

# 頭足類墨囊黑色素之特性及應用可行性

侯雅雯、高淑雲、吳純衡

水產試驗所水產加工組

## 前言

在頭足類的加工過程中，墨囊等副產物的經濟價值不高，然而若能經過適當的處理則可提高資源的利用性。頭足類墨汁的主要成分為黑色素和醣蛋白，黑色素是目前所知可保護生物體免受輻射傷害的天然內緣性生物複合物，Derby (2014) 研究指出，其具有抗氧化、抗菌性、抗腫瘤、抗發炎及造血等

多種生理活性功能。近年來食安問題頻傳，在食品用色素方面，人們越來越注重天然的來源，然而在食品產業中並無天然的黑色色素來源，因此若能充分利用頭足類動物的墨囊，製成食品級天然黑色素，將可大大提升它的利用價值。

目前在市面上已有多種以頭足類的墨汁為原料之相關製品，例如：墨魚義大利麵、墨魚香腸、墨魚醬及墨魚脆片等（圖 1-4）



圖 1 墨魚香腸



圖 2 墨魚麵條



圖 3 墨魚醬



圖 4 墨魚脆片

(Marquinet, 2001)，黑色食品正風靡全球，但仍無保健訴求的產品出現，因此本文將針對黑色素的種類及其製備方法對預防缺鐵性貧血的生理功效進行介紹。

## 墨汁中黑色素的種類

黑色素是一種天然的色素，存在於動物、植物、真菌及細菌中，具有多種功能。它衍生自胺基酸，但不屬於蛋白質，是個複雜的生物聚合物，依結構主要分成：真黑色素 (eumelanin) 及 脫黑色素 (pheomelanin)。墨汁中的黑色素屬於真黑色素，由 5, 6-二羥基吲哚 (5, 6-dihydroxyindole, DHI) 和 5, 6-二羥吲哚羧酸 (5, 6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid, DHICA) 所組成的聚合物，自酪胺酸 (tyrosine) 或多巴 (Dopa) 衍生而來 (圖 5)，是個不規則的吲哚結構，不可溶，顏色呈黑褐色。除了頭足類的墨汁之外，真黑色素的其他動物性來源包括家禽類的黑羽毛、眼睛、皮膚、人的黑髮、牛的眼睛等。至於脫黑色素，其顏色稍淺，可溶於鹼性溶液，常呈棕色、紅色，亦是自酪胺酸衍生而來，來源包括人的紅頭髮、藍眼睛、動物的紅色毛髮、家禽紅毛、淺黃色羽毛等。

其他的黑色素種類還有神經黑色素 (neuromelanin)，是由神經元細胞經多巴胺氧化作用而來，呈暗褐色；另一種是微生物所產生的膿褐素 (pyomelanin)，由假單胞菌屬 (*Pseudomonas*) 及 煙麴黴 (*Aspergillus fumigatus*) 經三羥苯醋酸 (homogentisic acid) 所生成 (Marco et al., 2013)。



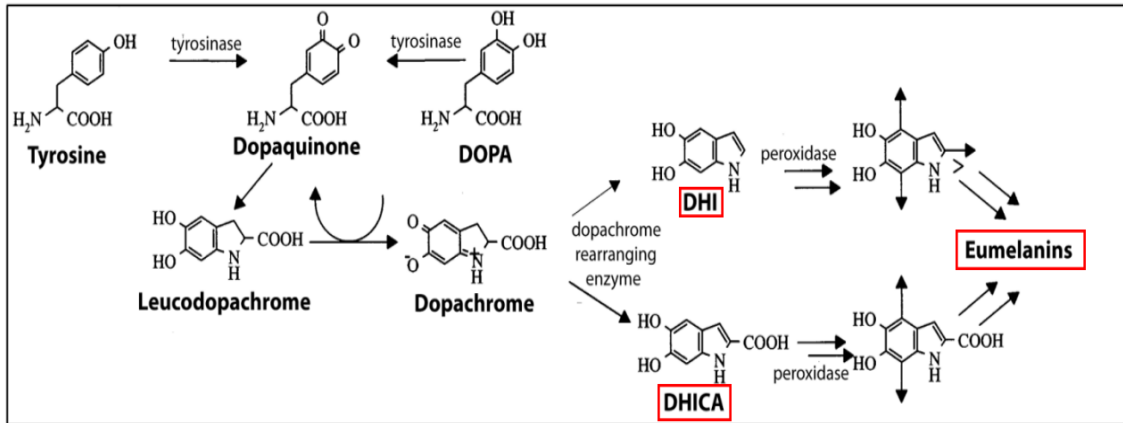


圖 5 烏賊墨汁中黑色素合成路徑示意圖 (Charles D. Derby, 2014)

## 黑色素及黑色素鐵之製備方法

墨汁中的黑色素是一種不溶於水的生物大分子聚合物，幾乎都為真黑色素。黑色素的製備方法有四種，分別是酸水解法、鹼水解法、高速離心法及酵素水解法，其中酸水解及鹼水解會對黑色素結構造成不同程度的破壞，而高速離心法能保持黑色素的原有性質，利用電子掃描顯微鏡觀察，高速離心法製備的魷魚墨黑色素呈球形顆粒，直徑大小範圍介於 100–200 nm 之間 (陳, 2007)。酵素水解法透過酵素作用去除蛋白質、脂質等雜質，條件相對溫和，能保持完整的黑色素顆粒型態 (Novellino et al., 2000)。分離真黑色素的常用方法為水洗配合離心方式，所獲得沉澱物為球狀的顆粒物，直徑為 150 nm (Liu et al., 2003)。

因頭足類墨汁中的黑色素為非水溶性，連有機溶劑 (乙醇、正己烷、丙酮、苯、氯仿) 也無法溶解，其溶解度差限制了它被當

作天然抗氧化劑的利用性。在製備水溶性黑色素部分，先前利用化學法或酵素法皆無法將其單體分開 (Liu, 2003)，由於超音波震盪常被利用來分解幾丁聚醣、澱粉、果膠等大分子聚合物，先以其處理後，再結合酵素作用或酸鹼處理即可加速聚合物的分解。Guo (2013) 等人研究，於鹼溶液下配合超音波震盪 (800 w) 處理，氫氧化鈉濃度為 0.1 M、0.5 M、1.0 M，隨鹼處理濃度越高，產生的水溶性黑色素產量越多，其溶解度佳 (溶解度大於 0.5 g/ml)，顏色呈深黑色，但比原本的黑色素淺，其顆粒比天然黑色素小，大小平均為 1.47  $\mu\text{m}$  (原本黑色素為 17.34  $\mu\text{m}$ )；透過膜過濾將黑色素分成不同分子量大小的區分層 (小於 10 kDa、介於 10–50 kDa 及大於 50 kDa)，經過超音波震盪後，大分子黑色素聚合物會分解成小分子的可溶性顆粒，由實驗數據可知大於 10 kDa 的黑色素具很好的螯合自由基之能力。

在製備黑色素鐵方面，頭足類的黑色素

(真黑色素) 可與金屬離子結合，金屬結合位在羧基 (-COOH)、羥基 (-OH) 及胺基 (-NH) (Liu, 2004)。Lei 等 (2008) 研究指出，頭足類墨汁黑色素可減緩缺鐵性貧血 (iron deficiency anemia, IDA)，因為黑色素為不規則吡喃構形，可與體內自由基結合，抑制 UVA/UVB 對微脂粒的傷害，並與多種金屬離子進行螯合作用。其製備黑色素的方法如下：將冷凍的墨囊於 4°C 解凍後，收集墨汁，經高速離心後分離出黑色素，隨後加入 10 mM FeCl<sub>3</sub> 溶液 (1 : 250, w : v) 螯合，於 4°C 慢速攪拌反應 24 小時，離心 (8,000 g、30 分鐘)、水洗所得到的沉澱物，經凍乾後為墨汁黑色素鐵 (squid ink melanin-Fe, SM-Fe)，此為非水溶性，用 ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) 測得含鐵量為 46 mg/g。

### 墨汁當作鐵補充劑的潛力

IDA 是全世界發病率很高的營養素缺乏病之一，已成為全球的公共衛生問題。鐵劑和鐵劑強化食品常用來防治 IDA，大致有兩種類型：一是硫酸亞鐵、氯化亞鐵等無機鐵劑；二是有機酸亞鐵、胺基酸亞鐵、血紅素鐵等有機鐵劑。其中，無機鐵劑具吸收干擾因素多、生物利用率低、易氧化劣變、對腸胃道有較大刺激等缺點，不易被患者所接受。有機鐵劑中，有機酸亞鐵不穩定，極易被氧化，生產和保存都比較困難；胺基酸亞鐵及血紅素鐵之生物利用率較高，無一般鐵劑的不良副作用，但價格昂貴，萃取過程繁瑣。而黑色素鐵經實驗結果得知 (Lei et al.,

2008)，以添加墨汁黑色素鐵之飼料，餵食缺鐵性貧血大鼠可提高其血清內的鐵濃度，且效果比無機鐵更佳，即生物利用率及吸收率較好。另，餵食無機鐵大鼠之體重下降，有腹瀉等不適的症狀出現，吸收率較差，而餵食墨汁黑色素鐵大鼠之體重則逐漸上升。綜上得知，墨汁黑色素鐵可清除體內自由基，具抗氧化能力，保護紅血球細胞免於溶血危險，促進血清中紅血球生成素 (Erythropoietin, EPO) 的產生，可治療缺鐵性貧血所造成的溶血現象；其穩定性佳，可改善缺鐵性貧血的症狀，促進紅血球生成，效果優於無機鐵又安全，成本又比有機鐵劑低，是研製鐵營養強化劑之最佳素材。

### 結語

食安問題廣受重視，在食品用色素方面越來越追求天然的來源，本文介紹之黑色素的製備方式有許多種，已知高速離心法及酵素水解法能保留黑色素完整的顆粒，且相較之下，離心法所耗費的成本較低，無溶劑使用的疑慮，期待能將方法條件最佳化，製備出天然的食用黑色素供食品產業利用。由文獻回顧可知，墨汁中黑色素具抗氧化、抗菌性、抗腫瘤、抗發炎、造血功能及預防缺鐵性貧血等生理活性，是一種天然的活性物質，利用黑色素的結構具有強陽離子螯合特性，所產生黑色素鐵可促進紅血球生成素的產生、改善缺鐵性貧血症狀、減輕貧血程度，若能開發出原物料來自海洋的黑色素鐵補充劑相關之機能性產品，將會是未來重要的應用方向。