碱进一步研究,发现 *Inocybe* 属中某些种毒蝇碱含量是它的380倍,却中毒反应不同,于是否认起主要作用的不是毒蝇碱。通过进一步研究发现了异噁唑衍生物,开始从毒蝇鹅膏

菌中分离出鹅膏氨酸(蜡子树酸) (ibotenic acid)、异鹅膏氨酸(麦斯卡松) (mucazone)、口蘑氨酸(白蘑酸) (tricholomic acid) 和脱羧衍生物异鹅膏胺(毒蝇母) (muscimol), 其化学结构式如图4。后来日本学者 Imazeki 等还从毒蝇口蘑 (*Tricholoma muscarium*) 中分离出口蘑氨酸等化学物质。此毒菌在我国已发现于湖南、湖北阔叶林地区,经实地考察证明毒杀苍蝇效果显著<sup>[5,8]</sup>。

上述异噁唑类衍生物目前已在鹅膏菌属的很多种内分离出。草野源次郎于1985年报告了日本产的含鹅膏氨酸的种有赭鳞鹅膏菌、小托鹅膏菌 (*Amanita farinosa*)、褐托鹅膏菌 (*A. fulva*)、块鳞鹅膏菌 (*A. excelsa*)、假褐云斑鹅膏菌 (*A. pseudoporphyria*)、灰絮鳞鹅膏菌 (*A. griseofarinosa*)、纹缘鹅膏菌、角鳞灰鹅膏菌 (*A. spissacea*)、刺头鹅膏菌、花柄托鹅膏菌、灰托鹅膏菌、鳞柄白毒鹅膏菌和橙黄

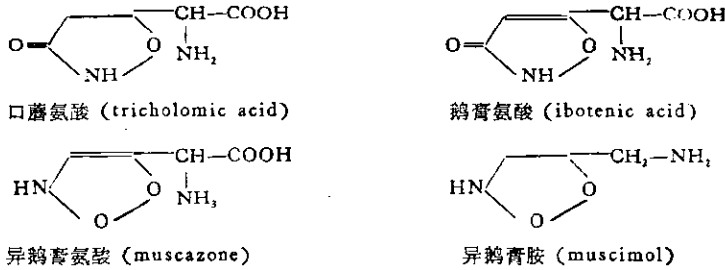


图4 几种异噁唑 (isoxazoe) 衍生物化学结构式

鹅膏菌等<sup>[23]</sup>, 这些种在我国均有分布。

### (3) 色氨酸类化合物:

橙黄鹅膏菌和褐云斑鹅膏菌在我国南方及西南地区有分布。据报道此两种含有色胺类化合物蟾蜍素 (bufotenine), 是 5-羟基-N-二甲基色胺的吲哚衍生物 (见化学结构式图 5), 还存于豹斑毒鹅膏菌和毒蝇鹅膏菌中, 如果误食含这类毒素的毒菌就会产生视力紊乱、色彩幻觉等反应。如前所述亦有学者试验证明前两种鹅膏菌无毒可食, 然而日本学者却又从此两种内离分到鹅膏氨酸<sup>[5,12]</sup>。不论怎样它们是令人怀疑而不可轻易食用的种类。

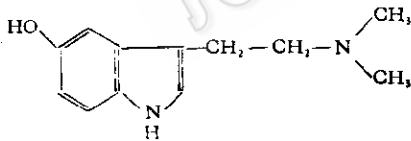


图5 蟾蜍素 (Bufotenine)  
(5-羟基-N-二甲基色胺)

## 小 结

我国鹅膏菌科尤其鹅膏菌属毒菌种类丰富<sup>[5,23]</sup>, 但目前从系统分类研究、毒菌及其毒素化学分析研究工作尚少。当前存在毒菌混乱, 毒素不清的现象, 等待做深入研究工作。以便在误食中毒防治、毒素在农林业中生物防治及医药等方面开发应用。

## 参 考 文 献

- Singer, R.: The Agaricales in moder taxonomy. 1986
- 邓叔群: 中国的真菌, 科学出版社, 北京, 1964。
- 中国科学院微生物研究所真菌组: 毒蘑菇, 科学出版社, 北京, 1972。
- 杨仲亚: 毒蕈中毒防治手册, 人民卫生出版社, 北京, 1983。
- 卯晓岚: 毒蘑菇识别, 科学普及出版社, 北京, 1987。
- 卯晓岚: 真菌学报, 9(3): 206—217, 1990。
- 卯晓岚: 自然杂志, 5(4): 243—246, 1982。
- 卯晓岚: 真菌学报(增刊1), 397—406, 1986。
- 卯晓岚: 微生物学通报, 3(17): 183—186, 1990。
- 卯晓岚: 微生物学通报 14(1): 42—47, 1987。
- 卯晓岚: 真菌学报, 4(4): 197—207, 1987。
- 今关六也, 本郷次雄: 原色日本新菌類図鑑(I), 1987。
- 今关六也, 本郷次雄: 原色日本新菌類図鑑(II), 1989。
- Buczacki S and Wilknsnson, J: Fungi of Britain and Europe. New Generation Guide. University of Texas Press Austin. 1989.
- Wieland O: changes in liver. clinical chemistry. 11(2): 325, 1965.
- Wieland T: Poisonous principal of mushrooms of the genus Amanita. Science. 159: 946—952, 1968.
- Rumack H and Salzman E: Mushroom poisoning: Diagnosis and Treatment, CRC Press, West Palm Beach, Florida, 1978.
- Miller ok: Mushroom's of North America. Dutton & Co, New York, 1972.
- Lincoff G: Simon & Schuster's Guide to Mushroom. Simon and Schuster, New York, 1981.
- 上海第一医学院: 实用内科学, 人民卫生出版社, 北京, 1975。
- 孟昭赫等: 食品卫生检验方法注解(微生物学部分), 人民卫生出版社, 1990。
- 戴芳澜: 中国真菌总汇, 科学出版社, 北京, 1970。
- 草野源次郎: キノコの毒成分, 生物の科学遺産, 第39卷, 9月卷, 32—36, 1985。