

无患子皂苷结构及其对头发的影响

毛勇进

(广东菁萃生物科技有限公司, 广东中山, 528400)

摘要:本研究分析了无患子皂苷结构与常用表面活性剂的不同, 推测无患子皂苷对头发的损伤较小。基于推测, 选取十二烷基硫酸钠(SLES)作为无患子皂苷的对照, 进行毛鳞片修护测试、光泽度测试、拉伸力学性能测试。测试结果显示, 相对于SLES, 无患子皂苷具有修护毛鳞片的效果; 具有改善头发光泽度的效果; 具有改善头发强韧度的效果; 测试结果印证了前面的推测。

关键词:无患子; 皂苷; 表面活性剂; 头发**作者简介:**毛勇进, 博士, 广东菁萃生物科技有限公司总经理, 长期从事纯天然植物表面活性剂方向的研究。E-mail:1131932073@qq.com。

无患子属无患子科(Sapindaceae), 植物拉丁学名Sapindus Mukorossi Gaertn, 俗称木患子、油患子、菩提树、苦患树、黄目树(目浪树)、油罗树(洗手果)。我国主要产于东部、南部至西南部地区。各地寺庙、庭园和村边常见栽培。日本、朝鲜、中南半岛和印度等地也常有栽培^[1]。无患子果皮含有丰富的皂苷, 只要用水搓揉便会产生泡沫, 是古代的主要清洁剂之一。无患子皂苷主要包括四种类型: 五环三萜类齐墩果烷型、四环三萜类大戟烷型、达玛烷型和倍半萜型, 其中以五环三萜类齐墩果烷型为主^[2, 3]。

五环三萜类齐墩果烷型皂苷由皂苷元与不同类型糖链构成, 其中葡萄糖基(或其他糖基)组成的糖链亲水, 皂苷元疏水, 这一结构特性决定了皂苷具有较强的表面活性作用。无患子中主要的五环三萜类齐墩果烷型皂苷的分子结构见表1。按含量加权分析推断无患子总皂苷的平均分子量为882.5。^[3]

表2是洗护产品中常用的表面活性剂的结构和相对分子质量。

表2 常用表活的结构和相对分子质量

名称	结构式	相对分子质量
硬脂酸钾		322.57
十二烷基硫酸钠		288.379
十二烷基醚硫酸钠		332~420
椰油酰胺丙基甜菜碱		342.52
月桂酰肌氨酸钠		293.38
癸基葡糖苷		320.22

表1 五环三萜类齐墩果烷型皂苷结构

名称	皂苷结构	分子式/分子量	R1	R2
Mukurozi-saponin Y		C ₅₈ H ₉₄ O ₂₆ /1206	Ara ₂ -Rha ₃ -Ara	glc(1→2)glc
Mukurozi-saponin X		C ₅₃ H ₈₆ O ₂₂ /1074	Ara ₂ -Rha ₃	glc(1→2)glc
Sapindoside B		C ₄₆ H ₇₄ O ₁₆ /882	Ara ₂ -Rha ₃ -Ara	H
Sapindoside A		C ₄₁ H ₆₆ O ₁₂ /750	Ara ₂ -Rha	H
Mukurozi-saponin E1		C ₄₈ H ₇₆ O ₁₇ /924	Ara ₂ -Rha ₃ -Ara ₃ -OAc	H
Sapindoside L		C ₄₈ H ₇₆ O ₁₇ /924	Ara ₂ -Rha ₃ -Ara ₄ -OAc	H
Mukurozi-saponin G		C ₅₀ H ₇₈ O ₁₈ /966	Ara ₂ -Rha ₃ -Xyl _{2-Ac}	H
Sapindoside M		C ₅₀ H ₇₈ O ₁₈ /966	Ara ₂ -Rha ₃ -Xyl _{4-Ac}	H

从表1和表2中可以看出，五环三萜类齐墩果烷型皂苷与常用表面活性剂有2大显著差异：（1）分子量的差异。五环三萜类齐墩果烷型皂苷平均分子量为882.5，是表2常用表面活性剂分子量的2~3倍。（2）疏水基结构的差异。五环三萜类齐墩果烷型皂苷的疏水基是五个六元环相连的皂苷元，而常用表面活性剂的疏水基是C10~C18的长碳链，两者在结构上差异较大。

头发的表层结构详见图1、图2，头发的最外层为外 β -层。外 β -层有与蛋白质共价连接的18-甲基甘（烷）酸酯（18-MEA）层^[4]。

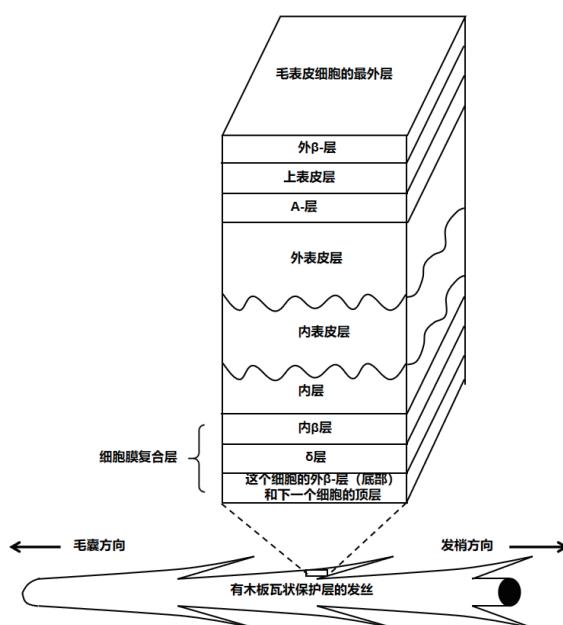


图1 沿着头发丝呈木板瓦状排列，由表皮细胞顶层自上而下表皮细胞结构示意图

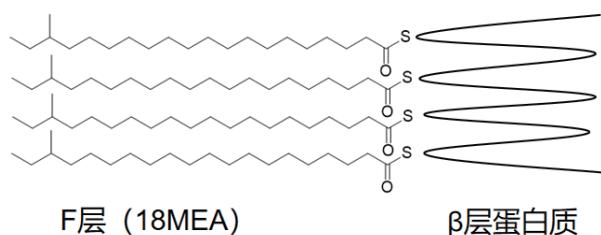


图2 在毛表皮表面通过硫代酸酯键18-甲基甘(烷)酸酯与 β -层蛋白质共价连接的示意图

由于头发的最外面是18-甲基甘（烷）酸酯（18-MEA）层，疏水性强。表面活性剂接触头发时，由于疏水作用，疏水基会与18-MEA层吸附在一起。常用表面活性剂细长的疏水基会插入到18-MEA层，冲洗的时候会带走部分18-MEA，从而造成对头发的损伤。五环三萜类齐墩果烷型皂苷的结构和分子量决定了它的疏水基插入18-MEA层的概率较常用表面活性剂低，所以理论上五环三萜类齐墩果烷型皂苷对头发的损伤会更小。头发被表面活性

剂损伤，会在导致头发毛鳞片规整和闭合程度变差、头发的光泽度变差、头发的拉伸力学性能变差。

在洗发水中，目前最常用的表面活性剂为十二烷基醚硫酸钠（SLES）。

本研究将对比无患子皂苷和SLES对洗涤后对头发的影响，包括毛鳞片规整和闭合程度、光泽度、拉伸力学性能。这方面的研究很少，本研究也算是一种尝试。

1. 实验部分

1.1 主要材料、试剂与仪器

发束，上海灿钰商贸有限公司。

无患子皂苷提取液是无患子果用多种固液分离纯化技术获得的浅黄色透明溶液，由广州青萃生物科技有限公司生产和提供，配置成10%含量的溶液供实验使用；十二烷基醚硫酸钠（SLES）为70%含量的分析纯，配置成10%含量的溶液供实验使用。

分析天平，型号PX423ZH，奥豪斯仪器（常州）有限公司；SEM扫描电镜，型号Apreo 2C，赛默飞世尔科技公司；光泽度测试仪，型号Skin-Glossymeter GL 200，Courage + Khazaka electronic GmbH公司；头发多功能测试系统，型号fibra.one，Dia-Stron公司。

1.2 试验方法

1.2.1 毛鳞片修护测试

取2束受损蓬松发束，随机分2组，对照组和样品组各1束，使用1mL的10%SLES溶液进行基础清洗。

使用1mL的10%无患子皂苷溶液在样品组发丝表面均匀使用，揉搓时间加冲洗时间一共3分钟，冲洗干净，一共洗涤6次。对照组发束使用1mL的10%SLES溶液进行清洗，处理方式同样品组。完成后将发束悬挂在26±2℃、60±10%RH的恒温恒湿环境中干燥、平衡24小时。

随机选取对照组和样品组发束中各5根头发拍摄扫描电镜。

1.2.2 光泽度测试

取10束发束，随机分2组，对照组和样品组各5束，每束发束使用1mL的10%SLES溶液进行基础清洗，然后悬挂在恒温恒湿环境中平衡过夜。

使用光泽度测试仪测量发束的光泽度参数值，每束发束从上到下均匀测量10次（处理前）。

使用1mL的10%无患子皂苷溶液在样品组发丝表面均

匀使用，揉搓时间加冲洗时间一共3分钟，冲洗干净，一共洗涤6次。对照组发束使用1mL的10%SLES溶液进行清洗，处理方式同样品组。完成后将发束悬挂在 $26 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 10\%$ RH的恒温恒湿环境中干燥、平衡24小时。

待头发干燥后，使用光泽度测试仪测量发束的光泽度参数10次（处理后）。

1.2.3 拉伸力学性能测试

取2束发束，随机分2组，对照组和样品组各1束，每束发束使用1mL的10%SLES溶液进行基础清洗。

使用1mL的10%无患子皂苷溶液在样品组发丝表面均匀使用，揉搓时间加冲洗时间一共3分钟，冲洗干净，一共洗涤6次。对照组发束使用1mL的10%SLES溶液进行清洗，处理方式同样品组。完成后将发束悬挂在 $26 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 10\%$ RH的恒温恒湿环境中干燥、平衡24小时。

从样品组与对照组处理的发束头发中分别选取100根头发进行制样，使用头发多功能测试系统进行头发拉伸力学性能测试。

2. 结果与讨论

2.1 毛鳞片修护测试

图3列出了对照组和样品组发束2000放大倍数下头发电镜扫描图片，通过图片可以看出，对照组发束毛鳞片排列较不规整，闭合程度差；样品组发束毛鳞片排列较规整，闭合程度好。说明测试样品对损伤发束的毛鳞片（毛鳞片闭合程度）有修护效果。

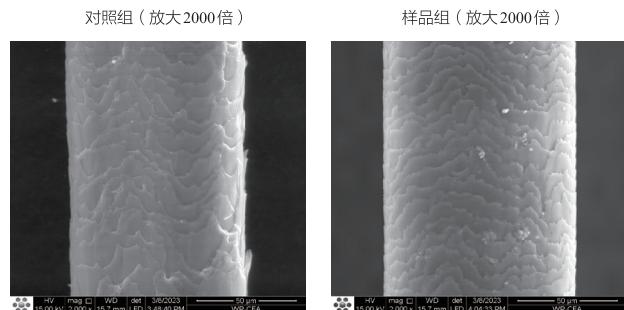
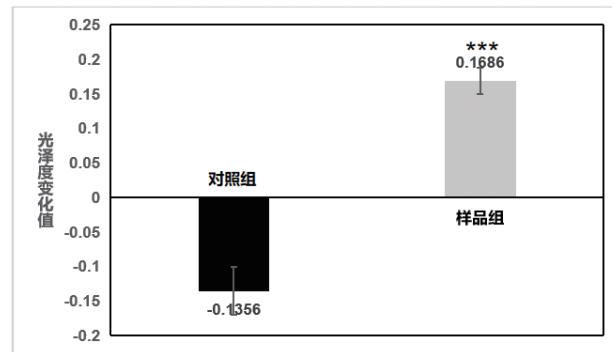


图3 电镜扫描图片对比图

2.2 光泽度测试

光泽度测试结果见图4。对照组处理后，光泽度下降0.1356；样品组处理后，光泽度上升0.1686。应用SPSS软件对样品组和对照组的光泽度变化值参数进行统计分析，检验水平 $\alpha=0.05$ ，样品组光泽度变化值较对照组提升且结果具有显著性差异($p<0.001$)，表示测试样品具有改善发束

光泽度的效果。

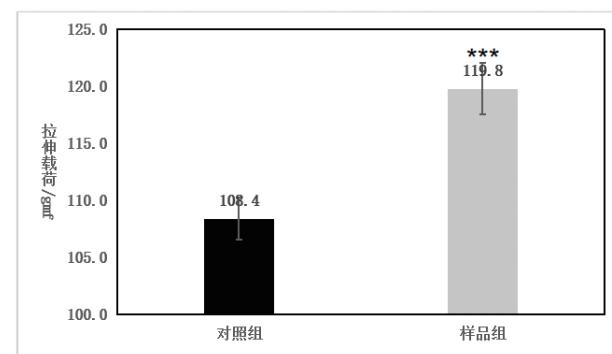


注：“*”表示 $p<0.05$ ；“**”表示 $p<0.01$ ；“***”表示 $p<0.001$ 。光泽度值变化越大，说明产品改善发束光泽度效果越好。

图4 光泽度测试变化值及结果图形分析

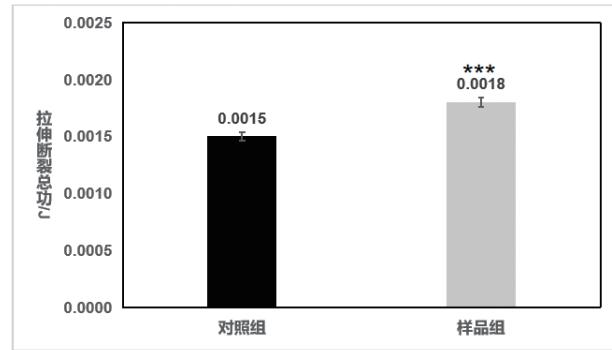
2.3 拉伸力学性能测试

2组发束各取100根头发进行单根头发拉伸强度试验，拉伸载荷和拉伸断裂总功结果如图5、图6所示。



注：“*”表示 $p<0.05$ ；“**”表示 $p<0.01$ ；“***”表示 $p<0.001$ 。拉伸载荷越大，产品越能强韧发丝。

图5 头发拉伸载荷对照图形分析



注：“*”表示 $p<0.05$ ；“**”表示 $p<0.01$ ；“***”表示 $p<0.001$ 。拉伸断裂总功越大，产品越能强韧发丝。

图6 拉伸断裂总功对照图形分析

由图5可得知，对照组的拉伸载荷为108.4gmf，样品组的拉伸载荷为119.8gmf。由图6可得知，对照组的拉伸断裂总功为0.0015J，样品组的拉伸断裂总功为0.0018J。应用SPSS软件对样品组和对照组的头发拉伸力学性能进行统计分析，检验水平 $\alpha=0.05$ ，样品组拉伸载荷和拉伸断

裂总功较对照组提高且结果均具有显著性差异(拉伸载荷 $p<0.001$, 拉伸断裂总功 $p<0.001$), 表示测试样品具有改善发束强韧度的效果。

3. 结论

测试结果显示, 相对于 SLES, 无患子皂苷具有修护毛鳞片的效果; 具有改善头发光泽度的效果; 具有改善头发强韧度的效果。测试结果印证了无患子皂苷对头发的损伤较常用表面活性剂对头发的损伤小的推论。

在上述的测试中, 都是对发束进行了6次的洗涤, 就表现出显著性的差异, 说明不同表活对头发的损伤差异是

巨大的。外推至洗发水, 不同体系的洗发水对头发的损伤差异也可能是巨大的。

表面活性剂对头发如此, 是不是对头皮也是如此呢? 有待进一步的研究。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国植物志, 第四十七卷(第1分册)[M].北京: 科学出版社, 2010.
- [2] 伍恒. 无患子皂苷的发酵法纯化及应用性能研究[D].[硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [3] 张翠. 无患子总皂苷制备工艺研究[D].[硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [4] 裴炳毅、高志红. 现代化妆品科学与技术[M]. 北京: 中国轻工业出版, 2016.

The Structure of Saponins from *Sapindus Mukorossi Gaertn* and Their Effects on Hair

Mao Yong-jin

(Guangdong Jipure Biotechnology Ltd, Zhongshan, Guangdong, 528400)

Abstract : This study analyzed the difference in the structure of saponins from *Sapindus Mukorossi Gaertn* and commonly used surfactants, and speculated that saponins from *Sapindus Mukorossi Gaertn* have less damage to hair. On this basis, sodium lauryl ether sulfate (SLES) was selected as comparison to saponins from *Sapindus Mukorossi Gaertn*, in which hair scale repair test, glossiness test, and tensile mechanical property test were conducted. The results showed that compared to SLES, saponins from *Sapindus Mukorossi Gaertn* have apparent effects in repairing hair scales, improving hair glossiness and strength. The demonstrated results confirmed the previous speculation.

Keywords : *Sapindus Mukorossi Gaertn*; saponins; surfactant; hair

