

网络出版时间:2013-07-18 16:05

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20130718.1605.032.html>

植物黑色素的研究进展

马养民,王改利,杨秀芳

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,陕西 西安 710021)

[摘要] 植物黑色素是一类具有复杂化学结构的大分子物质,在食品、药品、化妆品等行业有潜在的应用价值。本文对近年来植物黑色素的提取工艺、理化性质、结构归属、生理功能等进行了详细阐述,并对植物黑色素的研究趋势进行了展望。

[关键词] 黑色素;提取工艺;理化性质

[中图分类号] TS202.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2013)08-0189-06

Research progress on plant melanin

MA Yang-min, WANG Gai-li, YANG Xiu-fang

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

Abstract: Melanin is a class of biological pigments with complex chemical structures, and it has a great potential application on food, medicine, cosmetics and other industries. The extraction process, physical and chemical properties, structures and physiological functions of plant melanin were reviewed, and the future research trend was prospected.

Key words: melanin; extraction process; physical and chemical properties

植物黑色素(melanin)是一种无定性的大分子物质,广泛存在于植物体内,其难溶于水,不溶于有机溶剂,而且结构复杂,性能各异。按植物黑色素的结构可以将植物黑色素分为 2 大类:一类为酪氨酸、多酚及其相关化合物代谢的最终产物;另一类为花色苷类^[1]。研究表明,植物黑色素具有增强免疫、保护神经和较强的清除自由基^[2-4]功能,对人的健康有重要作用。植物黑色素富含人体必需的营养物质和对人体有益的微量元素,如 Fe、Mn、Cu 等;同时,相对于合成黑色素而言,植物黑色素副作用小、安全性高,作为食品和日用添加剂,被广泛应用于饮料、糖果、酒类等食品的着色和化妆品行业,有着广阔的应用前景和发展潜力。

目前,人们在提取工艺、理化性质和功能等方面

对植物黑色素已经有了初步的认识。本文主要对植物黑色素的提取工艺、理化性质、结构归属和生理功能进行了综述,并对植物黑色素的研究趋势进行了展望,以期为植物黑色素的深入研究及其资源的开发利用提供参考。

1 植物黑色素的提取工艺

植物黑色素的提取工艺很多,目前报道的有碱液、醇液、酸液和混合溶剂提取等方法。

1.1 碱液提取

碱提酸沉法是提取植物黑色素常用的方法,主要是基于其溶于碱而在酸中沉淀的性质,而且碱液对黑色素的选择性较高,溶解力较强,萃取率也很高。董华群等^[5-6]采用碱提酸沉法分别提取藜豆种

* [收稿日期] 2012-10-18

[基金项目] 陕西省自然科学基金项目(2012JM2017)

[作者简介] 马养民(1963—),男,陕西西安人,教授,主要从事天然产物化学研究。E-mail: mym63@sina.com

[通信作者] 杨秀芳(1963—),女,陕西西安人,教授,主要从事天然产物化学研究。E-mail: yangxf@sust.edu.cn

皮和禾雀花中的黑色素,其中藜豆种皮中的黑色素最佳提取工艺为,采用 1.0 mol/L NaOH 溶液为提取剂,在料液比 1 : 20(g/mL)、pH 为 2.0 的条件下,浸提时间 4~6 h,黑色素粗提物得率为(91.2±2.0)%,纯度为(36.5±2.1)%;禾雀花黑色素最佳提取工艺为,采用 1.0 mol/L NaOH 溶液为提取剂,在料液比 1 : 15(g/mL)条件下,浸提 2 次,每次 3 h,粗提物得率为(93.3±1.8)%,黑色素纯度为(34.7±1.5)%。王雨等^[7]研究发现,甘蓝型油菜种子黑色素的优化提取工艺为:用质量分数 3% NaOH 在 80 ℃提取 1 h,提取 2 次,沉淀 pH 值为 4 条件下黑色素的得率为 13.07%。梁敏等^[8]用 10% NH₃·H₂O 溶液作为提取剂,将得到的目标清液用 2 mol/L HCl 溶液调 pH 2.5,室温静置 12 h 后过滤分离,桂花种子皮黑色素粗品得率为 0.34%(以湿原料为准)。姚增玉等^[9]从保护于氮气下的山杏种皮中提取黑色素,用 0.5 mol/L NaOH 在 60 ℃下提取 2 次,每次 12 h,经过酸水解、有机溶剂洗涤及反复沉淀纯化,最终黑色素的得率为 4.73%。李军等^[10]研究认为,以山杏核壳为原料,用 1 mol/L NaOH,在料液比 1 : 20(g/mL)、提取温度 60 ℃条件下提取 4 h,山杏核壳种皮黑色素得率可达 8.33%。

超声辅助碱液提取法是在传统的单一碱液提取基础上发展起来的方法,它具有提取率高、节省时间等优点,因此受到人们越来越多的关注。薛锋等^[11]将发黑的香蕉皮内层软皮用浓盐酸浸泡 10 h,采用正交试验选出黑色素提取的最优参数为,用 0.01 mol/L NaOH 溶液,在 80 ℃提取 15 min,料液比 1 : 2(g/mL),超声频率 24 kHz。Zou 等^[12]使用超声辅助提取黑木耳中的黑色素,选择超声功率为 250 W,得到的优化参数为,提取温度 63 ℃,料液比 1 : 43(g/mL),提取时间 36 min,在此条件下黑色素产率为 120.05 mg/kg。董华群等^[5-6]采用超声辅助碱提酸沉提取藜豆种皮和禾雀花黑色素,藜豆种皮中的黑色素超声辅助碱提酸沉法工艺为,用 1 mol/L NaOH 溶液为提取剂,在料液比 1 : 20(g/mL),超声功率 450 W 下处理 25 min,黑色素粗提物得率为(95.3±1.5)%,黑色素纯度为(37.4±1.5)%;禾雀花黑色素超声辅助碱提酸沉法工艺为,用 1.0 mol/L NaOH 溶液为提取剂,在料液比 1 : 15(g/mL),超声功率 300 W 下处理 40 min 条件下,粗提物得率为(94.8±1.5)%,黑色素纯度为(35.4±1.2)%。陈松等^[13]在质量分数 4% NaOH

溶液中加入抗氧化剂(1% Na₂S₂O₄),将藜豆于 60 ℃超声功率 50 W 下提取 40 min 后,用 0.5 mol/L HCl 调节 pH 为 2,静置 2 h,析出黑色素,其得率为 3.62%。

1.2 醇液提取

采用醇液提取黑色素,提取过程均无毒操作,残渣可作为食用物质或饲料,提高了提取物的利用率。曾益等^[14]采用单因素试验得出黑米黑色素提取的最佳工艺为,用 0.1 mol/L 盐酸调节体积分数 70% 乙醇的 pH=2,于 70 ℃提取 90 min,最终得到黑色素的产率为 1.44%。鲁京兰等^[15]研究认为,黑玉米黑色素提取的最佳工艺参数为,以体积分数 80% 乙醇为提取剂,在黑玉米与提取剂比例为 1 : 5(g/mL),pH=1.0,(80±1) ℃的恒温条件下回流 1 h。屈清慧等^[16]筛选出的黑米糠中黑色素最佳提取工艺为,以 65% 乙醇为溶媒,在 pH 2,提取温度 75 ℃下提取效果最好。张吉祥等^[17]在醇液的基础上采用微波辅助从黑米中提取黑色素,通过正交试验得到较理想的工艺参数为,以 80% 乙醇为提取剂,在料液比 1 : 20(g/mL),微波功率 480 W,提取时间 2 min 条件下提取率达到 3.2%。

1.3 酸液提取

近年来也有用酸液提取黑色素的报道,且取得了比较好的效果。鲁京兰等^[18]从大葱籽中提取黑色素,通过单因素试验得出提取工艺为,盐酸浓度 11.0 mol/L,料液比为 1 : 40(g/mL),水解温度 55 ℃,提取时间 3 h,在此条件下提取率为 3.41%。杨岚等^[19]将黑糯玉米穗芯经干燥破碎过筛,通过单因素试验和正交试验得出优化工艺,粒径约 0.125 mm,浸提液 0.5 mol/L 盐酸,料液比 1 : 20(g/mL),浸提时间 4 h,提取温度 80 ℃,在此条件下,黑糯玉米芯中的黑色素提取率达 70.2%。

1.4 混合溶剂提取

有一部分黑色素易溶于极性较弱的溶剂中,即水溶性溶剂,一般选用醇液溶剂较易提出黑色素,但色素在酸中比较稳定,所以选择醇酸混合溶剂。杨晓清等^[20]研究荞麦皮黑色素的最佳提取条件为,提取剂为 1.5 mol/L 盐酸与体积分数 75% 乙醇的体积比为 1 : 4,物料比 1 : 25(g/mL),提取温度 80 ℃,提取时间 1 h。王霞等^[21]得到黑甜玉米中黑色素的提取工艺为,体积分数 70% 乙醇与 0.1 mol/L HCl (pH=2) 混合作为提取剂,料液比 1 : 5(g/mL),提取温度为 70 ℃,提取时间 2 h。

2 植物黑色素的理化性质

2.1 金属螯合性

黑色素具有金属螯合性,可以与金属离子如铁离子、铜离子等进行螯合,这些金属离子在脂质氧化过程中起催化作用,因而这类黑色素可以间接起到抗氧化作用,部分黑色素在生物体内通过结合过渡金属离子使组织免受氧化胁迫伤害^[22-24],但黑色素与金属离子的结合又会影响其保护细胞免受活性氧(ROS)和光化学诱发自由基等电活性中心伤害的能力^[25]。所以黑色素的金属螯合性研究越来越受到人们的关注。朱志仁等^[26]研究发现,桂花种子皮中黑色素可与铁离子和抗氧化剂 BHT 形成螯合物,但其螯合能力非常有限,天然黑色素为 0.05~0.3 mg/mL 时,其与金属离子螯合率只有 1.4%~3.2%。姚增玉等^[27]采用电位滴定、紫外可见光差示吸收光谱和红外光谱法,研究了山杏种皮黑色素与 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的螯合性质,结果显示, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 与山杏种皮黑色素螯合后均能促进山杏种皮黑色素酸性位点的去质子化作用,其中 Cu^{2+} 的促进作用较强,结合更牢固,且随着 pH 值升高,山杏种皮黑色素中解离出的螯合位点增多,螯合 Cu^{2+} 的能力也增强,说明, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 主要与山杏种皮黑色素中的羰基发生螯合作用,氨基和羟基也参与了螯合。

2.2 光热稳定性

植物黑色素具有光热稳定性和安全无毒等优良性质,这为其用作食品添加剂的深层研究奠定了理论基础。单良等^[28]比较了黑芝麻黑色素与花色苷类黑色素的光热稳定性,发现与花色苷黑色素相比,黑芝麻黑色素耐光、耐热,是非常有潜力的黑色素。李维莉等^[29]、张莲姬等^[30]和 Wang 等^[31]分别对黑葵花籽皮、黑木耳、桂花种子皮中黑色素的光热稳定性进行了研究,发现这些黑色素也均耐光、耐热,且提取温度影响山杏种皮黑色素的氧化程度,但其溶液颜色对温度比较稳定,紫外光和自然光均可使山杏种皮黑色素褪色。

2.3 其他性质

研究表明,黑豆皮黑色素的抗氧化性能较差,pH 对其溶液颜色有影响,加入食盐、蔗糖或柠檬酸后黑色素溶液吸光度值略有增加^[32];南烛叶黑色素不易受食盐、糖等因素的影响,但随 pH 值、氧化剂、还原剂的变化而变色或褪色^[33]。此外,姚增玉等^[34]研究发现,山杏种皮黑色素随 pH 值的增大颜色略

有加深,而氨基酸、糖和淀粉对其无显著影响,有机酸使其溶液褪色。黑芝麻黑色素具有耐氧化还原、耐糖、耐盐等优良的性质^[1],如果将其作为食品添加剂应控制食品中的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的量^[1]。

3 植物黑色素的结构归属

黑色素是一种结构复杂的高分子聚合物,难溶于水 and 有机溶剂,常与蛋白质、多糖、脂类等大分子物质牢固结合,因而不易分离。目前,对黑色素结构的研究较多,常用方法有红外光谱(IR)法、紫外光谱(UV)法、电子自旋共振(ESR)法以及化学反应法,但是这些方法仅鉴定出了植物黑色素的大致类型,且鉴定方法比较粗糙,关于其精确的化学结构很少有报道。曾盔等^[14]将黑米黑色素粗品再沉淀后进行精制,由紫外光谱和红外光谱推测,黑米黑色素可能属于吡啶型和邻苯二酚型混合黑色素。陈松等^[13]以藜豆为原料提取黑色素,由紫外光谱和红外光谱推测出藜豆黑色素具有邻苯二酚型结构。叶小利等^[35]和董翠月等^[36]都对甘蓝型油菜和黑籽油菜种皮黑色素的结构进行了鉴定,结果表明,甘蓝型油菜种皮黑色素是吡啶型和邻苯二酚型的混合黑色素,邻苯二酚型为主要成分;甘蓝型黑籽油菜种皮黑色素是吡啶型和邻苯二酚型的混合型黑色素。潘英明等^[37]发现,桂花种子皮黑色素中含有丰富的酚类物质,采用制作邻苯二酚的总酚含量标准曲线的方法,测出 1 mg 桂花种子皮黑色素中的总酚含量相当于 12.5 mg 邻苯二酚。杨晓清等^[20]研究认为,荞麦皮黑色素的结构可能是黄酮类花色苷化合物。宋艳^[38]利用液质联用技术分析山东和山西 2 种黑玉米色素中花色苷的种类,认为山东黑玉米色素中主要含有矢车菊花色苷和天竺葵 2 种花色苷,山西黑玉米色素中主要含有矢车菊花色苷、天竺葵花色苷和芍药花色苷 3 种花色苷,2 种黑玉米色素中成苷的都是六碳糖,为葡萄糖或半乳糖。

4 植物黑色素的生理功能

黑色素有清除自由基的作用和保健功能,部分黑色素含有对人体有益的微量元素 Fe、Mn、Cu 等,兼有营养价值。黑色素不仅是一类光保护剂、抗辐射剂、螯合剂、生物抗氧化剂^[39]和免疫促进剂^[40],而且还是一类生物半导体材料^[41]。近期研究还发现,黑色素具有抗蛇毒^[42]、抗癌^[43]、治疗帕金森症^[44]等作用。

4.1 清除自由基能力

随着对自由基研究的逐步深入,人们发现清除自由基有益于某些疾病的预防和治疗,因此,开发和利用高效无毒清除自由基的天然物质已成为当今科学发展的趋势。单良等^[28]探讨了黑芝麻黑色素的自由基清除活性,结果表明,黑芝麻黑色素清除自由基的能力表现为 $\text{DPPH} \cdot > \cdot \text{OH} > \text{O}_2^-$,表明黑芝麻黑色素对 DPPH 自由基有很强的清除能力。姚增玉等^[45]分别测定了山杏种皮黑色素、抗氧化剂 BHT 和抗坏血酸(V_C)的清除自由基能力,结果表明,山杏种皮黑色素具有较强的清除羟自由基能力,其效果接近 BHT 而高于 V_C ,清除超氧阴离子的能力高于 BHT 和 V_C 。山杏种皮黑色素既可作为氢供体,清除 DPPH 自由基,但清除能力低于 BHT 和 V_C ;也可作为电子供体,还原能力高于 BHT 和 V_C ^[45]。还有研究表明,茶叶黑色素具有较强的 DPPH 自由基清除活性,其 IC_{50} 为 $58.4 \mu\text{g/mL}$,是一种非常有潜力的天然黑色素^[46]。上述研究为从天然植物中寻找消除自由基剂和抗氧化资源提供了依据。

4.2 其他保健功能

研究表明,黑色素具有一定的抗氧化、抗诱变等功能^[47]。黑豆色素可降低乙醇诱导急性肝损伤小鼠的血清丙氨酸氨基转化酶(ALT)、谷草转化酶(AST)以及丙二醛(MDA)含量,同时可提升肝脏超氧化物歧化酶(SOD)活性,对肝脏谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)含量的影响较小,具有保肝功能和抗衰老功效^[48-49]。Hung 等^[39]发现,红茶黑色素具有抗氧化性能,可用来阻止天然产物的自由基氧化。

5 研究展望

植物黑色素无论作为食用、药用或工业应用都有极高的价值,但也有一定的缺点:①部分天然黑色素对热、氧、金属等敏感,稳定性较差;②染色均匀性差,染着力差;③对 pH 值变化敏感;④应用范围较窄。因此,对植物黑色素的研究应注重以下几个方面:①探明黑色素的精确结构;②用纯化粗产品或加入稳定剂等方法减少黑色素褪色和变色,以增加其稳定性;③寻找经济且提取率高的黑色素提取工艺;④研究开发高效和安全的天然黑色素。

[参考文献]

[1] 徐利萍. 黑芝麻中黑色素的萃取、纯化及其性质的研究 [D]. 无锡:江南大学,2006.

Xu L P. Study on extraction, purification and qualities of black pigment from black sesame [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006. (in Chinese)

[2] Pugh N D, Balachandra P, Lata H, et al. Melanin: Dietary mucosal immune modulator from *Echinacea* and other botanical supplements [J]. International Immunopharmacology, 2005, 5 (4): 637-647.

[3] Petrosyan T R, Gevorkyan O V, Meliksetyan I B, et al. Neuroprotective action of bacterial melanin in rats after corticospinal tract lesions [J]. Pathophysiology, 2012, 19(2): 71-80.

[4] Dong C, Yao Y. Isolation, characterization of melanin derived from *Ophiocordyceps sinensis*, an entomogenous fungus endemic to the Tibetan Plateau [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2012, 113(4): 474-479.

[5] 董华群, 汪跃华, 董华强, 等. 微波辅助提取藜豆种皮黑色素 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(2): 780-781.

Dong H Q, Wang Y H, Dong H Q, et al. Extraction of melanin from the seed coat of *Mucuna pruriens* (L.) by microwave-assisted method [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(2): 780-781. (in Chinese)

[6] 董华群, 黄剑波, 董华强, 等. 超声波辅助提取禾雀花黑色素 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(4): 140-143.

Dong H Q, Huang J B, Dong H Q, et al. Ultrasonic-assisted extraction of melanin from flowers of *Mucuna birdwoodiana* Tutch [J]. Food Research and Development, 2012, 33(4): 140-143. (in Chinese)

[7] 王雨, 汪佩雅, 田志宏, 等. 甘蓝型油菜种子黑色素提取条件的优化 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(23): 11176-11178.

Wang Y, Wang P Y, Tian Z H, et al. Optimization on the extraction condition for melanin from rapeseeds of *Brassica napus* L. [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(23): 11176-11178. (in Chinese)

[8] 梁敏, 潘英明, 唐明明, 等. 桂花种子皮黑色素提取及其稳定性因素分析 [J]. 食品工业科技, 2005, 26(8): 141-143.

Liang M, Pan Y M, Tang M M, et al. Extraction of melanin from *Osmanthus fragrans*' seeds and its' stability [J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(8): 141-143. (in Chinese)

[9] 姚增玉, 赵忠, 史清华, 等. 山杏种皮黑色素提取工艺研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2007, 35(5): 120-126.

Yao Z Y, Zhao Z, Shi Q H, et al. Isolation of melanin from testa of *Prunus ameniaca* Linn [J]. Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2007, 35(5): 120-126. (in Chinese)

[10] 李军, 张乔会, 蓝晶晶, 等. 响应面法对山杏核壳黑色素提取工艺研究 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(2): 295-299.

Li J, Zhang Q H, Lan J J, et al. Research of extraction technology of the melanin from core: Shell of wild apricots using response surface analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(2): 295-299. (in Chinese)

[11] 薛锋, 高健, 张龙. 超声辅助提取香蕉皮黑色素的工艺研究 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(1): 242-244.

- Xue F, Gao J, Zhang L. Study on melanin ultrasonic-assisted extraction from banana peel [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2012, 40(1): 242-244. (in Chinese)
- [12] Zou Y, Xie C Y, Gu Z X, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of melanin from *Auricularia auricula* fruit bodies [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 14(4): 611-615.
- [13] 陈松, 韦万兴, 刘志平, 等. 从藜豆中提取天然黑色素的工艺研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(11): 1915-1917.
- Chen S, Wei W X, Liu Z P, et al. Study on the extraction of natural melanin from *Mucuna macrocarpa* Wall [J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(11): 1915-1917. (in Chinese)
- [14] 曾 鑫, 黄 斌, 王 洁, 等. 黑米黑色素的提取与精制 [J]. 食品科学, 2006, 27(12): 304-307.
- Zeng K, Huang B, Wang J, et al. Extraction and refinement of melanin from blackkerneled rice [J]. Food Science, 2006, 27(12): 304-307. (in Chinese)
- [15] 鲁京兰, 申凤善, 太俊哲. 黑玉米中黑色素的提取 [J]. 延边大学农学报, 2002, 24(2): 96-98.
- Lu J L, Shen F S, Tai J Z. Extraction of the black pigment in black corn [J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2002, 24(2): 96-98. (in Chinese)
- [16] 屈清慧, 钱春梅, 方 宇. 正交法筛选黑米糠中黑色素的提取工艺 [J]. 西安医科大学学报, 2000, 21(4): 369-371.
- Qu Q H, Qian C M, Fang Y. Study on melanin screening from black rice bran by orthogonal test [J]. Journal of Xi'an Medical University, 2000, 21(4): 369-371. (in Chinese)
- [17] 张吉祥, 白晓杰, 周秋香. 正交试验法对黑米黑色素的微波提取工艺研究 [J]. 中国农学通报, 2010, 26(3): 86-89.
- Zhang J X, Bai X J, Zhou Q X. Study on melanin extraction from black rice by microwave and orthogonal test [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(3): 86-89. (in Chinese)
- [18] 鲁京兰, 崔成都, 南昌熙. 大葱籽黑色素提取工艺研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(13): 7162-7164.
- Lu J L, Cui C D, Nan C X. Extraction process of melanin from Chinese onion seeds [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(13): 7162-7164. (in Chinese)
- [19] 杨 岚, 张洪蛟, 赵 锐, 等. 黑糯玉米 (*Zea mays* L. *ceretina kulesh*) 穗芯中黑色素的提取工艺研究 [J]. 中国酿造, 2012, 31(2): 153-157.
- Yang L, Zhang H J, Zhao R, et al. Extraction technology of corncob pigment from black glutinous corn [J]. China Brewing, 2012, 31(2): 153-157. (in Chinese)
- [20] 杨晓清, 李正英, 杨志华. 荞麦皮黑色素提取条件及基本特性的研究 [J]. 内蒙古农业科技, 2000(6): 17-18.
- Yang X Q, Li Z Y, Yang Z H. Study on melanin of extraction condition and basic characteristics from buckwheat [J]. Inner Mongolia Agricultural Science and Technology, 2000(6): 17-18. (in Chinese)
- [21] 王 霞, 高 云. 黑甜玉米中黑色素提取及纯化工艺研究 [J]. 食品科学, 2004, 25(11): 198-200.
- Wang X, Gao Y. Study on black pigment extraction and purification technology of black sweet corn [J]. Food Science, 2004, 25(11): 198-200. (in Chinese)
- [22] Krol E S, Liebler D C. Photoprotective actions of natural and synthetic melanins [J]. Chemical Research in Toxicology, 1998, 11(12): 1434-1440.
- [23] Nau-Staudt K, Nau W M, Haefliger I O, et al. Lipid peroxidation in porcine irises; Dependence on pigmentation [J]. Current Eye Research, 2001, 22: 229-234.
- [24] Rozanowska M, Sarna T, Land E, et al. Free radical scavenging properties of melanin interaction of eu- and pheo-melanin models with reducing and oxidizing radicals [J]. Free Radicals in Biology and Medicine, 1999, 26: 518-525.
- [25] Szpoganicz B, Gidanian S, Kong P, et al. Metal binding by melanins; Studies of colloidal dihydroxyindole-melanin, and its complexation by Cu(II) and Zn(II) ions [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002, 89: 45-53.
- [26] 朱志仁, 王 凯, 潘英明, 等. 桂花种子皮黑色素的还原性、金属整合性及其金属含量的研究 [J]. 食品工业科技, 2007, 28(1): 179-180.
- Zhu Z R, Wang K, Pan Y M, et al. Study on melanin of reduce, metal ability, metal contents from *Osmanthus fragrans* seeds [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(1): 179-180. (in Chinese)
- [27] 姚增玉, 李科友, 赵 忠, 等. 山杏种皮黑色素与 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 络合性质的研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2008, 36(3): 197-202.
- Yao Z Y, Li K Y, Zhao Z, et al. Investigation of Cu²⁺ and Zn²⁺ binding in melanin from teatae of *Prunus ameniaca* Linn [J]. Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2008, 36(3): 197-202. (in Chinese)
- [28] 单 良, 徐利萍, 金青哲, 等. 黑芝麻黑色素的稳定性及自由基清除活性 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(26): 11527-11531.
- Shan L, Xu L P, Jin Q Z, et al. Stability and free radical scavenging activities of black sesame melanin [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(26): 11527-11531. (in Chinese)
- [29] 李维莉, 张亚平, 贺 波, 等. 黑葵花籽皮黑色素提取及影响其稳定性因素分析 [J]. 昆明师范高等专科学校学报, 2007, 29(4): 37-39.
- Li W L, Zhang Y P, He B, et al. Analysis of stable elements and effect on *Helianthus annuus* Linn' seeds melanin extraction [J]. Journal of Kunming Teachers College, 2007, 29(4): 37-39. (in Chinese)
- [30] 张莲姬, 张敬爱. 黑木耳中黑色素的提取及其稳定性研究 [J]. 山东农业大学学报, 2006, 37(3): 369-371.
- Zhang L J, Zhang J A. Study of extracting melanin from *auricularia* and its stability [J]. Journal of Shandong Agricultural University, 2006, 37(3): 369-371. (in Chinese)
- [31] Wang H S, Pan Y M, Tang Y J, et al. Isolation and characterization of melanin from *Osmanthus fragrans* seeds [J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39(5): 496-502.

- [32] 孟 洁,牟春博,张 慧.黑豆皮黑色素的提取及理化性质[J].热带作物学报,1998,19(11):218-220.
Meng J, Mou C B, Zhang H. Extraction of black soybean pigment and its physiochemical properties [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 1998, 19(11): 218-220. (in Chinese)
- [33] 江水泉.南烛叶黑色素的稳定性研究[J].粮食与食品工业, 1998(3):10-15.
Jiang S Q. Study on stability of melanin from oriental blueberry leaf [J]. Cereal & Food Industry, 1998(3): 10-15. (in Chinese)
- [34] 姚增玉,赵 忠,李科友,等.山杏种皮黑色素理化性质研究[J].食品与发酵工业,2007,33(9):37-41.
Yao Z Y, Zhao Z, Li K Y, et al. Physicochemical properties of melanin from *Prunus armeniaca* Linn [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33(9): 37-41. (in Chinese)
- [35] 叶小利,李学刚,李加纳.甘蓝型油菜种皮黑色素形成机理的研究[J].作物学报,2002,28(5):638-643.
Ye X L, Li X G, Li J N. Mechanism of melanin synthesis in seed coat of *Brassica napus* L. [J]. Acta Agronomica Sinica, 2002, 28(5): 638-643. (in Chinese)
- [36] 董翠月,王书丽.天然黑色素资源:甘蓝型黑籽油菜种皮黑色素的初步研究[J].中国农学通报,2010,26(3):90-93.
Dong C Y, Wang S L. Study on the natural melanin resources, seedcoat of black *Brassica napus* [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(3): 90-93. (in Chinese)
- [37] 潘英明,李海云,王恒山,等.桂花种子皮黑色素总酚含量的测定及其脂质抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2005,26(5):145-148.
Pan Y M, Li H Y, Wang H S, et al. Study on total phenolic content and lipid peroxidation inhibition activities of melanin derived from *Osmanthus fragans*' seeds [J]. Food Research and Development, 2005, 26(5): 145-148. (in Chinese)
- [38] 宋 艳.黑玉米中黑色素和氨基酸的研究[D].无锡:江南大学,2008.
Song Y. Study on black pigment and amino acids in black corn [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008. (in Chinese)
- [39] Hung Y C, Sava V M, Makan S Y, et al. Antioxidant activity of melanins derived from tea: Comparison between different oxidative states [J]. Food Chemistry, 2002, 78(2): 233-240.
- [40] Sava V M, Galkin B N, Hong M Y, et al. A novel melaninlike pigment derived from black tea leaves with immune stimulating activity [J]. Food Research International, 2001, 34(4): 337-343.
- [41] Guerra, Elidia M. Electrochromic and conductivity properties: A comparative study between melanin-like V205. nH₂O and polyaniline V205. nH₂O hybrid materials [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 12(5): 193-197.
- [42] Hung Y C, Sava V, Hong M Y, et al. Inhibitory effects on phospholipase A2 and antivenin activity of melanin extracted from *Thea sinensis* Linn. [J]. Life Sciences, 2004, 74(16): 2037-2047.
- [43] El-Obeid A, Al-Harbi S, Al-Jomah N, et al. Herbal melanin modulate tumor necrosis factor alpha (TNF- α), interleukin (IL-6) and vascular endothelial growth factor production [J]. Phytomedicine, 2006, 13(5): 324-333.
- [44] Berliner, David L, Erwin, et al. Methods of treating Parkinson's disease using melanin; USA, 5210076 [P]. 2003-08-12.
- [45] 姚增玉,李科友,赵 忠,等.山杏种皮黑色素的抗氧化活性[J].林业科学,2007,43(10):59-63.
Yao Z Y, Li K Y, Zhao Z, et al. Antioxidant properties of melanin from testae of *Prunus armeniaca* Linn [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2007, 43(10): 59-63. (in Chinese)
- [46] 赵 静,黄光荣,蒋家新.茶叶黑色素的理化性质及其清除DPPH 自由基的研究[J].食品研究与开发,2011,32(1):180-184.
Zhao J, Huang G R, Jiang J X. Physico-chemical properties and DPPH free radical scavenging potential of melanin from tea [J]. Food Research and Development, 2011, 32(1): 180-184. (in Chinese)
- [47] 王延平,赵谋明,彭志英,等.美拉德反应产物的抗氧化性能研究进展[J].食品与发酵工业,1998,24(1):70-73.
Wang Y P, Zhao M M, Peng Z Y, et al. Progress of studies on antioxidative activity of maillard reaction products [J]. Food and Fermentation Industries, 1998, 24(1): 70-73. (in Chinese)
- [48] 刘晓芳,徐 利,刘 娜,等.黑芝麻和黑豆色素提取物对急性肝损伤的保护作用[J].中国实验方剂学杂志,2008,14(5):68-70.
Liu X F, Xu L, Liu N, et al. Protective functions of acute liver injury on melanin extraction from black sesame and soybean [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2008, 14(5): 68-70. (in Chinese)
- [49] 龙盛京,马文力,农冠荣.黑豆色素及多糖对全血化学发光和活性氧的抑制作用[J].食品科学,1999,20(9):9-12.
Long S J, Ma W L, Nong G R. Inhibitory effects of pigment and polysaccharide from black soybean on whole blood chemiluminescence and on active oxygen [J]. Food Science, 1999, 20(9): 9-12. (in Chinese)