

没食子酸对胡桃醌染色性能的影响

王建国, 朱正, 蒙龙伟, 岐冰, 庞子宁, 于白阳, 陈声泰, 高海燕*

江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122

摘要:为探索没食子酸对胡桃醌的媒染机理, 本实验通过比较在没食子酸存在的条件下, 胡桃醌在头发上的染色效果和吸附性能, 并利用量子化学计算没食子酸对胡桃醌和头发之间相互作用能的影响。结果表明, 没食子酸可以使胡桃醌染出的发色更加鲜亮并且拥有更强的色牢度; 同时没食子酸还可以改变胡桃醌的吸附行为, 增加胡桃醌的吸附总量; 在分子水平上, 没食子酸可以充当桥梁连接头发角蛋白和胡桃醌, 使得整体具备的能量更低, 所形成的氢键更加稳定。说明没食子酸可以充当媒染剂增强胡桃醌的染色性能, 本研究为天然媒染剂的选取提供了理论基础。

关键词:没食子酸; 胡桃醌; 色牢度; 吸附; 媒染

中图分类号: R913

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2019)6-1082-09

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2019.6.024

Effect of gallic acid on the dyeing performance of Juglone

WANG Jian-guo, ZHU Zheng, MENG Long-wei, QI Bing, PANG Zi-ning,
YU Bai-yang, CHEN Sheng-tai, GAO Hai-yan*

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

Abstract: In this study, the staining effect and adsorption performance of the juglone on hair were compared in the presence of gallic acid. The interaction energy between juglone and hair keratin was calculated by constructing molecular models, and the effect of gallic acid on it was studied. The aim is to explore the mordant mechanism of gallic acid on juglone. The experimental results showed that gallic acid could make the hair color brighter and have stronger color fastness. At the same time, gallic acid can also change the adsorption behavior of juglone, increase the total amount of adsorption. Gallic acid act as a bridge linking hair keratin and juglone, making the overall energy lower and forming many more stable hydrogen bonds. It was indicated that gallic acid can act as a mordant to enhance the dyeing performance of juglone. This study provided a theoretical basis for the selection of natural mordants.

Key words: gallic acid; juglone; fastness; adsorption; mordant

植物色素作为天然染发剂, 因其绿色、环保和健康而受到广泛关注^[1]。此外, 一些植物色素还有抗氧化, 抗紫外线^[2], 免疫调节^[3]等功能。但是植物染发剂最大的发展瓶颈是其相比氧化型染发剂较差的染色效果和色牢度。尽管金属媒染剂能够增强其色牢度^[4], 但是大量的使用还是存在一定的污染^[5]。植物提取物作为天然媒染剂, 因其对人类使用的安全性^[6], 成为发展的趋势。

胡桃醌, 即 5-羟基-1, 4-萘醌, 是从核桃青皮中提取的天然色素, 可以使染发效果从浅黄色变为深

棕色^[7]。在中国, 每年有数百万吨的核桃青皮被投放到环境中, 造成巨大的浪费和严重的污染。然而, 它也可以是天然色素的可再生来源。在我们团队之前的研究中^[8], 发现用于染发的胡桃青皮提取物比纯胡桃醌具有更深的颜色和更可靠的色牢度, 这有望使我们找到一种天然的媒染剂来代替金属媒染剂。

没食子酸是一种存在于核桃皮中的多酚^[9], 具有优异的抗菌作用和抗氧化作用。天然媒染的特性归因于苯环上的三个羟基和一个羧基, 这可以为头发角蛋白和色素分子之间的相互作用提供大量活性位点^[10]。由于没食子酸只有一个苯环, 其分子体积十分的小, 可以很容易地通过毛鳞片进入头发内部。本文研究没食子酸对胡桃醌染发性能的影响, 并通

收稿日期: 2018-10-08 接受日期: 2019-01-23

基金项目: 江南大学大学生创新实验项目(2018256Y); 江南大学教师卓越工程项目(JC2017134)

* 通信作者 Tel: 86-013382888939; E-mail: gaohaiyan68@163.com

过吸附实验和计算模拟验证,来探讨没食子酸的媒染机理,旨在对天然媒染剂的开发提供理论基础。

1 仪器与试剂

试剂:胡桃醌标准品(购自阿拉丁化学试剂上海有限公司);其它分析纯级试剂如无水乙醇,二氯甲烷,没食子酸和色谱甲醇(购自中国国药集团化学试剂有限公司);白色头发(来自日本 Beaulax-Co., Ltd 日本公司)。仪器:Color-Eye 7000A 型电脑测色配色仪(美国 X-rite 爱色丽有限公司);1525 μ 型高效液相色谱仪(美国沃特世公司);SHA-C 型水浴恒温振荡器(常州翔天实验仪器厂)。

2 实验方法

2.1 染发方法

通过将胡桃醌和没食子酸溶解在乙醇和水的混合溶液中来制备不同浓度(0.05%、0.1%和0.2%)的染料溶液。将白头发切成4~5 cm长,称取0.5 g浸入10 mL新制备的液体中,在313 K下静置30 min进行染色。进一步的12 h染色实验是为了更好地获得红棕色头发。取出染后的头发,加入到装有100 mL蒸馏水的锥形瓶中,置于振荡摇床中在313 K的温度下洗涤10 min,然后在室温下晾干。在这里,即使胡桃醌的含量高于其溶解度,过量的悬浮液也可以补充溶液中被头发吸附掉的胡桃醌,因此我们仍然认为它是一种有效的浓度^[11]。为了消除头发的影响,每组染色实验平行进行5次,颜色数据取平均值。

2.2 洗涤方法

预先制备5% (W/V)的海飞丝水溶液,取25 mL到锥形瓶中,置于313 K的恒温摇床中预热10 min,摇床振荡频率为2 Hz。将染后头发完全浸没到洗发水溶液中,恒温振荡10 min,取出,再将头发样品在313 K下用100 mL去离子水进一步洗涤10 min,然后在室温下干燥,用于检测洗涤后的颜色特征值。为了消除头发的影响,每组洗涤实验平行进行5次,颜色数据取平均值。

2.3 颜色测量

通过使用 Gretagmacbeth ColorEye 7000A 测色配色仪(USA),测量头发的颜色强度(K/S),并通过测量颜色特征值 L^* 、 a^* 、 b^* 、 c^* 来表征染发前后的颜色值。 L^* 的值用于表示头发颜色的亮度,100表示纯白色,0表示纯黑色。 a^* 的值表示绿色和红色之间的颜色指数, b^* 的值表示黄色和蓝色之间的颜色指数, c^* 的值表示颜色的饱和度,较大的 c^* 值表

示头发颜色较为饱满。每个样品用测色配色系统测量5次,取平均值以便减少误差。色差(ΔE)通过以下公式计算:

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

2.4 高效液相色谱法 HPLC

建立高效液相色谱法(HPLC),用于测定溶液中胡桃醌浓度^[2]。所有分离液在308 K下均匀分散,流动相由HPLC甲醇和超纯水组成(HPLC甲醇/超纯水:7/3)流速保持在1 mL/min,进样体积为20 μ L。通过设置在249.2 nm的紫外吸收检测器检测从碳柱洗脱的胡桃醌,记录下不同浓度胡桃醌的吸收峰面积。建立胡桃醌浓度和出峰面积的标准曲线如图1所示,用于计算样品中胡桃醌的准确浓度。胡桃醌溶液的峰面积-浓度的拟合方程式为: $y = 74571x + 32068$, $R^2 = 0.9994$, x 表示溶液浓度(mg/L), y 表示峰面积($mV \cdot s$)。

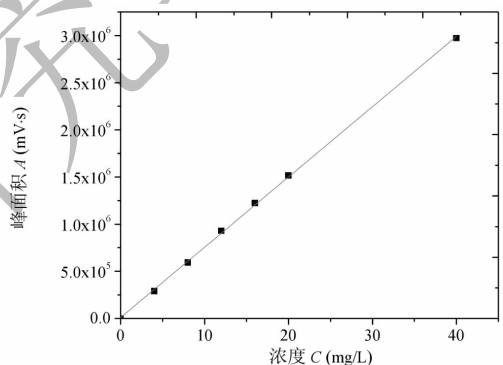


图1 胡桃醌的标准浓度曲线

Fig. 1 The standard curve of Juglone concentration

2.5 等温吸附时间曲线

胡桃醌是难溶于水的一种天然植物染料^[7],在吸附研究中,要精确测量出溶液中胡桃醌的含量。因此在制备胡桃醌染液时,先滴加少量二氯甲烷溶解,再加入适量的无水乙醇和水,超声进行溶解,定容,将制备出的胡桃醌溶液过滤后进行使用。由于二氯甲烷不溶于水且沸点较低,在超声的过程中会挥发完全。

向锥形瓶中加入75 mL过滤后的胡桃醌染液,在预定温度(303、313、323、333 K)的恒温摇床浴下预热10 min,加入0.5 g同一批次处理的白头发进行染色。为了得到最佳的染色工艺和天然染料的染色性能,染料溶液与头发的比例(皂比)为150:1^[12]。染色过程中,在不同的时间,从染液中取0.5 mL溶液到进样瓶中,利用HPLC检测器在249.2

nm 下检测出胡桃醌的出峰面积。根据胡桃醌的标准曲线,计算出溶液浓度,再由下列公式计算出染料的吸附量:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

式中 Q_t 代表吸附量, mg/g; V 代表胡桃醌染液的体积, L; m 为头发的质量, g; C_0 代表胡桃醌染液的初始浓度, mg/L; C_t 代表胡桃醌染液的 t 时间的浓度, mg/L。

通过上述方法制备胡桃醌和没食子酸的混合溶液,没食子酸与胡桃醌的摩尔比为 2:1,进而进行混合溶液的吸附动力学研究。所有动力学实验均在原始的 pH 溶液中进行,酸、碱或缓冲溶液未加入到染液中^[13],这里是因为胡桃醌是在酸性条件下染色,并且酸性 pH 值的变化对胡桃醌的染色影响不大^[11]。每组进行 5 次平行实验,取平均值以减少误差。

2.6 等温吸附浓度曲线

将不同浓度的胡桃醌染液移至锥形瓶中,在预定温度(303, 313, 323, 333 K)的恒温摇床浴下进行预热 10 min,加入 0.5 g 同一批次处理的白头发,直至达到平衡时间。利用高效液相色谱及公式 2 计算出平衡条件下的吸附量,从而得到不同温度的吸附等温线。加入没食子酸的对照实验步骤参考上述。每组进行 5 次平行实验,取平均值以减少误差。

2.7 计算化学

头发中 80% 质量以上的成分属于角蛋白,其是一种有着十分复杂结构的大分子,由数百个氨基酸按照一定的顺序排列,因此直接计算头发角蛋白和色素分子之间的相互作用目前未见报道。为了简化计算,综合其它研究成果,发现头发角蛋白主要含有两种基本的氨基酸重复单元^[14,15],分别记录为五肽单元 A(C-C-X-P-X)和 B(C-C-X-S/T-S/T)。这里 C 表示半胱氨酸(Cys),P 是脯氨酸(Pro),S 是丝氨酸(Ser),T 是苏氨酸(Thr),X 代表形成角蛋白的任何氨基酸,头发中甘氨酸(Gly),谷氨酸(Glu)和精氨酸(Arg)的含量较为丰富。将头发中的几种氨基酸组合成一式两份的单位 A 和 B,得到以下二十一种头发五肽模型:

A-1-1 (Cys-Cys-Arg-Pro-Arg); A-1-2 (Cys-Cys-Arg-Pro-Glu); A-1-3 (Cys-Cys-Arg-Pro-Gly);

A-2-1 (Cys-Cys-Glu-Pro-Arg); A-2-2 (Cys-Cys-Glu-Pro-Glu); A-2-3 (Cys-Cys-Glu-Pro-Gly);

A-3-1 (Cys-Cys-Gly-Pro-Arg); A-3-2 (Cys-Cys-Gly-Pro-Gly); A-3-3 (Cys-Cys-Gly-Pro-Gly);

B-1-1 (Cys-Cys-Arg-Ser-Ser); B-1-2 (Cys-Cys-Arg-Ser-Thr); A-1-3 (Cys-Cys-Arg-Thr-Thr);

B-1-4 (Cys-Cys-Arg-Thr-Ser); B-2-1 (Cys-Cys-Glu-Ser-Thr); A-2-2 (Cys-Cys-Glu-Ser-Ser);

B-2-3 (Cys-Cys-Glu-Thr-Thr); B-2-4 (Cys-Cys-Glu-Thr-Ser); A-3-1 (Cys-Cys-Gly-Ser-Ser);

B-3-2 (Cys-Cys-Gly-Ser-Thr); B-3-3 (Cys-Cys-Gly-Thr-Thr); A-3-4 (Cys-Cys-Gly-Thr-Ser);

通过 GaussianView 软件构建总共 21 个五肽模型,用来模拟头发内部结构。再构建胡桃醌和没食子酸模型,通过 Gaussian 03 程序在分子水平上探讨了胡桃醌,没食子酸和头发之间的相互作用^[16]。分子间相互作用能(ΔE)定义为系统中分子的总能量与组成系统的每个分子片段之间的能量差。它可用于测量两个分子片段之间相互作用的大小, ΔE 计算如下:

$$\Delta E_{(\text{KJ/mol})} = 2625.5 [E_{AB(\text{a.u.})} - E_{A(\text{a.u.})} - E_{B(\text{a.u.})}] \quad (3)$$

其中, E_{AB} 代表系统的总能量, E_A 和 E_B 分别代表胡桃醌和头发五肽模型的能量。

在实际的计算过程中,由于头发与胡桃醌分子计算时使用的基函数不同,因此计算的结合能会有轻微的误差,为了获得更准确的结果,需要对 ΔE 进行重叠误差(BSSE)和零点能量(ZPE)的校正。公式如下:

$$\Delta E_{BSSE+ZPE} = \Delta E + \Delta E_{BSSE} + \Delta E_{ZPE} \quad (4)$$

在 $\Delta E_{BSSE+ZPE}$ 表示校正能量的情况下, ΔE_{BSSE} 表示 BSSE 校正能量, ΔE_{ZPE} 表示 ZPE 校正能量。

3 结果与讨论

3.1 头发的染色性能研究

为了促进植物色素在头发上着色,一般需要提高温度,但是作为在人头上进行的染发过程,头发不能在 313 K 以上染色^[17],因此选用 313 K 作为染发温度。不同染液浓度和不同染发时间的染后样品数据列于表 1,由于用胡桃醌染发后,颜色强度值在 420 nm 处最大,因此 K/S 在该波长下取值。所有染色样品的颜色变化(ΔE)都非常大,这表明胡桃醌能够有效改变白头发的颜色,染色 0.5 h 的头发为黄棕色,染色 12 h 的头发接近红棕色或接近黑色。一般而言 $L^* \geq 60$ 可以认为该颜色为白色, $L^* \leq 15$ 则可以认为颜色为黑色。从 L^* 值可以看出,12 h 的染发时间,没食子酸可以将头发媒染出黑色效果,并随

着染料浓度的增加效果更好。 C^* 值代表颜色的饱和度,在 0.5 h 的染色结果中,加没食子酸的对照组

拥有更小的 C^* ,这说明头发颜色更鲜亮。

表 1 不同组分对染色性能的影响

Table 1 Effect of different components on dyeing performance

编号 No.	温度 Temperature (K)	时间 Time (h)	胡桃醌浓度 Concentration of juglone (%,W/V)	没食子酸浓度 Concentration of gallic acid (%,W/V)	L^*	a^*	b^*	C^*	K/S	ΔE
Hair	-	-	-	-	74.78	1.10	15.80	15.84	0.951	-
1	313	0.5	0.05	0	39.19	14.10	27.57	30.96	15.10	39.68
2	313	0.5	0.10	0	32.76	13.89	23.91	27.66	20.87	44.67
3	313	0.5	0.20	0	29.76	12.37	21.23	24.57	23.10	46.73
4	313	0.5	0.05	0.10	45.64	12.91	37.03	39.22	14.83	37.94
5	313	0.5	0.10	0.20	38.12	14.90	34.52	37.60	22.75	43.41
6	313	0.5	0.20	0.40	32.53	12.89	28.71	31.48	26.27	45.72
7	313	12	0.05	0	20.88	13.50	13.23	18.90	31.10	55.37
8	313	12	0.10	0	20.91	9.52	11.63	15.03	28.61	54.68
9	313	12	0.20	0	20.10	7.79	10.10	12.75	28.37	55.38
10	313	12	0.05	0.10	19.46	10.24	9.99	14.30	29.02	56.37
11	313	12	0.10	0.20	16.12	7.25	4.72	8.65	29.57	60.01
12	313	12	0.20	0.40	15.48	1.39	2.29	2.68	27.98	60.82

表 2 洗涤对染色性能的影响

Table 2 Effect of washing on dyeing performance

组 Group	洗脱次数 Wash times	L^*	a^*	b^*	C^*	K/S	ΔE
Nature hair	0	74.78	1.10	15.80	15.84	0.95	-
	1	75.87	0.17	14.17	14.17	0.81	2.17
	5	75.39	0.14	13.60	13.60	0.80	2.48
	10	78.77	-0.27	13.76	13.76	0.64	4.69
	13	77.64	-0.10	14.29	14.29	0.72	3.45
	14	77.66	-0.13	13.85	14.12	0.69	3.69
	15	77.67	-0.18	13.33	13.33	0.67	4.01
JS-1	0	32.76	13.89	23.91	27.66	20.87	-
	1	39.24	15.21	33.06	36.40	19.66	11.29
	5	40.13	15.20	34.90	38.07	20.00	13.30
	10	41.13	16.19	37.31	40.67	19.34	15.97
	13	41.64	16.58	37.38	40.89	20.05	16.36
	14	41.05	16.70	36.82	40.08	21.06	15.60
MS-1	0	38.12	14.90	34.52	37.60	22.75	-
	1	38.55	16.96	36.16	39.94	23.69	2.68
	5	38.04	16.15	34.93	38.49	23.08	1.32

续表 2 (Continued Tab. 2)

组 Group	洗脱次数 Wash times	L^*	a^*	b^*	C^*	K/S	ΔE
	10	38.96	17.09	35.96	39.83	22.54	2.76
	13	39.03	17.14	35.74	40.65	22.61	2.72
	14	39.12	17.53	36.83	40.09	22.81	3.65
	15	39.48	17.74	36.72	39.66	23.20	3.85

注:JS-1 表示单纯胡桃醌溶液总胡桃醌浓度是 1‰(W/V);MS-1 表示胡桃醌与没食子酸的混合溶液中胡桃醌的浓度是 1‰(W/V)。

Note:JS-1 indicates that the total juglone concentration in the Juglone Solution is 1‰(W/V);MS-1 indicates that the concentration of the juglone in the Mixed Solution of juglone and gallic acid is 1‰(W/V).

3.2 洗涤对染后头发颜色的影响

大多数天然染料在初步染色后颜色都非常好,但是经过一次或者多次洗涤后,就会出现严重褪色,这是因为其与头发角蛋白之间的相互作用太弱,不能很好的保留在头发内部。表 2 是染后头发经过 15 次洗涤后所测得的颜色数据。未染的白头发用 Nature hair 表示,JS-1 表示在 1‰浓度胡桃醌染液中浸染 0.5 h 所得的样本,MS-1 表示在 1‰胡桃醌和没食子酸混合染液中浸染 0.5 h 所得的样本。从表中可以看出,单纯胡桃醌染液所染出的头发样品经过一次洗涤后就已经有了较大的颜色差异, L^* 增大较为明显。 L^* 的变大说明了头发颜色向浅色变化,同时也表示胡桃醌色牢度差,不能很好的吸附在头发上。而加入没食子酸浸染出的头发样本,经过 15 次的洗涤后颜色变化值(ΔE)依旧很小, L^* 值也没有明显的变化,证明胡桃醌分子没有从头发中解吸出来,没食子酸起到了很好的媒染效果。空白样本头发的颜色特征值在经过 15 次洗涤后也没有太大的变化。

3.3 吸附时间对胡桃醌吸附性能的影响

在染色过程中,头发对色素分子吸附量的多和少,决定了头发颜色的深和浅,因此对色素分子吸附行为的研究十分必要。胡桃醌在不同温度下的时间吸附曲线如图 2 所示,JS-303 K 表示 303 K 下头发在胡桃醌溶液(juglone solution)中的吸附动力学曲线,MS 则表示没食子酸和胡桃醌的混合溶液(Mixture solution)。可以看出,随着时间的增加,头发对胡桃醌的吸附量也在不断增加。在初始阶段,染料的吸附速率特别快,然后随时间的增加显著降低,并且吸附行为在 12 h 后趋于平衡。对于任何吸附研究,吸附曲线的行为都是最重要的参数之一。

胡桃醌的吸附过程可以分为三个阶段。在第一阶段,吸附主要发生在头发的外表面,吸附速率相对较快。第二阶段,染料分子渗透到头发纤维中,因为

头发内部纤维密集,染料扩散阻力随之变大,所以扩散速率相对较小。随着时间的推移,胡桃醌在头发表面上几乎达到吸附饱和,此时的吸附速率受染料的扩散速率影响,吸附较为平缓。第三阶段,头发内部接近饱和状态,此时染料主要从外表面缓慢迁地移到头发内部,最终吸附达到平衡。

另一方面,温度的不同也会导致吸附行为发生改变,在这里高温导致头发对胡桃醌的吸附量增加。这既是由于分子运动在较高温度下更加强烈,又是由于高温促进头发表面的鳞片打开,这两种情况都可以增加染料进入头发内表面的机会,从而增加胡桃醌的平衡吸附量。在图 2a 中,313 K 和 323 K 的吸附曲线显著不同,主要表现在吸附初期,313 K 下的吸附量大于 323 K 时的吸附量。这是由于头发在对胡桃醌分子吸附的同时,会有部分水分子与头发角蛋白之间形成氢键,取代了胡桃醌与角蛋白之间的氢键,从而使得胡桃醌发生解吸行为。温度从 313 K 增加到 323 K,导致胡桃醌解吸速率大大增加,从而导致在 323 K 时整体吸附率降低。又因为 323 K 下毛鳞片舒张得更开,分子运动更加激烈,所以最终的平衡吸附量明显大于 313 K 下的平衡吸附量^[18]。

在图 2b 中,没食子酸的加入使得头发在 313 K 和 323 K 下的吸附情况有别与胡桃醌溶液。可以看出随着温度的增加,胡桃醌的吸附速率和平衡吸附量都在增加。这是因为没食子酸破坏了头发角蛋白与胡桃醌原来的相互作用方式,使得胡桃醌的解吸速率没有过快增长,从而整体的吸附速率随温度的升高而变大。

3.4 浓度对胡桃醌吸附性能的影响

从图 3 可以看出,添加没食子酸和不添加没食子酸的等温吸附曲线之间存在着明显差异(吸附平衡时间规定为 12 h)。图 3a 显示的是没有加没食子酸的吸附等温线,在较低温度下,当吸附达到平衡后

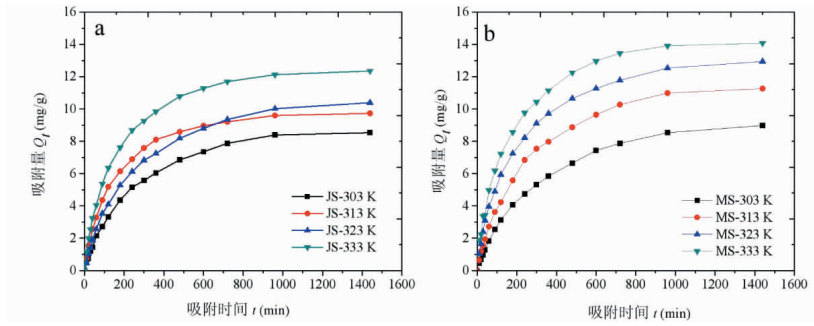


图2 不同温度下的吸附-时间曲线

Fig. 2 Adsorption-time curve at different temperatures

注:(a) 胡桃醌染液;(b) 胡桃醌和没食子酸的混合染液。

Note:(a) in JS;(b) in MS.

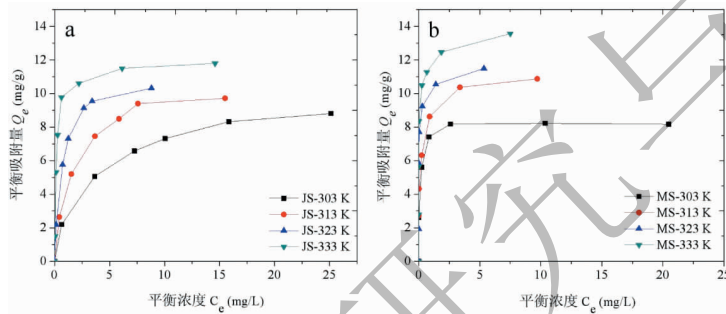


图3 不同温度下的吸附-浓度曲线

Fig. 3 Adsorption-concentration curves at different temperatures

注:(a) 胡桃醌染液;(b) 胡桃醌和没食子酸的混合染液。

Note:(a) in JS;(b) in MS.

溶液中依旧残留着较多的胡桃醌,因此平衡浓度 C_e 的值较大。这是因为胡桃醌的解吸速率相对较大,而吸附速率随溶液浓度的下降而减少,当吸附速率与解吸速率相等时,吸附行为就达到了平衡。在较高的温度下,毛鳞片打开得更加彻底,为胡桃醌提供了更多的吸附活性位点^[19,20],因此胡桃醌的平衡吸附量 Q_e 有所增加。而随着胡桃醌初始浓度的增加,头发对胡桃醌的吸附达到饱和,无法提供多余的吸附活性位点,更多的胡桃醌被留在了溶液中,因此平衡浓度逐渐变大。

图3b显示的是加入没食子酸后胡桃醌的等温吸附曲线。从图中可以看出,头发对胡桃醌的吸附效果特别好,这是由于没食子酸改变了胡桃醌与角蛋白之间的成键方式,使得胡桃醌不容易发生解吸行为,因此在溶液初始浓度较低的情况下胡桃醌全部吸附到了头发上,溶液中残留的胡桃醌浓度 C_e 接近为0。随着溶液初始浓度增加,头发对胡桃醌的吸附几乎达到饱和,染液中残留的胡桃醌逐渐增加。

因为单纯的胡桃醌分子在吸附到头发角蛋白上时,由于形成的相互作用较弱,所以伴随着大量的解吸,从而使得染液中胡桃醌始终不能被头发吸附完全。

3.5 计算结果

3.5.1 胡桃醌-五肽模型

根据不同的氨基酸,五肽重复单元 A (Cys-Cys-X-Pro-X) 排列获得九种不同的五肽,将胡桃醌-五肽系统以多种方式放置。图4显示了胡桃醌与重复单元 A-1-1 的不同位点之间的相互作用,键的类型,键长和相互作用能 $\Delta E_{BSE+ZPE}$ 列于表3中,其他的五肽重复单元也如上所述操作。从表3可以看出,最容易在胡桃醌和五肽之间形成 $\text{OH} \cdots \text{O}$ 键,然后是 $\text{NH} \cdots \text{O}$ 键。这主要是由于五肽分子含有大量的氨基和羰基,氮和氧原子的强电负性,可以使其与胡桃醌上的羟基和羰基形成作用力较强的氢键,使得胡桃醌-五肽模型更稳定。

从图5可以看到,在胡桃醌-A系统中,含有更多谷氨酸的 A-2-2 的平均相互作用最大,最小的是

含有更多精氨酸的 A-1-1。谷氨酸的侧链是 $-(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$, 由于其高氧原子, 胡桃醌和五肽之间的相互作用很强, 所得系统更加稳定。精氨酸的侧链是含有氮原子的 $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$,

由于其侧链长, 与其他氨基酸组合形成五肽分子后, 会产生一定的空间位阻, 与胡桃醌的相互作用相对较弱。胡桃醌-B 十二种模型的平均相互作用能最大值是 B-3-3 的, 最小的是 B-1-4。

表 3 胡桃醌-A-1-1 的相互作用能 $\Delta E_{\text{BSE}+\text{ZPE}}$ (kJ/mol)

Table 3 The interaction energies $\Delta E_{\text{BSE}+\text{ZPE}}$ (kJ/mol) of juglone-A-1-1

体系 System	键 Bond	键长 Bond Length	相互作用能 $\Delta E_{\text{BSE}+\text{ZPE}}$
A-1-1-1	$\text{O}_{103}\text{-H}_{104} \cdots \text{S}_{20}$	1.9419	-72.469
	$\text{N}_1\text{-H}_3 \cdots \text{O}_{103}$	1.6876	
	$\text{S}_{10}\text{-H}_{11} \cdots \text{O}_{102}$	1.7611	
A-1-1-2	$\text{O}_{103}\text{-H}_{104} \cdots \text{O}_{32}$	1.4171	-93.232
	$\text{S}_{20}\text{-H}_{21} \cdots \text{O}_{102}$	1.6943	
A-1-1-3	$\text{O}_{103}\text{-H}_{63} \cdots \text{N}_{84}$	1.3448	-110.855
	$\text{N}_{81}\text{-H}_{83} \cdots \text{O}_{103}$	1.4684	
A-1-1-4	$\text{O}_{103}\text{-H}_{104} \cdots \text{O}_{46}$	1.4073	-107.542
	$\text{C}_7\text{-H}_9 \cdots \text{O}_{102}$	1.8544	
A-1-1-5	$\text{N}_{67}\text{-H}_{68} \cdots \text{O}_{103}$	1.8983	-20.274
	$\text{N}_{64}\text{-H}_{65} \cdots \text{O}_{102}$	1.7062	

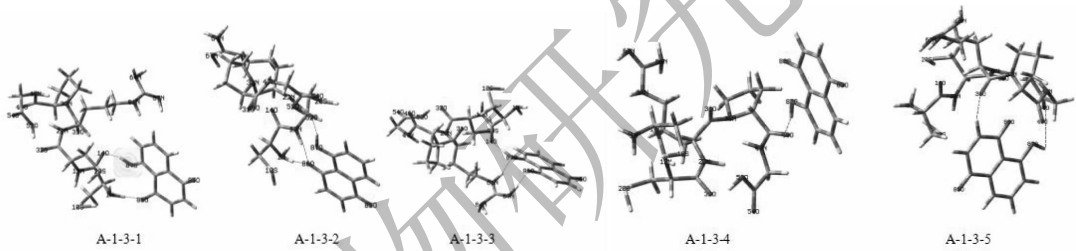


图 4 胡桃醌-A-1-1 优化后的构型

Fig. 4 The optimized configurations for juglone-A-1-3

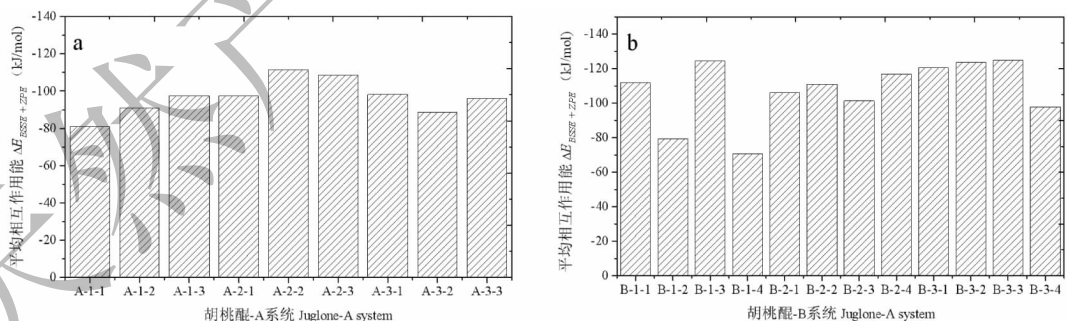


图 5 不同五肽重复单元与胡桃醌之间的相互作用能: (a) 胡桃醌-A 系统; (b) 胡桃醌-B 系统

Fig. 5 The average interaction energy $\Delta E_{\text{BSE}+\text{ZPE}}$ (kJ/mol) of different pentapeptide repeat

units and juglone molecules: (a) Juglone-A; (b) Juglone-B

3.5.2 胡桃醌-没食子酸-五肽模型

为了进行比较, 选择具有最小相互作用能的胡桃醌-五肽模型 A-1-1 和 B-1-4, 它们的平均能量分别为 -80, 875 kJ/mol 和 -70. 744 kJ/mol。添加没食

子酸重建胡桃醌-没食子酸-五肽模型, 结构的构型如图 6 所示。从图 7 中可以看出, 加入没食子酸后的相互作用显示出明显的优越性, 在 A-1-1 和 B-1-4 模型中, 其平均 $\Delta E_{\text{BSE}+\text{ZPE}}$ 为 -333.324 kJ/mol 和 -291.112

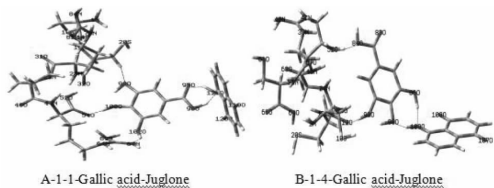


图6 A-1-1-没食子酸-胡桃醌和 B-1-4-没食子酸-胡桃醌体系优化后的构型

Fig. 6 The optimized configurations for A-1-1-gallic acid-juglone and B-1-4-gallic acid-juglone

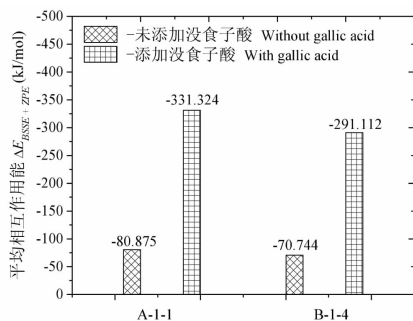


图7 胡桃醌,没食子酸和五肽重复单元之间的平均相互作用能 $\Delta E_{BSE+ZPE}$ (kJ/mol)

Fig. 7 Average interaction energies $\Delta E_{BSE+ZPE}$ (kJ/mol) between juglone, gallic acid and pentapeptide repeat units

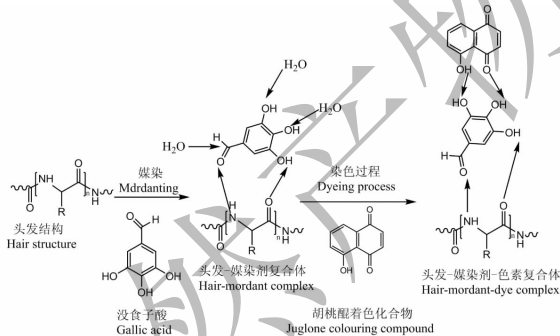


图8 头发-没食子酸-胡桃醌相互作用的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the interaction of nature hair-gallic acid-juglone

kJ/mol,是没食子酸的4倍。这很好地说明了加入没食子酸使胡桃醌分子更牢固地与五肽模型结合。

3.6 染色机理探究

图8显示了没食子酸对胡桃醌在头发上的媒染机理图。随着没食子酸的加入,胡桃醌与角蛋白之间的成键方式改变,没食子酸上存在的羟基和羧基可以同时与胡桃醌以及没食子酸形成更加稳定的氢

键,在两者中间起到了一个嫁接媒染的作用^[4]。后来形成的氢键具有更低的化学能,从而使得整个体系更加得稳定,也因此胡桃醌分子更不容易被水分子取代发生解吸。这就解释了在洗涤脱色实验中,没食子酸能够使得染后头发具备了更强的色牢度。因为没食子酸在胡桃醌与角蛋白之间的连接作用能够有效地阻止胡桃醌发生解吸,所以在低初始浓度下,胡桃醌分子全部吸附到了头发角蛋白上,使得溶液的平衡浓度 C_e 几乎为0。同时温度对染料的吸附也有巨大影响,高温有助于毛鳞片打开得更彻底,因此染料分子可以进一步渗透到头发内部,导致吸附量变大。但是同温度下,加入没食子酸后胡桃醌的吸附量依旧比不加没食子酸的要偏大一点,这也是归功于没食子酸的嫁接媒染作用,其使得胡桃醌分子不易从头发上分离。

4 结论

本文研究了没食子酸对天然植物染料胡桃醌染色的影响,对其染色性能和吸附行为进行研究。在染后头发洗涤的实验中,没食子酸起到了很好的媒染效果,极大的增强了其染后头发颜色的色牢度,对于胡桃醌来说,其是一种有效的天然媒染剂。在吸附研究中,发现没食子酸的加入可以使得溶液中更多的胡桃醌被吸附在头发上,提高了胡桃醌的饱和和吸附量,并且降低了胡桃醌的解吸率。量子化学计算结果表明,没食子酸在角蛋白和胡桃醌之间起到了媒染的作用,可以使整个体系的化学能变的更低,因此具备更加稳定的性质,从而减小胡桃醌的解吸概率。结合量子化学计算和实验结果提出了没食子酸的媒染机理,认为没食子酸在染色过程中充当连接作用,其效果和金属媒染剂一样,能同时与染料和头发形成化学键,增强了染料的色牢度。该研究为寻找有效的天然媒染剂奠定了一定的理论基础。

参考文献

- 1 Dario MF, Pahl R, Castro JR, et al. Efficacy of *Punica granatum* L. hydroalcoholic extract on properties of dyed hair exposed to UVA radiation [J]. J Photoch Photobio B, 2013, 120:142-147.
- 2 Shi HY, Gao HY, Zi HM. Dyeing properties and component analysis of pigment in green husk of walnut (*Juglans regia* L.) [J]. Nat Prod Res Dve (天然产物研究与开发), 2017, 29:40-45.
- 3 Korac RR, Khambholja KM. Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation [J]. Phcog Rev, 2011, 5:164.

- 4 Bukhari MN, Shabbir M, Rather LJ, et al. Dyeing studies and fastness properties of brown naphthoquinone colorant extracted from *Juglans regia L* on natural protein fiber using different metal salt mordants[J]. *Textile Cloth Sustian*, 2017, 3(1): 1-9.
- 5 Manian AP, Paul R, Bechtold T. Metal mordanting in dyeing with natural colourants[J]. *Color Technol*, 2016, 132: 107-113.
- 6 Dalby G. Greener mordants for natural coloration[J]. *J Soc Dyes Colour*, 1993, 109(1): 8-9.
- 7 Ebrahimi I, Gashti MP. Extraction of juglone from *Pterocarya fraxinifolia* leaves for dyeing, anti-fungal finishing, and solar UV protection of wool[J]. *Color Technol*, 2015, 131: 451-457.
- 8 Shi HY. Dyeing property and mechanism of pigment in green husk of walnut (*Juglans regia L.*) [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2017.
- 9 Daglia M, Lorenzo AD, Nabavi SF, et al. Polyphenols: Well Beyond the antioxidant capacity: gallic acid and related compounds as neuroprotect[J]. *Curr Pharm Biotechnol*, 2014, 15: 362-372.
- 10 Boonsong P, Laohakunjit N, Kerdchoechuen O. Natural pigments from six species of thai plants extracted by water for hair dyeing product application[J]. *J Clean Prod*, 2012, 37: 93-106.
- 11 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[J]. *Dyes Pigm*, 2013, 97: 9-18.
- 12 Jiang S, Lyu LL, Guo HW. Adsorption of methylene by hazelnut shell powder[J]. *Nat Prod Res Dve* (天然产物研究与开发), 2017, 29: 110-113.
- 13 Ilhan U. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan[J]. *Dyes Pigm*, 2006, 70: 76-83.
- 14 Parry DAD, Smith TA, Rogers MA, et al. Human hair keratin-associated proteins: sequence regularities and structural implications[J]. *J Struct Biol*, 2006, 155: 361-369.
- 15 Parry DAD, Fraser RDB, Squire JM. Fifty years of coiled-coils and α -helical bundles: A close relationship between sequence and structure[J]. *J Struct Biol*, 2008, 163: 258-269.
- 16 Konig FB, Schonbohm J, Bayles D. AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules [J]. *J Comput Chem*, 2001, 22: 545-555.
- 17 Morel OJX, Christie RM. Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing [J]. *Chem Rev*, 2011, 111: 2537-2561.
- 18 Hou XL, Yang RL, Xu HL, et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of silk dyed with sodium copper chlorophyllin[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 8341-8347.
- 19 Chairat M, Rattanaphani S, Bremner JB, et al. An absorption spectroscopic investigation of the interaction of lac dyes with metal ions[J]. *Dyes Pigm*, 2004, 63: 141-150.
- 20 Chairat M, Rattanaphani S, Bremner JB, et al. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton[J]. *Dyes Pigm*, 2008, 76: 435-439.

(上接第 1061 页)

- 6 Ganzera M, Sturm S. Recent advances on HPLC/MS in medicinal plant analysis-An update covering 2011-2016[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 147: 211-233.
- 7 Wu H, Chen Y, Li QL, et al. Intervention effect of Qi-Yu-San-Long decoction on Lewis lung carcinoma in C57BL/6 mice: Insights from UPLC-QTOF/MS-based metabolic profiling[J]. *J Chromatogr B: Anal Technol Biomed Life Sci*, 2018, 1102-1103: 23-33.
- 8 Zhang FX, Li M, Qiao LR, et al. Rapid characterization of Ziziphi Spinosae semen by UPLC/Qtof MS with novel informatics platform and its application in evaluation of two seeds from Ziziphus species[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 122: 59-80.
- 9 Mi N, Cheng TF, Li HL, et al. Metabolite profiling of traditional Chinese medicine formula Dan Zhi tablet: An integrated strategy based on UPLC-QTOF/MS combined with multivariate statistical analysis[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 164: 70-85.
- 10 Li YJ, Wei HL, Qi LW, et al. Characterization and identification of saponins in *Achyranthes bidentata* by rapid-resolution liquid chromatography with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010, 24: 2975-2985.
- 11 Jiang Y, Liu FJ, Wang YM, et al. Dereplication-guided isolation of novel hepatoprotective triterpenoid saponins from *Celosia Semen* by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, 132: 148-155.
- 12 Le PM, McCooeye M. Application of UPLC-QTOF-MS in MS (E) mode for the rapid and precise identification of alkaloids in goldenseal (*Hydrastis canadensis*) [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406: 1739-1749.