

**EFEKTY SYNERGICZNE I ANTAGONISTYCZNE MIĘDZY  
BIOSURFAKTANTAMI Z GRUPY SOFOROLIPIDÓW  
I ALKILOPOLIGLIKOZYDÓW O ZRÓŻNICOWANEJ DŁUGOŚCI  
ŁAŃCUCHA ALKILOWEGO ORAZ ICH WYKORZYSTANIE  
W PROJEKTOWANIU ŚRODKÓW MYJĄCYCH DLA PRZEMYSŁU  
SPOŻYWCZEGO**

SYNERGISTIC AND ANTAGONISTIC EFFECTS BETWEEN  
BIOSURFACTANTS FROM THE GROUP OF SOFOROLIPIDS  
AND ALKYL POLYGLYCOSIDES OF VARIOUS ALKYL CHAIN  
LENGTHS AND THEIR USE IN THE DESIGN OF CLEANING AGENTS  
FOR THE FOOD INDUSTRY

**Anna Jędrzejczyk<sup>1,\*</sup>, Robert Pelech<sup>2</sup>, Ewa Janus<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Radex Zbigniew i Tomasz Nagay Sp. K. Kamieniec 50, 72-001 Kolbaskowo*

<sup>2</sup>*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*

*ul. aleja Piastów 17, 70-310 Szczecin*

*\*e-mail: ajedrzejczyk@radex.com.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Część doświadczalna

1.1. Materiały

1.2. Metodyka badań

1.2.1. Analiza zawartości substancji aktywnej metodą refraktometryczną

1.2.2. Analiza wysokości i stabilności piany zmodyfikowaną metodą Ross-Millesa

1.2.3. Określenie efektów synergicznych

1.2.4. Pomiar kąta zwilżania

1.2.5. Rozpuszczalność

2. Wyniki badań

2.1. Efekty synergiczne zdolności pianotwórczych

2.2. Efekty synergiczne stabilności piany

2.3. Efekty synergiczne kąta zwilżania

2.4. Podsumowanie wyników

3. Projektowanie szkieletu formułacji preparatu do mycia przemysłowego w przemyśle spożywczym z zastosowaniem biosurfaktantów z grupy Soforolipidów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr inż. Anna Jędrzejczyk** jest absolwentką Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, na kierunkach Technologia Chemiczna oraz Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka. Od 2019 roku obejmuje stanowisko Dyrektora Produkcji Chemicznej w firmie RADEX Zbigniew i Tomasz Nagay Sp.k.. Przewodziła pracom nad realizacją projektu: „Badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe nad statystyczną optymalizacją składu trzech przemysłowych mieszanin myjących (kwaśna, neutralna, alkaliczna) opartych na biosurfaktantach, surfaktantach ze źródeł odnawialnych oraz na związkach chelatujących o obniżonym niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko”.



<https://orcid.org/0000-0001-7496-6594>

---

**Dr hab. inż. Ewa Janus** jest absolwentką Politechniki Szczecińskiej. Obecnie jest profesorem uczelni na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie i pracownikiem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się wokół technologii chemikaliów specjalistycznych, w tym katalitycznych procesów syntezy związków organicznych, między innymi z udziałem cieczy jonowych.



<https://orcid.org/0000-0002-7396-9424>

---

**Dr hab. inż. Robert Pelech, prof. ZUT**, w 1999r. ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni, jest opiekunem Doktoranckiego Koła Naukowego Zielona Chemia oraz opiekunem Laboratorium Utylizacji Odpadów znajdującego się Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.



<https://orcid.org/0000-0002-8461-7707>

## ABSTRACT

The paper presents the results of testing the performance parameters of mixtures of biosurfactants from the group of sophorolipids and alkylpolyglycosides with different alkyl chain lengths. In order to determine the synergistic and antagonistic effects in two-component surfactant systems, research was carried out to determine the performance parameters determining their use in washing preparations, such as foam height (FH) and foam stability (FS) and wetting angle analysis (CA). The results are presented in tables 3, 4 and 5. Determination of the content of the active substance in the raw material samples was carried out using the method of refractometric determination of the refractive index. Both synergistic and antagonistic effects were found. On the basis of the obtained test results, the highest synergistic effect of performance parameters was obtained for the mixture of biosurfactants from the group of sophorolipids and the alkylpolyglycoside D-glucopyranose, oligomer, C10-16-alkylglycosides. In this case, the synergy occurred for all performance parameters FH (14%), FS (28%) and CA (46%). The synergistic effects were used to design a concentrated formulation of a cleaning agent in the food industry. The planned experiment method was used in order to obtain an optimal solution in terms of ensuring the appropriate level of cleaning efficiency. A twenty-two-point experiment plan was developed based on the Scheff model in order to optimize the composition in terms of obtaining the operational parameters of the mixture constituting the formulation's framework assumed in the optimization criteria. Optimization criteria were determined on the basis of studies of commercially available analogues. Thanks to the use of formulations of raw materials exhibiting synergistic effects in the design of the frame, the foam height and stability higher than those specified in the optimization criteria were obtained.

Keywords: biosurfactants, sophorolipids, alkylpolyglycosides, synergistic effects, antagonistic effects

Słowa kluczowe: biosurfaktanty, soforolipidy, alkilopoliglikozydy, działanie synergistyczne, działanie antagonistyczne

---

---

## WPROWADZENIE

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na skuteczność procesów mycia powierzchni, maszyn i urządzeń oraz pomieszczeń, prowadzonych w przemyśle spożywczym są środki chemiczne, których zadaniem jest oczyszczenie powierzchni mytej z pozostałości zanieczyszczeń pochodzących z procesu produkcyjnego. Zanieczyszczenia te, w zależności od specyfiki procesu, zawierają białka, tłuszcze, węglowodany i produkty ich wzajemnych reakcji, osady mineralne, kamień wodny, pozostałości kurzu i pyłów z powietrza. Do istotnych cech tych zanieczyszczeń w kontekście prowadzenia procesów mycia należą: ich reaktywność chemiczna, siła wiążąca z powierzchnią oraz rozpuszczalność w medium myjącym [1].

Stosowane w przemyśle preparaty myjące są wysokoskoncentrowanymi mieszaninami chemicznymi, których skład ściśle determinuje obszar ich zastosowania oraz skuteczność w usuwaniu wskazanego typu zanieczyszczeń powstających w procesie produkcyjnym [2]. Środki alkaliczne stosowane są w celu usunięcia zanieczyszczeń tłuszczowych i białkowych. Bazowym składnikiem formułacji do alkalicznego mycia są wodorotlenki, najczęściej sodu i potasu. Ich działanie polega na przeprowadzeniu związków tłuszczowych w mydła oraz na denaturacji białek. Po myciu takimi środkami kolejnym etapem jest oczyszczenie powierzchni poprzez splukanie wodą bieżącą. Środki myjące o odczynie kwaśnym służą głównie do usuwania osadów mineralnych pochodzących z twardości wody, jak również pozostałości z procesów produkcyjnych w przemyśle mleczarskim, napojowym, owocowym oraz mięsnym. Kwasy będące bazowym składnikiem tego typu preparatów odpowiadają za reakcję chemiczną z mineralnymi składnikami zanieczyszczeń zanieczyszczeń, co przyczynia się do łatwiejszego ich usunięcia z mytej powierzchni. Preparaty myjące o neutralnym pH stosowane są w przemyśle spożywczym do mycia powierzchni wykonanych z materiałów, które nie wykazują odporności na środki kwaśne i alkaliczne o skrajnie dużych wartościach pH. Służą najczęściej do manualnego lub zanurzeniowego procesu mycia, stąd muszą być one bezpieczne do stosowania przez operatorów a w formie roztworów roboczych, nie mogą wykazywać właściwości żrących dla skóry i oczu [3-4].

W zależności od rodzaju procesów przetwórczych, typu i materiału powierzchni poddawanych myciu oraz rodzaju zanieczyszczeń stosuje się różne metody mycia: mycie ręczne, do małych powierzchni, gdzie stosuje się preparaty chemiczne bezpieczne dla personelu myjącego, mycie pianowe z wykorzystaniem mobilnych stacji mycia oraz centralnych systemów myjących, przeznaczone do dużych powierzchni, w przypadku których istotną cechą jest zdolność pianotwórcza preparatu oraz stabilność piany w czasie kontaktu z mytą powierzchnią oraz mycie CIP (clean-in-place) w zamkniętych układach produkcyjnych z zastosowaniem zautomatyzowanych systemów dozowania preparatów myjących i dezynfekujących,

programowalnym czasem kontaktu i temperaturą procesu, pozwalających na redukcję kosztów mycia poprzez optymalizację stężeń środków myjących i wielokrotne wykorzystanie wody [2].

Projektowanie preparatów chemicznych opiera się na określeniu danych wejściowych, takich jak docelowy obszar zastosowania i procesy w nim prowadzone, typ powstających zanieczyszczeń, pożądane właściwości użytkowe takie jak wysokość i stabilność piany lub jej brak, pH roztworu roboczego, planowany czas trwania procesu mycia oraz metoda stosowana podczas jego prowadzenia. Najważniejszymi składnikami skoncentrowanych środków czyszczących są woda lub rzadziej inny rozcieńczalnik, wypełniacze aktywne (kwasy organiczne i nieorganiczne, wodorotlenki, związki chelatujące) oraz środki powierzchniowo czynne [5]. Pozostałe składniki, takie jak modyfikatory reologii, barwniki, substancje zapachowe i konserwanty, stosowane są do nadania dodatkowych właściwości wizualnych lub użytkowych preparatu. Obecność oraz stosunek stężeń poszczególnych składników determinuje przeznaczenie danego środka, jego skuteczność oraz wpływa na ekonomię procesu mycia [6].

Dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego przyczynił się do powstania ogromnej bazy środków wchodzących w skład formułacji preparatów myjących, których dodatek, w zależności od budowy chemicznej i roli w formułacji wpływa na jakość i skuteczność procesów mycia przemysłowego. Wiele uwagi, w ostatnich latach poświęcono badaniom nad wpływem stosowanych w procesach mycia preparatów na środowisko naturalne. Zastosowanie syntetycznych surowców wchodzących w skład formułacji preparatów do mycia, wiąże się jednoznacznie z negatywnym oddziaływaniem na środowisko [7]. Mimo stosowanych procesów oczyszczania ścieków poprodukcyjnych i ścieków pochodzących z procesów higienicznych, część tych związków przenika do wód powierzchniowych, a tym samym w sposób bezpośredni lub pośredni powoduje skażenie środowiska. Jednym z istotnych kryteriów wyboru surowców do produkcji detergentów jest źródło ich pochodzenia. Konwencjonalne surfaktanty powstają wskutek procesów przetwarzania frakcji ropy naftowej lub metodami syntezy chemicznej [8]. Istnieje jednak możliwość otrzymywania skutecznych i efektywnych środków powierzchniowo czynnych bazując na surowcach roślinnych. Mianem naturalnych surfaktantów określa się związki wytwarzane są z naturalnych źródeł roślinnych lub zwierzęcych, uzyskiwane w procesach ekstrakcji, strącania lub destylacji. Do grupy naturalnych surfaktantów należą również biosurfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego. Powstają one w wyniku naturalnych procesów metabolicznych mikroorganizmów. Ich zastosowanie w budowaniu formułacji preparatów do przemysłowego mycia wiąże się z obniżeniem negatywnego efektu środowiskowego [9].

Praktyczne zastosowanie surfaktantów w preparatach do mycia w przemyśle bazuje na wykorzystaniu mieszanin surfaktantów. Związane jest to z uzyskaniem poprawy skuteczności mycia oraz otrzymaniem nowych właściwości użytkowych w wyniku istnienia efektów synergicznych między surfaktantami. Zjawisko synergizmu występuje, gdy mieszanina surfaktantów wykazuje lepsze właściwości, niż każdy składnik z osobna. Synergia w tym przypadku związana jest z obniżeniem napięcia powierzchniowego i międzyfazowego lub z obniżeniem krytycznego stężenia micelizacji w wyniku np. tworzenia mieszanych micel, zwiększeniem zdolności pianotwórczych lub stabilności piany, lub też obniżeniem kąta zwilżania. Przykładowo synergizm występuje, gdy stężenie całkowite mieszaniny surfaktantów, potrzebne do uzyskania określonej wartości napięcia powierzchniowego jest niższe niż dla poszczególnych surfaktantów. Ze zjawiskiem antagonizmu, inaczej negatywnego synergizmu, mamy do czynienia, gdy określone napięcie powierzchniowe uzyskiwane jest przez wyższe stężenie mieszaniny surfaktantów niż stężenie pojedynczych surfaktantów. Redukcja napięcia powierzchniowego ma bezpośredni wpływ na polepszenie m.in. zwilżania, pienienia oraz właściwości myjących. Wykazano, że mieszaniny dwóch surfaktantów, które obniżają napięcie powierzchniowe poniżej wartości osiągalnych indywidualnie, dodatkowo wykazują wyższą zdolność pieniającą. Maksymalną wysokość piany uzyskano przy stosunku molowym surfaktantów takim samym, przy którym uzyskano maksymalny synergizm w redukcji napięcia powierzchniowego [10].

Celem pracy było znalezienie efektów synergistycznych lub antagonistycznych występujących między alkilopoliglikozydami o zróżnicowanej budowie łańcucha oraz biosurfaktantami z grupy soforolipidów oraz wykorzystanie tych efektów w projektowaniu składu formułacji preparatu myjącego do zastosowania w przemyśle spożywczym.

## 1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1.1. MATERIAŁY

Badaniom poddane zostały surfaktanty pochodzenia naturalnego z grupy alkilopoliglikozydów oraz biosurfaktanty z grupy soforolipidów. Zastosowane surowce zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Surowce do badań i ich charakterystyka  
 Table 1. Test raw materials and their characteristic

Oznaczenie próbki	Nazwa chemiczna	Producent	Nazwa handlowa	Deklarowane stężenie substancji aktywnej [%]
APG1	D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy	BASF	Glucopon 600 UP	50-75
APG2	D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy	ICS	APG ICS	50-55
APG3	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe	BASF	Glucopon 225 DK	60-100
APG4	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe	BASF	Glucopon 215 UP	50-75
APG5	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe,	Croda	Multitrope 1620	70-90
APG6	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe,	SOHO ANECO Chemicals Co.,	AC225N	68-72
BS1	produkty fermentacji glukozy i kwasów tłuszczowych, C18 (nienasycone), estry glicerolu z drożdżami <i>Candida Bombicola</i> , częściowo hydrolizowane	Holiferm	Soforolipids	
BS2	produkty fermentacji glukozy i kwasów tłuszczowych, C18 (nienasycone), estry glicerolu z drożdżami <i>Candida Bombicola</i> , częściowo hydrolizowane	BASF	Revoferm SL One	30-50

## 1.2. Metodyka badań

W celu określenia efektów synergistycznych i antagonistycznych w układach dwuskładnikowych surfaktantów prowadzono badania w kierunku określenia parametrów użytkowych, determinujących ich zastosowania w pre-

paratach do mycia, takich jak wysokość piany (FH) i stabilność piany (FS) oraz analiza kąta zwilżenia (CA).

#### 1.2.1. Analiza zawartości substancji aktywnej metodą refraktometryczną

Oznaczanie zawartości substancji aktywnej w próbkach surowców przeprowadzono stosując metodę refraktometrycznego oznaczania współczynnika załamania światła z wykorzystaniem Refraktometru DBR95 (Hydrocal B.V.). Wykonanie oznaczenia polegało na naniesieniu kropli surfaktantu na okno pomiarowe refraktometru i odczytaniu wyniku procentowej zawartości substancji aktywnej automatycznie definiowanej przez urządzenie.

#### 1.2.2. Analiza wysokości i stabilności piany zmodyfikowaną metodą Ross-Millesa

Wysokość piany określano z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Ross- Millesa. Oznaczenie polegało na przygotowaniu wstępnego roztworu wodnego związku analizowanego o stężeniu 5% surowca, a następnie na rozcieńczeniu go do stężenia 0,1% w przeliczeniu na substancję aktywną, do objętości 1000 mL. Roztwory przygotowywano w wodzie demineralizowanej o przewodności 18 $\mu$ S. Do obliczenia naważki roztworu wstępnego wykorzystano wyniki oznaczenia substancji aktywnej metodą refraktometryczną. Z przygotowanego roztworu roboczego odmierzano dwie porcje 50 mL oraz 500 mL za pomocą cylindrów miarowych. Pozostała część roztworu roboczego służyła do przepłukania rozdzielacza oraz ustawienia poziomu cieczy zgodnego z linią kalibracyjną na rozdzielaczu. Po przepłukaniu rozdzielacza, porcję 500 mL przenoszono ilościowo do rozdzielacza, a porcję 50 mL do cylindra miarowego o pojemności 1000 mL. Rozdzielacz, wyposażony w rurkę pomiarową umieszczano 45 cm nad powierzchnią cieczy, a następnie odkręcano zawór rozdzielacza, umożliwiając swobodny wypływ 500 mL roztworu roboczego przez rurkę pomiarową do cylindra miarowego o pojemności 1000 mL. Po osiągnięciu poziomu linii kalibracyjnej, zamykano kurek rozdzielacza i mierzono poziom utworzonej piany (powtarzając pomiar pięć razy dla każdej próbki). Oznaczenie stabilności piany polegało na pomiarze wysokości piany po upływie 5 min od zamknięcia kurka rozdzielacza i określeniu stopnia utrzymania piany w %.



### 1.2.3. Określenie efektów synergicznych

Efekt synergiczny pienistości określono poprzez procentowy wzrost rzeczywistej wysokości piany w stosunku do oczekiwanej wysokości piany będącej średnią z wysokości pian uzyskanych dla poszczególnych surfaktantów.

Efekt synergiczny dla stabilności piany określono jako stosunek stabilności rzeczywistej do stabilności oczekiwanej określonej na podstawie oczekiwanej wysokości piany po czasie 5 min do oczekiwanej wysokości piany w czasie  $t = 0$ .

Badania w kierunku określenia efektów synergicznych dla obniżenia kąta zwilżania przeprowadzono poprzez oznaczenie rzeczywistego kąta zwilżania dla mieszaniny dwóch surfaktantów i porównanie uzyskanego wyniku z wynikiem oczekiwanym będącym średnią z wyników kąta zwilżania oznaczonego dla par surfaktantów.

### 1.2.4 Pomiar kąta zwilżania

Oznaczenie kąta zwilżania przeprowadzono z wykorzystaniem goniometru Contact Angle Goniometer (Ossilla). Oznaczenie polegało na wprowadzeniu kropli roztworu wodnego surfaktanta o stężeniu 0,1% w przeliczeniu na substancję aktywną o objętości 15  $\mu\text{l}$  na płytkę stalową umieszczoną w polu kamery goniometru i zarejestrowaniu kształtu kropli, a następnie analizie kąta zwilżania z wykorzystaniem oprogramowania goniometru.

### 1.2.4. Rozpuszczalność

Rozpuszczalność w roztworach wodnych wodorotlenku sodu i kwasu fosforowego(V) o stężeniach 25% określano przez obserwację poziomu zmętnienia po dodaniu 5 g próbki surowca do 100 g roztworu wodorotlenku lub kwasu. Jako rozpuszczalny uznano surowiec, który po ocenie organoleptycznej (wizualnej) nie powodował zmętnienia.

## 2. WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzono badania wstępne wytypowanych surfaktantów, polegające na oznaczeniu zawartości substancji aktywnej w próbce oraz badania wyjściowe parametrów użytkowych takich jak FH, FS oraz CA. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Zaobserwowano różnice w barwie między alkilopoliglikozydami. Surfaktanty APG 5 i APG6 wykazywały ciemniejsze zabarwienie, w porównaniu z pozostałymi surfaktantami z tej grupy, które miały

barwę jasnosłomkową, co mogło wynikać z innego sposobu ich produkcji lub oczyszczania po procesie produkcyjnym. Oba badane biosurfaktanty z grupy soforolipidów miały barwę słomkową.

Najwyższą wysokość piany odnotowano (FH = 150 mm) w przypadku surowca APG3, a najniższą (FH = 80 mm) dla próbki BS1. Wysoką pienistością charakteryzował się również surowiec APG1 (FH = 145 mm) oraz APG6 (FH = 141 mm). Zaobserwowano wyraźnie niższą zdolność pianotwórczą surowców APG5 i APG4 oraz biosurfaktantów z grupy soforolipidów w porównaniu z pozostałymi surfaktantami z grupy alkilopoliglikozydów.

Najwyższą stabilnością piany charakteryzował się surfaktant APG4 (90%), a najniższą stabilność piany uzyskano dla surfaktanta BS1 (27%). Podobnie jak w przypadku parametru FH, zaobserwowano niższą stabilność piany biosurfaktantów z grupy soforolipidów w porównaniu z surfaktantami z grupy alkilopoliglikozydów.

Zdolności zwilżające surfaktantów określa się za pomocą kąta zwilżania (CA). Im niższa wartość kąta zwilżania, tym większe zdolności zwilżające, a tym samym większa skuteczność penetracji powierzchni kontaktującej się. Najniższy kąt zwilżania, a tym samym najlepsze właściwości zwilżające oznaczono dla surfaktantu APG6 (15,48°), a najwyższym kątem zwilżania i najsłabszymi zdolnościami zwilżającymi charakteryzował się surfaktant APG1 (37,72°). Dla soforolipidów BS1 i BS2 uzyskano wartość kąta zwilżania odpowiednio 28,93° i 33,68°.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono analizy parametrów użytkowych mieszanin dwóch surfaktantów w stosunku masowym 1:1. Badania te przeprowadzono dla par surfaktantów o różnej budowie chemicznej.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia substancji czynnej oraz parametrów użytkowych surfaktantów;  
(+ - rozpuszczalny, - - nierozpuszczalny) (n=5, SD+/\_)

Table 2. Results of the determination of the active substance and preliminary tests of surfactant performance parameters; (+ - soluble, - - insoluble) (n=5, SD+/\_)

Oznaczenie	Barwa	Zawartość substancji aktywnej, %	FH mm	$\sigma$ FH	FH – t = 5 min, mm	$\sigma$ FH-t= 5 min	FS%	$\sigma$ FH %	CA °	$\sigma$ CA	Rozpuszczalność w 25-proc. roztworze wodnym NaOH	Rozpuszczalność w 25-proc. roztworze wodnym H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
APG1	jasno-słomkowa	44,3	145	1,22	125	1,01	86	1,02	37,72	0,07	+	+
APG2	jasno-słomkowa	52,7	134	1,17	123	0,4	92	1,12	27,11	0,07	+	+
APG3	jasno-słomkowa	63,0	150	1,26	130	1,01	87	1,02	34,85	0,08	+	+
APG4	jasno-słomkowa	57,5	112	1,07	101	0,97	90	1,02	23,04	0,06	+	+
APG5	brązowa	65,4	122	1,41	104	1,01	85	0,49	26,76	0,06	+	+
APG6	brązowa	60,0	141	1,09	125	1,02	89	0,75	15,48	0,06	+	+
BS1	słomkowa	46,1	80	1,45	22	0,94	27	0,55	28,93	0,05	-	-
BS2	słomkowa	46,9	91	1,01	30	0,55	33	1,01	33,68	0,06	-	-

### 2.1. Efekty synergiczne zdolności pianotwórczych

Wyniki badań w kierunku stwierdzenia efektów synergicznych lub antagonistycznych dotyczących zdolności pianotwórczej wybranych par surfaktantów przedstawiono w tabeli 3. Najwyższy efekt synergiczny uzyskano dla pary surfaktantów APG4 i BS1 (30%). Wysoką wartość efektu synergicznego uzyskano również dla par surfaktantów APG4 i BS2 (25%).

Odnotowano również występowanie efektów antagonistycznych określonych jako ujemna wartość procentowa efektu synergicznego. Najsilniejszy efekt antagonistyczny zaobserwowano dla pary surfaktantów APG6 i BS2 (-10%). Efekt antagonistyczny odnotowano również dla par APG6 i BS1 (-5%) oraz APG1 i APG3 (-4%).

Zaobserwowano silny efekt synergii zdolności pianotwórczych między APG1 i APG2 a APG3, APG4, APG5 i APG6.

### 2.2. Efekty synergiczne stabilności piany

Efekt synergiczny dla stabilności piany przedstawiono w tabeli 4. Najwyższy efekt synergiczny uzyskano dla pary surfaktantów APG1 i BS2 (28%). Silną synergię zaobserwowano również dla par APG4 i BS2 (24%), APG1 i BS1 (24%) oraz APG3 i BS2 (22%). Zaobserwowano również silny efekt antagonistyczny w stabilności piany dla par surfaktantów APG3 i BS1 (-36%) oraz APG2 i BS1 (-28%).

Tabela 3. Wyniki badań wysokości piany dla par surfaktantów z określeniem efektu współdziałania (n=5, SD+/\_)

Table 3. Foam height test results for surfactant pairs with determination of the effect of interaction (n=5, SD+/\_)

Surfaktant 1	Surfaktant 2	FH1, mm	$\sigma$ FH1	FH2, mm	$\sigma$ FH2	FH oczekiwane, mm	FH rzeczywiste, mm	Efekt synergii FH, %
APG1	APG3	145	0,91	150	1,01	148	142	-4
APG1	APG4	145	1,07	112	1,23	129	150	14
APG1	APG5	145	1,01	122	1,03	134	149	10
APG1	APG6	145	0,82	141	0,98	143	152	6
APG1	BS1	145	1,02	80	1,01	113	133	15
APG1	BS2	145	1,01	91	1,03	118	137	14
APG2	APG3	134	1,04	150	0,87	142	150	5
APG2	APG4	134	1,02	112	1,07	123	154	20
APG2	APG5	134	1,12	122	0,76	128	155	17
APG2	APG6	134	0,92	141	0,88	138	142	3
APG2	BS1	134	0,98	80	1,00	107	112	4
APG2	BS2	134	0,78	91	1,26	113	123	9
APG3	BS1	150	0,98	80	1,02	115	115	0
APG3	BS2	150	1,22	91	1,01	121	124	3
APG4	BS1	112	0,98	80	1,02	96	138	30
APG4	BS2	112	1,01	91	0,55	102	135	25
APG5	BS1	122	1,02	80	0,78	101	122	17
APG5	BS2	122	1,02	91	1,01	107	108	1
APG6	BS1	141	1,03	80	0,89	111	105	-5
APG6	BS2	141	0,98	91	0,49	116	105	-10

Tabela 4. Wyniki badań efektów synergicznych stabilności piany (n=5, SD+/\_)

Table 4. Test results for the synergistic effects of foam stability (n=5, SD+/\_)

Surfaktant 1	Surfaktant 2	FH1 t = 5, mm	$\sigma$ FH1 t = 5,	FH2 t = 5, mm	$\sigma$ FH2 t = 5	FH, t = 5 oczekiwane, mm	FS oczekiwane, %	FH t = 5 rzeczywiste, mm	FS rzeczywiste, %	Efekt synergii FS, %
APG1	APG3	125	1,01	130	0,98	127,5	86%	135	95	9
APG1	APG4	125	0,98	101	1,02	113	88%	144	96	8
APG1	APG5	125	0,88	104	1,03	114,5	86%	140	94	8
APG1	APG6	125	0,76	125	1,06	125	87%	141	93	5
APG1	BS1	125	1,03	22	0,78	73,5	65%	119	89	24
APG1	BS2	125	0,65	30	0,55	77,5	66%	129	94	28
APG2	APG3	123	1,02	130	1,02	126,5	89%	143	95	6
APG2	APG4	123	1,22	101	0,49	112	91%	145	94	3
APG2	APG5	123	0,48	104	1,02	113,5	89%	150	97	8
APG2	APG6	123	0,78	125	0,85	124	90%	125	88	-2
APG2	BS1	123	0,55	22	0,55	72,5	68%	45	40	-28
APG2	BS2	123	1,01	30	1,03	76,5	68%	91	74	6
APG3	BS1	130	1,03	22	1,10	76	66%	35	30	-36
APG3	BS2	130	0,98	30	1,04	80	66%	110	89	22
APG4	BS1	101	0,85	22	1,01	61,5	64%	78	57	-8
APG4	BS2	101	1,02	30	1,01	65,5	65%	119	88	24
APG5	BS1	104	1,20	22	0,97	63	62%	93	76	14
APG5	BS2	104	1,01	30	1,01	67	63%	74	69	6
APG6	BS1	125	0,96	22	0,89	73,5	67%	60	57	-9
APG6	BS2	125	0,85	30	0,75	77,5	67%	90	86	19

## 2.2. Efekty synergiczne kąta zwilżania

Wyniki badań w kierunku określenia efektów synergicznych dla obniżenia kąta zwilżania przedstawiono w tabeli 5.

Najwyższy efekt synergiczny dla obniżenia kąta zwilżania uzyskano dla pary surfaktantów APG2 oraz APG5 (52%). Wysoki poziom synergii zaobserwowano również dla par surfaktantów APG1 i APG5 (49%) i APG1 i BS2 (46%). Zauważalny efekt antagonistyczny wystąpił dla pary surfaktantów APG2 i APG6 (-19%) oraz APG6 i BS2 (-16%).

## 2.3. Podsumowanie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że najkorzystniejszy efekt synergiczny parametrów użytkowych mieszaniny dwóch surfaktantów uzyskano dla pary APG1 i BS2. W tym przypadku synergia występowała dla wszystkich parametrów użytkowych FH (14%), FS (28%) i CA (46%).

W badaniach określano także efekt synergiczny między trzema różnymi surowcami chemicznymi: alkilopoliglikozydem z łańcuchami alkilowymi C10–C16, alkilopoliglikozydem z łańcuchami alkilowymi C8–C10 oraz soforolipidami. Próbkę surowców pochodziły od różnych producentów.

Nie uzyskano jednoznacznych wyników wskazujących na występowanie synergii między badanymi związkami chemicznymi. Wpływ na to może mieć sposób ich wytwarzania i indywidualne cechy surowca powstającego w procesie produkcyjnym, sposób i stopień ich oczyszczenia, a tym samym możliwość występowania interakcji zanieczyszczeń ze związkami towarzyszącymi.

Tabela 5. Wyniki badań kąta zwilżenia mieszanin dwóch surfaktantów

Table 5. The results of the contact angle tests for mixtures of two surfactants

Surfaktant 1	Surfaktant 2	CA1, °	CA2, °	CA oczekiwany, °	CA rzeczywisty, °	Efekt synergii CA, %
APG1	APG3	33,72	34,85	34,285	25,69	33
APG1	APG4	33,72	23,04	28,38	25,68	11
APG1	APG5	33,72	26,76	30,24	20,24	49
APG1	APG6	33,72	15,48	24,6	20,34	21
APG1	BS1	33,72	28,93	31,325	25,47	23
APG1	BS2	33,72	33,68	33,7	23,16	46
APG2	APG3	27,11	34,85	30,98	30,21	3
APG2	APG4	27,11	23,04	25,075	18,75	34
APG2	APG5	27,11	26,76	26,935	17,67	52
APG2	APG6	27,11	15,48	21,295	26,14	-19
APG2	BS1	27,11	28,93	28,02	20,12	39
APG2	BS2	27,11	33,68	30,395	27,32	11
APG3	BS1	34,85	28,93	31,89	30,07	6
APG3	BS2	34,85	33,68	34,265	28,81	19
APG4	BS1	23,04	28,93	25,985	23,1	12
APG4	BS2	23,04	33,68	28,36	29,43	-4
APG5	BS1	26,76	28,93	27,845	28,02	-1
APG5	BS2	26,76	33,68	30,22	23,73	27
APG6	BS1	15,48	28,93	22,205	26,46	-16
APG6	BS2	15,48	33,68	24,58	25	-2



Tabela 6. Wyniki efektów synergii mieszanin dwóch surfaktantów

Table 6. The results of the synergy effects of the mixtures of two surfactants

Surfaktant 1	Surfaktant 2	Efekt synergii FH, %	Efekt synergii FS, %	Efekt synergii CA, %
APG1	APG3	-4	9	33
APG1	APG4	14	8	11
APG1	APG5	10	8	49
APG1	APG6	6	5	21
APG1	BS1	15	24	23
APG1	BS2	14	28	46
APG2	APG3	5	6	3
APG2	APG4	20	3	34
APG2	APG5	17	8	52
APG2	APG6	3	-2	-19
APG2	BS1	4	-28	39
APG2	BS2	9	6	11
APG3	BS1	0	-36	6
APG3	BS2	3	22	19
APG4	BS1	30	-8	12
APG4	BS2	25	24	-4
APG5	BS1	17	14	-1
APG5	BS2	1	6	27
APG6	BS1	-5	-9	-16
APG6	BS2	-10	19	-2

Podczas projektowania skoncentrowanych mieszanin chemicznych do zastosowania w procesach mycia przemysłowego efekt synergii można wykorzystać w procesie optymalizacji. Dla określonych kryteriów mieszaniny możliwe jest uzyskanie zarówno wysokich zdolności pianotwórczych, ale również zastosowanie niższych stężeń pary surfaktantów, co ma wpływ na efekt ekonomiczny. Wyraźnie kształtuje się również możliwość wykorzystania synergii między biosurfaktantami z grupy soforolipidów a alkilopoliglikozydami. Soforolipidy indywidualnie występujące w mieszaninie nie zapewnią nadania jej wysokiej pienistości, stabilności piany oraz zwilżalności. Może to być pożądane w projektowaniu niektórych typów mieszanin, jednak najczęściej, w projektowaniu mieszanin do przemysłowego mycia na bazie surowców zdolnych do wytworzenia piany oczekuje się wysokiego poziomu tych parametrów użytkowych. W sytuacji, kiedy obecność soforolipidów w składzie formułacji determinowana jest danymi wejściowymi do procesu projektowania, kluczowym jest wprowadzenie do mieszaniny związków wykazujących efekt synergiczny z soforolipidami, które przyczynią się do osiągnięcia zamierzonych efektów projektowanej formułacji. W badaniach zaobserwowano, że mieszanina soforolipidów i alkilopoliglikozydu z łańcuchami alkilowymi C10–C16 wykazuje efekt synergiczny dla każdego z badanych parametrów użytkowych. Słabszą, jednak nadal zauważalną synergię, obserwowano również dla mieszaniny soforolipidów i alkilopoliglikozydu z łańcuchami alkilowymi C8–C10.

### **3. PROJEKTOWANIE SZKIELETU FORMULACJI PREPARATU DO MYCIA PRZEMYSŁOWEGO W PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM Z ZASTOSOWANIEM BIOSURFAKTANTÓW Z GRUPY SOFOROLIPIDÓW**

W związku z faktem, że soforolipidy są niestabilne zarówno w środowisku kwasów jak i wodorotlenków, co stwierdzono podczas badań wstępnych rozpuszczalności w 25-proc. roztworze wodnym wodorotlenku sodu oraz 25-proc. roztworze wodnym kwasu fosforowego(V), wykorzystano je do zaprojektowania skoncentrowanej mieszaniny neutralnej do zastosowania w procesach mycia w przemyśle spożywczym z wykorzystaniem metody planowanego eksperymentu (DoE).

Pierwszym etapem projektowania mieszanin do przemysłowego mycia jest określenie kryteriów optymalizacji tej mieszaniny pod kątem parametrów użytkowych. W tym celu przeprowadzono badania parametrów użytkowych FS, FH i CA pięciu próbek mieszanin dostępnych rynkowo o analogicznym zastoso-

waniu, jak dla projektowanej mieszaniny. Uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 7, które stanowiły kryteria do optymalizacji poszczególnych składników mieszaniny.

Tabela 7. Wyniki badań parametrów użytkowych dostępnych rynkowo neutralnych preparatów do przemysłowego mycia  
Table 7. The results of testing the operational parameters of commercially available neutral preparations for industrial washing

Kod próbki	Neutralny 1	Neutralny 2	Neutralny 3	Neutralny 4	Neutralny 5	Średnia
FH, mm	132	124	129	142	132	131,8
FS, %	90,9	92,7	93,0	91,5	87,1	91,6
CA, °	27,43	22,01	28,6	27,41	23,15	25,72

W kolejnym etapie opracowano szkielet formułacji, w którego skład wchodziły: BS2 w zakresie stężeń 1–5% mas. gotowego surowca (stężenie substancji aktywnej 46,9%); APG1 w zakresie stężeń 5–10% mas. gotowego surowca (stężenie substancji aktywnej 44,3%); związek chelatujący, w zakresie stężeń 3–5% mas. gotowego surowca; składnik X w zakresie stężeń 2,5–7,5% mas., (stężenie substancji aktywnej 45,2%); składnik Y w zakresie stężeń 2,5–7,5% mas., (stężenie substancji aktywnej 45,2%) oraz woda zdemineralizowana (WD), jako rozcieńczalnik, do 100% mas.

Opracowano dwudziestodwupunktowy plan doświadczeń na postawie modelu Scheffa, w celu przeprowadzenia optymalizacji składu pod kątem uzyskania zakładanych w kryteriach optymalizacji parametrów użytkowych mieszaniny stanowiącej szkielet formułacji neutralnej. Przeprowadzono analizy w kierunku wysokości i stabilności piany oraz kąta zwilżania dla mieszanin o stężeniach masowych wskazanych w planie eksperymentalnym. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 8.

Dla parametru FH uzyskano wyniki w zakresie 129–152 mm, dla parametru FS w przedziale 88–98% a kąta zwilżania w zakresie 19,20–36,05°. Do analizy statystycznej parametrów jakościowych zastosowano model kwadratowy opisu funkcji zależności. W wyniku optymalizacji składu formułacji neutralnej za pomocą oprogramowania do statystycznej analizy Design Expert uzyskano rozwiązanie spełniające określone kryteria optymalizacji (tabela 9.) o zakładanych przewidywanych wartościach parametrów użytkowych (tabela 10.)

Tabela 8. Wyniki analiz parametrów jakościowych planu eksperymentalnego  
 Table 8. Results of the qualitative parameter analyzes of the experimental plan

Run	FH, mm	FS, %	CA, °	Run	FH, mm	FS, %	CA, °
1	140	96	25,89	12	143	94	26,62
2	143	91	21,07	13	132	98	24,8
3	144	91	24,04	14	145	94	27,7
4	130	98	26,2	15	144	94	24,87
5	134	97	21,58	16	135	96	21,78
6	134	93	27,18	17	149	89	24,3
7	129	98	29,51	18	138	94	25,85
8	135	94	27,81	19	145	93	19,2
9	140	89	28,01	20	149	97	24,88
10	152	92	32,72	21	144	96	36,05
11	140	93	24,76	22	150	88	26,33

Tabela 9. Rozwiązanie optymalne planu eksperymentu  
 Table 9. Optimal solution of the experiment plan

Składnik	Stężenie w mieszaninie, % mas.
Związek chelatujący	3,00
APG1	7,47
BS2	1,44
WD	73,09
Składnik X	7,50
Składnik Y	7,50

Tabela 10. Wartości przewidywane parametrów użytkowych dla rozwiązania optymalnego  
 Table 10. Predicted values of operational parameters for the optimal solution

Numer badania	FH	$\sigma$	FS	$\sigma$	CA	$\sigma$
	mm	FH	%	FH	$^{\circ}$	CA
1	148	0,62	92	0,42	26,61	0,06
2	147	0,85	95	1,01	26,15	0,08
3	150	0,82	94	0,85	27,56	0,06

Na podstawie zaproponowanego rozwiązania sporządzono mieszaninę wytypowanych w eksperymencie surowców, w celu weryfikacji zgodności przewidywanych wartości parametrów użytkowych z wartościami uzyskanymi empirycznie. Badania przeprowadzono w trzech powtórzeniach, uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 11.

Tabela 11. Uzyskane wartości parametrów użytkowych (n=3, SD+/-)  
 Table 11. Obtained values of operational parameters (n=3, SD+/-)

Parametr	FH	FS	CA
Jednostka	mm	%	$^{\circ}$
Wartość przewidywana	149	96	26,80

Dzięki zastosowaniu w projektowaniu szkieletu formułacji surowców wykazujących między sobą efekty synergiczne, uzyskano wyższą, niż określona w kryteriach optymalizacji wysokość i stabilność piany. Natomiast efekt antagonistyczny zaobserwowano w obniżeniu wartości kąta zwilżenia między składnikami szkieletu formułacji.

## UWAGI KOŃCOWE

Wyniki niniejszej pracy wskazują na istnienie efektów synergicznych między związkami z grupy alikopoliglikozydów, w szczególności D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy a biosurfaktantami z grupy soforolipidów, które można wykorzystać w projektowaniu formułacji środków myjących do zastosowania w przemyśle spożywczym.

Wykorzystanie tych efektów synergicznych między wchodzącymi w skład formułacji surfaktantami pozwala na osiągnięcie optymalnego składu formułacji przy spełnieniu kryteriów projektowania mieszaniny. Należy jednak mieć na uwadze, iż

surowce dostępne rynkowo posiadają indywidualne parametry fizykochemiczne, mimo deklarowanego przez producenta składu surowca. Istotnym jest rzetelne przeprowadzenie zarówno badań wstępnych, jak i analizy efektów synergicznych lub antagonistycznych dla każdego surowca, przed przystąpieniem do prac nad optymalizacją składu formułacji.

*Praca wykonana w ramach projektu nr RPZP.01.01.00-32-0014/18 pt. „Badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe nad statystyczną optymalizacją składu trzech przemysłowych mieszanin myjących (kwaśna, neutralna, alkaliczna) opartych na biosurfaktantach, surfaktantach ze źródeł odnawialnych oraz na związkach chelatujących o obniżonym niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko” finansowanego przez Regionalny Program Operacyjny Województwa Zachodniopomorskiego 2014 – 2020, realizowanego przez Radex Zbigniew i Tomasz Nagay Sp. K.*

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Stanga, Sanitation: Cleaning and Disinfection in the Food Industry, Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010
- [2] H.L.M. Lelieveld, J.Holah, D. Napper, Hygiene in Food Processing: Principles and Practice, Woodhead Publishing Limited, Filadelfia, 2014
- [3] Reuter G., Skuteczność mycia i dezynfekcji w przemyśle mięsnym, tom 51, wydanie 3, str. 128-133, Ministerstwo Rolnictwa i Reform Rolnych, Polskie Towarzystwo Nauk Weterynaryjnych, Medycyna weterynaryjna, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1995
- [4] J.Sergot – Kowalska, Profesjonalne utrzymanie czystości: 25 lat doświadczeń, Cleaning Consulting, Bydgoszcz, 2017
- [5] H.G. Hauthal, G.Wagner, Household cleaning, care, and maintenance products chemistry, application, ecology, and consumer safety, Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, Germany, 2004
- [6] F. J. Domingo Campos, X. Domingo, A Guide to the Surfactants World, Proa, Barcelona, 1995
- [7] E. Rusinek-Prystupa, Stosowanie detergentów w środkach codziennego użytku, Probl. Hig. Epidemiol. 2016, 97, nr 2, 156.
- [8] N. Kosaric, Biosurfactants in industry, J. Am. Oil Chem. Soc. 64(11), 1731-1737
- [9] R. Zieliński, Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań, 2021
- [10] Rosen J.M., Molecular interactions and the quantitative prediction of synergism in mixtures of surfactants, Horizons 2000 – aspects of colloid and interface science at the turn of the millennium. Progress in Colloid & Polymer Science, vol 109., p 35-41 Steinkopff, Heidelberg, 1998

Praca wpłynęła do Redakcji 30 grudnia 2022 r.