

The use of micellar extraction in a formulation-borrowing sequential process of manufacturing cosmetics intended for facial cleansing and make-up removal, containing bioactive substances isolated from grape pomace

Wykorzystanie ekstrakcji micelarnej w sekwencyjno-pożyczkowym procesie wytwarzania kosmetyków przeznaczonych do mycia skóry twarzy i demakijażu, zawierających substancje bioaktywne wyizolowane z wytlóków z winogron



DOI: 10.15199/62.2025.10.1

Micellar extn. was used to effectively isolate active components from grape pomace. It was crucial that the surfactants used for extn. were derived from the final formulation of the designed cosmetic preparations. The extract's effectiveness was assessed by detecting individual phenolic compds. and amino acids using LC-MS/MS. The resulting ext. was filtered and used as an ingredient in a facial cleansing and make-up remover. The viscosity, foaming properties, irritation potential, and microbial. stability of the ext. were detd. This method enables the prodn. of safe and natural products with reduced skin irritation potential.

Keywords: borrowed extraction, hygiene cosmetics, grape pomace, non-ionic surfactants

Do efektywnego wydzielenia substancji czynnych z wytlóków z winogron zastosowano ekstrakcję micelną. Istotne było, aby użyte do ekstrakcji surfaktanty pochodziły z finalnej receptury projektowanych preparatów kosmetycznych. Skuteczność ekstraktu oceniono poprzez detekcję poszczególnych związków fenolowych i aminokwasów za pomocą LC-MS/MS. Otrzymany ekstrakt został przefiltrowany i użyty jako składnik w płynie do mycia twarzy i demakijażu. Określono lepkość, właściwości pienne, potencjał drażniący oraz stabilność mikrobiologiczną otrzymanego ekstraktu. Metoda ta umożliwia produkcję bezpiecznych i naturalnych produktów o zmniejszonym potencjale drażniącym skórę.

Słowa kluczowe: ekstrakcja micelarna, sekwencyjno-pożyczkowy proces wytwarzania kosmetyków, kosmetyki do higieny, wytloki winogronowe, surfaktanty niejonowe



Prof. dr hab. inż. Tomasz WASILEWSKI (ORCID: 0000-0002-0498-6415) w roku 2000 ukończył studia na kierunku technologia chemiczna na Politechnice Radomskiej. Następnie w 2004 r. uzyskał stopień doktora z zakresu inżynierii materiałowej na Politechnice Warszawskiej, w 2014 r. stopień doktora habilitowanego z zakresu towaroznawstwa na Uniwersytecie Ekonomicznym w Krakowie. W 2021 r. uzyskał tytuł profesora nauk społecznych z zakresu nauk o zarządzaniu i jakości. Obecnie pracuje na stanowisku profesora w Katedrze Kosmetykologii na Wydziale Nauk Medycznych i Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Radomskiego. Specjalność – technologia i towaroznawstwo kosmetyków i detergentów.



Dr hab. Zofia HORDYJEWICZ-BARAN (ORCID: 0000-0003-4038-4232) w roku 2002 ukończyła studia na kierunku chemia podstawowa i stosowana na Uniwersytecie Opolskim. Stopień doktora w dyscyplinie chemia polimerów i koloidów uzyskała w 2008 r. na Uniwersytecie Poczdamskim, realizując pracę w Instytucie Maxa Plancka (Poczdum, Niemcy). W 2025 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria chemiczna na Politechnice Krakowskiej. Obecnie pracuje w Łukasiewicz – ICSO “Blachownia” na stanowisku Lidera Obszaru Badawczego Analityka i Pomiary. Specjalność – badania właściwości fizykochemicznych i agregacyjnych związków powierzchniowo czynnych oraz ich zastosowanie w kosmetykach i detergentach.

* Adres do korespondencji:

Wydział Nauk Medycznych i Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, tel.: (48) 361-75-38, e-mail: tomasz.wasilewski@urad.edu.pl

Kosmetyki to produkty przeznaczone do stosowania na ciało, w tym skórę twarzy, których celem jest oczyszczanie, nawilżanie, ochrona, pielęgnacja lub poprawa jej wyglądu i kondycji, wspierając jednocześnie naturalne funkcje skóry. Podczas mycia i pielęgnacji szczególnie delikatnej skóry twarzy istotne jest zachowanie jej naturalnej bariery ochronnej, która może być zaburzona przez zawarte w kosmetykach surfaktanty. Związki te są odpowiedzialne za oczyszczanie skóry, jednakże przy ich zbyt silnym działaniu mogą powodować różnego rodzaju podrażnienia. Wprowadzenie do formułacji kosmetyku myjącego różnego rodzaju substancji może złagodzić ich działanie drażniące. Przykładem takich dodatków są hydrolizaty protein, oleje roślinne i ich pochodne, substancje wielkocząsteczkowe wykazujące zdolność do tworzenia kompleksów z monomerami surfaktantów i składniki pielęgnacyjne zawarte w ekstraktach roślinnych¹⁻⁴.

Zainteresowanie produktami kosmetycznymi dynamicznie wzrosło na przestrzeni ostatnich lat. Światowa sprzedaż kosmetyków zwiększyła się z 450 mld USD w 2019 r. do 518 mld USD w 2022 r., a prognozy przewidują dalszy rozwój tego segmentu, osiągając wartość ok. 900 mld USD do 2030 r.⁵. Wzrost ten można częściowo powiązać z rosnącym zainteresowaniem konsumentów pielęgnacją ciała, skóry twarzy oraz włosów, co jest wspierane przez szeroko zakrojone kampanie promocyjne i medialne, kształtujące pozytywny obraz i trendy w zakresie kosmologii i dermatologii estetycznej.

Obecnie konsumenci kosmetyków przy wyborze produktu zwracają coraz większą uwagę na ich skład, działanie drażniące i obecność składników toksycznych, co powoduje, że większym zainteresowaniem cieszą się kosmetyki o naturalnym składzie, wzbogacone ekstraktami roślinnymi oraz pozbawione silnie działających związków. Konsument oczekuje, aby kosmetyk poza spełnianiem swojej funkcji był również bezpieczny w użytkowaniu⁶⁻¹¹. Stąd produkty naturalne stanowią odpowiedź na zapotrzebowanie rynku na kosmetyki oparte na składnikach pochodzenia naturalnego, roślinnego, co w oczach nabywców wiąże się z większym bezpieczeństwem ich użytkowania. Naturalność pochodzenia produktu wiąże się również z postrzeganiem go jako bardziej ekologicznego i przyjaznego środowisku⁵. Surowce do wytwarzania kosmetyków naturalnych coraz częściej wytwarza się z produktów odpadowych przemysłu spożywczego. Przykładem są m.in. pestki, wytloki i skórki

owoców, a także inne części rośliny niewykorzystywane w żaden sposób w procesie i stanowiące odpad^{12, 13}. Co więcej, coraz częściej już na etapie uprawy roślin zakłada się dualne wykorzystanie plodów rolnych, część otrzymanego materiału jest wykorzystywana do wytworzenia produktów spożywczych, a pozostała część do preparatów kosmetycznych. Takie postępowanie wpisuje się w zamysł zrównoważonego rozwoju i sprzyja zmniejszeniu marnowania cennych materiałów¹⁴.

Obecnie w kosmetykach ważną funkcję pełnią substancje bioaktywne, z uwagi na to, że ich obecność determinuje dostarczanie skórze licznych korzyści biologicznych. Substancje bioaktywne mogą wspomagać działanie nawilżające, regenerujące i przeciwzapalne¹⁵. Otrzymywane są z różnych części roślin, takich jak liście, kwiaty, korzenie, nasiona i owoce¹⁶. Przykładem związków bioaktywnych są polifenole, takie jak flawonoidy, znane ze swojego przeciwzapalnego i przeciwutleniającego działania. Karotenoidy i chlorofile pochodzące z olejów roślinnych odpowiadają za ochronę skóry przed utlenianiem. Fitosterole natomiast wspomagają regenerację bariery naskórka i wzmacniają jego strukturę^{17, 18}.

Cennym źródłem związków bioaktywnych mogą być wytloki z winogron, charakteryzujące się dużą zawartością związków fenolowych w postaci kwasów fenolowych, flawonoidów i antocyjanów, mających działanie przeciwutleniające, przeciwnowotworowe i przeciwstarzeniowe. Z literatury wynika, że najwięcej cennych kosmetycznie związków znajduje się w pestkach i skórkach winogron, ale obecne są one również np. w szypułkach¹⁹. Wytloki winogron z uwagi na ogromną ilość cennych składników cieszą się dużym zainteresowaniem wielu naukowców na całym świecie. Z roku na rok pojawia się coraz więcej wyników badań i artykułów z ich wykorzystaniem^{20, 21}. Zawartość związków bioaktywnych nie jest taka sama we wszystkich gatunkach winogron. Ich jakość i procentowe stężenie są uzależnione od warunków środowiskowych, w jakich rosną rośliny, gatunku winogron i stopnia ich dojrzałości¹⁹.

Związki bioaktywne pochodzące z materiału roślinnego mogą być otrzymywane za pomocą różnych metod ekstrakcji^{20, 21}. Powszechnie znana jest ekstrakcja ciecz-ciało stałe, ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami, mikrofalami i ekstrakcja w warunkach nadkrytycznego ditlenku węgla²²⁻²⁴. Ekstrakcja z wykorzystaniem rozpuszczalników nie jest preferowana w zastosowaniach kosmetycznych,



Mgr inż. Wiktoria ORZECOWICZ (ORCID: 0009-0006-1244-5359) w roku 2023 ukończyła studia na kierunku technologia chemiczna na Politechnice Wrocławskiej, a w 2025 r. na kierunku chemia przemysłowa na Politechnice Śląskiej. Od 2024 r. pracuje na stanowisku młodszego specjalisty w Laboratorium Technologii Wytwarzania Kosmetyków i Detergentów w Łukasiewicz – ICSO "Błachownia". Specjalność – badania drażliwości kosmetyków i detergentów.



Mgr Joanna FLESZER (ORCID: 0000-0002-7601-9141) w roku 2001 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalność analityka środowiskowa i przemysłowa. Obecnie pracuje na stanowisku starszego specjalisty w Łukasiewicz – ICSO "Błachownia". Specjalność – badania nad technologią otrzymywania kosmetyków do higieny, środków myjąco-czyszczących, w tym dodatków pomocniczych dla służb ratownictwa chemicznego i płynów nisko krzepnących.

ze względu na konieczność usunięcia rozpuszczalnika po procesie ekstrakcji, aby zapobiec niepożądanego jego obecności w gotowym produkcie. Ponadto dodatkowe etapy usuwania rozpuszczalnika zwiększają koszty produkcji oraz wydłużają czas wytwarzania kosmetyku^{24, 25}. Ekstrakcja nadkrytyczna charakteryzuje się wysoką skutecznością i wydajnością, jednakże wiąże się z wysokimi kosztami aparatury i eksploatacji. Co więcej podczas tego procesu może występować problem rozpuszczalności ekstraktu w trakcie produkcji, co utrudnia jego dalsze wykorzystanie²⁵.

Autorzy pracy opracowali koncepcję ekstrakcji micelarnej będącej elementem sekwencyjno-pożyczkowego procesu wytwarzania kosmetyków. W przedmiotowym procesie ekstrakcji do przygotowania medium ekstrakcyjnego i wyekstrahowania substancji bioaktywnych z materiału roślinnego stosowane są wyłącznie składniki zapożyczone z produktu końcowego. W odróżnieniu od tradycyjnych metod wytwarzanie produktów z uwzględnieniem proponowanej koncepcji eliminuje konieczność odprowadzania niepożądanego rozpuszczalnika po zakończeniu procesu ekstrakcji lub eliminuje wprowadzanie do końcowego produktu niepożądanych substancji pomocniczych. Proponowana idea ekstrakcji pożyczkowej wykazuje duży potencjał w przypadku materiałów roślinnych ze względu na korzystne aspekty ekonomiczne oraz niewprowadzanie do składu produktów niepożądanych składników. Przykładem dotychczasowych rozwiązań w tym zakresie było opracowanie żeli pod prysznic (kosmetyk do higieny), gdzie na etapie produkcji wykorzystywano medium ekstrakcyjne będące roztworem związków powierzchniowo czynnych, które jednocześnie pełniły funkcję myjącą w końcowym produkcie²⁶. Takie rozwiązanie podnosi bezpieczeństwo ludzi oraz znacząco ogranicza emisję do środowiska kolejnych substancji chemicznych, co wpływa korzystnie na bezpieczeństwo ekosystemu^{26, 27}.

W poprzedniej pracy²⁶ przedstawiono badania nad zastosowaniem surfaktantów z grupy alkilopoliglikozydów, które zapożyczono z formuły żelu pod prysznic i wykorzystywano do ekstrakcji związków bioaktywnych z wycieków z czerwonych winogron. W ramach tej pracy przeprowadzono badania z użyciem wycieków z białych winogron oraz układu surfaktantów z grupy poligliceroli. Wycieki białe i czerwone, pochodzące z różnych odmian roślin, wykazują znaczące różnice w składzie chemicznym, co ma istotne znaczenie dla ich zastosowania w przemyśle kosmetycznym.

Pod kątem wykorzystania ekstraktów w kosmetyce wycieki białe charakteryzują się większą zawartością przeciwutleniaczy specyficznych dla odmian białych, takich jak katechiny i aminokwasy. Z kolei zawartość tanin oraz barwników w tych wyciekach jest mniejsza, co przekłada się na uzyskanie mniej barwiących ekstraktów. Taki skład jest korzystny w formułacjach kosmetycznych, w których istotne jest uzyskanie przezroczystych lub jasno zabarwionych produktów.

Dodatkowo zastosowanie układu surfaktantów z grupy poligliceroli pozwala na opracowanie łagodniejszych dla skóry formuły, co jest istotne z punktu widzenia komfortu użytkowania i bezpieczeństwa kosmetyków. Wprowadzone modyfikacje układu surfaktantów oraz odmiany wycieków umożliwiają optymalizację parametrów ekstrakcji i końcowych produktów, co może przyczynić się do rozwoju bardziej skutecznych i delikatnych kosmetyków opartych na ekstraktach roślinnych. Zastosowanie w formułacji surfaktantów naturalnego pochodzenia przyczynia się do uzyskania produktu o łagodniejszym działaniu, jednocześnie będącego bardziej zrównoważoną i mniej drażniącą skórę alternatywą dla niektórych syntetycznych związków powierzchniowo czynnych^{28, 29}.

Celem pracy było przedstawienie wyników badań nad opracowaniem kosmetyków do mycia skóry twarzy i demakijażu z zastosowaniem ekstrakcji micelarnej jako kluczowego elementu sekwencyjno-pożyczkowego procesu wytwarzania kosmetyków. Jako materiał roślinny wykorzystano wycieki z białych winogron, które pozostają jako materiał odpadowy przy produkcji wina. W artykule skoncentrowano się na wykazaniu korzyści płynących z zastosowania omawianej koncepcji w produkcji preparatów kosmetycznych do mycia skóry twarzy i demakijażu.

Część doświadczalna

Materiały

Wzorce analityczne (+)-katechiny, (-)-epikatechiny, (-)-galusanu katechiny i (-)-galusanu epikatechiny, rutyny, kwasu syringowego, L-fenylalaniny, kwasu L-asparaginowego, L-waliny, L-lizyny, L-tryptofanu, L-leucyny, L-treoniny, L-histydyny, zostały zakupione w firmie Merck (Darmstadt, Niemcy), *trans*-reswera-



Mgr inż. Katarzyna MALORNA (ORCID: 0009-0004-1125-2323) w roku 2023 ukończyła studia na kierunku inżynieria biomedyczna na Politechnice Śląskiej. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku młodszego specjalisty w Grupie badawczej Analityka w Łukasiewicz – ICSO "Błachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – rozwój metod oraz rozszerzanie zakresu zastosowań chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).



Dr Maciej ZEGARSKI (ORCID:0009-0007-0743-1830) w roku 2023 uzyskał stopień naukowy doktora nauk medycznych i nauk o zdrowiu w zakresie nauk o zdrowiu w Collegium Medicum w Bydgoszczy, na Wydziale Nauk o Zdrowiu Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Obecnie pełni funkcję prezesa zarządu w firmach Onlybio.life SA i Stars.space SA. Specjalność – badania marketingowe, jakość kosmetyków, w szczególności kosmetyków przeznaczonych do pielęgnacji włosów i skóry głowy.

trol w firmie LGC (Teddington, Anglia), a kwas galusowy w Pol-Aura (Zabrze, Polska). Wszystkie stosowane wzorce były klasy analitycznej (czystość $\geq 99\%$).

Formulacje preparatu do mycia skóry twarzy i demakijażu zostały wytworzone z wykorzystaniem certyfikowanych surowców pochodzenia roślinnego, które są dopuszczone do produkcji produktów naturalnych zgodnie z normami ECOCERT i COSMOS: mieszanina estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny z kwasem laurynowym i z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i z kwasem kaprynowym (INCI: Polyglyceryl-4 Laurate/Sebacate, Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprate, Natragem S140, Croda, Polska), glutaminian kokoilowy disodu (Plantapon ACG, BASF, Ludwigshafen, Niemcy), glukozyd kaprylowy/kaprylowy (Plantacare 810, BASF, Ludwigshafen, Niemcy), algin (Vivastar CS 052, JRS Rettenmaier, Baden-Württemberg, Niemcy), alkohol benzylowy, kwas benzoowy, kwas dehydrooctowy, tokoferol jako środek konserwujący (Schülke&Mayr GmbH, Norderstedt, Niemcy), chlorek sodu (POCH, Gliwice, Polska), kwas cytrynowy (Krakchemia, Kraków, Polska) oraz woda destylowana.

Wykorzystane w badaniu wytloki z białych hybrydowych odmian winogron Solaris, Muscat i Riesling zostały dostarczone z winnicy Cwielong-Olszewski, Balcarzowice, Polska.

Metodyka badań

Materiał roślinny – wytloki winogronowe

Winogrona zebrano w pełni dojrzałe na początku września 2024 r. Wszystkie odmiany winogron charakteryzowały się średniej wielkości jagodami o kulistym kształcie i średnicy ok. 16 mm. Kiście były luźne, a ich średnia waga wynosiła 150–200 g. Winogrona zostały odczupkowane i wyciśnięte w prasie do owoców. Dnia 17 września 2024 r., 3 dni po zbiorach i wyciśnięciu, wytloki z białych odmian winogron hybrydowych Solaris, Muscat i Riesling dostarczono do laboratorium. Wytloki zostały głęboko zamrożone w temp. -18°C do momentu analizy. W dniu badań wytloki zostały rozmrożone przez 2 h w temp. 22°C .



Prof. dr hab. Bogusław BUSZEWSKI, dr h.c. mult., czł. rzeczp. PAN (ORCID: 0000-0002-5482-7500) w roku 1982 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 1986 r. uzyskał stopień doktora nauk na Słowackim Uniwersytecie Technicznym w Bratysławie. Na tej samej uczelni w 1992 r. obronił pracę habilitacyjną, którą nostryfikował. W 1999 r. uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Był twórcą i kierownikiem Katedry Chemii Środowiska i Bioanalitik Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, a także przewodniczącym Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Obecnie jest prezesem Kujawsko-Pomorskiego Centrum Naukowo-Technologicznego w Toruniu. Specjalność – chemia środowiska, fizykochemia powierzchni, chemia analityczna, chromatografia i inne metody separacyjne (HPLC, GC, CZE), adsorpcja, przygotowanie próbek.

Przygotowanie ekstraktów micelarnych z wytlóków winogronowych jako składników kosmetycznych wykorzystanych w produkcie końcowym (preparat do mycia skóry twarzy)

Proces ekstrakcji micelarnej przeprowadzono za pomocą mieszadła mechanicznego (CAT, R50D; M. Ziprer GmbH, Niemcy). Jako medium ekstrakcyjne zastosowano 2-proc. roztwór wodny Polyglyceryl-4 Laurate/Sebacate (and) Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprate. Jako środki konserwujące zastosowano mieszaninę alkoholu benzylowego, kwasu benzoowego, kwasu dehydrooctowego i tokoferolu w stężeniu 0,5% mas. Wytloki z winogron zmielono w medium ekstrakcyjnym za pomocą laboratoryjnego młyna nożowego (CutterMixer R5 Plus, Robot Coupe, Francja). W celu przygotowania ekstraktów z wytlóków z winogron dodano 400 g zmielonych wytlóków z winogron do 100 g medium ekstrakcyjnego i mieszano energicznie z prędkością 380 rpm. Proces prowadzono przez 20 min w temperaturze pokojowej. Uzyskane ekstrakty filtrowano pod próżnią (pompa próżniowa V-700, Büchi, Szwajcaria) z zastosowaniem sterylnych filtrów Nalgene® o wielkości porów $0,45\text{ }\mu\text{m}$ i membranie polieterosulfonowej (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA), a filtrat wykorzystano do dalszych badań.

Oznaczanie związków bioaktywnych metodą UPLC-ESI-MS/MS

Oznaczanie związków bioaktywnych przeprowadzono z zastosowaniem systemu chromatografii cieczowej UPLC (Sciex ExionLC AD, AB Sciex, Concord, ON, Kanada), wyposażonego w kolumnę (Kinetex $3,5\text{ }\mu\text{m}$ XB-C18 $100\text{ }\text{\AA}$; $100\times 4,6\text{ mm}$, Phenomenex) utrzymywaną w temp. 30°C . Faza ruchoma składała się z 0,1% obj. wodnego kwasu mrówkowego jako rozpuszczalnika A i metanolu jako rozpuszczalnika B. Warunki elucji gradientowej dla analizy w trybie jonów dodatnich były następujące: 0,0–20 min 15–50% B, 20–25 min 50% B, 25,0–25,1 min 50–15% B, 25,1–30 min 15–15% B; natomiast dla metody w trybie jonów ujemnych: 0,0–10 min 5–5% B, 10–20 min 5–50% B, 20–25 min 50% B, 25,0–25,1 min 50–15% B, 25,1–30 min 15–15% B. Przepływ fazy ruchomej wynosił $0,5\text{ mL/min}$, a objętość dozowania $1\text{ }\mu\text{L}$.

Detekcję MS przeprowadzono za pomocą spektrometru masowego typu potrójny kwadrupol (4500 QTRAP, AB Sciex Concord, ON, Kanada), wyposażonego w źródło jonizacji przez elektrorozpylanie ESI (*electrospray*), działające w trybie skanowania jonów dodatnich i ujemnych. Parametry źródła jonizacji były następujące: napięcie natrysku jonów, 4500 V (tryb jonów dodatnich) i -4500 V (tryb jonów ujemnych); temp. źródła 600°C ; gaz rozpylający, 50 psi; gaz suszący, 50 psi; gaz zasłonowy, 35 psi. Identyfikację wybranych związków polifenolowych i aminokwasów przeprowadzono w trybie monitorowania reakcji wielokrotnych MRM (*multiple reactions monitoring*) i porównania czasów retencji analitów względem

substancji wzorcowej, przy zachowaniu stałych warunków chromatograficznych. Uzyskane powierzchnie pików analizowanych substancji umożliwiły ich ilościową analizę za pomocą odpowiednich obliczeń.

Obliczenia do analizy instrumentalnej przeprowadzono za pomocą oprogramowania Analyst 1.7.2. Krzywe kalibracyjne zostały wygenerowane dla wszystkich związków polifenolowych i aminokwasów.

Liniiowość odpowiedzi detektora podczas kalibracji wykazano w zakresie 0,1–100 µg/mL. Roztwory podstawowe substancji wzorcowych przygotowano poprzez dokładne określenie substancji wzorcowej (10 mg każdego standardu w 10 mL metanolu klasy LC-MS).

Charakterystyka preparatu do mycia skóry twarzy i demakijażu

Lepkość preparatów kosmetycznych mierzono w temp. 20°C za pomocą reometru Brookfield DV2TRV z adapterem do małych próbek i wrzecionem cylindrycznym SC4 (Brookfield, USA). W każdym teście wykorzystano 8 mL próbki. Lepkość mierzono przy 10 rpm.

Właściwości pianotwórcze preparatu kosmetycznego zmierzono zgodnie z normą³⁰⁾. Do analizy wykorzystano cylinder pomiarowy aparatu Rossa i Milesa. Do cylindra wiano 50 mL 10-proc. roztworu wodnego badanych kosmetyków, a do wkraplacza wprowadzono 200 mL tego samego roztworu. Wkraplacz umieszczono na wysokości 1 m nad poziomem cieczy w cylindrze, a następnie otwarto zawór wkraplacza, umożliwiając swobodny przepływ preparatu. Wysokość piany utworzonej w cylindrze mierzono po 1 i 10 min, określając zdolność pianotwórczą i stabilność piany.

Oznaczenie potencjału drażniącego przeprowadzono poprzez analizę wartości liczby zeinowej, korzystając z metodyki szczegółowo opisanej przez Wasilewskiego i współpr.³¹⁾. Metoda opiera się na podobieństwie strukturalnym białka zeiny do keratyny występującej w naskórku. Kluczowym elementem pomiaru liczby zeinowej jest określenie ilości rozpuszczonej zeiny w badanym roztworze poprzez pomiar zawartości wolnego azotu z zastosowaniem metody Kiejdahla. Wyniki wyrażono w miligramach azotu na 100 mL próbki.

Stabilność mechaniczną oznaczono poprzez poddanie próbki wirowaniu przy 5000 rpm (30 min). Test temperaturowy przeprowadzono, poddając produkt działaniu temperatury zamrażania (–18°C) przez 24 h, a następnie pozostawiając go do rozmrożenia w temperaturze pokojowej przez 2 h. Kolejną próbkę umieszczono w wyższej temperaturze (40°C) na 24 h, a następnie ponownie w temperaturze pokojowej na 24 h.

Stabilność mikrobiologiczną ekstraktów i preparatów do mycia skóry twarzy oceniono za pomocą testerów mikrobiologicznych Microcount® Duo (Schülke&Mayr GmbH, Niemcy). Do pobrania próbek użyto sterylnej wacika, aby zapewnić integralność i sterylność próbek. Pobrane próbki następnie rozsmarowano na powierzchni agaru

szkiełek testowych. Płytki mikrobiologiczne umieszczono w komorze testera i inkubowano w kontrolowanej temp. 28°C. Okres inkubacji ustalono na 3 dni dla testów kolonii bakteryjnych i grzybowych, natomiast dla wykrywania drożdży i pleśni przewidziano dłuższy okres inkubacji wynoszący 5 dni. Po upływie odpowiednich okresów inkubacji płytki poddano oględzinom w celu sprawdzenia wzrostu mikroorganizmów. Zliczenie mikroorganizmów przeprowadzono za pomocą standardowego szablonu dostarczonego przez producenta, który zapewnia dokładną kwantyfikację wykrytych kolonii.

Wyniki badań i ich omówienie

W sekwencyjno-pożyczkowym procesie wytwarzania kosmetyków przeznaczonych do mycia skóry twarzy i demakijażu, zawierających substancje bioaktywne wyizolowane z wytlóków z winogron zastosowano ekstrakcję micelną. Schemat koncepcji przedstawiono na rys. 1. Zgodnie z przyjętą koncepcją medium ekstrakcyjne stanowiła kompozycja substancji (składników) zapożyczonych z docelowego kosmetyku, obejmująca wodę, związki powierzchniowo czynne oraz konserwanty. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano nową koncepcję ekstrakcji sekwencyjno-pożyczkowej z „pożyczeniem” składników docelowego produktu (wyodrębnienie frakcji produktu) i wytworzono medium ekstrakcyjne, w którego fazie objętościowej znajdowały się agregaty pozwalające na solubilizację hydrofobowych składników wyizolowanych z materiału roślinnego. Po przeprowadzonym procesie ekstrakcji uzyskane ekstrakty dodawano do końcowej kompozycji kosmetyku. Tym samym następowało swoistego rodzaju zwrócenie „pożyczonych składników” (pożyczonej frakcji kosmetyku), a skład kosmetyku został wzbogacony o wiele substancji bioaktywnych wyizolowanych z materiału roślinnego. Szczególnie istotne jest, że otrzymany kosmetyk nie zawierał żadnych dodatkowych substancji pomocniczych. Dzięki takiemu pragmatycznemu podejściu nie było potrzeby dodatkowego oczyszczania uzyskanego ekstraktu z substancji pomocniczych, co przyczyniało się do ograniczenia wprowadzania dodatkowych substancji chemicznych do środowiska, a tym samym zwiększało bezpieczeństwo ludzi i środowiska.

Jako medium ekstrakcyjne wykorzystano roztwór związków powierzchniowo czynnych, które ze względu na swoje właściwości amfifilowe tworzą agregaty asocjacyjne (micelle) w roztworach wodnych³²⁾. Istotne jest to, że wewnątrz agregatów istnieje możliwość solubilizacji hydrofobowych związków bioaktywnych wyekstrahowanych z materiału roślinnego^{26, 27)}. Z termodynamicznego punktu widzenia proces asocjacji micelarnej jest opisywany przez tzw. model pseudofazowy.

Równanie tworzenia stabilnej miceli poprzez agregaty (m) jonów surfaktantu (D^+), które otoczone są równoważną liczbą przeciwjonów (X^-), tworząc micelę (M), którą można/należy traktować jako odmienną fazę, przedstawiają zależności (1) i (2):

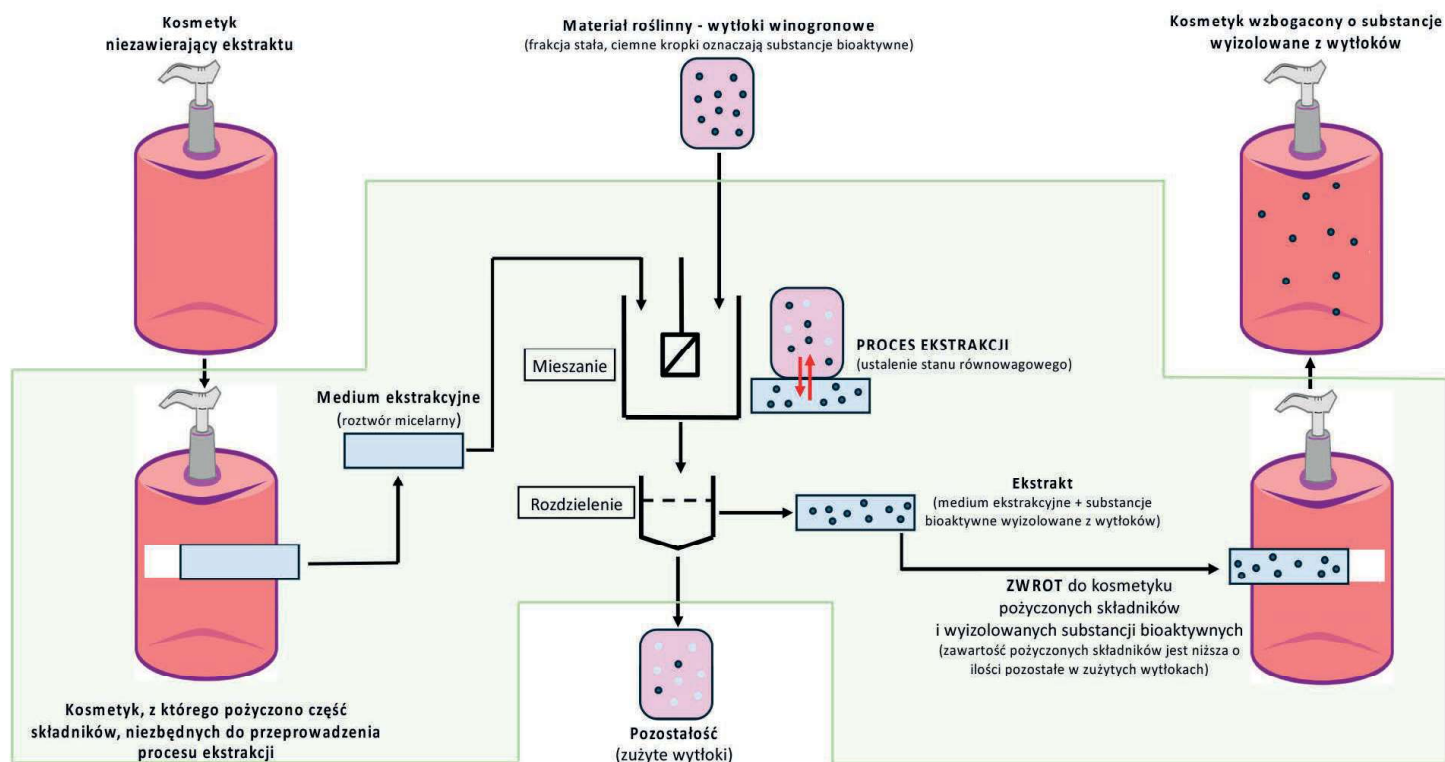
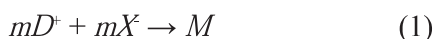


Fig. 1. Schematic diagram of the sequential-borrowing process of cosmetics production based on micellar extraction

Rys. 1. Schemat sekwencyjno-pożyczkowego procesu wytwarzania kosmetyków, bazującego na ekstrakcji micelarniej



$$\Delta G^0 = 2RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (2)$$

w których X_{CMC} oznacza ułamek molowy surfaktantu w roztworze, CMC krytyczne stężenie micelizacji, a ΔG^0 standardową entalpię swobodną.

Stałą równowagi przedstawia zależność (3):

$$K = X/C_w \quad (3)$$

w której X oznacza molowy współczynnik podziału analitu pomiędzy fazę wodną i organiczną, a C_w stężenie analitu w wodzie.

Molowy współczynnik podziału wyraża równanie (4):

$$X = C_m / (C_m + C_s) \quad (4)$$

w którym C_m oznacza stężenie analitu we frakcji surfaktantu, a C_s stężenie surfaktantu tworzącego agregaty micelarne (M).

W pierwszym etapie opracowano recepturę modelowych kosmetyków do higieny, preparatów do mycia skóry twarzy i demakijażu, z zastosowaniem związków powierzchniowo czynnych wybranych zgodnie z obecnymi trendami dotyczącymi zapotrzebowania konsumentów na produkty naturalne. Wszystkie składniki zastosowane w formułacji spełniały wymogi certyfikacji EcoCert³³⁾ i Cosmos³⁴⁾, co wpisuje się w komunikaty marketingowe promujące produkty „naturalne” lub „organiczne” o składnikach „pochodzenia naturalnego”.

Opracowana modelowa formuła preparatu do mycia skóry twarzy i demakijażu została przedstawiona w tabeli 1.

Z opracowanej modelowej formuły do ekstrakcji bazującej na procesie sekwencyjno-pożyczkowym „pożyczono” związki powierzchniowo czynne stanowiące mieszaninę estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny z kwasem laurynowym i z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i z kwasem kaprynowym w postaci ich roztworu wodnego ze związkami o działaniu konserwującym (roztwór stanowił frakcję kosmetyku). Stężenie składników zapożyczonych do ekstrakcji stanowiło 10% składu preparatu do mycia skóry twarzy. Pożyczone składniki po procesie ekstrakcji zostały zawrócone do receptury w postaci ekstraktu, w związku z czym produkt końcowy wzbogacono o bioaktywne związki wyługowane z materiału roślinnego.

W procesie ekstrakcji wykorzystano istotną cechę surfaktantów, jaką jest ich zdolność do samoorganizacji w roztworze w uporządkowane struktury zwane micelami powyżej CMC. Wewnątrz miceli można solubilizować słabo rozpuszczalne i nierozpuszczalne związki, co stanowi podstawę ekstrakcji wspomaganą micelami^{35, 36)}. Zastosowanie wodnych roztworów związków powierzchniowo czynnych w procesie ekstrakcji ma dodatkowe zalety, m.in. brak konieczności stosowania toksycznych eluentów organicznych, takich jak metanol, octan etylu i propanol. Ponadto metoda ta charakteryzuje się wysoką wydajnością, relatywnie krótkim czasem ekstrakcji oraz niskimi kosztami operacyjnymi²⁶⁾. Proces jest całkowicie bezpieczny, nietoksyczny dla ludzi i przyjazny dla środowiska, a zatem należy do grupy metod zgodnych z zasadami „zielonej che-

Table 1. Model formulation of the designed facial cleanser and makeup remover

Tabela 1. Modelowa formuła zaprojektowanego preparatu do mycia skóry twarzy i demakijażu

Nazwa składnika (INCI)	Nazwa składnika	MTD_E_0p
		Stężenie, % mas.
Algin	alginian	2
Glycerin	gliceryna	2
Propanediol	propenodiol	2
Citric Acid	kwasy cytrynowy	0,25
Disodium Cocoyl Glutamate	kokoilo-glutaminian disodowy	3
Polyglyceryl-4 Laurate/Sebacate (and) Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprate	mieszanina estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny z kwasem laurynowym i z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i z kwasem kaprynowym	1
Caprylyl/Capryl Glucoside	glukozyd kaprylowo-kaprynowy	3
Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, Dehydroacetic Acid, Tocopherol	alkohol benzylowy, kwas benzoowy, kwas dehydrooctowy, tokoferol	0,5
Aqua	woda	do 100

mii". Pożyczkowa ekstrakcja micelarna jest idealna dla przemysłu kosmetycznego, ponieważ związki powierzchniowo czynne są powszechnie stosowane w produktach końcowych i po procesie ekstrakcji mogą być bezpośrednio wykorzystane w recepturze kosmetyku, wzbogacone o wyekstrahowane bioaktywne związki z materiału roślinnego, dzięki czemu proces ten można uznać za bezodpadowy.

W przeprowadzonych badaniach do procesu pożyczkowej ekstrakcji micelarnej zastosowano stężenie związków powierzchniowo czynnych wynoszące 2% mas., które znacznie przekraczało wartość CMC zastosowanych surfaktantów. Zgodnie z danymi literaturowymi CMC wynosi 0,012% mas.²⁷⁾. Przekroczenie wartości CMC stosowanych związków powierzchniowo czynnych gwarantowało osiągnięcie wymaganego progu dla skutecznego tworzenia miceli, co przekładało się na skuteczność wybranego medium ekstrakcyjnego w rozpuszczaniu związków lipofilowych pochodzących z materiału roślinnego²²⁾.

Oznaczanie wybranych związków bioaktywnych metodą UPLC-MS/MS

Uzyskane ekstrakty poddano charakterystyce w celu określenia profilu chemicznego związków bioaktywnych wyizolowanych z wycieków winogronowych w procesie pożyczkowej ekstrakcji micelarnej. W celu jakościowego i ilościowego oznaczenia związków w ekstraktach, ze szczególnym uwzględnieniem związków fenolowych i aminokwasów, zastosowano ultrawysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (UPLC-MS/MS). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2, a chromatogramy w trybie skanowania jonów dodatnich i ujemnych na rys. odpowiednio 2 i 3.

Table 2. Qualitative and quantitative composition of selected compounds in grape pomace extracts; method recovery was 70–110%

Tabela 2. Skład jakościowy i ilościowy wybranych związków w ekstraktach z wycieków winogronowych; odzysk metody wynosił 70–110%

Związek	MRM, Q1 > Q3, m/z	Grupa	Stężenie, mg/L	LOD/LOQ, mg/L
Kwas galusowy	168,9 > 124,8 168,9 > 78,9	kwasy fenolowe	4,0±0,1	0,0093/0,0028
Kwas chinowy	190,8 > 84,9 190,8 > 93,0	kwasy fenolowe	0,83±0,06	0,0190/0,0057
Kwas syringowy	196,9 > 120,9 196,9 > 181,9	kwasy fenolowe	0,05±0,01	0,0027/0,0008
Katechina	290,9 > 139,0 290,9 > 123,0	flawonole	388±4	0,4102/0,1231
Epikatechina	290,9 > 139,0 290,9 > 123,0	flawonole	1405±10	0,4102/0,1231
Galusan katechiny	443,0 > 123,0 443,0 > 273,0	flawonole	1,8±0,1	0,1426/0,0428
Galusan epikatechiny	443,0 > 123,0 443,0 > 273,0	flawonole	2,8±0,1	0,0893/0,0268
Rutyna	608,9 > 299,9 608,9 > 270,9	flawonole	1,14±0,03	0,0011/0,0003
trans-Resweratrol	226,9 > 185,0 226,9 > 143,0	stilbeny	0,197±0,003	0,0042/0,0013
Suma związków fenolowych, mg/L			1803	
L-Fenylalanina	163,9 > 147,0 163,9 > 103,0	aminokwasy	6,0±0,3	0,0189/0,0057
L-Kwas asparaginowy	131,8 > 88,0 131,8 > 114,9	aminokwasy	7,33±0,58	0,0086/0,0026
L-Walina	118,1 > 72,0 118,1 > 55,0	aminokwasy	1,3±0,4	0,0028/0,0008
L-Lizyna	147,1 > 84,0 147,1 > 130,0	aminokwasy	18,7±1,0	0,0049/0,0015
L-Tryptofan	205,0 > 188,0 205,0 > 145,9	aminokwasy	3,7±0,5	0,0037/0,0011
L-Leucyna	132,1 > 86,0 132,1 > 44,0	aminokwasy	11,1±0,4	0,0075/0,0023
L-Treonina	120,1 > 74,0 120,1 > 56,0	aminokwasy	1,4±0,2	0,0095/0,0029
L-Histydyna	156,1 > 110,0 156,1 > 82,9	aminokwasy	1,7±0,2	0,0021/0,0006
Suma aminokwasów, mg/L			51	

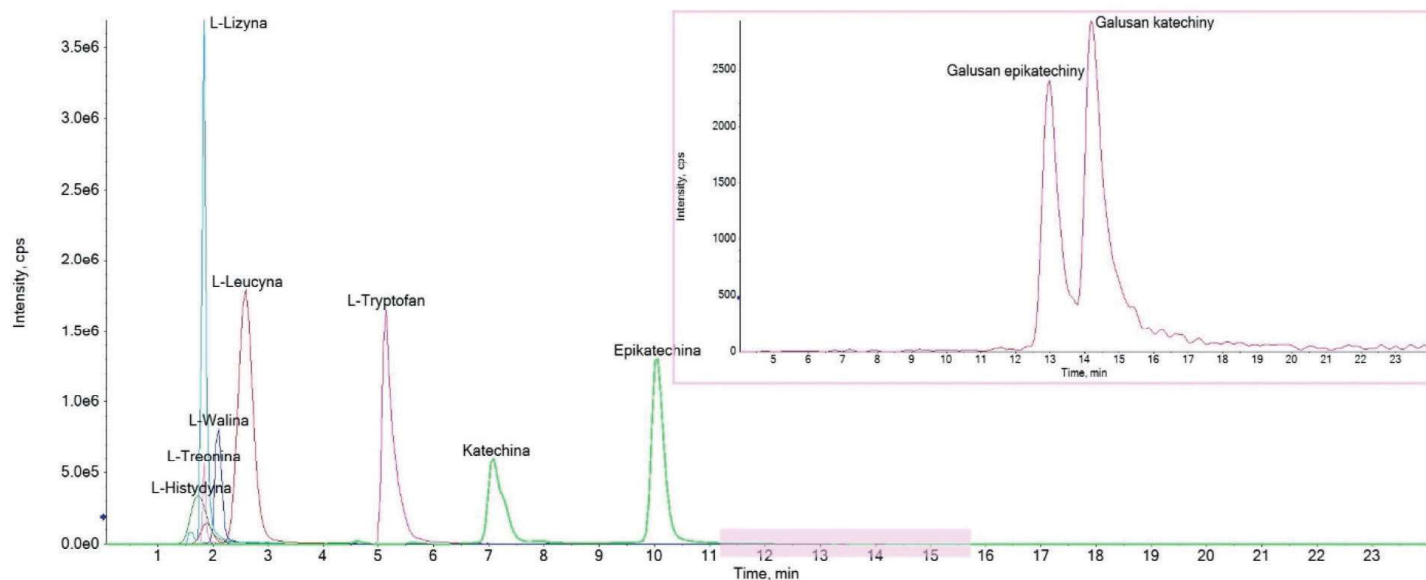


Fig. 2. XIC chromatograms (extracted ion chromatograms) obtained by UPLC-ESI-MS/MS in positive ion mode for the extract derived from grape pomace

Rys. 2. Chromatogramy XIC (extracted ion chromatograms) uzyskane metodą UPLC-ESI-MS/MS w trybie dodatnich jonów dla ekstraktu otrzymanego z wytlóków winogronowych

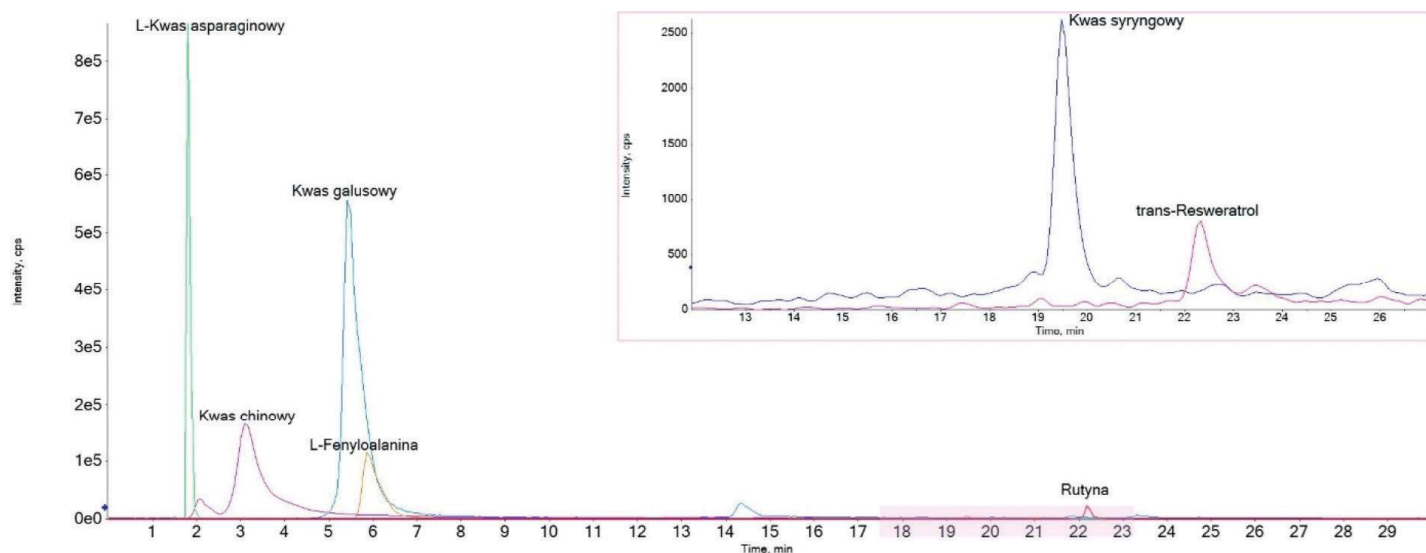


Fig. 3. XIC chromatograms (extracted ion chromatograms) obtained by UPLC-ESI-MS/MS in negative ion mode for the extract derived from grape pomace

Rys. 3. Chromatogramy XIC (extracted ion chromatograms) uzyskane metodą UPLC-ESI-MS/MS w trybie ujemnych jonów dla ekstraktu otrzymanego z wytlóków winogronowych

Wśród zidentyfikowanych związków bioaktywnych duże stężenie uzyskano dla epikatechiny i katechiny, odpowiednio 1405 i 388 mg/L. Katechiny są znane z licznych korzyści zdrowotnych w zastosowaniach kosmetycznych, w tym z wychwytywania wolnych rodników powstających w wyniku promieniowania ultrafioletowego (UV) i zanieczyszczeń środowiskowych.

Stężenia galusanu epikatechiny oraz galusanu katechiny wynosiły 2,8 i 1,8 mg/L. Rutyna została wykryta w stężeniu 1,14 mg/L, natomiast *trans*-resweratrol 0,197 mg/L. Oznaczono również obecność kwasów fenolowych, największe stężenie, 4,0 mg/L, uzyskano dla kwasu galusowego. W literaturze opisano właściwości przeciwpapalne

i przeciwbakteryjne tego kwasu³⁷, co dodatkowo podkreśla jego potencjalne zastosowania w kosmetykach do mycia twarzy i demakijażu.

W ekstrakcie oznaczono również zawartość aminokwasów. Największe stężenie uzyskano dla L-lizyny, aminokwasu szeroko stosowanego w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. Według danych literaturowych L-lizyna działa odżywczo i potęguje działanie antyoksydantów³⁸. Ze względu na spektrum jej działania może być korzystna przy wielu problemach skórnych. Preparaty kosmetyczne zawierające aminokwasy przyczyniają się do poprawy nawilżenia skóry i jej ogólnego stanu zdrowia³⁹.

Table 3. Composition of facial cleansing and make-up removal preparations; ingredients introduced with the extract are marked in bold

Tabela 3. Skład preparatów do mycia skóry twarzy i demakijażu; czcionką pogrubioną zaznaczono składniki wniesione wraz z ekstraktem

Nazwa składnika (INCI)	Nazwa składnika	MTD_E_0p	MTD_E_10p
		Stężenie, % mas.	
Algin	alginian	2	
Glycerin	gliceryna	2	
Propanediol	propenodiol	2	
Citric Acid	kwas cytrynowy	0,25	
Disodium Cocoyl Glutamate	kokoilo-glutaminian disodowy	3	
Caprylyl/Capryl Glucoside	glukozyd kaprylowo-kaprynowy	3	
Polyglyceryl-4 Laurate/Sebacate (and) Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprates	mieszanina estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny z kwasem laurynowym i 4 cząsteczki gliceryny z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprynowym	1	0,8
Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, Dehydroacetic Acid, Tocopherol	alkohol benzylowy, kwas benzoesowy, kwas dehydrooctowy, tokoferol	0,5	0,45
Extract	ekstrakt	-	10
Polyglyceryl-4 Laurate/Sebacate (and) Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprates	mieszanina estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny z kwasem laurynowym i z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i z kwasem kaprynowym		0,2
Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, Dehydroacetic Acid, Tocopherol	alkohol benzylowy, kwas benzoesowy, kwas dehydrooctowy, tokoferol		0,05
Aqua	woda		9,75
Aqua	woda	do 100	

Table 4. Physicochemical properties of the developed cosmetics for facial cleansing and make-up removal (n = 4)

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne opracowanych kosmetyków do mycia skóry twarzy i demakijażu (n = 4)

Preparat	Stabilność	Lepkość, mPa·s	Zdolność pianotwórcza, cm ³	Stabilność piany, %	Potencjał drażniący, Mg N/100 mL
MTD_E_0p	stabilny	4864 ^a ±370	412 ^a ±25	89 ^a	17,1 ^a ±1,0
MTD_E_10p	stabilny	5660 ^b ±396	351 ^b ±20	89 ^a	14,4 ^b ±1,0

Opracowanie i charakterystyka preparatów kosmetycznych

W kolejnym etapie badań przeanalizowano wpływ dodatku ekstraktów na podstawowe właściwości fizykochemiczne kosmetyków. W tym celu przygotowano modelowy preparat do mycia skóry twarzy i demakijażu (MTD_E_10p), wzbogacony w 10% mas. ekstraktu z wyłoków winogronowych przygotowanego zgodnie z koncepcją procesu sekwencyjno-pożyczkowego. Uwzględniając oznaczone związki fenolowe i aminokwasy, suma tych związków w kosmetyku wynosiła 18,54 mg/100 g preparatu. Należy jednakże podkreślić, że otrzymana wartość nie odzwierciedla pełnej zawartości związków fenolowych i aminokwasów w próbce, ponieważ odnosi się wyłącznie do wybranych, ilościowo oznaczonych przykładowych związków. Właściwości otrzymanych preparatów (MTD_E_10p) porównano z właściwościami kosmetyku bez dodatku ekstraktu (MTD_E_0p). Głównym celem badań było sprawdzenie, czy koncepcja zapożyczenia części składników kosme-

tycznych do procesu ekstrakcji, a następnie ich zwrotu wzbogaconych w bioaktywne związki wyekstrahowane z wyłoków winogronowych, nie wpłynie negatywnie na właściwości jakościowe końcowych produktów kosmetycznych. Skład porównywanych preparatów do mycia skóry twarzy przedstawiono w tabeli 3, a uzyskane właściwości w tabeli 4.

Zmierzono stabilność mechaniczną, termiczną i mikrobiologiczną zaprojektowanych preparatów kosmetycznych. Preparaty pozostały jednorodne po teście wirowania. Nie zaobserwowano również żadnych zmian w wyglądzie preparatów po 3 cyklach testu zamrażania i rozmrażania. Przygotowane modelowe preparaty do mycia skóry twarzy uznano za stabilne. Zaprojektowane kosmetyki poddano również analizie pod kątem stabilności mikrobiologicznej. Wyniki testu potwierdziły wymagany poziom stabilności mikrobiologicznej badanych preparatów kosmetycznych (rys. 4 i 5). Przeprowadzone testy z inkubacją trwającą 3–5 dni pełnią funkcję skringu mikrobiologicznego, umożliwiające wstępną ocenę obecności i ilości drobnoustrojów

a)



b)



Fig. 4. Plates for assessing microbiological purity in terms of the presence of bacteria in facial cleansing and make-up removal preparations; negative result – no colonies of microorganisms detected, a) MTD_E_0p, b) MTD_E_10p

Rys. 4. Płytki do oceny czystości mikrobiologicznej pod względem obecności bakterii w preparatach do mycia skóry twarzy i demakijażu, wynik negatywny – nie wykryto kolonii mikroorganizmów, a) MTD_E_0p, b) MTD_E_10p

a)



b)



Fig. 5. Plates for assessing microbiological purity in terms of the presence of yeasts and molds in facial cleansing and make-up removal preparations; negative result – no colonies of microorganisms detected, a) MTD_E_0p, b) MTD_E_10p

Rys. 5. Płytki do oceny czystości mikrobiologicznej pod względem obecności drożdży i pleśni w preparatach do mycia skóry twarzy i demakijażu; wynik negatywny – nie wykryto kolonii mikroorganizmów, a) MTD_E_0p, b) MTD_E_10p

w analizowanym materiale. W kontekście oceny produktu rynkowego zaleca się przeprowadzenie testu obciążeniowego (*challenge test*), który pozwala na ocenę odporności układu konserwującego na obecność potencjalnie szkodliwych mikroorganizmów.

W przemyśle kosmetycznym kontrola lepkości ma kluczowe znaczenie, ponieważ ma ona istotny wpływ na postrzeganą jakość produktu, jego konsystencję i optymalne dozowanie z opakowania. Znaczenie to jest szczególnie widoczne w przypadku produktów kosmetycznych opartych na związkach powierzchniowo czynnych. Proces zarządzania lepkością opiera się przede wszystkim na stosowaniu modyfikatorów lepkości, które służą do precyzyjnego dostosowania ostatecznych właściwości produktu pod względem lepkości. Pożądany poziom lepkości jest osiągany nie tylko jako wymóg techniczny, ale także jako kluczowy element umożliwiający optymalne dozowanie z opakowania i użytkowanie. W prezentowanych badaniach zastosowano algin jako modyfikator lepkości. Uzyskane wyniki wskazywały na nieznaczny wzrost lepkości preparatu pod wpływem dodanego ekstraktu (tabela 4). Zwiększenie lepkości było związane z obecnością składników aktywnych pochodzących z ekstraktu, które wpłynęły na zdolność żelowania środków zagęszczających w preparacie.

Wyniki badań zdolności pienienia i stabilności piany zaprojektowanych preparatów kosmetycznych przedstawiono w tabeli 4. Uzyskane dane wskazują, że analizowane preparaty charakteryzowały się wysokimi wartościami zarówno zdolności pienienia, jak i stabilności piany. Wprowadzenie ekstraktu do receptury spowodowało spadek wartości zdolności pianotwórczych przy zachowaniu stabilności piany, niemniej jednak roztwory wodne badanych preparatów były w stanie wytworzyć pianę o objętości ok. 412 i 351 cm³ dla preparatów odpowiednio bez ekstraktu i z ekstraktem.

Badania empiryczne pokazują, że dodanie ekstraktów roślinnych do roztworów związków powierzchniowo czynnych zmniejsza ich potencjał drażniący. Opracowane produkty do mycia skóry twarzy i demakijażu charakteryzowały się bardzo niską wartością liczby zeinowej, co wskazuje na niski potencjał drażniący tych kosmetyków (tabela 4). Dodatek 10% ekstraktu z wyciągów winogronowych do formułacji spowodował obniżenie potencjału drażniącego o ok. 15%.

Podsumowanie

Wytłoki winogronowe, produkt uboczny produkcji wina, stanowią cenne źródło fitochemikaliów, które mogą być wykorzystywane w produkcji kosmetyków naturalnych. Wykorzystanie odpadów bogatych w związki bioaktywne nie tylko przyczynia się do rozwoju branży kosmetycznej i odpowiada na potrzeby konsumentów, ale jest również zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju środowiskowego i gospodarczego. Opracowanie skutecznych metod ekstrakcji jest przedmiotem szeroko zakrojonych badań naukowych.

Mieszanina związków powierzchniowo czynnych estrów poligliceroli zawierających 4 cząsteczki gliceryny

z kwasem laurynowym i z kwasem sebacynowym oraz estrów poligliceroli zawierających 6 cząsteczek gliceryny z kwasem kaprylowym i z kwasem kaprynowym, zastosowana jako medium ekstrakcyjne, cechuje się właściwościami solubilizującymi oraz łagodnym działaniem. Takie właściwości czynią ją szczególnie odpowiednią do zastosowań w myjących preparatach kosmetycznych, które mają za zadanie skutecznie usuwać zabrudzenia hydrofobowe, takie jak resztki makijażu, a jednocześnie ich delikatność sprawia, że są odpowiednie dla skóry wrażliwej i skłonnej do podrażnień. Ekstrakty opracowane z użyciem poligliceroli mogą zapewniać efektywne, ale delikatne, niepowodujące podrażnień działanie na skórę, jednocześnie wspomagając nawilżenie i regenerację dzięki wysokiej zawartości związków fenolowych i aminokwasów. Dodanie ekstraktów bogatych w związki fenolowe i aminokwasy do myjących produktów kosmetycznych może wzmocnić funkcję bariery skórnej i poprawić ogólny stan zdrowia skóry.

Wyniki przedstawionych badań wskazują na potencjał wynikający z zastosowania w praktyce koncepcji sekwencyjno-pożyczkowego sposobu wytwarzania preparatów kosmetycznych. Ekstrakcja micelarna z wykorzystaniem związków powierzchniowo czynnych zapożyczonych z docelowego preparatu została wskazana jako efektywny sposób ułatwiający opracowywanie naturalnych kosmetyków. Uzyskane wyniki podkreślają skuteczność i liczne zalety tej metody, zwracając uwagę na pozyskane związki bioaktywne i ich działanie w kierunku obniżenia działania drażniącego. W efekcie, na przykładzie preparatu do mycia skóry twarzy i demakijażu wykazano, że istnieje możliwość wytwarzania bezpiecznych i naturalnych produktów wg sposobu, stanowiącego alternatywę dla obecnie stosowanych rozwiązań.

Projekt FENG.02.07-IP-05-0439/23 jest realizowany w ramach działania FENG.02.07 Proof of Concept Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków 2. Priorytetu Programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027 (FENG).

Autorzy składają podziękowania Panu prof. dr. hab. Marcinowi Frankowskiemu z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu za inspirujące dyskusje naukowe w obszarze tematycznym związanym z przedmiotowym artykułem.

Otrzymano: 06-08-2025

Zrecenzowano: 21-08-2025

Zaakceptowano: 14-09-2025

Opublikowano: 20-10-2025

LITERATURA

- [1] M. Corazza, M.M. Lauriola, M. Zappaterra, A. Bianchi, A. Virgili, *J EADV* 2022, **24**, nr 1, 1.
- [2] T. Bujak, T. Wasilewski, Z. Nizioł-Lukaszewska, *Pure Appl. Chem.* 2019, **91**, nr 9, 1521.
- [3] T. Bujak, Z. Nizioł-Lukaszewska, T. Wasilewski, *Tenside Surf. Det.* 2018, **55**, nr 2, 96.
- [4] T. Bujak, Z. Nizioł-Lukaszewska, T. Wasilewski, E. Szmuc, *Polish J. Chem. Technol.* 2019, **21**, nr 1, 44.
- [5] L.I. Ishankulova, S.E. Mombekov, K.S. Zhakipbekov, E.A. Serikbayeva, N.N. Zhumabaev, N.A. Rakhimbayev, M.Z. Ashirov, Zh.D. Seitova, *Pharmacy J.* 2024, **252**, 342.
- [6] J.F. Fowler Jr, P.M. Elias, P. Horowitz, R.P. McLeod, *Clinics Dermatol.* 2013, **31**, nr 6, 785.
- [7] A. Lips, K.P. Ananthapadmanabhan, M. Vethamuthu, X.Y. Hua, L. Yang, C. Vincent, N. Deo, P. Somasundaran, [w:] *Surfactants in personal care products and decorative cosmetics* (red. L. Rhein, M. Schlossman, A. Lenick, P. Somasundaran), CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [8] A. Seweryn, T. Wasilewski, A. Bocho-Janiszewska, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 12683.
- [9] T. Wasilewski, J. Arct, K. Pytkowska, A. Bocho-Janiszewska, M. Krajewski, T. Bujak, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 5, 741.
- [10] T. Wasilewski, *J. Surf. Deterg.* 2010, **13**, 513.
- [11] T. Bujak, M. Zagórska-Dziok, A. Ziemlewska, Z. Nizioł-Lukaszewska, K. Lal, T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, *Molecules* 2022, **27**, 922.
- [12] E. Kalli, I. Lappa, P. Bouchagier, P.A. Tarantilis, E. Skotti, *Bioresour. Bioprocess.* 2018, **5**, 1.
- [13] J.C. Hogervorst, U. Miljić, V. Puškaš, *Handbook of grape processing by-products*, Elsevier, Amsterdam 2017.
- [14] Y. Jaouhari, F. Travaglia, L. Giovannelli, A. Picco, E. Oz, F. Oz, M. Bordiga, *Foods* 2023, **12**, 2183.
- [15] M. Michalak, *ESCI INFO* 2023, **1**, 1.
- [16] C.-S. Galbau, M. Irimie, A.E. Neculau, L. Dima, L. Pogačnik da Silva, M. Vârciu, M. Badea, *Antioxidants* 2024, **14**, 1425.
- [17] M. Michalak, E. Błońska-Sikora, N. Dobros, O. Spalek, A. Zielińska, K. Paradowska, *Cosmetics* 2024, **11**, 153.
- [18] L. López-Hortas, N. Flórez-Fernández, M.D. Torres, T. Ferreira-Anta, M.P. Casas, E.M. Balboa, E. Falqué, H. Domínguez, *Marine Drugs* 2021, **19**, 552.
- [19] C. Beres, G.N. Costa, I. Cabezudo, N.K. da Silva-James, A.S. Teles, A.P. Cruz, C. Mellinger-Silva, R.V. Tonon, L.M. Cabral, S.P. Freitas, *Waste Manag.* 2017, **68**, 581.
- [20] C.M. Peixoto, M.I. Dias, M.J. Alves, R.C. Calhelha, L. Barros, S.P. Pinho, I.C.F.R. Ferreira, *Food Chem.* 2018, **253**, 132.
- [21] N. Stanek-Wandzel, M. Zarębska, T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, A. Ziemlewska, Z. Nizioł-Lukaszewska, *Int. J. Cosmet. Sci.* 2023, **45**, nr 6, 834.
- [22] B. Buszewski, M. Szultka, *Critic. Rev. Anal. Chem.* 2012, **42**, nr 3, 198.
- [23] O. Wrona, K. Rafińska, C. Możejka, B. Buszewski, *J. AOAC Int.* 2017, **100**, 1626.
- [24] A. Patra, S. Abdullah R. Chandra Pradhan, *Bioresour. Bioprocess.* 2022, **9**, nr 14, 3.
- [25] Y.A. Bhadange, J. Carpenter, V. Kumar Saharan, *ACS Omega* 2024, **9**, 31274.
- [26] T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Lukaszewska, *Molecules* 2022, **27**, 2444.
- [27] Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, N. Stanek-Wandzel, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, M. Zagórska-Dziok, *Appl. Sci.* 2024, **14**, 1420.
- [28] K. Huanbutta, P. Sripirom, P. Phetthong, P. Thalerngkiatsiri, N. Kabthong, T. Sangnim i in., *Int. J. Cosmet. Sci.* 2023, **45**, 739.
- [29] D. Kim, J.K. Seok, M. Kim i in., *Toxicol Res.* 2024, **40**, 361.
- [30] PN-74C-04801, *Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie własności pianotwórczych*.
- [31] T. Wasilewski, A. Seweryn, T. Bujak, *Green Chem. Lett. Rev.* 2016, **9**, 114.
- [32] B. Buszewski, S. Bocian, A. Felinger, *Chem. Rev.* 2012, **112**, nr 6, 2629.
- [33] www.ecocert.com, dostęp 01.07.2025 r.
- [34] <https://www.cosmos-standard.org>, dostęp 01.07.2025 r.
- [35] R. Hosseinzadeh, K. Khorsandi, S. Hemmaty, *PLoS ONE* 2013, **8**, 1.
- [36] J. Woch, J. Iłowska, Z. Hordyjewicz-Baran, S. Arabasz, B. Kaczamarczyk, R. Grabowski, M. Libera, A. Dworak, B. Trzebicka, *Soft Matter* 2018, **14**, 754.
- [37] A. Parus, *Postępy Fitoterapii* 2013, nr 1, 48.
- [38] A. Noguchi, D. Djerassi, *Nutr. Cosmet.* 2009, **15**, 287.
- [39] A.A. Svotin, A. Taldaev, I.D. Nikitin, M.D. Korochkina, R.P. Terekhov, I.A. Selivanova, *J. Pharm. Pharm. Sci.* 2025, **12**, nr 28, 13831.