

# 核桃青皮中色素的染色性能及成分分析

史宏艺, 高海燕\*, 訾慧敏

江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122

**摘要:** 本文首先对核桃青皮色素的保存方法进行了探究, 分别通过密封冷藏、冷冻干燥及自然风干对核桃青皮处理并保存。确定了核桃青皮色素通过密封冷藏的方法来保存可使其上色效果最佳。与市面上比较流行的氧化型染发剂相比, 相同的染色条件下, 核桃青皮染液对头发损伤小, 且具有优良的抗紫外性能。接着从核桃青皮色素的染发功能着手, 探究核桃青皮提取液中使毛发上色的主要成分。通过对核桃青皮提取液的分离提纯, 经核磁谱图比对确定核桃青皮中使毛发上色的主要成分为 5-羟基-1,4-萘醌, 即胡桃醌。用等量浓度的胡桃醌染液对头发染色, 染后毛发呈棕黄色, 与核桃青皮染液染后毛发色调一致。

**关键词:** 核桃青皮色素; 保存方法; 染色; 5-羟基-1,4-萘醌

中图分类号: O629.9

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.1.007

## Dyeing Properties and Component Analysis of Pigment in Green Husk of Walnut (*Juglans regia* L.)

SHI Hong-yi, GAO Hai-yan\*, ZI Hui-min

School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

**Abstract:** The pigment preservation method in walnut green husk was studied, including sealed refrigeration, freeze drying and natural air-drying. The best dyeing effect was achieved when the sealed walnut green husk was saved at -20 °C. Compared with oxidation hair dyes, it caused less damage and had higher UV resistance to hair when dyed by walnut green husk solution in the same dyeing conditions. The main hair ingredients can be colored in walnut green husk solution based on the dyeing effect. The pigment extracted from walnut green husk was detected by NMR and was confirmed to be 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone (juglone). After dyeing by juglone, the hair was brown, as the same shade when dyed by liquor extracted from walnut green husk.

**Key words:** pigment of walnut green husk; preservation method; coloration; 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone

随着经济的不断发展和生活水平的提高, 人们对美和健康的诉求日益增加, 染发剂作为一种发用化妆品, 可以改变或调整原有头发的颜色, 使发色回归自然, 成为现代人表现自我和追求个性的必需品<sup>[1]</sup>。目前市场上普遍流行的是氧化型染发剂, 具有使用便捷, 色彩丰富, 颜色保持相对持久等特点。但是研究发现氧化型染发剂中使用的大多数合成染料具有一定毒性和刺激性<sup>[2]</sup>, 容易被毛发和皮肤吸收, 从而造成严重的不良反应, 并且很有可能引起皮肤癌、肝癌、甲状腺癌和淋巴瘤等疾病。而植物色素来源于天然植物, 成色自然, 具有良好的环境相容性、生物可降解性及独特的生理活性<sup>[3]</sup>, 与此同时,

部分植物色素还具有抗氧化、杀菌、抗紫外、调节免疫等保健功效<sup>[4]</sup>。因此, 越来越多的研究开始关注采用植物色素来制备天然染发剂。

核桃青皮为核桃外面一层较厚的绿色果皮, 其汁液可将皮肤染成黑色且持续较长时间不褪色, 因此其作为一种天然染发剂原料自古就被重视, 近年来, 国内外学者已对核桃青皮中的成分及应用进行了相关研究, 发现核桃青皮中含有醌及其苷类<sup>[5]</sup>、多酚、黄酮及其苷类、二芳基庚烷类、挥发油、多糖等成分<sup>[6-9]</sup>, 国内学者仲军梅<sup>[10]</sup>等表示核桃青皮提取液中的色素为蒽醌类化合物, 并对其稳定性做了研究, 韩海霞<sup>[11]</sup>等研究了核桃青皮中色素的抗氧化性能, 但对于核桃青皮提取液中起染色作用的主要成分并未通过实验进行验证和分析, 对于核桃青皮中色素分子的分析研究不仅可以对其在染色方面的机理进行深入探究, 也为今后核桃青皮在染色方面的

收稿日期: 2016-08-26 接受日期: 2016-11-14

基金项目: 江苏省科技成果转化专项(BA2016117)

\* 通讯作者 Tel: 86-013382888939; E-mail: gaohaiyan68@163.com

研究提供了理论依据。核桃青皮有很好的药理活性<sup>[12]</sup>,而且其在印染以及食品方面的应用古来已久<sup>[13,14]</sup>,所以研究其在色素利用等方面的价值,不但能使核桃青皮变废为宝,开发出一种对人体有益且上色良好的染发剂,还能减少核桃青皮大量丢弃所带来的环境污染。

本文通过对核桃青皮保存方法的研究,发现在不同的保存方法下核桃青皮提取液的染色效果差距较大,于是从核桃青皮色素的染发功能着手,探究核桃青皮提取液中使毛发上色的主要成分。同时与市面上比较流行的氧化型染发剂相比较,确定在相同染色条件下,核桃青皮染液对头发的损伤较小,且其优良的抗紫外性能可对头发形成一定的保护。经检测,确定核桃青皮中可使头发上色的主要有效成分为5-羟基-1,4-萘醌,即胡桃醌。胡桃醌又名天然棕7,是一种天然的羟基萘醌类染料,近年来,有关胡桃醌在药理方面的性能研究多有见报道<sup>[15-18]</sup>,而对其在染发过程中所起的作用尚有待研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

核桃品种为秦岭核桃,2015年9月采摘自河南

三门峡。将核桃的外果皮剥下,去除因受到机械损伤而发黑软化的部分。

### 1.2 主要试剂与仪器

试剂:无水乙醇、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硅胶200目~300目(FCP,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(HPLC,国药集团化学试剂有限公司);胡桃醌(阿拉丁化学试剂上海有限公司)。仪器:S-4800型场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社);Color-Eye 7000A型电脑测色配色仪(美国X-rite爱色丽有限公司);1525型高效液相色谱仪(美国沃特世公司);AVANCE III HD 400 MHz型核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 核桃青皮的不同保存方法

核桃青皮的不用保存方法如表1所示。

#### 1.3.2 核桃青皮染液的提取

分别取30g不同方法保存的核桃青皮置于250 mL锥形瓶中并加入100 mL无水乙醇,常温下超声40 min,提取结束后抽滤除去果皮渣,滤液于旋转蒸发仪内40℃减压回收乙醇,将残留物用50 mL蒸馏水溶解,抽滤至澄清,得核桃青皮染液。

表1 核桃青皮的不同保存方法

Table 1 Different preservation method of walnut green husk

保存方法 Preservation method	处理方法 Handling method
冷冻干燥 Freeze drying	将新鲜的核桃剥去外层青皮,以30g为单位分装入袋中冷冻干燥72h,取出打碎成粉末,留待备用。Strip the green husk of fresh walnuts take 30 g for the unit into the bag,freeze-drying 72 hours,leave the powder to spare.
密封冷藏 Sealed refrigeration	将新鲜和的核桃剥去外层青皮,每30g分装在密封袋中,在-20℃的条件下保存。Strip the green husk of fresh walnuts take 30 g for the unit into the bag,and then seal it in -20℃.
自然风干 Natural withering	将新鲜的核桃剥去外层青皮,以30g为单位分装入袋中将青皮至于阴凉通风处自然风干,打碎成粉末留待备用。Strip the green husk of fresh walnuts take 30 g for the unit into the bag,natural withering in cool and ventilated place,leave the powder to spare.

#### 1.3.3 染发方法

称取1g毛发,完全浸没在染液中,50℃水浴加热1h。取出后用吹风机吹干毛发样品,贴好标签放入样品袋中待检测。

#### 1.3.4 染发效果表征

头发染色后的颜色深度K/S采用ColorEye 7000A电脑测配色系统测定,在CIE标准光源D65和10°视场条件下,通过测定颜色特征值 $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , $c^*$ , $h^\circ$ 和颜色深度K/S来表征毛发样品染色前后的颜色<sup>[19]</sup>。其中 $L^*$ 被用来表示颜色的明度,为100时颜色为纯白,为0时则为纯黑,一般情况下,

$L^* \geq 60$  可以被认为是白色, $L^* \leq 16$  则可以被认为是黑色; $a^*$ 表示从绿色到红色之间的色彩指数,绿色为负值,红色为正值; $b^*$ 表示从黄色到蓝色之间的色彩指数,黄色为正值,蓝色为负值; $c^*$ 表示色彩饱和度, $c^*$ 值越大则颜色的鲜艳度越高; $h^\circ$ 表示色相,为0~360°之间的颜色角,0~90°为红色、橙色和黄色,90~180°为黄色、黄绿色和绿色,180~270°为绿色、青色和蓝色,270~360°为蓝色、紫色、洋红色和红色;K/S表示颜色深度,通过Kullbelka-Munk函数计算得到的K/S值越大,则说明颜色越深。

为减小实验误差,将染色前后毛发样品平铺多

层,与织物状态类似,每个试样用电脑测配色系统测试5次,并取其平均值。

### 1.3.5 抗紫外性能测试

参考纺织品抗紫外性能测试的方法<sup>[20]</sup>,将染色后的头发均匀细密的在纸上铺成平整的一层,类似织物的表面。用纺织品紫外线防护因子测定仪 Cary50 型测试染色头发的抗紫外性能,依据澳大利亚/新西南标准 AS/NZS4399,直接计算长波紫外区 UVA(315 ~ 400 nm)和中波紫外区 UVB(280 ~ 315 nm)的平均透过率以及紫外线防护系数 UPF 值。透过率越小,UPF 值越高,头发的抗紫外性能越强。用以下公式计算 UPF 值。

$$UPF = \frac{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times S(\lambda) \times d\lambda}{\int_{290}^{400} E(\lambda) \times S(\lambda) \times T(\lambda) \times d\lambda}$$

式中, $E(\lambda)$ 为日光光谱辐射量,单位为  $w/nm^2$ ;  $\epsilon(\lambda)$ 为相对的红斑效应; $T(\lambda)$ 为试样在波长为  $\lambda$  时的光谱透过率; $\Delta(\lambda)$ 为波长间隔,单位为 nm。

### 1.3.6 SEM 表征

在样品台上粘贴适量的导电胶,剪取 0.3 cm 的头发样品,用镊子夹取约 5 ~ 6 根同一头发样品固定在导电胶上,制好的样品喷镀一层导电层后再放入扫描电镜中观察,选择合适的倍数对头发表层的毛鳞片进行拍摄。

### 1.3.7 核桃青皮色素粗提物的制备

按上述方法提取 50 mL 青皮染液,用等量二氯甲烷分三次萃取,合并萃取液,萃取液于旋转蒸发器内 35 °C 减压蒸馏直至圆底烧瓶内的二氯甲烷全部回收,圆底烧瓶内残留的黄色固体即核桃青皮色素粗产品。

### 1.3.8 核桃青皮色素高效液相分析

用高效液相色谱对密封冷藏青皮和自然风干青皮粗提取物进行分析,色谱条件:流动相为超纯水和色谱甲醇,梯度洗脱,初始比例为甲醇:水 = 20:80,20 min 后甲醇:水 = 100:0,流速为 1 mL/min,温度为室温。

### 1.3.9 核桃青皮色素的纯化

将核桃青皮色素粗产品加入硅胶层析柱,依次用配比为 10:1、9:1、8:1 的石油醚:乙酸乙酯溶液(各 100 mL)洗脱。每 5 mL 收集在一个试管中,在相同条件下通过高效液相色谱检测,将 17 min 出峰的物质合并在一起,旋转蒸发去除溶剂,得棕黄色固体,即核桃青皮色素。

### 1.3.10 胡桃醌标准曲线的绘制

准确称取胡桃醌标准品 21 mg,加水稀释,定容成 10 mL,配成 2.1 mg/mL 的胡桃醌标准溶液。分别稀释至浓度为 10.5、21、31.5、42、52.5 mg/L 的标准溶液。将胡桃醌标准溶液分别进行高效液相色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制的标准曲线方程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核桃青皮色素染色性能研究

#### 2.1.1 不同保存方法对核桃青皮色素染色的影响

在实践过程中,核桃青皮的汁液可以使毛发着色,而当核桃青皮曝于空气中时会发黑且无法再使毛发着色,因此首先对核桃青皮的保存方法进行探究,将新鲜的核桃青皮保存三个月后用同样方法提取核桃青皮染液对毛发进行染色,观察染色情况,并以染色深度 K/S 值来评判保存方法的可行性。

表 2 不同保存方法对核桃青皮染色效果的影响

Table 2 Dyeing effect of different preservation method on coloration

保存方法 Preservation method	L*	a*	b*	c*	h°	K/S
空白 Blank	68.766	0.722	9.778	9.805	85.775°	2.03
冷冻干燥 Freeze drying	33.243	8.961	23.926	25.549	69.469°	19.420
密封冷藏 Sealed refrigeration	26.590	6.467	16.551	17.770	68.660°	22.763
自然风干 Natural withering	56.190	6.048	20.921	21.777	73.875°	3.341

由表 2 可以看出,冷冻干燥和密封冷藏保存的核桃青皮提取后染液 L\* 值降低较明显,而自然风干的染液染后毛发的 L\* 值显示其接近白色,染后毛发的 a\*、b\* 值都为正值,h° 在 0° ~ 90° 之间,显示其色相为橙黄色系。通过冷冻干燥和密封冷藏保存的核

桃青皮染后毛发 K/S 值最大,即染后颜色最深,而通过自然风干保存的核桃青皮染后毛发颜色最浅。通过对染后毛发的 K/S 值进行比较,可以直观地看出通过密封冷藏保存的核桃青皮染后毛发颜色最深。因此可以认为通过冷藏保存的核桃青皮中所含

色素量较多,从而确定核桃青皮色素的保存方法为将青皮放置在-20 ℃的环境下密封保存。

### 2.1.2 染后毛发性能表征

#### 2.1.2.1 染后头发表观形态

未受损的毛小皮呈鱼鳞或叠瓦状,有序地覆盖在毛干表面,可以保护毛发不受外界环境影响。但是所有的外界损伤首先会造成毛小皮的受损。

由图 1 可知,氧化型染发剂染后头发样品表面损伤较严重,较多毛鳞片翘起,而核桃青皮色素染后样品表面损伤较小,依然是整齐的叠瓦状,毛鳞片平整。因此,SEM 结果表明,相比于市场上流行较广

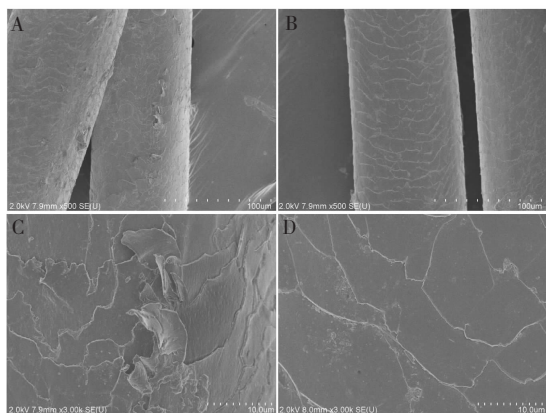


图 1 氧化型染发剂(500 倍,A;3000 倍,C)及核桃青皮染液(500 倍,B;3000 倍,D)染后毛发扫描电镜图

Fig. 1 SEM of dyed hair by oxidation hair dyes (×500, A; ×3000, C) and walnut green husk (×500, B; ×3000, D)

的氧化型染发剂,核桃青皮色素对头发损伤较小,染发后也较好地保持头发的完整性。

#### 2.1.2.2 抗紫外性能分析

UVA、UVB 和可见光可能导致头发的光损伤,损伤程度随波长的变化而不同<sup>[21]</sup>。UVB 主要造成头发蛋白质的流失,UVA 会促进颜色的改变。因此,对紫外线的防护显得尤为重要。参考纺织品抗紫外性能测试的方法,测试了核桃青皮色素和氧化型染发剂染后头发的抗紫外性能。

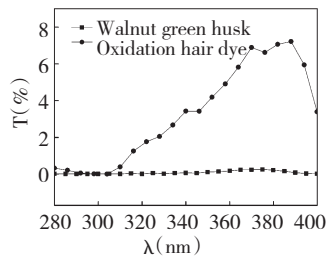


图 2 染后毛发的紫外光谱透过率

Fig. 2 Ultra-violet transmissions of dyed hair

从图 2 可知,核桃青皮色素和氧化型染发剂染后样品在紫外区的透过率都小于 10%,说明核桃青皮色素和氧化型染发剂染色后的头发样品都具有抗紫外的效果。但是从表 3 可知,核桃青皮色素染后样品 UVA 和 UVB 平均透过率均远小于氧化型染发剂染后样品,UPF 值近乎氧化型染发剂染后样品的 40 倍,UPF 值越大,抗紫外性能越好。因此,核桃青皮色素抗紫外性能远强于氧化型染发剂。

表 3 不同染料对紫外防护的影响

Table 3 Influence of different dyes on UV protection

染料 Hair dye	UVA Transmission	UVB Transmission	UPF
氧化型染发剂 Oxidation hair dye	4.653	0.222	114.765
核桃青皮色素 Walnut green husk	0.111	0.016	3971.990

## 2.2 核桃青皮色素成分分析

### 2.2.1 色素粗产品染色

用等量二氯甲烷对核桃青皮染液进行萃取,分层后得到下层二氯甲烷相和上层水相染液,分别用水相染液和二氯甲烷萃取染液对毛发进行染色,染

后毛发特征值如表 4,可以比较直观地看出二氯甲烷相,即色素粗产品染后毛发的 K/S 值远大于水相染后毛发的 K/S 值,因此可以基本判定能使毛发着色的主要成分在油相中。

表 4 萃取后不同相染液染后头发颜色特征值

Table 4 Characteristic value of hair color dyed by different phase after extraction

Dye liquor	L*	a*	b*	c*	h°	K/S
水相染液 Dye liquor of aqueous phase	48.418	6.789	21.743	22.778	72.658°	7.672
色素粗产品染液 Dye liquor of coarse product	26.643	8.215	15.299	17.365	61.767°	21.299

### 2.2.2 核桃青皮色素产品核磁共振分析

通过高效液相色谱对密封冷藏青皮和自然风干青皮粗提取物进行分析,发现密封冷藏青皮中主要成分出峰时间在 17 min,自然风干青皮提取液中的主要成分在 12 min 出峰。将密封冷藏青皮粗提取物通过硅胶柱层析分离纯化,大致分为六个不同色

带,收集不同色带的洗脱液,旋转蒸发干后用相同体积的蒸馏水溶解,并在相同条件下对头发进行染色,染后毛发的颜色特征值如表 5。由表 5 可知第三个色带的洗脱液染后毛发的 K/S 值最大,染后颜色最深,因此可以推知色素的主成分为第三条色带。

表 5 不同洗脱液染后毛发特征值

Table 5 Characteristic value of dyed hair color of different eluent

洗脱液 Eluent	L*	a*	b*	c*	h°	K/S
1	81.141	-0.61	10.144	10.16	93.44°	1.81
2	70.222	3.401	13.74	14.16	76.10°	2.34
3	40.657	16.912	32.801	38.39	63.44°	20.97
4	59.474	5.824	18.1	19.01	72.16°	3.19
5	57.38	3.228	8.234	8.84	68.59°	3.23
6	60.234	5.348	16.029	16.90	71.55°	3.45

通过高效液相色谱确定第三条色带中的物质在 17 min 出峰,减压蒸馏至干后得到棕黄色粉末,易溶于二氯甲烷。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> 11.90 (s, 1H), 7.68~7.59 (m, 2H), 7.32-7.25 (m, 1H), 6.96 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> 190.2 (C-4), 184.2 (C-1), 161.4 (C-5), 139.5 (C-3), 138.6 (C-2), 136.5 (C-7), 131.7 (C-9), 124.4 (C-6), 119.1 (C-8), 114.9 (C-10)。根据以上 NMR 数据,与胡桃醌标准品的 NMR 数据比较可以鉴定该色素分子为胡桃醌。

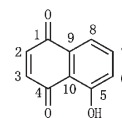


图 3 胡桃醌分子式

Fig. 3 Chemical structure of juglone

### 2.3 胡桃醌染色性能研究

通过对胡桃醌标准曲线的绘制,测得核桃青皮染液中胡桃醌的浓度为 22.6 mg/L,配制同等浓度的胡桃醌染液对头发进行染色,染后毛发的颜色特征值如表 6。

表 6 不同染液染后毛发颜色特征值

Table 6 Characteristic value of dyed hair color of different dye liquor

染液 Dye liquor	L*	a*	b*	c*	h°	K/S
胡桃醌染液 Juglone	40.805	19.211	38.456	42.99	63.46°	20.74
核桃青皮提取液 Walnut green husk	32.442	10.51	23.322	25.58	65.74°	20.97

由表 6 可以看出经过胡桃醌染液染后的毛发 K/S 值与核桃青皮提取液染后毛发的 K/S 值相差不大,色相 h° 的值在 0~90° 之间,都为棕黄色,而胡桃醌染液染后毛发的 L\*, a\*, b\*, c\* 值相对于核桃青皮提取液染后毛发较大,表明胡桃醌染液染后毛发更加鲜亮,这可能是由于核桃青皮中的一些其他物质与胡桃醌产生络合反应使染后毛发的颜色更加偏暗。

## 3 结论

本文对核桃青皮中染色的有效成分进行了分

析,并对其染后毛发进行了性能表征。不仅为核桃青皮废物利用提供了新思路,也为天然植物色素在染发剂中的应用提供了理论依据。通过实验结果表明核桃青皮色素通过密封冷藏的方法来保存可使其上色效果最佳,与市面上的氧化型染发剂相比,相同的染色条件下,核桃青皮染液对头发损伤小,且具有优良的抗紫外性能。通过高效液相确定色素成分的出峰位置后,对色素成分进行纯化,纯化后的色素样品经过 NMR 分析确定其为 5-羟基-1,4-萘醌,即胡桃醌。用同等浓度的胡桃醌染液对头发进行染色,染后毛发与核桃青皮染液染后毛发颜色相同,进一

步验证了核桃青皮中可使头发着色的成分即为胡桃醌。

### 参考文献

- Morel OJX, Christie RM. Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. *Chem Rev*, 2011, 111: 2537-2561.
- Hashim M, Hamza YO, Yahia B, *et al.* Poisoning from henna dye and para-phenylenediamine mixtures in children in Khartoum. *Annal Tropical Paediatr*, 1991, 12(1): 3-6.
- Dario MF, Pahl R, de Castro JR, *et al.* Efficacy of *Punica granatum* L. hydroalcoholic extract on properties of dyed hair exposed to UVA radiation. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 2013, 120: 142-147.
- Korać RR, Khambholja KM. Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation. *Pharmacognosy Rev*, 2011, 5: 164.
- Boga C, Delpivo C, Ballarin B, *et al.* Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing. *Dyes Pigments*, 2013, 97(1): 9-18.
- Hama JR, Omer RA, Rashid RSM, *et al.* The diversity of phenolic compounds along defatted kernel, green husk and leaves of walnut (*Juglans regia* L.). *Anal Chem Lett*, 2016, 6(1): 35-46.
- Oliveira I, Sousa A, Ferreira ICFR, *et al.* Total phenols, antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia* L.) green husks. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46: 2326-2331.
- Buttery RG, Light DM, Nam Y, *et al.* Volatile components of green walnut husks. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 2858-2861.
- Ghasemi K, Ghasemi Y, Ehteshamnia A, *et al.* Influence of environmental factors on antioxidant activity, phenol and flavonoids contents of walnut (*Juglans regia* L.) green husks. *J Med Plants Res*, 2011, 5: 1128-1133.
- Zhong JM(仲军梅), Xu JX(徐健新), Liu YM(刘玉梅). Extraction and stability of anthraquinones pigments from walnut green husks. *Fine Chem (精细化工)*, 2014, 31: 458-462.
- Han HX(韩海霞), Bao XW(包晓玮), Fu L(傅力), *et al.* Study on the extraction, purification and stability of brown pigment in walnut outer peel. *Chin Agric Sci Bull (中国农学通报)*, 2009, 25(22): 83-87.
- Zhou Y, Yang B, Jiang Y, *et al.* Studies on cytotoxic activity against HepG-2 cells of naphthoquinones from green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim. *Molecules*, 2015, 20: 15572-15588.
- Dong J(董杰), Dong CP(董超萍), Xia JM(夏建明). Dyeing of modified cotton fabric with natural dyes from walnut husk. *Dyeing Finishing (印染)*, 2014, 3: 24-27.
- Xu ZH(许泽宏), Tan JH(谭建红), Zhang X(张霞), *et al.* Study on the extraction of natural food coloring matter from walnut outer peel and its physical chemical properties. *J Sichuan Norm Univ, Nat Sci (四川师范大学学报, 自科版)*, 2006, 29: 488-490.
- Xu HL, Yu XF, Qu SC, *et al.* Anti-proliferative effect of Juglone from *Juglans mandshurica* Maxim on human leukemia cell HL-60 by inducing apoptosis through the mitochondria-dependent pathway. *Eu J Pharmacol*, 2010, 645(1): 14-22.
- Montenegro RC, Araújo AJ, Molina MT, *et al.* Cytotoxic activity of naphthoquinones with special emphasis on juglone and its 5-O-methyl derivative. *Chemico-biological Interactions*, 2010, 184: 439-448.
- Kwiecinski MR, Pedrosa RC, Felipe KB, *et al.* Inhibition of cell proliferation and migration by oxidative stress from ascorbate-driven juglone redox cycling in human bladder-derived T24 cells. *Biochem Biophys Res Commun*, 2012, 421: 268-273.
- Kot M, Karcz W, Zaborska W. 5-Hydroxy-1, 4-naphthoquinone (juglone) and 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone (lawsone) influence on jack bean urease activity; elucidation of the difference in inhibition activity. *Bioorgan Chem*, 2010, 38: 132-137.
- Bechtold T, Mahmud-Ali A, Mussak R. Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. *J Sci Food Agric*, 2007, 87: 2589-2595.
- Hou XL, Chen XZ, Cheng YX, *et al.* Dyeing and UV-protection properties of water extracts from orange peel. *J Cleaner Production*, 2013, 52: 410-419.
- Nogueira ACS, Dicelio LE, Joekes I. About photo-damage of human hair. *Photochem Photobiol Sci*, 2006, 5(2): 165-169.