

- TSUJI S., HIRATA Y., MUKAI F., OHTAGAKI S. (1990): Comparison of lactoferrin content in colostrum between different cattle breeds. *Journal of Dairy Science*, 73, s. 125-128.
- WANG B., TIMILSENA Y.P., BLANCH E., ADHIKARI B. (2017): Lactoferrin: structure, function, denaturation and digestion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 59, s. 580-596.
- WARD P.P., URIBE-LUNA S., CONNEELY O.M. (2002): Lactoferrin and host defense. *Biochemistry and Cell Biology*, 80, s. 95-102.
- WELTY F.K., SMITH K. L., SCHANBACHER F.L. (1976): Lactoferrin concentration during involution of the bovine mammary gland. *Journal of Dairy Science*, 59, s. 224-231.

**Korespondující autor:** MVDr. Navrátilová Pavlína, Ph.D., Ústav hygieny a technologie potravin živočišného původu a gastronomie, Veterinární univerzita Brno, Palackého tř. 1946/1, 612 42 Brno, e-mail: navratilovap@vfu.cz

*Přijato dne: 21. 7. 2022*

*Lektorováno: 5. 8. 2022*

## VLASTNOSTI HYDROGELŮ VYROBENÝCH Z VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ MLÉKÁRENSKÉHO PRŮMYSLU

**Markéta Borková<sup>1</sup>, Jitka Peroutková<sup>1</sup>,  
Alexandra Šalaková<sup>1</sup>, Jan Drbohlav<sup>1</sup>,  
Mgr. Silvie Duřpeková<sup>2</sup>, Jarmila Čechmáňková<sup>3</sup>,  
Ladislav Bár<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Praha

<sup>2</sup> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

<sup>3</sup> Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i.,  
Praha 5 – Zbraslav

**The properties of hydrogels made from  
the by-products of the dairy industry**

### Abstrakt

Vedlejší produkty mlékárenského průmyslu mohou být z důvodu svého složení vhodným materiálem pro výrobu hydrogelů. Využití takových hydrogelů jako zdroje vláhy a výživy pro růst plodin má významný potenciál v udržitelném zemědělství. Záměrem této práce bylo porovnání vlastností biodegradovatelných hydrogelů na bázi karboxymethylcelulózy a kyselé syrovátky, permeátu z ultrafiltrace sladké syrovátky nebo koncentrátu z elektrodialýzy syrovátky. Pro výrobu hydrogelů byly použity dva typy síťovadel, a to kyselina citrónová (CA, 5 %, w/w) a její kombinace s močovinou (3 % CA a 2 % močoviny, w/w). Jako nejperspektivnější se jevil xerogel (tj. vysušená forma hydrogelu) z kyselé syrovátky s kombinovaným síťovadlem, který prokázal nejvyšší schopnost absorpce vody ve všech 3 cyklech bobtnání (tzn. namáčení v definovaném množství destilované vody

po dobu 24 hod), a to 140,1 % pro 1. cyklus; 211,0 % pro 2. cyklus a 358,3 % pro 3. cyklus.

**Klíčová slova:** hydrogel, xerogel, kyselá syrovátka, permeát z ultrafiltrace syrovátky, koncentrát z elektrodialýzy syrovátky, karboxymethylcelulóza

### Abstract

The by-products of the dairy industry can be suitable materials for the production of hydrogels due to their composition. The use of such hydrogels as a source of moisture and nutrition for crop growth has significant potential in sustainable agriculture. The aim of this work was to compare the properties of biodegradable hydrogels based on carboxymethylcellulose and acid whey, permeate from sweet whey ultrafiltration or concentrate from whey electrodialysis. Two types of crosslinkers were used to produce the hydrogels, namely citric acid (CA, 5%, w/w) and its combination with urea (3% CA and 2% urea, w/w). The xerogel (i.e. a dried form of the hydrogel) from acid whey with the combined crosslinker was found to be the most promising, showing the highest water absorption capacity in all three swelling cycles (i.e. soaking in a defined amount of distilled water for 24 hours), namely 140.1% in the first cycle; 211.0% in the second cycle and 358.3% in the third cycle.

**Key words:** hydrogel, xerogel, acid whey, permeate from whey ultrafiltration, concentrate from whey electrodialysis, carboxymethylcellulose

### Úvod

V poslední době jsou patrné změny klimatu, které přináší oteplování planety a od kterých lze dále očekávat možnou změnu v množství a sezónní dostupnosti vody pro zemědělství. Přitom produkce zemědělských plodin je kriticky závislá na obsahu vody v půdě. Tato situace vede k potřebě řešit případný nedostatek vody pro zemědělství. Jedním z řešení, které se nabízí, je rozšíření výroby hydrogelů pro agrární účely a zejména jejich využití v praxi. Hydrogely jsou zesíťované hydrofilní polymery rozpustné ve vodě, které jsou schopny absorbovat a zadržet velké množství vody a v případě potřeby jí desorbovat (Duřpekova a kol., 2020). Bylo prokázáno, že aplikace hydrogelů do půdy zlepšuje její propustnost, strukturu a hustotu, čímž pozitivně ovlivňuje rychlost odpařování a infiltraci vody a může tím snižovat erozi a odtok vody. Tím zlepšuje výnos plodin (Abobatta, 2018; Narjary a kol., 2013).

Za nejpoužívanější a komerčně nejdostupnější hydrogely lze považovat hydrogely na bázi polyakrylátu. Jejich nevýhodou je ovšem jejich špatná rozložitelnost, biokompatibilita a vysoká cena. Proto je tendence nahradit je za variantu šetrnější k životnímu prostředí, vyrobenou z biodegradovatelných materiálů vhodných pro udržitelné zemědělství. K tomuto účelu se jeví jako perspektivní např. materiály na bázi sacharidů např. škrob, celulóza, chitosan, guar gum, cykloextrin (Qureshi a kol., 2020).

Z výše zmíněných důvodů byla v této práci jako základní materiál pro výrobu hydrogelů vybrána sodná sůl karboxymethylcelulózy. Což je ve vodě rozpustný biologicky odbouratelný materiál (Durpekova a kol., 2020).

Samotné hydrogely mohou být nejenom zásobárnou vody pro rostliny, ale v závislosti na svém složení, také zdrojem živin a lze je aplikovat jako pomalu se uvolňující hnojivo (Durpekova a kol., 2021; Čechmánková a kol., 2021). Pro takové obohacení hydrogelů se nabízí využití při jejich výrobě i různé materiály z mlékárenského průmyslu, a to hlavně ty, které nemají dostatečné využití. Za takový materiál lze považovat kyselou syrovátku, která je vedlejším mléčným produktem kyselého koagulace mléka např. při výrobě tvarohu, řeckého jogurtu a některých typů sýrů jako cottage, a pro kterou se mlékařský průmysl dlouhodobě snaží najít udržitelné uplatnění (Rocha-Mendoza a kol., 2021). Samotná likvidace kyselé syrovátky do odpadních vod má zejména z důvodu vysokého obsahu laktózy, zodpovědné za značnou biochemickou a chemickou spotřebu kyslíku, významné negativní dopady na životní prostředí a okolní ekosystémy (Cortés-Sánchez a kol., 2015). Komplikované je i její zpracování na sušenou formu jako je tomu běžné pro sladkou syrovátku, která je produktem enzymatického tj. sladkého srážení mléka. Je to způsobeno především vyšším obsahem kyseliny mléčné v kyselé syrovátce, která znesnadňuje její krystalizaci (Rocha-Mendoza a kol., 2021). Protože se produkce kyselé syrovátky v posledních letech ve světě zvyšuje díky rostoucí poptávce po řeckém jogurtu a kyselé koagulovaných sýrech, roste tlak na její využití udržitelným způsobem (Zotta a kol., 2020).

Cílem této práce, která navazuje na výzkum kolegů (Durpekova a kol., 2021; Čechmánková a kol., 2021) v rámci projektu QK1910392 *Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů*, je porovnání absorpčních vlastností hydrogelů vyrobených na bázi karboxymethylcelulózy a vedlejších produktů mlékárenského průmyslu při opakovaných cyklech bobtnání a vysušení. Testovány byly vlastnosti hydrogelů vyrobených z kyselé syrovátky, permeátu z ultrafiltrace sladké syrovátky a koncentráty z elektrodialýzy syrovátky a dvou typů síťovacích činidel. Dalším krokem výzkumu bude aplikace hydrogelů na bázi vedlejších produktů mlékárenského průmyslu do zemědělské půdy, za účelem ověření jejich účinků na zdraví a růst rostlin, následovaná zavedením průmyslové technologie do zemědělské praxe.

## Materiál a metodika

### Materiál:

- karboxymethylcelulóza (dále jen CMC, Blanose TM cellulose gum purified sodium carboxymethylcellulose, Ashland)

- základní složky použité pro výrobu hydrogelů (složení je uvedeno v tab. 1a a 1b):
  - kyselá syrovátka z výroby tvarohu
  - permeát z ultrafiltrace sladké syrovátky (dále označován jako permeát)
  - koncentrát z elektrodialýzy syrovátky (dále označován jako koncentrát)
- kyselina citrónová bezvodá p.a. (dále označována jako CA; Penta s.r.o.)
- močovina p.a. (Penta s.r.o.)

### Stanovení složení kyselé syrovátky, permeátu, koncentráty a vyluhů z bobtnání xerogelů:

- sušina byla stanovena gravimetricky při 102 °C (sušárna DRY-Line; VWR) podle ČSN ISO 6731 (2012)
- celkové bílkoviny dle ČSN EN ISO 8968-1 (2014) metodou podle Kjehldahla (přístroj Kjeltec 2300, Foss, Dánsko)
- nebiřkovinný dusík dle ČSN EN ISO 8968-4 (2016) metodou podle Kjehldahla (přístroj Kjeltec 2300, Foss, Dánsko)
- laktóza podle modifikované metody Rovio a kol. (2007) na kapilární elektroforéze s UV detekcí (G7100, Agilent Technologies, USA)
- nízkomolekulární kyseliny (kys. citrónové, fosforečné a mléčné) podle interního postupu SOP č. 23 pomocí kapilární izotachoforézy za použití Izotachoforetického analyzátoru EA 102 (Villa Labeco, Slovensko)
- stanovení profilu kationtů bylo realizováno metodou vyvinutou a modifikovanou podle postupu dle Suárez-Luque a kol. (2007) na kapilární elektroforéze s UV detekcí (G7100, Agilent Technologies, USA)
- pH s využitím pH-metru inoLab pH 720 (WTW, Weilheim, Německo)

### Výroba hydrogelu

Pomocí robotu Thermomix (Vorwerk) s nastavitelnými otáčkami a ohřevem (30 °C) byla smíchána základní složka hydrogelu (tj. kyselá syrovátka nebo permeát nebo koncentrát) s karboxymethylcelulózą. Rozpuštění karboxymethylcelulózy probíhalo po dobu 3 hod. Poté bylo

**Tab. 1a** Složení kyselé syrovátky, permeátu a koncentráty

Popis vzorku	pH	Sušina %	CBi %	NPN %	laktóza mg/100 ml	CA mg/100 ml	FOSF mg/100 ml	MLEC mg/100 ml
A - kys. syrovátka	4,65	6,29	0,54	0,40	4220	19	180	767
B - permeát	6,73	4,26	0,27	0,17	4040	138	112	67
C - koncentrát	4,23	2,98	0,29	0,20	0	280	353	1322

CBi – celkové bílkoviny, NPN – nebiřkovinný dusík, CA – kys. citrónová, FOSF – kys. fosforečná, MLEC – kys. mléčná

**Tab. 1b** Obsah kationtů min. látek v kyselé syrovátce, permeátu a koncentráty

Popis vzorku	K <sup>+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l
A - kys. syrovátka	918	526	168	45,3
B - permeát	502	74	109	18,0
C - koncentrát	1595	999	365	72,5

**Tab. 2** Podíl jednotlivých složek v % ve vyrobeném hydrogelu

	Kyselá syrovátka	CMC	CA	Močovina
A1	92	3	5	-
A2	92	3	3	2
	Permeát	CMC	CA	Močovina
B1	92	3	5	-
B2	92	3	3	2
	Koncentrát	CMC	CA	Močovina
C1	92	3	5	-
C2	92	3	3	2

CMC – Karboxymethylcelulóza, CA – kys. citrónová

**Tab. 3** Výtěžnost vyrobeného xerogelu.

vzorek	Hydrogel - H (g)		Xerogel - X (g)		X:H (%)	
	Prům	SMODCH	prům	SMODCH	prům	SMODCH
A1	100,06	0,01	15,33	0,10	15,32	0,10
A2	100,07	0,02	15,04	0,14	15,02	0,14
B1	100,01	0,08	14,31	0,09	14,31	0,08
B2	99,99	0,04	14,05	0,05	14,05	0,05
C1	99,96	0,04	12,29	0,11	12,30	0,11
C2	99,95	0,04	11,96	0,05	11,96	0,05

Pozn: X:H Vypočteno podle vzorce =  $X/(H/100)$  z hmotnosti vysušeného xerogelu a hmotnosti hydrogelu po výrobě, která je považována za 100 % původního vzorku.

do připraveného gelu přidáno síťovací činidlo (kyselina citrónová nebo její kombinace s močovinou – dále v textu označováno jako kombinované síťovadlo) v koncentraci uvedené v tab. 2 a vzorek 10 min míchán. Gel byl ponechán 24 hod v lednici. Vzorky byly nanášeny v přibližně 10 mm souvislé vrstvě na plastové misky ( $100,0 \pm 0,1$  g hydrogelu), zváženy a v sušárně vysušeny na xerogely. Sušení probíhalo při 60 °C přibližně 24 hod do konstantního úbytku hmotnosti xerogelu. Připraveny byly čtyři paralelní vzorky každého typu xerogelu. Hmotnost použitého hydrogelu na vyrobený xerogel a jeho výtěžnost pro jednotlivé vzorky je uvedena v tab. 3.

### Výtěžnost xerogelu

Vypočtena byla podle vzorce =  $X/(H/100)$  z hmotnosti vysušeného xerogelu (X) a hmotnosti hydrogelu (H) po výrobě.

### Stanovení množství absorbované vody xerogelem (bobtnání xerogelu) v %

Bylo provedeno gravimetricky a sledováno ve třech po sobě následujících cyklech bobtnání. Po vysušení vyrobeného hydrogelu na xerogel, byl tento vzorek zvážěn (XD). Následně byl xerogel zalit destilovanou vodou (v daném poměru k hmotnosti xerogelu v ukončeném cyklu) tak, aby byl úplně ponořen a byl zajištěn přebytek vody po celou dobu bobtnání. V prvním cyklu byl poměr přidání vody 1 díl xerogelu + 6 dílů vody, ve druhém cyklu byl poměr 1 díl xerogelu + 9 dílů vody a ve třetím 1 díl xerogelu + 12 dílů vody. Po 24 hod bobtnání při laboratorní teplotě byla přebytečná voda slita a tím získán výluh z xerogelů a vzorek gelu byl opatrně osušen a zvážěn (XW pro daný čas a cyklus bobtnání). Poté byl

hydrogel opět vysušen na xerogel (60 °C, cca 24 hod do konstantní hmotnosti) a bylo pokračováno v dalším cyklu bobtnání.

$$\text{Absorpční schopnost} = \frac{XW_i - XD_{i-1}}{XD_{i-1}} \times 100 (\%)$$

XW – hmotnost hydrogelu

XD – hmotnost xerogelu

i – pořadí cyklu bobtnání

### Výsledky a diskuse

V této práci byly zkoumány vlastnosti hydrogelů, resp. xerogelů na bázi karboxymethylcelulózy vyrobených z vedlejších produktů mlékařenského průmyslu jako kyselá syrovátka, permeátu z ultrafiltrace sladké syrovátky a koncentráty z elektrodialýzy syrovátky. Studován byl vliv použitého vedlejšího produktu a síťovadla na vlastnosti hydrogelů, a to na výtěžnost xerogelu z hydrogelu, schopnost xerogelů absorbovat vodu po bobtnání a jejich rozpustnost a složení výluhů z různých typů xerogelů.

Pro pochopení rozdílů mezi jednotlivými hydrogely je potřeba znát složení použitých materiálů na výrobu hydrogelů. Z výsledků (tab. 1a a 1b) je patrné, že kyselá syrovátka je na rozdíl od permeátu a koncentráty významnějším zdrojem bílkovin. Permeát, který je produktem membránového procesu/ultrafiltrace, je charakteristický nízkým obsahem bílkovin. V našem případě je permeát produktem ultrafiltrace sladké syrovátky, může být ale také např. produktem ultrafiltrace odstředěného mléka. Při tomto procesu vznikají dva proudy a to retentát bohatý hlavně na bílkoviny a permeát obsahující laktózu a další nízkomolekulární látky. Pro odstranění solí a dosažení vysokého stupně odsolení se používá elektrodialýza, tj. elektromembránový proces (Ečer a Fárová, 2017). Při tomto procesu vzniká vedlejší produkt tzv. koncentrát bohatý na obsah solí. Jak je patrné z výsledků našeho koncentráty z elektrodialýzy syrovátky (tab. 1b).

Pro vytvoření stabilní struktury hydrogelů na bázi celulózy jsou přidávána síťovací činidla, např. aldehydy, deriváty močoviny a karboxylové kyseliny (Onofrei a Filimon, 2016; Shen a kol., 2016), které tvoří trojrozměrnou síť polymeru. V literatuře (Durpekova a kol., 2021; Wong a kol., 2015) je popsáno, že množství vody, které může být v hydrogelové matici zadrženo, souvisí s koncentrací hydrofilních skupin a hustotou síťování. Pro výrobu hydrogelů byly vybrány dvě z předchozího výzkumu otestované (Peroutková a kol., 2021) varianty síťovacích činidel a to samotná kyselina citrónová (pro vzorky 1 tj. A1-kys. syrovátka, B1-permeát a C1-koncentrát) nebo její kombinace s močovinou (pro vzorky 2 tj. A2-kys. syrovátka, B2-permeát a C2-koncentrát). Poměry jednotlivých složek hydrogelů jsou uvedeny v tab. 2. Předností těchto síťovadel je, že jsou netoxická a v případě močoviny ještě mohou být při postupném uvolňování z hydrogelu potenciálním zdrojem dusíku pro růst plodin.



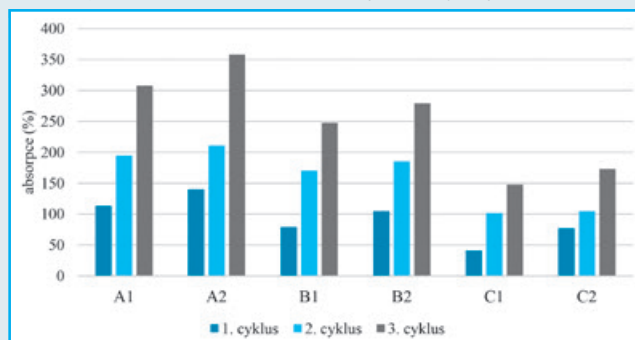
Výtěžnost vyrobených xerogelů z hydrogelů je uvedena v tab. 3. Nejvyšší výtěžnost byla zjištěna pro xerogely vyrobené z kyselá syrovátky (15,32 resp. 15,02 % pro vzorek A1 resp. A2), nižší pro permeát (14,31 resp. 14,05 % pro vzorek B1 resp. B2) a nejnižší pro koncentrát (12,30 resp. 11,96 % pro vzorek C1 resp. C2). Rozdíly jsou způsobené obsahem sušiny v jednotlivých materiálech (tab. 1a).

Schopnost xerogelů absorbovat vodu byla sledována ve třech cyklech bobtnání. Množství absorbované vody xerogelem po 24 hod bobtnání je uvedeno v grafu 1. Důležitým opakovaným zjištěním je, že nejnižší absorpce vody byla stanovena pro všechny vzorky v 1. cyklu bobtnání. Je to způsobeno tím, že dochází k významnému poklesu hmotnosti xerogelu (graf 1) rozpouštěním jeho složek do vody použité k bobtnání (tato voda je dále zmiňována jako výluh).

V tomto cyklu byla nejnižší absorpce vody zjištěna pro vzorky vyrobené z koncentráty 41,0 a 76,7 % (vzorek C1 resp. C2), vyšší pro xerogel z permeátu 79,0 a 104,7 % (vzorek B1 resp. B2) a nejvyšší pro xerogel z kyselá syrovátky 113,5 a 140,1 % (vzorek A1 resp. A2). S rostoucím počtem cyklů bobtnání se absorpce vody významně zvyšovala. Ve druhém i třetím cyklu byla pro xerogely zachována absorpce vody v následujícím pořadí C1 (101,9 resp. 147,8 %) < C2 (104,7 resp. 173,0 %) < B1 (170,2 resp. 247,8 %) < B2 (185,4 resp. 279,3 %) < A1 (194,5 resp. 307,9 %) < A2 (211,0 resp. 358,3 %). Nejvyšší absorpce vody a to 358,3 % byla zjištěna pro xerogel vyrobený z kyselá syrovátky s použitím kombinovaného síťovadla CA a močoviny ve 3. cyklu bobtnání. Nejperspektivnější základní složka xerogelu z hlediska absorpce vody se jeví kys. syrovátka. Pro xerogely se stejnou základní složkou měl vždy lepší absorpční schopnost xerogel vyrobený z kombinovaného síťovadla.

Pokles hmotnosti xerogelů v % pro jednotlivé cykly bobtnání vztahený k hmotnosti xerogelů po výrobě je znázorněn v grafu 2. Z grafu je patrný zejména významný pokles hmotnosti xerogelů po jejich prvním bobtnání, a to na 34,8 % až 45,1 % hmotnosti xerogelu po výrobě. Po druhém bobtnání se jednalo o pokles na 24,8 až 26,8 %

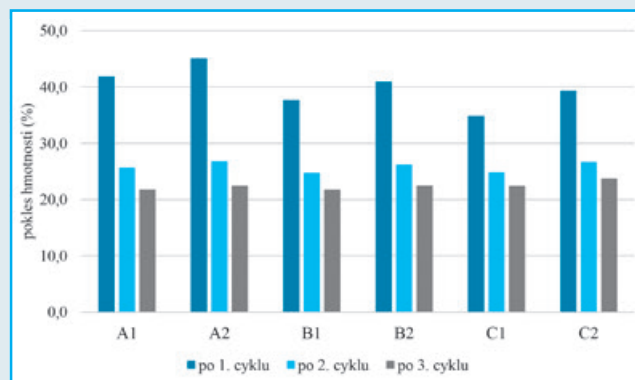
**Graf 1** Množství průměrně absorbované vody xerogely po 24 hod bobtnání ve 3 cyklech (v %)



Pozn.: typ xerogelu:

A1 – kyselá syrovátka s kys. citrónovou (CA); A2 – kyselá syrovátka s CA a močovinou  
 B1 – permeát s CA; B2 – permeát s CA a močovinou  
 C1 – koncentrát s CA; C2 – koncentrát s CA a močovinou

**Graf 2** Průměrný pokles hmotnosti xerogelu v % k hmotnosti xerogelu po výrobě v jednotlivých cyklech bobtnání



Pozn.: typ xerogelu:

A1 – kyselá syrovátka s kys. citrónovou (CA); A2 – kyselá syrovátka s CA a močovinou  
 B1 – permeát s CA; B2 – permeát s CA a močovinou  
 C1 – koncentrát s CA; C2 – koncentrát s CA a močovinou

a po třetím na 21,8 až 23,7 %. Je patrné, že mezi druhým a třetím bobtnáním už dochází k významně menším ztrátám xerogelu než po 1. bobtnání. Z dynamiky bobtnání a úbytku xerogelu je patrný potenciál jejich využití pro postupné uvolňování živin do výluhu.

Přínos hydrogelů používaných v agrární oblasti tedy nemusí být jen jako zdroj vláhy, ale také jako doplňkový zdroj živin pro rostliny (Bauli a kol., 2021). Nedostatečný příp. nevyvážený příjem živin rostlinami z půdy, jako např. dusíku a fosforu, může způsobovat ztrátu jejich výnosů (Krouk a Kiba, 2020). Hydrogely s vhodným složením pak mohou být zajímavým zdrojem těchto látek důležitých pro výživu rostlin. Informace o takových vlastnostech hydrogelů nám dává analýza výluhů z xerogelů (tab. 4).

Výluhy v průběhu tří cyklů bobtnání významně snižují obsah sušiny, a to z hodnot 9,28 až 10,41 % v 1. cyklu na hodnoty 0,73 až 1,91 % ve 3. cyklu. To je způsobené postupným rozpouštěním xerogelu a zpomalením dynamiky rozpouštění xerogelů ve vyšších cyklech bobtnání (viz. graf 2). Jednou ze základních vlastností výluhů je jejich pH, které je důležité sledovat proto, aby nedošlo k přílišnému okyselení půdy. Z výsledků výluhů (tab. 4) je patrné, že při všech cyklech bobtnání má nejvyšší pH vždy xerogel s kombinovaným síťovadlem CA a močovinou (xerogely č. 2). Důvodem je nižší obsah kys. citrónové v těchto xerogelech. S rostoucím počtem cyklů se pH výluhu mírně zvyšuje. Nejvyšší pH bylo zjištěno ve výluhu po 3. cyklu bobtnání pro xerogel vyrobený z koncentráty. Ve všech cyklech bobtnání nebyly zjištěny velké rozdíly v pH mezi vzorky se stejným síťovadlem. Např. ve 3. cyklu pro výluhy xerogelů č. 2 je pH 3,63–3,80 a pro výluhy xerogelů č. 1 v rozmezí 3,15–3,43. Je zřejmé, že na pH připravených xerogelů má větší vliv typ síťovadla než složka, z které je hydrogel vyroben. Pro půdní využití se perspektivnější jeví xerogely č. 2 s kombinovaným síťovadlem s méně kyselými výluhy. I přesto je i pro tento typ xerogelu potřeba otestovat vhodnost jeho použití pro půdní účely s ohledem na kyselý výluh. Nabízí se

hlavně zvážit přijatelný způsob využití, jako např. pro úpravu pH alkalických půd, příp. pro rostliny tolerantní vůči kyselému pH půdy. Kolegové (Čechmánková a kol., 2021) v rámci výzkumného projektu QK1910392 zatím zjistili, že přídavek 1 až 3 % hydrogelu s 10% podílem CA při experimentu s umělou písčitou půdou, u níž lze předpokládat přednostní prospěch z přídavku hydrogelu, zvyšoval koncentraci dostupných živin a zadržování vody v půdě, a to až o 15 %. Při experimentu zároveň nebyly pozorovány žádné nepříznivé vedlejší účinky na základní půdní vlastnosti umělé půdy.

Zajímavý je zjištěný obsah laktózy ve výluzích. Nevyskytuje se ve výluhu z xerogelu z koncentrátu (C1 a C2), což odpovídá složení koncentrátu. Jiná je situace u xerogelu A a B. V podobném množství byla laktóza zachycena ve výluhu z xerogelu A1 a B1 (např. 3746 resp. 4052 mg/100 ml po 1. cyklu bobtnání), na rozdíl od jejího nižšího obsahu ve výluzích z xerogelu A2 a B2 (např. 1358 resp. 1339 mg/100 ml po 1. cyklu bobtnání), což je patrné po všech cyklech bobtnání. Výsledky naznačují, že v xerogelech č. 2 s kombinovaným síťovacím činidlem je laktóza v xerogelu pevněji vázaná. Z hlediska zátěže pro životní prostředí se tedy jeví tyto xerogely jako perspektivnější. Nicméně je známo i přímé použití kys. syrovátky jako hnojiva do půdy (Rocha-Mendoza a kol., 2021). Jen je nutné, a to právě hlavně i z důvodu vysokého obsahu laktózy, uvolňovat ji řízeně postupně a do vhodného typu půdy. Podobně lze nakládat s hydrogely s obsahem laktózy.

Obsah kyseliny mléčné a fosforečné ve výluhu xerogelu je ovlivněn výskytem těchto kyselin v kys. syrovátce, permeátu nebo koncentrátu. Nejvyšší obsah kyseliny

mléčné a fosforečné byl stanoven ve výluhu po 1. cyklu bobtnání pro xerogely vyrobené z koncentrátu (1504 resp. 477 mg/100 ml pro C1 a 1504 resp. 474 mg/100 ml pro C2). Nižší obsah byl zjištěn pro výluhy z xerogelů z kyselé syrovátky (pro A1 a A2) a nejnižší pro výluhy z xerogelů z permeátu (pro B1 a B2). S rostoucím počtem cyklů bobtnání byl pozorován pro většinu výluhů významný pokles obou složek. Je zřejmé, že koncentrát se z vybraných materiálů pro výrobu hydrogelů, jeví jako nejvýznamnější zdroj fosforu pro rostliny.

Použitý typ síťovadla pro výrobu xerogelů má vliv na obsah kys. citrónové a nebiřkovinového dusíku (NPN) ve výluhu. Ve výluzích z xerogelu č. 2 je významně méně kys. citrónové než z xerogelů č. 1 (2875 pro A2, 3409 pro B2, 3705 pro C2 vs. 4372 pro A1, 5033 pro B1, 5833 pro C1 mg/100 ml po 1. cyklu bobtnání). Naopak výluhy z xerogelu č. 2 jsou významně bohatší na obsah NPN než výluhy z xerogelu č. 1, v kterých bylo zjištěno nepatrné množství NPN. Výluhy z xerogelu č. 2 obsahovaly 5,89–6,22 % NPN po 1. cyklu bobtnání, 3,06–3,37 % NPN po 2. cyklu bobtnání a 0,80–1,26 % NPN po 3. cyklu bobtnání. I po 3. cyklu bobtnání byly xerogely č. 2 významnější zdroj NPN než xerogely č. 1 po 1. cyklu bobtnání. Přídavek močoviny jako síťovadla pro hydrogel, se jeví být zajímavým možným alternativním zdrojem dusíku pro výživu rostlin.

Materiály použité pro výrobu xerogelů jsou nositeli i dalších makrobiogenních prvků, jejichž nedostatek také ovlivňuje růst rostlin a snižuje výnos plodin. Ve výluzích byl stanoven obsah iontů  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$ , což je hlavní forma, v které rostliny tyto prvky přijímají z půdního roztoku. Navíc bylo stanoveno i množství  $Na^+$ , který se

**Tab. 4** Složení výluhů po jednotlivých cyklech bobtnání xerogelů

Vzorek	pH	Sušina	NPN	laktóza	CA	FOSF	MLEC	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
		%									
A1/1. cyk.	2,96	10,06	0,31	3746	4372	232	795	915	519	1251	46,1
A1/2. cyk.	3,07	4,99	0,18	1557	2276	162	348	482	227	672	19,6
A1/3. cyk.	3,24	1,55	0,06	489	689	34	112	184	90	266	7,45
A2/1. cyk.	3,32	10,41	6,22	1358	2875	231	818	935	472	1201	42,7
A2/2. cyk.	3,42	5,51	3,37	308	1551	153	395	501	224	652	18,1
A2/3. cyk.	3,63	1,91	1,26	105	507	36	129	220	51	240	7,10
B1/1. cyk.	2,79	10,03	0,17	4052	5033	96	35	646	143	1264	26,9
B1/2. cyk.	2,92	4,42	0,08	1466	2247	58	22	286	45	605	9,14
B1/3. cyk.	3,15	1,19	0,03	445	565	16	28	138	57	245	6,16
B2/1. cyk.	3,16	10,37	5,89	1339	3409	114	33	741	138	1301	28,2
B2/2. cyk.	3,31	4,89	3,37	351	1534	62	30	329	38	602	8,26
B2/3. cyk.	3,63	1,42	1,07	133	440	16	23	137	0	243	2,19
C1/1. cyk.	2,96	9,28	0,25	0	5833	477	1504	1913	1224	1792	94,7
C1/2. cyk.	3,18	3,00	0,09	0	1956	178	519	693	325	619	25,2
C1/3. cyk.	3,43	0,73	0,03	0	549	31	123	198	53	184	5,74
C2/1. cyk.	3,33	9,41	6,05	0	3705	474	1504	2041	1184	1835	90,8
C2/2. cyk.	3,51	3,53	3,06	0	1395	179	597	837	345	711	31,6
C2/3. cyk.	3,80	0,84	0,80	0	409	36	148	238	49	208	7,14

NPN – nebiřkovinový dusík, CA – kys. citrónová, FOSF – kys. fosforečná, MLEC – kys. mléčná, cyk. – cyklus

Typ xerogelu:

A1 – kyselá syrovátka s kys. citrónovou (CA); A2 – kyselá syrovátka s CA a močovinou

B1 – permeát s CA; B2 – permeát s CA a močovinou

C1 – koncentrát s CA; C2 – koncentrát s CA a močovinou

sice řadí mezi prospěšné prvky, jeho potřeba je však více specifická podle druhu rostliny. Obsah výše zmíněných iontů (s výjimkou Na<sup>+</sup>) ve výlužích koresponduje po 1. máčecím cyklu s jejich množstvím v použitém materiálu. Jejich nejvyšší množství bylo zjištěno vždy u výluhů xerogelů vyrobených z koncentráty (vzorky C1 a C2). Příčinou zvýšeného obsahu Na<sup>+</sup> ve všech výlužích je hlavně použitá sodná sůl karboxymethylcelulózy pro výrobu všech hydrogelů. Intenzita uvolňování ostatních iontů do výluhů je ovlivněna použitým materiálem, z kterého byl hydrogel vyroben. U hydrogelů z koncentráty (vzorky C1 a C2) byl ve výluhu z prvního cyklu bobtnání zjištěn nejvyšší obsah všech sledovaných iontů, dalším bobtnáním se rozdíly snižovaly a ve třetím cyklu bobtnání již nejsou nijak významné.

## Závěr

Vlastnosti hydrogelů resp. xerogelů jsou významně ovlivněny hlavními složkami použitými na jejich výrobu. Z testovaných materiálů kyselá syrovátka, permeátu z ultrafiltrace sladké syrovátky a koncentráty z elektrodialýzy syrovátky se nejvíce perspektivní jeví kyselá syrovátka. Pro tento typ hydrogelu byla zjištěná nejvyšší výtěžnost xerogelu a daný xerogel byl schopen nejvyšší absorpce vody. Za zajímavou alternativu je možné považovat xerogel vyrobený z koncentráty, který má sice horší absorpční vlastnosti vody, ale jeho výluh může být pro rostliny zajímavým alternativním zdrojem fosforu ve formě kys. fosforečné a kationtů K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>.

Vlastnosti xerogelu také významně ovlivňuje použité síťovací činidlo. Xerogel vyrobený z kombinovaného síťovacího činidla, tj. kyseliny citrónové a močoviny má lepší schopnost absorpce vody než xerogel pouze s kyselinou citrónovou. Navíc výluh z xerogelu s močovinou obsahuje vyšší podíl nebiřkovinného dusíku. Z výsledků je zřejmé, že hydrogely resp. jejich xerogely mají potenciál nejenom jako zdroj vody, ale i jako zdroj živin pro rostliny v půdě.

## Poděkování

Tato práce byla uskutečněna díky finanční podpoře Národní agentury pro zemědělský výzkum (MZe ČR) při řešení projektu č. QK1910392.

## Seznam literatury:

- ABOBATTA W. (2018): Impact of hydrogel polymer in agricultural sector, *Adv. Agric. Environ. Sci.*, 1, (2), s. 59–64.
- BAULI C.R., LIMA G.F., DE SOUZA A.G., FERREIRA R.R., ROSA D.S. (2021): Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 623, 126771, 13 pages.
- CORTÉS-SÁNCHEZ A.D.J., VALLE-GONZÁLEZ E.R., SALAZAR-FLORES R.D., ASHUTOSH S. (2015): Biotechnological alternatives for the utilization of dairy industry waste products, *Adv Biosci Biotechnol.*, 6, s. 223–235.

ČECHMÁNKOVÁ J., SKÁLA J., SEDLAŘÍK V., DUŘPEKOVÁ S., DRBOHLAV J., ŠALAKOVÁ A., VÁCHA R. (2021): The synergic effect of whey-based hydrogel amendment on soil water holding capacity and availability of nutrients for more efficient valorization of dairy by-products, *Sustainability*, 13, (19), 10701, 17 pages.

ČSN ISO 6731 (2012): Mléko, smetana a zahuštěné neslazené mléko – stanovení obsahu celkové sušiny (Referenční metoda). ÚNMZ, Praha.

ČSN EN ISO 8968-1 (2014): Mléko a mléčné výrobky – Stanovení obsahu dusíku – Část 1: Metoda podle Kjeldahla a výpočet hrubého proteinu. ÚNMZ, Praha.

ČSN EN ISO 8968-4 (2016): Mléko a mléčné výrobky – Stanovení obsahu dusíku – Část 4: Stanovení obsahu dusíku a nebiřkovinného dusíku a výpočet čisté bílkoviny (Referenční metoda). ÚNMZ, Praha.

DURPEKOVÁ S., FILATOVA K., CISAR J., RONZOVA A., KUTALKOVA E., SEDLARIK V. (2020): A novel hydrogel based on renewable materials for agricultural application, *Int. J. Polym. Sci.*, 2020, 13 pages.

DURPEKOVÁ S., DI MARTINO A., DUSANKOVA M., DROHSLER P., SEDLARIK V. (2021): Biopolymer hydrogel based on acid whey and cellulose derivatives for enhancement water retention capacity of soil and slow release of fertilizers, *Polymers*, 13, (19), 3274, 18 pages.

EČER J., FÁROVÁ H. (2017): Odsolování ultrafiltračních permeátů syrovátky pomocí elektrodialýzy, *Mlékařské listy* 168, 28, (5), s. 9–12.

KROUK G., KIBA T. (2020): Nitrogen and Phosphorus interactions in plants: from agronomic to physiological and molecular insights, *Curr. Opin. Plant Biol.*, 57, s. 104–109.

NARJARY B., AGGARWAL P., KUMAR S., MEENA M. D. (2013): Significance of hydrogel and its application in agriculture, *Indian Farming*, 62, (10), s. 15–17.

ONOFREI M., FILIMON A. (2016): Cellulose-based hydrogels: Designing concepts, properties, and perspectives for biomedical and environmental applications. *Polymer Science: Research Advances, Practical Applications and Educational Aspects*, s. 108–120.

PEROUTKOVÁ J., BORKOVÁ M., ŠALAKOVÁ A., DRBOHLAV J. (2021): Vlastnosti hydrogelů z kyselá syrovátky a karboxymethylcelulózy s různými síťovacími činidly, *Mlékařské listy* 186, 32, (3), s. 8–13.

QURESHI M.A., NISHAT N., JADOUN S., ANSARI M.Z. (2020): Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 1, 100014, 14 pages.

ROCHA-MENDOZA D., KOSMERL E., KRENTZ A., GIUSTI M., JIMÉNEZ-FLORES R., GARCÍA-CANO I. (2021): Invited review: Acid whey trends and health benefits, *J. Dairy Sci.*, 104, (2), s. 1262–1275.

ROVIO S., YLI-KAUHALUOMA J., SIRÉN H. (2007): Determination of neutral carbohydrates by CZE with direct UV detection. *Electrophoresis*, 28, (17), s. 3129–3135.

SHEN X., SHAMSHINA J.L., BERTON P., GURAU G., ROGERS R.D. (2016): Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications, *Green Chem.*, 18, s. 53–75.

SUÁREZ-LUQUE S., MATO I., HUIDOBRO J.F., SIMAL-LOZANO J. (2007): Determination of major metal cations in milk by capillary zone electrophoresis, *Int. Dairy J.*, 17, (8), s. 896–901.

WONG R.S.H., ASHTON M., DODOU K. (2015): Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels. *Pharmaceutics*, 7, (3), s. 305–319.

ZOTTA T., SOLIERI L., IACUMIN L. (2020): Valorization of cheese whey using microbial fermentations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 104, s. 2749–2764.

## Korespondující autor:

Ing. Markéta Borková, Ph.D.

Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o.

Ke Dvoru 12a, 160 00 Praha 6

e-mail: borkova@milcom-as.cz

Přijato dne: 29. 8. 2022

Lektorováno: 22. 9. 2022