

文章编号:1673-1689(2008)04-0016-04

## 烘干和辐照对功能性红曲 Monacolin K 含量的影响

陈 蕴, 陈 晔, 许赣荣

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 针对功能性红曲生产过程中的烘干及辐照两道工序对功能性红曲中 Monacolin K 含量的影响因素进行了研究。发现烘干温度越高, 酸式结构的 Monacolin K 越多地脱水转化成内酯式结构的 Monacolin K, 在 100 °C 下烘干 15 h, 总 Monacolin K 含量从 7 748. 01 mg/kg 下降到 5 663. 92 mg/kg, 下降幅度 26. 9% 左右。烘干时间对 Monacolin K 的降低及酸式 Monacolin K 的比例也有明显的影响。功能性红曲产品经钴-60 辐照后总 Monacolin K 含量下降 10% 以上, 酸式结构和内酯式结构的 Monacolin K 的含量均下降, 酸式结构下降的幅度比内酯式结构下降的幅度更大。

**关键词:** 洛伐他汀; 干燥; 辐照

中图分类号: Q 68

文献标识码: A

### The Effect of Drying and Radiation on the Monacolin K Content in Functional *Monascus* Red Rice

CHEN Yun, CHEN Ye, XU Gan-rong

(State Key of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The factors of influencing the Monacolin K contents in functional *Monascus* red rice (red kojic rice) by drying and sterilization via <sup>60</sup>Co radiation were investigated. When the drying temperature is higher, the acid form Monacolin K is easy to be converted to the lactone form Monacolin K, and total Monacolin K content is reduced by 26. 9% (from 7 748. 01 mg/kg to 5 663. 92 mg/kg) when the drying temperature is kept at 100 °C for 15 h. Drying time also affecting the total Monacolin K and the ratio of the acid form. When the functional *Monascus* red rice is sterilized by <sup>60</sup>Co radiation, the total Monacolin K is also reduced by up to 10%. Acid form and lactone form Monacolin K decrease and the former reduced much more than the latter.

**Key words:** Monacolin K; drying; radiation

红曲一直被认为是具有药用和食用双重功效的产品。功能性红曲中的 Monacolin K (也称洛伐他汀, Lovastatin) 是红曲中具有显著生理活性的物质, 能通过抑制胆固醇生物合成途径中关键酶 HMG-CoA 还原酶的作用而起到降血脂的作用<sup>[1]</sup>。

红曲中的 Monacolin K 以两种形式存在, 即闭环的内酯式结构和开环的酸式结构, 如图 1 所示。酸式和内酯式结构的 Monacolin K 对 HMG-CoA 还原酶的抑制能力大不相同, 酸式结构比内酯式结构对 HMG-CoA 还原酶的抑制效果更好。实际上

收稿日期: 2007-07-02.

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题项目(2006BAD27B09-3).

作者简介: 陈蕴(1972-), 女, 江苏无锡人, 工学硕士, 助理研究员, 主要从事功能性红曲方面的研究. Email: chen-yun72@126.com

在体内真正起抑制 HMG-CoA 还原酶作用的是酸式结构的 Monacolin K。服用以内酯式洛伐他汀的降脂药物后, 人体会产生一种羧基酯酶<sup>[2,3]</sup>, 将其水解成酸型洛伐他汀, 再起降脂作用, 这个过程会造成人体肝肾负担加重, 对部分人有不良作用。

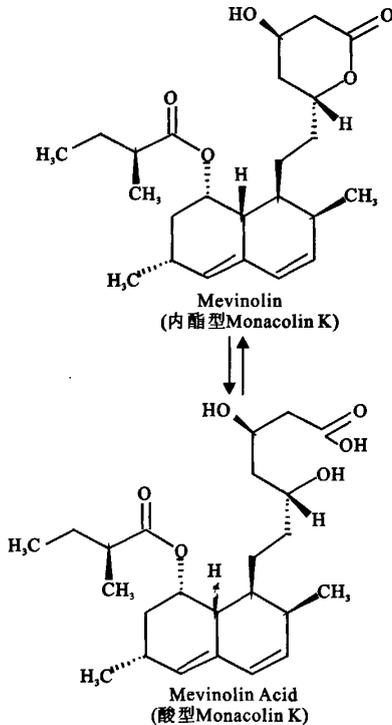


图1 Monacolin K 的两种形态

Fig. 1 The change of two forms of Monacolin K

厂商在进行功能性红曲产品的贸易时, 都是根据酸式结构和内酯式结构的比例及总含量来确定产品价格的。但功能性红曲在生产过程中, 许多因素, 如 pH、产品的灭菌温度和灭菌时间, 干燥温度和干燥时间及辐照剂量都会影响酸型和内酯型的比例, 同时影响 Monacolin K 总含量。因此对产品后处理过程中所造成的两种结构比例的变化及 Monacolin K 含量的减少应有所预测, 在生产过程中及时采取相应的补充措施, 避免因烘干或辐照造成功能性红曲中有效成分含量的减少, 引起贸易纠纷。

## 1 材料与方 法

### 1.1 功能性红曲米

作者所在实验室自制和来自工厂生产。

### 1.2 Monacolin K (MK) 标准品的配制

MK 的内酯式和开环式标样分别配制, 其内酯式标准样品直接溶解于甲醇或乙腈。酸式 MK 标准溶液在 Roman Kysiika 的方法<sup>[4]</sup>的基础上加以

改进, 在碱性条件下水解内酯式 MK, 使之转化为开环式结构。经验证, 内酯式 MK 全部转化为酸式 MK。

### 1.3 样品预处理方法

固态发酵的功能性红曲米研磨成粉状(过 80 目), 称取 0.5 g 样品, 加入 50 mL 体积分数 67% 乙醇, 60 °C 水浴 1 h, 中间间歇振荡 3~4 次, 最终定容至 50 mL。

### 1.4 MK 高效液相色谱测定及色谱条件

高效液相色谱仪为 Agilent 1100 系列, 色谱条件: 色谱柱 ZORBAX SB C18 150 mm×4.6 mm, 流动相: V(乙腈): V(水)(用水调 pH 至 2.5)=55:45; 柱温: 30 °C; 检测器: 紫外检测,  $\lambda=238$  nm。

### 1.5 红曲米辐照试验

待测样品或红曲米包装入桶, 每桶 25 kg, 放入辐照室内, 钴-60 辐照, 辐照剂量为 40 KGy。Gy 是辐照吸收剂量单位, 表示每单位质量的物质(公斤), 平均吸收的辐射能量(焦耳), 它的定义为: 1 戈雷(Gy)=1 焦耳/公斤。

## 2 结果与讨论

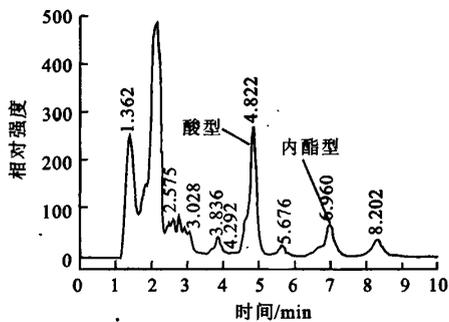
### 2.1 干燥温度对功能性红曲米中 MK 两种结构比例及总含量的影响

功能性红曲中的 MK 的酸式结构和内酯式结构, 相差一个水分子。酸式结构中的水分是一种结合水。功能性红曲一般含水量较大, 大致在 55% 以上, 烘干的过程中, 主要脱去的是产品中的游离水分, 但如果烘干过程中较高的烘干温度和较长的烘干时间, 不可避免地造成酸式结构的 MK 失去其结合水, 而变成内酯式的 MK。

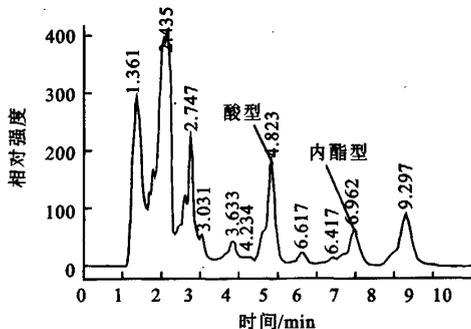
将样品在 50、80 和 100 °C 不同温度下干燥, 发现在 100 °C 下样品 MK 两种形态的转化最为明显, 在图 2 的 HPLC 图谱中可以明显看到, 温度越高, 酸式越多地脱水转化成内酯式, MK 的损失也越多, 在 100 °C 烘干 15 h, 总 MK 含量由 7 748.01 mg/kg 下降到 5 663.92 mg/kg。下降幅度 26.9% 左右。因此烘干温度应适中, 最好在 50 °C 左右。但烘干温度低, 则烘干时间长, 这也会造成总 MK 的损失。

功能性红曲由于发酵时间长, 发酵过程中不可避免地会污染杂菌。而厂商要求红曲产品中微生物菌落总数控制在一定的范围之内, 因此对产品的灭菌是后处理工艺中的必要环节之一。一般来说, 高压蒸汽灭菌, 穿透力强, 灭菌效果好, 灭菌压力和温度越高, 微生物菌落总数降低幅度越大。对发酵

后的功能性产品进行高温灭菌实验,发现当灭菌温度在 121 ℃ 时,虽然微生物菌落总数有明显下降,但 M K 的质量分数也有明显的下降(从质量分数 4 574.71 mg/kg 下降到 2 844.47 mg/kg,下降幅度达 37.82%)。因此,功能性红曲的灭菌不能采用高温高压的灭菌方式。



(a)



(b)

图2 红曲样品分别在 50 ℃ 和 100 ℃ 下干燥 15 h 的对比 HPLC 图谱

Fig. 2 The comparing chromatography of red rice drying at 50 ℃ and 100 ℃ for 15 h respectively

## 2.2 红曲米干燥时间对样品中 M K 两种结构转化的影响

干燥时间对 M K 也是有明显的影响,图 3 为在 100 ℃ 下进行干燥。可见,随着干燥时间延长,酸式转化成内酯式的比例也越高,未干燥时酸式结构的占质量分数 79.64%,干燥 30 h 后酸式结构的仅占质量分数 44.41%,同时内酯式结构的由质量分数 20.36% 上升到 55.59%。M K 的总量也有损失,由开始的 4 687.93 mg/kg 减少到 3 817.46 mg/kg。质量分数的损失率达 18.57%。

作者曾对红曲产品的干燥方式采用过喷雾干燥。发现喷雾干燥可快速地得到含水质量分数低于 10% 的产品,同时酸式 M K 的含量及 M K 的总含量变化不大,这说明快速地脱水,可能是减少 M

K 损失的有效方法。但这方面仍需要进一步研究。

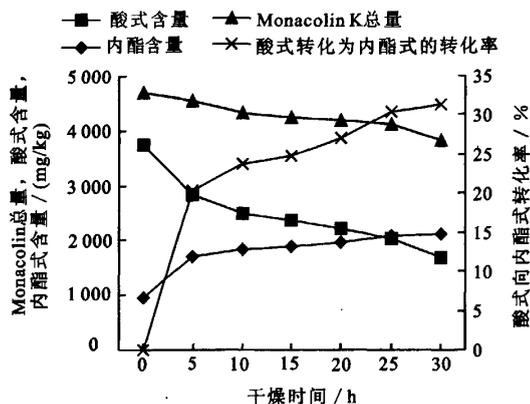


图3 高温干燥时间对 M K 的两种结构的转化的影响  
Fig. 3 The effect of the drying time on the conversion between two Monacolin K forms

## 2.3 钴-60 辐照对红曲产品中 M K 两种结构的影响

在功能性红曲的生产过程中,很难控制微生物的污染,易导致微生物超过允许标准。常规的高温高压加热灭菌方法,会影响产品的色泽,并使 M K 的含量下降,使酸式结构的比例下降,导致产品品质下降。而化学方法,如环氧乙烷,甲醛等熏蒸法处理产品,灭菌效果不好,还容易导致残毒<sup>[5]</sup>。故现阶段来说对红曲产品采用钴 60 辐照灭菌的方法是最常用的方法。辐照灭菌无残留,其另一优点是可基本消除产品的二次污染。因而被大多数食品及保健品所采用。但实践过程中,发现辐照后会对红曲产品中 M K 的总含量及两种构型的比例产生了一定的影响。为此作者系统地进行了实验,辐照前后的样品的分析结果见表 1。

从表中可以发现,红曲产品经钴-60 辐照后总 M K 含量均有下降,下降比例达 10% 以上,最高达到 26.30%。经过辐照后,酸式结构和内酯式结构的 M K 含量均下降,但酸式结构的下降幅度明显大于内酯式结构的下降幅度。故造成酸式结构的比例明显低于未辐照的样品,内酯式结构的比例虽然稍有上升,但内酯式的含量也是下降的。钴-60 发射  $\gamma$  射线,可直接作用于大分子物质,打断氢键、使双键氧化、破坏环状结构或使某些分子聚合等方式,破坏和改变大分子物质的结构。红曲产品经钴-60 辐照后, $\gamma$  射线可能打断了 M K 的氢键,破坏了环状结构而引起 M K 总含量明显下降的原因,并且主要是 M K 的酸式结构受到破坏。

表1 红曲产品钴-60 辐照前后 M K 含量

Tab.1 The Monacolin K contents in Monascus products which is sterilized by <sup>60</sup>Co radiation

样品 编号	酸式含量/ (mg/kg)	酯式质量分数/总质量分数/ (mg/kg)	酸式 质量比/%	酯式 质量比/%	辐照后总质量分数 下降比例/%	
P07-04-12-1 未辐照	2 808.72	2 404.88	5 213.60	53.87	46.13	19.92
P07-04-12-1 辐照	2 081.74	2 093.07	4 174.82	49.86	50.14	
P-07-04-12-3 未辐照	2 825.27	2 143.97	4 969.24	56.86	43.14	19.42
P-07-04-12-3 辐照	2 152.16	1 852.03	4 004.18	53.75	46.25	
P-07-04-12-5 未辐照	2 818.82	2 456.30	5 275.12	53.44	46.56	18.67
P-07-04-12-5 辐照	2 133.51	2 156.86	4 290.37	49.73	50.27	
P-07-04-12-7 未辐照	2 821.26	2 409.94	5 231.20	53.93	46.07	18.68
P-07-04-12-7 辐照	2 116.25	2 138.39	4 254.64	49.74	50.26	
P-07-04-12-9 未辐照	2 822.14	2 142.75	4 964.88	56.84	43.16	11.90
P-07-04-12-9 辐照	2 188.58	2 185.80	4 374.38	50.03	49.97	
XP041019 未辐照	13 291.90	2 006.27	15 298.17	86.89	13.11	18.94
XP041019 辐照	9 419.53	2 981.76	12 401.29	75.96	24.04	
XP04-11-02 未辐照	12 380.28	2 225.50	14 605.78	84.76	15.24	26.30
XP04-11-02 辐照	7 270.72	3 493.43	10 764.14	67.55	32.45	

### 3 结 语

在较高的温度下烘干,如在 100 ℃下对产品烘干,酸式 M K 易脱水转化成内酯式 M K, M K 的总含量降低幅度也越大。烘干时间对 M K 也是有明显的影响,干燥时间越长, M K 含量下降,并且酸式结构的下降得更多。红曲产品经高剂量的钴-60 辐照后总 M K 含量下降 10%~26%。其中主要是酸式结构含量的减少而引起。

功能性红曲在生产过程中,由于灭菌的需要,

所采取的湿热灭菌、烘干及辐照等工艺措施明显影响功能性红曲中关键的生理活性物质 M K 的含量。故应当采用较为温和的后处理方式,以减少功能性红曲中活性成分的损失。同时,厂商也应在产品定型前,适当提高 M K 的含量,以免造成不必要的麻烦甚至商业纠纷。

减少功能性红曲中的杂菌数,可降低后处理时的灭菌温度和灭菌时的辐照剂量,这也可减少因辐照所造成的含量损失。

功能性红曲的快速烘干,可减少 M K 的损失及避免酸式 M K 的转化。

### 参考文献(References):

- [1] Ma Y J, Li Y G, Ye Q, et al. Constituents of red yeast rice: a traditional Chinese food and medicine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(11):5220-5228.
- [2] Sacks F M, Preffer M A, Moye L A, et al. The effect of pravastatin on coronary events after myocardial infarction in patients with average cholesterol levels[J]. *N Engl J Med*, 1996, 335: 1001-1007.
- [3] Uehara H, Hasegawa N, Chang Y J. 日本におけるニュージ色素の动向[C]//2000 东方红曲国际学术研讨会论文集. 杭州:杭州工业大学,2000:130-139.
- [4] Kysiika R, Kren V. Determination of lovastatin (mevinolin) and mevinolinic acid in fermentation liquids[J]. *Journal of Chromatography*, 1993, 630:415-417.
- [5] Kamakure H, Hirano T, Ito H, et al. Studies on the sterilization method for the crude drugs: possibility of EB machine for decontamination of crude drugs and influence on the components of crude drugs by irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63:685-689.

(责任编辑:杨萌)