

红釉与红釉菌的历史与最近的动向

北京市发酵工业研究所 赵雪松

利用 *Monascus* 属的霉菌制成的釉自古在我国就有生产。因这种霉菌产生多量的红色素，故釉成深红色。称这种釉为红釉。一般将 *Monascus* 称为红釉菌。红釉可用于酿酒，制醋，做豆腐乳的着色剂，也可做食品染色剂和调味剂，还可做中药，这在我国已部分形成工业化生产。日本在第二次世界大战后，虽然有利用红釉菌生产色素的先例，但红釉及其产品至今尚未工业化。

近年来，国内外微生物工作者对红釉菌的分离、纯化，筛选等作了大量的工作，特别是红釉在酶制剂及医药方面的用途，引起了人们的兴趣。本文就红釉的历史，生产与用途及最新研究现状等作一介绍。

一、*Monascus* 属与红釉菌

Monascus 属在分类学上属于子囊菌科 (Hemiascomycetaceae)。现在被分离鉴定出20余种(见表1)这个属的菌种一般称为红釉菌。在我国及台湾省的红釉工业生产中实际利用的只有 *M. anka* 及 *M. Purpureus*。一部分用于色素的生产上，但以纯粹培养形态用于红釉工业生产中并不多见。

Monascus 属最初的记载为 *M. Purpureus*，由我国的发酵食品中分离。台湾在红釉工业生产中所以利用的是 *M. anka*。但从欧美等一些国家的文献看，常将上述两菌种混同一种而报导。兹就苏远志教授对 *M. Purpureus* 及 *M. anka* 两种菌的性质的研究总结如下(表2)。

至今已分离出的包括上述两种在内的 *Monascus* 属20余种，大部分系由我国及朝鲜的红釉或发酵食品中分离出来的。这些菌的命名在分类学上有其不完备之处，作为独立的新种有许多问题。但即使作为变种和亚种如此多量的

表1 *Monascus* 属及其分离源

菌 种	来 源
<i>M. purpureus</i>	红釉(釉)、釉子(中国、朝鲜等)
<i>M. anka</i>	红釉 红腐乳釉子(中国)
<i>M. anka</i> Var. <i>rubellus</i>	红老酒醋
<i>M. var. Ker</i>	米釉
<i>M. albidus</i>	酱豆腐(上海)
<i>M. araneosus</i>	高粱酒曲
<i>M. fuliginosus</i>	釉子(贵釉)
<i>M. major</i>	釉子(福州)
<i>M. albidus</i>	釉子(福州)
Var. <i>glaber</i>	
<i>M. pilosus</i>	高粱酒釉(东北)
<i>M. rubropance-latus</i>	药酒粉釉(朝鲜)
<i>M. pubigerus</i>	高粱酒釉
<i>M. rubinosus</i>	釉子(东北)
<i>M. Serorubescens</i>	红腐乳(香港)
<i>M. vitreus</i>	红腐乳
<i>M. kaoliang</i>	高粱酒用釉(中国)
<i>M. ruber</i>	土壤、腐败水果
<i>M. paxi</i>	植物枯枝叶

Monascus 属来研究，其意义也是很大的。*M. ruber* 与 *M. paxi* 两种系由发酵食品以外的自然界分离出来的，但其产生红色素这一点与其他种是共同的。

另外，由 *M. anka* 等红釉可提出四种淀粉酶，其性质都与 *Aspergillus oryzae* 型的葡萄糖淀粉酶相似。

二、红釉的制造

在元朝时代，吴端所著“日用本草”中，有“红釉酿酒破血行药势”的记载。这说明当时在民间已经开始制造红釉了。红釉又称“丹釉”，明朝宋应星所著“天工开物”下卷记述了红釉的制造方法。即将精白米用水浸渍，7天后进行

表2 *Monascus Purpureus* 与 *M. anka* 的微生物学性质比较

菌 名	菌 丝	子囊孢子	芽 胞 子	发育温度	生 理	所 在
<i>M. Purpureus</i>	由无色徐徐呈现鲜红色。密生直径4.2~7.5μ的气生菌丝	椭圆形5×4.5~5μ, 20~40个, 被子器21~22μ。	从顶端连续分生大形球形6.5~8.5μ; 小形球或椭圆形3~4μ。	25~30°C, 在38°C不发育。	产生红色素或黄色素, 发酵葡萄糖, 果糖, 麦芽糖, 产生乙醇(最大3%), 琥珀酸, 少量乳酸, 醋酸, 微量乙醛、甲酸杂醇油, 丙酮, 三羟基丁酮。	红糟柚子(中国东北、朝鲜)
<i>M. anka</i>	无色, 很快即成鲜红色, 宽3~5μ的气菌丝	白色, 椭圆形, 2~3μ的滑面, 有直径为30~40μ的球形被子器	从菌丝侧枝顶端, 连续分生2~3个, 白色, 直径5~12μ滑面,	30~35°C	有弱的蛋白酶, 淀粉酶活性, 果胶酶活力强, 能凝固牛乳。没有明胶液化力。可发酵葡萄糖、果糖、甘露糖、蔗糖、麦芽糖、棉子糖淀粉。能同化各种酒及醇。产生琥珀酸、乳酸、葡萄糖酸。	

蒸煮, 于其中加入红酒的粕作为种糶, 于室内连续培养一星期。这就是制糶法的梗概。

清朝初期, 在李时珍的“本草纲目谷部第25卷”中, 所记载的方法与上述有很大的不同。清朝末期, 在福建省所生产的红糶中使用的菌种, 接近*M. anka*的纯粹培养状态。

在本世纪五十年代后, 台湾省的红糶, 不论在微生物学性质及技术方面的研究都有飞跃的进展。*M. anka*已经以纯粹培养的方式, 应用近代化的设备进行生产, 在以台北市某林业工场为首的几个国营工厂已集中生产。其产量1983年度已达到105吨。现在台湾的红糶制造工程已具有独特的工艺。其概要如下。

1. 糶公糟

糶公糟有“种醪”的意思。首先是将*M. anka*培养在粉碎的食用面包上, 使其生长发育。在用米酒与台湾糯米组成的培养基上(含酒精2%)同时接种上述面包培养物及*Saccharomyces formsensis*酵母于33°C连续培养12~15天。在此工艺中, *M. anka*受到乙醇的驯育。培养结束后磨碎, 用于以下糶种的制造。过去代替面包培养物的是生长于米粒上的霉菌(大部分是*M. anka*), 一般称之为糶公。

2. 糶种

将糙米(100 kg)洗净, 进行浸水, 再经2次蒸煮后放冷。然后接糶公糟(2 l), 搅拌混

合均匀。接着放入筐中于35°C静置培养14小时。当品温上升至43°C时, 盛入糶盘, 于糶室内进行堆积。入室后经打水三次即进入后发酵。约7天后出室, 出室后于45°C进行干燥(约1天), 即制得糶种, 用于红糶的正式制造。糶种制造所需天数为8天。

3. 糶种糟

将白米42kg, 经水洗, 蒸煮。放冷后装入糶种24kg, 水75l, 连续培养4天。不时翻拌, 防止品温上升到42°C以上。

4. 红糶

白米1450kg, 洗米, 浸渍, 进行2次蒸煮。放冷待品温升至36°C, 加入糶种糟32l, 混合。然后入筐或笼中, 静止。当品温升至42°C, 分别盛于糶盘中进行堆积操作。打水后, 用消毒工具将其平铺于盘中进行后发酵。然后出室。干燥后称之为红糶。所需天数为8天。

朝鲜的糶子是于粉碎的小麦中, 接入*Rhizopus Aspergillus*, *Mucor*, *Absidia*, *Monascus*属的霉菌及各种酵母, 进行生长繁殖而成。与*M. anka*的红糶有明显的不同。虽然可看作是糶的一种, 但这些霉菌对淀粉糖化及糶子风味的形成究竟起何种作用尚不完全清楚。

三、利用红糶的酿造食品

红糶除作为红酒, 红腐乳的原料外, 也广

泛用作食品的着色及肉类的保存剂。

1. 红酒

中国的福建省红老酒的生产技术有悠久的历史。约在180年前传入台湾省。红酒是将糯米先行蒸煮，然后添加糖化菌、酵母，原料酒、水，同时将红釉加入进行发酵而成。因来自红釉深红色的色素，刚制成的新酒呈深红色，放出紫色的萤光。发酵终了的酒密封于缸中，于贮藏室重叠起来贮藏2年之久。在此期间，红色的色素大部分被分解，而成为近似啤酒色调的制品。将此装入瓶中作为成品。在台湾称之为红露酒或红老酒，是祭祀或婚礼宴会上不可缺少的酒。据1983年统计，台湾年产量高达21593千升。

红露酒比日本酒乙醇含量高，稍有涩味，具有一种爽快的香味。长年贮存不变质。其优良风味为中外特别是日本所喜欢。

2. 豆腐乳

豆腐乳又称乳腐、腐乳。是一种调味食品。它是于豆腐上生长特殊的毛霉菌后，盐渍。再淹入醪中使其成熟。根据颜色分别叫做红腐乳(使用红釉)，白腐乳(使用酒糟或酒酿)，或黄腐乳(使用米釉或豆釉)。豆腐乳的起源据考证系在1500年前的魏朝末期。目前除台湾外，江苏，浙江、四川，香港均有出产。

将硬质豆腐(水分55~60%)切成4×4×2 cm的小块，然后在豆腐块上接种Mucorsufui, M. hiemalis, M. Silvaticus, M. Praini, Rhizopus Chinensis等霉菌。虽然最近有对霉菌进行纯粹培养然后接种的方法，但传统的方法系将豆腐块并排在草席或稻草上待霉菌自然繁殖，在3~4天内称之为豆腐胚以后在豆腐表面(六面)蒙上白色帽子样的菌丝体。除此，尚有嫌气性细菌繁殖。总之以生成霉菌为主要目的。接着将豆腐胚一块块并排装入渍桶中，分多层装满，每层分别撒以食盐复盖，最上面加盖并压以重石，如此进行盐渍。在7~10天内即脱水，豆腐进一步变硬。盐渍后的豆腐坯淹入醪中进行成熟。醪的配方如下，

(1) 普通腐乳：

高粱酒 1 kg，米酒 1.2 kg，食盐 0.6 kg，胡椒粉及砂糖适量。

(2) 红腐乳：高粱酒 1 kg，红釉(红釉) 0.9 kg，食盐 0.5 kg。淹入醪中进行后熟3~6个月，然后从醪中取出，经水洗抽盐即可食用。具有干酪样的光滑细腻组织及海胆酱样风味。

3. 豆腐糕

豆腐糕系与红腐乳一样风味的发酵食品之一。是日本冲绳传统的发酵食品。在“御膳本草”中有豆腐糕不但味美、开胃还可却病的记载。在琉球王朝时代的上流社会有少量生产，被珍为病后滋补食品及付食之用，以下介绍冲绳豆腐糕的传统制法：将硬豆腐切成3 cm的块，在上面涂上盐，用热水煮沸处理以达到灭菌的目的(也有不经热处理的)。接着将其凉干，在此期间豆腐表面有来自空气的枯草菌类繁殖，结满粘性物质。然后利用泡盛酒洗去粘性物质。接着淹入醪中。醪主要由黄釉及同容量的泡盛酒(含乙醇40°以上)，适量的红釉混合而成。待釉柔软后搅碎再加入盐即成。接着将上述豆腐浸渍于此醪中，密封2~3个月即成熟。

豆腐糕所使用的红釉以前一直采用中国的产品，故菌种多为M. anka及M. purpureus。另外，琉球大学对使用红釉，古酒泡盛混合的醪制造豆腐糕的新方法也作了较深入的研究。所使用的纯种红釉菌为M. anka。

四、用 Monascus 属生产天然色素

自古以来在中国食品特别是肉类的着色剂，一般使用上述的红釉。本世纪五十年代以来，将红釉通过有机溶剂抽出红色并进行分离制成着色剂而用于工业生产中。特别是当合成色素的安全性受到怀疑的情况下，Monascus属天然色素的消耗量逐年增加。在日本水产品、粮食制品，肉类的着色均广泛地使用着。Monascus属的色素通过分离鉴定为红色素系，黄色素系及紫色素系等数种，市售制品是这些色素系的混合物。在贮存中由于受光变化褪色

而变成黄褐色。这是 *Monascus* 属色素的特点，也是其缺点所在。

目前日本，台湾在天然色素的工业生产中，几乎都使用 *M. anka* 及其变种。通过通气搅拌培养或固体釉法进行色素的生产，然后用乙醇将色素提出，浓缩等简单工艺而制造。另外，关于 *Monascus* 色素的安全性，化学性质，精制法也有专著。

五、用红釉霉生产糖化型淀粉酶

用红釉霉生产酶制剂在中国有突出的贡献。近年来，中国科学院微生物研究所与有关厂家一起，从实践与理论上提高了红釉制造的传统工艺，成功地利用红釉霉进行液体培养法生产优质糖化型淀粉酶，促进了淀粉酶制剂的发展。在多种红釉菌进行筛选的结果，选出了糖化型淀粉酶活性高， α -淀粉酶夹杂少的生产菌，其编号为 3.978。该菌所产的葡萄糖淀粉酶，几乎100%地将淀粉分解为葡萄糖。在此基础上，经钴60照射，又获得一株较稳定的变异株，编号 3.2199。其酶活性比原株提高 34%。以下介绍其培养条件及酶的生产工艺梗概。

培养条件：该菌培养时间到 72 小时左右酶活最高，最适培养温度 30~37°C，起始 pH 3.8 较适宜于产酶。较大的通风量对产酶有利。

营养要求：该菌产酶培养可利用玉米粉，甘薯、木薯作碳源，氮源以豆饼粉、玉米浆等有机氮源较合适，无机氮源单用时效果较差。

液体深层培养生产红釉霉糖化型淀粉酶的工艺流程为：红釉霉菌(3.2199)→斜面试管培养→液体三角瓶种子(瓶培养)→二级种子→三级种子→大缸发酵。采用由玉米浆 2%、玉米粉 3%、 KH_2PO_4 0.03%、 MgSO_4 0.05%、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1% 配成的发酵培养基，通风搅拌培养 36 小时，糖化型淀粉酶活性达 3.05。

六、利用 *Monascus* 属生产药理作用物质

红曲在中国自古就作为中药而受到重视。

即使现在中国的中药局中可买到此种药物。

“天工开物”下卷有如下记载：“普通的鱼、肉是最容易腐败的，但涂以薄薄的丹釉（即红釉），即使在盛夏也不变质。经 10 天内蛆蝇不近，色味不减，实为奇药也。制造时使用仙米，早稻或晚稻也可。”这段记述说明红釉有杀菌作用和静菌作用，有防止鱼肉因杂菌感染而变质。肯定其中含有抗菌活性物质。有抑制蛆产生的成分。红釉用于食品的保存至今也在沿用，在中国台湾等南方地区，一般家庭为保存猪肉鸡肉等仍然有应用红釉的习惯。

根据最近的研究，从 *M. Purpureus*, *Bacillus*, *Streptococcus* 及 *Pseudomonas* 各属中，可生产具有抗菌活性物质。其活性成分中一部分是色素(着色物质)。

另外，李时珍的“本草纲目”第二十五卷就红釉的药性有如下记述：“消食活血健脾燥胃治赤血痢下水臌。酿酒破血行药势杀山岚疝气治打扑伤损。治安人血气通及产后恶血不尽酒饮之良”。即列举了疏血，助消化等数种功能。在中国自古使用药酒是很流行的。本草纲目中记有 68 种药酒。药酒的起源可追溯到 600 年前的三国时代。据说是华佗发明的，当时疫病流行，他的药酒可使死者复苏，因此有复苏酒之称。红酒与有名的五加皮酒一样，是有名的珍贵药酒之一。中国古代药酒的功效用现代医学虽然尚未得到完全证明，但从对中药广泛地再认识的风潮来看，无论怎样，红酒的功效是肯定的。

1979 年日本远藤章氏从 *Monascus* 属的 *M. ruber* 菌中发明了强力的胆固醇生物合成抑制剂名为 Monacolink。接着又从同一菌株中分离出与 Monacolink 结构相似的其他活性成分。这些物质毒性很低，而且有很强地降低胆固醇的作用。对合成胆固醇的限速酶 HMG-CoA 还原酶，具有抵抗抑制作用。通过在各种动物的血中注入少量的 Monacolink 的试验，不仅可降低胆固醇，而且对于重症高胆固醇血症患者也是极为有效的。特别是对导致动脉硬化最严重的低密度脂蛋白胆固醇有优先降低的作用。

这是这种药理活性物质的一大特点。

后来，远藤章氏收集了除 *M. ruber* 以外的 *Monascus* 属菌多种，并探讨了这些菌产生 *Monacolink* 的性能。首先从国内外保存机关弄到 80 株，后又从有关发酵食品中分离出 51 株。试验得知，前者有 17 株后者有 6 株均具有较强的产生 *Monacolink* 的性能。这些株主要以 *M. ruber*, *M. pilosus*, *M. purpureus*, *M. anka* 等为主。

七、新红釉的探索

目前台湾有关红釉的工业生产中，所用的菌种 *M. anka* 不仅具有极强的色素产生能力，而且繁殖相当旺盛，适于制釉。而且这种釉风味极佳，很适合中国人的嗜好要求。对此也引起了日本微生物工作者的兴趣。他们收集了大量的菌种，并在制造米釉，产生色素、淀粉酶的特性及乙醇的发酵性能等多方面进行了探讨。同时对米釉的香味作了比较。兹将其中一部分菌种列于表 3。根据色调可分为 5 类。经专家评议，其中粉红色系最受日本人的喜欢。此类中包括：*M. paxi*, *M. ruber*, *M. pilosus*,

M. pubigerus 等 4 种。其中 *M. pilosus* 在色调、香味三方面最受好评。

表 3 根据 *Monascus* 属产生色素性质及其他生理性质分类

色素的 颜色	淀粉酶 活性	Mon- colin 产生性	乙醇的 产生性	菌 株
深红色	+	±	+	<i>M. kaoliang</i>
橙红色	3+	±	3+ (8%)	<i>M. anka</i> , <i>M. major</i> <i>M. Purpureur</i>
白 色	3+	±	2+ (6%)	<i>M. anka</i> Var <i>rubellus</i> <i>M. albus</i> , <i>M. albidus</i>
粉红色	+	±	+	<i>M. Paxi</i>
	+	2+	+	<i>M. ruber</i> , <i>M. Pileosus</i> <i>M. Pubigerus</i>
褐灰色	+	±	2+	<i>M. barkeri</i>
	+	2+		<i>M. citreus</i>

主要参考资料

- [1] 食品科学 No.47(1979)外池良三著。
- [2] 发酵与工业 37, 102(1979)河德模。
- [3] 酱研 2 238(1976)
- [4] Pharma Media, 2, 99(1984)远藤章
- [5] 发酵与工业 Vol.43, No. 6, (1985)远藤章
- [6] 酶制剂生产和在食品工业中的应用
轻工业部发酵工业研究所

姜黄素制取新工艺的研究

四川大学化学系 冉啟良
重庆师专化学系 周显荣

摘要：本文报导了用水生溶剂从中药姜黄中分离、提纯制备姜黄素的新方法和工艺条件。

一、前言

近年来，随着我国人民生活水平的提高和食品工业的发展，对食用色素的需求量与日俱增。目前，国内市场销售和食品工业使用的色素，绝大多数是合成色素。合成色素虽然染着性和调色性好，但长期食用人们有一种不安全感，特别是最近发现某些合成食用色素有致癌

危险之后，开发食用天然色素新品种、新工艺已成为食品着色剂生产的迫切需要。从长远的观点看来，天然色素代替合成色素作为食品着色剂是必然的发展趋势[1]、[2]

早在20年代，联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/WHO) 就将姜黄素列为食品添加剂，并在1974年联合国食品添加剂专家委员会第十八次会议上规定了姜黄素的人体每日允许摄入量(ADD标准)为 0~0.1 毫克/公斤。根据我国食品卫生法，国家标准局发布了食品添加剂