## <sup>a</sup>Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki; <sup>b</sup>Lakma Strefa sp. z o.o., Warszowice

# Alternative solutions in the design process of sustainable detergent products

# Alternatywne rozwiązania w procesie projektowania zrównoważonych produktów detergentowych

DOI: 10.15199/62.2024.9.4

A review, with 40 refs., of alternative sources of surfactants and their impact on detergent product quality. Special attention was paid to microbially produced biosurfactants such as glycolipids (rhamnolipids) and lipopeptides (surfactin). Their structure, classification, prodn. methods and washing properties were discussed. The trend of detergent concn. as one of the elements of sustainable development was also presented.

**Keywords**: detergents, surfactants, concentration of the detergent

Przedstawiono alternatywne źródła pozyskiwania związków powierzchniowo czynnych oraz zwrócono uwagę na ich wpływ na jakość produktu detergentowego. Szczególną uwagę zwrócono na biosurfaktanty wytwarzane mikrobiologicznie, takie jak glikolipidy (ramnolipidy) i lipopeptydy (surfaktyna). Omówiono ich strukturę, klasyfikację, metody produkcji i właściwości myjące. Przedstawiono również trend kompaktowania detergentów jako jeden z elementów zrównoważonego rozwoju, mający na celu obniżenie śladu węglowego.

**Słowa kluczowe**: detergenty, środki powierzchniowo czynne, koncentracja detergentów

Zrównoważony rozwój, środowisko, społeczna odpowiedzialność, ład korporacyjny ESG (*environment, social and corporate governance*), należyta staranność (*due diligence*), *greenwashing* i gospodarka o obiegu zamkniętym powodują zmiany w podejściu wytwórców do projektowania wyrobów i skłaniają do dokładnych analiz cyklu życia produktu<sup>1–3)</sup>. Przemysł detergentowy jest jednym z segmentów, który podąża w kierunku zrównoważonego rozwoju i rozwija zrównoważone technologie<sup>4)</sup>. Zobowiązania w zakresie zrównoważonego rozwoju związane z ograniczeniem zmian klimatu poprzez dążenie do neutralności pod względem emisji ditlenku węgla w produkcji związków powierzchniowo

czynnych wiążą się z usprawnieniem sposobu ich pozyskiwania m.in. ze źródeł naturalnych lub z procesów opartych na obiegu zamkniętym<sup>5)</sup>. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) w 2022 r. odnotowano 30-proc. wzrost produkcji preparatów do prania i czyszczenia na rynku krajowym w porównaniu z 2015 r.<sup>6)</sup>. Zwiększenie popytu na detergenty, w tym środki czyszczące, w naturalny sposób wymusiły wzrost innowacyjności i pojawienie się trendów związanych z rozwojem technologii ekologicznych detergentów. W sektorze związków powierzchniowo czynnych wyraźny jest trend ograniczania wpływu detergentów na środowisko i zdrowie. Rosnąca troska o środowisko i duże



Mgr Bibianna NOWAK (ORCID: 0009-0007-2973-2933) w roku 1999 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Opolskiego. Jest kierownikiem laboratorium badawczo-wdrożeniowego w firmie Lakma Strefa sp. z o.o., jednej z czołowych polskich firm zajmujących się produkcją produktów chemii gospodarczej, profesjonalnej i przemysłowej. Zajmuje się przygotowywaniem receptur produktów i wdrażaniem innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Od października 2022 r. jest doktorantką w Szkole Doktorskiej Politechniki Krakowskiej, gdzie realizuje pracę badawczą w ramach VI edycji programu "Doktorat wdrożeniowy".

#### \* Adres do korespondencji:

Lakma Strefa sp. z.o.o., ul. Gajowa 7, 43-254 Warszowice, tel. (32) 435-31-88, e-mail: bibianna.nowak@lakma.com



Dr hab. inż. Elżbieta SIKORA, prof. PK (ORCID: 0000-0003-4867-965X), w roku 1992 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 1998 r. uzyskała stopień doktora na tej samej uczelni. Obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni na macierzystym wydziale. Od 2021 r. kieruje Katedrą Chemii i Technologii Organicznej. Jej zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z pozyskiwaniem, badaniem właściwości oraz zastosowaniem surowców naturalnego pochodzenia w produktach kosmetycznych i produktach chemii gospodarczej. Realizuje badania dotyczące zjawisk zachodzących w układach wielofazowych: emulsjach, żelach, nośnikach substancji aktywnych, takich jak liposomy, mikrokapsułki polimerowe czy nanocząstki lipidowe.

Jest autorem lub współautorem 135 publikacji oraz dwóch monografii naukowych. Wyniki prowadzonych badań są przedmiotem 21 patentów i 8 zgłoszeń patentowych. Specjalność – lekka technologia chemiczna, procesy katalityczne.

#### \*\* Adres do korespondencji:

Katedra Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, tel.: (12) 628-27-41, e-mail: elzbieta.sikora@pk.edu.pl

zainteresowanie zasobami odnawialnymi doprowadziły do opracowania innowacyjnych i przyjaznych dla środowiska związków powierzchniowo czynnych wytwarzanych za pomocą zrównoważonych technologii. Biosurfaktanty, mikrobiologiczne związki powierzchniowo czynne i związki powierzchniowo czynne (ZPC) syntezowane z surowców odnawialnych z udziałem mikroorganizmów to rozwiązania alternatywne dla ZPC otrzymywanych na bazie surowców petrochemicznych<sup>7)</sup>. Trend w kierunku zrównoważonego rozwoju koncentruje się nie tylko na próbach znalezienia alternatywnych źródeł pozyskiwania związków powierzchniowo czynnych i ich zastosowań w produktach detergentowych, ale również na ustalaniu składu samych produktów. Pojawia się coraz więcej produktów konwencjonalnych w nowej odsłonie, które bez konieczności wprowadzania drastycznych zmian stają się bliższe założeniom zrównoważonego rozwoju. Do takich produktów można zaliczyć koncentraty, w których zwiększona ilość składników aktywnych przekłada się na wzrost wydajności produktu przy ograniczeniu ilości materiałów opakowaniowych<sup>8)</sup>. Jako jeden z przykładów kompaktyzacji detergentów można wymienić wprowadzane do obrotu różne formy produktów piorących: proszki, skoncentrowane żele do prania i wysoko skoncentrowane kapsułki do prania w otoczce wykonanej z poli(alkoholu winylowego). Również w kategorii środków myjąco-czyszczących trend kompaktowania wymusza na producentach innowacje w zakresie formy podania produktu. W ostatnich latach proponowane są także ekologiczne alternatywy w postaci m.in. listków do prania, orzechów do prania i kul piorących.

# Związki powierzchniowo czynne w detergentach

Rozporządzenie<sup>9)</sup> definiuje detergent jako *substancję* lub preparat zawierający mydło i/lub inne substancje powierzchniowo czynne, przeznaczoną do procesów mycia i czyszczenia oraz określa zasady wprowadzania do obrotu detergentów i środków. Związki powierzchniowo czynne sa stosowane jako główny składnik aktywny środków myjących z uwagi na swoją aktywność powierzchniową. W tabeli 1 przedstawiono ogólny skład uniwersalnego środka czyszczącego oraz koncentratu. Aktywność związków powierzchniowo czynnych przejawia się głównie w ich zdolności do adsorpcji na granicach faz, co wiąże się z obniżaniem napięcia powierzchniowego wody, niskim napięciem międzyfazowym, dobrą zdolnością zwilżającą, dyspergującą, pianotwórczą, myjącą, piorącą, emulgującą i solubilizującą. Aktywność surfaktantów wynika z charakterystycznej budowy cząsteczki, w której można wyróżnić fragmenty o skrajnie różnych właściwościach w stosunku do wody: części hydrofilowej oraz hydrofobowej<sup>10–12)</sup>. Najczęściej stosowana klasyfikacja uwzględnia zdolność części polarnej cząsteczek surfaktantów do dysocjacji w roztworach wodnych, rozróżniając dwa rodzaje związków powierzchniowo czynnych: jonowe oraz niejonowe<sup>12)</sup>. Jak wynika z analizy dostępnych na rynku konsumenckim preparatów uniwersalnych do mycia i czyszczenia oraz informacji zamieszczanych przez producentów na etykiecie zgodnie z wymaganiami prawnymi, najczęściej wykorzystywaną grupą związków powierzchniowo czynnych o charakterze jonowym są surfaktanty anionowe. Związane jest to przede wszystkim z ich bardzo dużą aktywnością powierzchniową, przy stosunkowo niedrogiej technologii produkcji. Wadami anionowych związków powierzchniowo czynnych są takie cechy, jak niestabilność chemiczna związana z podatnością na hydrolizę w roztworach kwaśnych i słaba rozpuszczalność w wodzie wysokoskoncentrowanych surfaktantów. Ponadto niektóre anionowe ZPC charakteryzują się dużym potencjałem drażniącym, co w konsekwencji bezpośredniego kontaktu może nasilać atopowe zapalenia skóry lub inne stany zapalne<sup>13)</sup>. Jedną z możliwości obniżenia potencjału drażniącego anionowych surfaktantów, a nawet jego niwelowania w produktach czyszczących i piorących jest stosowanie pomocniczych ZPC np. z grupy amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych, do których należa pochodne betainy. Z danych literaturowych<sup>14)</sup> wynika, że stosowanie pochodnych betainy obniża potencjał drażniący związków powierzchniowo czynnych. Dodatkowo modyfikację właściwości drażniących można uzyskać poprzez wprowadzanie dodatkowych substancji, np. ekstraktów roślinnych<sup>15–17)</sup>. Jednak wiele ośrodków skupia się na poszukiwaniu niskotoksycznych i wysokoefektywnych związków powierzchniowo czynnych.

Table 1. Typical composition of all-purpose cleaning liquids<sup>2)</sup>

Tabela 1. Skład jakościowy i ilościowy środków czyszczących<sup>2)</sup>

	Zawartość, % mas.				
Składnik	Konwencjonalny płyn czyszczący	Koncentrat	Funkcja		
Związki powierzchniowo czynne	5–9	7–17	właściwości zwilżające i emulgujące		
Wypełniacze	0–3	0–5	kompleksowanie jonów wapnia Ca <sup>2+</sup>		
Rozpuszczalniki i hydrotopy	0-5	0-8	usuwanie tłuszczu i olejowych plam		
Kompozycje zapachowe	< 1	< 1	nadanie zapachu		
Barwniki	< 0,01	< 0,02	nadanie barwy		
Środki konserwujące	q.s.	q.s.	zabezpieczenie mikrobiologiczne produktu w opakowaniu zamkniętym		

# Synteza biosurfaktantów

Z przeglądu literaturowego wynika, że biosurfaktanty, związki powierzchniowo czynne wytwarzane przez mikroorganizmy, mogą być jedną z interesujących alternatyw dla obecnie stosowanych surowców pochodzenia petrochemicznego<sup>18)</sup>. W strukturze biosurfaktantów część hydrofilową stanowi zazwyczaj fragment sacharydowy lub aminokwasowy, a hydrofobowa reszta kwasu tłuszczowego lub czasami układu steroidowego<sup>19)</sup>. Biosurfaktanty moga być bezpośrednio syntezowane przez mikroorganizmy lub otrzymywane w wyniku reakcji enzymatycznej metodą biotransformacji. W przypadku procesu fermentacji w przeważającej części synteza zachodzi wewnątrz komórek mikroorganizmów, gdzie związki te pełnią funkcję składników odżywczych, umożliwiają adsorpcję genów i sekwestrację związków toksycznych. Część związków powierzchniowo czynnych wydzielana jest również na zewnątrz komórek. Niewielkie ilości biosurfaktan-

tów mogą być gromadzone także na powierzchni drobnoustrojów, dotyczy to głównie związków stanowiących lipidy ściany komórkowej oraz biosurfaktantów pozakomórkowych zdolnych do adsorpcji na powierzchni komórki drobnoustrojów<sup>20–22)</sup>. W grupie biosurfaktantów wytwarzanych przez drobnoustroje najbardziej znane są glikolipidy otrzymywane w procesie fermentacji olejów roślinnych, zwłaszcza oleju sojowego, oleju kukurydzianego, oleju słonecznikowego i oliwy z oliwek, z udziałem różnych węglowodanów, takich jak sorbitol, glukoza i sacharoza<sup>23)</sup>. Z kolei enzymatyczna synteza biosurfaktantów polega na estryfikacji i transestryfikacji kwasów tłuszczowych lub na glicerolizie tłuszczów i olejów w temperaturze pokojowej, z udziałem lipaz 1,3-specyficznych<sup>22)</sup>. Wśród biosurfaktantów otrzymywanych metodami enzymatycznymi wyróżnić można monoacyloglicerole i ich pochodne, w tym octany, mleczany i cytryniany.

Tabela 2. Skład formulacji detergentowej, % mas.<sup>23)</sup>

Tabeta 2. Skaa formataeji actergentowej, 70 mas.									
Surowiec	LDa	RLD1	RLD2	RLD3	RLD4	RLD5			
AOS	8	7	6	5	4	3			
SLES	4	4	4	4	4	4			
Ramnolipid	0	1	2	3	4	5			
Sorbitol	10	10	10	10	10	10			
Mocznik	1	1	1	1	1	1			
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Woda	76,9	76,9	76,9	76,9	76,9	76,9			

LD\* – formulacja detergentowa bez udziału ramnolipidu; RLD1–RLD5 – formulacje detergentowe z udziałem ramnolipidu; AOS – sulfonowane  $\alpha$ -olefiny; SLES – oksyetylenowany laurylosiarczan sodu

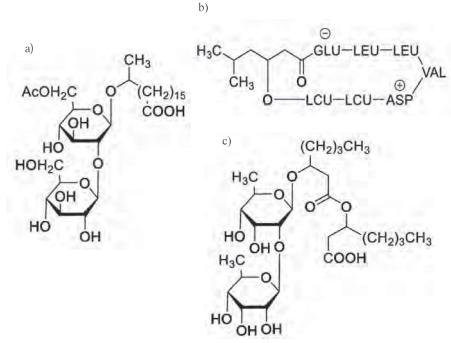


Figure. Examples of biosurfactants produced by microorganisms<sup>30</sup>; a) rhamnolipid, b) surfactin, c) sophorolipid

Rysunek. Przykłady biosurfaktantów produkowanych przez mikroorganizmy³0; a) ramnolipid, b) surfaktyna, c) soforolipid

## Biosurfaktanty drobnoustrojowe

#### Klasyfikacja i właściwości

Jednym z kryteriów klasyfikacji biosurfaktantów jest masa cząsteczkowa. Rozróżnia się surfaktanty niskocząsteczkowe, do których zaliczane są glikolipidy, lipopeptydy i fosfolipidy oraz surfaktanty wysokocząsteczkowe (biopolimery), takie jak emulsan, biodispersan i liposan<sup>22)</sup>. Struktury chemiczne wybranych biosurfaktantów produkowanych przez mikroorganizmy przedstawiono na rysunku.

Biosurfaktanty drobnoustrojowe o małej masie cząsteczkowej są skuteczne w obniżaniu napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, podczas gdy surfaktanty o dużej masie cząsteczkowej są bardziej skuteczne w stabilizowaniu emulsji typu olej/woda<sup>24–26)</sup>. W porównaniu z syntetycznymi związkami powierzchniowo czynnymi biosurfaktanty

charakteryzują się mniejszą toksycznością, dobrą biodegradowalnością, niskim potencjałem drażniącym i lepszą kompatybilnością ze skórą<sup>27, 28)</sup>.

### Zastosowanie w detergentach

Przykładem biosurfaktantów glikolipidowych najczęściej wykorzystywanych w detergentach są ramnolipidy. Niestety, obecnie główną przeszkodą w komercjalizacji ramnolipidów jest wysoki koszt ich produkcji. Jedną z możliwości obniżenia kosztów produkcji jest bazowanie na surowcach odpadowych. Jadhav i współpr.<sup>23)</sup> opisali możliwość zagospodarowania frakcji odpadowej pochodzącej z rafinacji (odkwaszania) oleju słonecznikowego jako surowca do otrzymywania ramnolipidów w procesie fermentacyjnym, przy udziale szczepu bakterii *Pseudomonas* aureginosa. Wyniki badań, które otrzymali wykazywały, że kompozycja z udziałem ramnolipidu, otrzymanego z ww. frakcji odpadowej, charakteryzuje się umiarkowanymi właściwościami pieniącymi, ale wykazuje lepsze zdolności piorace w porównaniu z innymi detergentami. W tabeli 2 przedstawiono skład detergentu z udziałem otrzymanego ramnolipidu i anionowych ZPC, m.in. oksyetylenowanego laurylosiarczanu sodu (SLES). Ze względu na mała zdolność pieniącą płynne detergenty na bazie ramnolipidów można stosować jako produkty przeznaczone do prania w pralkach.

Innym przykładem zastosowania biosurfaktantów jest wykorzystanie lipopeptydów m.in. w proszkach do prania. Lipopeptydy produkowane przez bakterie z rodziny Bacillus składają się z krótkich peptydów zbudowanych z 3–12 aminokwasów połączonych z częścią lipidową<sup>29)</sup>. Najbardziej znanym biosurfaktantem z rodziny lipopeptydów jest surfaktyna wytwarzana przez Bacillus subtilis. Ten cykliczny lipopeptyd składa się z siedmioaminokwasowej struktury pierścieniowej połączonej z łańcuchem kwasów tłuszczowych poprzez wiązanie laktonowe (rysunek)<sup>30, 31)</sup>. Bouassida i współpr.<sup>32)</sup> zastosowali biosurfaktanty lipopeptydowe wytwarzane przez Bacilius subtilis SPB1 w recepturze proszku do prania. Wyniki, które uzyskali wykazały, że dodatek lipopeptydowych ZPC poprawił skuteczność usuwania plam olejowych i plam z herbaty. Z kolei wyniki badań Sajna i współpr.33) potwierdziły skuteczność biosurfaktantów glikolipidowych, wytwarzanych m.in. przez Pseudozyma sp. NI 08165 i C. bombicola (ATCC 22214), w usuwaniu plam kawowych, kurkumowych, olejowych i z czekolady.

W pracy³⁴¹ autorzy wykazali właściwości emulgujące i zwilżające surfaktyny, wytwarzanej przez *Bacillus subtilis* HSO 121. Zbadali kompatybilność surfaktyny w detergentach, dodając ją w stosunku 9:1 (mas.) do komercyjnych środków do prania. Wyniki, które uzyskali pokazały, że dodatek surfaktyny poprawia właściwości piorące. Dodatkowo przeprowadzone badania ostrej toksyczności doustnej ( $LD_{50} > 5000 \, \text{mg/kg}$ ) i badania podrażnienia skóry potwierdziły, że biosurfaktyna wytwarzana przez

Bacillus subtilis HSO 121 może znaleźć zastosowanie jako łagodny, z natury niskotoksyczny i niedrażniący składnik formulacji detergentowych.

Przedstawione przykłady biosurfaktantów charakteryzują się większą stabilnością w podwyższonych temperaturach, przy wysokim pH i w obecności elektrolitów oraz małą toksycznością; są także biodegradowalne, co daje im przewagę nad ich odpowiednikami chemicznymi.

# Koncentraty detergentów w ekologicznych materiałach opakowaniowych

Kolejną z podejmowanych inicjatyw w kierunku otrzymania zrównoważonych detergentów są działania dotyczące innowacyjnych rozwiązań w zakresie pakowania produktów, transportu, użytkowania i zużycia wody. Już od kilkudziesięciu lat obserwuje się wzrost produktów w postaci koncentratów. Jest to skuteczna strategia zmniejszająca ślad węglowy<sup>35)</sup>. Cytując dane przedstawione w raporcie Międzynarodowego Stowarzyszenia Producentów Mydeł, Detergentów i Środków Czystości (A.I.S.E), dzięki kompaktowaniu, czyli obniżaniu zawartości wody w środkach piorących, w 2017 r. udało się zmniejszyć ilość wprowadzanych do obrotu detergentów o ponad 3 mln t w porównaniu z 1997 r.<sup>36)</sup>. Koncentracja produktów piorących w wodorozpuszczalnej folii wykonanej z poli(alkoholu winylowego) jest jednym z proponowanych rozwiązań, które dają możliwość ograniczenia zużycia wody w recepturze oraz ograniczenia ilości wprowadzanych tworzyw sztucznych. Podstawowym składnikiem folii jest częściowo lub całkowicie zhydrolizowany polimer PVA, będący kopolimerem alkoholu winylowego i octanu winylu. W dobie znacznych ograniczeń dotyczących stosowania materiałów polimerowych podejmuje się próby zastąpienia polimeru PVA materiałami biodegradowalnymi pozyskiwanymi ze źródeł odnawialnych. Wśród materiałów biodegradowalnych jako alternatywę folii wykonanej z poli(alkoholu winylowego) wymienia się folię otrzymaną z białka mleka lub ze skrobi ziemniaczanej. Wykorzystywana do produkcji folii kazeina jest surowcem łatwo dostępnym, biodegradowalnym i kompostowalnym, a jej wykorzystanie pozwala na otrzymanie bioplastiku o znikomej toksyczności dla organizmów wodnych<sup>37)</sup>. Opisana w patencie<sup>38)</sup> termoplastyczna folia oparta na kazeinie poza neutralnościa dla środowiska spełnia wymagania prawne<sup>39)</sup> związane z właściwościami fizycznymi materiału opakowaniowego dla płynnych detergentów piorących. Przedstawiona w patencie<sup>40)</sup> biodegradowalna folia na bazie skrobi ziemniaczanej, zawierająca plastyfikator wielowodorotlenowy w postaci gliceryny, cechuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz zawiera eugenol, który daje możliwość rozszerzenia jej zastosowania jako nośnik zapachu przy produkcji odświeżaczy długo uwalniających zapach.

Folie wykonane z biodegradowalnych materiałów stanowią doskonałą alternatywę dla obecnie stosowanych tworzyw sztucznych PET, HDPE, jak i folii wykonanej z poli(alkoholu winylowego). Trend kompaktowania produktów i stosowanie materiałów biodegradowalnych ze źródeł odnawialnych w zakresie pakowania i przechowywania produktów to ważne elementy przy recepturowaniu zrównoważonych form detergentów.

#### **Podsumowanie**

Związki powierzchniowo czynne otrzymywane w procesach biotechnologicznych mogą stanowić interesującą alternatywę dla obecnie stosowanych w detergentach surowców otrzymywanych w procesach chemicznych. Z uwagi na małą toksyczność, łatwą biodegradowalność, brak akumulacji w środowisku biosurfaktanty mają duży potencjał aplikacyjny w przemyśle detergentowym. Opisane w literaturze badania potwierdzają ich dobre właściwości użytkowe i wpływ na poprawę skuteczności czyszczenia różnych rodzajów zabrudzeń. Podążanie przemysłu detergentowego zgodnie z trendem zrównoważonego rozwoju prowadzi także do zmian w postrzeganiu samej formy produktu. Koncentracja produktów stanowi przykład odpowiedzi na wymagania stawiane przez rynek, takie jak konieczność zmniejszenia zużycia wody w procesach produkcyjnych, ograniczenie ilości stosowanych opakowań z tworzyw sztucznych i zmniejszenie ilości wprowadzanych do środowiska substancji chemicznych.

Otrzymano: 04-07-2024

#### LITERATURA

- [1] F. Angiulli, S. Nissen, Rynek Kosmet. Chem. Gospod. 2020, nr 3, 107.
- H.G. Hauthal, G. Wagner, Household cleaning, care, and maintenance products. Chemistry, application, ecology and consumer safety, VCI, Augsburg 2004.
- [3] https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/raport-mrit-badanie-doty-czace-swiadomosci-i-gotowosci-na-wdrazanie-polityk-zrownowazone-go-rozwoju-w-sektorze-msp-w-polsce, dostęp 20.05.2024 r.
- [4] A. Kaczmarek, Rynek Kosmet. Chem. Gospod. 2022, nr 4, 96.
- [5] A. Ćwil-Kaczmarek, Kosmet. Deterg. 2023, nr 4, 104.
- [6] Rocznik Statystyczny Przemysłu 2023, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2023, https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rocznikistatystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-przemyslu, dostęp 20.05.2024 r.
- [7] S. Le Guenic, L. Chaveriat, V. Lequart, N. Joly, P. Martin, *J. Surfactants Deterg.* 2019, **22**, 5, https://doi.org/10.1002/jsde.12216.
- [8] M. Gajdak, A. Łuczak, Rynek Kosmet. Chem. Gospod. 2022, nr 2, 90.
- [9] Rozporządzenie (WE) 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, Dz.U. UE L 104.
- [10] S. Anastasiu, E. Jelescu, Środki powierzchniowo czynne, WNT, Warszawa 1973.

- [11] J. Przondo, Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowania w produktach chemii gospodarczej, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2010.
- [12] R. Zieliński, Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania, UEP, Poznań 2017.
- [13] H. Löffler, R. Happle, Contact Dermatitis 2003, 48, 26, https://doi. org/10.1034/j.1600-0536.2003.480105.x.
- [14] I. Nicander, I. Rantanen, B.L. Rozell, E. Söderling, S. Ollmar, Skin Res. Technol. 2003, 9, 50, https://doi.org/10.1034/j.1600-0846.2003.00367.x.
- [15] Pat. pol. 231470 (2016).
- [16] E. Sikora, J. Ogonowski, P. Lulek, Przem. Chem. 2014, 93, nr 3, 339.
- [17] E. Sikora, P. Michorczyk, M. Olszanska, J. Ogonowski, *Int. J. Cosmetic Sci.* 2015, **37**, nr 6, 574.
- [18] S. Mukherjee, P. Das, R. Sen, Trends Biotechnol. 2006, 24, nr 11, 509, https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2006.09.005.
- [19] K. Holmberg, Current Opinion Colloid Interface Sci. 2001, 6, 148, https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00074-7.
- [20] M. Gumienna, Z. Czarnecki, Nauka Przyroda Technol. 2010, 4, 1.
- [21] J.D Van Hamme, A. Singh. O.P. Ward, *Biotechnol. Adv.* 2006, **24**, 604, https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.08.001.
- [22] J. Krzyczkowska, E. Białecka-Florjańczyk, Żywn. Nauk. Technol. Jak. 2012, **4**, nr 83, 5.
- [23] J.V. Jadhav, P. Anbu, S. Yadav, A.P. Pratap, S.B Kale, *J. Surfactants Deterg*. 2019, **22**, 463, https://doi.org/10.1002/jsde.12255.
- [24] M. Pacwa-Płociniczak, G.A. Płaza, Z. Piotrowska-Seget, S. Singh Cameotra, *Int. J. Mol. Sci.* 2011, **12**, 633, https://doi.org/10.3390/ ijms12010633.
- [25] E. Rosenberg, E.Z. Ron, Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999, 52, nr 2, 154, https://doi.org/10.1007/s002530051502.
- [26] C. Calvo, M. Manzanera, G.A Silva-Castro, I. Uad, Sci. Total Environ. 2008, 407, nr 12, 3634, http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.008.
- [27] B.W. Domagalska, K. Pytkowska, *Przem. Chem.* 2014, **93**, nr 7, 1093.
- [28] E.E. Munoz, A. Farré, A. Sánchez, X. Font, T. Gea, *Bioengineered* 2022, 13, nr 5, 12365, https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2074621.
- [29] K. Paraszkiewicz, J. Długoński, *Biotechnologia* 2003, **4**, nr 63, 82.
- [30] V.S. Nagtode, C. Cardoza, H.K. Ahmad Yasin, S.N. Mali, S.M. Tambe, P. Roy, K. Singh, A. Goel, P.D. Amin, B.R. Thorat, J.N. Cruz. A.P. Pratap, ACS Omega 2023, 8, 11674, https://doi.org/10.1021/ acsomega.3c00591.
- [31] J. Sharma, D. Sundar. P. Srivastava, Front. Mol. Biosci. 2021, 8, 727070.
- [32] M. Bouassida, N. Fourati, I. Ghazala, S. Ellouze-Chaabouni, D. Ghribi, Eng. Life Sci. 2018, 18, 70, https://doi.org/10.1002/ elsc.201700152.
- [33] K.V. Sajna, R.K. Sukumaran, H. Jayamurthy, K.K. Reddy, S. Kanjilal, R.B.N. Prasad, A. Pandey, *Biochem. Eng. J.* 2013, **78**, 85, https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.12.014.
- [34] D. Fei, G.W. Zhou, Z.Q. Yu, H.Z. Gang, J.F. Liu, S.Z. Yang, R.Q. Ye, B.Z. Mu, J. Surfactants Deterg. 2020, 23, 109, https://doi.org/10.1002/ jsde.12356.
- [35] J. Pantalena, Kosmetyki Deterg. 2023, nr 4, 100.
- [36] Raport A.I.S.E 2019 "Compaction of household laundry detergents", https://www.aise.eu/documents/document/20190410111600aise\_factsheet-2019\_compaction\_def.pdf, dostep 20.05.2024 r.
- [37] https://cordis.europa.eu/article/id/254165-milkbased-plastics-plastics-to-reduce-environmental-damage/pl, dostęp 30.06.2024 r.
- [38] Pat. WO 2022269196 (2022).
- [39] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1297/2014 z dnia 5 grudnia 2014 r. dostosowujące do postępu naukowo-technicznego rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, *Dz.U. UE* L 350/1.
- [40] Pat. pol. 233229 (2016).