

ĐIỀU CHẾ THUỐC NHUỘM TÓC CÓ NGUỒN GỐC THIÊN NHIÊN TỪ VỎ QUẢ LÝ CHUA ĐEN

Khi mà thuốc nhuộm tóc trở nên phổ biến trong đời sống, những nghi ngại về mức độ an toàn của nó đối với sức khỏe người dùng ngày càng gia tăng. Nhiều báo cáo đã chỉ ra những nguy cơ ung thư từ các thành phần trong thuốc nhuộm tóc. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của GS Richard S. Blackburn thuộc Học viện Hóa học, Đại học Leeds (Vương quốc Anh) đã đề nghị phát triển một loại thuốc nhuộm tóc mới từ các thành phần anthocyanin trong vỏ của quả lý chua đen nhằm thay thế thuốc nhuộm có nguồn gốc từ các sản phẩm dầu mỏ trên thị trường hiện nay. Sản phẩm thuốc nhuộm tóc mới này không chỉ tạo màu đẹp, bền trong một thời gian dài mà còn thân thiện với môi trường và an toàn cho người dùng.

Thành phần của thuốc nhuộm tóc

Sản xuất thuốc nhuộm tóc là một trong những ngành công nghiệp tăng trưởng mạnh với lợi nhuận trên 10 tỷ USD mỗi năm nhờ vào số lượng người nhuộm tóc tại tiệm hoặc tại nhà liên tục gia tăng trong thời gian qua [1, 2]. Giữa nhiều loại sản phẩm thuốc nhuộm khác nhau, thuốc nhuộm tóc dài hạn chiếm từ 70 đến 80% thị phần [3]. Thành phần của chúng bao gồm các tiền chất sau: (i) amine thơm có nhóm thế hydroxy hoặc amino ở vị trí orto hoặc para; (ii) hợp chất thơm với các nhóm cho electron sắp xếp ở vị trí meta lẫn nhau, (iii) một hợp chất oxy hóa [1, 3]. Hai thành phần đầu vốn không màu nhưng khi được phân tán trên sợi tóc sẽ thực hiện các quá trình oxy hóa để tạo ra hợp chất mang màu. Những hợp chất mang màu này thường rất bền, có thể giữ màu trên tóc ít nhất sau 24 lần gội đầu.

Mặc dù vậy, những tiền chất này thường có nguồn gốc từ than đá, một nguồn nhiên liệu hóa thạch cần hạn chế trong tương

lai. Đồng thời, nhiều nguy cơ đối với sức khỏe con người do sử dụng thuốc nhuộm tóc đang dần được phát hiện. Cụ thể, độc tính của các hợp chất amine thơm hiện diện trong hầu hết hỗn hợp tiền chất rất đáng lo ngại đối với người tiêu dùng. Nhiều hợp chất aniline có thể gây ra ung thư, các khối u, biến dị và ảnh hưởng đến sinh sản [4, 5]. Ngoài ra, một vài nghiên cứu đã chứng minh p- và m-phenylenediamine cũng như p-toluenediamine là những chất gây dị ứng cực mạnh [6]. Nhưng tiếc thay, những hợp chất này đều là thành phần rất quan trọng trong hầu hết các sản phẩm nhuộm tóc để tạo sắc thái tối cho

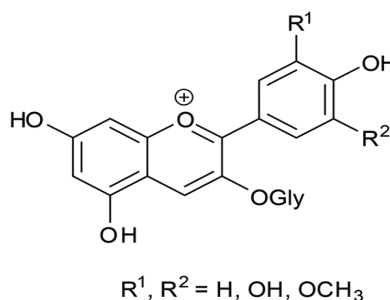
màu. Tương tự, trong các sản phẩm thuốc nhuộm tóc ngắn hạn có rất nhiều phẩm nhuộm được biết đến có tính ăn mòn và kích thích [5]. Tất cả những yếu tố trên đã khiến giới khoa học liên tục đề nghị nghiên cứu những sản phẩm thuốc nhuộm mới có nguồn gốc thiên nhiên chứa hoạt chất không độc hại và không gây dị ứng.

Chất màu từ thiên nhiên

Anthocyanin từ lâu đã được biết đến là nhóm các chất màu polyphenolic lớn nhất trong thế giới thực vật. Các chất màu này không độc hại, có thể tan trong nước và tạo ra rất nhiều màu sắc đa dạng cho rau củ, trái cây và

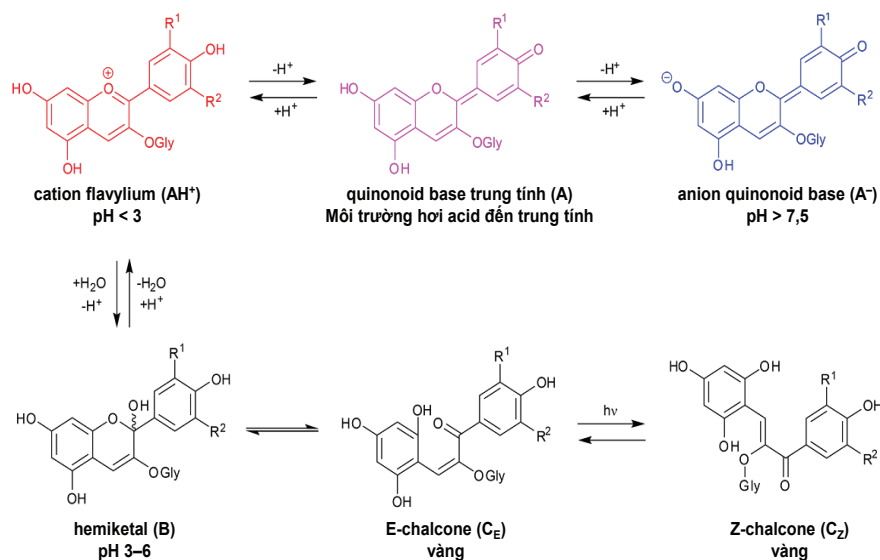
Bảng 1. Cấu trúc và cực đại hấp thu ánh sáng (nm) của một số phân tử anthocyanin phổ biến.

Anthocyanin	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)
Pelagonidin	H	H	503
Cyanidin	OH	H	517
Peonidin	OCH ₃	H	517
Delphinidin	OH	OH	526
Petunidin	OCH ₃	OH	526
Malvidin	OCH ₃	OCH ₃	529



hoa, chẳng hạn như màu hồng, đỏ, tím hoặc xanh dương. Màu sắc của chúng được quyết định bởi số lượng nhóm hydroxyl cũng như số lượng, bản chất và vị trí của các tiểu phân đường (glycoside) [7]. Bảng 1 liệt kê 6 phân tử anthocyanin với cấu trúc phân tử khác nhau, vốn là những thành phần phổ biến nhất trong thực phẩm [8, 9].

Nhiều nhà khoa học nhận thấy pH môi trường có ảnh hưởng rất đặc biệt đến màu sắc của các hợp chất này, do pH có khả năng tác động trực tiếp đến trạng thái cân bằng của phân tử anthocyanin trong các phản ứng acid-base theo hai con đường, thuận lợi động học và thuận lợi nhiệt động học (hình 1) [10]. Khi pH dung dịch <3, bột màu này có màu đỏ với trạng thái tồn tại chủ yếu là cation flavylium rất bền vững (AH^+). Khi pH tăng, ion AH^+ ($pK_{a1} \approx 3,7$) sẽ nhường bớt H^+ để hình thành phân tử quinonoid base trung tính (A) có màu tím. Nếu pH tiếp tục tăng, phân tử trung hòa điện sẽ bị anion hóa ($pK_{a2} \approx 7$), tạo ra anion quinonoid base có màu xanh dương [11, 12]. Các tiểu phân trên đều là các sản phẩm thuận lợi về mặt động học. Ngược lại, sản phẩm thuận lợi về mặt nhiệt động học như hemiketal (B) không màu thường được tạo thành khá chậm thông qua quá trình hydrat hóa khi pH >2. Việc mở vòng phân tử mặc dù chậm hơn quá trình loại bỏ H^+ nhưng lại nhanh hơn nhiều so với quá trình hydrat hóa, dẫn đến sự hình thành cấu trúc E-chalcone (C_E) có màu vàng. Một khi được hình thành, C_E có thể tự chuyển hóa thành đồng phân Z-chalcone (C_Z) [13]. Mặc dù anthocyanin có thể tồn tại ở tất cả các dạng



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến cấu trúc và màu sắc của anthocyanin.

trên trong dung dịch nước, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra nếu pH dung dịch >4, hemiketal không màu sẽ là dạng tồn tại chủ yếu nhất [10]. Tương tự, Cabrita và các cộng sự đã chứng minh được pelargonidin, peonidin và malvidin (tất cả các dạng có 1 nhóm OH trên vòng B) đều bền vững ở pH 8-9, đồng thời tạo màu xanh dương rất đậm, cho thấy quinonoidal base là dạng tồn tại chủ yếu trong hỗn hợp [14].

Nhờ sở hữu màu sắc đa dạng cùng tính chất an toàn, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng bột màu anthocyanin để thay thế phẩm nhuộm tổng hợp trong công nghệ thực phẩm. Theo đó, anthocyanin đã được chấp nhận rộng rãi làm màu thực phẩm, nước uống trong Liên minh châu Âu, Nhật Bản, Hoa Kỳ và nhiều quốc gia khác. Cụ thể, chiết xuất vỏ trái nho được sử dụng làm chất màu từ hơn 100 năm, với ứng dụng đầu tiên là làm tăng cường màu cho rượu. Trong lĩnh vực tạo màu cho mỹ phẩm, anthocyanin cũng ngày càng được quan tâm.

Thực tế, mức độ hiệu quả và khả năng ứng dụng của anthocyanin phụ thuộc vào việc duy trì độ bền, hoạt tính sinh học và hàm lượng của chất mang màu này. Tuy nhiên, đa phần các anthocyanin đều kém bền và dễ phân hủy, đặc biệt khi thay đổi pH hoặc dưới tác động của nhiệt độ và ánh sáng. Ngoài ra nguồn anthocyanin còn bị giới hạn do thiếu các nguồn nguyên liệu thô phù hợp. Trong bối cảnh đó, vỏ của quả lý chua đen (hình 2) đã thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học khi sở hữu hơn 15 sản phẩm anthocyanin, mặc dù 4 trong số 15 anthocyanin đã chiếm hơn 97% thành phần của quả [15]: Cyanidin-3-O-rutinoside (Cy3rut) chiếm 33-38%, delphinidin-3-O-rutinoside (Dp3rut) chiếm 27-34%, cyanidin-3-O-glucoside (Cy3glc) chiếm 8-10% và delphinidin-3-O-glucoside cũng chiếm 8-10% (Dp3glc) [16].

Xuất phát từ những phát hiện trên, nhóm nghiên cứu của GS Richard S. Blackburn thuộc Học



Hình 2. Quả lý chua đen.

viện Hóa học, Đại học Leeds (Vương quốc Anh) đã đề nghị phát triển một loại thuốc nhuộm tóc mới từ các thành phần anthocyanin trong vỏ của quả lý chua đen, vốn thường bị bỏ đi trong quá trình khai thác nhằm thay thế thuốc nhuộm có nguồn gốc từ các sản phẩm dầu mỏ trên thị trường hiện nay [17].

Ly trích anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen

Tại Anh, quả lý chua đen sau khi thu hoạch sẽ được ép lấy nước cốt để sản xuất sirô Ribena. Phần bã bị bỏ đi thường chứa vỏ (50% khối lượng), hạt (45% khối lượng) và cuống (5% khối lượng). Nhóm nghiên cứu của GS Blackburn đã tiến hành tách bỏ hạt và cuống, giữ lại phần vỏ quả để trích ly chất màu. Đầu tiên, 30 g vỏ quả lý chua đen được ngâm trong 600 ml nước đã acid hóa bằng HCl (nồng độ 0,01%) rồi khuấy đều trong 2 giờ bằng máy khuấy từ. Phần dung dịch nước sau đó sẽ được đưa vào cột sắc ký Amberlite XAD-7HP để thu được một chất lỏng không màu. Chất lỏng này tiếp tục được acid hóa bằng dung dịch ethanol chứa HCl (nồng độ 0,01%). Cuối cùng, hỗn hợp được cô quay trong chân không nhằm loại bỏ toàn bộ dung môi,

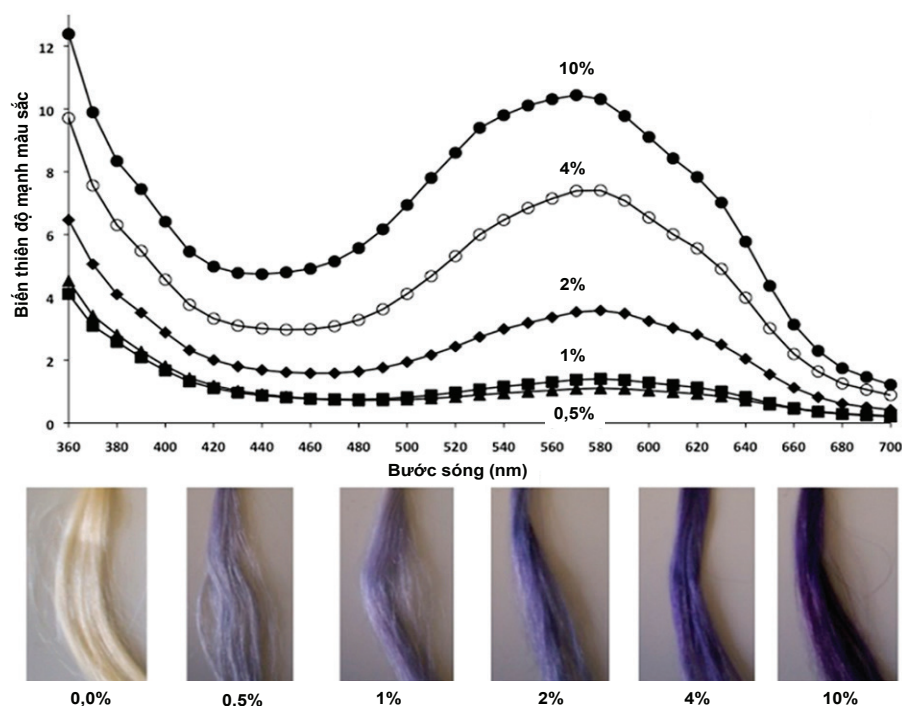
nghiên mịn để thu được 660 mg chất rắn vô định hình (hiệu suất 2,2%). Phân tích HPLC cho thấy sản phẩm chứa 4 anthocyanin: Dp3rut (45%), Cy3rut (31%), Dp3glc (16%) và Cy3glc (8%).

Thử nghiệm nhuộm tóc với chiết xuất từ vỏ quả lý chua đen

Với hàm lượng các anthocyanin như trên, nhóm nghiên cứu quyết định thử nghiệm nhuộm tóc để đánh giá màu sắc của thuốc nhuộm. Cụ thể, trước khi nhuộm, các lọn tóc bạch kim sáng được gội bằng dầu gội đầu thông thường rồi sấy khô bằng máy sấy tóc. Tiếp theo bột màu thu được từ vỏ quả lý chua đen được hòa tan trong 5 ml dung dịch đậm acid citric/sodium citrate (pH 3,0) ở 20°C. Các mẫu tóc (100 mg) được cho vào dung dịch và khuấy đều trong 1 giờ ở 20°C. pH dung

dịch được theo dõi và duy trì trong suốt quá trình khuấy. Tỷ lệ khối lượng của anthocyanin so với tóc sử dụng được chọn lần lượt là 0,5, 1, 2, 4 và 10%. Sau khi nhuộm, các mẫu tóc được rửa dưới nước ấm rồi sấy khô bằng máy sấy tóc ở chế độ nhiệt độ thấp.

Hình 3 thể hiện phổ hấp thu khả kiến của các mẫu tóc sau khi nhuộm với chiết xuất anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen. Tất cả các mẫu đều có màu xanh dương với cường độ cao. Điều thú vị là màu xanh dương này ứng với vùng hấp thu có bước sóng đạt cường độ cực đại ở 580 nm, tương ứng với sự hiện diện của anion quinonoid base (A^-) trong khi các dẫn xuất anthocyanin trước khi nhuộm lên tóc đều được chuẩn bị trong dung dịch ở pH 3, giá trị mà đúng ra thành phần quinonoid base trung tính (A) với màu tím mới chiếm



Hình 3. Phổ hấp thu khả kiến và màu sắc của các mẫu tóc đã được nhuộm bằng chiết xuất anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen với các hàm lượng khác nhau (0,5 đến 10,0%).

phần nhiều. Kết quả này cho thấy, có thể các lợn tóc khi được khuấy trong dung dịch anthocyanin đã cung cấp môi trường trung hòa giúp các phần tử anthocyanin chuyển qua dạng A⁻.

Bảng 2 trình bày sự thay đổi màu của mẫu tóc đã được nhuộm với hỗn hợp chứa 10% chiết xuất anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen sau những lần gội đầu. Kết quả cho thấy, phẩm nhuộm có độ bền cao trên tóc, với chỉ 10% màu sắc bị rửa đi sau 12 lần gội đầu. Khả năng kết dính hiệu quả này được cho là đến từ tương tác làm bền hóa giữa thành phần anthocyanin với các khung mạng giàu protein của tóc, nhờ đó đảm bảo mức độ hấp phụ cao và giảm khả năng phân hủy của các phân tử anthocyanin.

Bảng 2. Biến thiên độ mạnh màu sắc (K/S) của mẫu thuốc nhuộm (10% anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen) sau những lần gội đầu.

Số lần gội	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	K/S	% thay đổi
0	580	11,67	
3	580	11,17	4,3
12	580	10,46	10,4

Như vậy, nhóm nghiên cứu của GS Richard S. Blackburn bước đầu đã thành công trong việc phát triển một loại thuốc nhuộm mới với thành phần anthocyanin từ vỏ quả lý chua đen. Sản phẩm này không những không độc hại đối với sức khỏe người sử dụng nhờ nguồn gốc thân thiện với thiên nhiên mà còn tạo màu đẹp, có tính bền cao khi nhuộm lên tóc. Ngoài ra, nhờ tận dụng nguồn bã thải bỏ đi của quả lý chua đen, nghiên cứu đã góp phần làm giảm sự phụ thuộc

của công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm vào các chế phẩm dầu mỏ, giúp bảo vệ môi trường, mở ra nhiều triển vọng nghiên cứu trong tương lai gần.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] O.J.X. Morel, R.M. Christie (2011), "Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing", *Chem. Rev.*, **111**, pp.2537-2561.
- [2] K.H. Kim, E. Kabir, S.A. Jahan (2016), "The use of personal hair dye and its implications for human health", *Environ. Int.*, **89**, pp.222-227.
- [3] J.S. Anderson, "The chemistry of hair colorants", *J. Soc. Dyers Colour.*, **116**, pp.193-196.
- [4] H.M. Bolt, K. Golka (2007), "The debate on carcinogenicity of permanent hair dyes", *Crit. Rev. Toxicol.*, **37**, pp.521-536.
- [5] D.M. Lewis, J. Mama, J. Hawkes (2013), "A review of aspects of oxidative hair dye chemistry with special reference to N-nitrosamine formation", *Materials*, **6**, pp.517-534.
- [6] H. Sosted, T. Rustemeyer, M. Goncalo, M. Bruze, A. Goossens, A.M. Gilmenez-Arnau, C.J.L. Coz, I.R. White, T.L. Dlepgen, K.E. Andersen, T. Agner, H. Malbach, T. Menne, J.D. Johnansen (2013), "Contact allergy to common ingredients in hair dyes", *Contact Dermatitis*, **69**, pp.32-39.
- [7] G. Mazza, R. Brouillard (1990), "The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions", *Phytochemistry*, **29**, pp.1097-1102.
- [8] M.M. Giusti, R.E. Wrolstad, "Acyated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems: a review", *Biochem. Eng. J.*, **14**, pp.217-225.
- [9] P. Arapitsas, P.J.R. Sjoberg, C. Turner (2008), "Characterisation of anthocyanins in red cabbage using high resolution liquid chromatography coupled with photodiode array detection and electrospray ionization-linear ion trap mass spectrometry", *Food Chem.*, **109**, pp.219-226.
- [10] F. Pina, M.J. Melo, C.A.T. Laia, A.J. Parola, J.C. Lima (2012), "Chemistry and applications of flavylum compounds: a handful of colours", *Chem. Soc. Rev.*, **41**, pp.869-908.
- [11] R.E. Wrolstad (2004), "Anthocyanin pigments - bioactivity and coloring properties", *J. Food Sci.*, **69**, pp.C419-C425.
- [12] K. Yoshida, M. Mori, T. Kondo (2009), "Blue flower color development by anthocyanins: from chemical structure to cell physiology", *Nat. Prod. Rep.*, **26**, pp.884-915.
- [13] C. Houbiers, J.C. Lima, A.L. Macanita, H. Santos (1998), "Color stabilization of malvidin 3-glucoside: self-aggregation of the flavylum cation and copigmentation with the Z-chalcone form", *J. Phys. Chem. B*, **102**, pp.3578-3585.
- [14] L. Cabrita, T. Fossen, Ø.M. Andersen (2000), "Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions", *Food Chem.*, **68**, pp.101-107.
- [15] R. Slimestad, H. Solheim (2002), "Anthocyanins from blackcurrants (*Ribes nigrum*)", *J. Agric. Food Chem.*, **50**, pp.3228-3231.
- [16] M. Rubinskiene, P. Viskelis, I. Jasutiene, R. Viskeliene, C. Bobinas (2005), "Impact of various factors on the composition and stability of black currant anthocyanins", *Food Res. Int.*, **38**, pp.867-871.
- [17] P.M. Rose, V. Cantrill, M. Benohoud, A. Tidder, C.M. Rayner, R.S. Blackburn (2018), "Application of anthocyanins from blackcurrant (*ribes nigrum* L.) fruit waste as renewable hair dyes", *J. Agric. Food Chem.*, accepted manuscript.