

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ САПОНИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

И. А. Коновалова, Е. С. Запольских

Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

В настоящее время актуальной задачей при разработке натуральных косметических составов является поиск природных поверхностно-активных веществ. Особый интерес среди них представляют растительные сапонины, способные образовывать мицеллы в водных растворах, проявляя очищающие и эмульгирующие свойства. Сапонинсодержащие экстракты получены из листьев *Agave americana* L., *Hedera helix* L. и *Yucca gloriosa* L., корневища *Ruscus aculeatus* L. и семян *Aesculus hippocastanum* L. С применением современных, в том числе зарубежных, методов и технологий выявлена химическая природа сапонинов в растительных экстрактах, вычислены пенное число и индекс пенообразования экстрактов, а также их поверхностное натяжение. В качестве контрольного образца применяли мыльный раствор нейтрального брускового мыла. В экстрактах *A. americana*, *Y. gloriosa* и *R. aculeatus* обнаружены стероидные гликозиды, в *H. helix* и *A. hippocastanum* – тритерпеновые. Большинство растительных экстрактов и мыльный раствор имеют среднее пенное число, экстракт листьев *A. americana* – низкое. Наиболее высокие значения индекса пенообразования отмечены у 0,1 %-го водного экстракта листьев *H. helix* (1428) и у 0,2 %-го экстракта семян *A. hippocastanum* (1250). Значения поверхностного натяжения этих экстрактов составили $61,0 \text{ mNm}^{-1}$ (экстракт семян *A. hippocastanum*) и $49,4 \text{ mNm}^{-1}$ (экстракт листьев *H. helix*), мыльного раствора – $34,2 \text{ mNm}^{-1}$. Среди исследуемых сапонинсодержащих экстрактов, экстракт листьев *H. helix* отличается наиболее высокой пенообразующей активностью и способен снизить поверхностное натяжение раствора до $49,4 \text{ mNm}^{-1}$. Данный экстракт рекомендуем для разработки эмульсионных косметических продуктов.

Ключевые слова: растительные экстракты, тритерпеновые и стероидные сапонины, пенное число, индекс пенообразования, поверхностное натяжение.

EVALUATION OF SURFACE ACTIVITY OF SOME SAPONIN-CONTAINING PLANT EXTRACTS

I. A. Konovalova, E. S. Zapolskikh

Vyatka State University, Kirov, Russia

At present, an urgent task in the development of natural cosmetic compositions is the search for natural surfactants. Of particular interest among them are plant saponins capable of forming micelles in aqueous solutions, showing cleansing and emulsifying properties. Saponin-containing extracts were obtained from the leaves of *Agave americana* L., *Hedera helix* L. and *Yucca gloriosa* L., rhizome of *Ruscus aculeatus* L. and seeds of *Aesculus hippocastanum* L. Using modern, including foreign, methods and technologies, the chemical nature of saponins in plant extracts was revealed, the foam number and foam index of extracts, as well as their surface tension were calculated. A soap solution of neutral bar soap served as a control sample. Steroidal glycosides were found in the extracts of *A. americana*, *Y. gloriosa* and *R. aculeatus*, while triterpene glycosides were found in *H. helix* and *A. hippocastanum*. Most of the plant extracts and soap solution have medium foaming index, *A. americana* leaf extract - low. The highest values of foaming index were observed for 0,1 % aqueous extract of *H. helix* leaves (1428) and 0,2 % extract of *A. hippocastanum* seeds (1250). The surface tension values of these extracts were $61,0 \text{ mNm}^{-1}$ (*A. hippocastanum* seed extract) and $49,4 \text{ mNm}^{-1}$ (*H. helix* leaf extract), while those of the soap solution were $34,2 \text{ mNm}^{-1}$. Among the studied plant extracts, *H. helix* leaf extract is characterized by the highest foaming activity and is able to reduce the surface tension of the solution up to $49,4 \text{ mNm}^{-1}$. This extract is recommended for the development of emulsion cosmetic products.

Keywords: plant extracts, triterpene and steroidal saponins, foam number, foam index, surface tension.

Одним из перспективных направлений при разработке натуральных косметических средств является поиск природных источников поверхностно-активных соединений. Особый интерес среди них представляют сапонины – природные гликозиды, широко распространенные среди вторичных метаболитов растений. Строение молекул сапонинов, состоящих из неполярных агликонов, соединенных одной или несколькими моносахаридными группами, определяет их пенообразующие и эмульгирующие свойства [5]. Эти особенности позволяют рассматривать сапонины как потенциальные компоненты рецептур косметических продуктов. Цель настоящего исследования – оценить пенообразующую способность и поверхностное натяжение ряда растительных экстрактов, содержащих сапонины.

Материалом для исследования служили отдельные виды растений, культивируемые в оранжерее (*Agave americana* L., *Hedera helix* L., *Yucca gloriosa* L., *Ruscus aculeatus* L.) и открытом грунте (*Aesculus hippocastanum* L.) ботанического сада ВятГУ. Для получения экстрактов использовали свежее растительное сырье: листья (*A. americana*, *H. helix* и *Y. gloriosa*), части корневища (*R. aculeatus*) и семена (*A. hippocastanum*). Наличие сапонинов в сырье устанавливали методами фармакогностического анализа с помощью качественных реакций. Для этого готовили водные и водно-спиртовые растительные экстракты, проводили пробу на пенообразование, реакцию с ацетатом свинца, пробу Лафона, реакцию с концентрированной серной кислотой, реакцию Сальковского. Химическую природу сапонинов устанавливали с помощью реакции Фонтан-Кендаля. По традиционной методике [1] определяли пенное число – наименьшую концентрацию сапонинов, вызывающую образование стойкой пены в течение 1 мин.

Согласно технологии, описанной бразильскими учеными [4], у исследуемых растительных экстрактов вычисляли индекс пенообразования (FI) – показатель без какой-либо единицы измерения, представляющий максимальное разведение, при котором данная масса растения способна образовывать 1-сантиметровый столб пены при определенных условиях. Для этого готовили водные экстракты разной концентрации: к навеске растительного сырья от 0,2 до 2 г (с интервалом 0,2 г) прибавляли по 200 мл воды. Полученные образцы кипятили в течение 5 мин. После охлаждения экстракт каждой концентрации фильтровали, распределяли по пробиркам от 1 мл до 9 мл и доводили конечный объем до 10 мл дистиллированной водой. В последнюю пробирку отмеряли 10 мл неразбавленного экстракта. Измеряли pH каждого раствора и, при необходимости, корректировали до 7,0 карбонатом кальция. Каждую пробирку встряхивали в течение 15 секунд, затем через 15 мин измеряли высоту стойкого столба пены (в см) в каждой пробирке. В качестве стандартного образца из нейтрального брускового мыла готовили мыльные растворы этих же концентраций. Индекс пенообразования (FI) рассчитывали по формуле (1):

$$FI = \frac{10}{[(M \cdot Ddv)/200]}, \quad (1)$$

где M (г) – масса растительного сырья, Ddv (мл) – объем разведенного экстракта, используемый в каждой пробирке, 10 и 200 – общий объем в пробирке и объем, используемый для приготовления экстракта соответственно. С помощью метода взвешивания капель определяли статическое поверхностное натяжение (γ) растительных экстрактов. Из бюретки мы набирали по 20 капель (1 мл) каждого разведенного экстракта в трех экземплярах и измеряли среднее значение массы и объема капли. Поверхностное натяжение рассчитывали по закону Тейта [3] (2):

$$\gamma = \frac{(m \cdot g)}{[2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Psi(r/V^{1/3})]}, \quad (2)$$

где γ – поверхностное натяжение (mNm^{-1}), m – средняя масса каждой капли (г), g – ускорение силы тяжести (980 см s^{-2}), r – радиус кончика бюретки ($0,175 \text{ см}$), $\Psi(r / V^{1/3})$ – поправочный коэффициент.

С целью получения фактического значения поверхностного натяжения вводили поправочный коэффициент к оставшейся доле жидкости на кончике бюретки, вычисляемый по формуле (3):

$$\Psi(r/V^{1/3}) = 1.000 - 0.9121 \cdot (r/V^{1/3}) - 2.109 \cdot (r/V^{1/3})^2 + 13.38 \cdot (r/V^{1/3})^3 - 27.29 \cdot (r/V^{1/3})^4 + 27.53 \cdot (r/V^{1/3})^5 - 13.58 \cdot (r/V^{1/3})^6 + 2.593 \cdot (r/V^{1/3})^7, \quad (3)$$

где V – средний объем каждой капли (см^3).

Полученные данные сравнивали с контрольным образцом – мыльным раствором нейтрального брускового мыла той же концентрации, что и растительные экстракты.

В результате проведенных исследований определена химическая природа сапонинов в растительном сырье: в листьях *A. americana*, *Y. gloriosa* и корневище *R. aculeatus* обнаружены стероидные гликозиды, в листьях *H. helix* и семенах *A. hippocastanum* – тритерпеновые. Исследуемые водные извлечения имеют среднее пенное число (у экстракта корневища *R. aculeatus* и мыльного раствора – 4000, у экстрактов листьев *H. helix* и семян *A. hippocastanum* – 5000, у экстракта листьев *Y. gloriosa* – 2000), кроме экстракта листьев *A. americana*, рассчитанное пенное число (1000) которого считается низким.

Индекс пенообразования вычислен у исследуемых растительных экстрактов и мыльного раствора, выступающего в качестве стандартного образца (табл.). Среди исследуемых растительных экстрактов наименьший индекс пенообразования (FI = 125) отмечен у корневища *R. aculeatus* в концентрации экстракта 0,8 % без разведения. Максимальная высота столба пены, который образовался при встряхивании этого экстракта, составила 1,3 см при концентрации раствора 1 %. Водный экстракт листьев *A. americana* также имеет невысокий относительно других экстрактов индекс пенообразования (FI = 200) в концентрации экстракта 0,5 % без разведения. Максимальная высота столба пены экстракта листьев *A. americana* составила 2,6 см при концентрации раствора 1 %, что в два раза больше, чем у водного экстракта корневища *R. aculeatus*. В 0,2 %-ной концентрации водных экстрактов листьев *Y. gloriosa* и семян *A. hippocastanum* отмечен индекс пенообразования, который составил 833 и 1250 соответственно (табл. 1). Несмотря на то, что навеска сырья в обоих случаях составила 0,4 г, разведение в пробирках исследуемых экстрактах различалось. Так, для образования 1-сантиметрового столба пены необходимо было разбавить 4 мл 2-го % водного экстракта *A. hippocastanum* до 10 мл дистиллированной водой, в то время как водного экстракта листьев *Y. gloriosa* – 6 мл. Максимальная высота столба пены, который образовался при встряхивании водного экстракта листьев *Y. gloriosa*, составила 2,0 см при концентрации раствора 1 %. У водного экстракта семян *A. hippocastanum* этот показатель составил 2,4 см.

Таблица 1.

Индекс пенообразования (FI) водных растительных экстрактов

Параметры	Экстракт листьев <i>Agave americana</i>	Экстракт листьев <i>Yucca gloriosa</i>	Экстракт корневища <i>Ruscus aculeatus</i>	Экстракт листьев <i>Hedera helix</i>	Экстракт семян <i>Aesculus hippocastanum</i>
Концентрация экстракта, %	0,5	0,2	0,8	0,1	0,2
FI	200	833	125	1428	1250

Среди исследуемых растительных экстрактов наибольший индекс пенообразования отмечен у 0,1 %-го водного экстракта листьев *H. helix*, который составил 1428. При этом потребовалось развести 7 мл 0,1 %-го водного экстракта листьев *H. helix* до 10 мл дистиллированной водой. Навеска сырья в данном случае составила 0,2 г. Максимальная высота столба водного экстракта листьев *H. helix* при этом составила 2,6 см в концентрации 1 %.

Мыльный раствор, как контрольный образец, даже при концентрации 0,1 % образовывал столб пены высотой 3,2 см, что превышало значения исследуемых растительных экстрактов. Максимальная высота столба пены (13,6 см) отмечена у 2 %-го мыльного раствора. Таким образом, у водных экстрактов листьев *H. helix* и семян *A. hippocastanum* высота столба пены в 1 см была отмечена при меньших концентрациях растворов относительно других растительных экстрактов. Полученные результаты и поведение растительных экстрактов на границе фаз, вероятно, связаны со структурой агликона и сахарных цепей [4]. Известно, что тритерпеноидные сапонины, обнаруженные в экстрактах *H. helix* и *A. hippocastanum*, связаны с более высокими вязкоупругими межфазными слоями, и это приводит к высокой пенообразующей способности и стабильности пены по сравнению со стероидными сапонинами [2].

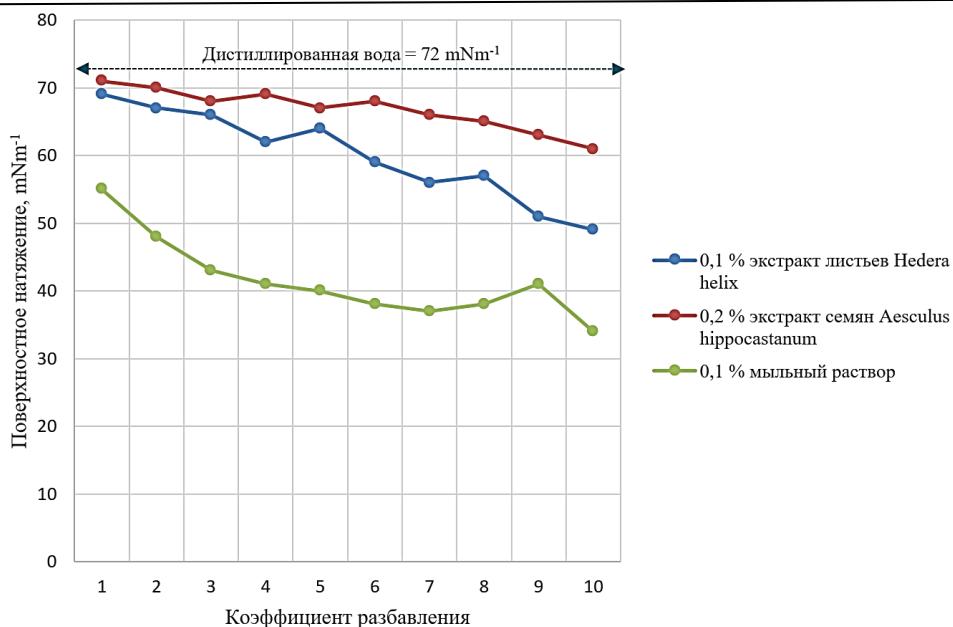


Рис. 1. Кривые регрессии поверхностного натяжения (mNm^{-1}) экстрактов листьев *H. helix* и семян *A. hippocastanum*, и нейтрального брускового мыла

На основе полученных данных поверхностное натяжение (γ) вычисляли только для водных экстрактов листьев *H. helix* и семян *A. hippocastanum*, а также нейтрального брускового мыла. Известно, что вещество с высокой поверхностной активностью способно снизить поверхностное натяжение воды с 72 до 35 mNm^{-1} [4]. Результаты анализа данных показали, что 0,1 %-ный растительный экстракт листьев *H. helix* способен снизить поверхностное натяжение раствора до 49,4 mNm^{-1} , в отличие от 0,2 %-ного экстракта семян *A. hippocastanum*, поверхностная активность которого без разбавления раствора составила 61,0 mNm^{-1} (рис. 1). Значение поверхностного натяжения мыльного раствора при этом составило 34,2 mNm^{-1} . Таким образом, среди исследуемых сапонинсодержащих растительных экстрактов, экстракт листьев *H. helix* обладает высокой пеногенерирующей активностью и способен снизить поверхностное натяжение раствора до 49,4 mNm^{-1} . Предполагаем, что данный экстракт имеет высокий потенциал в разработке эмульсионных косметических продуктов.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках проекта «Трансформация образовательного курса «Технологии переработки растительного сырья» программы магистратуры 06.04.01 Биология. Разработка фитокосметических средств», реализуемого победителем грантового конкурса для преподавателей 2023/2024 Стипендиальной программы Владимира Потанина.

Библиографический список

1. Коренская И. М., Ивановская Н. П. и др. Фитохимический анализ и стандартизация лекарственного растительного сырья: учебно-методическое пособие. Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2017. 78 с.
2. Böttcher S., Drusch S. Saponins – self-assembly and behavior at aqueous interfaces // *Adv. Colloid Interf. Sci.* 2017. Vol. 243. P. 105–113.
3. Lee B.-B., Ravindra P., Chan E.-S. A critical review: surface and interfacial tension measurement by the drop weight method // *Chem. Eng. Commun.* 2008. Vol. 195. P. 889–924.
4. Müller L. E., Schiedeck G. Physical properties of botanical surfactants // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 610–611. P. 1133–1137.
5. Piyasena K. G. N. P., Qader M. M. Saponins // *Chemistry of natural products. Phytochemistry and Pharmacognosy of Medicinal Plants* / Edited by Mayuri Napagoda and Lalith Jayasinghe. Berlin, Boston, 2022. P. 115–136.