

*Physicochemical and functional properties of body wash bars containing bioactive substances isolated from grape pomace*

# Właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne preparatów w postaci kostek przeznaczonych do mycia ciała zawierających substancje bioaktywne wyizolowane z wyłóków winogronowych



DOI: 10.15199/62.2026.8.8

Sporządzono preparaty kosmetyczne do mycia ciała w formie kostek, wzbogacone dodatkiem substancji bioaktywnych otrzymanych przez ekstrakcję wyłóków z winogron czerwonych za pomocą składników z końcowej receptury kosmetyku. Jako medium ekstrakcyjne wykorzystano 1,3-propanediol lub 1,2-pentanediol. Uzyskane ekstrakty oceniono pod kątem zawartości składników aktywnych (związków fenolowych i aminokwasów) za pomocą LC-MS/MS oraz całkowitej zawartości fenoli i aktywności przeciwutleniającej z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis. Otrzymane ekstrakty zastosowano jako surowiec w formułacji kosmetyków myjących w formie kostek. Oznaczono barwę, zdolność do pienienia oraz potencjał drażniący otrzymanych preparatów.

**Słowa kluczowe:** wyłoki winogronowe, związki bioaktywne, preparaty kosmetyczne, kostka do mycia ciała, propanediol, glikol pentylenowy, materiały zrównoważone

*Cosmetic body wash bars were prepd., enriched with bioactive substances obtained by extg. red grape pomace using ingredients from the final cosmetic formulation. 1,3-Propanediol or 1,2-pentanediol was used as the extn. medium. The resulting exts. were analyzed for active ingredient content (phenolic compds. and amino acids) using LC-MS/MS, and for total phenolic content and antioxidant activity using UV-Vis. The exts. were used as raw materials in the formulation of cleansing cosmetics in bar form. The color, foaming ability, and irritation potential of the resulting formulations were detd.*

**Keywords:** grape pomace, bioactive compounds, cosmetic formulations, body wash bar, propanediol, pentylene glycol, sustainable materials



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 Poczdzamskim, realizując pracę w Instytucie Maxa Plancka (Poczdami, Niemcy). W 2025 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria chemiczna na Politechnice Krakowskiej. Obecnie pracuje w Łukasiewiczu – ICSO na stanowisku Lidera Obszaru Badawczego Analityka i Pomiary. Specjalność – badania właściwości fizykochemicznych i agregacyjnych związków powierzchniowo czynnych oraz ich zastosowanie w kosmetykach i detergentach.

Zofia HORDYJEWICZ-BARAN, D.Sc., Ph.D. (ORCID: 0000-0003-4038-4232), graduated in Basic and Applied Chemistry from the University of Opole in 2002. She received her Ph.D. degree in Polymer and Colloid Chemistry from the University of Potsdam in 2008, conducting her doctoral research at the Max Planck Institute (Potsdam, Germany). In 2025, she was awarded the degree of Doctor of Science (Habilitation) in Chemical Engineering by the Cracow University of Technology. She currently works at Łukasiewicz – ICSO as Leader of the Analytics and Measurements Research Area. Her research interests include the physicochemical and aggregation properties of surfactants and their applications in cosmetics and detergents.



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

Tomasz WASILEWSKI, Professor, D.Sc., Ph.D., Eng. (ORCID: 0000-0002-0498-6415), graduated in Chemical Technology from the Radom University of Technology in 2000. He received his Ph.D. degree in Materials Engineering from the Warsaw University of Technology in 2004, his D.Sc. (Habilitation) degree in Commodity Science from the Cracow University of Economics in 2014, and the title of Professor in Social Sciences in the discipline of Management and Quality Sciences in 2021. He is currently a Professor in the Department of Cosmetology at the Faculty of Medical Sciences and Health Sciences, Radom University. His research interests focus on the technology and quality assessment of cosmetics and detergents.

\* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Surowców Odnawialnych, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel.: +48 774-873-112, e-mail: tomasz.wasilewski@urad.edu.pl

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój produktów odpowiadających społecznym oczekiwaniom w zakresie zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Przykładem tego trendu są kosmetyki myjące w formie stałej (bezwodnej), które coraz częściej zastępują ich płynne odpowiedniki. Tendencja ta jest również widoczna w segmencie preparatów do mycia, gdzie formy bezwodne stopniowo wypierają mydła w płynie<sup>1)</sup>. Rosnące zainteresowanie produktami i opakowaniami wolnymi od tworzyw sztucznych dodatkowo zwiększa atrakcyjność takich preparatów, ponieważ mogą one być przechowywane i dystrybuowane w prostych opakowaniach kartonowych lub nawet bez opakowań, co w przypadku produktów płynnych jest praktycznie niemożliwe<sup>2-3)</sup>. Ponadto wysokiej jakości preparaty do mycia w formie kostek są produktami silnie skoncentrowanymi, co prowadzi do zmniejszenia ich rozmiarów i masy. Przekłada się to na ograniczenie ich wpływu na środowisko poprzez zmniejszenie zużycia materiałów opakowaniowych oraz zmniejszenie emisji i kosztów związanych z transportem.

Tradycyjne mydło w kostce składa się głównie z soli sodowych lub potasowych wyższych kwasów tłuszczowych, otrzymywanych z łoju wołowego, oleju kokosowego, oleju palmowego i oleju z ziaren palmowych, a także z olejów, takich jak olej z pestek winogron i olej ze słodkich migdałów. Wśród różnych rodzajów mydeł wyróżnia się mydła przezroczyste, nieprzezroczyste i półprzezroczyste, a także specjalistyczne bazy, takie jak mydła do golenia, mydła w postaci kremu lub pasty oraz mydła w proszku<sup>4)</sup>. Jednakże kąpiele myjące powstające w wyniku rozpuszczania tradycyjnych mydeł mają zazwyczaj wysokie pH, ok. 11, co po częstym stosowaniu może powodować wysuszenie i podrażnienie skóry<sup>5)</sup>.

Alternatywę dla tradycyjnych mydeł, będących solami wyższych kwasów tłuszczowych, stanowią detergenty syntetyczne, powszechnie określane jako syndety (*synthetic detergents*)<sup>6)</sup>. Ich istotną zaletą jest fakt, że wodne roztwory syndetów charakteryzują się wartością pH znacznie bliższą fizjologicznemu odczynowi skóry (ok. 5,5), dzięki czemu wykazują łagodniejsze działanie i są lepiej tolerowane przez skórę wrażliwą oraz skłonną do podrażnień<sup>7)</sup>. W porównaniu z klasycznymi mydłami syndety cechują się również większą kompatybilnością z różnorodnymi składnikami pomocniczymi, takimi jak barwniki, kompozycje zapachowe oraz

*In recent years, intensive development has been observed in products that respond to public expectations regarding sustainable products that align with the green economy. Examples include solid washing cosmetics, that are increasingly replacing liquid products. This trend is also evident in the case of soaps, where liquid soap is increasingly being replaced by traditional soap bars<sup>1)</sup>. With the growing global trend toward plastic-free products and packaging, solid bar soaps offer an attractive solution because they can be easily stored and distributed in simple cardboard boxes – or even without any packaging at all – which would be impossible with liquid products<sup>2-3)</sup>. Furthermore, high-quality bar soaps are concentrated and water-free products, which leads to a reduction in their size and weight. This reduces their environmental impact, both in terms of packaging costs and transportation.*

*Traditional soap consists mainly of sodium or potassium salts of fatty acids, derived for example from beef tallow, coconut oil, palm oil and palm kernel oil, and to a lesser extent from oils such as grape seed oil, sweet almond oil, and others. Among the various types of soap are transparent, opaque, and semi-transparent soaps, as well as specialized bases such as shaving soaps, opaque soaps, cream or paste soaps, and powdered soaps<sup>4)</sup>. However, aqueous solutions of traditional soaps usually have pH values of around 11, which can cause skin dryness and irritation after frequent use<sup>5)</sup>. For this reason, extensive research is underway to create more eco-friendly washing bar cosmetics that reduce the use of oils and fats while maintaining desirable sensory and functional properties.*

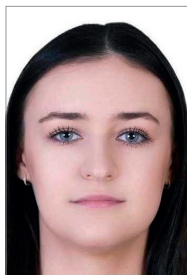
*Synthetic detergents, commonly known as syndets, are an alternative to traditional soaps (fatty acid salts)<sup>6)</sup>. A key advantage of syndets is that their aqueous solutions have a pH values much closer to the skin's natural acidity (approximately 5.5), making them milder and more suitable for sensitive skin<sup>7)</sup>. An additional advantage of syndets compared to classic soaps is their greater compatibility with additives such as dyes, fragrances, and other compounds that improve properties<sup>8)</sup>. For this reason, syndets are also better suited for a wider range*



Dr Natalia STANEK-WANDZEL (ORCID: 0000-0003-1310-1292) w roku 2015 ukończyła studia na kierunku chemia biologiczna na Uniwersytecie Opolskim. W 2020 r. uzyskała stopień doktora w dyscyplinie nauki chemiczne na tej samej uczelni. Obecnie pracuje w Łukasiewicz – ICSO na stanowisku starszego specjalisty. Specjalność – rozwój nowych metod analitycznych z wykorzystaniem wysokosprawniej chromatografii cieczowej, izolowanie, identyfikacja oraz badania aktywności antyoksydacyjnej związków pochodzenia naturalnego występujących w różnych matricach roślinnych.

Natalia STANEK-WANDZEL, Ph.D. (ORCID: 0000-0003-1310-1292), graduated in Biological Chemistry from the University of Opole in 2015. She obtained her Ph.D. degree in Chemical Sciences from the same university in 2020. She is currently employed as a Senior

Specialist at Łukasiewicz – ICSO. Her research interests include the development of novel analytical methods based on high-performance liquid chromatography (HPLC), as well as the isolation, identification, and evaluation of the antioxidant activity of natural compounds present in various plant matrices.



Mgr inż. Wiktoria NOWAK (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 w Łukasiewicz – ICSO na stanowisku specjalisty w Laboratorium Technologii Wytwarzania Kosmetyków i Detergentów. Specjalność – badania drażliwości kosmetyków i detergentów.

Wiktoria NOWAK, M.Sc., Eng. (ORCID: 0009-0006-1244-5359), graduated in Chemical Technology from Wrocław University of Science and Technology in 2023 and in Industrial Chemistry from the Silesian University of Technology in 2025. Since 2024, she has been employed as a Specialist in the Cosmetics and Detergents Technology Laboratory at Łukasiewicz – ICSO. Her research interests include the assessment of the irritation potential of cosmetics and detergents.



substancje modyfikujące właściwości użytkowe produktu<sup>8)</sup>. Z tego względu syndety umożliwiają projektowanie bardziej zróżnicowanych i zaawansowanych receptur kosmetycznych. Rosnąca świadomość konsumentów dotycząca ochrony bariery skórnej, a także zwiększone zainteresowanie łagodnymi środkami myjącymi przyczyniają się do systematycznego wzrostu popytu na kosmetyki myjące typu syndetów.

Dyspersja stałych cząstek surfaktantów w stałej matrycy hydrofobowej stanowi jedną z częściej stosowanych form, w jakiej wytwarzane są kosmetyki przeznaczone do higieny w formie kostek. Podstawowymi składnikami tego typu matrycy są zazwyczaj kwasy tłuszczowe lub alkohole tłuszczowe odpowiedzialne za zapewnienie odpowiedniej sztywności strukturalnej oraz stabilności mechanicznej wyrobu. Składniki lipidowe często nie gwarantują jednak optymalnych właściwości użytkowych, szczególnie w zakresie oddziaływania z wodą, inicjacji procesu pienienia oraz kontrolowania szybkości uwalniania składników aktywnych. W celu modyfikacji mikrostruktury układu, poprawy zwilżalności powierzchni oraz zwiększenia efektywności aktywacji preparatu po kontakcie z wodą do formulacji wprowadza się związki o charakterze amfifilowym. W tej roli powszechnie stosowane są glikole o małej masie cząsteczkowej, które mogą pełnić funkcję zarówno rozpuszczalników, jak i modyfikatorów właściwości strukturalnych matrycy. Dodatkowo glikole mogą być wykorzystywane jako efektywne rozpuszczalniki ekstrakcyjne, umożliwiające jednoczesną ekstrakcję i inkorporację związków biologicznie aktywnych pochodzenia roślinnego. Szczególne znaczenie w tym obszarze mają związki polifenolowe, cenione w kosmetykach ze względu na właściwości przeciwutleniające i ochronne. Taka wielofunkcyjność glikoli pozwala na bezpośrednie wprowadzenie ekstraktów roślinnych do formulacji kosmetycznych bez konieczności stosowania dodatkowych etapów przetwarzania. W rezultacie stałe preparaty myjące mogą być traktowane jako złożone materiały funkcjonalne, których właściwości mechaniczne, optyczne i użytkowe są determinowane przez wzajemną synergię pomiędzy matrycą hydrofobową, rodzajem zastosowanego glikolu oraz składem chemicznym wprowadzonych ekstraktów roślinnych.

Rosnące zapotrzebowanie na zrównoważone i funkcjonalne produkty napędza intensywne badania nad wykorzystaniem produktów ubocznych przemysłu rolno-spożywczego oraz ich włączaniem do nowoczesnych materiałów jako źródła wyso-

of products, such as washing bars for the face, and for hair. Due to the beneficial properties of syndets, demand for syndet-type cosmetic bars has been growing rapidly in recent years.

*From a functional perspective, the consistency of the hydrophobic matrix is crucial, as it determines the stability of the solid form and governs product behavior during use: ease of wetting, rate of surfactant release, tactile properties during rubbing, and the overall wear rate of the bar. Typical base components of such matrices include fatty acids or fatty alcohols, which provide structural rigidity and stability. However, lipid phases alone often do not ensure optimal performance, particularly regarding water interaction, foam initiation, and surfactant release kinetics. Therefore, amphiphilic solvents are incorporated to modify the microstructure, improve surface wettability, and facilitate activation upon contact with water. Low molecular weight glycols with amphiphilic character are commonly used for this purpose. Moreover, glycols can serve not only as amphiphilic structuring agents but also as extraction solvents. Their dual role enables the direct incorporation of plant-derived bioactive compounds, primarily polyphenols, into the bar matrix without additional processing steps. As a result, the final body wash bar becomes a multicomponent functional material, whose mechanical, optical, and application properties arise from the synergy between the hydrophobic matrix, the type of glycol, and the composition of the extract.*

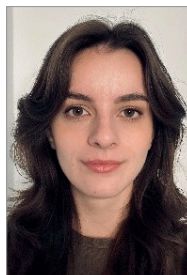
*The growing demand for sustainable and functional materials is driving intensive research into the utilization of byproducts from the agri-food industry and their integration into modern material systems. In the context of the circular economy, the use of recycled materials as a source of high-value functional components is of particular importance<sup>9)</sup>. Plant extracts, rich in bioactive compounds such as polyphenols, flavonoids, and anthocyanins, are extensively studied for their applications in materials with biologically active properties, including cosmetic formulations<sup>10)</sup>. Their antioxidant activity, ability to neutralize free radicals, and protective potential for biological structures make them attractive additives for skin care products<sup>11)</sup>.*



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 w Łukasiewic – ICSO na stanowisku starszego specjalisty. Specjalność – badania nad technologią otrzymywania kosmetyków do higieny, środków myjąco-czyszczących, w tym dodatków pomocniczych dla służb ratownictwa chemicznego i płynów niskokrzepnących.

Joanna FLESZER, M.Sc. (ORCID: 0000-0002-7601-9141), graduated from the Faculty of Chemistry of the Jagiellonian University in 2001, specializing in Environmental and Industrial Analytics. She is currently employed as a Senior Specialist at Łukasiewicz – ICSO.

Her research interests include the development of technologies for manufacturing personal hygiene products and cleaning agents, including auxiliary products for chemical emergency response services and low-freezing-point fluids.



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 specjalisty w Grupie badawczej Analityka w Łukasiewic – ICSO w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – rozwój metod oraz rozszerzanie zakresu zastosowań chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Katarzyna MALORNA, M.Sc., Eng. (ORCID: 0009-0004-1125-2323), graduated in Biomedical Engineering from the Silesian University of Technology in 2023. She is currently employed as a Specialist in the Analytics Research Group at Łukasiewicz – ICSO. Her research interests include the development of analytical methods and the expansion of applications of liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).

kowartościowych składników funkcjonalnych<sup>9</sup>). Ekstrakty roślinne, bogate w związki bioaktywne, takie jak polifenole, w tym flawonoidy i antocyjany, są przedmiotem szeroko zakrojonych badań pod kątem ich zastosowań w materiałach o właściwościach biologicznie aktywnych, w tym w preparatach kosmetycznych<sup>10</sup>). Ich działanie przeciwutleniające, zdolność do neutralizowania wolnych rodników oraz potencjał ochronny dla struktur biologicznych sprawiają, że są one atrakcyjnymi dodatkami do produktów do pielęgnacji skóry<sup>11</sup>).

W tym kontekście wyłoki z winogron, produkt uboczny przemysłu winiarskiego, stanowią szczególnie interesujący materiał lignocelulozowy zawierający znaczne ilości związków fenolowych. Ich skład chemiczny obejmuje takie związki, jak resweratrol, katechiny i proantocyjanidyny, które wykazują wysoką stabilność i aktywność biologiczną. Pomimo dużej dostępności i niskich kosztów ich otrzymywania, materiał ten pozostaje w dużej mierze niewykorzystany, co uzasadnia potrzebę opracowania skutecznych metod jego waloryzacji i włączenia do funkcjonalnych produktów<sup>12–14</sup>).

Jednym z kluczowych wyzwań związanych z opracowywaniem receptur kosmetycznych zawierających ekstrakty roślinne jest ich kompatybilność z matrycą produktu końcowego. W konwencjonalnych metodach ekstrakcji często stosowane są rozpuszczalniki, które nie są bezpośrednio kompatybilne ze składem receptury, a nawet nie powinny być w niej zastosowane, co wymaga dodatkowych etapów przetwarzania, takich jak usunięcie rozpuszczalnika, oczyszczanie lub stabilizacja ekstraktu<sup>15, 16</sup>). Procesy te zwiększają złożoność produkcji i jej koszty. W pracy zastosowano podejście oparte na koncepcji „ekstrakcji pożyczkowej” (*loan extraction*), polegającej na wykorzystaniu jako rozpuszczalników ekstrakcyjnych substancji, które jednocześnie stanowią składniki końcowego produktu kosmetycznego. Strategia ta umożliwia bezpośrednie włączenie uzyskanego ekstraktu do formułacji bez konieczności jego oczyszczania, usuwania niepożądanych rozpuszczalników lub innych dodatkowych etapów przetwarzania<sup>17, 18</sup>). W badaniach wykorzystano 2 rozpuszczalniki: 1,3-propanodiol oraz 1,2-pentanodiol, do ekstrakcji związków bioaktywnych z wyłoków czerwonych winogron, stanowiących produkt uboczny przemysłu winiarskiego. Liczne badania wykazały, że glikole, takie jak 1,3-propanodiol i 1,2-pentanodiol, są skutecznymi rozpuszczalnikami do ekstrakcji związków fenolowych z surowców roślinnych<sup>19, 20</sup>). Dodatkowo związki te charakteryzują się małą toksycznością, korzystnym profilem bezpieczeństwa oraz wysoką kompatybilnością z formułacjami kosmetycznymi, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi z punktu widzenia projektowania nowoczesnych produktów kosmetycznych.

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania wyłoków winogronowych jako źródła związków bioaktywnych do opracowania bezpiecznych i funkcjonalnych preparatów w kostkach w formie syndetów. W kontekście rosnącego zainteresowania bezwodnymi preparatami kosmetycznymi przeanalizowano wpływ rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, 1,3-propanodiolu lub 1,2-pentanodiolu,

*In this context, red grape pomace, a byproduct of the wine industry, represents a particularly interesting lignocellulosic material containing significant amounts of phenolic compounds. Its chemical composition includes, among others, resveratrol, catechins, and proanthocyanidins, which exhibit high stability and biological activity. Despite its high availability and low cost of acquisition, this material remains largely underutilized, which justifies the need to develop effective methods for its valorization and integration into functional material systems<sup>12–14</sup>).*

*One of the key challenges in developing cosmetic formulations containing plant extracts is their compatibility with the final product matrix, especially in systems with a complex phase structure. Conventional extraction methods often use solvents that are not directly compatible with the formulation's composition, requiring additional processing steps such as solvent exchange, purification, or extract stabilization<sup>15, 16</sup>). These processes increase manufacturing complexity and costs. This study proposes an approach based on the concept of “loan extraction,” which involves using as extractants substances that are also ingredients in the final cosmetic product. This approach allows the extract to be incorporated directly into the formulation without the need for further processing<sup>17, 18</sup>). The study utilized two solvents commonly used in cosmetics, 1,3-propanediol and 1,2-pentanediol, to obtain extracts from red grape pomace and compare their properties. Glycols such as propanediol and pentanediol have been shown to effectively extract phenolic compounds from plant materials, with extraction efficiencies comparable to or exceeding those of ethanol<sup>19, 20</sup>). Their low toxicity and formulation compatibility make them particularly suitable for cosmetic applications.*

*This study therefore investigates the use of grape pomace as a source of bioactive compounds for the development of safe and functional syndet-based body wash bars. In line with the growing popularity of water-free cosmetic formulations, the work evaluates how the choice of extraction medium, 1,3propanediol or 1,2pentanediol, affects the recovery of bioactive compounds and how these extracts influence the material properties of the resulting bars. Particular attention is given to color characteristics, foaming ability, and irritation potential. The conducted research contributes to the principles of sustainable development and the circular economy, demonstrating the potential to transform by-products from the agri-food industry into high-value raw materials for the cosmetics industry. This approach enables the simultaneous management of waste streams and the development of innovative products with enhanced functional and environmental value.*



na efektywność ekstrakcji związków bioaktywnych oraz na właściwości użytkowe otrzymanych formulacji. Szczególną uwagę poświęcono ocenie właściwości barwnych, zdolności pianotwórczych oraz potencjału drażniącego opracowanych preparatów.

Przeprowadzone badania wpisują się w założenia zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym, demonstrując możliwość przekształcania produktów ubocznych przemysłu rolno-spożywczego w wysokowartościowe surowce dla przemysłu kosmetycznego. Takie podejście umożliwia jednocześnie zagospodarowanie strumieni odpadowych oraz opracowywanie innowacyjnych produktów o zwiększonej wartości funkcjonalnej i środowiskowej.

## Część doświadczalna

### Materiały

Stosowano standardy analityczne następujących związków: (+)-katechina, (-)-epikatechina, rutyna, L-fenylalanina, kwas L-asparaginowy, L-walina, L-lizyna, L-tryptofan, L-izoleucyna, L-treonina, L-metionina, L-histydyna, chlorek 3-glukozydu delfinidyny, chlorek 3-glukozydu malwidyny, chlorek 3-O-glukozydu peonidyny i chlorek petunidyny, zakupione w firmie Merck (Darmstadt, Niemcy), *trans-resveratrol* w LGC (Teddington, Anglia), a kwas galusowy w POL-AURA (Zabrze, Polska). Wszystkie zastosowane wzorce były klasy analitycznej (czystość  $\geq 99\%$ ).

Do przygotowania preparatów kosmetycznych do mycia ciała w formie syndetów wykorzystano surowce pochodzenia roślinnego, zgodne z normą COSMOS i certyfikowane przez akredytowaną jednostkę certyfikującą ECOCERT. Wszystkie zastosowane składniki w preparatach są dopuszczone do stosowania w kosmetykach naturalnych i znajdują szerokie zastosowanie w produktach dostępnych na rynku kosmetycznym: 1,3-propanediol (INCI: Propanediol; Cosphaderm, Propanediol Natural, Cosphatec, Niemcy), 1,2-pentanediol (INCI: Pentylene Glycol; Cosphaderm, Pentiol Natural, Cosphatec, Niemcy), mieszanina alkoholu cetylowego i stearylowego (INCI: Cetearyl Alcohol; Lanette O, BASF, Niemcy), chlorek hydroksypropylotrimoniumowy gumy guarowej (INCI: Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride; Dehyquart Guar TC, BASF, Niemcy), metylokokoilotaurynian sodu (INCI: Sodium Methyl Cocoyl Taurate; Adinol CT 95, Croda, Anglia), kompozycja zapachowa (Pollena Aroma, Polska) oraz kwas cytrynowy (Brenntag, Polska).

Surowiec roślinny stanowiły wytloki z mieszanki czerwonych winogron odmian Pinot Noir i Rondo, które pozyskano z winnicy Ćwielong-Olszewski (woj. opolskie, Polska). Wszystkie winogrona zebrano w pełnej dojrzałości (na początku września 2024 r.). Wytloki składały się ze skórek, pestek oraz niewielkiej ilości soku pozostałego po procesie tłoczenia.

### Metodyka badań

**Przygotowanie ekstraktów micelarnych z wytłoków winogronowych.** Wytłoki z czerwonych winogron suszono do

## Experimental

### Materials

*Analytical standards of (+)-catechin, (-)-epicatechin, rutin, L-phenylalanine, L-aspartic acid, L-valine, L-lisyl, L-tryptophan, L-isoleucine, L-threonine, L-methionine, L-histidine, delphinidin 3-glucoside chloride, malvidin 3-glucoside chloride, peonidin-3-O-glucoside chloride, petunidin chloride were purchased from Merck (Darmstadt, Germany), trans-resveratrol from LGC (Teddington, England), gallic acid from POL-AURA (Zabrze, Poland). All standards used were of analytical grade ( $\geq 99\%$  purity).*

*For the preparation of cosmetic formulations (body wash bars), plant-derived raw materials compliant with the COSMOS standard and certified by the accredited certification body ECOCERT were used. All ingredients applied in the formulations are approved for use in natural cosmetics and are widely used in commercial products: 1,3-propanediol (INCI name: Propanediol), (Cosphaderm, Propanediol Natural, Cosphatec, Germany), 1,2-pentanediol (INCI name: Pentylene Glycol) (Cosphaderm, Pentiol Natural, Cosphatec, Germany), mixture of Cetyl Alcohol and Stearyl Alcohol (INCI name: Cetearyl Alcohol) (Lanette O, BASF, Germany), Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, (Dehyquart Guar TC, BASF, Germany), Sodium Methyl Cocoyl Taurate, (Adinol CT 95, Croda, England), Perfume (Pollena Aroma) and Citric Acid (Brenntag, Poland).*

*The pomace from a mixture of Pinot Noir and Rondo red grapes were obtained from the Ćwielong-Olszewski vineyard (Opole Province, Poland). All grapes were harvested at full ripeness (in early September 2024). The pomace consists of peels, seeds, and a small amount of juice left over from the pressing process.*

### Methodology

**Preparation of extracts from grape pomace.** Red grape pomace was first dried to constant weight using a laboratory dryer for 48 h at 40°C. After drying, the material was weighed, and 5 g of dried pomace was mixed with 100 g of solvent (propanediol, PD or pentanediol, PG). The mixtures were subjected to mechanical stirring at 300 rpm for 2 h. Subsequently, the extracts were left to stand at room temperature for 48 h. After the extraction process, the samples were collected and submitted for further analysis.

**Determination of bioactive compounds by UPLC-ESI-MS/MS.** UPLC-MS/MS analysis was conducted using a Sciex ExionLC AD system equipped with a Kinetex 3.5  $\mu\text{m}$  XB-C18 column (100  $\times$  4.6 mm) maintained at 30°C. The mobile phase consisted of 0.1% aqueous formic acid (A) and methanol (B) at a flow rate of 0.5 mL/min and an injection volume of 1  $\mu\text{L}$ . Specific gradient elu-

stałej masy w suszarce laboratoryjnej przez 48 h w temp. 40°C. 5 g wysuszonych wyłoków zmieszano ze 100 g rozpuszczalnika (propanodiol, PD, lub pentanodiol, PG). Roztwory mieszało mieszadłem mechanicznym z prędkością 300 rpm przez 2 h. Następnie ekstrakty pozostawiono w temperaturze pokojowej na 48 h. Po zakończeniu procesu ekstrakcji próbki przesączono i przekazano do dalszej analizy.

**Oznaczanie związków bioaktywnych metodą UPLC-ESI-MS/MS.** Analizę składu chemicznego ekstraktów przeprowadzono z wykorzystaniem techniki ultrasprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (UPLC-MS/MS) za pomocą systemu ExionLC AD (Sciex). Rozdział chromatograficzny realizowano w kolumnie Kinetex XB-C18 (100 × 4,6 mm, 3,5 μm), utrzymywanej w temp. 30°C. Fazę ruchomą stanowiły: 0,1-proc. wodny roztwór kwasu mrówkowego (eluent A) oraz metanol (eluent B). Analizy prowadzono przy natężeniu przepływu wynoszącym 0,5 mL/min i objętości nastrzyku 1 μL. Dla trybów jonizacji dodatniej i ujemnej zastosowano odrębne programy elucji gradientowej.

Detekcję prowadzono za pomocą spektrometru mas 4500 QTRAP (AB Sciex) wyposażonego w źródło jonizacji typu elektrorozpylania ESI (*electrospray*). Analizy wykonywano w trybie wielokrotnego monitorowania reakcji MRM (*multiple reaction monitoring*). Identyfikację związków przeprowadzono na podstawie charakterystycznych przejść MRM oraz czasów retencji. Oznaczenia ilościowe wykonano metodą krzywej kalibracyjnej, wykorzystując 7-punktowe krzywe wzorcowe w zakresie stężeń 1–100 μg/mL, z zastosowaniem regresji liniowej ważonej współczynnikiem 1/x. Szczegółowe parametry analizy chromatograficznej i spektrometrycznej, w tym programy gradientowe oraz warunki detekcji dla poszczególnych związków, przedstawiono we wcześniejszej publikacji<sup>21</sup>.

**Całkowita zawartość związków fenolowych (total phenolic content, TPC).** Całkowitą zawartość związków fenolowych oznaczono za pomocą testu kolorymetrycznego Folina i Ciocalteu. 20 μL 10-krotnie rozcieńczonego ekstraktu zmieszano z 200 μL odczynnika Folina i Ciocalteu i 600 μL 20-proc. roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a następnie mieszaninę rozcieńczono wodą destylowaną do końcowej objętości 4 mL. Po inkubacji przez 120 min w temperaturze pokojowej, w ciemności zarejestrowano absorbancję przy 765 nm. Wyniki wyrażono w miligramach ekwiwalentów kwasu galusowego na 100 mL ekstraktu (mg GAE/100 mL). Wszystkie pomiary przeprowadzono w 3 powtórzeniach.

**Aktywność przeciwutleniająca (test DPPH).** Aktywność przeciwutleniającą oceniano za pomocą testu z wykorzystaniem DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl). 50 μL rozcieńczonego ekstraktu zmieszano z 950 μL metanolu, a następnie dodano 3 mL 0,1 mM metanolewego roztworu DPPH. Mieszaninę reakcyjną inkubowano w ciemności w temperaturze pokojowej przez 30 min, po czym zmierzono absorbancję przy 517 nm w porównaniu ze ślepą próbką metanolu. Wyniki wyrażono w miligramach ekwiwalentów Troloxu na 100 mL

tion programs were implemented for both positive and negative ionization modes.

Mass detection was performed on a 4500 QTRAP (AB Sciex) spectrometer with an ESI source. Key source parameters included: ion spray voltage ± 4500 V, source temp. 600°C, and gas pressures of 50/50/35 psi for nebulizing, drying, and curtain gases, respectively. The system operated in MRM mode, with compound-specific parameters (DP, EP, CXP, CE) optimized via Analyst 1.7.2 software. Compounds were identified based on MRM transitions and retention times. Quantification was achieved using 7-point linear calibration curves (1–100 μg/mL) with 1/x weighting. Detailed technical parameters and the specific conditions for chromatographic and spectrometric analysis have been previously described in<sup>21</sup>.

**Total phenolics content (TPC).** The total phenolic content was determined using the Folin-Ciocalteu colorimetric assay. Briefly, 20 μL of a 10-fold diluted extract was mixed with 200 μL of Folin-Ciocalteu reagent and 600 μL of 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, and the mixture was diluted to a final volume of 4 mL with distilled water. After incubation for 120 min at room temperature in the dark, absorbance was recorded at 765 nm. The results were expressed as milligrams of gallic acid equivalents per 100 mL of extract (mg GAE/100 mL). All measurements were performed in triplicate.

**Antioxidant activity (DPPH Test).** Antioxidant activity was evaluated using the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radical scavenging assay. A 50 μL aliquot of diluted extract was mixed with 950 μL of methanol, followed by the addition of 3 mL of 0.1 mM methanolic DPPH solution. The reaction mixture was incubated in the dark at room temperature for 30 min, after which absorbance was measured at 517 nm against a methanol blank. Results were expressed as milligrams of Trolox equivalents per 100 mL of extract (mg TE/100 mL), with all analyses conducted in triplicate.

**Color parameters of extracts and cosmetic preparations.** The extract and cosmetic samples were subjected to color measurement using the reflectance method with a Konica Minolta CM-3600 instrument, CM-S100w software, SpectraMagic NX version 1.07, and a D65 light source. Color was expressed in the CIE LAB system, where L\* denotes lightness (0 = black, 100 = white), and a\* and b\* correspond to the red-green and yellow-blue axes, respectively.

Chromaticity coordinates (a\*, b\*) are converted to chroma (C\*) (1):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

**Preparation of cosmetic product (body wash bars).** Using cosmetic ingredients that meet COSMOS standards and are certified by ECOCERT, model body wash bars



Table 1. Composition of designed model cosmetics

Tabela 1. Skład zaprojektowanych modelowych produktów kosmetycznych

| Components/Składniki                                                                  | Concentration, % by mass/ Stężenie, % mas. |          |        |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|--------|----------|
|                                                                                       | BWB_PD                                     | BWB_PD_E | BWB_PG | BWB_PG_E |
| Cetyl alcohol/ Stearyl alcohol/ Alkohol cetylowy/alkohol stearylowy                   | 45                                         | 45       | 45     | 45       |
| 1,3-Propanediol/ 1,3-Propanodiol                                                      | 15                                         | 5        | -      | -        |
| 1,2-Pentanediol/ 1,2-Pentanodiol                                                      | -                                          | -        | 15     | 5        |
| Extract with 1,3-Propanediol/ Ekstrakt z 1,3-propanodiolem                            | -                                          | 10       | -      | -        |
| Extract with 1,2-Pentanediol/ Ekstrakt z 1,2-pentanodiolem                            | -                                          | -        | -      | 10       |
| Guar hydroxypropyltrimonium chloride/ Chlorek hydroksypropylotrimoniowy gumy guarowej | 2                                          | 2        | 2      | 2        |
| Perfume/ Kompozycja zapachowa                                                         | 1                                          | 1        | 1      | 1        |
| Sodium methyl cocoyl taurate/ Metylokokoilotaurynian sodu                             | 36                                         | 36       | 36     | 36       |
| Citric acid/ Kwas cytrynowy                                                           | 1                                          | 1        | 1      | 1        |

ekstraktu (mg TE/100 mL), a wszystkie analizy przeprowadzono w 3 powtórzeniach.

**Parametry barwne ekstraktów i preparatów kosmetycznych.** Barwę otrzymanych ekstraktów i preparatów kosmetycznych określono metodą reflektancyjną z wykorzystaniem spektrofotometru Konica Minolta CM-3600, współpracującego z oprogramowaniem CM-S100w oraz SpectraMagic NX (wersja 1.07). Wyniki przedstawiono w przestrzeni barw CIE  $L^*a^*b^*$ , w której parametr  $L^*$  opisuje jasność próbki (0 – czerń, 100 – biel), natomiast parametry  $a^*$  i  $b^*$  odpowiadają składowym barwy na osiach odpowiednio czerwony-zielony oraz żółty-niebieski. System CIELab umożliwia ilościowy opis barwy oraz obiektywne porównywanie różnic kolorystycznych między analizowanymi próbkami.

Współrzędne chromatyczności ( $a^*$ ,  $b^*$ ) przeliczono na nasycenie ( $C^*$ ) wg wzoru (1):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

**Przygotowanie produktu kosmetycznego (preparatów w kostkach do mycia ciała).** Wykorzystując składniki kosmetyczne spełniające normy COSMOS i posiadające certyfikat ECOCERT, zaprojektowano i przygotowano modelowe preparaty w formie kostek do mycia ciała. Wszystkie zastosowane związki przedstawiono w tabeli 1 wraz z ich udziałami masowymi.

Modelowe kostki myjące do ciała przygotowano zgodnie z opracowaną procedurą technologiczną. W pierwszym etapie sporządzono formułacje bazowe niezawierające ekstraktów roślinnych. Mieszaninę alkoholi stearylowego i cetylowego ogrzewano do temp. 80°C, po czym w otrzymanej fazie hydrofobowej zdyspergowano chlorek hydroksypropylotrimoniowy gumy guarowej, metylokokoilotaurynian sodu oraz kwas cytrynowy. Następnie mieszaninę schłodzono do temp. 40°C i dodano odpowiedni glikol. Jako składniki modyfikujące zastosowano 2 glikole: 1,3-propanodiol oraz 1,2-pentanodiol. W końcowym etapie do formułacji wprowadzono substancję zapachową, a całość mieszano do uzyskania jednorodnej masy. Otrzymaną mieszaninę przełożono do form i pozostawiono na

were designed and prepared. All compounds used are presented in Table 1 with their weight percentages.

The model body wash bars were prepared according to the established procedure. First, formulations without the extract were prepared. Cetearyl alcohol was heated to 80°C, and then hydroxypropyltrimonium guar chloride, sodium methyl cocoyltaurate, and citric acid were dispersed in the hydrophobic base. The mixture was cooled to 40°C, and the appropriate glycol was added. Two different glycols: 1,3-propanediol and 1,2-pentanediol were used. In the final step, a fragrance was added, and the mixture was stirred until homogeneous. The resulting liquid soap was transferred to a mold and left for 24 h to achieve bar-like shape and solid consistency.

Body wash bars containing bioactive compounds from red grape pomace were prepared using previously obtained extracts. In this case, the extracts were added in place of the appropriate glycols. Model cosmetics without extracts, based on 1,3-propanediol and 1,2-pentanediol, were marked BWB\_PD and BWB\_PG, respectively. The corresponding extract-based cosmetics were marked BWB\_E\_PD and BWB\_E\_PG, respectively.

**Foaming properties.** The foaming properties of the cosmetic product were measured in accordance with standard<sup>22)</sup>. A Ross and Miles measuring cylinder was used for the analysis. 50 mL of a 1% by mass cosmetic solution made from the tested body wash bars was poured into the cylinder, and 200 mL of the same solution was introduced into the dripper. The dripper was placed at a height of 1 m above the liquid level in the cylinder, and then the dropper valve was opened, allowing the free flow of the product. The height of the foam formed in the cylinder was measured after 1 and 10 min, determining the foaming capacity and foam stability.

**Determination of irritant potential (zein number).** The irritating potential of the test preparations was assessed on the basis of the zein number. A 1% washing bath aqueous solution was prepared from ready-made

24 h w temperaturze pokojowej w celu uformowania kostek oraz osiągnięcia odpowiedniej konsystencji i stabilności strukturalnej.

Kostki myjące do ciała zawierające związki bioaktywne z wyłoków z czerwonych winogron przygotowano, wykorzystując wcześniej uzyskane ekstrakty. W tym przypadku ekstrakty dodano zamiast odpowiednich glikoli. Takie podejście umożliwiło jednoczesne wykorzystanie glikolu jako składnika formułacji oraz nośnika wyekstrahowanych substancji biologicznie aktywnych. Modelowe preparaty bazowe zawierające odpowiednio 1,3-propanodiol oraz 1,2-pentanodiol oznaczono symbolami BWB\_PD i BWB\_PG. Analogiczne formułacje zawierające ekstrakty z wyłoków winogronowych oznaczono jako BWB\_E\_PD oraz BWB\_E\_PG.

**Właściwości pianotwórcze.** Właściwości pianotwórcze badanych preparatów oceniono zgodnie z normą<sup>22)</sup> z wykorzystaniem aparatu Rossa i Milesa. Do cylindra pomiarowego wprowadzono 50 mL 1-proc. mas. roztworu otrzymanego z analizowanych kostek myjących. Dodatkowo 200 mL tego samego roztworu umieszczono w zbiorniku aparatu zakończonym dyszą wylotową. Roztwór dozowano z wysokości 1 m ponad powierzchnią cieczy znajdującej się w cylindrze, umożliwiając jego swobodny spływ do roztworu podstawowego. W wyniku uderzenia strumienia cieczy następowało wytworzenie piany, której wysokość mierzono bezpośrednio po zakończeniu przepływu oraz po 10 min. Wysokość piany bezpośrednio po wytworzeniu przyjęto jako miarę zdolności pianotwórczej preparatu, natomiast wysokość piany po 10 min wykorzystano do oceny jej stabilności.

**Określenie potencjału drażniącego (liczba zeinowa).** Potencjał drażniący badanych preparatów oceniono na podstawie liczby zeinowej. W tym celu z otrzymanych kostek myjących przygotowano 1-proc. mas. wodne roztwory użytkowe, które następnie dodano do naczyń zawierających zeinę. Mieszaniny inkubowano przez 60 min w stałej temperaturze, zapewniając ciągłe mieszanie. Po zakończeniu procesu zawiesiny przefiltrowano w celu oddzielenia nierozpuszczonych pozostałości białka. Następnie do próbek mineralizacyjnych wprowadzono po 1 cm<sup>3</sup> przesączu. Do każdej próbki dodano stężony kwas siarkowy(VI) i przeprowadzono mineralizację próbek w zakresie temp. 150–420°C przez 120 min. Uwolniony podczas procesu amoniak odbierano w kolbie zawierającej roztwór kwasu siarkowego(VI). Otrzymany destylat oznaczano metodą miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu. Ostateczną zawartość liczby zeinowej obliczono, uwzględniając różnicę między próbką ślepą a próbką po kontakcie z zeiną. Szczegółowy opis procedury badawczej przedstawiono w pracy<sup>23)</sup>.

## Wyniki badań i dyskusja

### Oznaczanie wybranych związków metodą UPLC-MS/MS

Produkcja wina wiąże się z generowaniem znacznych ilości produktów ubocznych, wśród których szczególne miejsce zajmują wyłoki winogronowe. Materiał ten, często klasyfi-

*washing cubes, which was added to a vessel containing zein and stirred for 60 min at a constant temperature. The resulting suspension was filtered, and 1 cm<sup>3</sup> of the solution was added to a test tube in the mineralizer, which already contained a catalyst and a substance that raises the boiling point of sulfuric acid. Concentrated sulfuric acid was added to each test tube, and mineralization was then carried out by increasing the temperature from 150°C to 420°C over 120 min. The cooled contents of the tubes, along with distilled water and sodium hydroxide, were distilled. The receiver was a flask containing sulfuric acid, which absorbed the released ammonia. The resulting distillate was titrated with sodium hydroxide. The final zein content was calculated by taking into account the difference between the blank sample and the sample after contact with zein. The methodology used to conduct the test is described in more detail in a publication<sup>23)</sup>.*

## Results and discussion

### Determination of selected compounds by UPLC-MS/MS

*Wine production generates significant quantities of by-products, among which grape pomace holds a prominent position. Although often dismissed as mere waste, it is, in fact, a rich source of bioactive compounds. Existing literature consistently highlights its high concentration of phytochemicals, particularly polyphenols and amino acids.*

*To determine the content of bioactive substances in grape pomace extracts prepared using various solvent media (propanediol, PD and pentanediol, PG), the UPLC-MS/MS technique was employed. The analytical results are summarized in Table 2.*

**Analysis of polyphenolic compound content.** *Quantitative analysis revealed significant differences in the extraction efficiency of polyphenolic compounds depending on the solvent medium used. A marked superiority in summary polyphenol content was observed for the propanediol-based extract, which reached 1125 mg/L, compared to the pentanediol extract, which yielded 343 mg/L. This result suggests that propanediol possesses a substantially higher extraction potential for the studied substances.*

*Among the identified flavonoids, (+)-catechin and (-)-epicatechin were the most significant. These compounds, known for their antioxidant properties, are characteristic components of winery by-products, as consistently reported in the literature<sup>24–26)</sup>. Significant concentrations were also recorded for gallic acid; the PD\_E extract yielded 105 mg/L, representing a value more than double that of the PG\_E extract (46.2 mg/L). The presence of this phenolic acid in grape pomace aligns with previous research findings<sup>27)</sup>. A similar trend*



Table 2. UPLC-ESI-MS/MS quantification of the detected compounds in tested grape pomace extracts; mean values  $\pm$  standard deviation ( $n = 3$ )Tabela 2. Oznaczenie ilościowe wykrytych związków w badanych ekstraktach z wyłóków winogronowych techniką UPLC-ESI-MS/MS; wartości średnie  $\pm$  odchylenie standardowe ( $n = 3$ )

| Compound/ Związek                                                 | Q1 > Q3                        | Family/ Grupa                  | PD_E   | PG_E  |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------|
|                                                                   |                                |                                | mg/L   |       |
| (+)-Catechin/ (+)-Katechina                                       | 290.9 > 139.0<br>290.9 > 123.0 | flavonols/ flawonole           | 59±1   | 14±0  |
| (-)-Epicatechin/ (-)-Epikatechina                                 | 290.9 > 139.0<br>290.9 > 123.0 |                                | 75±2   | 18±1  |
| Rutin/ Rutyna                                                     | 608.9 > 299.9<br>608.9 > 270.9 | phenolic acids/ kwasy fenolowe | 154±6  | 61±3  |
| Gallic acid/ Kwas galusowy                                        | 168.9 > 124.8<br>168.9 > 78.9  | flavonols/ flawonole           | 105±9  | 46±5  |
| trans-Resveratrol/ trans-Resweratrol                              | 226.9 > 185<br>226.9 > 143     | stilbenes/ stilbeny            | 96±5   | 86±7  |
| Delphinidin 3-glucoside chloride/ Chlorek 3-glukozydu delfinidyny | 465.0 > 302.9<br>465.0 > 228.9 | anthocyanins/ antocyjany       | 107±10 | 49±4  |
| Malvidin 3-glucoside chloride/ Chlorek 3-glukozydu malwidyny      | 493.1 > 331.0<br>493.1 > 315.0 |                                | 154±6  | 33±1  |
| Peonidin-3-O-glucoside chloride/ Chlorek peonidyno-3-O-glukozydu  | 463.1 > 301.1<br>463.1 > 286.0 |                                | 167±8  | 36±0  |
| Petunidin chloride/ Chlorek petunidyny                            | 316.9 > 203.0<br>316.9 > 217.0 |                                | 210±8  | < 0   |
| Sum of phenolic compounds/ Suma związków fenolowych               |                                |                                | 1125   | 343   |
| L-Valine/ L-Walina                                                | 118.1 > 72.0<br>118.1 > 55.0   | amino acids/ aminokwasy        | 107±3  | 55±1  |
| L-Methionine/ L-Metionina                                         | 150.1 > 103.9<br>150.1 > 132.9 |                                | 92±0,4 | 39±2  |
| L-Tryptophan/ L-Tryptofan                                         | 205.1 > 188.0<br>205.1 > 145.9 |                                | 101±3  | < 0   |
| L-Histidine/ L-Histydyna                                          | 156.1 > 110.0<br>156.1 > 82.9  |                                | 56±1   | 35±1  |
| L-Threonine/ L-Treonina                                           | 120.0 > 74.0<br>120.0 > 56.0   |                                | 62±2   | 43±1  |
| L-Isoleucine/ l-Izoleucyna                                        | 132.1 > 86.0<br>132.1 > 68.9   |                                | 103±3  | 59±1  |
| L-Lysine/ L-Lizyna                                                | 147.1 > 84.0<br>147.1 > 130.0  |                                | 97±3   | 64±1  |
| L-Phenylalanine/ L-Fenylalanina                                   | 163.9 > 147.0<br>163.9 > 103.0 |                                | 104±15 | 201±2 |
| L-Aspartic acid/ Kwas L-asparaginowy                              | 131.9 > 88.0<br>131.9 > 114.9  |                                | 114±2  | 81±4  |
| Sum of amino acids/ Suma aminokwasów                              |                                |                                | 836    | 578   |

kowany jako odpad przemysłu winiarskiego, stanowi cenne źródło związków biologicznie aktywnych o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle kosmetycznym. Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że wyłoki winogronowe zawierają wysokie stężenia fitochemikaliów, zwłaszcza związków polifenolowych, a także aminokwasów i innych metabolitów wtórnych o udokumentowanej aktywności biologicznej. W celu scharakteryzowania składu chemicznego ekstraktów otrzymanych z wyłóków winogronowych zastosowano technikę UPLC-MS/MS. Analizie poddano ekstrakty uzyskane z wykorzystaniem dwóch rozpuszczalników jako mediów ekstrakcyjnych: 1,3-propanodiolu (PD) oraz 1,2-pentanodiolu (PG). Wyniki analizy zestawiono w tabeli 2.

**Analiza zawartości związków polifenolowych.** Analiza jakościowa i ilościowa wykazała istotne różnice w efektyw-

was observed for rutin, with the PD\_E extract showing a significantly higher concentration (154 mg/L) than the PG extract (61.3 mg/L). In the case of trans-resveratrol, the difference between the two tested media was the least pronounced.

The anthocyanin profile is of particular interest. Four compounds from this group were identified, each occurring in higher concentrations in the PD\_E extract. Peonidin-3-O-glucoside chloride emerged as the dominant polyphenolic compound overall, reaching a concentration of 167 mg/L in the PD\_E extract. Beyond providing intense coloration to plant materials, anthocyanins exhibit potent anti-inflammatory and antioxidant activities<sup>28)</sup>, and their prevalence in red grape pomace is well-documented<sup>29, 30)</sup>. Notably, while the literature often

ności ekstrakcji związków polifenolowych w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Znacznie większą całkowitą zawartość polifenoli oznaczono w ekstrakcie otrzymanym z wykorzystaniem propanodiolu, która wyniosła 1125 mg/L, podczas gdy w ekstrakcie uzyskanym za pomocą pentanodiolu stwierdzono zawartość na poziomie 343 mg/L. Otrzymane wyniki wskazują, że w badanych warunkach propanodiol charakteryzował się wyższą skutecznością ekstrakcji związków polifenolowych niż glikol pentylenowy, co mogło wynikać z korzystniejszych właściwości fizykochemicznych tego rozpuszczalnika względem analizowanych metabolitów. Spośród zidentyfikowanych flawonoidów największe stężenie uzyskano dla (+)-katechiny i (-)-epikatechiny. Związki te, znane ze swoich właściwości przeciwutleniających, są charakterystycznymi składnikami produktów ubocznych wytwarzania wina, co konsekwentnie potwierdzają doniesienia w literaturze<sup>24-26</sup>.

Odnotowano również znaczne stężenia kwasu galusowego; ekstrakt PD\_E wykazał stężenie 105 mg/L, co stanowiło wartość ponad 2-krotnie wyższą niż w przypadku ekstraktu PG\_E (46,2 mg/L). Obecność tego kwasu fenolowego w wyłokach winogronowych była zgodna z wynikami wcześniejszych badań<sup>27</sup>. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku rutyny, gdzie ekstrakt PD\_E wykazywał znacznie większe stężenie (154 mg/L) niż ekstrakt PG\_E (61,3 mg/L). W przypadku *trans*-resweratrolu różnica między 2 badanymi nośnikami była najmniej wyraźna.

Szczególnie interesujący był profil antocyjanów, związków charakterystycznych dla czerwonych odmian winogron. Zidentyfikowano 4 związki należące do tej grupy, przy czym wszystkie występowały w większych stężeniach w ekstrakcie otrzymanym z zastosowaniem propanodiolu (PD\_E). Dominującym związkiem polifenolowym był chlorek peonidyno-3-*O*-glukozydu, którego stężenie w ekstrakcie PD\_E osiągnęło 167 mg/L. Antocyjany, poza odpowiedzialnością za czerwone, fioletowe i niebieskie zabarwienie tkanek roślinnych, wykazują również udokumentowane właściwości przeciwutleniające oraz przeciwzapalne<sup>28</sup>. Ich obecność w wyłokach z czerwonych winogron została szeroko opisana w literaturze<sup>29,30</sup>. Warto podkreślić, że większość badań dotyczących izolacji antocyjanów opiera się na wykorzystaniu rozpuszczalników organicznych, takich jak metanol, etanol lub ich mieszaniny z wodą. W tej pracy zastosowano natomiast glikole o korzystnym profilu bezpieczeństwa, pełniące jednocześnie funkcję humektantów powszechnie wykorzystywanych w formułacjach kosmetycznych. Dzięki temu uzyskane ekstrakty mogą stanowić wysokowartościowy surowiec funkcjonalny, potencjalnie niewymagający dalszej wymiany rozpuszczalnika i możliwy do bezpośredniego zastosowania w recepturach kosmetycznych.

**Analiza zawartości aminokwasów.** Analiza ekstraktów pozwoliła na zidentyfikowanie 9 aminokwasów. W tej grupie związków utrzymała się tendencja wskazująca na wyższą wydajność ekstrakcji za pomocą propanodiolu. Wyjątkiem była L-fenylalanina, której stężenie w ekstrakcie PG\_E wyniosło 201 mg/L, prawie 2-krotnie więcej niż stężenie stwierdzone

*describes the use of organic solvents such as methanol for their isolation, this study utilized safe glycols functioning as humectants. Consequently, the resulting extracts represent a ready-to-use, high-value raw material for direct incorporation into cosmetic formulations.*

**Analysis of amino acids content.** *The analysis of the extracts enabled the identification of 9 amino acids. Within this group of compounds, the trend indicating higher extraction efficiency with propanediol remained consistent. A notable exception was L-phenylalanine, which reached a concentration of 201 mg/L in the PG\_E extract – nearly double the concentration found in the PD\_E sample (104 mg/L). Consequently, it emerged as the dominant amino acid in the pentanediol medium. In the PD\_E extract, most amino acids, including L-valine, L-methionine, L-tryptophan, L-isoleucine, L-lysine, and L-aspartic acid, were present at similar levels, with concentrations ranging from 91.9 to 114 mg/L. The presence of amino acids in grape pomace is well-supported by the literature<sup>31, 32</sup>.*

*The presence of amino acids in the studied extracts is of vital importance for their potential application in cosmetic formulations. As fundamental components of the Skin's Natural Moisturizing Factor (NMF), amino acids support water retention in the epidermis and maintain optimal hydration levels. Furthermore, they play a crucial role in regenerative processes by stimulating collagen synthesis and strengthening the skin's protective barrier. This multifaceted biological activity renders the obtained extracts highly valuable ingredients for advanced skin care products<sup>33</sup>.*

### **Total phenolic content (TPC) and antioxidant capacity (DPPH)**

*The results of the TPC and antioxidant activity (DPPH) assays indicate a significant influence of the solvent type used in the extraction on the efficiency of bioactive compound extraction from grape pomace (Table 3). In the case of the extract obtained in propanediol, a significantly higher content of phenolic compounds was observed, amounting to  $110.5 \pm 13.1$  mg GAE/100 mL, whereas for pentanediol this value was nearly three times lower ( $31.3 \pm 3.4$  mg GAE/100 mL). This indicates that propanediol exhibits a substantially greater ability to extract polyphenolic compounds from the lignocellulosic matrix of grape pomace. A similar trend was observed for antioxidant activity measured by the DPPH assay. The propanediol extract reached a value of  $58.3 \pm 0.7$  mg TE/100 mL, while the pentanediol extract showed only  $15.4 \pm 0.2$  mg TE/100 mL. This indicates a markedly higher ability of propanediol extracts to neutralize free radicals, which directly correlates with their higher phenolic content. Overall, the results suggest that propanediol is a more effective solvent for the extraction of bioactive compounds from grape pomace than pen-*



w próbce PD\_E (104 mg/L). W rezultacie okazała się ona dominującym aminokwasem w ekstrakcie na bazie pentanodiolu. W ekstrakcie PD\_E większość aminokwasów, w tym L-walina, L-metionina, L-tryptofan, L-izoleucyna, L-lizyna i kwas L-asparaginowy, występowała na podobnym poziomie, a ich stężenia wahały się w zakresie 92–114 mg/L. Obecność aminokwasów w wyciekach winogronowych znajduje potwierdzenie w licznych doniesieniach literaturowych<sup>31, 32</sup>. Wykrycie tych związków w analizowanych ekstraktach ma kluczowe znaczenie dla ich potencjalnego zastosowania w preparatach kosmetycznych. Aminokwasy wspomagają zatrzymywanie wody w naskórku i utrzymują optymalny poziom nawilżenia. Ponadto odgrywają kluczową rolę w procesach regeneracyjnych poprzez stymulowanie syntezy kolagenu i wzmacnianie bariery ochronnej skóry. Ta wieloaspektowa aktywność biologiczna sprawia, że uzyskane ekstrakty są niezwykle cennymi składnikami zaawansowanych produktów do pielęgnacji skóry<sup>33</sup>.

**Całkowita zawartość fenoli (TPC) i zdolność przeciwutleniająca (DPPH)**

Wyniki oznaczeń TPC i aktywności przeciwutleniającej (DPPH) wskazują na istotny wpływ rodzaju rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji na wydajność ekstrakcji związków bioaktywnych z wycieków winogronowych (tabela 3). W przypadku ekstraktu uzyskanego na bazie propanodiolu zaobserwowano znacznie większą zawartość związków fenolowych, wynoszącą 111 mg GAE/100 mL, podczas gdy dla pentanodiolu wartość ta była prawie 3-krotnie mniejsza (31 mg GAE/100 mL). Wskazuje to, że propanodiol wykazuje znacznie większą zdolność do ekstrakcji związków polifenolowych z matrycy lignocelulozowej wycieków winogronowych. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku aktywności przeciwutleniającej mierzonej testem DPPH. Ekstrakt na bazie propanodiolu osiągnął wartość 58 mg TE/100 mL, podczas gdy ekstrakt na bazie pentanodiolu wykazał jedynie wartość 15 mg TE/100 mL. Wskazuje to na znacznie większą zdolność propanodiolowych ekstraktów do neutralizacji wolnych rodników, co bezpośrednio koreluje z ich większą zawartością związków fenolowych. Otrzymane wyniki sugerują, że propanodiol jest skuteczniejszym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji związków bioaktywnych z wycieków winogronowych niż pentanodiol, co może mieć znaczenie dla dalszego opracowywania receptur kosmetycznych oraz właściwości funkcjonalnych produktu końcowego.

**Parametry barwne ekstraktów**

Parametry barwne w przestrzeni barwnej CIELab umożliwiają ocenę korelacji między parametrami barwnymi a wydajnością transferu chromoforu do medium ekstrakcyjnego. Parametry barwne mediów ekstrakcyjnych (PD i PG) oraz odpowiadających im ekstraktów z wycieków winogronowych (PD\_E i PG\_E) przedstawiono w tabeli 4.

Media ekstrakcyjne oparte na różnych glikolach wykazywały wysokie wartości jasności ( $L^*$  ok. 29) i bardzo niską

Table 3. Total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (DPPH) of grape pomace extracts obtained using different solvents

Tabela 3. Całkowita zawartość fenoli (TPC) i aktywność przeciwutleniająca (DPPH) ekstraktów z wycieków winogronowych uzyskanych za pomocą różnych rozpuszczalników

| Extract/ Ekstrakt | TPC, mg GAE/100 mL | DPPH, mg TE/100 mL |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| PD_E              | 111±13             | 58±1               |
| PG_E              | 31±3               | 15±0.2             |

Table 4. Color parameters of extraction medium and extract obtained

Tabela 4. Parametry barwne medium ekstrakcyjnego i uzyskanego ekstraktu

| Extract/ Ekstrakt | $L^*$      | $a^*$      | $b^*$      | $C^*$ | $\Delta E$ |
|-------------------|------------|------------|------------|-------|------------|
| PD                | 28.83±0.03 | 0.25±0.01  | 0.83±0.02  | 0.87  | -          |
| PD_E              | 11.40±0.02 | 10.72±0.03 | 12.24±0.01 | 16.27 | 23.3       |
| PG                | 29.00±0.02 | 0.20±0.01  | 1.02±0.02  | 1.04  | -          |
| PG_E              | 28.00±0.02 | 4.00±0.02  | 8.98±0.02  | 9.83  | 8.9        |

tanediol, which may be significant for further cosmetic formulation and the functional properties of the final product.

**Color parameters of extracts**

The color parameters in the CIELab color space allow for the correlation assessment of color parameters with the efficiency of chromophore transfer to the extraction medium. The color parameters of the extraction media (PD and PG) and the corresponding grape pomace extracts (PD\_E and PG\_E) are presented in Table 4.

Both extraction media, which were based on different glycols, exhibited high lightness values ( $L^*$  approximately 29) and very low chromaticity ( $C^*$  less than 1.1). This indicates an almost achromatic, slightly yellowish appearance, which is typical of pure solvents. The extraction of grape pomace led to significant colour alterations, with distinct variations observed between the two glycol systems. The extract obtained using 1,3-propanediol (PD\_E) exhibited a significant decrease in lightness ( $L^* = 11.40$ ) and a substantial increase in  $a^*$  and  $b^*$  values (10.72 and 12.24, respectively), resulting in an intense red-yellow colour. The high chroma ( $C^* = 16.27$ ) and large total colour difference relative to the appropriate solvent ( $\Delta E = 23.31$ ) confirm the efficient transfer of chromophoric compounds, likely including anthocyanins and other polyphenols, into the PD medium. According to established colour difference standards, a  $\Delta E$  value greater than 10 is perceived as a noticeable colour change by the average observer<sup>34</sup>. The extract obtained in 1,2-pentanediol (PG\_E) exhibited only a slight reduction in lightness ( $L^* = 28.00$ ) and moderate increases in  $a^*$  and  $b^*$  values (4.00 and 8.98, respectively). Although chroma increased relative to the pure solvent ( $C^* = 9.83$ ), the overall colour difference ( $\Delta E = 8.88$ ) remained significantly lower than that of

chromatyczność ( $C^*$  poniżej 1,1). Wskazuje to na niemal achromatyczny, lekko żółtawy kolor, typowy dla czystych rozpuszczalników. Ekstrakcja wyłoków winogronowych doprowadziła do znaczących zmian koloru, przy czym zaobserwowano wyraźne różnice między 2 układami glikolowymi. Ekstrakt uzyskany za pomocą 1,3-propanodiolu (PD\_E) wykazywał znaczny spadek jasności ( $L^* = 11,40$ ) oraz znaczny wzrost wartości  $a^*$  i  $b^*$  (odpowiednio 10,7 i 12,2), co dało w rezultacie intensywny czerwonożółty kolor. Wysoka wartość nasycenia barwy ( $C^* = 16,3$ ) oraz duża całkowita różnica barwy w stosunku do odpowiedniego rozpuszczalnika ( $\Delta E = 23,3$ ) potwierdzają skuteczne przeniesienie związków barwiących, prawdopodobnie w tym antocyjanów i innych polifenoli, do środowiska PD. Zgodnie z ustalonymi standardami różnicy barwnej wartość  $\Delta E$  większa niż 10 jest postrzegana przez przeciętnego obserwatora jako zauważalna zmiana barwy<sup>34</sup>. Ekstrakt uzyskany z zastosowaniem pentanodiolu (PG\_E) wykazywał jedynie nieznaczne zmniejszenie jasności ( $L^* = 28,0$ ) oraz umiarkowany wzrost wartości  $a^*$  i  $b^*$  (odpowiednio 4,0 i 9,0). Chociaż nasycenie wzrosło w porównaniu z czystym rozpuszczalnikiem ( $C^* = 9,83$ ), ogólna różnica barwna ( $\Delta E = 8,88$ ) pozostała znacznie niższa niż w przypadku ekstraktu PD. Mniejsza intensywność zabarwienia ekstraktu PG może świadczyć o mniej efektywnej ekstrakcji związków barwnych, w szczególności antocyjanów i innych barwnych związków fenolowych, co jest zgodne z niższą zawartością metabolitów oznaczoną w tym ekstrakcie.

### Charakterystyka produktów kosmetycznych

W celu oceny potencjału aplikacyjnego otrzymanych ekstraktów z wyłoków winogronowych przeprowadzono charakterystykę opracowanych produktów kosmetycznych. Analizowane formuły zawierały ekstrakty uzyskane z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników, co umożliwiło ocenę wpływu ich składu chemicznego na właściwości użytkowe gotowych preparatów. Szczególną uwagę zwrócono na cechy istotne z punktu widzenia jakości i stabilności kosmetyku, takie jak wygląd, barwa, pH, właściwości sensoryczne oraz kompatybilność ekstraktów z matrycą formułą. Przeprowadzona charakterystyka pozwoliła określić przydatność otrzymanych ekstraktów jako składników aktywnych w produktach kosmetycznych oraz ocenić ich wpływ na parametry użytkowe opracowanych formułą.

### Parametry kolorystyczne preparatów w formie kostek przeznaczonych do mycia ciała

Parametry barwne preparatów w kostkach do mycia ciała zawierających 1,3-propanodiol i 1,2-pentanodiol, zarówno z dodatkiem ekstraktu z wyłoków winogronowych, jak i bez niego, podsumowano w tabeli 5.

Wszystkie próbki wykazywały wysokie wartości jasności ( $L^* > 92$ ), charakterystyczne dla materiałów o jasnej barwie. W recepturze na bazie PD preparat bez ekstraktu (BWB\_PD) charakteryzował się jasną barwą ( $L^* = 94,26$ ;  $a^* = 1,48$ ;  $b^* =$

Table 5. Color parameters of body wash bars obtained

Tabela 5. Parametry barwy uzyskanych preparatów w kostkach do mycia ciała

| Cosmetic products/<br>Preparaty<br>kosmetyczne | $L^*$      | $a^*$     | $b^*$      | $C^*$ | $\Delta E$ |
|------------------------------------------------|------------|-----------|------------|-------|------------|
| BWB_PD                                         | 94.26±0.20 | 1.48±0.55 | 9.10±0.48  | 9.22  | -          |
| BWB_PD_E                                       | 92.38±0.08 | 3.76±0.30 | 11.23±0.19 | 11.84 | 3.6        |
| BWB_PG                                         | 93.20±0.12 | 0.14±0.09 | 8.36±0.09  | 8.36  | -          |
| BWB_PG_E                                       | 92.23±0.36 | 2.02±0.30 | 8.86±0.78  | 9.09  | 2.2        |

the PD extract. These results suggest that PG extracted fewer coloured metabolites, which is consistent with its lower extraction efficiency.

### Characterization of cosmetics products

To assess the potential applications of the grape pomace extracts obtained, the characteristics of the developed cosmetic products were analyzed. The formulations analyzed contained extracts obtained using various solvents, which made it possible to evaluate the impact of their chemical composition on the performance properties of the final preparations. Particular attention was paid to characteristics relevant to the quality and stability of the cosmetic, such as appearance, colour, pH, sensory properties and the compatibility of the extracts with the formulation matrix. The characterization carried out made it possible to determine the suitability of the extracts obtained as active ingredients in cosmetic products and to assess their impact on the performance parameters of the formulations developed.

### Color parameters of body wash bars

The color parameters of body wash bars formulated with 1,3-propanediol and 1,2-pentanediol, both with and without grape pomace extract, are summarized in Table 5.

All samples exhibited high lightness values ( $L^* > 92$ ), characteristic of light-colored materials. In the PD-based formulation, the bar without extract (BWB\_PD) exhibited a light color ( $L^* = 94.26$ ,  $a^* = 1.48$ ;  $b^* = 9.10$ ). The addition of the extract (BWB\_PD\_E) resulted in a slight decrease in lightness ( $L^* = 92.38$ ) and a marked increase in both  $a^*$  and  $b^*$  values, indicating a shift toward a more saturated, colorful hue. The obtained values indicate an increase in saturation ( $C^*$  from 9.22 to 11.84), however a value for color difference in small ( $\Delta E = 3.6$ ), indicating a visual change noticeable to an experienced observer.

A similar trend was observed in PG-based formulations. The sample without extract (BWB\_PG) showed  $L^* = 93.20$  with moderate saturation ( $C^* = 8.36$ ). The addition of the extract to sample (BWB\_PG\_E) decreased the lightness to 92.23 and noticeably increased the  $a^*$  value, with a slight rise in  $b^*$ , indicating a shift toward a more



9,10). Dodanie ekstraktu (BWB\_PD\_E) spowodowało niewielki spadek jasności ( $L^* = 92,38$ ) oraz wyraźny wzrost wartości zarówno  $a^*$ , jak i  $b^*$ , co świadczyło o przesunięciu w kierunku bardziej nasyconego, barwnego odcienia. Uzyskane wartości wskazywały na wzrost nasycenia ( $C^*$  z 9,22 do 11,84), jednak wartość różnicy barwnej była niewielka ( $\Delta E = 3,6$ ), co oznacza zmianę wizualną zauważalną dla doświadczanego obserwatora.

Podobną tendencję zaobserwowano w preparatach na bazie PG. Próbką bez ekstraktu (BWB\_PG) wykazała  $L^* = 93,20$  przy umiarkowanym nasyceniu ( $C^* = 8,36$ ). Dodanie ekstraktu do próbki (BWB\_PG\_E) spowodowało spadek jasności do wartości 92,23 i zauważalny wzrost wartości  $a^*$ , przy niewielkim wzroście  $b^*$ , co wskazywało na przesunięcie w kierunku bardziej intensywnego odcienia. Nasycenie nieznacznie wzrosło ( $C^* = 9,09$ ), a ogólna różnica barwy w stosunku do preparatu bazowego wyniosła  $\Delta E = 2,2$ , co odpowiadało zmianie niezauważalnej ( $< 3$ ). Dodanie ekstraktów spowodowało, że kostki myjące stały się ciemniejsze i nabrały bardziej intensywnego koloru w obu układach glikolowych. Zmiana koloru była bardziej wyraźna w materiałach na bazie PD, co było zgodne z większą wydajnością ekstrakcji 1,3-propanodiolu i silniejszym naturalnym zabarwieniem odpowiadającego mu ekstraktu.

### Właściwości pianotwórcze

Zdolność do pienienia i stabilność piany to kluczowe parametry funkcjonalne kosmetyków myjących, wpływające zarówno na wrażenia sensoryczne podczas stosowania, jak i na skuteczność procesu oczyszczania skóry. Badania zdolności do pienienia przeprowadzono na 1-proc. roztworach wodnych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Wszystkie analizowane kostki do mycia ciała charakteryzowały się porównywalną zdolnością pianotwórczą, generując objętość piany w zakresie 75–79 cm<sup>3</sup>. Wyniki te wskazują, że zarówno rodzaj zastosowanego glikolu, jak i obecność ekstraktu nie wywierają istotnego wpływu na zdolność preparatu do tworzenia piany. Największą stabilność piany odnotowano dla próbki BWB\_PD\_E (98%), co mogło świadczyć o korzystnym wpływie ekstraktu propanodiolowego na właściwości piany. Efekt ten można wiązać z obecnością związków fenolowych, które mogą oddziaływać z komponentami formułacji i sprzyjać stabilizacji struktury piany. Należy jednak podkreślić, że zaobserwowane różnice były niewielkie i mieściły się w zakresie wartości typowych dla stabilnych formułacji mydeł w kostce, co wskazuje na zachowanie odpowiednich właściwości użytkowych wszystkich badanych produktów.

### Potencjał drażniący

Ocena potencjału drażniącego jest kluczowym etapem charakteryzowania kosmetyków myjących, ponieważ pozwala przewidzieć ich wpływ na barierę hydrolipidową skóry oraz bezpieczeństwo ich stosowania. Jedną z powszechnie stosowanych metod jest oznaczenie liczby zeinowej, która odzwierciedla stopień denaturacji białek spowodowanej przez środki powierzchniowo czynne. Niższe wartości liczby zeinowej

Table 6. Foaming ability and foam stability of 1% aqueous solutions of designed body was bars

Tabela 6. Zdolność pianotwórcza i stabilność piany 1-proc. roztworów wodnych opracowanych preparatów do mycia ciała w formie kostek

| Cosmetic products/<br>Preparaty kosmetyczne | Foaming ability/<br>Zdolność<br>pianotwórcza, cm <sup>3</sup> | Foam stability/<br>Stabilność piany, % |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| BWB_PD                                      | 75±2                                                          | 96                                     |
| BWB_PD_E                                    | 75±2                                                          | 98                                     |
| BWB_PG                                      | 77±2                                                          | 97                                     |
| BWB_PG_E                                    | 79±2                                                          | 94                                     |

Table 7. Irritating potential of designed body was bars measured as zein number

Tabela 7. Potencjał drażniący zaprojektowanych preparatów do mycia ciała, wyrażony wartością liczby zeinowej

| Cosmetic products/<br>Preparaty kosmetyczne | Zein number/ Liczba zeinowa,<br>mg N/100 mL |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| BWB_PD                                      | 17±1                                        |
| BWB_PD_E                                    | 14±1                                        |
| BWB_PG                                      | 23±1                                        |
| BWB_PG_E                                    | 14±1                                        |

intensely coloured hue. Saturation increased slightly ( $C^* = 9,09$ ), and the overall color difference relative to the base formulation was  $\Delta E = 2,2$ , which corresponds to an imperceptible change ( $\Delta E < 3$ ). The addition of extracts caused the cleansing bars to become darker and take on a more intense color in both glycol systems. The color change was more pronounced in the PD-based materials, which is consistent with the higher extraction efficiency of 1,3-propanediol and the stronger natural color of the corresponding extract.

### Foaming properties

Foaming ability and foam stability are key functional parameters of cleansing cosmetics, influencing both the sensory experience during application and the effectiveness of the cleansing process. Foaming ability tests were conducted on 1% aqueous solutions. The results obtained were presented in Table 6.

All the body washing bars tested showed a similar ability to generate foam (75–79 cm<sup>3</sup>), indicating that neither the type of glycol nor the presence of the extract significantly affects the amount of foam produced. The highest foam stability was obtained for BWB\_PD\_E (98%), indicating that the addition of extract to the propanediol medium strengthens the foam structure, likely by increasing the content of foam-stabilizing polyphenolic compounds. However, these differences are minor and fall within the range typical of stable bar soap formulations.

### Irritating potential

Assessing irritation potential is a key step in characterizing washing cosmetics, as it allows for predicting

wskazują na mniejszy potencjał drażniący. Parametr ten jest szczególnie ważny w przypadku preparatów do mycia ciała, które pozostają w bezpośrednim kontakcie ze skórą i są stosowane regularnie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Roztwory badanych preparatów w kostkach do mycia ciała wykazały niski potencjał drażniący; jednak ich profil bezpieczeństwa zależał zarówno od rodzaju glikolu, jak i od skuteczności ekstrakcji. Spośród modelowych próbek bazowych BWB\_PG\_E0p (23 mg N/100 mL) wykazał najwyższy potencjał drażniący, co sugeruje, że preparat na bazie pentanodiolu jest bardziej drażniący niż układ na bazie propanodiolu. Dodanie ekstraktów do kosmetyków zmniejszyło potencjał drażniący. Preparat BWB\_PD\_E10p (14 mg N/100 mL) wykazał najniższy potencjał drażniący spośród wszystkich próbek, co wskazuje, że ekstrakt uzyskany w układzie propanodiolowym skutecznie łagodzi działanie drażniące. Może to wynikać z wysokiej zawartości związków bioaktywnych o właściwościach ochronnych i przeciwzapalnych.

## Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wytloki winogronowe, stanowiące produkt uboczny przemysłu winiarskiego i rolno-spożywczego, mogą być efektywnie wykorzystywane jako źródło związków bioaktywnych do opracowywania bezpiecznych i funkcjonalnych, bezwodnych preparatów kosmetycznych w formie kostek do mycia ciała. Uzyskane wyniki wykazały, że rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika glikolowego istotnie wpływa zarówno na efektywność ekstrakcji metabolitów wtórnych, jak i na właściwości użytkowe oraz funkcjonalne gotowych formułacji kosmetycznych.

Spośród badanych rozpuszczalników 1,3-propanodiol charakteryzował się najwyższą skutecznością ekstrakcji, umożliwiając uzyskanie ekstraktów o wysokiej zawartości związków bioaktywnych. Wprowadzenie ekstraktów propanodiolowych do formułacji kostek myjących wpłynęło korzystnie na ich właściwości funkcjonalne, w tym na ograniczenie potencjału drażniącego, co wskazuje na wyraźny związek pomiędzy składem chemicznym ekstraktu a charakterystyką gotowego produktu kosmetycznego.

Z kolei 1,2-pentanodiol wykazywał mniejszą efektywność ekstrakcji analizowanych związków bioaktywnych, co znalazło odzwierciedlenie w niższej zawartości metabolitów w ekstraktach, słabszym barwieniu uzyskanych preparatów oraz mniej zaznaczonym wpływie na właściwości funkcjonalne produktów końcowych.

We wszystkich opracowanych formułacjach, kostki myjące zachowały pożądane właściwości użytkowe, charakteryzując się niskim potencjałem drażniącym, stabilnymi właściwościami pianotwórczymi oraz odpowiednią stabilnością i konsystencją.

Przeprowadzone badania wpisują się w aktualny trend rozwoju kosmetyków bezwodnych oraz rosnące zainteresowanie rynkowe preparatami myjącymi w postaci kostek opartych na syntetycznych środkach powierzchniowo czynnych (syn-

*their impact on the skin's hydrolipid barrier and their safety of use. One of the commonly used methods is the determination of the Zein number, which reflects the degree of protein denaturation caused by surfactants. Lower Zein values indicate lower irritant potential. This parameter is particularly important for body wash bars, which remain in direct contact with the skin and are used regularly. The obtained results are presented in Table 7.*

*The solutions of the tested body wash bars showed low irritant potential; however, their safety profile depended on both the type of glycol and the efficiency of the extraction. Among the base samples, BWB\_PG\_E0p (23.1 mg N/100 mL) exhibited the highest irritation potential, suggesting that the pentanediol-based formulation is more irritating to proteins than the propanediol system. The addition of extracts to the cosmetics reduced the irritant potential. BWB\_PD\_E10p (13.7 mg N/100 mL) exhibited the lowest irritant potential among all samples, indicating that the extract obtained in the propanediol system effectively mitigates the irritant effect. This may result from the high content of bioactive compounds with protective and anti-inflammatory properties.*

## Conclusions

*This study demonstrates the potential of grape pomace, a common byproduct of the agricultural industry, to be successfully utilized as a source of bioactive compounds for the development of safe and functional body wash bars.*

*Physicochemical analyses confirm that the choice of a glycol-based extraction medium plays a significant role in both the efficiency of bioactive compound extraction and the properties of cosmetic bar soap formulations.*

*1,3-Propanediol proved to be a highly effective extraction solvent, yielding extracts rich in bioactive compounds with antioxidant activity. Their incorporation into the bar formulation matrix significantly influenced textural properties and irritation potential, demonstrating strong correlations between extract composition and material properties. 1,2-Pentanediol demonstrated significantly lower extraction efficiency, which resulted in weaker color expression, fewer structural modifications, and a more limited functional impact on the final product. In all formulations, the bar cosmetics retained the desired performance properties, including low irritation, stable foaming properties, and controlled textural properties.*

*The work conducted aligns with the growing trend toward the development of water-free cosmetics and the increasing market demand for bar formulations in the form of syndets. Synthetic cleansing agents are widely recognized as a modern alternative to traditional soaps, offering a range of benefits both from a dermatological perspective and in terms of formulation. The body wash*



detach). Preparaty syndetowe są powszechnie uznawane za nowoczesną alternatywę dla tradycyjnych mydeł, ze względu na ich łagodniejsze działanie względem skóry oraz większą elastyczność formułacyjną. Opracowane w pracy kostki do mycia ciała można traktować jako skoncentrowane formułacje kosmetyczne, łączące korzystne właściwości użytkowe matryc syndetowych z aktywnością biologiczną ekstraktów pochodzenia naturalnego.

Włączenie składników pozyskanych z wyłóków winogronowych do formułacji syndetowych stanowi obiecujące rozwiązanie w projektowaniu zrównoważonych kosmetyków myjących o wysokiej wartości funkcjonalnej.

Praca prezentuje materiałowe i aplikacyjne podejście do waloryzacji produktów ubocznych przemysłu rolno-spożywczego poprzez ich przekształcenie w wysokowartościowe składniki bezwodnych kosmetyków stałych. Uzyskane wyniki wskazują, że właściwy dobór rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, efektywność procesu ekstrakcji oraz charakterystyka matrycy formułacyjnej są kluczowymi czynnikami determinującymi skład chemiczny ekstraktów oraz właściwości funkcjonalne finalnego produktu kosmetycznego.

## Źródła finansowania

Część badań została zrealizowana w ramach projektu UDP/23/CL/2025/L-ICSO, współfinansowanego z budżetu państwa w ramach 7. naboru na dotacje celowe Sieci Badawczej Łukasiewicz.

bars developed in this study can be considered cosmetics in a condensed form, combining the structural advantages of syndets with the functional benefits of bio-derived extracts. The incorporation of ingredients derived from grape pomace into syndet matrices represents a promising strategy for creating sustainable, high-performance cleansers that meet current consumer expectations and industry trends.

This work presents a materials-oriented perspective on transforming agricultural waste streams into value-added anhydrous solid cosmetics, demonstrating how solvent selection, extraction efficiency, and material structure collectively shape the functional properties of the final product.

## Funding

Part of this research was conducted within the framework of the UDP/23/CL/2025/L-ICSO project, co-financed from the state budget under the 7th call for targeted grants of the Łukasiewicz Research Network.

Received/Otrzymano:

29-06-2026

Accepted/Zaaceptowano:

10-07-2026

Reviewed/Zrecenzowano:

07-07-2026

Published/Opublikowano:

18-08-2026

## REFERENCES/LITERATURA

- [1] G. Martinho, A. Pires, G. Portela, M. Fonseca, *Resour. Conserv. Recycl.* 2015, **103**, 58, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.012>.
- [2] J. Rokka, L. Uusitalo, *Int. J. Consum. Stud.* 2008, **32**, nr 5, 516.
- [3] G. Prakash, P. Pathak, *J. Cleaner Prod.* 2017, **141**, 385.
- [4] E.D. George, D.J. Raymond, [w:] *Soap manufacturing technology* (red. L. Spitz), AOCS Press, 2016, DOI: 10.1016/B978-1-63067-065-8.50003-7.
- [5] D. Mijaljica, F. Spada, I.P. Harrison, *Molecules* 2022, **27**, nr 6, 2010, <https://doi.org/10.3390/molecules27062010>.
- [6] M. Hill, T. Moaddel, [w:] *Soap manufacturing technology* (red. L. Spitz), AOCS Press, 2016.
- [7] M. Friedman, [w:] *Soap manufacturing technology* (red. L. Spitz), AOCS Press, 2016.
- [8] M.R. Chirani, E. Kowsari, T. Teymourian, S. Ramakrishna, *Sci. Total Environ.* 2021, **796**, 149013, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149013>.
- [9] S. Boudalia, G.K. Symeon, V. Dotas, Z. Gueboudji, I. Kouadri, B. Sehil, M.T. Terfa, S. Smeti, Y. Gueroui, A. Bousbia, *Sustainability* 2026, **18**, 2165, DOI: 10.3390/su18052165.
- [10] C.-Ş. Gălbău, M. Irimie, A.E. Neculau, L. Dima, L. Pogačnik Da Silva, M. Vărciu, M. Badea, *Antioxidants* 2024, **13**, 1425, DOI: 10.3390/antiox13111425.
- [11] M. Xie, Z. Jiang, X. Lin, X. Wei, *J. Dermatol. Sci. Cosmet. Technol.* 2024, **1**, 100014, DOI: 10.1016/j.jdsct.2024.100014.
- [12] J.D.C. Lopes, J. Madureira, F.M.A. Margaça, S. Cabo Verde, *Molecules* 2025, **30**, 362, DOI: 10.3390/molecules30020362.
- [13] A. Karastergiou, A.-L. Gancel, M. Jourdes, P.-L. Teissedre, *OENO One* 2025, **59**, nr 2, 9202, DOI: 10.20870/oeno-one.2025.59.2.9202.
- [14] N. Stanek-Wandzel, M. Zarębska, T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, A. Krzyszowska, K. Gębura, M. Tomaka, *ACS Omega* 2025, **10**, nr 22, 23129, <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01321>.
- [15] A. Hazra, R. Chakraborty, N. Afrose, P. Bhowmick, M. Bhowmick, C.M. Hossain, [w:] *Advances in chemical and materials engineering* (red. B. Yingngam), IGI Global, 2024, ISBN 979-8-3693-5473-5.
- [16] S.M. Del Rosário Orrillo Lindo, D. Osorio, K. Bispo-dos-Santos, P. Chanel Deodato Freitas, J.L. Bicas, G. Ricci Leonardi, *Natur. Prod. Res.* 2025, **1**, DOI: 10.1080/14786419.2025.2568954.
- [17] T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Molecules* 2022, **27**, 2444, DOI: 10.3390/molecules27082444.
- [18] T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, W. Orzechowicz, J. Fleszer, K. Malorna, M. Zegarski, B. Buszewski, *Przem. Chem.* 2025, **104**, nr 10, 957, <https://doi.org/10.15199/62.2025.10.1>.
- [19] V. Vieira, R.C. Calhelha, L. Barros, J.A.P. Coutinho, I.C.F.R. Ferreira, O. Ferreira, *Molecules* 2020, **25**, 2497, DOI: 10.3390/molecules25112497.
- [20] V.A. Volkov, M.V. Voronkov, V.M. Misin, E.S. Fedorova, I.A. Rodin, A.N. Stavrianidi, *Inorg. Mater.* 2021, **57**, 1404, DOI: 10.1134/S0020168521140120.
- [21] W. Orzechowicz, T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, N. Stanek-Wandzel, K. Malorna, J. Fleszer, *Appl. Sci.* 2025, **15**, 12444.
- [22] PN-74/C-04801, *Aparat wg Rossa-Milesa do oznaczania pianotwórczości*.
- [23] T. Bujak, T. Wasilewski, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Pure Appl. Chem.* 2019, **91**, nr 9, 1521, <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0703>.
- [24] D. Abouelenein, A.M. Mustafa, G. Caprioli, M. Ricciutielli, G. Sagratini, S. Vittori, *Food Biosci.* 2023, **53**, 102808, DOI: 10.1016/j.fbio.2023.102808.
- [25] L. Luo, Y. Cui, S. Zhang, L. Li, H. Suo, B. Sun, *J. Chromatogr. B* 2017, **1068-1069**, 201, DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.10.031.
- [26] G.M. Reis, H. Faccin, C. Viana, M.B.D. Rosa, L.M. De Carvalho, *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2016, **67**, 789, DOI: 10.1080/09637486.2016.1204595.
- [27] V.S. Chedea, L.L. Tomoiagă, M. Popota, G. Marc, F. Ranga, M.D. Muntean, A.D. Sirbu, I.S. Giurca, M. Comşa, I.C. Bocsan, *Antioxidants* 2025, **14**, 1152, DOI: 10.3390/antiox14101152.
- [28] L.-C. Yang, S.-F. Chen, *J. Food Drug Anal.* 2022, **30**, 382, DOI: 10.38212/2224-6614.3427.
- [29] E. Trikas, R. Papi, D. Kyriakidis, G. Zachariadis, *Separations* 2016, **3**, 18, DOI: 10.3390/separations3020018.
- [30] D. Kammerer, A. Claus, R. Carle, A. Schieber, *J. Agric. Food Chem.* 2004, **52**, 4360, DOI: 10.1021/jf049613b.
- [31] O. Hanusovsky, B. Galik, R. Kollathova, D. Biro, M. Simko, M. Juracek, M. Rolinec, L. Zabransky, C. Philipp, R. Puntigam, *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 2023, e3477, DOI: 10.55251/jmbfs.3477.
- [32] C. Buzzanca, M. Mauro, M. Vazzana, A. Todaro, V. Arizza, M. Lucarini, A. Durazzo, V. Di Stefano, *Meas.: Food* 2024, **14**, 100174, DOI: 10.1016/j.meafoo.2024.100174.
- [33] S. Verdier-Sévrain, F. Bonté, *J. Cosmet. Dermatol.* 2007, **6**, 75, DOI: 10.1111/j.1473-2165.2007.00300.x.
- [34] S. Abasi, M. Amani Tehran, M.D. Fairchild, *Color Res. Appl.* 2020, **45**, 208, <https://doi.org/10.1002/col.22451>.