

UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO – HUMANISTYCZNY

im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu

Wydział Nauk Ekonomicznych i Prawnych

mgr inż. Artur Seweryn

**Badania nad bezpieczeństwem stosowania
innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń**

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Promotor:

dr hab. inż. Tomasz Wasilewski, prof. UTH

Promotor pomocniczy:

dr inż. Emilia Klimaszewska

Radom 2017

Spis treści

1. Plan pracy.....	3
2. Uzasadnienie wyboru tematu	4
3. Cel, teza i hipotezy badawcze	5
4. Materiał i metodyki badawcze	7
5. Struktura pracy.....	9
6. Wyniki badań	11
7. Bibliografia	24

1. Plan pracy

I	WSTĘP	4
II	CZEŚĆ LITERATUROWA	7
1	PRODUKTY CHEMII GOSPODARCZEJ PRZEZNACZONE DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ	7
1.1	Rynek płynów do ręcznego mycia naczyń na tle produktów chemii gospodarczej	7
1.2	Ogólna charakterystyka płynów do ręcznego mycia naczyń	13
1.3	Surowce wykorzystywane do produkcji	13
1.4	Formy produktu.....	16
1.5	Kryteria, parametry i metody ich oceny jakości środków przeznaczonych do ręcznego mycia naczyń.....	18
1.6	Nowe trendy w kształtowaniu jakości płynów do ręcznego mycia naczyń	31
2	BEZPIECZEŃSTWO STOSOWANIA PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ W ASPEKTCIE ODDZIAŁYWANIA NA SKÓRĘ	42
III	CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	65
3	CEL I ZAKRES PRACY	65
4	MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY	67
4.1	Charakterystyka produktów handlowych.....	67
4.2	Prototypy płynów do ręcznego mycia naczyń opracowane na potrzeby realizacji pracy	72
5	METODYKI BADAWCZE	99
IV	WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA	110
6	ANALIZA JAKOŚCIOWA HANDLOWYCH PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ	110
6.1	Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem stosowania	110
6.2	Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością	113
7	ANALIZA JAKOŚCIOWA TRADYCYJNYCH PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ Z EKSTRAKTAMI ROŚLINNYMI POZYSKIWANYMI W EKSTRAKCJI W NADKRYTYCZNYM CO₂	121
7.1	Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem stosowania	121
7.2	Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością	129
8	ANALIZA PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ W FORMIE KOACERWATU Z EKSTRAKTAMI ROŚLINNYMI POZYSKIWANYMI W EKSTRAKCJI W NADKRYTYCZNYM CO₂	139
8.1	Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem stosowania	139
8.2	Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością	147
9	ANALIZA JAKOŚCIOWA PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ Z RÓŻNYMI, NOWOCZESNYMI ANIONOWYMI ZWIĄZKAMI POWIERZCHNIOWO CZYNNYMI	161
9.1	Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem stosowania	161
9.2	Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością	165
10	ANALIZA EKONOMICZNA I EKOLOGICZNA W KONTEKŚCIE BEZPIECZEŃSTWA STOSOWANIA NOWOCZESNYCH PŁYNÓW DO RĘCZNEGO MYCIA NACZYŃ	173
11	DYSKUSJA WYNIKÓW	193
V	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	209
VI	LITERATURA	213
VII	SPIS TABEL	226
VIII	SPIS RYSUNKÓW	227

2. Uzasadnienie wyboru tematu

Na polskim rynku występuje bardzo szeroki i bogaty asortyment produktów chemii gospodarczej w obszarze, którego można wyróżnić wiele kategorii produktów, które z kolei występują w różnych postaciach. Należą do nich m.in. środki do prania, produkty przeznaczone do zmywania naczyń, uniwersalne środki czystości czy preparaty przeznaczone do utrzymania czystości toalet. Występują one w różnych formach, jak: płyny, kapsułki, pasty, proszki, mlecza czy tabletki.

Ważnym obszarem polskiego rynku chemii gospodarczej (generującym około 10% jego sprzedaży) jest kategoria środków do mycia naczyń. Chociaż jej rozwój jest głównie wynikiem intensywnie rosnącego popytu na środki do zmywarek (produkty te stanowią około 30% wartości tego segmentu), w dalszym ciągu dominującą grupą produktów są płyny przeznaczone do ręcznego mycia naczyń. Duże zainteresowanie tymi produktami wśród konsumentów wynika z wygody użytkowania, ich niskiej ceny, w przeliczeniu na jednostkowy proces mycia, jak również możliwość ich wykorzystania, jako uniwersalny środek myjący, stosowany nie tylko do zmywania naczyń kuchennych, ale również jako środek ogólnego przeznaczenia. Przyzwyczajenia konsumentów i wciąż niewielka ilość gospodarstw domowych wyposażonych w zmywarki sprawiają, że sprzedaż produktów przeznaczonych do ręcznego mycia naczyń od wielu lat plasuje się na stosunkowo wysokim poziomie.

Konsumenci oprócz skuteczności działania coraz częściej zwracają uwagę na aspekty związane z bezpieczeństwem stosowania, w szczególności związane z oddziaływaniem produktu na skórę. Jak wynika z raportu Nielsen'a¹ dotyczącego globalnych trendów w obszarze środków czystości tylko około 45% Europejczyków regularnie stosuje rękawiczki ochronne w czynnościach związanych ze zmywaniem naczyń i sprząaniem. Znaczna część konsumentów z przyzwyczajenia, niewygody lub nietolerancji materiału, z jakiego są one wykonane nie zabezpiecza dłoni, narażając je na bezpośredni kontakt z roztworem myjącym. Na potrzeby konsumentów producenci płynów do ręcznego mycia naczyń wprowadzają nowe rozwiązania dotyczące składu oraz formy. Szczególnie często wprowadzane są nowe surowce, pochodzenia roślinnego oraz komponenty pochodzenia naturalnego, które jak

¹ Nielsen, The Dirt on Cleanings – Home Cleaning/Laundry Attitudes and Trends Around the World: http://www.nielsen.com/content/dam/niensenglobal/de/docs/Nielsen%20Global%20Home%20Care%20Report_2016.pdf.

deklarują producenci zapewniać mają również odpowiednio wysokie bezpieczeństwo użytkowania.

Trendy rozwoju w obszarze preparatów przeznaczonych do ręcznego mycia naczyń wskazują, że oprócz aspektów związanych z wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego oraz bezpieczeństwem stosowania obserwuje się duże zapotrzebowanie na obecność na rynku zatężonych płynów do ręcznego mycia naczyń wynikające z aspektów dotyczących ochrony środowiska. Brak jest na rynku płynów, które w dostatecznym stopniu uwzględniałyby powyższe trendy. Istnieje, zatem potrzeba podjęcia głębokich studiów towaroznawczych, których efektem będą nowoczesne, bezpieczne w stosowaniu płyny do ręcznego mycia naczyń spełniające oczekiwania konsumentów.

Duże zainteresowanie tzw. „zieloną chemią”, rosnące wymagania związane z bezpieczeństwem stosowania oraz zainteresowanie produktami w formie koncentratów stanowią asumpt do podjęcia w niniejszej pracy próby opracowania nowoczesnych płynów do ręcznego mycia naczyń, bazujących na surowcach roślinnych oraz innowacyjnych surfaktantach.

3. Cel, teza i hipotezy badawcze

Celem pracy jest wykazanie na drodze empirycznej, możliwości wytwarzania płynów do ręcznego mycia naczyń charakteryzujących się oczekiwanym przez konsumenta wysokim bezpieczeństwem stosowania, z uwzględnieniem kluczowych parametrów związanych z ich funkcjonalnością.

Realizacja celu pracy wymagała „przeprowadzenia” programu badawczego obejmującego:

- analizę literatury fachowej w zakresie form, technologii, oceny jakości płynów do ręcznego mycia naczyń,
- wytypowanie do badań produktów handlowych i określenie przedziału wartości istotnych cech związanych z bezpieczeństwem stosowania i funkcjonalnością,
- opracowanie receptur i technologii wytwarzania innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń ze szczególnym uwzględnieniem aspektów związanych z bezpieczeństwem ich stosowania,
- empiryczna weryfikacja właściwości (jakości) prototypów wytworzonych według opracowanych receptur i technologii,

- analiza ekonomiczna zasadności wytwarzania i stosowania innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń.

Na podstawie badań literaturowych oraz dotychczas przeprowadzonych badań empirycznych (badania wstępne) postawiono i udowodniono tezę pracy:

Istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem stosowania i względnie niską ceną, bez znaczącego zmniejszenia ich funkcjonalności.

Innowacyjność proponowanych rozwiązań jest związana z opracowaniem, wykazaniem zasadności w doborze składu i technologii, a następnie wytworzeniem prototypów płynów do ręcznego mycia naczyń w formie roztworów micelarnych lub koacerwatów, w których zastosowano:

- nowej generacji ekstrakty roślinne pozyskiwane w warunkach nadkrytycznego CO₂,
- nowoczesne, bardzo delikatne surfaktanty.

Na potrzeby realizacji pracy założono następujące hipotezy badawcze:

Hipoteza 1

Istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności.

Hipoteza 2

Ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂ mogą stanowić istotny składnik płynów do ręcznego mycia naczyń, warunkujący uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.

Hipoteza 3

Wytwarzanie płynów do ręcznego mycia naczyń, zawierających ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂, w formie koacerwatu może warunkować uzyskanie produktu bezpiecznego w stosowaniu.

Hipoteza 4

Zastosowanie różnych innowacyjnych anionowych związków powierzchniowo czynnych, jako podstawowe związki myjące w płynie do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu, może warunkować uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.

4. Materiał i metodyki badawcze

Materiał badawczy obejmował 17 płynów do ręcznego mycia naczyń dostępnych zarówno w małych sklepach jak i supermarketach. W ich wyborze sugerowano się ceną oraz składem preparatów. Handlowe produkty przeznaczone do ręcznego mycia naczyń można podzielić, uwzględniając cenę na 3 kategorie: preparaty z niskiej półki cenowej – są to produkty zazwyczaj niemające znaku firmowego, przeważnie wykazujące niską jakość, preparaty z średniej półki cenowej – ta grupa produktów posiada największą grupę odbiorców i cechuje ją znaczna innowacyjność pod względem składu, oraz preparaty z wysokiej półki cenowej – produkty renomowanych firm, pod względem jakościowym porównywalne ze średnią półką cenową. Do badań wytypowano grupę środków reprezentujących produkty z każdej półki cenowej.

Na potrzeby realizacji pracy opracowano receptury oraz technologie wytwarzania, a na ich podstawie sporządzono prototypy płynów do ręcznego mycia naczyń, stanowiące innowacyjne preparaty. Opracowano trzy serie produktów. W każdej serii zaproponowano innowacyjne rozwiązania w aspekcie receptury i technologii. Dotyczą one:

- wprowadzenia stosunkowo „nowej” grupy ekstraktów roślinnych otrzymywanych w warunkach nadkrytycznego CO₂,
- otrzymania preparatów do mycia naczyń w formie koacerwatu z ekstraktami, stanowiących innowacyjność formy,
- zastosowania nowoczesnych związków powierzchniowo czynnych w koacerwatach środków myjących, jako bazowe związki o działaniu myjącym.

Na podstawie literatury z zakresu oraz opisów dostępnych w patentach zaadaptowano, zaplanowano i wykonano badania dla wytypowanych produktów handlowych oraz opracowanych prototypów produktów. Dla udowodnienia przedstawionych hipotez badawczych oraz osiągnięcia założonego celu pracy wykorzystano różne metody badań związane z oceną jakości płynów do ręcznego mycia naczyń, a w szczególności:

- metody badań pozwalające określić stopień bezpieczeństwa produktów w kontekście oddziaływania na skórę:
 - Określające działanie drażniące produktów, w stosunku do skóry poprzez oznaczenie dla ich wodnych roztworów liczby zeinowej oraz pomiarów pH roztworów albuminy wołowej po wprowadzeniu roztworu płynu do ręcznego mycia naczyń.
 - Określające działanie wysuszające produktów na skórę, wykonano badania korneometryczne i pomiary TEWL (transepidermalnej utraty wody) po aplikacji.
- metody badań pozwalające określić cechy jakościowe płynów do ręcznego mycia naczyń w aspekcie ich funkcjonalności:
 - Metodę określającą działanie detergencyjne produktów. Wykonywano test według polskiej normy PN-C-77003 pozwalający na ocenę zdolności myjącej produktów.
 - Metody uwzględniające określony etap procesu mycia: badanie zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych (badanie normowe według PN-C-77003) oraz ocenę zdolności płynów do samoczynnego wypierania zabrudzenia tłuszczowego (metodyka własna).
 - Metodę służącą do określenia właściwości pianotwórczych. Wykonywano badanie na podstawie opisu przedstawionego w normie PN-EN 12728: 2001 pozwalającego określić zdolność pianotwórczą oraz wskaźnik trwałości piany wodnych roztworów płynów do ręcznego mycia naczyń.
 - Badania reologiczne (reometr PVS Brookfield) oraz określające roztrwalność preparatów w wodzie (na podstawie opracowanej metodyki własnej). Badania te miały na celu uzyskania informacji o zachowaniu płynów w różnych warunkach przechowywania oraz dozowania, jak również określenia, w jaki sposób zaproponowana forma i składniki wpływają na zachowanie płynów w momencie aplikacji.

Inne metody badawcze stosowane w pracy:

- Określenie masy suchej pozostałości.
- Oznaczenie chlorków metodą Mohra na podstawie normy branżowej BN-87/6140-08/12.
- Pomiary mętności produktu przy użyciu urządzenia TN-100 Eutech Instruments.

5. Struktura pracy

Materiał zawarty w pracy podzielony został na jedenaście rozdziałów. Cała dysertacja zasadniczo dzieli się na dwie główne części – teoretyczną i eksperymentalną. Część teoretyczna pracy obejmuje pierwszy i rozdział drugi. Ich układ i zawartość pozwalają na ocenę stanu wiedzy w zakresie rynku, składu i jakości płynów do ręcznego mycia naczyń, jak również bezpieczeństwa stosowania tego typu produktów ze szczególnym uwzględnieniem ich oddziaływania na skórę. Rozważania zawarte w tym rozdziale stanowią punkt wyjścia do określonego celu pracy i założonych hipotez oraz podstawę do badań prezentowanych w kolejnych rozdziałach pracy.

W pierwszym rozdziale dokonano wnikliwej analizy rynku płynów do ręcznego mycia naczyń. Scharakteryzowano wielkość sprzedaży tego typu produktów w latach 2014-2016, prezentując ich pozycję na tle pozostałych produktów chemii gospodarczej. W części tej przedstawiono największych producentów płynów do ręcznego mycia naczyń oraz wskazano czynniki mające wpływ decyzje zakupowe konsumentów. W dalszej części rozdziału przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat płynnych środków przeznaczonych do ręcznego mycia naczyń zwracając szczególną uwagę na ich skład, formę, kryteria, parametry i metody oceny. W końcowej części rozdziału wskazano nowe trendy w kształtowaniu jakości tych produktów.

W drugim rozdziale przedstawiono zagadnienia dotyczące bezpieczeństwa stosowania płynów do ręcznego mycia naczyń, ze szczególnym uwzględnieniem aspektów związanych z ich oddziaływaniem na skórę. W rozdziale tym szczegółowo opisano mechanizm działania drażniącego oraz dokonano analizy surfaktantów pod względem ich potencjału drażniącego. W części tej omówiono również znane z literatury światowej sposoby obniżania potencjału drażniącego surfaktantów i produktów na ich bazie, szczegółowo opisując mechanizmy z tym związane.

Zasadniczą i najważniejszą częścią pracy stanowi część empiryczna, która została opisana w rozdziałach 3 - 11.

W trzecim rozdziale został wskazany cel pracy, teza i hipotezy badawcze oraz przedstawiony program badań.

W czwartym rozdziale scharakteryzowano materiał badawczy, który obejmował 17 produktów handlowych dostępnych w sprzedaży detalicznej. Ponadto w części tej przedstawiono receptury oraz technologie wytwarzania prototypów płynów do ręcznego mycia naczyń, stanowiących innowacyjne produkty. Preparaty podzielono na pięć serii,

w zakresie, których poszczególne kompozycje różniły się rodzajem ekstraktu roślinnego, rodzajem podstawowego surfaktantu lub formą produktu. Pierwsza grupa modelowych płynów do ręcznego mycia naczyń obejmowała pięć preparatów różniących się rodzajem ekstraktu roślinnego. Do badań wytypowano ekstrakty roślinne z nasion polskich owoców otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂. Zastosowano ekstrakty z nasion: porzeczki, truskawki, maliny, jeżyny i aronii. Drugą serię prototypów produktów stanowiło sześć preparatów, w których zastosowano ekstrakty z polskich ziół otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂. Stosowano ekstrakty: z liści mięty pieprzowej, liści szalwii lekarskiej, liści pokrzywy, kwiatu nagietka lekarskiego, koszyczka rumianku oraz szyszek chmielu. Kolejne dwie serie prototypów płynów do ręcznego mycia naczyń obejmowały produkty w formie koacerwatu. Ich wytworzenie miało na celu analizę możliwości wykorzystania ekstraktów roślinnych otrzymywanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ (z nasion polskich owoców oraz polskich ziół) do wytwarzania płynów w formie koncentratu. W preparatach stosowano tego samego rodzaju ekstrakty, co w opracowanych w dwóch pierwszych seriach płynach w formie tradycyjnej. Piątą serię innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń stanowiło dziesięć preparatów w formie koacerwatu, w których połowa podstawowego związku o działaniu myjących została zastąpiona innym rodzajem anionowego surfaktantu. Zastosowano związki, które w płynach do ręcznego mycia naczyń do tej pory nie były stosowane lub były wykorzystywane, jako związek pomocniczy.

W rozdziale piątym szczegółowo opisano wykorzystywane w pracy metodyki badawcze: oznaczenie chlorków, oznaczenie suchej masy, oznaczenie mętności, oznaczenie liczby zeinowej, test z albuminą wołową, badanie określające stopień wysuszenia skóry po aplikacji preparatu, pomiar transepidermalnej utraty wody przez skórę po aplikacji preparatu, ocenę właściwości reologicznych, oznaczenie zdolności myjącej, oznaczenie zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, określenie właściwości pianotwórczych oraz roztrwalności płynów w wodzie.

W rozdziale szóstym przedstawiono wyniki badań dla handlowych płynów do ręcznego mycia naczyń oraz poddano je analizie pod względem bezpieczeństwa stosowania i funkcjonalności. Dokładna analiza produktów handlowych pozwoliła na określenie zakresów dopuszczalnych wartości poszczególnych cech jakościowych, które jak założono są akceptowalne przez konsumentów.

W rozdziałach siódmym do dziewiątego dokonano analizy jakościowej opracowanych innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń. Wyniki badań zostały omówione pod kątem bezpieczeństwa stosowania oraz funkcjonalności.

Rozdział dziesiąty poświęcony został analizie ekonomicznej i ekologicznej zasadności wytwarzania bezpiecznych w stosowaniu nowoczesnych płynów do ręcznego mycia naczyń. W części tej podjęto próbę uzasadnienia celowości wytwarzania opracowanych prototypów produktów oraz udowodnienia, że możliwe jest opracowanie innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, które cechuje bardzo wysoka jakość, szczególnie w kontekście bezpieczeństwem stosowania, a ich ceny nie są wyższe od ich odpowiedników handlowych.

W ostatnim **jedenastym rozdziale** przeprowadzono szczegółową dyskusję wyników. Odnosząc się do źródeł literaturowych oraz uzyskanych rezultatów dla produktów handlowych i opracowanych innowacyjnych prototypów produktów zweryfikowano postawione hipotezy badawcze oraz potwierdzono prawidłowość tezy pracy.

6. Wyniki badań

Uzyskane rezultaty w wyniku przeprowadzonych badań stanowiły podstawę do weryfikacji postawionych hipotez badawczych.

Istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności.

Pierwsza z założonych hipotez badawczych dotyczyła możliwości wytwarzania innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, w których zaproponowane rozwiązania recepturowe przekładają się na uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania produktu, jednocześnie nie wpływając znacząco na jego funkcjonalność oraz cenę finalną. Rozważania w tym zakresie wymagały analizy towaroznawczej na kilku płaszczyznach.

Na podstawie dogłębnej analizy literatury z zakresu technologii, form oraz kryteriów oceny jakości płynów do ręcznego mycia naczyń, a także zagadnień związanych z bezpieczeństwem stosowania produktów w kontekście oddziaływania na skórę opracowano i wytworzono trzy grupy preparatów. Innowacyjność zaproponowanych rozwiązań polega na zastosowaniu dotychczas niestosowanych w tego typu produktach surowców oraz nowej jego formy.

Tradycyjne płyny do ręcznego mycia naczyń zawierające ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂

Wytworzenie prototypów płynów do ręcznego mycia naczyń z ekstraktami roślinnymi według opracowanych receptur wymagało opracowanie stosownej technologii. Założono stałe

stężenia ekstraktów w kompozycjach na poziomie 0,5% wag., w przypadków ekstraktów z nasion owoców oraz 0,3% wag. z ekstraktami ziołowymi. Jako preparat odniesienia do dalszych badań zaproponowano płyn referencyjny, otrzymany na podstawie tej samej receptury, ale nie zawierający dodatku ekstraktu roślinnego. W celu uzyskania preparatów o odpowiedniej lepkości niezbędny był dobór stężenia modyfikatora lepkości. Wyznaczone zostały eksperymentalnie zależności lepkości od stężenia chlorku sodu. W pracy założono otrzymanie preparatów o wartości lepkości w granicach 1000 mPa·s. Jako podstawowe kryterium o charakterze wykluczającym z dalszych rozważań przyjęto mętność otrzymanych prototypów. Na podstawie wyznaczonych wartości tego parametru oceniano stabilność kompozycji. Spośród jedenastu płynów z ekstraktami roślinnymi, dla ośmiu określono wartości mętności z przedziału wartości odpowiadającym analizowanemu produktom handlowym, pozostałe płyny wykazywały mętność na poziomie 150 – 200 NTU, a w ocenie wizualnej ujawniona została ich niestabilność w postaci występowania licznych zanieczyszczeń, fragmentów stałych oraz zmętnienia roztworu w całej objętości najprawdopodobniej pochodzące z zastosowanego hydrofobowego ekstraktu roślinnego. Płyny te zostały wykluczone z dalszych badań.

W pierwszej hipotezie weryfikowanej w niniejszej pracy, założono, że wytworzone płyny będą cechować się wysokim bezpieczeństwem stosowania, a gwarantujące je rozwiązania surowcowe nie będą miały znaczącego wpływu na ich funkcjonalność. Weryfikacji tego założenia dokonano poprzez wykonanie dla nich licznych badania właściwości cech użytkowych (Rozdział 7) porównując uzyskane rezultaty do płynu referencyjnego. Istotne jest, że otrzymane wyniki poszczególnych parametrów mieściły się w przedziale wartości wyznaczonych dla produktów handlowych. Analizę ekonomiczną uwzględniającą zasadność wytwarzania tego typu preparatów przedstawiono w Rozdziale 10.

Pierwszymi z wykonywanych badań odnoszących się do bezpieczeństwa stosowania płynów do ręcznego mycia naczyń było oznaczenie liczby zeinowej oraz pomiar wartości pH roztworów albuminy wołowej. Badania te miały na celu ocenę działania drażniącego produktów. Uzyskane rezultaty częściowo potwierdzają założenia postawionej hipotezy o możliwości wytwarzania preparatów, które cechuje wysokie bezpieczeństwo stosowania. Stwierdzono, że zastosowanie ekstraktów roślinnych wpływa na spadek wyznaczonych parametrów, jednak zasięg zmian ich wartości zależy od rodzaju surowca roślinnego. W przypadku płynów z ekstraktami otrzymywanymi z nasion owoców zaobserwowano większe spadki wyznaczonych parametrów w porównaniu do płynu referencyjnego, niż w przypadku prototypów z ekstraktami ziołowymi, dla których otrzymane wartości liczbowe

w porównaniu do płynu nie zawierającego dodatku ekstraktu nie przekraczały wartości błędu pomiarowego. Wprowadzenie do kompozycji tradycyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń tego rodzaju surowców roślinnych ma niewielki wpływ na ograniczenie działania drażniącego preparatów, a obserwowane spadki wartości liczb zainnowej i pH roztworów albuminy wołowej dla tej grupy preparatów nie są znacząco wysokie. Istotne jest jednak, że uzyskane dla opracowanych i wytworzonych płynów wartości liczbowe mieszczą się w przedziale wartości liczbowych obserwowanych dla produktów handlowych.

Kolejnymi badaniami odnoszącymi się do oceny bezpieczeństwa stosowania wytworzonych preparatów były pomiary TEWL oraz ocena stopnia wysuszenia skóry po aplikacji. W tym przypadku potwierdzono hipotezę o możliwości wytwarzania płynów cechujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania. Dla serii płynów z różnymi ekstraktami roślinnymi otrzymano zdecydowanie niższe wartości oznaczanych parametrów niż dla płynu referencyjnego. Jak wskazano, spadki wyznaczonych w badaniach wartości w porównaniu do płynu bez dodatku surowców roślinnych są znaczące, w szczególności w kontekście działania wysuszającego. Uzyskane rezultaty są zbieżne z danymi literaturowych, w których postuluje się wprowadzenie do roztworów surfaktantów substancji hydrofobowych w celu ograniczenia działania odłuszczonego związków amfifilowych oraz ich destrukcyjnego oddziaływania na cement międzykomórkowy warstwy rogowej naskórka. Innym wyjaśnieniem uzyskanych rezultatów jest fakt, że wprowadzenie substancji hydrofobowych do preparatów skutkuje ograniczeniem ich działania detergencyjnego. W kąpielach myjącej część surfaktantów może być zużyta w procesie ich solubilizacji. Przez co stężenie surfaktantów mających bezpośredni kontakt ze skórą jest zmniejszone, co ma przełożenie na emulgowanie i wymywanie lipidów warstwy wierzchniej skóry. W efekcie uszkodzenie bariery naskórka zapobiegającej parowaniu wody ze skóry jest mniejsze, co przekłada się na uzyskane wyniki w badaniach. **Otrzymane w badaniach wyniki dla tradycyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń potwierdzają jednocześnie słuszność założonej hipotezy II, że ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂ mogą stanowić istotny składnik płynów do ręcznego mycia naczyń, warunkujący uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.**

Uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania płynów poprzez zastosowanie hydrofobowych ekstraktów roślinnych niesie za sobą niebezpieczeństwo w postaci pogorszenia ich właściwości związanych z funkcjonalnością. Jest to spowodowane zaangażowaniem części surfaktantów w proces solubilizacji ekstraktu. Z badań przeprowadzonych w ramach pracy wynika, że dodatek tego typu substancji wpływa

w niewielkim stopniu na wyznaczone w badaniach wartości odnoszące się do działania detergencyjnego oraz właściwości pianotwórczych produktu. W przypadku zdolności myjącej oraz zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych odnotowano kilkuprocentowe spadki wartości wyznaczanych parametrów w porównaniu do płynu referencyjnego. Z kolei w przypadku określonych objętości wytwarzanej przez preparaty piany obserwowano spadki na poziomie około 10%. Warto zaznaczyć, że dodatek ekstraktu ma również nieznaczny wpływ na pozostałe określone w pracy parametry związane z funkcjonalnością, to jest zdolność do odrywania zabrudzenia z powierzchni szklanej oraz roztwarzalność w wodzie. Uzyskane we wszystkich badaniach, odnoszących się do funkcjonalności preparatów wartości mieszczą się w przedziałach uzyskiwanych dla produktów dostępnych na rynku. **Potwierdzono tym samym słuszność postawionej hipotezy badawczej o możliwości wytwarzania bezpiecznych w stosowaniu płynów, bez drastycznego obniżania ich funkcjonalności.**

Jak wskazano w Rozdziale 10 wprowadzenie do płynów ekstraktów otrzymywanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ niesie za sobą zwiększenie ponoszonych kosztów związanych z wkładem surowcowym, co będzie miało przełożenie na cenę oferowanego konsumentowi towaru. Z wykonanych szacunkowych wyliczeń wynika, że cena opracowanych w ramach pracy płynów z ekstraktami roślinnymi powinna wynosić około 7,09 zł oraz 7,49 zł za litr. Jak wskazano w przeprowadzonej przez autora analizie produktów handlowych, za obecnie występujące na rynku płyny należy zapłacić od 2,40 zł do 17 zł za litr. Oferowane w pracy preparaty mieszczą się więc w tym przedziale cenowym i można je zakwalifikować do produktów ze średniej półki cenowej. Założenie hipotezy I, że wartość ceny wytwarzanych płynów powinna być zbliżona do produktów rynkowych jest pojęciem względnym i nie powinna być rozpatrywana tylko wyłącznie pod względem wartości towaru. Przez każdego konsumenta atrakcyjność ceny towaru rozpatrywana jest indywidualnie i uwzględnia szereg aspektów, m in. dochody konsumenta, oczekiwania względem danego towaru czy jego marka. Z przeprowadzonej analizy towaroznawczej produktów handlowych wynika, że nie istnieje wyraźna korelacja pomiędzy ceną a jakością. W większości przypadków wysoka cena płynu nie przekładała się na zadawalające wyniki pozwalające określić ich jakość, w szczególności rozpatrywanej pod względem bezpieczeństwa stosowania. W przypadku analizowanej grupy prototypów płynów oszacowana cena, przy wynikającym z przeprowadzonych badań wysokim bezpieczeństwie oraz akceptowalnej funkcjonalności nie jest wygórowana. Należy zaznaczyć, że uzyskanie znacząco korzystniejszych parametrów jakościowych w kontekście bezpieczeństwa stosowania poprzez

zastosowanie ekstraktów roślinnych szacunkowo wpływa na wzrost ceny produktów o około 15% w porównaniu do płynu referencyjnego. Można stwierdzić, że biorąc pod uwagę tak znaczącą poprawę parametrów jakościowych przy niewielkim wzroście ceny jest to rozwiązanie korzystne ekonomicznie. Dla konsumenta mając do wyboru tańszy płyn, ale wykazujący się gorszymi właściwościami, w szczególności biorąc pod uwagę obecnie występujące trendy dotyczące bezpieczeństwa zarówno użytkownika i środowiska naturalnego, może okazać się atrakcyjniejszy wybór płynu o wysokim bezpieczeństwie, akceptowalnej funkcjonalności i nieznacznie wyższej cenie jednostkowej.

Podsumowując, przedstawione wyniki oraz argumenty pozwalają stwierdzić, że w pracy **potwierdzono hipotezę I, że istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności.** Innowacyjność rozwiązania polega na zastosowaniu ekstraktów roślinnych otrzymywanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ w tradycyjnych płynach do ręcznego mycia naczyń. Ponadto zaproponowane innowacyjne surowce, jak wynika z przeprowadzonych badań gwarantują uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania płynów do ręcznego mycia naczyń, a tym samym **pozytywnie zweryfikowano hipotezę II, że ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂ mogą stanowić istotny składnik płynów do ręcznego mycia naczyń, warunkujący uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.**

Płyny do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu zawierające ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂

Zasadność postawionej w pracy hipotezy I, że **istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności** zweryfikowano zakładając wytworzenie płynów w formie koacerwatu. Analiza literatury oraz doświadczenia własne z zakresu tematycznego pozwoliły stwierdzić, że jest to ciekawa alternatywa dla obecnie występujących na rynku płynów do ręcznego mycia naczyń. Wysokie bezpieczeństwo stosowania tego typu preparatów wynika nie tylko z zaproponowanej formy, ale również z zastosowanych do ich wytworzenia surowców. W pracy podjęto próbę opracowania i wytworzenia płynów w formie koacerwatu, z dodatkiem ekstraktów roślinnych otrzymywanych w warunkach CO₂. Założono, że wysokie bezpieczeństwo stosowania produktu zostanie osiągnięte poprzez zastosowanie tego typu

surowców (Hipoteza III). Dla przygotowanych preparatów według opracowanego składu jakościowego i ilościowego zostały przeprowadzone badania, których celem było określenie cech jakościowych związanych z ich bezpieczeństwem stosowania i funkcjonalnością. W rozdziale 10 dokonano analizy ekonomicznej zasadności wytwarzania tego typu produktów.

Analiza towaroznawcza dotycząca jakości płynów w formie koacerwatu z ekstraktami roślinnymi rozpatrywana była w trzech aspektach. Na potrzeby weryfikacji założonych hipotez badawczych (Hipoteza I i III) konieczne było określenie, jak wprowadzenie hydrofobowych ekstraktów roślinnych wpływa na poszczególne parametry jakościowe oraz szacunkową cenę finalną tego typu towarów. Na podstawie przeprowadzonych badań (Rozdział 8 i 10.) określono charakter zmian poszczególnych najważniejszych, ocenianych parametrów jakościowych oraz wpływ na cenę po zastosowaniu dodatku proponowanych surowców roślinnych do produktów w formie koacerwatu. Odniesieniem był płyn referencyjny w formie koacerwatu wytworzony według tej samej receptury, ale nie zawierający ekstraktów roślinnych.

Wzrost bezpieczeństwa stosowania płynów w formie koacerwatu związany jest z ograniczeniem ich działania drażniącego oraz wysuszającego na skórę rąk. W przypadku produktów w formie koacerwatu mamy do czynienia ze znacznie wyższym stężeniem substancji aktywnych w porównaniu do kompozycji wyjściowej do ich otrzymania. Z przeprowadzonego oznaczenia liczby zeinowej dla koacerwatów z ekstraktami roślinnymi otrzymanymi w warunkach nadkrytycznego CO₂ wynika, że uzyskane wartości tego parametru są wyższe niż w przypadku płynów w formie tradycyjnej. Uzyskane rezultaty są zbieżne z danymi literaturowymi, z których wynika, że wzrost stężenia surfaktantów w roztworze wpływa na zwiększenie jego działania drażniącego. Rozpatrując wpływ ekstraktów roślinnych na parametry jakościowe płynów związane z bezpieczeństwem w stosunku do skóry uzyskane rezultaty wskazują, że zastosowanie tego typu dodatków prowadzi do ograniczenia działania drażniącego preparatu. Dla analizowanej serii płynów odnotowano spadki wartości wyznaczonych parametrów: liczby zeinowej (o około 8,8%) oraz pH roztworu albuminy wołowej (o około 3,2%) w porównaniu do koacerwatu referencyjnego, nie zawierającego w składzie tego typu komponentów pochodzenia roślinnego.

Aspekt bezpieczeństwa stosowania płynów w formie koacerwatu, w kontekście oddziaływania na skórę powinien być również analizowany pod względem ich działania wysuszającego oraz ingerencji w funkcje barierowe naskórka. Z przeprowadzonego badania oceny działania wysuszającego dla koacerwatów z ekstraktami roślinnymi wynika,

że uzyskiwane wartości tego parametru w porównaniu do preparatu nie zawierającego tego typu dodatku są znacząco niższe (o około 36%). Tożsame rezultaty otrzymano dla wyznaczonych wartości TEWL, gdzie dla serii preparatów z dodatkiem hydrofobowych ekstraktów roślinnych odnotowano spadki tego parametru w porównaniu do płynu referencyjnego o około 26,9%. Otrzymane w przeprowadzonych badaniach odnoszących się do oceny bezpieczeństwa produktów, zadawalające wyniki **pozwalają stwierdzić słuszność założonej w pracy hipotezy III, że wytwarzanie płynów do ręcznego mycia naczyń, zawierających ekstrakty roślinne otrzymywane w warunkach nadkrytycznego CO₂, w formie koacerwatu może warunkować uzyskanie produktu bezpiecznego w stosowaniu.**

Fakt opracowania płynów w formie koacerwatu z dodatkiem ekstraktów roślinnych otrzymywanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ oraz otrzymane dla nich korzystne wyniki oznaczenia liczny zainowej, oznaczenia pH roztworu albuminy wołowej oraz działania wysuszającego i pomiarów TEWL, potwierdzają ich wysokie bezpieczeństwo stosowania. Istotne jest, w jaki sposób zastosowane dodatki wpływają na funkcjonalność tego typu produktów. Z przeprowadzonych badań oceny zdolności myjącej i emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wynika, że płyny w formie koacerwatu cechują się bardzo dobrymi właściwościami detergencyjnymi. Otrzymane wyniki były porównywalne do obserwowanych dla produktów handlowych). Podobne rezultaty uzyskiwano dla płynów w badaniach: rozwarzalności, zdolności do samoczynnego usuwania zabrudzenia z powierzchni i w ocenie właściwości pianotwórczych. Analizując wpływ dodatku ekstraktów roślinnych w płynach na parametry jakościowe związane z funkcjonalnością zaobserwowano, że tylko w przypadku oceny zdolności myjącej uzyskiwane wartości dla preparatów były nieznacznie niższe (o około 2,5%) niż dla koacerwatu referencyjnego. Chociaż wprowadzenie substancji hydrofobowych do tego typu kompozycji powinno wpływać na pogorszenie ich funkcjonalności, w przypadku oceny zdolności do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych oraz zdolności pianotwórczej dla większości koacerwatów obserwowano wzrost ocenianych parametrów, w porównaniu do płynu nie zawierającego ekstraktu. Wydaje się, że może to być spowodowane obserwowaną mniejszą objętością wydzielanych faz koacerwatu z kompozycji wyjściowych, jak również oznaczonym wyższym stężeniem substancji aktywnych w gotowych produktach, w porównaniu do płynu referencyjnego.

Istotną cechą płynów w formie koacerwatów jest możliwość modyfikacji ich lepkości poprzez wprowadzenie do nich odpowiedniej ilości wody. Daje to możliwość konsumentowi samodzielnie regulowania konsystencji produktu, daje przeświadczenie użytkownikowi

o możliwości regulowania stężenia substancji aktywnych, co może przekładać się na możliwość modyfikacji jego parametrów jakościowych. Ważne jest, że czas mieszania koacerwatów z wodą jest stosunkowo krótki, a w wielu przypadkach jest znacznie niższy niż w przypadku produktów handlowych. W przypadku analizowanej serii płynów konieczne było określenie, w jaki sposób wprowadzenie do kompozycji dodatku hydrofobowych ekstraktów roślinnych wpłynie na możliwość ich zagęszczania wodą. Z wyznaczonych zależności lepkości w funkcji masy dodawanej wody wynika, że charakter zmian wyznaczonych wartości lepkości jest analogiczny do zależności tego parametru wynikającej z wprowadzenia odpowiednich ilości soli. Chociaż uzyskiwane wartości badanego parametru przy określonej masie wody dla preparatów z ekstraktami roślinnymi są znacznie niższe niż dla płynu referencyjnego, mieszczą się w zakresie wartości określonym dla odpowiedników handlowych w formie tradycyjnej. Maksymalne wartości lepkości osiągnięto dla każdego z koacerwatów przy wprowadzeniu około 50g wody na 100g produktu, z czego wynika, że możliwe jest uzyskanie płynu o akceptowalnej przez konsumentów konsystencji poprzez jego znaczne rozcieńczenie.

Istotnym aspektem analizy jakościowej wytworzonych płynów do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu z ekstraktami roślinnymi jest efektywność cenowa zastosowanych rozwiązań, zarówno w zakresie formy, jak i dodatku komponentów roślinnych w celu uzyskania bezpiecznych w stosowaniu produktu. Opisane w Rozdziale 10 przesłanki zasadności ekonomicznej wytwarzania płynów w formie koacerwatu wskazują, że mogą one być ciekawą alternatywą dla odpowiedników handlowych w formie tradycyjnej. W celu weryfikacji założeń hipotezy I istotne jest określenie przełożenia zastosowania ekstraktów na cenę finalną zaoferowanego konsumentowi towaru. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wprowadzenie ekstraktów do koacerwatu determinuje wzrost ceny o około 38% w porównaniu do preparatu referencyjnego. Ponadto, w porównaniu do opracowanych tradycyjnych płynów określona cena za litr jest znacznie wyższa. Wynika to, z faktu, że aby otrzymać litr płynu w formie koacerwatu należy do jego wytworzenia zastosować przeciętnie 2 litry kompozycji wyjściowej. Jest to istotny wzrost, który może wpłynąć zarówno na decyzje producenta o opłacalności wytwarzania, jak również konsumenta, któremu oferowany jest towar. Biorąc pod uwagę wysokie zatężenie koacerwatów, które przekłada się na ich korzystne właściwości użytkowe, uzyskanie wysokich parametrów jakościowych związanych z bezpieczeństwem stosowania oraz możliwość zagęszczania wodą, a więc uzyskiwania większej ilości pełnowartościowego produktu oszacowana cena może zostać zaakceptowana na rynku. Istotne jest, że jej wartość mieści się w przedziale cen obserwowanych dla

produktów handlowych, często, jak wynika z przeprowadzonej w pracy analizy jakościowej płynów wykazujących się gorszymi właściwościami, szczególnie związanymi z bezpieczeństwem w stosunku do skóry.

Podsumowując uzyskane rezultaty można **jednoznacznie stwierdzić prawidłowość postawionej hipotezy I, że istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności. Ponadto wytwarzanie płynów do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatów z ekstraktami roślinnymi otrzymanymi w warunkach CO₂, warunkuje uzyskanie ich wysokiego bezpieczeństwa stosowania. Otrzymane wyniki badań wskazują tym samym na zasadność postawionej hipotezy III.**

Płyny do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu zawierające różne innowacyjne anionowe surfaktanty

Znane są anionowe surfaktanty o udowodnionym łagodnym działaniu na skórę. Ze względu na stosunkowo wysoką cenę jednostkową surowców są one stosowane stosunkowo rzadko i najczęściej tylko i wyłącznie w kosmetykach myjących, w szczególności przeznaczonych dla dzieci i niemowląt. Założone w pracy wytworzenie innowacyjność płynów do ręcznego mycia naczyń z tego rodzaju surfaktantami, nie wynika tylko i wyłącznie z braku tego typu związków w składzie obecnie występujących na rynku płynów, ale również otrzymania produktu w formie koacerwatu. Nieliczne doniesienia literaturowe z zakresu procesu koacerwacji dotyczą w niewielkim stopniu wytwarzania produktów chemii gospodarczej i kosmetyków, a podejmowana tematyka nie uwzględnia analizy problemu pod względem wykorzystania zaproponowanych przez autora grup anionowych surfaktantów. W ramach realizacji niniejszej pracy opracowano i wytworzono dziewięć płynów w formie koacerwatu, natomiast preparatem odniesienia była wytworzona na podstawie tej samej receptury kompozycja, w której jako składnik o działaniu myjącym zastosowano powszechnie stosowany etoksylowany laurylosiarczan sodowy (SLES). Założono, że otrzymane płyny będą wykazywać się odpowiednimi parametrami związanymi z funkcjonalnością i wysokim bezpieczeństwem stosowania oraz charakteryzować się optymalną ceną. Weryfikacja założonych hipotez badawczych (hipoteza I i IV) dotyczących tej części pracy wymagała przeprowadzenia dogłębnej analizy towaroznawczej wytworzonych prototypów.

W celu określenia bezpieczeństwa stosowania w stosunku do skóry wytworzonych prototypów płynów do ręcznego mycia naczyń założono i wykonano cztery rodzaje badań.

Pierwsze badania związane było określeniem potencjału drażniącego preparatów na skórę poprzez wyznaczenie liczby zeinowej. Jak wskazano jej wartość zależy od rodzaju zastosowanego anionowego surfaktantu. W badaniu potwierdzono doniesienia literaturowe dotyczące ograniczonego działania drażniącego tych związków na skórę. Uzyskiwane dla niektórych koacerwatów wartości poniżej 100 jednostek, i jak w przypadku płynu K_5 13 mg N/100 ml, wskazują, że mogą być one klasyfikowane, jako produkty mało drażniące lub niedrażniące. W przypadku analizowanej serii płynów uzyskane wartości wyznaczonego parametru (32,5% spadek wartości liczby zeinowej) wskazują na znaczącą poprawę bezpieczeństwa w stosunku do koacerwatu referencyjnego. Potwierdzeniem określonych w badaniu właściwości preparatów były określone dla nich zmiany pH roztworu albuminy wołowej. Obserwowana uśredniona zmiana tego parametru dla całej grupy płynów w porównaniu do płynu odniesienia plasowała się na poziomie w granicach 4,8%. Obserwowane spadki wartości pH wskazują na niższe działanie drażniące koacerwatów.

Kolejnym badaniem odnoszącym się do aspektów związanych z oddziaływaniem na skórę było określenie działania wysuszającego płynów na podstawie przeprowadzonych pomiarów korneometrycznych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono mniejsze wysuszenie skóry po zastosowaniu analizowanych koacerwatów. Określone wartości w przedziale 20 – 30% były niższe od uzyskanego dla płynu referencyjnego o 10%. Interesujący rezultat uzyskano dla płynu K_7, po zastosowaniu, którego wysuszenie skóry określono na bardzo niskim poziomie 8%. Jak wykazano modyfikacja składu płynu pod względem wykorzystania, jako podstawowy związek myjący różnych anionowych surfaktantów, określonych jako łagodne wpływa na uzyskanie korzystniejszych właściwości produktów pod względem ich działania wysuszającego. Określony spadek wartości tego parametru w stosunku do płynu referencyjnego o 28,9% wskazuje, że wytworzone płyny w formie koacerwatu są bezpieczniejsze w stosowaniu.

Oddziaływanie płynu na skórę związane jest z ingerencją jego składników (surfaktantów) w strukturę cementu międzykomórkowego naskórka. Skutkuje to zaburzeniem jego funkcji barierowych i intensyfikacją parowania wody z jego powierzchni. W celu określenia tego rodzaju działania płynów na skórę przeprowadzono pomiary TEWL. Badanie to, jak wskazują dane literaturowe określa stopień uszkodzenia naskórka. W przypadku analizowanej grupy płynów uzyskane wartości wyznaczonej wielkości są znacząco niższe od otrzymanych po aplikacji na skórę koacerwatu referencyjnego. Dla niektórych preparatów wartości TEWL są zbliżone do określonych dla powierzchni skóry, na której nie stosowano płynów, co świadczy o znikomym oddziaływaniu tych preparatów na skórę. Jak wskazano zastosowanie różnych

anionowych surfaktantów ma przełożenie na spadek wartości TEWL w stosunku do preparatu odniesienia o 22,6%, co świadczy, że wytworzone płyny cechują się wyższym bezpieczeństwem stosowania.

Uzyskane rezultaty badań odnoszących się do aspektów związanych z oddziaływaniem na skórę wskazują, że otrzymane koacerwaty z różnymi anionowymi surfaktantami wykazują wysokie bezpieczeństwo stosowania w tym kontekście. Jak wykazano korzystne charakterystyki preparatów wynikają z wprowadzenia do składu preparatów innowacyjnych anionowych surfaktantów. **Można, więc stwierdzić słuszność założonej w pracy hipotezy IV, że zastosowanie różnych innowacyjnych anionowych związków powierzchniowo czynnych, jako podstawowe związki myjące w płynie do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu, może warunkować uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.**

Uzyskanie bezpiecznych w stosowaniu płynów do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu zagwarantowane poprzez zastosowanie nowych, innowacyjnych dla tej grupy produktów anionowych surfaktantów niesie za sobą możliwość pogorszenia ich cech użytkowych. Konieczne było, zatem przeprowadzenie gruntownych badań, na podstawie których wyznaczono cechy danego produktu związane z jego głównym przeznaczeniem. Uzyskane dane liczbowe pozwoliły na weryfikację założonej w pracy hipotezy o możliwości wytwarzania płynów charakteryzujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania oraz akceptowalnymi przez konsumentów parametrami związanymi z funkcjonalnością.

Z danych literaturowych dotyczących procesu koacerwacji wynika, że specyficzna budowa otrzymanych poprzez jego zastosowanie produktów daje możliwość zwiększania ich lepkości przy rozcieńczaniu wodą. Z wyznaczonych zależności lepkości w funkcji dodawanej wody dla analizowanej grupy produktów wynika, że możliwe jest samodzielne kształtowanie tej cechy produktów przez konsumentów. W prawdzie w zależności od rodzaju zastosowanego anionowego surfaktantu do wytworzenia koacerwatu podatność na zmiany lepkości jest różna, ale w większości preparatów można było uzyskać lepkości obserwowane dla płynów handlowych, przy niewielkim udziale wprowadzanej wody. Otrzymane charakterystyki dla koacerwatów pozwalają ponadto stwierdzić, że niemal dwukrotne rozcieńczenie produktu pozwala na otrzymanie konsystencji produktu akceptowalnej przez konsumenta. Cecha ta niesie za sobą możliwość nie tylko samodzielnego regulowania lepkości, ale pozwala użytkownikowi dostosować poziom zateżenia płynu w zależności od jego potrzeb. Ważne jest, że czas mieszania z wodą tego typu produktów jest stosunkowo krótki i nie przekracza obserwowanych dla produktów handlowych.

Mając na uwadze fakt, że otrzymane produkty są fazą zawierającą wysokie stężenie surfaktantów, wydzieloną z kompozycji wyjściowej powinny wykazywać się one wysoką skutecznością i efektywnością działania. Na podstawie badania oceny zdolności myjącej stwierdzono, że analizowana grupa koacerwatów charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami detergacyjnymi, korzystniejszymi niż ich odpowiedniki w formie tradycyjnej. Istotne jest jednak, w jaki sposób rodzaj innowacyjnego anionowego surfaktantu wpływa na tą cechę produktu. Z określonej korelacji odnoszącej się do koacerwatu referencyjnego wynika, że częściowa zamiana surfaktantu podstawowego na inny rodzaj związku wpłynęło na 19% wzrost zdolności myjących koacerwatów, a otrzymane wyniki były zbliżone bądź lepsze od uzyskiwanych dla produktów handlowych.

Kolejną ważną cechą płynów do ręcznego mycia naczyń jest zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych. Zbyt wysoka wartość tego parametru niesie za sobą niebezpieczeństwo w postaci intensyfikacji wymywania cennych lipidów z naskórka, a więc pośrednio wpływa na bezpieczeństwo produktu. Ponadto ze względu na dość znaczną ilość związków w produktach spożywczych, które pod względem budowy są surfaktantami, od płynów do ręcznego mycia naczyń nie wymaga się już zbyt wysokiego działania odtłuszczającego. W przeprowadzonym badaniu oceny zdolności emulgowania tłuszczu dla koacerwatów otrzymano wartości odpowiadające płynom handlowym. Ponadto istotne jest, że w przypadku badanej grupy produktów wpływ na wartość ocenianego parametru ma rodzaj stosowanego surfaktantu. Niewielki spadek jego wartości dla wszystkich płynów z grupy w porównaniu do kompozycji odniesienia (K_0), może wynikać z określonych dla większości z nich niższych stężeń substancji aktywnych w porównaniu do koacerwatu referencyjnego. Podobne rezultaty uzyskiwano w ocenie właściwości pianotwórczych, na podstawie której dla analizowanej serii koacerwatów określono niewielki (3,2% wartości) spadek zdolności pianotwórczej w porównaniu do płynu referencyjnego.

Wytworzenie płynów w formie koacerwatu, których wysokie bezpieczeństwo stosowania uzyskano poprzez dobór odpowiedniego rodzaju anionowego surfaktantu wpływa na znaczny wzrost oszacowanej ceny dla oferowanych towarów. Jak wynika z analiz zastąpienie w połowie w kompozycji wyjściowej do wytworzenia koacerwatu podstawowego surfaktantu, najczęściej wykorzystywanego w produkcji (SLES), na inny rodzaj związku przekłada się na ponad 33% wzrost oszacowanej ceny. Istotne jest jednak, że jej oszacowana wartość dla płynów nadal mieści się w przedziale obserwowanym dla produktów handlowych, natomiast same produkty odznaczają się zdecydowanie wyższym bezpieczeństwem stosowania oraz w większości przypadków korzystniejszymi parametrami związanymi z funkcjonalnością.

Zatężona forma płynu oraz możliwość modyfikacji lepkości poprzez rozcieńczanie wodą daje możliwość uzyskania większej ilości produktu i jego większą wydajność. Forma koncentratu niesie za sobą korzystne skutki ekologiczne i ekonomiczne (zmniejszenia objętości opakowań płynów przełoży się na ograniczenie ilości generowanych odpadów, koszty ich składowania i utylizacji). Ponadto wyższe bezpieczeństwo w stosunku do środowiska naturalnego wynikać może z ograniczenia transportowanej masy produktu (niższa masa produktu, mniejsze opakowania jednostkowe, mniejsze opakowania zbiorcze, a co za tym idzie mniejsze zużycie paliw i jego koszt).

Podsumowując, założona w celu realizacji pracy **hipoteza I, że istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, zbliżonych cenowo do produktów rynkowych, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem, bez drastycznego zmniejszenia ich funkcjonalności jest słuszna.** Jej potwierdzeniem jest opracowanie i wytworzenie płynów w formie koacerwatu, w których zastosowano innowacyjne anionowe surfaktanty. Z przeprowadzonych badań wynika, że są to pełnowartościowe produkty o wysokich walorach jakościowych. Odpowiednie parametry jakościowe, w szczególności założone w celu pracy wysokie bezpieczeństwo stosowania zostało osiągnięte poprzez wprowadzenie, jako podstawowe związki o działaniu myjącym dotychczas niewykorzystywanych rodzajów anionowych surfaktantów. **Pozytywnie zweryfikowano, tym samym założoną hipotezę IV, że zastosowanie różnych innowacyjnych anionowych związków powierzchniowo czynnych, jako podstawowe związki myjące w płynie do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu, może warunkować uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania.**

Empiryczna weryfikacja wszystkich hipotez badawczych pozwala, zgodnie z zasadami logiki, na stwierdzenie prawidłowości sformułowanej tezy pracy. **Istnieje możliwość wytworzenia innowacyjnych płynów do ręcznego mycia naczyń, charakteryzujących się bardzo wysokim bezpieczeństwem stosowania i względnie niską ceną, bez znaczącego zmniejszenia ich funkcjonalności.**

Zaprezentowana problematyka, zaproponowane autorskie rozwiązania oraz wnioski wynikające z realizacji badań empirycznych stanowią realizację zasadniczego celu rozprawy. Niezależnie od zaproponowanych koncepcji w obszarze rozwiązań recepturalnych w obszarze wytwarzania i oceny jakości płynów do ręcznego mycia naczyń, wykazanych na drodze analizy towaroznawczej wysokim bezpieczeństwem stosowania należy uznać, że istnieje wiele problemów i zagadnień szczegółowych wymagających pogłębionych studiów, co w ocenie autora stanowi pole do dalszych badań naukowych.

7. Bibliografia

1. Nielsen, The Dirt on Cleanings – Home Cleaning/Laundry Attitudes and Trends Around the World: http://www.nielsen.com/content/dam/niensenglobal/de/docs/Nielsen%20Global%20Home%20Care%20Report_2016.pdf.
2. Klimczak B.: Mikroekonomia, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław, 1998.
3. Mynarski S.: Analiza rynku. Makromechanizmy, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków, 2000.
4. Wrzosek W.: Funkcjonowanie rynku, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2002.
5. Bremond J., Couet J.F., Salort M.M.: Kompendium wiedzy o ekonomii, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
6. Chotkowski, J.: Rynek jako podstawowa instytucja gospodarki-pojęcie, struktury, efektywność, Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. Ekonomia i Organizacja Gospodarki Żywnościowej, Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2013, 101, 54 – 65.
7. Czarny B.: Wstęp do ekonomii, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2006.
8. Nasiłowski M.: System rynkowy, Podstawy mikro i makroekonomii, Wydawnictwo Key Text, Warszawa 2016.
9. Milewski R., Kwiatkowski E.: Podstawy ekonomii, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
10. Begg D., Fischer S., Dornbusch R.: Makroekonomia, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2007.
11. Begg D., Fischer S., Dornbusch R.: Mikroekonomia, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2007.
12. Bolecki B.: Handel detaliczny artykułami chemii gospodarczej w Polsce 2016. Analiza rynku i prognozy rozwoju na lata 2016–2021, PMR Consulting & Research.
13. <http://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/branza-chemii-gospodarczej-w-chwilowym-odwrocie> (stan z dnia 28.01.2017).
14. Dane AC Nielsen, Panel Handlu Detalicznego (2011), raport analityczny
15. Euromonitor International: Country Report - Dishwashing in Poland 2016. <http://www.euromonitor.com/dishwashing-in-poland/report>
16. Rośnie rynek produktów do zmywania naczyń, Chemia i Biznes. Rynek Kosmetyczny i Chemii Gospodarczej, 2016, 1, 58 – 58.
17. Gambogi J., Arvanitidou E.S., Lai K.Y: Light-duty liquid detergents, w: Lai K.Y (red.): Liquid Detergents. Second edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, 171 – 238.
18. Shi, J., Scheper W. M., Sivik M. R., Jordan G T., Bodet J. F., Song B. X.: Dishwashing Detergents for Household Applications, w: Showell, M. S. (red.): Handbook of Detergents. Part D Formulations, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, 105 – 152.
19. Gambogi J., Kennedy S., Ambundo E.: Dishwashing with detergents, w: Zoller U. (red.): Handbook of detergents. Part E – Applications, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2009, 39 – 68.
20. Wasilewski T.: Funkcjonalność i bezpieczeństwo koncentratów płynów do ręcznego mycia naczyń, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy, Radom, 2013.
21. Broze G.: Handbook of detergents. Part A: Properties, Marcel Dekker, New York, 1999.
22. Hauthal H.G., Wagner G., Household cleaning, care and maintenance products, H.Ziolkowsky GmbH, 2004.
23. Przondo J.: Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2007.
24. Schick M. J.: Nonionic surfactants. Physical chemistry, Marcel Dekker, New York, 1997.
25. Wasilewski T.: Influence of co-solvents on quality of hand dishwashing liquids, Current Trends in Commodity Science, Proceedings of the 8th International Commodity Science Conference (IGWT), Wyd. AE w Poznaniu, 2005, 885 – 892.
26. Wasilewski T., Przondo J., Gorzelak J.: Use of magnesium lauryl ether sulfates and alkylbenzene sulfonates in hand dishwashing liquids, Przemysł Chemiczny, 2011, 90, 1586 – 1592.
27. Wasilewski T., Sulek M.W., The influence of micelle shape, size and the organization degree on the viscosity of cleansing products, Wiadomości PTK, 2006, 9, 14 – 20.
28. Sulek M.W., Wasilewski T., Czarnota R.: Jakość modelowych płynów do mycia naczyń jako funkcja składu produktów zawierających dwa anionowe związki powierzchniowo czynne, Towaroznawcze Problemy Jakości, 2004, 1, 96 – 101.
29. Zieliński R.: Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, 2010.
30. Wasilewski T., Seweryn A., Czerwonka D.: The effect of the type of plant extract and sodium chloride content on the rheolo-gical properties of hand dishwashing fluids, Current Trends in Commodity Science, Proceedings of the 13th International Commodity Science Conference (IGWT), Wyd. UE w Poznaniu, 2005, 175 – 195.
31. Wasilewski, T., Seweryn, A.: Effect of the hydrophobic plant extract and sodium chloride content on the rheological properties of hand dishwashing liquids, Przemysł Chemiczny, 2016, 95(4), 778 – 783.

32. Rosen M.J.: Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
33. Walker L.M.: Rheology and structure of worm-like micelles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6, 451 – 456.
34. Wang Z., Diao Z., Liu F., Li G., Zhang G.: Microstructure and rheological properties of liquid crystallines formed in Brij 97/water/IPM system, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297, 813-818.
35. Yang J.: Viscoelastic wormlike micelles and their applications, *Current opinion in colloid & interface science*, 2002, 7(5), 276 – 281.
36. Balzer D.: Surfactant properties, w: Balzer D., Luders H. (red.): *Nonionic Surfactants: Alkyl Polyglucosides*, Marcel Dekker, New York, 2000, 85-278.
37. Kalur G.C., Raghavan S.R.: Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points: rheology and phase behavior, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18), 8599 – 8604.
38. Żuchowski J.: Zarządzanie jakością procesów, produktów i środowiska, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
39. Tkacz K., Korzeniowska-Ginter R., Żywica R., Banach J. K., Więk A.: Jakość szamponów przeciwłupieżowych w ocenie konsumentów, *Szkice Humanistyczne*, 2014, 4(36), 387 – 397.
40. Calzolari, C.: Cechy towaru, nowe rozwiązania technologiczne a jakość. *Zeszyty Naukowe. Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Seria 1, Wydawnictwo AE w Poznaniu, Poznań*, 1989, 5 – 16.
41. Klimaszewska E.: Kształtowanie i ocena jakości preparatów do czyszczenia z udziałem surowców wtórnych, *Mazowsze Studia Regionalne*, 2013, 13, 83 – 105.
42. Rusinek-Przystupa, E.: Stosowanie detergentów w środkach codziennego użytku, *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 2016, 97(2), 156 – 160.
43. Chochół A., Kukulska I.: Badanie i ocena jakości wybranych mydeł toaletowych, *Zeszyty Naukowe/Akademia Ekonomiczna w Krakowie*, 2003, 630, 5 – 14.
44. Polefka T.: Surfactants Interaction with Skin, w: Broze G. (red.): *Handbook of Detergents. Part A: Properties*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999, 433 – 468.
45. Jackson C.T., Paye M., Maibach H.: Mechanism of Skin Irritation by Surfactants and Anti-Irritants for Surfactants Base Products, w: Barel A., Paye M., Maibach H. (red.): *Handbook of Cosmetic Science and Technology, Fourth Edition*, CRC Press, New York, 2014, 353 – 365.
46. Lips A., Ananthapadmanabhan K.P., Vethamuthu M., Hua X.Y., Yang L., Vincent C., Deo N., Somasundaran P.: Role of Surfactant Micelle Charge in Protein Denaturation and Surfactant-Induced Skin Irritation, w: Rhein L. (red):. *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics Third Edition*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, 177 – 189.
47. Nielsen G.D, Nielsen J.B, Andersen K.E., Grandjean P.: Effects of industrial detergents on the barrier function of human skin, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 2000, 6(2), 138 – 142.
48. Otzen D.: Protein-Surfactant interactions: A tale of many states, *Biochimica et Biophysica Acta.*, 2011, 1814(5), 562 – 591.
49. Grammer N.Y., Fitzpatrick J.E., Jackson R.L., Horton h., Damiano M.A.: Comparison of the irritancy of hand dishwashing liquids with modified patch testing methods, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1996, 35, 258 – 260.
50. Leleń K., Arct J., Majewski S.: Reduction of irritations caused by household and home care products, *SOFW-Journal*, 2009, 135, 50 – 55.
51. Arct J., Niemyńska P., Dzierżgowski S.: Irritation potential of surfactants, *Polish Journal of Cosmetology*, 2013, 16(3), 190-195.
52. Leleń K., Arct J., Majewski S., Modrzyk B., Proczek J.: Irritation activity and cosmetic products - surface active, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2007, 4, 66 – 72.
53. Bajpai, D., Tyagi, V. K.: Laundry detergents: an overview, *Journal of Oleo Science*, 2007, 56(7), 327 – 340.
54. Davis G.A., Dickey P., Duxbury D., Griffith B., Oakley B., Cornell K.: Household cleaners: environmental evaluation and proposed standards for general purpose household cleaners, *Center for Clean Products and Clean Technologies, University of Tennessee*, 1992.
55. Bojarowicz H., Wojciechowska M., Gocki J.: Substancje konserwujące stosowane w kosmetykach oraz ich działanie niepożądane, *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 2008, 89(1), 30 – 33.
56. Rodewald D.: Ocena trwałości mikrobiologicznej preparatów kosmetycznych w opakowaniach polimerowych modyfikowanych nanosrebrem, *Praca doktorska, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Poznań*, 2013.
57. Lee C.H., Howard I.M.: Sodium Lauryl Sulfate, w: Chew A., Maibach H.I. (red.): *Irritant Dermatitis*, Springer-Verlag, Berlin, 2006, 257 – 267.
58. Goffin V., Paye M., Pierard G.E.: Comparison of in vitro predictive tests for irritation induced by anionic surfactants, *Contact Dermatitis*, 1995, 33, 38 – 41.
59. Barel A., Paye m., Maibach H. I.: *Handbook of Cosmetic Science and Technology, Third Edition*, CRC Press, New York, 2009.
60. Simion F.A.: In vivo models of skin irritation, *Irritant Dermatitis*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, 489 – 499.

61. Morrison Jr B.M., Paye M.: A comparison of three in vitro screening tests with an in vivo clinical test to evaluate the irritation potential of antibacterial liquid soap, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1995, 46, 291 – 299.
62. Zeidler U.: Physico-chemical in vitro methods for determination of the skin compatibility of surfactants, *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan*, 1986, 20(1), 17 – 26.
63. Robinson M.K., McFadden J.P., Basketter D.A.: Validity and ethics of the human 4-h patch test as an alternative method to assess acute skin irritation potential, *Contact Dermatitis*, 2001; 45, 1 – 12.
64. Grammer N.Y., Fitzpatrick J.E., Jackson R.L., Horton H., Damiano M.A.: Comparison of the irritancy of hand dishwashing liquids with modified patch testing methods, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1996, 35, 258 – 260.
65. Frosch P.J., Kligman A.M.: The soap chamber test: a new method for assessing the irritancy of soaps, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1979, 1(1), 35 – 41 .
66. Hubbard A.W., Moore L.J., Clothier R.H., Sulley H., Rollin K.A.: Use of in vitro methodology to predict the irritancy potential of surfactants, *Toxicology in vitro*, 1994, 8(4), 689 – 691.
67. Pezron I., Galet L., Clausse D.: Surface interaction between a protein monolayer and surfactants and its correlation with skin irritation by surfactants, *Journal of colloid and interface science*, 1996, 180(1), 285 – 289.
68. Foster J.E.: A Physical-chemical study of zein in aqueous detergent solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 1949, 53, 175 – 183.
69. Götte E.: (1964) Skin compatibility of tensides measured by their capacity for dissolving zein protein w: The fourth international congress on surface active substances, Brussels, Belgium, 1964, 83 – 90.
70. Imokawa G., Sumura K., Katsumi M.: Study on skin roughness caused by surfactants: II. Correlation between protein denaturation and skin roughness, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1975, 52, 484 – 489
71. Tavss E.A., Eigen E., Kligman A.M.: Anionic detergent-induced skin irritation and anionic detergent-induced pH rise of bovine serum albumin, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1988, 39, 267 – 272,
72. Kelley D., McClements D.J.: Interactions of bovine serum albumin with ionic surfactants in aqueous solutions, *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1), 73 – 85.
73. Deo N., Jockusch S., Turro N. J. Somasundaran P.: Surfactant interactions with zein protein, *Langmuir*, 2003, 19(12), 5083 – 5088.
74. Fischer H.F. Scheuermann C., Hase H., Krause: Mild to the skin anionic tensides of basic protein aminolysates preparations containing them, and their use, US Patent 4,338,214, 1982.
75. Blake-Haskins J.C., Scala D., Rhein L.D., Robbins C.R.: Predicting surfactant irritation from the swelling response of a collagen film, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1986, 37, 199 – 210.
76. Chomiczewska D., Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B.: Kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia. Część III. Nieinwazyjne metody oceny właściwości biofizycznych skóry, *Medycyna Pracy*, 2010, 61(4), 457 – 466.
77. Grubauer G., Elias P.M., Feingold, K.R.: Transepidermal water loss: the signal for recovery of barrier structure and function, *Journal of Lipid Research*, 1989, 30(3), 323 – 333.
78. Dobrev H.: Use of Cutometer to assess epidermal hydration, *Skin research and technology*, 2000, 6(4), 239 – 244.
79. Savenko V.I., Schukin E.D.: New applications of the Rebinder effect in tribology. A review, *Wear*, 194, 1996, 86 – 94.
80. Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, (Dz. Urz. UE L 104, 08.04.2004).
81. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów (Dz. U. UE L 396, 30.12.2006).
82. Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, (Dz. Urz. UE L 353/2, 31.12.2008).
83. Blagojević S.N., Blagojević M.S., Pejić N.D.: Performance and Efficiency of Anionic Dishwashing Liquids with Amphoteric and Nonionic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19 : 363 – 372
84. Ahmed Zaid T., Bensari L., Benmaza K. Chitour C.E., Canselier J.P.: Response surface methodology as an approach to the optimization of a dishwashing detergent, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 2007, 44, 94 – 101.
85. Alameda E.J., Rodriguez V.B., Moreno B.B., Olea J.N., Vaz D.A.: Bath-substrate-flow method for evaluating the deterative and dispersant performance of hard-surface detergents, *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2003, 42, 4303 – 4310.
86. Anstett R.M., Schuck E.J.: A miniature dishwashing evaluation method, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1966, 43, 576 – 580.
87. Miller C.A., Raney K.H.: Solubilization – emulsification mechanism of detergency, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 74, 169 – 215.
88. PN-C-77003: 1997, Wyroby chemii gospodarczej- Płynne środki do ręcznego mycia naczyń - Wymagania i badania, 1997.

89. Jakubicki G., Warschewsky D.: Concentrated liquid detergent composition containing alkyl benzene sulfonate and magnesium, EP 0487169 B1, 1996.
90. Pancheri E.J., Oh Y.S., Wise R.M.: Liquid detergent composition containing polymeric surfactant, US Patent 4904359, 1990.
91. Nitsch Ch., Huttman G.: Recommendation for the quality assessment of the cleaning performance of hand dishwashing detergents, SOFW-Journal, 2002, 128, 11 – 15.
92. Hartwig G.M.: Automatic determination of the foam end point in a simulated dishwashing test, Journal of American Oil Chemist's Society, 45, 1968, 661 – 665.
93. ASTM D 4009 – 92, Standard guide for foam of hand dishwashing detergents, 1997.
94. Leenerts L.O., Myers H.J.: Qualitative foam stability evaluation of hand dishwashing detergents, Journal of American Oil Chemist's Society, 1957, 34, 361 – 363.
95. PN-EN 12728: 2001, Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie zdolności pianotwórczych. Metoda wytwarzania piany perforowanym krążkiem, 2001.
96. PN-ISO 696: 1994, Środki powierzchniowo czynne. Oznaczania zdolności pianotwórczych zmodyfikowaną metodą Rossa- Milesa, 1994.
97. Raport konsumencki, Shell Development Company, 1987.
98. Deguchi, K., Saito, K., and Saijo, H.: Neutral liquid detergent composition, US Patent 5,154,850, 1992.
99. Aronson M.P., Larrauri E.A., Hussain Z.J.: Light duty liquid detergent composition, EP 0013585, 1980.
100. Margosiak M.L., Paredes R., Eli D.R., Tighe J.: Ordered liquid crystalline cleansing composition with suspended air, US Patent 7919441, 2011.
101. Benite S.: Microencapsulation. Methods and industrial applications, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
102. Vinuesa E.M.P.P., Gonzales D.A., Asmanidou A., Prieto S.F.: Liquid detergent composition with abrasive particles, US Patent 20130072417, 2012.
103. Giesen B., Zalka D., Middelhaue B., Hofmann R., Legel D.: Dishwashing detergent with enhanced cleaning effect, US Patent 6225272, 2001.
104. Soldanski H.D., Giesen B.: Transparent abrasive cleaning product, especially manual dishwashing liquid, US Patent 20070167345, 2006.
105. Wasilewski T., Nachyła A.: Preparaty wielofazowe jako nowoczesna forma kosmetyków i produktów chemii gospodarczej, Towaroznawcze Problemy Jakości, 2006, 1, 111 – 124
106. Wasilewski T., Bujak T.: Płyny do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu, Sulek M.W., Zielinski R. (red.): Wybrane problemy jakości kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej, Wyd. ITeE w Radomiu, 2010, 106 – 119.
107. Wasilewski T.: Coacervates as a modern delivery system of hand dishwashing liquids, Journal of Surfactants and Detergents, 2010, 13, 513 – 520.
108. Wasilewski T., Coacervation process for manufacture of modern hand dishwashing liquids, SOFW-Journal, 2009, 8, 37 – 44.
109. Wasilewski T., Bujak T.: Effect of the type of nonionic surfactant on the manufacture and properties of hand dishwashing liquids in the coacervate form, Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014, 53, 13356 – 13361.
110. Seweryn A., Wasilewski T., Bujak T.: Effect of salt on the manufacturing and properties of hand dishwashing liquids in the coacervate form, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(4), 1134 – 1141.
111. Scheibel J.J., Cripe A., Kott A.L., Connor D., et al. Dishwashing detergent compositions containing mixtures or crystallinity-disrupted surfactants, US Patent 6,774,099, 2004.
112. Sulek M.W., Wasilewski T.: Sposób wytwarzania skoncentrowanego płynu do ręcznego mycia naczyń w formie koacerwatu, Patent PL P387339, 2012.
113. Bolzoni G., Galli M., Lodola R., Schiavina A., Taino G.: Dishwashing compositions, EP 1939274, 2007.
114. Ofosu-Asante K.: Concentrated liquid or gel light duty dishwashing detergent compositions containing calcium ions and disulfonate surfactants, US Patent 5417893, 1995.
115. Balzer D.: Microemulsion cleaning compositions containing surfactants, US Patent 5858954, 1999.
116. Wasilewski T.: A new concept on formulations of cosmetics assigned for washing, Towaroznawcze Problemy Jakości, 2007, 4, 56 – 65.
117. Drapier J., Galvex M., Kerzmann N., Jakubicki G.: Microemulsion light duty liquid cleaning compositions, US Patent 6121228, 2000.
118. Cohen L., Moreno A., Berna J.L.: Linear Alkylbenzene Sulfonate Magnesium Salts: a contribution to mildness and performance, Journal of Surface Science and Technology, 1997, 13, 59 – 71.
119. Cohen L., Moreno A., Berna J.L.: LAS magnesium salts - a contribution to mildness and performance, Tenside, Surfactants, Detergents, 1998, 35, 265 – 269.
120. Cohen L., Soto F., Melgarejo A., Roberts D.W.: Performance of Φ -sulfo fatty methyl ester sulfonate versus linear alkylbenzene sulfonate, secondary alkane sulfonate and α -sulfo fatty methyl ester sulfonate, Journal of Surfactants and Detergents, 2008, 11, 181 – 186.

121. Cohen L., Trujillo F.: Performance of sulfoxylated fatty acid methyl esters, *Journal of Surfactants and Detergents*, 1999, 2, 363 – 365.
122. Soldanski H.D., Giesen B.: Transparent abrasive cleaning product, especially manual dishwashing liquid, US Patent 7393820, 2008.
123. Cox M.F., Weerasooriya, U.: Impact of molecular structure on the performance of methyl ester ethoxylates, *Journal of Surfactants and Detergents*, 1998, 1, 11 – 22.
124. Lim W.H., Salmiah A.: Dishwashing performance of mixed palm stearin sulfonated methyl esters and polyoxyethylene sorbitan esters, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2002, 5, 33 – 38.
125. Lim W.H., Salmiah A.: Dishwashing performance of mixed palm stearin sulfonated methyl esters—nonylphenol ethoxylate alcohol, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2004, 7, 53 – 58.
126. Bozetine I., Zaid T., Chitour C.E., Canselier J.P.: Optimization of an alkylpolyglucoside-based dishwashing detergent formulation, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2008, 11, 299 – 305.
127. Andree H, Middelhaue B.: Possibilities of the use of alkylpolyglucosides in detergents and cleaning liquids, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 1991, 28, 413 – 418.
128. Nieendick C., Schmid K.H.: Alkylpolyglucosides: a new generation of surfactants for the use in manual dishwashing agents, *Chimica Oggi*, 1995, 13(9), 42 – 45.
129. Sulek M.W., QiuXiao L., Yongqiang S., Hreczuch W.: Globalne trendy gospodarcze w sektorze środków powierzchniowo czynnych, *Przemysł Chemiczny*, 2010, 89(10), 1316 – 1318
130. Hill K., Rhode O.: Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 1999, 101, , 25 – 33.
131. Piispanen P.S.: Synthesis and characterization of surfactants based on natural products, *Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm*, 2002.
132. Piispanen P.S., Persson M., Claesson P., Norin T.: Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 2. Structure/property relationships - foaming, disperison, and wetting, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2004, 7(2), 161 – 167.
133. Freddy A.B., Ortiz R., Gehring T.A., Koyuneu B., Decraene K., Keuleers R.R.F., Maddox T.P., Bettiol J.L.P.: Liquid hand dishwashing detergent composition, US Patent 2,010,019,7553 , 2010.
134. Perez-Prat V.E.M., Asmanidou A.: Liquid detergent composition, EP 2412792 A1, 2012.
135. Koyuncu B., Keuleers R., Maddox T.P., Bettiol J-L.: Liquid hand dishwashing detergent composition, WO2010088164, 2010.
136. Koyuncu B., Keuleers R.R.F., Maddox T.P., Bettiol J.L.P.: Liquid hand dishwashing detergent composition, US Patent 2,010,019,7554, 2010.
137. Pancheri E.J., Oh Y.S., Wise R.M.: Liquid detergent composition containing polymeric surfactant, US Patent 4,904,359, 1990.
138. Jacques A., Leonard I.: Antibacterial liquid hand cleaning compositions containing a hydroxy containing organic acid, US Patent 6147039, 2000.
139. Buisker D., Dr. Meine G., Soldanski H-D., Sonnenschein F.: Hand dishwashing detergent with antibacterial properties, DE 102009005791, 2010.
140. Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M.H.A., Ghafoor K., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M.: Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review, *Journal of Food Engineering*, 2013, 117(4), 426 – 436.
141. Dobrzyńska-Inger A., Kostrzewa D., Rój E., Grzęda K., Kowalski R.: Wydzielanie olejów z krajowych surowców roślinnych przez ekstrakcję nadkrytycznym ditlenkiem węgla, *Przemysł Chemiczny*, 2014, 93, 480 – 484.
142. Rój E., Dobrzyńska-Inger A., Kostrzewa D., Kołodziejczyk K., Sojka M., Król B., Miszczak A., Markowski J.: Extraction of berry seed oils with supercritical CO₂, *Przemysł Chemiczny*, 2009, 88(12), 1325 – 1330.
143. Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D.: Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, *Żywność Nauka Technologia, Jakość*, 2005, 12(4), 5 – 16.
144. Sahena F., Zaidul I.S.M., Jinap S., Karim A.A., Abbas K.A., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M.: Application of supercritical CO₂ in lipid extraction—a review, *Journal of Food Engineering*, 2009, 95(2), 240 – 253.
145. Scalia S, Giuffreda L, Pallado P.: Analytical and preparative supercritical fluid extraction of chamomile flowers and its comparison with conventional methods, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, 21, 549 – 558.
146. Sikora E., Olszańska M., Ogonowski J.: Zastosowanie w szamponach ekstraktu z mydlnicy oraz ekstraktu z pokrzywy otrzymanego w warunkach nadkrytycznego ditlenku węgla. *Przemysł Chemiczny*, 2016, 95, 232 – 235.
147. Sikora E., Michorczyk P., Olszańska M., Ogonowski J.: Supercritical CO₂ extract from strawberry seeds as a valuable component of mild cleansing compositions, *International Journal of Cosmetic Science*, 2015, 37(6), 574-578.

148. Klimaszewska E., Małysa A., Zięba M., Rój E., Wasilewski T.: Zastosowanie hydrofobowego ekstraktu z nasion jeżyny otrzymanego przez ekstrakcję nadkrytycznym ditlenkiem węgla do wytwarzania maseczek kosmetycznych, *Przemysł Chemiczny*, 2016, 95, 1151 – 1156.
149. Sikora E., Ogonowski J., Lulek P.: Zastosowanie ekstraktów z nasion czarnej porzeczki i truskawki, otrzymanych przez ekstrakcję nadkrytycznym CO₂, w łagodnych kompozycjach myjących, *Przemysł Chemiczny*, 2014, 93, 339 – 342.
150. Vogt O., Ogonowski J.: Application of supercritical CO₂ extract of oak bark in shower gels, *Przemysł Chemiczny*, 2016, 95(10), 1960 – 1963.
151. Vogt O., Sikora E., Ogonowski J.: The effect of selected supercritical CO₂ plant extract addition on user properties of shower gels, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2014, 16(4), 51 – 54.
152. Wasilewski T., Ogorzałek M., Klimaszewska E., Rój E., Zalewska M.: Influence of plant extracts obtained under supercritical carbon dioxide conditions on applicable properties of fabric softeners, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2016, 2, 104 – 112.
153. Wasilewski T., Czerwonka D., Piotrowska U.: Effect of the Concentration of Hop Cone Extract on the Antibacterial, Physico-Chemical and Functional Properties of Adhesive Toilet Cleaners, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 2016, 53(4), 368 – 374.
154. Seweryn A., Wasilewski T., Czerwonka D.: Assessment of parameters associated with the safety of using hand dishwashing liquids containing berry seed extracts, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2016, 3, 152 – 166.
155. Wasilewski T., Seweryn A., Bujak, T.: Supercritical carbon dioxide blackcurrant seed extract as an anti-irritant additive for hand dishwashing liquids, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2016, 9(2), 114 – 121.
156. Wasilewski T., Seweryn A., Krajewski M.: Improvement in the Safety of Use of Hand Dishwashing Liquids Through the Addition of Hydrophobic Plant Extracts, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19(6), 1315 – 1326.
157. Wasilewski T., Czerwonka D., Seweryn A.: Wykorzystanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z oleju rzepakowego do wytwarzania samoprzylepnych preparatów przeznaczonych do utrzymywania czystości toalet, *Przemysł Chemiczny*, 2016, 95: 784 – 788.
158. Seweryn A., Wasilewski T.: Wpływ stężenia hydrofobowego ekstraktu z rumianku na funkcjonalność płynów do ręcznego mycia naczyń, w: Wasilewski T., Klimaszewska E. (red.): Zastosowanie ekstraktów roślinnych pozyskiwanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ w kosmetykach i produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno- Humanistycznego w Radomiu, Radom, 2016, 113 – 125.
159. Seweryn A., Wasilewski T.: Zastosowanie ekstraktów z roślin zielnych, pozyskiwanych w warunkach nadkrytycznego CO₂ do wytwarzania bezpiecznych w stosowaniu płynów do ręcznego mycia naczyń, w: Wasilewski T., Zieliński R., Żuchowski J. (red.): Jakość wybranych kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2016, 148 – 160.
160. Wasilewski T., Seweryn A.: Wpływ stężenia hydrofobowego ekstraktu z nasion jeżyny na funkcjonalność płynów do ręcznego mycia naczyń, w: Wasilewski T., Zieliński R., Żuchowski J. (red.): Wybrane aspekty jakości kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej, Jakość wybranych kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2016, 161 – 171.
161. Wasilewski T., Seweryn A.: Effect of the type of herbal extract obtained under supercritical CO₂ conditions on the functionality of hand dishwashing liquids, w: Pashova S. (red.): Commodity Science in a Changing World - Proceedings Scientific Works, University of Economics – Varna, 2016, 645 – 651.
162. Wasilewski T., Czerwonka D., Seweryn A., Piotrowska U., Żuchowski J.: Application of sage (*Salvia L. Officinalis*) supercritical CO₂ extract to manufacture of all purpose cleaners, w: Pashova S. (red.): Commodity Science in a Changing World - Proceedings Scientific Works, University of Economics – Varna, 2016, 652 – 657.
163. Sułek M. W., Wasilewski T., Sas W., Piotrowska U., Seweryn A., Bujak T., Klimaszewska E., Ogorzałek M., Bąk-Sowińska A.: The role of plant extracts in shaping rheological properties of make-up removal lotions, w: Błaszczak A. (red.): Current Trends in Commodity Science. Innovations and Product Quality, Wydawnictwo UE w Poznaniu, Poznań, 2013, 75 – 87.
164. Sułek M.W., Wasilewski T., Ogorzałek M., Bąk-Sowińska A., Klimaszewska E., Piotrowska U., Seweryn A., Bujak T., Sas W.: Kind of solubilizer influence on shaping chosen properties of hand dishwashing liquids containing plant extracts, w: Wieczorek D. (red.): Current Trends in Commodity Science. Household and Personal Care Products, Wydawnictwo UE w Poznaniu, 2013, 54 – 64.
165. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Ogorzałek M., Bąk-Sowińska A., Seweryn A., Piotrowska U., Bujak T., Sas W.: Influence of solubilizer concentration on usable properties of hand dishwashing liquids containing plant extracts, w: Wieczorek D. (red.): Current Trends in Commodity Science. Household and Personal Care Products, Wydawnictwo UE w Poznaniu, Poznań, 2013, 77 – 88.
166. Bushman B.S., Phillips B., Isbell T., Ou B., Crane J.M., Knapp S.J.: Chemical composition of caneberry (*Rubus* spp.) seeds and oils and their antioxidant potential, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(26), 7982 – 7987.

167. Zlatanov, M. D. Lipid composition of Bulgarian chokeberry, black currant and rose hip seed oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1999, 79(12), 1620 – 1624.
168. Yang B., Ahotupa M., Määttä P., Kallio, H.: Composition and antioxidative activities of supercritical CO₂-extracted oils from seeds and soft parts of northern berries, *Food Research International*, 2011, 44(7), 2009 – 2017.
169. Van Hoed V., Barbouche I., De Clercq N., Dewettinck K., Slah M., Leber E., Verhé R. Influence of filtering of cold pressed berry seed oils on their antioxidant profile and quality characteristics, *Food Chemistry*, 2011, 127(4), 1848 – 1855.
170. Sójka M., Kołodziejczyk K., Milala J.: Polyphenolic and basic chemical composition of black chokeberry industrial by-products, *Industrial Crops and Products*, 51, 77 – 86.
171. Sovova H., Zarevucka M., Vacek M., Stránský K.: Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂, *The Journal of Supercritical fluids*, 2001, 20(1), 15 – 28.
172. Michorczyk P., Vogt O., Ogonowski J.: Chemical composition of extracts of some plant materials produced by supercritical CO₂ extraction, *Przemysł Chemiczny*, 2015, 94(8), 1316 – 1320
173. Rój E., Tadić V. M., Mišić D., Žižović I., Arsić I., Dobrzyńska-Inger A., Kostrzewa D.: Supercritical carbon dioxide hops extracts with antimicrobial properties, *Open Chemistry*, 2015, 13(1), 13, 1157 – 1171.
174. Farn R.J.: *Chemistry and technology of surfactants*, John Wiley & Sons, Oxford, 2008.
175. Paye M.: *Anti-irritants.*, w: Chew A L., Maibach H.I.: *Irritant Dermatitis*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, 421 – 434.
176. Tyagi V.K.: Sulfosuccinates as mild surfactants, *Journal of Oleo Science*, 2006, 55(9), 429 – 439.
177. Ghosh S., Blankschtein D.: Why is sodium cocoyl isethionate (SCI) mild to the skin barrier? - An in vitro investigation based on the relative sizes of the SCI micelles and the skin aqueous pores, *Journal of cosmetic science*, 2007, 58(3), 229 – 244.
178. Ananthapadmanabhan K. P., Moore D. J., Subramanyan K., Misra M., Meyer F.: Cleansing without compromise: the impact of cleansers on the skin barrier and the technology of mild cleansing, *Dermatologic Therapy*, 2004, 17(1), 16 – 25.
179. Ray G.B., Ghosh S., Moulik S.P.: Physicochemical studies on the interfacial and bulk behaviors of sodium N-dodecanoyl sarcosinate (SDDS), *Journal of Surfactants and Detergents*, 2009, 12(2), 131 – 143.
180. Secchi G: Role of protein in cosmetics, *Clinics in Dermatology*, 2008, 26(4), 321 – 325
181. Takagi Y., Shimizu M., Morokuma Y., Miyaki M., Kiba A., Matsuo K., Isoda K., Mizutani H.: A new formula for a mild body cleanser: sodium laureth sulphate supplemented with sodium laureth carboxylate and lauryl glucoside, *International journal of cosmetic science*, 2014, 36(4), 305 – 311.
182. Ozawa T., Endo K., Masui T., Miyaki M., Matsuo K., Yamada S.: Advantage of Sodium Polyoxyethylene Lauryl Ether Carboxylate as a Mild Cleansing Agent, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19(4), 785 – 794.
183. Corazza M., Lauriola M.M., Bianchi A., Zappaterra M., Virgili A.: Irritant and sensitizing potential of eight surfactants commonly used in skin cleansers: an evaluation of 105 patients, *Dermatitis*, 2010, 21(5), 262 – 268.
184. Cohen L, Martin M, Soto F, Trujillo F, Sanchez E.: The Effect of counterions of linear alkylbenzene sulfonate on skin compatibility, *Journal of Surfactants Detergents*, 2016, 19(1): 219 – 222.
185. Bigotti C., Guaio F., Merlo E., Gazzanig G., Villa G.: Zinc and its derivatives: their applications in cosmetic, *Journal of Applied Cosmetology*, 2005, 23, 139-147.
186. Kalantar T., Tucker C., Zalusky A., Boomgaard T., Wilson B., Ladika M., Jordan S., Li W., Zhang X.: High throughput workflow for coacervate formation and characterization in shampoo systems, *Journal of Cosmetic Science*, 2007, 58, 375 – 383
187. Lasic D.: Mechanism of vesicle formation, *Biochemical Journal*, 1988, 256, 1 – 11.
188. Menger F.M., Sykes B.M.: Anatomy of a Coacervate, *Langmuir*, 1998, 14, 4131 – 4137.
189. Bohidar H.B.: Coacervates: a novel state of soft matter - an overview, *Journal of Surface Science and Technology*, 2008, 24, 105 – 124.
190. Wang R., Tian M., Wang Y.: Coacervation and aggregate transitions of a cationic ammonium gemini surfactant with sodium benzoate in aqueous solution, *Soft Matter*, 2014, 10, 1705 – 1713.
191. Wang M., Wang J.: Development of surfactant coacervation in aqueous solution, *Soft Matter*, 2014, 10, 7909 – 7919.
192. Perry S.L., Li Y., Priftis D., Leon L., Tirrell M.: The effect of salt on the complex coacervation of vinyl polyelectrolytes, *Polymers*, 2014, 6, 1756 – 1772.
193. Sein A., Engberts J.: Micelle to lamellar aggregate transition of an anionic surfactants in dilute aqueous solution induced by alkali metal chloride and tetraalkylammonium chloride salts, *Langmuir*, 1995, 11, 455 – 465.
194. Sein A., Engberts J., van der Linden E., van de Pas J.C.: Salt induced transition from a micellar to a lamellar liquid crystalline phase in dilute mixtures of anionic and nonionic surfactants in aqueous solutions, *Langmuir* 1993, 9, 1714 – 1720.

195. Benite S.: *Microencapsulation. Methods and Industrial Applications*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
196. Salis A., Ninham B.W.: Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solutions, and colloid and protein systems revisited, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 7358 – 7377.
197. Dutkiewicz, E.; Jakubowska, A.: Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles, *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280, 1009 – 1014.
198. Collins K.D., Washabaugh M.W.: The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces, *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1985, 18, 323 – 422.
199. Hunter R.J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 2013, 11– 32.
200. Slodownik D, Lee A, Nixon R.: Irritant contact dermatitis: a review. *Australian Journal of Dermatology*, 2008, 49, 1 – 11.
201. Chomiczewska D, Kieć-Świerczyńska M, Kręcisz B.: Kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia, cz. I. Epidemiologia, etiopatogeneza i obraz kliniczny, *Medycyna Pracy*, 2008, 59(5), 409 – 419
202. Sulek M.W., Seweryn A., Bąk-Sowińska A., Bujak T.: Ecological Cutting Fluids, *Problemy Eksploatacji*, 2016, 103(4), 107 – 118.
203. Sulek M.W., Seweryn A., Ogorzalek M., Klimaszewska E. Ammonium salts as functional components of new generation working fluids, *Przemysł Chemiczny*, 2013, 92(9), 1674 – 1676.
204. Sulek M.W., Ogorzalek M., Wasilewski T., Klimaszewska E.: Alkyl polyglucosides as components of water based lubricants, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(3), 369 – 375.
205. Wickett R.R., Visscher M.O.: Structure and function of the epidermal barrier, *American Journal of Infection Control*, 2006, 34(10), 98 – 110.
206. Rawlings A.V., Scott I.R., Harding C.R., Bowser P.A.: Stratum corneum moisturization at the molecular level, *Journal of Investigative Dermatology*, 1994, 103(5), 731-740.
207. Ananthapadmanabhan K.P., Mukherjee S., Chandar P. Stratum corneum fatty acids: their critical role in preserving barrier integrity during cleansing, *International Journal of Cosmetic Science*, 2013, 35(4), 337 – 345.
208. Verdier-Sévrain S., Bonté F.: Skin hydration: a review on its molecular mechanisms, *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2007, 6, 75 – 82.
209. Braun-Falco O., Korting H.C.: Normal pH value of human skin. *Der Hautarzt; Zeitschrift für Dermatologie, Venerologie, und verwandte Gebiete*, 1986, 37(3), 126-129.
210. Baranda L., González- Amaro R., Torres- Alvarez B., Alvarez C.M., Ramírez V.: Correlation between pH and irritant effect of cleansers marketed for dry skin, *International Journal of Dermatology*, 2002, 41(8), 494 – 499.
211. Korting H.Ch., Braun-Falco O.: The effect of detergents on skin pH and its consequence, *Clinics in Dermatology*, 1996, 14, 23 – 27.
212. Rhein L.D., Simion F.A.: Surfactant interactions with skin, *Series in Surface Sciences*. 1991, 32, 33 – 49.
213. Rhein, L. Robbins C., Fernee K. Surfactant structure effects on swelling of isolated human, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1986, 37, 125 – 139.
214. Wilhelm KP, Cua AB, Wolff HH, Maibach HI: Predicting surfactant induced stratum corneum hydration in vivo prediction of the irritation potential of anionic surfactants, *Journal of Investigative Dermatology*, 1994, 101, 310 – 315.
215. Wihelm KP.: Effects of surfactants on skin hydration, *Current Problems in Dermatology*, 1995, 22: 72 – 79.
216. Moore PN, Puvvada S., Blankschtein D. Challenging the surfactant monomer skin penetration model: Penetration of sodium dodecyl sulfate micelles into the epidermis, *Journal of Cosmetic Science* 2003, 54(1), 29 – 49.
217. Walters R.M., Fevola M. J., Librizzi J. J., Martin K.: Designing cleansers for the unique needs of baby skin, *Cosmetics & Toiletries* 2008, 123(12), 53 – 60.
218. Walters R. M., Mao G., Gunn E.T., Hornby S.: Cleansing formulations that respect skin barrier integrity, *Dermatology research and practice*. 2012, 2012, 1 – 9.
219. Cohen L., Sanchez E., Martin M., Soto F., Trujillo F.: Study of the Effects of LAS and Zein Concentrations on Protein Solubilization, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19(5), 1089 – 1092.
220. Faucher J.A., Goddard E.D.: Interaction of keratinous substrates with sodium lauryl sulfate: I. Sorption, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1978, 29, 323 – 337.
221. Putterman G.J., Wolejsza N.F., Wolfram M.A., Laden K.: The effect of detergents on swelling of stratum corneum, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1977, 28, 521 – 532.
222. Di Nardo A, Conti A, Martini M, Seidenari S.: In vivo assessment of N-alkyl-sulfate-induced skin irritation by means of non-invasive methods, *Skin Research and Technology*, 1998, 4, 192 – 195.
223. Robbins C.R, Fernee K.: Some observations the swelling of human epidermal membrane, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1983, 34, 21 – 34.

224. Imokawa G., Akasaki S., Minematsu Y., Kawai M.: Importance of intercellular lipids in water retention properties of the stratum corneum: induction and recovery study of surfactant dry skin, *Archives of Dermatological Research*, 1989, 281, 45 – 51.
225. Froebe C.L., Simion FA, Rhein LD, Cagan RH, Kligman A.: Stratum corneum lipid removal by surfactants: relation to in vivo irritation, *Dermatologica* 1990, 181, 277 – 283.
226. Fulmer A.W, Kramer GJ.: Stratum corneum lipid abnormalities in surfactant-induced dry scaly skin, *Journal of Investigative Dermatology*, 1986, 5, 598 – 602.
227. Ananthapadmanabhan K., Yang L., Vincent C. et al.: A novel technology in mild and moisturizing cleansing liquids, *Cosmetic Dermatology.*, 2009, 22(6), 307 – 316.
228. Frosch P.J., John S.M.: Clinical aspects of irritant contact dermatitis, w: Johansen J.D, Frosch P.J, Lepoittevin J.P. (red.): *Contact Dermatitis*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, 305 – 345.
229. Berardesca E., Distante F.: The modulation of skin irritation, *Contact Dermatitis*, 1994, 31(5), 281-287.
230. Yokota M., Maibach H. I.: Moisturizer effect on irritant dermatitis: an overview, *Contact Dermatitis*, 2006, 55(2), 65 – 72.
231. Levin C.Y., Maibach H.I.: Irritant contact dermatitis: is there an immunologic component?, *International Journal of Immunopharmacology*, 2002, 2, 183 – 189.
232. Szybiak J., Wiechula D.: Skin diseases associated with the cosmetics use, *Przegląd Dermatologiczny*, 2013, 100(6), 392 – 399.
233. Śpiewak R.: Contact allergy and allergic contact dermatitis, *Alergologia Polska-Polish Journal of Allergology*, 2014, 1(4), 150 – 157.
234. Belsito D.V., Fransway A.F., Fowler J.F., Sherertz E. F., Maibach H. I., Mark J. G., Nethercott J.R.: Allergic contact dermatitis to detergents: a multicenter study to assess prevalence, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2002, 46(2), 200 – 206.
235. Groot A. C., Walle H. B., Weyland J. W.: Contact allergy to cocamidopropyl betaine, *Contact Dermatitis*, 1995, 33(6), 419 – 422.
236. Gijbels D., Timmermans A., Serrano P., Verreycken E., Goossens A.: Allergic contact dermatitis caused by alkyl glucosides, *Contact dermatitis*, 2014, 70(3), 175 – 182.
237. Andrade P., Gonçalo M., Figueiredo A.: Allergic contact dermatitis to decyl glucoside in Tinosorb M, *Contact dermatitis*, 2010, 62(2), 119 – 120.
238. Malanin K. E. N.: Allergic contact dermatitis caused by a mixture of sodium myristoyl sarcosinate and sodium myristoate in a cosmetic product, *Contact Dermatitis*, 2002, 47(1), 50 – 50.
239. Biebl K. A., Warshaw E.M.: Allergic contact dermatitis to cosmetics, *Dermatologic Clinics*, 2006, 24(2), 215 – 232.
240. Wolf R., Wolf D., Tüzün B., Tüzün Y.: Cosmetics and contact dermatitis, *Dermatology Therapy*, 2001, 14, 181 – 187.
241. Thomson K.F., Wilkinson S.M.: Allergic contact dermatitis to plant extracts in patients with cosmetic dermatitis, *British Journal of Dermatology*, 2000, 142, 84 – 88.
242. Hall-Manning TJ, Holland GH, Rennie G, Revell P, Hines J, Barrat MD, Basketter DA.: Skin irritation potential of mixed surfactant systems, *Food and Chemical Toxicology*, 1998, 36, 233 – 238
243. Kawasaki Y, Quan D, Sakamoto K, Cooke R, Maibach HI.: Influence of surfactant mixtures on intercellular lipid fluidity and skin barrier function, *Skin Research and Technology*, 1999, 5(2), 96 – 101.
244. Lee CH, Kawasaki Y, Maibach HI.: Effect of surfactant mixtures on irritant contact dermatitis potential in man: sodium lauroyl glutamate and sodium lauryl sulphate, *Contact Dermatitis* 1994, 30, 205 – 209.
245. Tadenuma H, Yamada K, Tamura T.: Analysis of protein-mixed surfactant system interactions. The BSA-SDS and polyoxyethylenealkylether system, *Japan Oil Chemists' Society*, 1999, 48, 207 – 213.
246. Paye M, Block C, Hamaide N, Hüttman GE, Kirkwood S, Lally C, Lloyd PH, Makela P, Razenberg H, Young R.: Antagonisms between surfactants: The case of laundry detergents, *Tenside, Surfactant Detergents*, 2006, 43(6), 290 – 294.
247. Miyazawa K, Ogawa M, Mitsui T.: The physicochemical properties and protein denaturation potential of surfactant mixtures, *International Journal of Cosmetic Science*, 1984, 6, 33 – 46.
248. Dominguez J.G, Balaguer F, Parra J.L, Pelejero C.M.: The inhibitory effect of some amphoteric surfactants on the irritation potential of alkylsulphates, *International Journal of Cosmetic Science*, 1981, 3, 57 – 68.
249. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and polimer in aqueous solution*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
250. Bujak T, Wasilewski T., Nizioł-Lukaszewska Z.: Role of macromolecules in the safety of use of body wash cosmetics, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2015, 135, 497 – 503.
251. Draelos Z, Hornby S, Walters RM, Appa Y.: Hydrophobically modified polymers can minimize skin irritation potential caused by surfactant- based cleansers, *Journal of Cosmetic Dermatology* 2013, 12(4), 314-321
252. Goddard E.D, Leung P.S.: Protection of skin by cationic cellulose: In-vitro testing methods, *Cosmetics and Toiletries*, 1982, 97, 55 – 69.

253. Pugliese P, Hines G, Wielenga W.: Skin protective properties of a cationic guar derivative, *Cosmetics and Toiletries*, 1990, 105, 105 – 111.
254. Teglia A, Secchi G.: New protein ingredients for skin detergency: native wheat protein surfactant complexes, *International Journal of Cosmetic Science*, 1994, 16, 235–246.
255. Teglia A, Mazzola G, Secchi G.: Chemical characteristics and cosmetic properties of protein hydrolysates, *Cosmetics and toiletries*, 1993, 108(11), 56 – 65.
256. Ścibisz M., Arct J., Pytkowska K.: Protein hydrolysates in cosmetics production, part II. *SÖFW Journal Wydanie Polskie*, 2008, 4, 12 – 20.
257. Nagarajan R.: Polymer-surfactant interactions, w: *New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Paper*, American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, Fort Myers, FL, USA. 2001.
258. Jones M.N.: The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967, 23(1), 36 – 42.
259. Parente M.E., Solana G.: Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties, *International Journal of Cosmetic Science*, 2005, 27(6), 354 – 354.
260. Lodén M.: Role of topical emollients and moisturizers in the treatment of dry skin barrier disorders, *American journal of clinical dermatology*, 2003, 4(11), 771 – 788.
261. Levi K., Kwan A., Rhines A.S., Gorcea M., Moore D.J., Dauskardt R.H.: Emollient molecule effects on the drying stresses in human stratum corneum, *British Journal of Dermatology*, 2010, 163, 695 – 703.
262. Loden M., Buraczewska I., Edlund F.: Irritation potential of bath and shower oils before and after use: a double-blind randomized study, *British Journal of Dermatology*, 2004, 150(6), 1142 – 1147.
263. Yang B., Bonfigli A., Pagani V., Isohanni T., von-Knorring A., Jutila A., Judin V.P.: Effects of oral supplementation and topical application of supercritical CO₂ extracted sea buckthorn oil on skin ageing of female subjects, *Journal of Applied Cosmetology* 2009, 27(1), 1 – 13.
264. Bojanowicz H, Woźniak B.: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz ich wpływ na skórę, *Problemy Higieny i Epidemiologii* 2008, 89(4), 471 – 475.
265. Takagi Y., Nakagawa H., Higuchi K., Imokawa G.: Characterization of surfactant induced skin damage through barrier recovery induced by pseudoacylceramides, *Dermatology* 2005, 211, 128 – 134.
266. Lee Y.B., Park H.J., Kwon M.J., Jeong S.K., Cho S.H.: Beneficial effects of pseudoceramide containing physiologic lipid mixture as a vehicle for topical steroids, *European Journal of Dermatology*, 2011, 21, 710 – 716.
267. Conti A., Rogers J., Verdejo P., Harding C.R., Rawlings A.V.: Seasonal influences on stratum corneum ceramide 1 fatty acids and the influence of topical essential fatty acids. *International Journal of Cosmetic Science*, 1996, 18, 1 – 12.
268. Mukherjee S., Edmunds M., Lei X., Ottaviani M.F., Ananthapadmanabhan K.P., Turro N.J.: Stearic acid delivery to corneum from a mild and moisturizing cleanser, *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2010, 9, 200 – 210.
269. Mukherjee S, Yang L, Vincent C, Lei X, Ottaviani MF, Ananthapadmanabhan K.P: A comparison between interactions of triglyceride oil and mineral oil with proteins and their ability to reduce cleanser surfactant induced irritation, *International Journal of Cosmetic Science* 2015, 37(4), 371 – 378.
270. BN-87/6140-08/12, Szampony do włosów. Metody analityczne. Oznaczenie chlorków, 1987.

Antoni Secchi