

红曲菌应用研究进展

张菲菲,周立平,嘉晓勤,丁兴

(浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310014)

摘要: 红曲菌是具有我国传统特色的丝状真菌,被广泛用于食品、医药、化妆品等行业。从不同的应用领域出发,综述了红曲菌目前应用的研究进展,并展望了未来红曲菌的研究前景。

关键词: 微生物; 红曲; 应用; 研究进展

中图分类号:Q93-3;TQ925.7;TS261.1

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2009)07-0091-04

Research Progress in the Use of *Monascus*

ZHANG Fei-fei, ZHOU Li-ping, JIA Xiao-qin and DING Xing

(College of Biological and Environmental Engineering of Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract: *Monascus* is a kind of filamentous fungus with Chinese characteristics and has been extensively used in food, medicine and cosmetics industry. The research progress in the use of *Monascus* in different fields at present was introduced in this paper. In addition, the use foreground of *Monascus* in the future was also predicted.

Key words: microbe; *Monascus*; application; research progress

红曲起源于我国,古时称为丹曲。它是红曲菌繁殖于大米或其他粮食作物上的微生物,最迟自唐代起就用于食品中,历史悠久。到了现代,随着人们研究的不断深入,红曲早已超越了食品工业这一传统领域,越来越多地用于医药、保健、生物催化等方面,应用前景十分广阔。

1 食品工业中的应用

1.1 用做食品添加剂

1.1.1 着色剂和防腐剂

亚硝酸盐是肉类制品中常用的发色剂,但是亚硝酸盐是食品添加剂中毒性较强的物质,有较强的致癌作用。Mirvish 等就建议应该禁止亚硝酸盐用于肉制品的加工过程^[1]。红曲色素有发色和防腐作用,它能使肉制品的色泽均匀一致,而且红曲色素的耐日光性高于亚硝基色素。更重要的是,红曲色素通过急性、亚急性、慢性毒性试验和致畸性试验,证明没有毒性和致畸作用,安全性极高^[2]。因此,Daniël Demeyer 等提出可以用红曲色素代替亚硝酸盐用于肉制品中,如香肠、火腿腌制、糟鱼、糟肉等,可赋予制品色泽,还可以增强食品风味和抗菌、抑菌,延长产品保质期^[3]。

许多酱腌菜需要着色以获得诱人的色泽。传统生产中常使用酱油作为着色剂,现在红曲色素也用于腌制蔬菜生产中。外加色素通过物理吸附作用渗入蔬菜内部,蔬

菜细胞在腌制加工过程中细胞膜变成全透性膜,蔬菜细胞就能吸附其他辅料中的色素而改变原来的颜色^[4]。此外,与合成色素相比,红曲色素还具有性质稳定、耐热性强(100℃色调保持不变)、耐光性和对蛋白质着色性极好等特点,是一种安全、优秀的食品着色剂^[5]。

同时,红曲发酵过程中产生的一些次级代谢产物具有抑菌作用,可用做防腐剂。中国食品发酵工业研究所的秦人伟等人,历时4年,选育出一支防腐效率高、生产速度快的红曲菌种,研发出发酵工艺以及红曲防腐剂的精制方法,所得产品经北京市卫生防疫站证明属无毒级,能应用于食品的防腐保鲜^[6]。

1.1.2 功能性食品添加剂

当今世界,随着经济的发展和物质生活的不断改善,消费者对食品的关注越来越倾向于其安全性和功能性。因此,以普通食品和饮料为载体,添加具有防病抗病功能因子的功能食品已成为近年来世界食品工业新的增长点。目前,国内添加红曲的功能性食品种类繁多,有红曲酸奶^[7]、红曲面包^[8]、红曲椰果^[9]、红曲保健酒^[10~11]等,不仅具有丰富的营养价值,而且还有红曲的降脂、降压、降糖等功效,受到广大消费者的欢迎。

1.2 用于调味品的生产

食醋是重要的调味品之一,在我国已有2000多年的历史,相关记载颇多,除了能增进食欲、促进消化外,还具

有降血脂、降血压、预防动脉硬化、防治肥胖和美容养生等作用,国内较多采用固态发酵法生产食醋,近年来由于纯种液态制醋法产酸速度快,生产成本低而在国内快速发展^[12]。栾兴旺等将红曲加入糯米中,生产食醋,取得了良好的效果^[13]。此外,红曲还可用于酱油、豆腐、豆腐乳等其他调味品的生产^[14]。

1.3 用于酿酒工业方面的应用

1.3.1 乌衣红曲在黄酒生产中的应用

乌衣红曲黄酒是我国独具特色的一类黄酒,它主要以糯米为原料,经乌衣红曲发酵制成,其酒度低、营养丰富,为地方消费者所喜爱^[15]。邵法都等通过添加糖化酶、活性干酵母,使乌衣红曲的用量减少为传统工艺用曲量的45%,所减少的乌衣红曲用生麦曲来代替,酿制的乌衣红曲黄酒质量有了很大的提高^[16]。其还应用阿米诺酶工艺取代干酵母,糖化酶工艺最终结果显示,虽然出酒率稍有下降,原材料成本略有上升,但酒的质量却得到了很大的提高^[17]。另外,邵法都还研究了真菌淀粉酶在红曲黄酒中的应用,对传统红曲黄酒的工艺进行改革,在减少红曲22%的情况下,通过添加真菌淀粉酶、黄酒活性干酵母,使酒质有所提高,出酒率与原老工艺相比,产量增加了22 kg/100 kg,经济效益明显^[18]。

1.3.2 红曲在白酒生产上的应用

唐代胡仔著《苕溪渔隐丛话》中记载:“江南人家造红酒,色味两绝”。大概从那时或更早时期,我们的祖先就发明了红曲做酒。但红曲菌在中国白酒生产中的科学应用也只是近年来的事。

到目前为止,红曲菌在白酒生产中的应用形式,在制曲上有4种:一是红曲强化大曲;二是麸皮红曲;三是米红曲;四是液体红曲。不同形式的红曲菌曲,应用的方法亦不同。强化曲视同传统曲普遍施用,工艺简单,成本低,效果好,不但能增加己酸乙酯含量,还可降低乳酸乙酯含量,并能有效地抑制杂菌的滋生,防止夏季掉排现象。麸皮红曲(亦称粗酶制剂),主要用于底糟发酵,以缩短高酯酒的发酵时间,也可与普通大曲混施,以普遍提高白酒中高级脂肪酸及其乙酯的含量,以提高其质量。红曲米,可视同麸皮红曲,使用中应用效果好,主要缺点是工艺复杂,易污染。液体红曲,主要用于高己酸乙酯的合成生产,可充分缩短发酵周期,利用其酯化液与白酒勾兑(以上4种曲均可进行高己酸乙酯的合成,但其代谢产物因底物和曲种不同而结果大不相同)。

1997年,天津轻工业学院白酒研究室赵华、邹海晏等人,以红曲菌5035为出发菌株,经紫外线诱变,成功获得以己酸和乙醇为底物,高效合成己酸乙酯的己酸乙酯高产菌M5035-13^[19]。2000年,中国科学院成都生物研究

所和成都水井坊有限公司扬涛、赖登辉等人又从水井街酒坊环境中分离获得红曲菌,对其做了相应的次生代谢产物的研究,并证实红曲菌在白酒生产过程中,可产生一定含量的辛酸、月桂酸、豆蔻酸、油酸、亚油酸及其乙酯,上述结果说明,红曲菌在白酒生产中的应用功效明显,大有可为。吴衍庸教授研究创新的酯化酶技术在中国白酒上是一项创新成果,对提高中国白酒质量、发展生态食品具有重要意义^[20]。

1.3.3 红曲在保健酒生产领域的应用

辽宁省农业科学院的吕玉璋^[21]等人通过将红曲菌具有的产酶、产色素、产生生理活性物质等诸多生理功能协调起来,结合雄蚕蛾、黑蚂蚁与药食兼用的中草药,采用压榨提取与发酵相结合的工艺,酿制出具有一定保健功能的红曲蚁蛾养生保健酒。

西南科技大学的任飞^[22]等以糯米为原料,采用红曲、糖化曲以及活性干酵母为糖化发酵剂生产红曲酒。结果表明,生产的红曲酒营养丰富,Monacolin K的质量浓度达0.26 mg/mL,具有一定的保健功能。

1.4 其他应用

红曲菌在生长过程中能产生多种酶,如淀粉酶、糖化酶、糊精化酶、蛋白酶等,因此可以用于淀粉类食品或肉类制品生产过程:其淀粉酶、糖化酶等能将淀粉水解形成糊精、低聚糖和葡萄糖等低分子物质,可改善制品的风味;蛋白酶能将蛋白质分解成多肽、氨基酸等小分子化合物,使制品组织细腻、口感滑爽、香味浓郁、色泽红润,故可用红曲腌渍鱼、肉、豆腐等高蛋白食品,经1~3个月的腌渍,可制出色、香、味俱佳的产品。

2 在医药领域的应用

2.1 防治心脑血管疾病

在胆固醇的合成途径中,HMG-CoA的还原酶是控制体内胆固醇合成速度的关键酶,而红曲菌代谢物质莫纳可林类化合物是HMG-CoA还原酶的竞争性抑制剂,所以它可以有效减少或阻断内源性胆固醇的合成,其中以Monacolin K的活性最为显著。此外,Monacolin K还具有高效、低毒、安全的特点,是世界公认的降胆固醇的理想药物。此外,已有研究证实,红曲色素苏氨酸衍生物也可以降低小鼠体内的胆固醇水平,但是仅局限于血脂,不包括肝脏中的胆固醇^[23]。

Chia-Feng Kuo等人对*M. pilosus*的发酵产物进行了研究^[24]。实验表明,*M. pilosus*的发酵产物能够降低动物的脂蛋白水平,同时提高肝脏的抗氧化酶的含量。因此,红曲不仅能有效降低体内总胆固醇以及甘油三酯、低密度脂蛋白水平,而且能升高高密度脂蛋白水平,从而具

有显著的降胆固醇及降血脂的作用。

2.2 抗癌抗氧化

红曲产物 Monacolin K 会阻止各种信号蛋白质(例如 Ras Phosphatase)添加 15 碳或 20 碳的作用,能抑制致癌基因 Ras 蛋白质添加 15 碳的作用,故可用来治疗蛋白质所诱导的固型瘤病变。另外,Monacolin K 的闭环型则会提高癌细胞内的 Cyclin-dependent Kinase inhibitors (CKLS) 的含量,也具有抑制癌细胞生长的功效。

Mee Young Hong 等人最近发现,与单一的 Monacolin K 相比,红曲的发酵产物更有助于抑制癌细胞扩散、促使癌细胞凋亡。研究表明,这是 Monacolin K 与红曲色素共同作用的结果^[25]。与传统的化学疗法相比,红曲具有无痛苦、无毒副作用、安全等特点,因此,将其应用于癌症的治疗有十分重要的意义,是未来红曲研究的一大热点问题。

2000 年,日本人从 *M. anka* 中分离得到抗氧化剂 dimeric acid,能清除 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl),减轻 CCl₄ 引起的肝损害,保护肝脏^[26]。红曲发酵产物中的 BHT 和鞣酸酯(gallate)等酚类物质,能清除自由基、与铁离子螯合,有很好的抗氧化、抗诱变的作用,是最主要的抗氧化剂^[27~28]。

2.3 抑制致病菌

在古籍《天工开物》中就有炎夏时用红曲煮肉,十日不腐的记载,说明红曲中有抗菌物质存在。现代研究表明,红曲发酵过程产生的某些产物能抑制某些致病菌的生长,起到抗菌抑菌的作用。根据最近的研究,抗菌活性物质包括桔霉素、红曲色素(红曲玉红素、红斑红曲胺)^[29]和糖肽类物质^[30]。

目前,日本已开始对鱼、肉的保鲜上大量应用红曲,并已取得了许多专利。

2.4 其他应用

红曲菌属中的许多菌株能不同程度地产生麦角固醇,麦角固醇是维生素 D₂ 的前体,经紫外线照射后,即转化为维生素 D₂,可防治小儿佝偻病,对促进孕妇和老年人钙、磷的吸收有明显的生理作用,是一种重要的药品^[31]。

红曲发酵产物 Monacolin K 的酯构型弱碱化形成它的碱金属盐、土族金属盐等,分别有预防和治疗胆结石、前列腺肥大的作用,能使胆结石形成指数下降,改善前列腺肥大程度,使排尿正常^[32]。此外,Monacolin K 还具有明显的抑制肾小球系膜细胞的增生和细胞外基质分泌的作用,所以具有保护肾脏的功能^[33]。

此外,最新的研究表明,红曲还具有抗炎作用,对临床治疗类风湿关节炎有十分重要的意义^[34]。

3 生物催化作用

催化剂在现代化学工业中占有极其重要的地位,现在几乎有半数以上的化工产品,在生产过程中都采用催化剂。随着人们对环保的日益重视,寻找符合时代要求的绿色催化剂显得尤为重要。生物催化剂能够将传统的化学化工原理与现代生物技术完美地融为一体,具有条件温和、高效专一、环境友好等鲜明特征,符合“绿色化工”的要求。

红曲中含有葡萄糖淀粉酶,能将淀粉几乎百分之百地水解成葡萄糖。工业上利用红曲这一特性代替了酸水解法生产葡萄糖,具有水解率高、节约粮食、降低成本、提高产品质量等优点。此外,红曲菌某些菌种能分泌直接催化己酸和乙醇,合成己酸乙酯的胞外酶,例如从烟色红曲菌中可筛选得酯化酶活性较强的酯化红曲,有效提高了大曲的糖化力、发酵力和酯化力。杜礼泉等对红曲菌酯化酶的酯化特性进行了试验,认为:烟色红曲菌产生的酯化酶活性较高,且其最适催化温度为 40℃,最适催化 pH 为 3.0^[35]。

最新研究发现,除了红曲产生的酶之外,红曲菌也可以作为促进某些反应进行的生物催化剂。M.A. Quezada 等人对红曲菌 *M. kaoliang* CBS 302.78 进行了研究,发现其对酮类的降解有重要意义^[36]。实验证明,*M. kaoliang* 作催化剂的降解率明显高于之前研究过的一些真菌^[37]。此外,将红曲菌用琼脂或琼脂糖固定后,其催化效率没有明显下降,且由于固定化后的红曲可重复使用,因此可以认为是一种绿色催化剂。

4 展望

红曲作为传统的药食同源的生物制品,含有多种功能成分,应用范围十分广泛。随着对红曲有效生理活性物质的深入研究,越来越多的药用成分被挖掘,其药用功能将被进一步开发和应用。与此同时,也将开发出更多更新的红曲发酵食品和调味料。因此红曲的发展前景相当可观。

参考文献:

- [1] Mirvish, S.S., Haorah, J., Zhou, L., Clapper, M.L., Harrison, K.L., & Povey, A.C. Total N-nitroso compounds and their precursors in hot dogs and in the gastrointestinal tract and feces of rats and mice: possible etiologic agents for colon cancer[J]. Nutrition, 2002, (132): 3526-3529.
- [2] 刘永华,徐文生,万绍璜,夏云梯.国内外红曲研究的现状和进展[J].酿酒科技,1997,(4):29-30.
- [3] Dani?l Demeyer, Karl Honikel, Stefaan De Smet. The World Cancer Research Fund report 2007: A challenge for the meat processing industry[J]. Meat Science, 2008, (80): 953-959.

- [4] 颜延宁.红曲色素的研究进展[J].广西轻工业,2007,(2):36.
- [5] 马力安,江涛.红曲的功能及其应用[J].中国酿造,2001,(4):14-15.
- [6] 秦人伟,王异静,董哲.红曲防腐剂的研制与应用[J].配料,2001,(11):28-29.
- [7] 成剑锋.红曲酸奶的研制[J].农产品加工,2006:32-33.
- [8] 周凌霄,杨荣华,林家莲.红曲面包的研制[J].中国酿造,2002,(2):28-29.
- [9] 黄艳,李从发,汪全伟,刘四新.红曲椰果液态发酵工艺条件的优化[J].食品研究与开发,2006,(8):120-123.
- [10] 蒋益虹,等.红曲杨梅酒的生产工艺研究[J].上海交通大学学报,2003,(1):70-73.
- [11] 吕玉璋,王深,张宏宇,李韬.红曲养生保健酒的研制[J].农业科技与装备,2008,(175):55-56.
- [12] 王启军,张东亮,林萍,王婷,姜小冰,李祯.红曲在调味品中的应用[J].中国调味品,2008,(1):75-78.
- [13] 栾兴旺.红曲海鲜调味汁的生产工艺研究[J].中国酿造,2001,(2):15-16.
- [14] 李金红.红曲的生产及其功能和应用[J].中国调味品,2006,(5):40-43.
- [15] 张守财.提高乌衣红曲黄酒口感质量的措施[J].福建轻纺,2006,(11):64-65.
- [16] 邵法都.用生麦曲改进乌衣红曲黄酒质量的探索[J].酿酒科技,2001,(2):59-60.
- [17] 邵法都,吴祖芳.阿米诺酶在乌衣红曲黄酒中的应用[J].广州食品工业科技,2001,(2):10-11.
- [18] 邵法都.真菌淀粉酶在红曲黄酒中的应用[J].酿酒,2000,(1):72-74.
- [19] 赵华,赵树欣.己酸乙酯高产菌的诱变选育[J].酿酒科技,1997,(3):23-25.
- [20] 吴衍庸.红曲酯化酶新技术及在中国白酒上的应用[J].酿酒科技,2004,(6):29-32.
- [21] 吕玉璋,王深,张宏宇,李韬.红曲养生保健酒的研制[J].农业科技与装备,2008,(1):55-58.
- [22] 任飞,韩珍琼,熊双丽,曾敏.红曲保健酒的研制[J].食品科学,2007,(8):624-627.
- [23] Jungae Jeun, Heeyong Jung, Jong Hoon Kim, Yong Ook Kim, Sung Hun Youn, Chul Soo Shin. Effect of the *Monascus* pigment threonine derivative on regulation of the cholesterol level in mice[J]. Food Chemistry, 2008,(107):1078-1085.
- [24] Chia-Feng Kuo, Ph.D., Yueh-Chuan Jao, M.S., and Ping Yang, M.S. Downregulation of hepatic lipoprotein assembly in rats by fermented products of *Monascus*
- [25] Mee Young Hong, Navindra P. Seeram, Yanjun Zhang, David Heber. Anticancer effects of Chinese red yeast rice versus monacolin K alone on colon cancer cells[J]. Journal of Nutritional Biochemistry, 2008,(19):448-458.
- [26] Aniya Y, et al. Dimeric acid as an antioxidant of the mold, *Monascus anka* [J]. Free Radic Biol Med, 2000, 28(6):999-1004.
- [27] Ahmad, N., & Mukhtar, H. Green tea polyphenols and cancer: Biologic mechanisms and practical implications[J]. Nutrition Review, 1999, 57:78-83.
- [28] Lotito, S.B., & Fraga, C.G. (+)-Catechin prevents human plasma oxidation[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1998, 24:435-441.
- [29] 贾娟,张军.红曲霉菌的应用研究[J].农产品加工,2005,(1):25-28.
- [30] Zhao Shuxin, Zeng Luyan, Li Yi. Study on antibiotic substances metabolized by *Monascus purpureus* [J]. Journal of Biotechnology, 2008, 136S: S22-S71.
- [31] 杨萌,吴振强,梁世中.功能红曲的研究现状及前景预测[J].现代食品科技, 93:95-98.
- [32] 王雅芬,傅华月.红曲霉的有效生理活性物质及应用[J].杭州科技双月刊, 2000,(5):26.
- [33] 李航,李学旺.他汀类药物在肾脏病治疗中的作用及机制的研究进展[J].北京医学, 2002, 24(4):271-272.
- [34] 王炎焱,赵征,王莉莎,黄烽.红曲对胶原诱导性关节炎大鼠的抗炎作用及机制探讨[J].中国新药杂志, 2008, 17(14):1217-1221.
- [35] 杜礼泉,等.红曲霉酯酶酯化特性的探讨[J].中国酿造, 2005,(1):23-24.
- [36] M.A. Quezada, J.D. Carballeira, C.A. Garcí a-Burgos, J.V. Sinisterra. *Monascus kaoliang* CBS 302.78 immobilized in tailor-made agars as catalyst for reduction of ketones: On the quest for a green biocatalyst[J]. Process Biochemistry, 2008, 43:1220-1226.
- [37] Carballeira JD, Valmaseda M, Alvarez E, Sinisterra JV. *Gongronella butleri*, *Schizosaccharomyces octosporus*, *Diplogelasinospora grovesii*: novel microorganisms useful for the stereoselective reduction of ketones[J]. Enzyme Microb Technol, 2004, 34:611-623.

洋河蓝色经典荣膺“市场发展最快品牌”

本刊讯 据近日公布的2008~2009江苏白酒品牌风云榜调查,洋河蓝色经典名列十大上榜品牌之首,获“市场发展最快品牌”殊荣。

面市几年来,洋河蓝色经典销售每年都保持了大幅增长,在整个白酒市场发展最快,并成为洋河全国化战略的主力军。目前,洋河酒厂正全力做好洋河蓝色经典产品的升级换代工作,珍藏版梦之蓝、升级版天之蓝已成功上市,海之蓝正在抓紧改版升级。(小小)