

WSPÓŁCZESNE ZASTOSOWANIA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

MODERN APPLICATIONS OF SURFACE ACTIVE AGENTS

**Paweł Dywicki, Ola Grabowska*,
Lech Chmurzyński**

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: olagrabowska@poczta.fm

Abstract

Wprowadzenie


1. Wykorzystanie związków powierzchniowo czynnych w agrochemii
 - 1.1. Krzemoorganiczne związki powierzchniowo czynne w rolnictwie
 - 1.2. Biosurfaktanty w rolnictwie
2. Wykorzystanie związków powierzchniowo czynnych w przemyśle spożywczym
 - 2.1. Biosurfaktanty w przemyśle spożywczym
3. Zastosowanie surfaktantów polimerowych w przemyśle farmaceutycznym

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane


Paweł Dywicki jest studentem II roku studiów stacjonarnych II stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Swoje pierwsze prace badawcze realizuje w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracowni Fizykochemii Związków Kompleksowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-4719-0476>


Ola Grabowska jest studentką II roku studiów stacjonarnych II stopnia na kierunku Chemia, specjalność chemia biomedyczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia I stopnia na kierunku Chemia – chemia biomedyczna w 2018 roku. Swoją pracę naukową realizuje w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracowni Fizykochemii Związków Kompleksowych. Jej tematyka badawcza dotyczy wpływu związków powierzchniowo czynnych na określone grupy związków chemicznych.



 <https://orcid.org/0000-0001-6793-5415>

Prof. dr hab. inż. Lech Chmurzyński ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera chemika (1978). Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (1986), a doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemii UG (1994). W roku 2001 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 1978 roku związany jest z Wydziałem Matematyki, Fizyki i Chemii, a później (1992) Chemii UG. Od roku 2003 pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego, pełniąc funkcję kierownika Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej (od 2006). Jego zainteresowania badawcze skupiają się na problematyce chemii środowisk niewodnych, oddziaływań kwasowo–zasadowych, chemii związków kompleksowych oraz chemii bionieorganicznej – w tym biosensorów molekularnych i ich zastosowań do oznaczania reaktywnych form azotu oraz tlenu w materiale biologicznym. Opublikował około 300 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych. Jest współautorem ponad 300 prezentacji konferencyjnych, w tym wykładów na zaproszenie. Wypromował 13 doktorów, a z Jego inspiracji sześć osób habilitowało się.



 <https://orcid.org/0000-0003-2707-0255>

ABSTRACT

Surfactants have been known to mankind since the dawn of time. They have been used primarily as washing and cleaning agents. However, today they are used much more often in many fields of industry. This work focuses on two areas of surfactants use, the agriculture and the food industry due to the direct relationship between these two issues.

In agriculture, surfactants play a number of important roles. One of the problems of modern agriculture is the low efficiency of spraying, associated with the low absorption of liquid utility for plants. This problem is solved by surfactants, as demonstrated by the example of glyphosate and the organosilicon compound Silwet® L-77. Nowadays, substitutes for conventional surfactants are being sought. Compounds produced by microorganisms are under great interest of scientists. It has been shown that they are characterized by the lower toxicity as well as high biodegradability, while maintaining the characteristics and properties of synthetic compounds.

Directly related to the agriculture, the food industry also often uses surfactants. In the production and processing of food surfactants play the role of such compounds as emulsifiers, stabilizers, additives improving the texture of products and increasing the durability of products. Sorbitan esters, e.g. sorbitan monolaurate, their ethoxylated derivatives, e.g. Polysorbate 20, as well as sucrose esters, e.g. sucrose monostearate, are readily used for this purpose. Great emphasis is placed on the safety of compounds used in the food industry. As in the case of agriculture, biosurfactants and compounds of natural origin are tested for use in the food industry. Their use is not limited to being ingredients of products. They can play a biocidal, as well as a protecting role against surface colonization by microorganisms.

Keywords: surface active agents, agriculture, food industry, pharmacy industry, biosurfactants

Słowa kluczowe: związki powierzchniowo czynne, rolnictwo, przemysł spożywczy, przemysł farmaceutyczny, biosurfaktanty

WPROWADZENIE

Związki powierzchniowo czynne (z ang. *surface active agents*) zwane surfaktantami czy tenzydami, są grupą związków chemicznych znajdujących zastosowanie w życiu codziennym oraz wielu gałęziach przemysłu, takich jak rolnictwo czy farmacja [1]. Charakterystyczną cechą tenzydów jest amfifilowa budowa ich cząsteczek, której zawdzięczają swoją aktywność powierzchniową. Można wyróżnić wiele typów związków powierzchniowo czynnych; podstawowymi klasami są surfaktanty: anionowe, kationowe, zwitterjonowe i niejonowe [2]. Ze względu na swoje szczególne właściwości, które zawdzięczają budowie chemicznej, związki te znajdują zastosowanie w procesach zachodzących na granicach faz. Dzięki wykorzystaniu związków powierzchniowo czynnych procesy te mogą zostać zapoczątkowane, przyspieszone oraz zoptymalizowane [3].

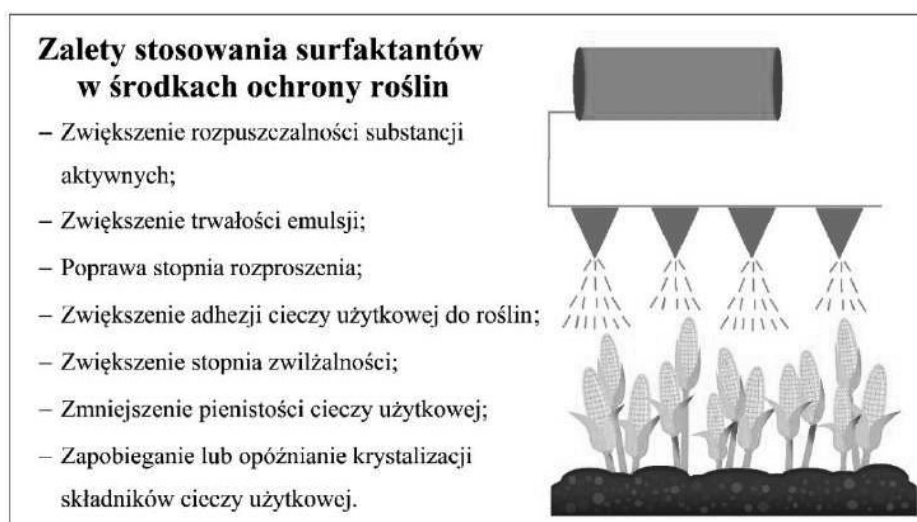
Związki te towarzyszą ludzkości od zarania dziejów. Pierwszą grupą surfaktantów znanych człowiekowi były mydła. Wzmianki o jego użyciu pochodzą już z czasów babilońskich, gdzie najprawdopodobniej zauważono pianotwórczą aktywność grud, które powstały z wytopionego tłuszczu zwierzęcego i popiołu. Pierwsze otrzymane w ten sposób mydła były wykorzystywane jako środki higieny [4].

Detergentem nazywa się każdy surfaktant lub mieszaninę surfaktantów, którego rozcieńczony roztwór posiada właściwości czyszczące [5]. Detergenty pełnią ważną rolę w codziennym życiu człowieka, jako środki czystości, które umożliwiają zmycie brudu z ciała czy włosów. W środkach piorących zapewniają usuwanie zanieczyszczeń z ubrań, ponadto znajdują się również w produktach przeznaczonych do sprzątania [6].

Związki powierzchniowo czynne najczęściej są syntezowane z produktów pochodzenia naftowego, chociaż we współczesnych czasach można obserwować zmianę tego trendu. Poszukuje się bardziej ekologicznych źródeł tenzydów, które będą w większym stopniu biodegradowalne i przyjazne dla środowiska [7]. Niestety ze względu na wysoki koszt i wydajność produkcji tzw. biosurfaktantów, nie są one nadal w stanie konkurować z tymi otrzymywanymi w sposób konwencjonalny. Ogromnymi zaletami biosurfaktantów, dzięki którym wzrasta zainteresowanie ich problematyką są niska toksyczność, funkcjonalność w ekstremalnych warunkach temperatury, pH i zasolenia środowiska, jak również to, że bazują na odnawialnych źródłach. Popularne bio-związki powierzchniowo czynne są otrzymywane z surowców takich jak skrobia i wytwarzane, m.in. przez mikroorganizmy, a co więcej charakteryzują się takimi samymi właściwościami co ich syntetyczne odpowiedniki [8].

1. METODA KONDUKTOMETRYCZNA POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W AGROCHEMII

Surfaktanty znajdują duże zastosowanie we współczesnym rolnictwie. Ze względu na szybko rosnącą populację świata, rolnictwo musi nadążyć z produkcją żywności, w związku z czym poszukuje się usprawnień, które zwiększyłyby plonowanie roślin [9]. Punktem zwrotnym w produkcji żywności było wynalezienie i zastosowanie pierwszych pestycydów. Związki powierzchniowo czynne pełnią ważną rolę w składzie środków ochrony roślin. Stanowią istotny składnik zapewniający rozpuszczalność substancji aktywnych, stabilność roztworów, ale również niezbędny składnik do poprawy działania biologicznego czy zwiększenia wchłaniania dolistnego herbicydów, stymulatorów wzrostu oraz defoliantów [10]. Najważniejsze zalety stosowania związków powierzchniowo czynnych w agrochemii przedstawiono na Rysunku 1. [11, 12].

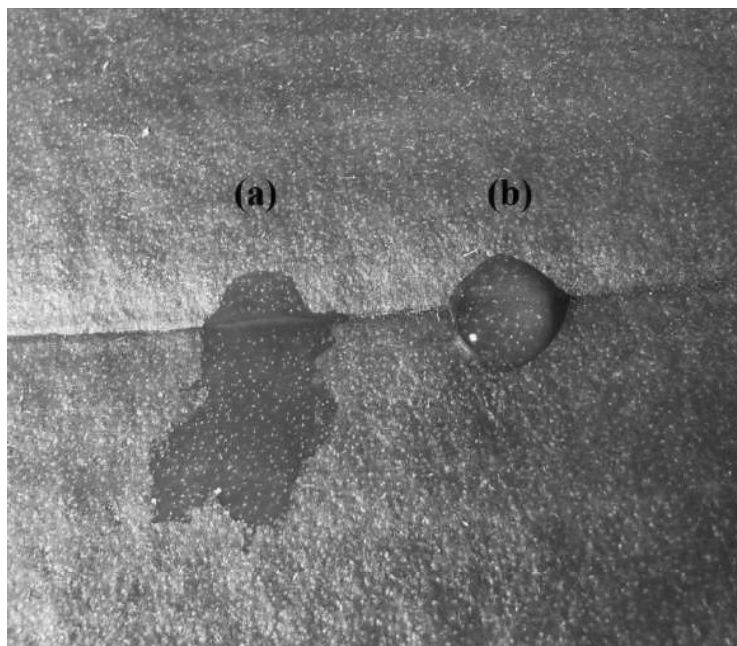


Rysunek 1. Wybrane zalety stosowania związków powierzchniowo czynnych w środkach ochrony roślin [11, 12]

Figure 1. Chosen advantages of surfactants in pesticides formulas [11, 12]

Obok poprawy rozpuszczalności i stabilności pestycydów, jednymi z ważniejszych właściwości surfaktantów są ich właściwości zwilżające oraz zmniejszające wielkość kropli oprysku. Ułatwia to równomierne pokrycie roślin przez środki ochrony, umożliwia użycie mniejszej ilości wody podczas nawadniania oraz zwiększa wchłanianie dolistną rośliny podczas zabiegu [13]. Skuteczność zwilżającą surfaktantów można zauważyć obserwując wielkość kropli środka ochrony roślin bez dodatku związku powierzchniowo czynnego w porów-

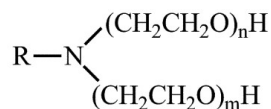
naniu do roztworu wzbogaconego o surfaktant (Rysunek 2.). Miarą zwilżalności jest kąt, który tworzy styczna do powierzchni kropli osadzonej na ciele zwilżanym. Im mniejszy kąt, tym większy stopień zwilżenia [10].



Rysunek 2. Porównanie stopnia zwilżalności: roztworu surfaktantu (a) z czystą wodą (b)
Figure 2. Comparison of wetting properties of surfactant solution (a) and pure water (b)

Badania pokazują, że mniej niż 0,1% substancji aktywnych w opryskach dociera do miejsca działania. Istotne jest więc opracowanie metod zwiększenia skuteczności oprysków, które pozwoliłyby zmniejszyć zużycie pestycydów, a tym samym uniknąć zanieczyszczeń środowiska [14]. Przykładem dotychczas stosowanych środków ochrony roślin, których celem było zwiększenie zwilżalności, a co za tym idzie poprawa skuteczności zabiegu, są tłuszczowe polioksyetylenoaminy (Rysunek 3.). Do dziś stanowią one składnik mieszaniny najczęściej wykorzystywanego pestycydu na świecie – glifosatu. Niekiedy to substancje dodatkowe posiadają większą toksyczność niż sam pestycyd, jak również w połączeniu z substancją aktywną wykazują znacznie większą toksyczność niż jako osobne substancje [15]. Badania dowodzą, że ilość mieszaniny glifosatu z dodatkami używanymi w rolnictwie niezbędnymi do uśmiercenia szczura stanowią zaledwie 1/3 ilości czystego glifosatu, który wykazałby to samo działanie [16]. Mesnage i współpracownicy przebadali potencjalną toksyczność formułacji glifosatu na ludzkich komórkach. Wykazano znacznie większą toksyczność niż dla

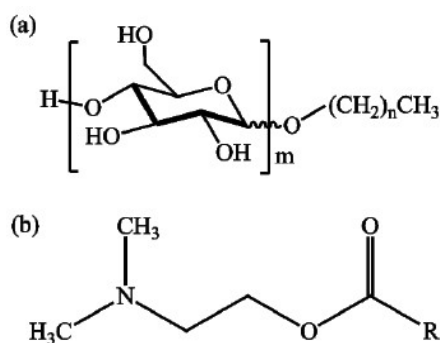
czystego pestycydu. Najbardziej toksycznymi okazały się mieszaniny zawierające tłuszczowe polioksyetylenoaminy (Rysunek 3.) [17].



Rysunek 3. Wzór uproszczony tłuszczowych polioksyetylenoamin, gdzie R – łańcuch alkilowy, n i m – krotność danego fragmentu

Figure 3. Structures of polyethoxylated tallow amines, where R – alkyl chain, n and m - multiplicity of the given fragment

Ze względu na opisane powyżej fakty, poszukuje się odpowiedników, które byłyby mniej toksyczne, biodegradowalne i równie skuteczne. Grupą związków, która może spełnić powyższe wymagania są np. alkilopoliglukozydy (Rysunek 4 a). Są to związki, w których część hydrofilową stanowi ugrupowanie cukrowe a częścią hydrofobową jest łańcuch alkilowy, zazwyczaj o liczbie od 8-16 atomów węgla. Przedstawiciele tej grupy związków z krótkim łańcuchem alkilowym wykazują dobre właściwości zwilżające i penetrujące oraz wysoką odporność na stężone roztwory soli. Surfaktanty te cechują się również dobrą biodegradowalnością i powstają z odnawialnych źródeł, takich jak skrobia [10]. Inną, mniej toksyczną grupą tenzydów mogącą znaleźć zastosowanie w omawianym celu są estrowe pochodne dimetyloaminoetanolu (Rysunek 4 b). Dotychczas wykorzystywane w środkach zmiękczających tkaniny, są obecnie badane jako alternatywy dla tłuszczowych polioksyetylenoamin w środkach ochrony roślin. Środki te mogą zostać wykorzystane jako związki zwilżające, dyspergujące, jak również emulgujące [13].

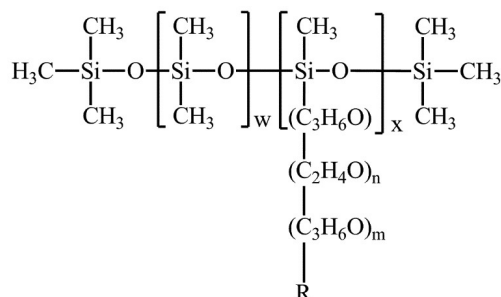


Rysunek 4. Wzory uproszczone alternatywnych związków powierzchniowo czynnych stosowanych jako adiuwanty (a) alkilopoliglukozydy, (b) estry dimetyloaminoetanolu, gdzie R – podstawnik alkilowy; m – ilość cząsteczek glukozy

Figure 4. Structures of alternatively used surfactants in adjuvants formulas: (a) alkyl polyglycosides, (b) dimethylaminoethanol esters, where R – alkyl substituent; n - multiplicity of glucose molecules

1.1. KRZEMOORGANICZNE ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE W ROLNICTWIE

Przykładową grupą związków powierzchniowo czynnych znajdujących zastosowanie w agrochemii są surfaktanty krzemooorganiczne. Stanowią one składnik, który przede wszystkim ułatwia przenikanie cieczy użytkowej do wnętrza rośliny przez aparaty szparkowe. W normalnych warunkach ich geometria w połączeniu z napięciem powierzchniowym uniemożliwia przesączenie wody przez aparaty szparkowe. Jako nieliczna grupa związków są w stanie na tyle obniżyć napięcie powierzchniowe pomiędzy powierzchnią liści roślin, a kroplami oprysku, by umożliwić przesączenie się cieczy przez aparaty szparkowe [18]. Na Rysunku 5. przedstawiono strukturę najczęściej wykorzystywanych krzemooorganicznych związków powierzchniowo czynnych w agrochemii. Związki te w przeciwieństwie do liniowych surfaktantów konwencjonalnych posiadają konformację w kształcie litery T z metylowanym szkieletem siloksanowym, do którego dołączony jest ogon polieterowy [19].

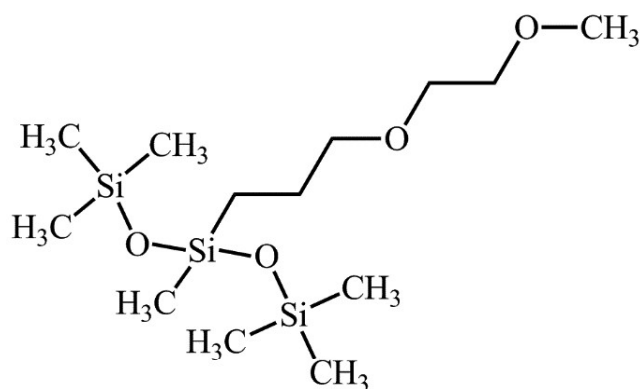


Rysunek 5. Wzór uproszczony surfaktantów krzemooorganicznych, gdzie zazwyczaj R = grupa metylowa, acetylowa lub hydroksylowa, w = 0, x = 1, n = 6 – 8, m = 0 [19]

Figure 5. General chemical structure of organosilicone surfactants, typically R= methyl, acetyl or hydroxyl group, w = 0, x = 1, n = 6 - 8, m = 0 [19]

W skali globalnej rolnictwo zużywa niemal 70% słodkiej wody, głównie w celu nawadniania upraw. Wraz ze wzrostem produkcji żywności wzrasta zapotrzebowanie na wodę w rolnictwie. Dlatego też istotne jest zoptymalizowanie metod nawadniania upraw w celu zmniejszenia zapotrzebowania na wodę, mając na uwadze kurczące się jej zasoby oraz zmiany klimatyczne [20]. Surfaktanty niejonowe, a do tej grupy należą m.in. tenzydy krzemooorganiczne, brane są pod uwagę jako związki mogące pomóc w ograniczeniu zużycia wody przy nawadnianiu. Istnieją dowody, że adiuwanty zmniejszając siły kohezyjne w glebie ułatwiają jej penetrację i zwilżanie przez wodę, dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie ilości wody niezbędnej do nawodnienia. Pod ich wpływem zwiększa się również retencja wody opadowej oraz zmniejszają się straty w nawozach na skutek wypłukiwania [21].

Badania potwierdzają skuteczność krzemooorganicznych surfaktantów w zwiększaniu stopnia wchłaniania pestycydów przez rośliny. Zostało to przedstawione na przykładzie glifosatu, herbicydu, który u roślin blokuje działanie ważnego enzymu (syntazy 5-enolopirogroniano-szikimowo-3-fosforanowej). Enzym ten bierze udział w szklaku metabolicznym kwasu szikimowego, który związany jest z syntezą aromatycznych aminokwasów. Zablockowanie działania tego enzymu w konsekwencji prowadzi do zamierania roślin [22]. Udowodniono, że przy zastosowaniu surfaktantu Silwet® L-77 (Rysunek 6.), pestycyd ten był szybciej wchłaniany przez trawę – życicę trwałą (*Lolium perenne L.*) oraz znacznie uległ skróceniu czas od zabiegu, po którym deszcz nie zmniejszał jego skuteczności (Tabela 1.). Badania polegały na wykonaniu oprysku określoną dawką glifosatu z dodatkiem adiuwantu, a następnie splukaniu roślin wodą symulując opady deszczu. Skuteczność metody oceniono na podstawie ilości trawy, która odrosła po aplikacji glifosatu po upływie 41 dni [23].



Rysunek 6. Wzór półstrukturalny surfaktantu Silwet® L-77

Figure 6. Chemical semi-structural formula of Silwet® L-77 surfactant

Tabela 1. Wpływ symulowanych opadów na odrost źdźbeł trawy w zależności od czasu pomiędzy aplikacją środka a opadem deszczu [23]

Table 1. Influence of simulated rainfall applied at various times after spraying on tiller re-growth [23]

Dawka glifosatu [kg/ha]	Ilość Silwet® L-77 [ml/l]	Odrost źdźbeł trawy w stosunku do ilości przed aplikacją środka [%]				
		Czas pomiędzy aplikacją środka a opadem deszczu				
		2min	2h	5h	10h	48h
0	0	217	-	-	-	-
0,27	0	201	166	83	21	0
0,27	1,0	82	0	0	0	0
0,54	0	228	9	7	0	0
0,54	1,0	10	0	0	0	0

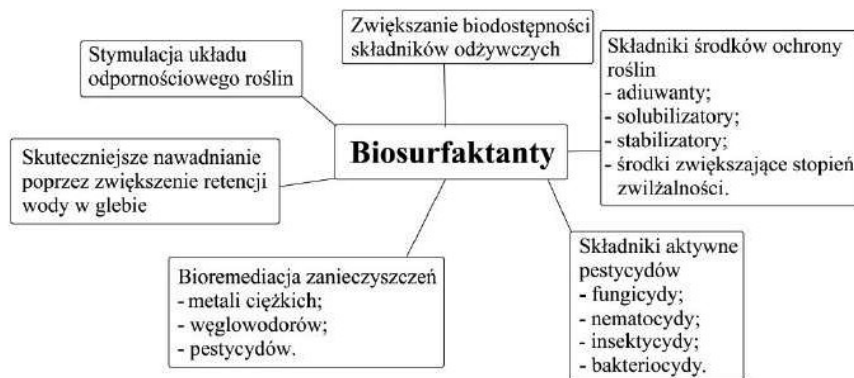
1.2. BIOSURFAKTANTY W ROLNICTWIE

Grupą związków, o której warto wspomnieć przy omawianiu zastosowania surfaktantów w rolnictwie są również tzw. biosurfaktanty. Jest to grupa tenzydów będących metabolitami mikroorganizmów, takich jak bakterie czy grzyby [24]. Posiadają one cechy szczególnie poszukiwane we współczesnym rolnictwie. Jedną z takich cech jest ich biodegradowalność, mniejsza toksyczność lub nawet jej brak w stosunku do surfaktantów konwencjonalnych. Z tymi właściwościami wiąże się mniejsze ryzyko skażenia gleby czy wód gruntowych. Biosurfaktanty jako cząsteczki pochodzenia biologicznego są rozkładane przez mikroorganizmy znajdujące się w glebie [25]. Najczęściej spotykanymi klasami związków o charakterze biosurfaktantów są glikolipidy, glikopeptydy, lipopeptydy, kwasy tłuszczowe oraz fosfolipidy. Częstym źródłem substratów do produkcji biotenzydów są wszelkiego rodzaju odpady produkcji żywności czy produkcji rolnej [26]. W Tabeli 2. przedstawiono przykładowe szczepy mikroorganizmów wykorzystywanych do produkcji biosurfaktantów.

Tabela 2. Wybrane szczepy i typ produkowanego związku z danej pożywki
Table 2. Selected microorganism strains and a type of produced compound from given medium

Nazwa szczepu	Rodzaj pożywki	Typ związku	Literatura
<i>Candida lipolytica</i>	Tłuszcz zwierzęcy	Glikolipid	[27]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Zużyta frytura	Ramnoflipid	[28]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Melasa	Ramnoflipid	[29]
<i>Bacillus subtilis</i>	Odpady z przetwórstwa ziemniaków	Lipopeptyd	[30]
<i>Serratia marcescens</i>	Olej słonecznikowy	Lipopeptyd	[31]

Związki powierzchniowo czynne pochodzenia biologicznego znajdują wiele zastosowań w rolnictwie, wybrane z nich przedstawiono na Rysunku 7.

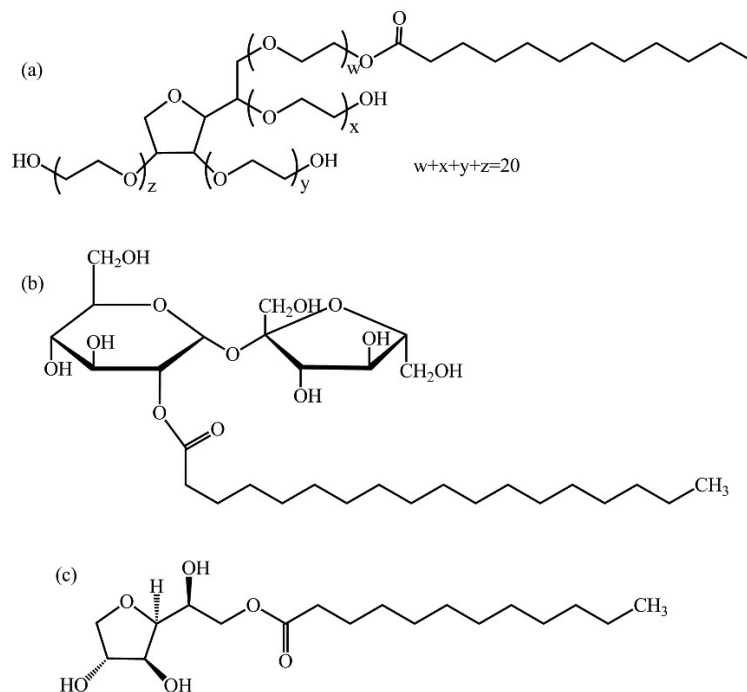


Rysunek 7. Wybrane zastosowania biosurfaktantów w rolnictwie [25-30]

Figure 7. Chosen applications of biosurfactants in agriculture [25-30]

2. WYKORZYSTANIE ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Surfaktanty jako jedna z najbardziej uniwersalnych klas związków chemicznych znajduje również zastosowanie w przemyśle spożywczym. Głównymi właściwościami związków powierzchniowo czynnych, dzięki którym są wykorzystywane w tej gałęzi przemysłu są właściwości emulgujące, dyspergujące, pianotwórcze czy przeciwpieniące [32]. Przykładowo w piekarnictwie surfaktanty są stosowane jako środki poprawiające strukturę wypieków poprzez zwiększanie siły ciasta chlebowego czy miękkości miększu pieczywa [33]. Przy produkcji lodów wykorzystywany jest polisorbitat 80, pełniąc rolę emulsyfikatora; zmniejsza wielkość kropli tłuszczu i zapewnia stabilność emulsji [34]. Związek ten może być również wykorzystywany do zmniejszania zawartości cholesterolu w sproszkowanych żółtkach jaj kurzych [35]. Wykorzystanie tenzydów przy produkcji żywności nie jest nowym zagadnieniem, lecz zanim na rynek trafiły syntetyczne odpowiedniki, ludzie wykorzystywali związki naturalnie występujące w przyrodzie. Przykładem takiego związku może być lecytyna, która jako składnik żółtek jaj umożliwiała wytwarzanie majonezu. Innym naturalnym surfaktantem, który pełni rolę emulsyfikatora jest obecna w mleku kazeina [36]. Nieco później do użycia weszły monoglicerydy. Obecnie często wykorzystywanymi surfaktantami w żywności są estry sorbitanu np. monolaurynian sorbitanu, ich etoksyłowe pochodne np. polisorbitat 20, jak również estry sacharozy np. monostearynian sacharozy (Rysunek 8.) [37].



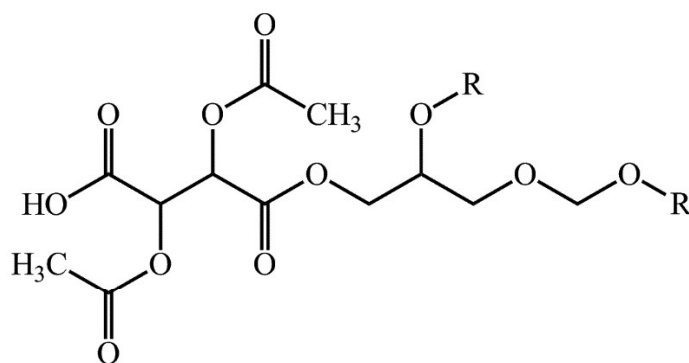
Rysunek 8. Wzory uproszczone wybranych surfaktantów powszechnie wykorzystywanych w żywności: (a) polisorbitat 20; (b) monostearynian sacharozy; (c) monolaurynian sorbitanu

Figure 8. Structures of some commonly used surfactants in food industry: (a) polysorbate 20; (b) sucrose monostearate; (c) sorbitan monolaurate

We współczesnym piekarnictwie chleb nie powstaje tylko z mąki, wody i soli. Ze względów technicznych czy finansowych, by sprostać zapotrzebowaniu przeciętnego konsumenta, piekarze urozmaicają go o wszelakie dodatki poprawiające wygląd, przedłużające świeżość, jak również ułatwiające jego wyrób [38]. Do tego celu wykorzystywane są m.in. związki powierzchniowo czynne. Surfaktanty anionowe np. stearoilomleczan sodu (E 481), stanowią dodatek poprawiający siłę ciasta. Surfaktanty niejonowe np. monostearynian glicerolu, posiadają właściwości wpływające na miękkość miąższu. Podobną właściwością cechują się również surfaktanty amfoteryczne np. lecytyna. Oba wymienione związki opóźniają czerstwienie pieczywa na różne sposoby. Samo czerstwienie pieczywa związane jest ze zmianami zachodzącymi w jego strukturze, będącymi odwrotnością zmian zachodzących podczas pieczenia. W piecu skrobia zawarta w cieście ulega żelowaniu. Po upieczeniu skrobia ulega retrogradacji, powoli wracając do formy krystalicznej powoduje czerstwienie i twardnienie chleba [39]. Lecytyna spowalnia krystalizację amylopektyny, tym samym działa jako środek przeciwdziałający czerstwieniu, podczas gdy monoglicerydy tworzą nierozpuszcza-

lony kompleks z amylozą, który nie bierze udziału w tworzeniu żelu. Podczas chłodzenia kompleks ten nie ulega rekryształizacji i nie przyczynia się do twardnienia pieczywa [33].

W czasach współczesnych coraz częściej spotykamy się z problemami alergii czy wrażliwości na niektóre składniki pokarmowe. Jedną z takich przypadłości jest celiakia, związana z całkowitą nietolerancją glutenu. Na przestrzeni ostatnich lat, zauważono niemal dwukrotny wzrost ilości zachorowań na celiakię [40]. Gluten stanowi jedną z najważniejszych składowych ciasta chlebowego. Tworząc podczas wyrabiania ciasta sieć, zapewnia mu sprężystość, rozciągliwość oraz odpowiednią strukturę po upieczeniu. W związku ze zwiększonym zapotrzebowaniem na pieczywo bezglutenowe, ze względu na panującą modę oraz wzrost zachorowań na celiakię, poszukuje się związków mogących zastąpić gluten w pieczywie [41]. Niektóre związki powierzchniowo czynne spełniają ten warunek i mogą zostać wykorzystane przy produkcji chleba bezglutenowego jako jeden ze składników zastępujących gluten. Przykładem takich związków są estry mono- i diglicerydów kwasu diacetylowinowego (Rysunek 9.). Badania wykazały, że dzięki dodatkowi surfaktantów istotnie zmieniła się struktura chleba bezglutenowego. Z drugiej strony w niektórych przypadkach obserwowano również znaczne zmniejszenie objętości wypieków [42]. Istotne jest więc takie dobranie odpowiednich surfaktantów jak również innych dodatków, by spełniły swoją rolę nie wykazując jednocześnie negatywnego wpływu na gotowe produkty.



Rysunek 9. Wzory uproszczone estrów mono- i diglicerydów kwasu diacetylowinowego, gdzie R - H, lub $C(O)(CH_2)_nCH_3$

Figure 9. Structures of diacetyl tartaric acid ester of mono- and diglycerides, where R - H, or $C(O)(CH_2)_nCH_3$

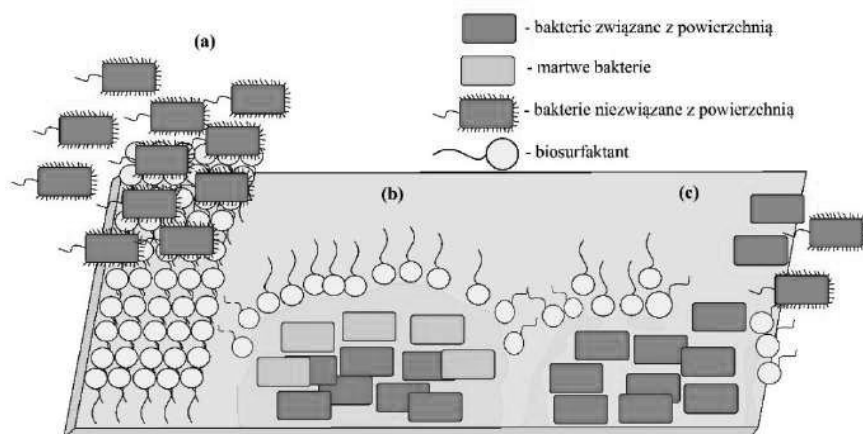
2.1. BIOSURFAKTANTY W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Głównymi wymaganiami dla dodatków stosowanych w przemyśle spożywczym jest nietoksyczność, czy brak negatywnego wpływu na organizm. Jako

związki pochodzenia naturalnego, będąc pochodnymi np. cukrów czy tłuszczu, biosurfaktanty spełniają te założenia. Biotenzydy mogą pełnić rozmaite role w przemyśle spożywczym, od środków czyszczących i dezynfekujących powierzchnie mające kontakt z żywnością, po dodatki pełniące rolę emulsyfikatorów, konserwantów czy przeciwutleniaczy [43].

Właściwości czyszczące i dezynfekujące biosurfaktantów wynikają z ich aktywności powierzchniowej i biobójczej. Właściwości mogą być konsekwencją różnych mechanizmów ich działania (Rysunek 10.). Jednym z nich jest zabezpieczanie powierzchni przed adhezją drobnoustrojów. Biotenzydy przylegając do powierzchni uniemożliwiają jej kolonizację przez mikroorganizmy. Istnieją również doniesienia o biobójczych właściwościach niektórych biosurfaktantów. Biosurfaktant produkowany przez bakterie szczepu *Lactobacillus plantarum* wyizolowanego z sfermentowanego ryżu wykazał właściwości anty-adhezyjne wobec bakterii szczepu *E. coli*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella Typhi* i *S. aureus*. Związek ten posiada również właściwości biobójcze wobec tych samych szczepów [44]. Inny szczep bakterii *Enterococcus faecium*, wyizolowany z maślanki, produkuje biosurfaktant scharakteryzowany jako glikolipid ksylozy. Związek ten, wykazał zdolność anty-adhezyjną wobec bakterii szczepu *Listeria monocytogenes*, *E. coli* i *B. cereus*, zmniejszając adhezję bakterii do powierzchni polistyrenu o ponad 90%. Wykazał on również znaczącą redukcję adhezji mikroorganizmów do gumy silikonowej, jak również nie wykazywał właściwości cytotoksycznych [45].

Biofilm, czyli tzw. błona biologiczna jest złożoną, wielokomórkową strukturą bakterii, dodatkowo otoczoną warstwą substancji organicznych jak i nieorganicznych. Stanowi ona barierę ochronną przed degeneracyjnym działaniem środowiska [43]. W przemyśle spożywczym większość powierzchni sprzętów używanych zarówno przy przetwarzaniu jak również przechowywaniu żywności, narażona jest na powstawanie biofilmu [46]. Niesie to duże ryzyko występowania zakażeń groźnymi dla życia i zdrowia szczepami bakterii takimi jak: *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* oraz *Salmonella enteritidis* [43]. Konwencjonalne środki dezynfekujące często zawodzą w usuwaniu biofilmu. Dzięki aktywności powierzchniowej, biotenzydy mogą znaleźć zastosowanie w omawianym celu [47]. Badania Gomesa i Nitschke dowodzą o skuteczności biosurfaktantów w redukcji biofilmu. Wykazali oni skuteczność surfaktyny i ramnolipidów przeprowadzając badania polegające na potraktowaniu roztworami badanych związków o różnym stężeniu talerzy styropianowych pokrytych biofilmem. Surfaktyna okazała się skuteczniejsza od ramnolipidów, niszcząc 96% biofilmu *Listeria monocytogenes* przy stężeniu 0,1% [48]. Dzięki tym właściwościom, związki tego typu wykazują ogromny potencjał do wykorzystania w przyszłości jako związki zapobiegające kolonizacji mikroorganizmów na powierzchniach mających kontakt z żywnością.



Rysunek 10. Możliwe zastosowania biosurfaktantów w ochronie powierzchni mających kontakt z żywnością: (a) środki antyadhezyjne, (b) środki biobójcze, (c) środki niszczące biofilm [43]

Figure 10. Prospective protective applications of biosurfactants on food contact surfaces: (a) anti-adhesive activity, (b) antimicrobial activity and (c) biofilm disruption [43]

3. ZASTOSOWANIE SURFAKTANTÓW POLIMEROWYCH W PRZEMYSŁE FARMACEUTYCZNYM

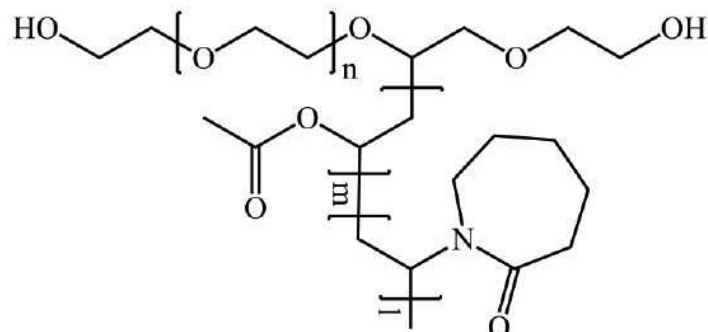
Polimerowe związki powierzchniowo czynne są makromolekułami zawierającymi część hydrofobową jak i hydrofilową; jednakże w odróżnieniu od tradycyjnych surfaktantów cechuje je duża masa cząsteczkowa. Dzięki makromolekularnej budowie możliwe jest istnienie dużej ilości struktur związków omawianej grupy [49]. Polimerowe tenzydy mogą być otrzymywane na różne sposoby. Jeden z nich zakłada polimeryzację powierzchniowo czynnych monomerów. Otrzymane w ten sposób związki zwykle nazywane są polimydlami. Drugi sposób otrzymywania polimerów o amfipatycznej budowie polega na syntezie kopolimerów z monomerów, z których jeden cechuje się strukturą hydrofilową, drugi zaś hydrofobową. W tym przypadku rozmieszczenie monomerów w obrębie cząsteczki może być losowe, gradientowe, naprzemienne lub blokowe. Amfifilowe kopolimery diblokowe są przedstawiane jako makromolekularne odpowiedniki konwencjonalnych związków powierzchniowo czynnych [50].

Jednym z zastosowań surfaktantów polimerowych w farmacji jest wykorzystanie ich jako nośniki leków. Duża część farmaceutyków ze względu na hydrofobową budowę jest słabo lub praktycznie nierozpuszczalna w wodzie. W zwiększaniu ich rozpuszczalności mogą zostać wykorzystane micelle surfaktantów. Nierozpuszczalne w wodzie związki mogą wnikać do wnętrza micel

i być transportowane do miejsca ich działania. Powszechnie znane niskocząsteczkowe związki powierzchniowo czynne wykorzystywane w farmacji, mimo wielu zalet takich jak niska toksyczność czy duża zdolność do solubilizacji leków, nie znajdują wykorzystania jako nośniki farmaceutyków. Związki te posiadają stosunkowo dużą wartość krytycznego stężenia micelnego (CMC), a ich micelle są niestabilne podczas rozcieńczania. W przeciwieństwie do konwencjonalnych surfaktantów, amfifilowe kopolimery blokowe posiadają dużo niższe wartości CMC, co czyni ich micelle stabilniejszymi *in vivo* [51].

W ostatnich latach, dzięki wykorzystaniu metod skringingowych znacząco wzrosła ilość syntezowanych związków o znaczeniu farmaceutycznym. Duża ich część jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie. Konsekwencją tego jest słaba biodostępność nowych związków przy podaniu doustnym [52]. Dla przemysłu farmaceutycznego istotne stało się, by opracować strategie zwiększania wchłaniania leków. Zostało opracowanych wiele metod zwiększających rozpuszczalność związków poprzez solubilizację. Jednakże zdano sobie sprawę, że sama poprawa rozpuszczalności nie musi wiązać się z zwiększeniem biodostępności farmaceutyków. W związku z tym wzrasta zapotrzebowanie na badania i opracowywanie metod rozprowadzania trudno rozpuszczalnych leków w organizmie. Jedną z takich metod jest tzw. przesycony system rozprowadzania leków (ang. *supersaturating drug delivery systems*). W tym celu wykorzystuje się m.in. surfaktanty polimerowe. Tenzidy pełnią rolę związków zwiększających rozpuszczalność związków. Ponadto zapewniają stabilność przesyconych roztworów w warunkach fizjologicznych [53].

Za przykład wykorzystania polimerowych surfaktantów w celu zwiększenia dostępności i wchłaniania leków mogą posłużyć badania, w których wykorzystano kopolimer Soluplus (Rysunek 11.) [54]. Związek ten jest często wykorzystywany w farmacji, solubilizuje trudno rozpuszczalne leki zwiększając ich biodostępność dla organizmu. Soluplus tworzy w roztworach wodnych micelle o średnicy około 50 nm, tym samym tworząc środowisko, do którego mogą wnikać hydrofobowe związki. Udowodniono, że związek ten może z powodzeniem zostać wykorzystany w systemach rozprowadzania leków takich jak: Karwedilol, Danazol, Fenofibrat, Intrakonazol oraz Osthol [55].



Rysunek 11. Wzór uproszczony kopolimeru Soluplus, gdzie n, m, l – ilość merów [54]

Figure 11. Structure of Soluplus copolymer, where n, m, l - multiplicity of the given fragment [54]

UWAGI KOŃCOWE

Związki powierzchniowo czynne znajdują po dzień dzisiejszy szerokie zastosowanie w wielu aspektach życia codziennego. Wykorzystywane są również w wielu gałęziach przemysłu, stanowiąc w ten sposób jedną z najbardziej uniwersalnych grup związków chemicznych. Dzięki swoim właściwościom ułatwiają codzienne prace domowe. Znacznie ułatwiają produkcję żywności, jak również jej przetwarzanie. Można śmiało stwierdzić, że bez surfaktantów świat nie byłby w stanie rozwinąć się do dzisiejszego poziomu. Jednak w dzisiejszych czasach zwiększyły się wymagania dla tej grupy związków. Oprócz ich właściwości powierzchniowych, zaczynamy zwracać uwagę na bezpieczeństwo ich stosowania, niską toksycyżność i odpowiednią biodegradowalność. Niektórzy uważają, że tzw. zielone surfaktanty w przyszłości wyprą konwencjonalne związki powierzchniowo czynne, stąd tak duże zainteresowanie badaniami nad niniejszą tematyką.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.L. Schramm, E.N. Stasiuk, D.G. Marangoni, *Annu. Rep. Sect. C: Phys. Chem.*, 2003, **99**, 3.
- [2] R. Azarmi, A. Ashjarian, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, **7(2)**, 632.
- [3] R. Piorek, *Surfactants in Consumer Products*. Springer, Heidelberg, 1987.
- [4] V.A. Curtis, *J. Epidemiol. Commun. H.*, 2007, **61(8)**, 660.
- [5] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Science, Oxford, 1997.
- [6] M. Corazza, M.M. Lauriola, M. Zappaterra, A. Bianchi, A. Virgili, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, 2010, **24(1)**, 1.
- [7] H. Koch, R. Beck, H. Röper, *Starch-Stärke*, 1993, **45(1)**, 2.
- [8] S. De, S. Malik, A. Ghosh, R. Saha, B. Saha, *RSC Adv.*, 2015, **5(81)**, 65757.
- [9] H.W. Kendall, D. Pimentel, *Ambio*, 1994, **23**, 198.
- [10] M.J. Castro, C. Ojeda, A.F. Cirelli, *Environ. Chem. Lett.*, 2014, **12(1)**, 85.

- [11] J.M. Green, G.B. Beestman, *Crop Prot.*, 2007, **26(3)**, 320.
- [12] D. Stock, P.J. Holloway, *Pestic. Sci.*, 1993, **38(2-3)**, 165.
- [13] M.J. Castro, C. Ojeda, A.F. Cirelli, *Surfactants in agriculture*. Springer, Dordrecht, 2013.
- [14] C.J. Wang, Z.Q. Liu, *Pestic. Biochem. Phys.*, 2007, **87(1)**, 1.
- [15] M. Kwiatkowska, P. Jarosiewicz, B. Bukowska, *Med. Pr.*, 2013, **64(5)**, 717.
- [16] T.T. Martinez, K. Brown, *Proc. West. Pharmacol. Soc.*, 1991, **34**, 43.
- [17] R. Mesnage, B. Bernay, G.E. Seralini, *Toxicology*, 2013, **313(2-3)**, 122.
- [18] J. Burkhardt, S. Bası, S. Pariyar, M. Hunsche, *New Phytol.*, 2012, **196(3)**, 774.
- [19] P.J. Stevens, *Pestic. Sci.*, 1993, **38(2-3)**, 103.
- [20] J. Elliott, D. Deryng, C. Müller, K. Frieler, M. Konzmann, D. Gerten, S. Eisner, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2014, **111(9)**, 3239.
- [21] V. Baratella, A. Trinchera, *Agr. Water Manage.*, 2018 **204**, 149.
- [22] D.F. Lorraine-Colwill, S.B. Powles, T.R. Hawkes, P. Hollinshead, S.A.J. Warner, C. Preston, *Pestic. Biochem. Phys.*, 2002, **74(2)**, 62.
- [23] R.J. Field, N.G. Bishop, *Pestic. Sci.*, 1988, **24(1)**, 55.
- [24] S. Mukherjee, P. Das, R. Sen, *Trends Biotechnol.*, 2006, **24(11)**, 509.
- [25] D.P. Sachdev, S.S. Cameotra, *Appl. Microbiol. Biot.*, 2013, **97(3)**, 1005.
- [26] I. Mnif, D. Ghribi, *J. Sci. Food Agr.*, 2016, **96(13)**, 4310.
- [27] N. Torrego-Solana, M.J. García-Celma, A. Garreta, A.M. Marqués, P. Diaz, A. Manresa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2014, **91(3)**, 503.
- [28] E. Haba, S. Bouhdid, N. Torrego-Solana, A.M. Marqués, M.J. Espuny, M.J. García-Celma, A. Manresa, *Int. J. Pharm.*, 2014, **476(1-2)**, 134.
- [29] E.J. Gudiña, A.I. Rodrigues, E. Alves, M.R. Domingues, J.A. Teixeira, L.R. Rodrigues, *Bioresource Technol.*, 2015, **177**, 87.
- [30] D.N. Thompson, S.L. Fox, G.A. Bala, Humana Press, Totowa, 2000.
- [31] C. Ferraz, Á.A. De Araújo, G.M. Pastore, *Appl. Biochem. Biotech.*, 2002, **98(1-9)**, 841.
- [32] G.L. Hasenhuettl, R.W. Hartel, *Food emulsifiers and their applications*. Springer, Cham, 2019.
- [33] K.A. Kumar, G.K. Sharma, *J. Food Meas. Charact.*, 2018, **12(2)**, 1360.
- [34] H.D. Goff, M. Liboff, W.K. Jordan, J.E. Kinsella, *Food Struct.*, 1987, **6(2)**, 11.
- [35] A. Paraskevopoulou, V. Kiosseoglou, *Int. J. Food Sci. Tech.*, 1995, **30(1)**, 57.
- [36] I. Kralova, J. Sjöblom, *J. Disper. Sci. Technol.*, 2009, **30(9)**, 1363.
- [37] S. Friberg, K. Larsson, J. Sjöblom, *Food emulsions*. CRC Press., New York, 2003.
- [38] L. Flander, M. Salmenkallio-Marttila, T. Suortti, K. Autio, *LWT-Food Sci. Technol.*, 2007, **40(5)**, 860.
- [39] M. Fik, *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2004, **11(2)**, 5.
- [40] S. Lohi, K. Mustalahti, K. Kaukinen, K. Laurila, P. Collin, H. Rissanen, M. Mäki, *Aliment. Pharm. Therap.*, 2007, **26(9)**, 1217.
- [41] L.S. Sciarini, P.D. Ribotta, A.E. León, G.T. Pérez, *Food Bioprocess Tech.*, 2010, **3(4)**, 577.
- [42] H. Dizlek, H.M.S. Ozer, *Cereal Res. Commun.*, 2016, **44(2)**, 298.
- [43] M. Nitschke, S.S.E. Silva, *Crit. Rev. Food Sci.*, 2018, **58(4)**, 631.
- [44] A.N. Madhu, S.G. Prapulla, *Appl. Biochem. Biotech.*, 2014, **172(4)**, 1777.
- [45] D. Sharma, B.S. Saharan, N. Chauhan, S. Procha, S. Lal., SpringerPlus, 2015, **4(1)**, 1.
- [46] L.V.D. Araujo, D.M.G. Freire, D.M. Nitschke, *Quim. Nova*, 2013, **36(6)**, 848.
- [47] M.D. Macia, E. Rojo-Molinero, A. Oliver, *Clin. Microbiol. Infec.*, 2014, **20(10)**, 981.
- [48] M.Z. do Valle Gomes, M. Nitschke, *Food Control*, 2012, **25(2)**, 441.
- [49] P. Raffa, A.A. Broekhuis, F. Picchioni, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2016, **145**, 723.
- [50] P. Raffa, D.A.Z. Wever, F. Picchioni, A.A. Broekhuis, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 8504.
- [51] V.P. Torchilin, *J. Control. Release*, 2001, **73(2-3)**, 137.
- [52] M.E. Brewster, R. Vandecruys, G. Verreck, J. Peeters, *Int. J. Pharm.*, 2008, **63(3)**, 217.

-
- [53] M.T. França, R.N. Pereira, M.K. Riekes, J.M.O. Pinto, H.K. Stulzer, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2018, **111**, 142.
- [54] H. Yu, D. Xia, Q. Zhu, C. Zhu, D. Chen, Y. Gan, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2013, **85(3)**, 1325.
- [55] D. Xia, H. Yu, J. Tao, J. Zeng, Q. Zhu, C. Zhu, Y. Gan, *Colloid. Surface. B.*, 2016, **141**, 301.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2020 r.