

植物多酚对核桃青皮色素染发性能的影响

丛君钊¹, 苗 齐¹, 徐怀德¹,

翟梅枝², 王 军¹, 罗安伟¹, 李 梅^{1*}

¹西北农林科技大学食品科学与工程学院; ²西北农林科技大学林学院, 杨凌 712100

摘 要: 核桃青皮色素作为一种天然植物染料, 着色力差, 应用受限。本文选用六种天然植物多酚(没食子酸、单宁酸、阿魏酸、绿原酸、鞣花酸和儿茶素), 研究其对核桃青皮色素染发性能的影响。在此基础上, 以核桃青皮色素主要呈色物质胡桃醌为研究对象, 探究有助染性的多酚与胡桃醌协同染发时的动力学模型, 并通过分子对接技术阐明胡桃醌、多酚和人发角蛋白三者间的相互作用。结果表明: 没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸对核桃青皮色素染发有助染性, 并能提高染发色牢度, 且不会对头发毛鳞片结构造成破坏; 与核桃青皮色素单独染发相比, 四种多酚协同核桃青皮色素染发后, 头发的抗紫外线性能和断裂强度有所下降, 但仍高于未染头发。胡桃醌在头发上的吸附过程不符合动力学模型, 加入没食子酸、单宁酸和阿魏酸后符合准二级动力学模型。此外, 绿原酸加入后使分子间结合能力增强, 单宁酸加入后分子间结合能力变弱, 没食子酸、阿魏酸和绿原酸的加入增加了分子间氢键总数。该研究可为天然核桃青皮染发剂的开发提供理论参考。

关键词: 核桃青皮色素; 染发性能; 植物多酚; 吸附动力学; 分子对接

中图分类号: TS209

文献标识码: A

Effects of plant polyphenols on hair dyeing properties of walnut green husk pigment

CONG Jun-zhao¹, MIAO Qi¹, XU Huai-de¹,

ZHAI Mei-zhi², WANG Jun¹, LUO An-wei¹, LI Mei^{1*}

¹College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University; ²College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

Abstract: Walnut green husk pigment (WGHP), a natural plant dye, has poor coloring capacity, which limits its application. This study selected six natural plant polyphenols (gallic acid, tannic acid, ferulic acid, chlorogenic acid, ellagic acid and catechin) to study their effects on the dyeing properties of WGHP. Based on this, the kinetics model of synergistic dyeing of polyphenols and juglone (the main chromogenic substance of WGHP) were explored. Interaction among juglone, polyphenols and human hair keratin was clarified by molecular docking technology. The results showed that gallic acid, tannic acid, ferulic acid and chlorogenic acid contributed to the dyeing of WGHP, improved color fastness of hair, and did not damage the structure of hair scales. Compared with hair dyed by WGHP, the UV resistance and breaking strength of hair dyed by WGHP with four polyphenols reduced, but they were still higher than those of uncolored hair. In addition, the adsorption process of juglone on hair did not conform kinetic model, while after adding gallic acid, tannic acid, and ferulic acid, respectively, the adsorption process of juglone on hair conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Furthermore, chlorogenic acid enhanced the intermolecular binding ability among juglone, polyphenols and human hair keratin, while tannic acid weakened the intermolecular binding ability. Gallic acid, ferulic acid and chlorogenic acid increased the total number of intermolecular hydrogen bonds. This study can provide a theoretical reference for the

development of natural walnut green husk hair dye.

Key words: walnut green husk pigment; hair dyeing properties; plant polyphenols; adsorption kinetics; molecular docking

核桃青皮是经济林果核桃收获后的主要副产物, 约占新鲜核桃果实重量的 50%~60%^[1]。根据《中国统计年鉴-2023》, 我国 2022 年核桃总产量为 593.46 万吨(干果), 推算可知产生的鲜核桃青皮至少有 1 480 万吨。核桃青皮作为废弃物丢弃, 不仅浪费资源, 对土壤、水源也会造成污染^[2-3]。

核桃青皮染发历史悠久^[4], 但其着色性差, 色牢度低^[5], 很难作为天然植物染发剂进行开发。目前常用金属盐作为媒染剂提高天然色素染发性能, 但其潜在生物安全性仍未可知。有研究报道天然多酚没食子酸对核桃青皮色素(Walnut green husk pigment, WGHP)具有一定的助染性^[6], 表明添加天然植物多酚可能是提高 WGHP 染发性能的一种策略。天然植物多酚种类多样, 有必要找到对 WGHP 染发性能提升效果明显的多酚。

因此, 本研究考虑了在日化品中允许使用的六种天然植物多酚—没食子酸(gallic acid, GA)、单宁酸(tannic acid, TA)、阿魏酸(ferulic acid, FA)、绿原酸(chlorogenic acid, CA)、鞣花酸(ellagic acid, EA)和儿茶素(catechin, C), 探究其是否能提高核桃青皮色素的染发性能。在此基础上以核桃青皮中主要呈色物质胡桃醌(juglone, J)为研究对象, 探究有助染性的多酚与胡桃醌协同染发的动力学模型, 并通过分子对接技术阐明胡桃醌、多酚和人发角蛋白三者间的相互作用。该研究将为开发绿色核桃青皮染发剂提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

未经烫、染、漂的黑色人发漂白样品; 将鲜核桃(香玲品种, 西安雨润批发市场)进行手工脱青皮, 青皮晒干后备用。

没食子酸(纯度 99%, 批号: 20210710, 天津科密欧化学试剂有限公司); 阿魏酸(纯度 99%, 批号: RH396016)、鞣花酸(纯度 98%, 批号: RH303759)(上海易恩化学技术有限公司); 胡桃醌(纯度 98%, 批号: J09HS176650)、绿原酸(纯度 98%, 批号: A22GS158496)(上海源叶生物科技有限公司); 单宁酸(纯度 AR, 批号: 20210823, 天津博迪化工股份有限公司); 儿茶素(纯度 AR, 批号: RH341545, 上海麦克林生化科技有限公司); 无水乙醇(纯度 AR, 成都科隆化学品有限公司); 海飞丝洗发水(批号: 3279A52348, 江苏宝洁有限公司)。

1.2 主要仪器设备

CM-5 色差仪(日本 KONICA MINOLTA 公司); YG909-III 防紫外线性能测试仪(温州

方圆仪器有限公司); YG001E 电子单纤维强力机(温州方圆仪器有限公司); Nano SEM-450 扫描电镜(美国 FEI 公司)。

1.3 WGHP 的制备

根据超声辅助乙醇溶液提取法^[7]稍作修改后提取 WGHP。核桃青皮粉碎过筛(80 目), 称取 200 g 核桃青皮粉于 2 L 75% (V/V) 的乙醇溶液中超声提取 2 h (超声温度 50 °C, 超声功率 490 W), 200 目滤布过滤收集滤液。重复四次提取后合并滤液, 旋蒸浓缩至小体积后冻干, 得到 WGHP 粉末。WGHP 中主要含有多酚类、黄酮类和三萜类物质^[1]。

1.4 头发染色

将没食子酸、单宁酸、阿魏酸、绿原酸、鞣花酸和儿茶素分别添加至 250 mL 0.2% (W/V) 的 WGHP 溶液中, 使其终浓度为 0.1% (W/V), 分别命名为没食子酸-核桃青皮色素组 (GA-WGHP)、单宁酸-核桃青皮色素组 (TA-WGHP)、阿魏酸-核桃青皮色素组 (FA-WGHP)、绿原酸-核桃青皮色素组 (CA-WGHP)、鞣花酸-核桃青皮色素组 (EA-WGHP) 和儿茶素-核桃青皮色素组 (C-WGHP)。以未添加多酚的 WGHP 溶液作为对照。将 2 g 漂白后的头发 (4~5 cm 小段) 浸入染液中, 于 50 °C 恒温振荡 135 min。取出头发吸干表面染液, 待头发自然风干后用于染色性能指标测定。

1.5 色泽测定

使用配备 D65 光源的色差仪测定染色前后头发样品的明度值 L^* 、红绿值 a^* 、黄蓝值 b^* 和 400 nm 下的反射率 R , 测试时将头发样品平铺在仪器上, 在头发样品的不同区域重复测量。样品的色差 ΔE 表示两种颜色之间的差异, 值越大表明颜色差异越大^[8]; 颜色强度 K/S 表示样品中染料的含量, 值越大表明样品颜色越深^[9]。 ΔE 值和 K/S 值分别按照公式 (1)^[10] 和公式 (2)^[11] 进行计算。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中, ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 分别表示染发前后 L^* 、 a^* 、 b^* 的差。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

式中, K 和 S 分别为吸收系数和散射系数。

1.6 抗紫外线性能测定

使用纺织品防紫外线性能测试仪测定头发样品的紫外线防护系数 (Ultraviolet protection factor, UPF)。测试时将头发样品放在两个不锈钢板中间, 保持其表面平整, 并且使钢板中间的圆圈对准仪器的打光口。

1.7 断裂强度测定

采用电子单纤维强力机测定头发样品的断裂强度，固定夹持距离为 10 mm，同时设定仪器下夹持器的下降速度为 20 mm/min^[12]。测试时每次取一根头发，用上夹持器和下夹持器固定住，同时保证上下夹持器中间的头发是垂直状态。

1.8 头发毛鳞片结构观察

采用扫描电镜（scanning electron microscope, SEM）观察染色前后头发表层的毛鳞片结构。在样品台上粘贴适量导电胶，用镊子将 0.5 cm 的头发样品固定在导电胶上，所有制备的样品都涂有金并以合适的放大倍数观察，在 5.0 kV 的加速电压下进行显微镜观察。

1.9 色牢度测定

对染色后头发进行重复洗涤试验。用洗发水洗涤 10 次后，通过测量头发样品的颜色参数来探究各组染后头发的颜色稳定性。将染色后的头发先放入 50 mL 5%（W/V）的洗发水溶液中，在 40 °C 下洗涤 6 min，然后放入 50 mL 蒸馏水中，40 °C 下冲洗 10 min^[13]。染色后的头发样品按照上述步骤重复洗涤 9 次。最后，将头发自然晾干，用色差仪测量颜色参数。

1.10 胡桃醌含量测定

制备不同浓度胡桃醌标准溶液，于 426 nm 下测定其吸光度值^[14]，以胡桃醌浓度为横坐标，以吸光度值为纵坐标绘制胡桃醌标准曲线（ $y=26.232x+0.0459$ ， $R^2=0.9987$ ）。

待测 WGHP 溶液于 426 nm 下测定其吸光度值，将数值代入胡桃醌标准曲线拟合方程中，计算 WGHP 中胡桃醌的实际浓度。（注：WGHP 中胡桃醌浓度为 28 mg/g）

1.11 吸附动力学

胡桃醌溶液等体积分成 18 份，其中 1 份不加头发（空白对照），其余 17 份分别加入 0.8 g 头发，于 50 °C 振荡染色。所有样品均于不同染色时间（5、10、20、30、45、60、75、90、105、120、135、150、180、240、300、360、420 min）取出头发。待溶液自然冷却后于 426 nm 下测定吸光度值，并按方法“1.10”中标准曲线计算溶液中胡桃醌浓度。

分别添加 0.1%（W/V）的没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸于胡桃醌溶液中，按上述操作步骤，得到没食子酸-胡桃醌组（GA-J），单宁酸-胡桃醌组（TA-J），阿魏酸-胡桃醌组（FA-J）和绿原酸-胡桃醌组（CA-J）中不同染发时间下溶液中胡桃醌浓度。以染色时间为横坐标，胡桃醌吸附量为纵坐标绘制吸附动力学曲线。胡桃醌吸附量 Q_t 根据公式（3）计算^[15]。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

式中 C_0 和 C_t 分别代表染液中胡桃醌的初始浓度和 t 时刻浓度 (mg/mL)； V 代表染液体积 (mL)； m 代表头发质量 (g)。

每个试验组选取吸附动力学曲线中胡桃醌到达平衡吸附量前的所有数据点,采用两种动力学模型(准一级动力学和准二级动力学方程)进行拟合。准一级动力学方程和准二级动力学方程分别见公式 4 和公式 5^[16]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \cdot t + \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} \quad (5)$$

式中 Q_e 和 Q_t 分别表示胡桃醌的平衡吸附量和 t 时刻头发上胡桃醌的含量 (mg/g)； k_1 表示准一级动力学常数 (mg/(g·min))； k_2 表示准二级动力学常数 (g/(mg·min))； t 表示染色时间 (min)。

此外,按方法“1.5”测定不同染色时间的头发颜色参数。

1.12 分子对接技术

从 Uniprot 数据库中搜索人发角蛋白结构,以人类 21 号染色体上角蛋白相关蛋白 19-7 (KRTAP19-7)为代表性人发角蛋白,使用 Alphafold 2.0 算法训练的结果模型对 KRTAP19-7 结构进行建模,利用 DoGSiteScorer 2.0 获得 KRTAP19-7 的活性位点。通过 Chem3D 19.0 构建胡桃醌和四种多酚的三维结构。利用 Autodock 4.0 软件模拟胡桃醌、多酚(没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸)和人发角蛋白的相互作用,预测三者之间可能的结合方式,对发角蛋白、胡桃醌和四种多酚进行两两对接,计算其相互作用。

1.13 数据分析

所有指标均至少重复测定三次,结果以平均值±标准偏差表示。使用 Origin 2023 软件作图,SPSS 26.0 软件进行差异显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 六种植物多酚对 WGHP 染发色泽的影响

色泽是反映染色前后头发变化最直接的指标。图 1 为染色前、WGHP 及六种植物多酚协同 WGHP 染色后的头发外观,可见 WGHP 作为一种天然染料,具有一定的染色能力,但染色能力较弱,发色变化较浅,而没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸这四种多酚的加入有助于增强 WGHP 的染色效果,发色颜色变深。



图 1 不同染料染后头发样品的外观

Fig. 1 Appearance of hair samples dyed with different dyes

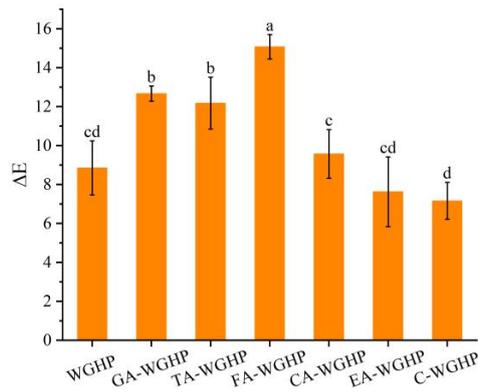


图 2 不同染料染后头发样品的 ΔE 值

Fig. 2 ΔE value of hair samples dyed with different dyes

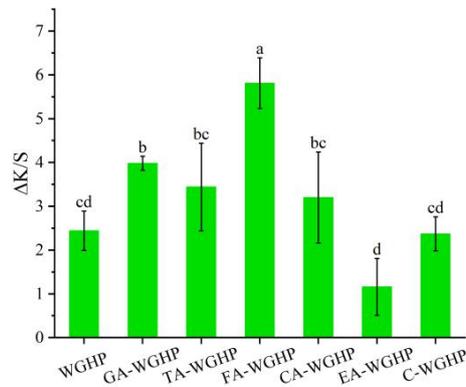


图 3 不同染料染后头发样品的 $\Delta K/S$ 值

Fig. 3 $\Delta K/S$ value of hair samples dyed with different dyes

图 2 和图 3 分别为不同染料染发后头发样品的 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值，可以看出 GA-WGHP、TA-WGHP、FA-WGHP 和 CA-WGHP 组的 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值均高于 WGHP 组，说明没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸具有不同程度的助染能力，其中，阿魏酸协同核桃青皮色素染的头发 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值分别为 15.07 和 5.81，显著高于其他组，说明阿魏酸与核桃青皮色素协同染发效果最好，而 EA-WGHP、C-WGHP 这两组的 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值与 WGHP 组没有显著差异，且数值均低于 WGHP 组，说明鞣花酸和儿茶素没有助染性。Qiu^[17]研究发现，核桃青皮

天然染料的染色适宜在酸性条件下进行，且相比于核桃青皮天然染料直接染色，应用媒染剂可以提高鲜茧丝的 K/S 值，颜色上更加鲜艳明丽。

2.2 染发样品的抗紫外线性能和拉伸性能

抗紫外线性能是头发的重要特性，紫外线主要包括中波紫外线 UVB (280~315 nm) 和长波紫外线 UVA (315~400 nm)，紫外线防护性能受材料对 UVB 或 UVA 的阻挡能力的影响，可以认为是 UPF^[18]。头发的拉伸性能主要根据断裂强度判断（材料的断裂强力与其线密度的比值）。不同染料染发样品的抗紫外线效率和断裂强度如图 4 和图 5 所示。与未染头发相比，WGHP 染后头发的 UPF 值显著提高，断裂强度值显著升高，这可能是由于染料分子与头发中的角蛋白发生交联，进而增加了发角蛋白间的作用力，当头发受到外力拉伸时，便会产生更强的内力来阻止其断裂。以上结果说明 WGHP 可以显著提高头发的抗紫外线性能和拉伸性能。此外，相比于 WGHP 单独染色，四种多酚加入后头发的 UPF 值和断裂强度值均不同程度地降低，但仍高于未染色的头发。一个可能的原因是，多酚占据了部分核桃青皮色素附着在头发上的位点，导致了 UPF 值和断裂强度值的降低。Zhang 等^[19]报道了真丝织物分别经两种天然色素艾蒿色素及玫瑰茄色素上染后，其拉伸强度都有所提升。

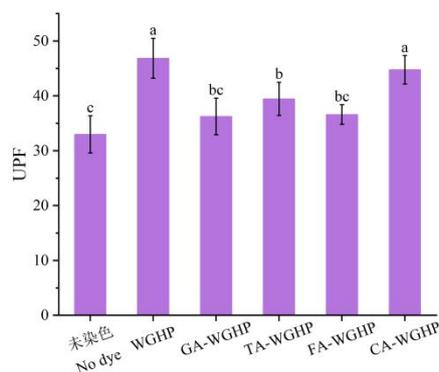


图 4 不同染料染后头发的 UPF

Fig. 4 UPF of hair dyed with different dyes

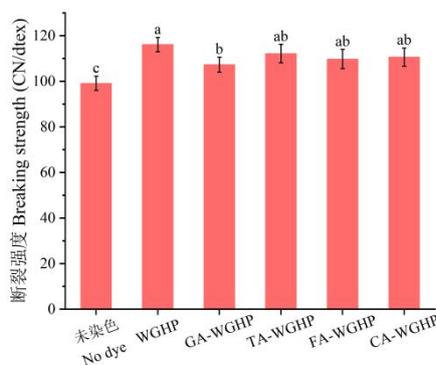


图 5 不同染料染后头发的断裂强度

Fig. 5 Breaking strength of hair dyed with different dyes

2.3 头发 SEM 图

当头发未受损时，其表面毛鳞片呈叠瓦状，外部损伤会导致毛鳞片翘起甚至脱落^[20]，因此可以通过观察毛鳞片的状况评估染发对头发的损伤程度。图 6 为所有头发样品的 SEM 图像，可以看出 WGHP 和四种天然多酚分别协同 WGHP 染发后头发表面的毛鳞片比较平整，没有出现明显翘起或脱落现象，表明含有或不含多酚的 WGHP 作为染发剂均不会损伤头发。Shi 等^[21]研究发现，WGHP 染后头发样品表面损伤较小，依然是整齐的叠瓦状，毛鳞片平整，与本研究结果相一致。

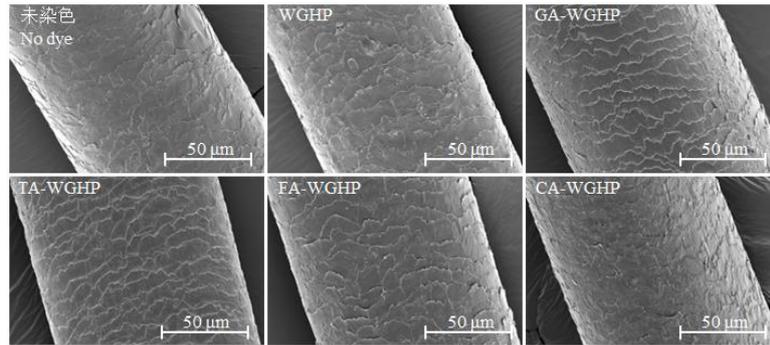


图 6 不同染料染后头发的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of hair dyed with different dyes

2.4 染料的耐洗涤性

染料的耐洗性可以反映染后头发的色牢度。不同染料染色的头发样品洗涤 10 次前后的外观如图 7 所示，可以看出用洗发水洗涤 10 次后，所有组头发样品颜色都变浅了，但四种天然多酚的加入使染色后的头发与 WGHP 组相比，颜色要更深一些。



图 7 不同染料染色的头发样品洗涤十次前后的外观

Fig. 7 Appearance of hair samples dyed with different dyes before and after washing for ten times

结合图 8 中各组 ΔE 值可知，GA-WGHP、TA-WGHP、FA-WGHP 和 CA-WGHP 四组的 ΔE 值均与小于 WGHP 组，表明四种植物多酚均能不同程度地提高 WGHP 染液的色牢度。其中 CA-WGHP 组 ΔE 值最低 (5.57)，说明在反复洗涤过程中绿原酸对 WGHP 色牢度的提高效果最好。Shang 等^[22]研究了直接染色和后媒浸染下核桃青皮染色棉织物色牢度的影响，结果显示使用明矾、蓝矾、绿矾和食盐分别进行媒染，核桃青皮染色棉织物的耐皂洗色牢度

均有明显提升。

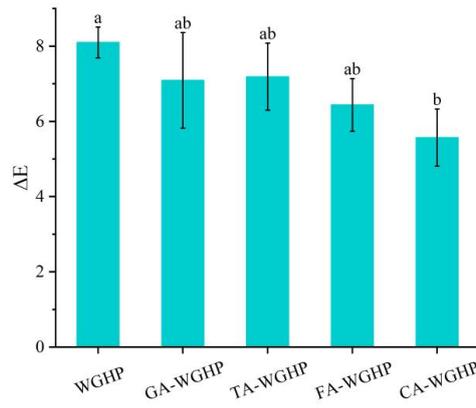


图 8 不同染料染色的头发样品洗涤十次前后的 ΔE 值

Fig. 8 ΔE value of hair samples dyed with different dyes before and after washing for ten times

2.5 染发动力学曲线及模型拟合

不同染料下头发对胡桃醌的吸附动力学曲线如图 9 所示。从图中可以看出，各组胡桃醌含量的变化趋势大致相同。染色初始阶段，头发对胡桃醌的吸附量急剧增加，此时吸附速率较大；随着染色时间延长，头发对胡桃醌的吸附速率逐渐降低，胡桃醌吸附量缓慢增加，逐渐达到平衡吸附量；由于该吸附过程属于物理吸附，特点是没有选择性^[23]，胡桃醌分子并不会固定在头发的特定位置，而是在吸附界面范围内自由移动，因此吸附牢固程度较低。之后胡桃醌的上染量会出现上下波动，但不会超过平衡吸附量。多酚的加入大大提高了头发对胡桃醌的吸附量，没食子酸、单宁酸、阿魏酸和绿原酸的加入分别使胡桃醌的平衡吸附量增加了 180.0%、28.9%、128.8%和 130.7%。Li^[24]研究发现相比常规染色，加入染色促进剂后（使用丁二酸二乙酯复配阳离子表面活性剂 1 227 乳化得到），分散红 E-4B 在聚丁二酸丁二醇酯纤维上的平衡吸附量提高了 1 倍左右。

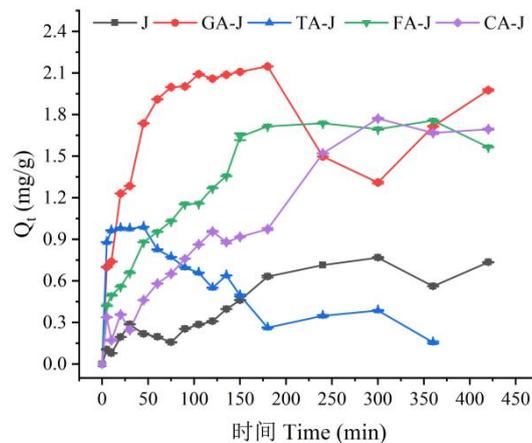


图 9 头发吸附胡桃醌的动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curve of juglone adsorption on hair

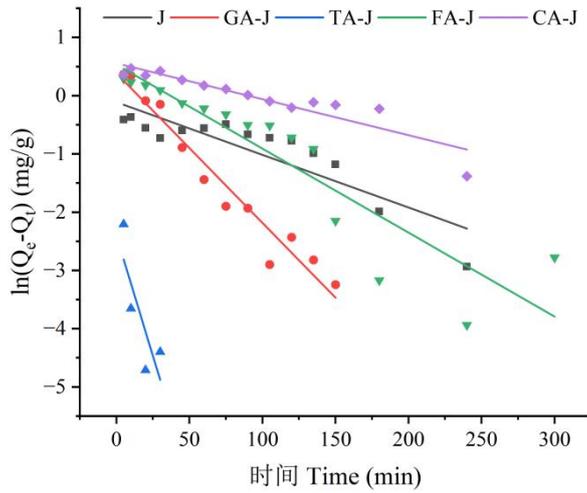


图 10 头发吸附胡桃醌的准一级动力学拟合

Fig. 10 Pseudo-first-order kinetic fitting of juglone adsorption on hair

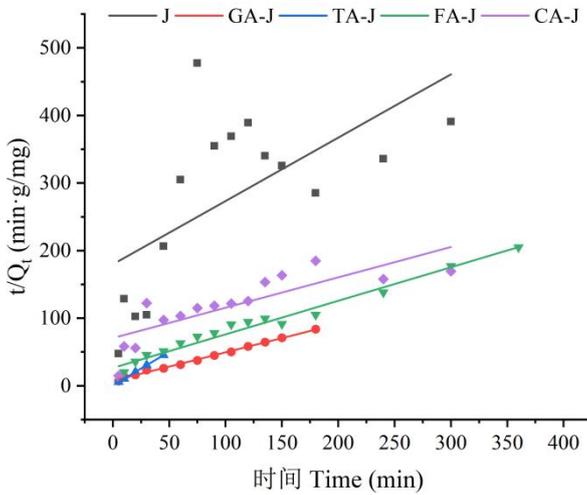


图 11 头发吸附胡桃醌的准二级动力学拟合

Fig. 11 Pseudo-second-order kinetic fitting of juglone adsorption on hair

图 10 和图 11 分别为头发吸附胡桃醌的准一级动力学方程和准二级动力学方程的线性拟合曲线。结果表明，在此染色温度下 GA-J 组的数据点较符合 $\ln(Q_e - Q_t) - t$ 线性拟合曲线；GA-J、TA-J 和 FA-J 组中胡桃醌上染头发的 $t/Q_t - t$ 关系曲线展现出了良好的线性关系，数据点吻合程度高。

表 1 为各组准一级动力学和准二级动力学拟合参数，线性拟合结果可以用回归系数 R^2 衡量。通常 R^2 值较高说明该吸附过程符合某个动力学方程。准一级动力学拟合结果中，GA-J 组的 R^2 值为 0.953 9，拟合度较高，但计算出来的平衡吸附量 Q_e 为 1.470 6 mg/g，与试验所测得的数据相差较大，故不能用准一级动力学模型来检验头发吸附胡桃醌的动力学。其余四组 R^2 值均小于 0.85，拟合度偏低，头发吸附胡桃醌的过程也不符合准一级动力学模型；而在准二级动力学拟合结果中，胡桃醌组和 CA-J 组的 R^2 值较小，拟合度偏低，表明头发吸附

胡桃醌的过程不符合该动力学模型，加入绿原酸后未改变。而其余三组 R^2 值均在 0.97 以上，拟合度高，且计算所得的胡桃醌平衡吸附量也与实际试验所得的结果相近，因此可以说明没食子酸、单宁酸和阿魏酸的加入，使得头发吸附胡桃醌的过程符合准二级动力学模型。

表 1 头发吸附胡桃醌的准一级和准二级动力学参数

Table 1 pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic parameters of juglone adsorption by hair

| 染料 Dye | 准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model | | | | | 准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model | | | | |
|-----------|--|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|--------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | 回归方程 Regression equation | R^2 | k_1 (mg/(g•min)) | $Q_e cal$ (mg/g) | $Q_e exp$ (mg/g) | 回归方程 Regression equation | R^2 | k_2 (g/(mg•min)) | $Q_e cal$ (mg/g) | $Q_e exp$ (mg/g) |
| | J | $y = -0.009x - 0.1115$ | 0.7812 | 0.0090 | 0.8945 | 0.7676 | $y = 0.9372x + 179.7616$ | 0.3945 | 0.0049 | 1.0670 |
| GA-J | $y = -0.0257x + 0.3857$ | 0.9539 | 0.0257 | 1.4706 | 2.1472 | $y = 0.4211x + 7.4270$ | 0.9960 | 0.0239 | 2.3747 | 2.1472 |
| TA-J | $y = -0.0827x - 2.3988$ | 0.6748 | 0.0827 | 0.0908 | 0.9891 | $y = 1.0000x + 0.5368$ | 0.9999 | 1.8629 | 1.0000 | 0.9891 |
| FA-J | $y = -0.0144x + 0.533$ | 0.8293 | 0.0144 | 1.7040 | 1.7566 | $y = 0.4965x + 26.4890$ | 0.9728 | 0.0093 | 2.0141 | 1.7566 |
| CA-J | $y = -0.0062x + 0.5569$ | 0.8483 | 0.0062 | 1.7453 | 1.7708 | $y = 0.4491x + 70.6479$ | 0.6780 | 0.0029 | 2.2267 | 1.7708 |

注： $Q_e cal$ 和 $Q_e exp$ 分别为计算所得的染色平衡吸附量和实际试验所得的染色平衡吸附量。

Note: $Q_e cal$ and $Q_e exp$ are the calculated dye equilibrium adsorption and the actual dye equilibrium adsorption

图 12 为各组染料在不同时间下的染色外观，染色前后头发的 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值如图 13 和图 14 所示。总体上来看，染色初期，各组头发 ΔE 和 $\Delta K/S$ 值变化较快，头发颜色逐渐变深。当胡桃醌达到平衡吸附量所对应的时间点时，除 TA-J 组外，其余各组 ΔE 值和 $\Delta K/S$ 值为最大值或接近最大值，头发颜色是最深或接近最深的。随着染色时间增加，颜色变化较小。TA-J 组可能是由于单宁酸是一种棕黄色的粉末，其自身具有一定的染色能力^[25]，也可能是由于单宁酸分子结构较大，与胡桃醌和发角蛋白完全结合需要更多的时间，因此在胡桃醌到达平衡吸附量的时间点（45 min）后，头发颜色仍在变深。

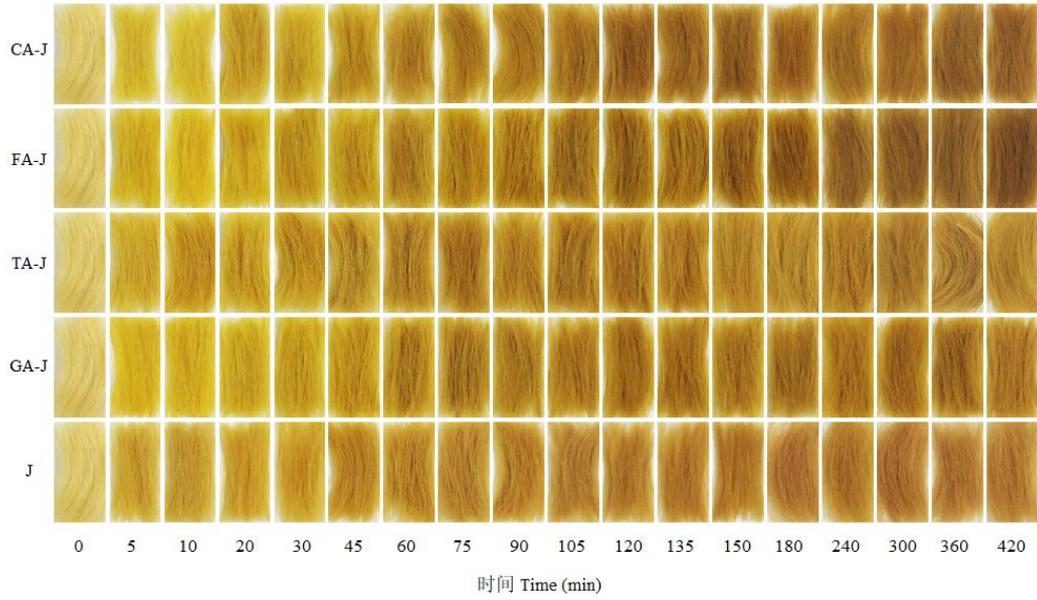


图 12 不同时间下各染料染色的头发样品的外观

Fig. 12 Appearance of hair samples dyed with various dyes at different times

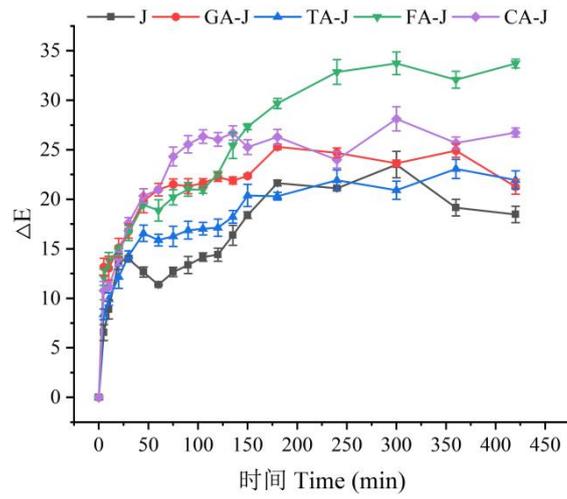


图 13 不同时间下各染料染色的头发样品的 ΔE 值

Fig. 13 ΔE value of hair samples dyed with various dyes at different times

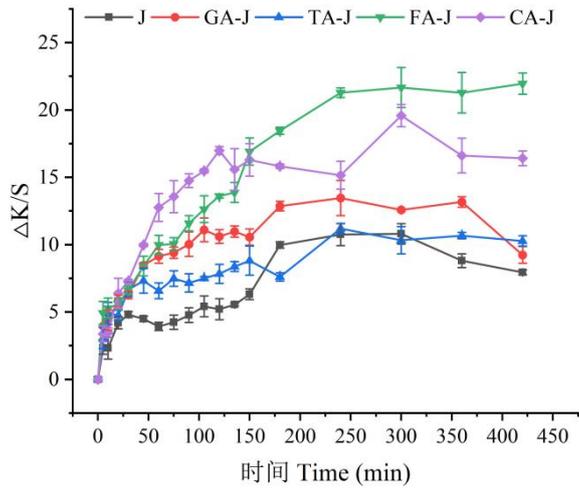


图 14 不同时间下各染料染色的头发样品的 $\Delta K/S$ 值

Fig. 14 $\Delta K/S$ value of hair samples dyed with various dyes at different times

2.6 分子对接

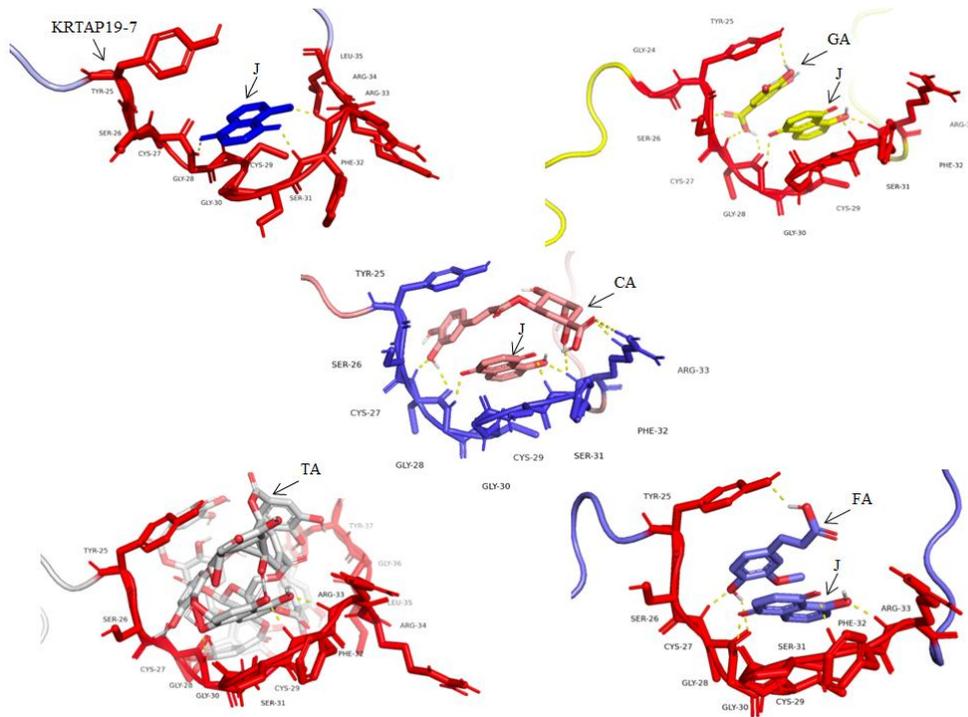


图 15 不同多酚、胡桃醌和发角蛋白对接结合图

Fig. 15 Docking and binding diagram of different polyphenols, juglone and hair keratin

图 15 和表 2 为四种多酚、胡桃醌和人发角蛋白的分子对接结合情况以及各组中胡桃醌-发角蛋白、多酚-发角蛋白、多酚-胡桃醌的结合位点及分子间相互作用类型。由结果可知：

- (1) 四种多酚加入后均会夺取胡桃醌-发角蛋白中的 TYR25、SER26、CYS27 结合位点，使它们变为多酚-发角蛋白的结合位点；
- (2) 胡桃醌-发角蛋白中的 CYS29、GLY30、PHE32 结合位点非常稳定，四种多酚加入后并不会夺取，且 PHE32 结合位点处胡桃醌和发角蛋白

的相互作用类型会由范德华力弱相互作用变为氢键强相互作用；（3）没食子酸和单宁酸的加入会增加新结合位点；（4）没食子酸、阿魏酸和绿原酸的加入能够增加各分子间氢键数量。

表 2 不同多酚、胡桃醌和发角蛋白对接结合分析

Table 2 Docking binding analysis of different polyphenols, juglone and hair keratin

| 多酚 | 结合对象 | 结合位点 | 相互作用类型 |
|----------------------|-----------------|---|---------------------|
| Polyphenol | Combined object | Binding site | Interaction type |
| 无多酚 No polyphenol | 胡桃醌-发角蛋白 | TYR25、SER26、CYS27、CYS29、GLY30、LEU35、 ARG34、PHE32 | 范德华力 |
| | | GLY28、SER31、ARG33 | 氢键 |
| | | GLY30、CYS29 | 范德华力 |
| 没食子酸 GA | 胡桃醌-发角蛋白 | GLY28、SER31、PHE32 | 氢键 |
| | 没食子酸-发角蛋白 | GLY24 | 范德华力 |
| 单宁酸 TA | 胡桃醌-发角蛋白 | TYR25、SER26、CYS27、GLY28 | 氢键 |
| | | / | 弱 π - π 键堆叠 |
| | | GLY30、CYS29、SER31 | 范德华力 |
| 阿魏酸 FA | 胡桃醌-发角蛋白 | PHE32、ARG33 | 氢键 |
| | | TYR25、SER26、CYS27、GLY28 | 氢键 |
| | | / | π - π 键堆叠 |
| 绿原酸 CA | 胡桃醌-发角蛋白 | GLY30、CYS29、SER31 | 范德华力 |
| | | GLY28、PHE32、ARG33 | 氢键 |
| | | TYR25、SER26 | 范德华力 |
| | 绿原酸-发角蛋白 | CYS27、GLY28、ARG33、PHE32 | 氢键 |

由表 3 可知,胡桃醌与发角蛋白的分子对接中胡桃醌单体结合能为-4.74 kJ/mol,结合性较好。当加入没食子酸和阿魏酸后,结合能变化不大,说明这两种多酚不会影响整体的结合能力;加入绿原酸后,结合能为-7.93 kJ/mol,降幅较大,说明该组整体结合能力最强,这也能解释绿原酸对染发效果固色性最好的原因。加入单宁酸后,整体的结合能为 325.47 kJ/mol,说明单宁酸的加入会使整体的结合能力变差,推测可能是由于单宁酸整体结构较大,导致该发角蛋白的活性空腔无法完全容纳,只能通过部分弱相互作用进行结合。

表 3 不同多酚、胡桃醌和人发角蛋白对接结合能

Table 3 Docking binding energies of different polyphenols, juglone and human hair keratin

| 多酚 | 结合能 |
|-------------------|-------------------------|
| Polyphenol | Binding energy (kJ/mol) |
| 无多酚 No polyphenol | -4.74 |
| 没食子酸 GA | -3.85 |
| 单宁酸 TA | 325.47 |
| 阿魏酸 FA | -4.53 |
| 绿原酸 CA | -7.93 |

3 结论

通过探究没食子酸、单宁酸、阿魏酸、绿原酸、鞣花酸和儿茶素等六种天然植物多酚对 WGHP 染发性能的影响,发现没食子酸、单宁酸、阿魏酸、绿原酸均能提高 WGHP 的染发性能,其中阿魏酸助染性能最好;四种多酚协同 WGHP 染发对头发毛鳞片结构均无不良影响。除绿原酸外,其他三种多酚协同 WGHP 染发符合准二级动力学模型。四种多酚增强 WGHP 染发性能与其可以增强胡桃醌与发角蛋白之间的相互作用有关;绿原酸提高 WGHP 染后头发的固色能力与其能提高胡桃醌、发角蛋白和绿原酸分子间整体结合能力有关。研究为提高核桃青皮染发剂的染发性能开辟了新思路。

参考文献

- 1 Shen H,Hou Y,Xi M,et al.Electron beam irradiation enhanced extraction and antioxidant activity of active compounds in green walnut husk[J].Food Chem,2022,373:131520.
- 2 Xi M,Hou Y,Shen H,et al.Effects of electron beam irradiation pretreatment on extraction and antibacterial activity of active compounds in green walnut husk[J].Food Ferment Ind(食品与发酵工业),2022,48:55-62.
- 3 Cosmulescu S,Trandafir I,Achim G,et al.Juglone content in leaf and green husk of five walnut(*Juglans regia* L.) cultivars[J].Not Bot Horti Agrobo,2011,39:237-240.
- 4 Zhong J.Active ingredients of walnut green husk pigment extraction and its application

- research[D].Urumqi:Xinjiang University(新疆大学),2014.
- 5 Williams T,Vacchi F,Dos Santos A,et al.Metal-complexed monoazo dyes as sustainable permanent hair dye alternatives-toxicological and durability properties[J].Dyes Pigm,2022,197:109819.
 - 6 Wang J,Zhu Z,Meng L,et al.Effect of gallic acid on the dyeing performance of juglone[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2019,31:1082-1090.
 - 7 Chen S,Zeng Z,Hu N,et al.Simultaneous optimization of the ultrasound-assisted extraction for phenolic compounds content and antioxidant activity of *Lycium ruthenicum* Murr. fruit using response surface methodology[J].Food Chem,2018,242:1-8.
 - 8 Altmann B,Gertheiss J,Tomasevic I,et al.Human perception of color differences using computer vision system measurements of raw pork loin[J].Meat Sci,2022,188:108766.
 - 9 Moula A,Hosen M,Siddiquee M,et al.Effect of dye bath pH in dyeing of cotton knitted fabric with reactive dye(remazol yellow RR) in exhaust method:impact on color strength,chromatic values and fastness properties[J].Heliyon,2022,8:e11246.
 - 10 Dos Santos S,Matei L,Lafay C,et al.Effect of regrowth age,region,and harvest season on chemical and color parameters of *Moringa oleifera* from Brazil[J].S Afr J Bot,2023,154:26-31.
 - 11 Farazandehmehr E,Khoddami A,Dinari M.An innovative method for improving dyeing yield of the cellulosic substrate using additives in NaOH-water eutectic mixture[J].Int J Biol Macromol,2021,170:561-571.
 - 12 Cheng H.Process technology design of imitated synthetic hair fiber[D].Shanghai:Donghua university(东华大学),2014.
 - 13 Shi H.Dyeing property and mechanism of pigment in green husk of walnut[D].Wuxi:Jiangnan University(江南大学),2017.
 - 14 Zhang L,Li Y,Zhang P,et al.Effects of drying methods on the juglone content and antibacterial activity of green walnut husk[J].Sci Technol Food Ind(食品工业科技),2017,38:141-145.
 - 15 Zi H,Wang J,Tao H,et al.Kinetics and thermodynamics study of juglone dyeing onto hair[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2018,30:362-367.
 - 16 Zavala-Flores E,Flores-López L,Alonso-Nuñez G,et al.Removal and adsorption kinetics of methylene blue dye by pristine cotton husk bracts(*Gossypium hirsutum* L.) from agroindustrial waste[J].Ind Crop Prod,2024,209:117947.
 - 17 Qiu Y.Application of natural dyes in dyeing of fresh cocoon silk[J].Chem Fiber Text Technol(化纤与纺织技术),2023,52:17-19.
 - 18 Baseri S.Ecological dyeing of cotton fabric with *Matricaria recutita* L.in the presence of human hair keratins as an alternative copartner to metallic mordants[J].Sustainable Mater Technol,2022,32:e00405.
 - 19 Zhang D,Li H,You C,et al.Dyeing properties of natural dyes on silk[J].Light and Textile Ind and Technol(轻纺工业与技术),2023,52:1-4.
 - 20 Richena M,Rezende C.Morphological degradation of human hair cuticle due to simulated sunlight irradiation and washing[J].J Photoch Photobiol B,2016,161:430-440.
 - 21 Shi H,Gao H,Zi H.Dyeing properties and component analysis of pigment in green husk of walnut(*Juglans regia* L.)[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2017,29:40-45.
 - 22 Shang Y,Zhang J,Zhang S.Study on dyeing properties of longnan walnut green skin dyes on cotton fabrics[J].J Gansu Norm Coll(甘肃高师学报),2023,28:27-30.
 - 23 Kusumkar V,Galamboš M,Viglašová E,et al.Ion-imprinted polymers:synthesis,characterization,and adsorption of radionuclides[J].Materials,2021,14:1083.
 - 24 Li L.Study on dyeing properties of poly(butylene succinate)(PBS) fiber and fabric[D].Hangzhou:Zhejiang

Sci-Tech University(浙江理工大学),2021.

- 25 Amin N,Adeel S,Fazal-Ur-Rehman,et al.Environmental friendly utilization of plant wastes in combination as a source of natural colorants for binary mordanted silk dyeing[J].Environ Sci Pollut,2023,30:112825-112835.

收稿日期: 2024-04-01 接受日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD1002404); 陕西省重点研发计划(2023-ZDLNY-18)

*通信作者 Tel: 15129318871; E-mail: limei1101@nwafu.edu.cn