

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 обучения института пищевой и перерабатывающей промышленности Кубанского государственного технологического университета, т.: 8(861)2746337;

Кожевникова Ольга Валерьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета очного обучения института пищевой и перерабатывающей промышленности Кубанского государственного технологического университета, e-mail: kozhevnikova_olg@mail.ru, т.: 8(861)2746337.

ПОЛУЧЕНИЕ НАТИВНЫХ ФИТОПРЕПАРАТОВ ДЛЯ КОСМЕТИКИ ЭКСТРАКЦИЕЙ СИЛИКОНАМИ

(рецензирована)

Исследование относится к методам получения нативных биологически активных веществ растений в целях использования в косметических средствах. Задачей исследования являлось изучение экстрагирующей способности косметических силиконов – циклопентасилоксана и диметиконсополиола (сополимера диметикона с полиэтиленгликолем). Установлено, что циклопентасилоксан как экстрагент не уступает углеводородным растворителям при извлечении растительных масел и сопутствующих им липофильных соединений, тогда как диметиконсополиол эффективно извлекает гидрофильные вещества. На примере плодов шиповника показана возможность комплексной переработки поливитаминного сырья последовательной экстракцией указанными силиконами.

Ключевые слова: фитопрепараты, биологически активные вещества, косметика, силиконы, растительное сырье, экстракты, состав.

Usov Anatoly Pavlovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics and Expertise of the Full-time faculty of the Institute of Food and Processing Industry of the Kuban State Technological University, tel.: 8 (861) 2746337;

Kozhevnikova Olga Valerievna, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics and Expertise of the Full-time faculty of the Institute of Food and Processing Industry of the Kuban State Technological University, tel.: 8 (861) 2746337, e-mail: kozhevnikova_olg@mail.ru.

OBTAINING NATIVE PHYTOSPECIMEN FOR COSMETICS BY SILICONE EXTRACTION

(Reviewed)

The research relates to the methods of producing native biologically active substances of plants for use in cosmetic products. The objective of the study has been to investigate the extracting ability of cosmetic silicones - cyclopentasiloxane and dimethicone (dimethicone copolymer with polyethylene glycol). It has been revealed that cyclopentasiloxane as extractant is not inferior to hydrocarbon solvents when extracting vegetable oils and associated lipophilic compounds, while dimethicone efficiently extracts hydrophilic substances. On the example of dog-rose fruits the possibility of complex processing of polyvitamine raw material by sequential extraction by indicated silicones has been shown.

Keywords: herbal specimen, biologically active substances, cosmetics, silicones, plant material, extracts, composition.

Современные косметические средства отличаются не только приятными сенсорными ощущениями, легкостью в применении, но и заявленной высокой эффективностью, которую связывают с наличием в них биологически активных веществ (БАВ). БАВ чаще всего вводятся в рецептуры с фитопрепаратами, преимущественно с разнообразными экстрактами.

Высокой популярностью у потребителей пользуется косметика, где предполагается использование БАВ в нативном состоянии. В то же время при получении фитопрепаратов возможна деградация БАВ под действием температуры, света, кислорода воздуха, в связи с чем ценность косметики с использованием подобных БАВ оказывается под вопросом. Наименьшая потеря биологической активности достигается в процессах получения экстрактов, где в качестве растворителей используют ингредиенты косметических средств. В этих случаях не возникает необходимости удалять растворитель из экстракта, то есть подвергать экстракт дополнительным негативным воздействиям. В качестве подобных растворителей при

получении гидрофильных фитопрепаратов используют этанол, воду, глицерин, пропиленгликоль. Вещества липидного характера, не растворимые в воде, экстрагируют растительным маслом. Однако масляные экстракты характеризуются невысокой концентрацией извлеченных веществ, поскольку экстракцию обычно проводят при соотношении сырья и растворителя от 1:5 до 1:10 [1].

Кубанским государственным технологическим университетом (КубГТУ) предложено получать экстракты растительного сырья, используя в качестве растворителей косметические силиконы [2].

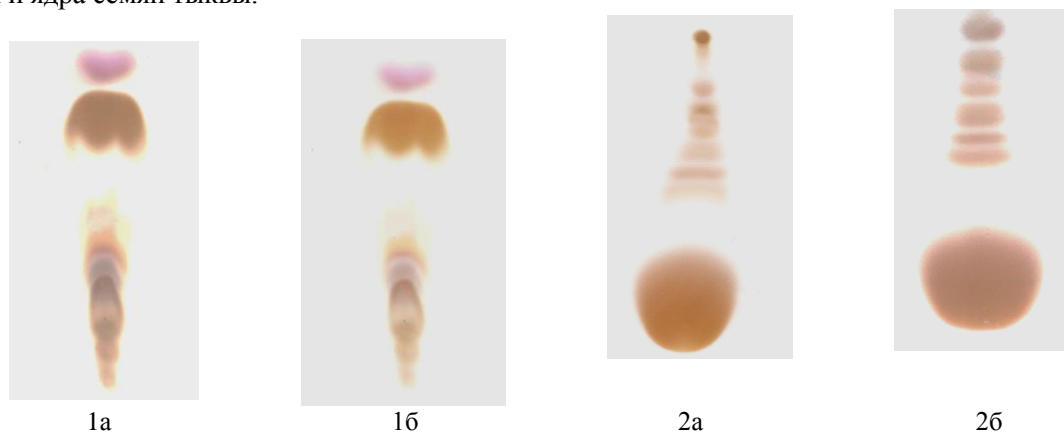
Разнообразные силиконы являются традиционными компонентами многих косметических средств. Силиконы обеспечивают конечному продукту замечательные сенсорные свойства, необходимую структуру, могут выступать как эмульгаторы, способствуют восстановлению поврежденных волос и обладают другими полезными свойствами. Применение силиконов в качестве экстрагентов способствует решению задачи по расширению перечня нативных фитопрепаратов для косметики, что определяет актуальность исследований в данной области.

Ранее нами показана возможность использования циклогексасилоксана DC 246 и фенилтриметикона DC 556 для извлечения веществ липидного характера из виноградных косточек и отходов облепихи [3]. Целью настоящей работы являлось исследование экстрагирующей способности циклопентасилоксана и сополимера диметикона с полиэтиленгликолем – силиконов, широко применяемых в современной косметике. В экспериментах использовали циклопентасилоксан DC 245 и диметиконсополиол DC 193 компании DowCorning.

Циклопентасилоксан DC 245 представляет собой бесцветную прозрачную подвижную жидкость без вкуса и запаха, с плотностью $0,95 \text{ г/см}^3$ (25°C), вязкостью $4,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ (25°C). Благодаря малой вязкости и низкому поверхностному натяжению (18 мН/м) хорошо смачивает поверхность и легко проникает в поры экстрагируемого материала. Отличается малой теплотой испарения (157 Дж/г), имеет температуру кипения 205°C при атмосферном давлении, показатель преломления $1,397$ (20°C). Химически инертен, растворим в большинстве органических растворителей [4].

Диметиконсополиол DC 193 представляет собой сополимер диметикона и полиэтиленгликоля. Это бесцветная вязкая жидкость плотностью $1,07 \text{ г/см}^3$ (25°C) и вязкостью $425 \text{ мм}^2/\text{с}$ (25°C). Растворим в воде, этиловом спирте, водно-спиртовых системах; гидролитически стабильный. Силикон DC 193 снижает поверхностное натяжение, обладает свойствами эмульгатора. Совместим с широким спектром косметических ингредиентов, не раздражает кожу [4]. Силиконы DC 245 и DC 193 практически нерастворимы друг в друге.

Для оценки циклопентасилоксана DC 245 как экстрагента малополярных липофильных БАВ сравнивали экстракционную способность данного силикона и петролейного эфира, относящегося к углеводородным растворителям, широко используемым в производстве экстракционных растительных масел. Состав извлеченных веществ определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). На рисунке 1 показаны хроматограммы экстрактов семян дыни и ядра семян тыквы.



1а - экстракт семян дыни (растворитель силикон DC 245); 1б - экстракт семян дыни (растворитель петролейный эфир); 2а - экстракт ядра семян тыквы (растворитель силикон DC 245); 2б - экстракт ядра семян тыквы (растворитель петролейный эфир).

Рис. 1. Тонкослойные хроматограммы экстрактов семян дыни и ядра семян тыквы

Качественный состав комплекса липофильных веществ, извлеченных обоими растворителями, оказался близким, экстракты имели сложный состав и характеризовались богатым набором сопутствующих жирных веществ, что указывало на высокую экстрагирующую способность циклопентасилоксана DC 245 в отношении подобных соединений.

Подтверждение данного вывода получили при определении концентрации экстрактивных веществ в силиконовых экстрактах различных материалов. В этих целях экстракцию проводили при строго определенном соотношении сырья и растворителя (1:1 или 1:2) и доводили процесс до равновесия. Для сокращения времени достижения равновесия измельченное сырье перед экстракцией вакуумировали; вакуум сбрасывали после смешивания сырья с растворителем. В ходе экстракции массу перемешивали и дополнительно измельчали в ячейке измельчителя-гомогенизатора ударного типа Fosflet. Все операции осуществляли при температуре не более 30⁰С. Достижение состояния равновесия определяли по показателю преломления экстракта. Существенное различие в величинах показателя преломления циклопентасилоксана (около 1,40) и экстрактивных веществ (около 1,47) позволяло использовать этот быстрый и простой метод для наблюдения за ходом экстракции. Равновесие считали достигнутым, когда величина показателя преломления экстракта стабилизировалась. Экстракт отделяли от шрота фильтрацией под вакуумом. Концентрацию экстрактивных веществ в равновесных экстрактах определяли гравиметрическим методом, используя летучесть циклопентасилоксана и нелетучесть жирных растительных масел. Пробу экстракта выдерживали при температуре 105⁰С до полного испарения растворителя (до постоянного веса). По равновесной концентрации экстракта рассчитывали массовую долю экстрактивных веществ в экстрагируемом материале. Связь между данными величинами может быть выражена различными способами [5]. Используя уравнения материального баланса по экстрактивным веществам, мы пришли к следующему выражению:

$$X = \frac{rX_0}{rX_0 + 1} \quad (1),$$

где X и X_0 – массовая доля экстрактивных веществ в экстракте и исходном материале соответственно; r – соотношение масс экстрагируемого материала и растворителя.

По полученным в экспериментах значениям X с помощью уравнения (1) рассчитывали величины X_0 , которые оказались равными для семян арбуза ($r = 0,498$; $X = 0,118$) $X_0 = 0,269$ или 26,9 %; для семян дыни ($r = 1,000$; $X = 0,262$) $X_0 = 0,355$ или 35,5 %; для ядра семян тыквы ($r = 0,498$; $X = 0,200$) $X_0 = 0,502$ или 50,2 %.

Исчерпывающая экстракция перечисленных материалов петролейным эфиром привела соответственно к следующим результатам: 26,6 %; 33,0 %; 48,8 %.

Близкие значения соответствующих величин X_0 , полученные при экстракции силиконом DC 245 и петролейным эфиром, явились дополнительным свидетельством высокой экстрагирующей способности циклопентасилоксана в отношении липофильных соединений. Количества экстрактивных веществ липофильного характера, способных извлекаться из сырья углеводородным растворителем и циклопентасилоксаном, различались незначительно, в пределах ошибки эксперимента.

Многие растения содержат кроме липофильных ценные в биологическом отношении гидрофильные вещества. Характерным примером подобного поливитаминного сырья являются плоды шиповника, в которых, наряду с жирным маслом, каротиноидами, витаминами А, Е, содержатся фруктовые кислоты, в том числе аскорбиновая, сахара, катехины, дубильные вещества и другие водорастворимые соединения [6]. Комплексное использование подобного сырья является актуальной задачей.

Для извлечения липофильных веществ из плодов шиповника использовали циклопентасилоксан DC 245, экстрагирующая способность которого в отношении подобных веществ показана в ранее приведенных примерах. Экстракцию проводили при $r = 0,493$ в условиях, указанных выше. Массовая доля экстрактивных веществ в полученном экстракте достигала 1,8 %, при этом массовая доля каротиноидов в экстрактивных веществах в пересчете на β -каротин составляла 0,9 %.

Шрот, полученный после экстракции циклопентасилоксаном, далее экстрагировали диметиконсополиолом DC193 при $r = 0,500$. В целях повышения эффективности экстракции

шрот перед смешиванием с диметиконсополиолом выдерживали под вакуумом при температуре от 40⁰С до 45⁰С для удаления остатков первого растворителя, отличающегося летучестью. Эффективности экстракции способствовала также поверхностная активность диметиконсополиола, благодаря которой облегчалось удаление с поверхности частиц экстрагируемого материала остатков липофильных веществ и первого растворителя, что улучшало растворитель петролейный эфир растворитель петролейный эфир активные соединения и организовать комплексную переработку данного поливитаминного сырья с получением двух различных фитопрепаратов для косметики. Свойства циклопентасилоксана и диметиконсополиола обеспечивали возможность проводить экстракцию при максимальной соотношении сырья и растворителя, добываясь тем самым высокой концентрации экстрактов.

Результаты исследования дают основание характеризовать циклопентасилоксан как эффективный экстрагент липофильных БАВ из растительного сырья. С его помощью можно извлекать в нативном состоянии ценные для косметики растительные масла и сопутствующие им жирорастворимые витамины и другие соединения из сырья с невысокой маслячностью, где пресловутый метод малоэффективен. Малая вязкость данного силикона обеспечивает легкое отделение мисцеллы от шрота. Поглощение мисцеллы сырьем при использовании фильтрации под вакуумом составляло всего 0,24-0,25 от массы неэкстрагируемой части сырья. Это давало возможность проводить экстракцию при высоких значениях r , вплоть до $r = 1$, без применения отжима для отделения мисцеллы и получать экстракты с концентрацией, близкой к концентрации экстрактивных веществ в исходном материале (см. формулу 1). Кроме того, малое поглощение циклопентасилоксановых мисцелл сырьем создавало возможность в многоступенчатых процессах экстракции достигать высокой степени извлечения экстрактивных веществ меньшим числом ступеней экстракции.

Летучесть, невысокий показатель преломления и химическая инертность циклопентасилоксана позволяют контролировать содержание экстрактивных веществ в экстрактах простыми и доступными методами: гравиметрическим, рефрактометрическим, определением числа омыления и др. В связи с этим при использовании экстрактов на основе циклопентасилоксана легче решить актуальную проблему современной косметики, связанную с определением реальных концентраций БАВ в фитопрепаратах, вводимых в косметические средства [7].

Что касается диметиконсополиола DC 193, данный силикон может быть использован для экстрагирования гидрофильных соединений, наряду с такими растворителями как этанол, пропиленгликоль, глицерин. Несмотря на высокую вязкость, отделялась от шрота фильтрацией под вакуумом, хотя поглощение мисцеллы сырьем оказывалось высоким. Благодаря растворимости диметиконсополиола в воде, концентрация гидрофильных веществ в экстракте могла быть определена методами, применяемыми для водных растворов.

Литература:

1. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. М.: Русский врач, 2004. 263 с.
2. Способ получения растительных экстрактов: пат. 2392298 Рос. Федерация: МПК [C11B1/10](#) / Усов А.П., Тарасов В.Е., Кудинов П.И., Боярко О.П., Кандыба А.Г.; патентообладатель ГОУ ВПО "КубГТУ". №2009106293/13; заявл. 24.02.2009; опубл. 20.06.2010, Бюл. №17.
3. Усов А.П., Тарасов В.Е. Силиконовые экстракты – новый вид растительных экстрактов для косметики // Новые технологии. 2010. Вып. 3. С. 55-59.
4. Гладкова Н.К. Силиконы: взаимосвязь строение – свойства // Сырье и упаковка для парфюмерии, косметики и бытовой химии. 2003. №3. С. 16-19; №4. С. 14-16.
5. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. 202 с.
6. Плоды шиповника – fructus rosae. URL: <http://www.herbarius.info/special/vitamines/rosa/>
7. Пучкова Т. В. Эффективны ли растительные экстракты в «космецевтике»? // Косметика и медицина. 2008. №4. С. 26-33.

References:

1. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. *Vegetable oils and oil extracts: technology, standardization, properties*. M.: Russian doctor. 2004. 263 p.
2. *Method of producing plant extracts*: pat. 2392298 Rus. Federation: IPC [C11B1/10](#) / Usov A.P., Tarasov V.E., Kudinov P.I., Boyarko O.P., Kandyba A.G.; patent qwner FSBEI HPE "KubSTU". № 2009106293/13; appl. 24/02/2009; opubl.20.06.2010, Bull. № 17.
3. Usov A.P., Tarasov V.E. *Silicone extracts - a new kind of plant extracts for cosmetics* // *New Technologies*.2010. Issue 3. P. 55-59.
4. Gladkova N.K. *Silicones: correlation structure - properties* // *Raw materials and packaging for perfumes, cosmetics and household products*. 2003. № 3. P. 16-19; № 4. P. 14-16.
5. Ponomarev V.D. *Extraction of medicinal raw materials*. M.: Medicine, 1976. 202 p.
6. *Fructus rosae*. URL: <http://www.herbarius.info/special/vitamines/rosa/>
7. Puchkova T.V. *Are the plant extracts effective in "cosmeceuticals"?* // *Cosmetics and medicine*. 2008. №4. P. 26-33.