

The official point of view is given concerning construction technology of ancient pyramids in Egypt and latest research of pyramids possible construction of artificial stone – geopolymerconcrete, obtained by crushing (grinding) of mining rocks. The results of fragment research of an Egyptian pyramid stone block are given, proving the possibility of ancient Egyptians to obtain artificial stone by crushing (grinding) of local mining rocks.

**Keywords:** grinding, Egyptian pyramid, lime stone, concrete, crystalline structure

УДК 615.22:665.584.262:547.979.8

*Л.В. КРИЧКОВСКАЯ*, д-р биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

*Л.С. МИРОНЕНКО*, ас., НТУ «ХПИ»,

*М.В. БОНДАКОВА*, канд. техн. наук, МГУПП, Москва, Россия,

*В.С. МАРЧЕНКО*, асп., НТУ «ХПИ»,

*А.С. ШУМАКОВА*, магистр, НТУ «ХПИ»,

*К.Ю. ФЕДОРЕНКО*, магистр, НТУ «ХПИ»,

## **АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ**

В статье проанализирована активность природных антиоксидантов, применение которых возможно в косметической промышленности. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с явлением увядания кожи, однако, свободные радикалы – это только один из механизмов, ведущих к старению. Показано, что применение эфирного масла в комплексе с микробиологическим каротином может дать высокий эффект защиты кожи от увядания за счет снижения уровня перекисного окисления липидов.

**Ключевые слова:** антиоксиданты, микробиологический каротин, растительные экстракты, старение кожи, перекисное окисление липидов.

**Введение.** В современной науке существует много теорий, пытающихся объяснить процесс старения. Все они сходятся в том, что старение – это накопление дефектов, которые со временем выводят из строя целый организм. Однако, как это происходит, что является причиной и каков механизм образования дефектов, разные теории отвечают по-разному.

Причины, запускающие те или иные механизмы, можно разделить на две большие группы: внешние и внутренние. К первой группе относятся УФ-излучения, грязь, аллергены, механические повреждения и т. д.

© Л. В. Кричковская, Л. С. Мироненко, М. В. Бондакова, В. С. Марченко, А. С. Шумакова,  
К. Ю. Федоренко, 2014

Среди внутренних причин называют генетическую, нервную (психические стрессы), иммунную (нарушение иммунного статуса), гормональную и прочее. Согласно свободнорадикальной теории старения, предложенной Харманом в 1954 году [1], свободные радикалы, образующиеся в организме по разным причинам, способны необратимо повреждать клетки и их генетический аппарат. Наряду с этим, генерируясь в ходе окислительных реакций в митохондриях, они негативно влияют и на последние, приближая гибель клеток.

Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с данным явлением, однако, свободные радикалы — это только один из механизмов, ведущих к старению [2].

Целью работы являлось исследование возможности увеличения сроков хранения эмульсионных кремов и создание композиции с применением исследованных антиоксидантов, способствующей предохранить кожу от преждевременного старения. Для решения поставленных задач исследовали процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) в присутствии ряда природных антиоксидантов и также их смесей (эфирного масла сосны, микробиологического каротина и каротина из календулы, полученных с помощью  $\text{CO}_2$  экстракции, ромашки, компонентов винограда и др.).

Современные косметические изделия должны не только оказывать моментальный эффект (смягчение, увлажнение, придание определенного цвета, тона и маскировка недостатков кожи в случае декоративной косметики, но и иметь привлекательный внешний вид, а также содержать в своем составе вещества, обладающие различными функциональными свойствами (антиоксидантная активность, сокращение морщин, стимуляция синтеза коллагена и т.д.). Особое внимание на сегодняшний день уделяется косметическим средствам, содержащим в своем составе антиоксиданты, способствующие защите клеток кожи от окислительного стресса, негативного воздействия УФ-излучения, а, следовательно, и от преждевременного старения.

Одними из наиболее перспективных источников природных антиоксидантов являются компоненты винограда, содержащие несколько классов полифенолов: антоцианы, фенолокислоты, флавонолы, лейкоцианидины, катехины и их олигомеры проантоцианидины, называемые танинами, микробиологический каротин и по некоторым данным эфирные масла. Поэтому их применение в качестве биологически активной составляющей при производстве косметических изделий, изучение их свойств и физиологического воз-

действия на кожу актуально и перспективно.

**Математическая модель.** Было проведено определение антиоксидантных свойств индивидуальных веществ и их смесей. Анализ антиоксидантной активности (АОА) оценивали по способности тормозить реакции термического окисления метилового эфира олеиновой кислоты (МО) [3]. Взвешенное количество растворенных в этиловом спирте веществ и их смесей вносили в известный объем МО, предварительно очищенного перегонкой в вакууме. Окисление проводили в специальных окислительных ячейках со стеклянным пористым фильтром в термостате при 60°C. Через ячейки продували воздух с такой скоростью, чтобы процесс окисления протекал в кинетической области, т.е. в условиях, когда скорость окисления не зависит от количества подаваемого кислорода. За ходом окисления следили по количеству образовавшихся пероксидов. За величину периода индукции принимали время окисления МО до накопления перекисей в количестве 0,03 ммоль/г.

Определение антиоксидантной активности (АОА) соединений различных веществ и их смесей определяли, как отношение разности периодов индукции на кривой окисления МО с добавлением соединений и их смесей  $\tau_{оп}$  и чистого МО  $\tau_0$  к концентрации АО:

$$АОА = \frac{\phi_{оп} - \phi_0}{C}$$

Относительную АОА веществ определяли как отношение увеличения периода индукции окисления с соответствующим АО к увеличению периода индукции со стандартным АО, при этом периоды индукции относились к 1 моллю вещества. В качестве стандартного АО использовали 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол) [3]. Таким образом, относительная АОА определялась по формуле:

$$e = \frac{Дф}{C_{АО}} \div \frac{Дф_{СТ}}{C_{СТ}}$$

$C_{АО}$  – концентрация антиоксиданта;  $\Delta\tau$  – увеличение периода индукции окисления МО в присутствии АО;  $C_{СТ}$  – концентрация ионола;  $\Delta\tau_{СТ}$  – увеличение периода индукции окисления МО в присутствии ионола.

Были исследованы также антиоксидантные свойства водно-спиртово-глицериновых (ВСГ) и CO<sub>2</sub> экстрактов. Доказано, что термическое окисление

метилолеата (МО) является одной из адекватных моделей автоокисления. Природные антиоксиданты обладают общим для всех свойством — тормозить реакцию окисления. Для определения антиоксидантной активности оценивали способность ВСГ и CO<sub>2</sub> экстрактов тормозить реакции термического окисления метилового эфира олеиновой кислоты. Исследования проводились на МО в диапазоне концентраций от 5,0 x 10<sup>-5</sup> до 2,3 x 10<sup>-1</sup>. Выбор концентраций ВСГ и CO<sub>2</sub> экстрактов осуществляли с учетом содержания каротиноидов и токоферолов согласно дозам, применяемым в профилактических и лечебных целях [4].

За величину периода индукции также принимали время окисления метилолеата до накопления перекиси в количестве 0,03 ммоль/г. Антиоксидантные свойства оценивали как отношение разности периода индукции окисления растворов исследуемых соединений в МО к периоду индукции окисления самого МО ( $\Delta\tau/\tau_0$ ) [5].

Результаты анализа антиоксидантных свойств ВСГ и CO<sub>2</sub> экстрактов (каротина микробиологического, эфирного масла сосны, календулы и др.) и их смеси, обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Антиоксидантные свойства ВСГ и CO<sub>2</sub> экстрактов и их композиций

<b>Водно-спиртово-глицериновые экстракты</b>						
Показатели	Семена моркови	эфирное масло сосны	календула	розмарин	зеленый чай	комбинированный экстракт (эфирное масло + каротин)
Период индукции окисления, $\Delta\tau/\tau_0$	0,86	2,73	0,46	2,65	2,12	2,26
Доверительный интервал величины $\Delta\tau/\tau_0$ при $q = 0,05$	0,08	0,11	0,06	0,11	0,12	0,11
<b>CO<sub>2</sub> -- экстракты</b>				<b>Каротин микробиологический</b>		<b>Каротин микробиол. + каротин календулы</b>
Период индукции окисления, $\Delta\tau/\tau_0$	2,44	6,73	1,67	5,72	5,04	6,62
Доверительный интервал величины $\Delta\tau/\tau_0$ при $q = 0,05$	0,11	0,13	0,20	0,12	0,12	0,11

Анализ полученных результатов показал, что все ВСГ и CO<sub>2</sub> экстракты, также как и смесь каротиноидов из разных источников обладают общим для всех свойством — тормозить реакцию окисления. Согласно данным полученным для ВСГ экстрактов наиболее сильными АО свойствами обладает эфирное масло сосны ( $\Delta\tau/\tau_0 = 2,46 \pm 0,11$ ), каротин микробиологический и комбинированный ВСГ экстракт ( $\Delta\tau/\tau_0 = 2,26 \pm 0,11$ ), в то время как экстракт только календулы проявляет свойства близкие к прооксидантным.

Анализ данных по смеси каротиноидов из разного сырья, полученной на комплексном ВСГ экстракте, показал, что антиоксидантные свойства этих биологических добавок выше, чем у всех ВСГ экстрактов и составил ( $\Delta\tau/\tau_0 = 6,73 \pm 0,11$ ), что, возможно, связано с тем, что кроме комплексного экстракта сам каротин микробиологический обладает высокой антиоксидантной активностью. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с явлением увядания кожи, однако, свободные радикалы — это только один из механизмов, ведущих к старению. Применение эфирного масла в комплексе с микробиологическим каротином может дать высокий эффект защиты кожи от увядания за счет снижения уровня ПОЛ.

Как известно, каротиноиды относятся к жирорастворимым АО. Наиболее известен  $\beta$ -каротин, который является предшественником витамина А. Все каротиноиды в той или иной степени являются ловушками синглетного кислорода. Каротиноиды содержатся в красных и оранжевых фруктах и овощах, а также соответственно в их масляных экстрактах и некоторых маслах. Наиболее богаты каротиноидами масла облепихи, шиповника и пальмовое масло [6], им принадлежит важная роль в обменных процессах, протекающих в коже, они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. При их дефиците развивается сухость кожи, она утрачивает эластичность, снижает пото- и саловыделение. Витамин А вводят в основном в виде масляных растворов различной концентрации в кремы для сухой кожи лица, для увядающей кожи, а также в кремы, предназначенные для ухода за кожей. Использование антиоксидантов позволяет достаточно эффективно бороться с данным явлением, однако, свободные радикалы, как уже было сказано, — это только один из механизмов, ведущих к старению.

С целью подбора сырья, содержащего наибольшее количество биологически активных веществ, был проведен биохимический анализ винограда сорта Изабелла.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

В основном биологически активные вещества сосредоточены в кожце и косточках ягод и экстрактов.

В таблице 3 представлены показатели биологической активности отдельных структур винограда.

Таблица 2 – Биохимические показатели винограда сорта «Изабелла»

Показатель	кожица	косточки	мякоть
СВ, %	17,00±0,94	64,20±0,98	12,00±0,18
Белок, мг/см <sup>3</sup>	6,44±0,03	26,80±0,04	2,50±0,05
Общий азот, мг/см <sup>3</sup>	1,03±0,04	4,28±0,08	0,40±0,03
Титруемая кислотность, %	14,35±0,16	–	9,90±0,12
Содержание гемицеллюлозы, %	6,00±0,09	11,30±0,10	85,00±1,52
Витамин С, мг/100г	5,00±0,15	2,39±0,11	15,00±0,15
Витамин Е	присутствует	–	присутствует
Витамины группы В	присутствуют	–	присутствуют
Танины	присутствуют	–	–
Лигнин, %	0,10±0,03	23,21±0,15	–
РВ, %	11,00±0,09	следы	–
Пектин, %	0,30±0,15	0,51±0,09	0,22±0,04
Флавоноиды, %	1,50±0,07	2,93±0,09	0,69±0,07
Антоцианы, %	1,10±0,08	0,83±0,05	–
Клетчатка, %	–	29,13±0,05	–
Дубильные вещества, %	–	6,31±0,12	–

Таблица 3 – Биохимические показатели биологически активных экстрактов веществ

Показатель	Вид экстрагируемого сырья		
	кожица	косточки	цельные ягоды
Содержание сухих веществ, %	35,00 ± 0,15	6,50 ± 0,08	52,00 ± 0,16
Титруемая кислотность, % винной кислоты	7,50 ± 0,07	5,70 ± 0,05	10,20 ± 0,07
Содержание фенольных веществ в пересчете на галловую кислоту, мг/мл	2,30 ± 0,03	2,75 ± 0,04	1,03 ± 0,03
Содержание красящих веществ, г/дм <sup>3</sup>	0,43 ± 0,04	–	0,26 ± 0,03
Содержание витамина С, мг/г	5,00 ± 0,11	0,97 ± 0,04	6,50 ± 0,12
РВ, мг/мл	3,00 ± 0,09	следы	1,79 ± 0,07
Устойчивость к воздействию света, %	76,00 ± 1,5	97,00 ± 2,0	94,00 ± 1,8
Устойчивость к воздействию температур, %	95,00 ± 1,9	98,00 ± 2,0	97,00 ± 2,0
Антиоксидантная активность, мкмоль тролокса-экв/дм <sup>3</sup>	2419,58 ± 70,5	2520,63 ± 68,3	1274,12 ± 26,4

С учетом полученных данных была разработана рецептура косметического крема с применением исследованных антиоксидантов.

### **Выводы.**

В результате показано, что антиоксидантная активность присуща в большей степени микробиологическому каротину как в смеси, так индивидуально.

Применение комплекса биологически активных соединений, полученных разными методами, может применяться при разработке профилактических кремов при увядающей коже.

**Список литературы:** 1. *Пассватер Р.* Свободнорадикальная теория старения. Интервью с Д. Харманом. Часть 1. Как все начиналось. / *Р. Пассватер* // Косметика и медицина. – 1998. – № 2. – С. 7 – 13. 2. *Dyer D.G.* Accumulation of Maillard reaction products in skin collagen in diabetics and aging. / *D.G. Dyer, J.A. Blackledge, B.M. Katz et al.* // *J. Clin. Invest.* – 1993. – Vol. 91, № 6. – P. 2463 – 2469. 3. *Эрнандес Е.И.* Липидный барьер кожи и косметические средства / *Е.И. Эрнандес, А.А. Марголина, А.О. Петрухина.* – М.: Косметика и медицина, 2005. – 400 с. 4. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: в 2 ч. / *М.Д. Машковский.* – [12-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Медицина, 1993. – Ч. 1. – 1993. – 736 с. 5. *Шишкина Л.Н.* Перспективы использования модельной реакции окисления метилолеата для исследования кинетич. свойств липидов. / *Л.Н. Шишкина, В.А. Меньшов, Э.Ф. Брин* // *Изв. РАН.* – 1996. – № 3. – (Серия: биология). – С. 292. 6. *Каспаров Г.Н.* Основы производства парфюмерии и косметики / *Г.Н. Каспаров.* – М.: Агропромиздат, 1988. – 287 с.

**References:** 1. *Passvater R.* Svobodnoradikal'naya teoriya stareniya. Interv'iu s D. Harman. Chast' 1. Kak vse nachinalos' / *R. Passvater* // *Cosmetics and medicine.* – 1998. – № 2. – P. 7 – 13. 2. *Dyer D.G.* Accumulation of Maillard reaction products in skin collagen in diabetics and aging / [*D.G. Dyer, J.A. Blackledge, B.M. Katz et al.*] // *J. Clin. Invest.* – 1993. – Vol. 91, № 6. – P. 2463 – 2469. 3. *Ernandes E.I.* Lipidniy bar'er kozhi i kosmeticheskie sredstva / *E.I. Ernandes, A.A. Margolina, A.O. Petrukhina.* – Moscow: Kosmetika i meditsina, 2005. – 400 p. 4. *Mashkovskii M.D.* Lekarstvennyye sredstva: v 2 ch. / *M.D. Mashkovskii.* – [12-e izd., pererab. i dop.]. – Moscow: Meditsina, 1993. – Ch. 1. – 1993. – 736 p. 5. *Shishkina L.N.* Perspektivy ispolzovania model'noi reaktсии okisleniya metiloleata dlia issledovanija kineticheskikh svoistv lipidov / *L.N. Shishkina, V.A. Men'shov, E.F. Brin* // *Izv. RAN.* – 1996. – № 3. – (Series: biology). – P. 292. 6. *Kasparov G.N.* Osnovy proizvodstva parfiumerii i kosmetiki. / *G.N. Kasparov* – Moscow. : Agropromizdat, 1988. – 287 p.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 02.12.14*

УДК 615.22:665.584.262:547.979.8

**Антиоксидантная активность некоторых природных антиоксидантов / Л.В. КРИЧКОВСКАЯ, Л.С. МИРОНЕНКО, М.В. БОНДАКОВА, В.С. МАРЧЕНКО,**

*А.С. ШУМАКОВА, К.Ю. ФЕДОРЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 66. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті проаналізована активність природних антиоксидантів, застосування яких можливе у косметичній промисловості. Використання антиоксидантів дозволяє доволі ефективно вести боротьбу з таким явищем як в'янення шкіри, однак, вільні радикали — це лише один із механізмів, що призводять до старіння. Показано, що використання ефірної олії у комплексі з мікробіологічним каротином може дати високий ефект захисту шкіри від в'янення за рахунок зниження рівня перекисного окислення ліпідів.

**Ключові слова:** антиоксиданти, мікробіологічний каротин, рослинні екстракти, старіння шкіри, перекисне окиснення.

UDC 615.22:665.584.262:547.979.8

**Antioxidant activity of certain natural antioxidants / L.V. KRICHKOVSKAYA, L.S. MYRONENKO, M.V. BONDAKOVA, V.S. MARCHENKO, A.S. SHUMAKOVA, K.Y. FEDORENKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 66. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

In this paper we analysed activity of natural antioxidants application of which is quite possible in cosmetic industry. In recent years demand for cosmetic products, which contain in their structure constituents of natural origin (emolents, film-forming materials, thickeners, preservatives, dyes et al.), swiftly increases. Usage of antioxidants let us struggle against such phenomena as skin withering effectively enough, but free radicals are just one of the mechanisms leading to the aging. Applying of essential oil in complex with microbiological carotene can give the high effect of skin protection against withering at the expense of the decreasing in level of peroxidative oxidation of membranes. Purpose of the research work is to investigate possibility of increasing storage time of emulsion creams and production of composition with application of examined antioxidants that promote the preservation of skin from premature aging. In order to solve this assigned task, we studied processes of lipids peroxidation in the presence of some sorts of natural antioxidants and their mixtures too.

**Keywords:** antioxidants, microbiological carotene, vegetable extracts, skin aging, peroxidation of lipids.