

УДК 665.58.022.3

ББК 35.68

У-76

*Усов Анатолий Павлович*, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета очного образования института пищевой и перерабатывающей промышленности Кубанского государственного технологического университета т. 8(861)2364029;

*Тарасов Василий Евгеньевич*, доктор технических наук, профессор кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета очного образования института пищевой и перерабатывающей промышленности Кубанского государственного технологического университета; т. 8(861)2541019; e-mail: [tarasov@kubstu.ru](mailto:tarasov@kubstu.ru).

### **СИЛИКОНОВЫЕ ЭКСТРАКТЫ – НОВЫЙ ВИД РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ДЛЯ КОСМЕТИКИ** (рецензирована)

*Исследование выполнено в целях расширения спектра используемых в косметике натуральных биологически активных веществ. Задачей исследования являлось выяснение возможности применения силиконов как экстрагентов растительного сырья. На примерах силиконов DC 246 и DC 556 показана целесообразность использования некоторых из применяемых в рецептурах косметических средств силиконов в качестве растворителей при получении растительных экстрактов для косметики.*

*Ключевые слова:* косметика, силиконы, растворители, растительное сырье, экстракты, состав, хранение.

*Usov Anatoliy Pavlovich*, Candidate of Technical Sciences, associate professor of the department of technology of fats, cosmetics and expertise of the full-time education faculty of the Institute of Food and Processing Industry, Kuban State Technological University, tel.: (861) 2364029;

*Tarasov Vasily Eugeniievich*, Doctor Of Technical Sciences, professor of the Department of Technology of fats, cosmetics and expertise of the full-time education faculty of the Institute of Food and Processing Industry, Kuban State Technological University, tel.: 8 (861) 2541019, e-mail: [tarasov@kubstu.ru](mailto:tarasov@kubstu.ru).

### **SILICONE EXTRACTS - A NEW SPECIES OF PLANT EXTRACTS FOR COSMETICS**

*The study has been performed in order to expand the range of natural biologically active substances used in cosmetics. The objective of the study was to examine the possibility of using silicones as extragents of plant materials. On examples of silicone DC 246 and DC 556 the feasibility of using some of the formulations used in cosmetics silicones as solvents for obtaining plant extracts for cosmetics has been demonstrated.*

*Keywords:* cosmetics, silicones, solvents, plant material, extracts, composition, storage

Эффективность современных косметических средств в значительной мере определяется наличием в их рецептурах биологически активных веществ (БАВ), среди которых распространены вещества растительного происхождения [1].

Извлечение БАВ из растительного сырья может осуществляться отжимом или экстракцией. Отжимом плодов и семян получают растительные масла с сопутствующими жирорастворимыми веществами, а также сок из свежего травянистого сырья и плодов.

Более широко для извлечения БАВ применяют экстракцию. В качестве растворителей используют нефтяные растворители (нефрасы), этилацетат, этиловый спирт, водно-спиртовые растворы, водно-спирто-глицериновые растворы, пропиленгликоль, жидкий диоксид углерода, растительные масла и некоторые другие органические растворители.

Летучие растворители, такие как нефрас, этилацетат и другие, присутствие которых недопустимо в косметических продуктах, тщательно удаляют перед использованием экстрактов, осуществляя дистилляцию мисцеллы. Дистилляция, однако, приводит к снижению биологической активности извлеченных веществ из-за воздействия повышенных температур.

Экстракты, полученные с помощью растворителей, которые являются ингредиентами косметических рецептур (спирт, глицерин, растительные масла и др.), используют без удаления растворителя, что позволяет провести весь процесс получения экстракта, не повышая температуру, и сохранить высокую активность экстрагируемых веществ. При этом экстракцию нередко совмещают с отжимом, что повышает степень извлечения экстрагируемых веществ и увеличивает выход экстракта [2].

В последнее время широкое распространение в качестве ингредиентов косметических средств получили силиконы. Силиконы обладают многими достоинствами и существенно улучшают потребительские свойства разнообразных косметических продуктов [1, 3]. Одновременно собственные свойства некоторых жидких силиконов предполагают способность этих соединений экстрагировать биологически активные вещества из растительного материала. Таковыми являются, в частности, циклогексасилоксан DC 246 и фенилтриметикон DC 556 фирмы Dow Corning. Отсутствие сведений об использовании силиконов в качестве растворителей при получении растительных экстрактов для косметики определяет актуальность исследований в данном направлении.

Силикон DC 246 относится к группе циклодиметиконов и имеет гетероцикл с шестью атомами кремния и кислорода. Силикон DC 556 является разветвленным силоксаном, где атом кремния связан с тремя триметилсилоксановыми группами и одним фенильным радикалом. Данные силиконы обладают необходимыми для растворителей свойствами. Это инертные в химическом отношении маловязкие жидкости, хорошо растворяющие неполярные соединения, отличающиеся малым поверхностным натяжением, легко растекающиеся по поверхности и проникающие в поры экстрагируемого материала [3].

Экстракции подвергали тщательно очищенные от примесей виноградные косточки с массовой долей влаги 7,2% и отходы облепихи, полученные после отжима сока и высушенные до массовой доли влаги 6,8%. Виноградные косточки содержат высоко оцениваемое в косметике жирное масло и сопутствующие ему вещества, в том числе витамины E, A, а также флавоноиды [4]. Косточки облепихи также содержат ценные липиды, кожа ягод богата каротином [5]. В то же время жирное масло прямым прессованием без термического воздействия на данное сырье извлечь невозможно. В предварительных экспериментах из виноградных косточек удавалось отжать около 1% масла от массы сырья; из отходов облепихи масло не отжималось.

Измельченное до частиц размером 0,5-1,5 мм сырье смешивали с силиконом в соотношении 3:1 и выдерживали при температуре 40-42<sup>0</sup>C в течение суток, после чего отжимали экстракт на лабораторном прессе ИП 100 в зерновой камере диаметром 60 мм при максимальном усилии 100 кН. Режим отжима контролировали с помощью измерительной системы СИ-2-100-УХЛ.

Состав полученных экстрактов характеризовали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), сравнивая хроматограммы силиконового экстракта и соответствующего комплекса экстрактивных веществ, полученного исчерпывающей экстракцией сырья в аппарате Сокслета с помощью этоксиэтана (диэтилового эфира). Хроматографирование осуществляли с использованием пластинок фирмы Sorbfill с алюминиевой подложкой и диоксидом кремния в качестве неподвижной фазы. Элюэнтном выступала смесь гексана, этоксиэтана и уксусной кислоты в соотношении 80:20:1.

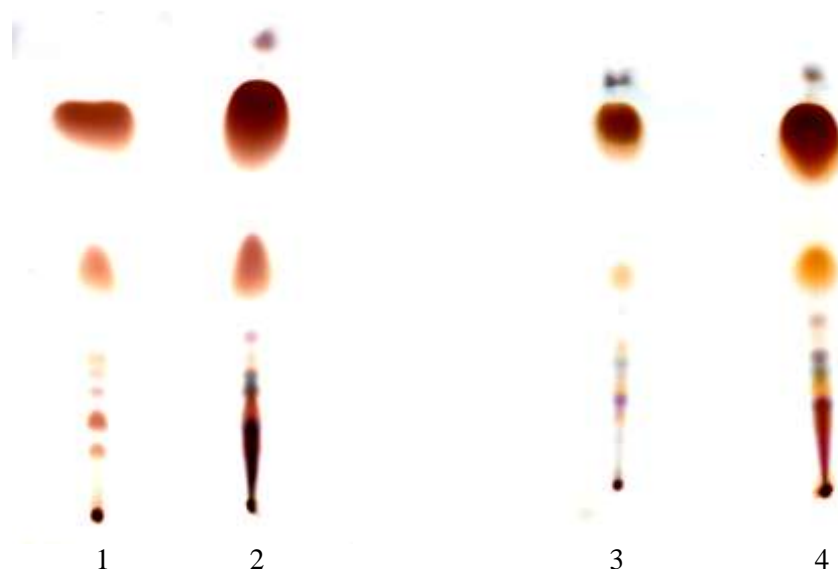
Хроматограммы, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют о том, что в силиконовых экстрактах присутствуют те же компоненты, что и в этоксиэтановых экстрактах, то есть использованные силиконы хорошо экстрагируют вещества липидного характера. Подобный состав силиконовых экстрактов позволяет использовать их, наряду с масляными, в рецептурах косметических продуктов в качестве БАВ.

Спектры поглощения силиконовых экстрактов и экстрактивных веществ, полученных в аппаратах Сокслета, также аналогичны. Два максимума при 410 и 670 нм в экстрактах виноградных косточек характерны для хлорофилла [6]. Максимум поглощения при 450 нм в экстрактах отходов облепихи свидетельствует о наличии каротиноидов [7].

Массовую долю экстрактивных веществ в силиконовых экстрактах определяли, сравнивая число омыления ЧО, мг КОН/г, и оптическую плотность E силиконового экстракта и

соответствующего комплекса экстрактивных веществ, полученного исчерпывающей экстракцией сырья.

По ЧО можно сделать вывод об относительной концентрации омыляемых веществ в силиконовых экстрактах; оптическая плотность позволяет оценить относительную концентрацию абсорбирующих свет веществ.



1, 2 – силиконовый (DC 246) и этоксиэтановый экстракты виноградных косточек;  
3, 4 – силиконовый (DC 556) и этоксиэтановый экстракты отходов облепихи

Рис. 1. Хроматограммы силиконовых и оксиэтановых экстрактов

ЧО определяли по стандартной методике [8]. В предварительных экспериментах установили, что используемые в качестве растворителей силиконы DC 246 и DC 556 омылению не подвергаются ( $ЧО = 0 \pm 0,2$  с доверительной вероятностью 0,99). Экспериментальные данные с доверительной вероятностью 0,95 приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Относительная концентрация омыляемых липидов в силиконовых экстрактах виноградных косточек и отходов облепихи

| Наименование экстракта            | ЧО, мг КОН/г | Относительная концентрация омыляемых липидов в экстракте, % |
|-----------------------------------|--------------|---|
| 1. Экстракт виноградных косточек: |              |   |
| - этоксиэтаном                    | 147±2        | 100   |
| - силиконом DC 246                | 36,0±1,2     | 24,5±0,8  |
| - силиконом DC 556                | 39,0±1,2     | 26,5±0,9  |
| 2. Экстракт отходов облепихи:     |              |   |
| - этоксиэтаном                    | 139±2        | 100   |
| - силиконом DC 556                | 20,0±1,2     | 14,4±0,8  |

Оптическую плотность определяли с помощью спектрофотометра КФК-3. Навеску экстракта, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, растворяли в силиконе в мерной колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup> и объем раствора доводили до метки. Концентрацию поглощающих свет веществ в силиконовом экстракте оценивали по отношению к их концентрации в этоксиэтановом экстракте, которую принимали за 100 %. Данную относительную концентрацию X, %, рассчитывали по формуле:

$$X = E_{m_0} 100 / E_m, \quad (1)$$

где E и E<sub>0</sub> – оптическая плотность растворов силиконового и этоксиэтанового экстрактов соответственно; m и m<sub>0</sub> – масса соответственно силиконового и этоксиэтанового экстрактов, использованная для приготовления 25 см<sup>3</sup> раствора, г.

Результаты анализа с доверительной вероятностью 0,95 показаны в таблице 2.

Таблица 2 - Относительная концентрация X, %, поглощающих свет веществ в силиконовых экстрактах

| Наименование экстракта | Масса экстракта в | Оптическая плотность E раствора | X, % |
|------------------------|-------------------|---------------------------------|------|
|------------------------|-------------------|---------------------------------|------|

|                                   | анализируемом<br>растворе, г | при длине волны, $\lambda$ , нм |      |          |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------|----------|
|                                   |                              | 670                             | 450  |          |
| 1. Экстракт виноградных косточек: |                              |                                 |      |          |
| - этоксиэтаном                    | 0,0743                       | 0,90                            | -    | 100      |
| - силиконом DC 246                | 0,2736                       | 0,76                            | -    | 22,8±1,1 |
| - силиконом DC 556                | 0,2694                       | 0,78                            | -    | 23,9±1,2 |
| 2. Экстракт отходов облепихи:     |                              |                                 |      |          |
| - этоксиэтаном                    | 0,0476                       | -                               | 1,03 | 100      |
| - силиконом DC 556                | 0,2485                       | -                               | 0,68 | 12,6±0,7 |

Соответствие относительных концентраций омыляемых и поглощающих свет веществ (каротиноидов, хлорофиллов) в силиконовых экстрактах свидетельствует о способности силиконов DC 246 и DC 556 экстрагировать данные соединения в соотношении, близком к тому, что наблюдается при экстракции этоксиэтаном.

Использование силиконов вместо растительных масел обеспечивает более высокую стабильность экстрактов при хранении. Рафинированные и дезодорированные растительные масла, которые применяют для получения экстрактов, лишены природных антиоксидантов и относительно быстро окисляются кислородом воздуха. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют окисление и другие превращения извлеченных из сырья экстрактивных веществ, что отрицательно сказывается на биологической активности экстрактов. Для лучшей сохранности масляных экстрактов в них обычно добавляют антиоксиданты; иногда дополнительно используют инкапсулирование [9].

В отличие от растительных масел силиконы химически инертны и устойчивы к действию кислорода воздуха. Есть основания предполагать, что в силиконовых экстрактах биологически активные вещества могут сохраняться лучше, чем в экстрактах на основе растительных масел.

Исследование сохранности экстрактов оценивали по величине перекисного числа, за изменением которого наблюдали в течение месяца. Сравнивали экстракты виноградных косточек, полученные в одинаковых условиях с использованием силиконов DC 246, DC 556 и рафинированного дезодорированного подсолнечного масла. Исходные силиконы не содержали перекисей; перекисное число подсолнечного масла составляло 0,5 ммоль  $1/2O_2$ /кг.

Экстракты получали по методике, приведенной ранее. В целях сокращения продолжительности эксперимента экстракты хранили в открытых склянках на свету при температуре помещения. Спустя 18 суток перекисное число экстрактов силиконами DC 246, DC 556 увеличилось до 17,7 и 16,3 ммоль  $1/2O_2$ /кг соответственно, тогда как перекисное число масляного экстракта возросло до 77,5 ммоль  $1/2O_2$ /кг. Через 26 суток эти величины для силиконовых экстрактов составили 33,2 и 30,7 ммоль  $1/2O_2$ /кг соответственно; перекисное число масляного экстракта увеличилось до 184,9 ммоль  $1/2O_2$ /кг. Приведенные данные свидетельствуют о том, что силиконовые экстракты хранятся лучше масляных, что является важным достоинством косметических ингредиентов.

Результаты исследования позволили предложить новую группу растительных экстрактов для косметики [10]. Силиконы с успехом могут выполнять функции растворителей в процессах экстракции растительного сырья. В силиконовых экстрактах БАВ извлекаются в нативном состоянии и хорошо сохраняют свои свойства.

**Литература:**

1. Самуйлова Л.В., Пучкова Т.В. Косметическая химия: учеб. издание. В 2 ч. Ч. 1. Ингредиенты. М.: Школа косметических химиков, 2005. 336 с.
2. Способ получения масляных экстрактов из растительного сырья: пат. 2315086 Рос. Федерация: С 11 В1/10. №2006115181/13; заявл. 02.05.2006; опубл. 20.01.2008, Бюл. №2.
3. Гладкова Н.К. Силиконы: взаимосвязь строение – свойства // Сырье и упаковка. 2003. №3. С. 16-19; №4. С. 14-16.
4. Атлас лекарственных растений СССР / под ред. Н.В. Цицина. М.: Гос. изд-во мед. лит., 1962. С. 108-109.
5. Чиков П.С. Лекарственные растения: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1989. 431 с.
6. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 720-723.
7. Там же. 1990. Т. 2. С. 332-333.
8. ГОСТ 5478-90. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения числа омыления. М.: Изд-во стандартов, 1990.
9. Способ получения биологически активного средства из растительного сырья: а.с. 2000116220 ВУ. № 2000116220/13; заявл. 26.06.2000; опубл. 10.06.2002.
10. Способ получения растительных экстрактов: пат. 2392298 Рос. Федерация. №2009106293/13; заявл. 24.02.2009; опубл.20.06.2010, Бюл. №17.