

- MELVILLE P. A., WATANABE E. T., BENITES N. R., RIBEIRO A. R., SILVA J. A., GARINO JUNIOR F., COSTA E. O. (1999): Evaluation of the susceptibility of *Prototheca zopfii* to milk pasteurization. *Mycopathologia*, 146, (2), s. 79–82.
- SAUTOUR M., LEMAÎTRE J. P., RANJARD L., TRUNTZER C., BASMACIYAN L., DEPRET G., HARTMANN A., DALLE F. (2021): Detection and survival of *Candida albicans* in soils. *Environmental DNA*, 3, (6), s. 1093–1101.
- SEYDLOVÁ R., SNÁŠELOVÁ J., SOUKUPOVÁ A. (2009): Vliv obsahu *Prototheca zopfii* a *Candida lusitanae* na kvalitu syrového mléka. *Mlékařské listy – zpravodaj*, 112, s. 15–22.
- SHAVE C. D., MILLIARD L., MAY R. C. (2021): Now for something completely different: *Prototheca*, pathogenic algae. *PLoS Pathogens*, 17, (4), s. 1–7.
- TORKAR K. G., VENGUŠT A. (2008): The presence of yeasts, moulds and aflatoxin M1 in raw milk and cheese in Slovenia. *Food Control*, 19, (6), s. 570–577.
- VILJOEN B., LOURENS-HATTINGH A., IKALAFENG B., PETER G. (2003): Temperature abuse initiated yeast growth in yoghurt. *Food Research International*, 36, (2), s. 193–197.
- ZECCONI A., DELL'ORCO F., RIZZI N., VAIRANI D., CIPOLLA M., POZZI P., ZANINI L. (2020): Cross-sectional study on the prevalence of contagious pathogens in bulk tank milk and their effects on somatic cell counts and milk yield. *Italian Journal of Animal Science*, 19, (1), s. 66–74.

Korespondující autor: Mgr. Hana Nejeschlebová,
Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o.,
Ke Dvoru 12a, 160 00 Praha 6,
email: hana.nejeschlebova@seznam.cz

Přijato do tisku: 5. 9. 2023
Lektorováno: 22. 9. 2023

HYDROGELY NA BÁZI KARBOXYMETHYLCELULÓZY A KYSELÉ SYROVÁTKY S PŘÍDAVKEM ZEMĚDĚLSKÝCH HNOJIV

Markéta Borková¹; Jitka Peroutková¹;
Alexandra Šalaková¹; Jan Drbohlav¹; Silvie Duřpeková²;
Jarmila Čechmánková³; Ladislav Bár¹

¹ Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o.,

² Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická,

³ Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i.

Hydrogels based on carboxymethyl cellulose and acid whey with the addition of agricultural fertilizers

Abstrakt

Hydrogely na bázi kyselých syrovoček mohou být významným zdrojem nejenom vláhy, ale i výživy pro zemědělské plodiny v období klimatické změny. Záměrem této práce bylo vyzkoušet možnost obohacení základní receptury biodegradovatelných hydrogelů na bázi karboxymethylcelulózy a kyselých syrovoček přísadkou komerčně dostupných hnojiv. Testován byl přísadka 7 různých hnojiv.

Nejperspektivnější se jevil hydrogel s přísadkou krystalického hnojiva na plodovou zeleninu (Forestina s.r.o.). Přísadkou 1 g tohoto hnojiva na 100 g hydrogelu se podařilo ve výluhu xerogelu (tj. vysušené formě hydrogelu) v porovnání se základní recepturou zvýšit množství fosforu ve formě kys. fosforečné o 49,3 % a iontů draslíku o 118,6 %, vápníku o 43,8 % a hořčíku o 116,2 %. Kromě základní receptury byl hydrogel s hnojivem porovnán i s variantou ze zahuštěné kys. syrovátky.

Klíčová slova: hydrogel, xerogel, kyselá syrovátka, zahuštěná kyselá syrovátka, karboxymethylcelulóza

Abstract

Acid whey-based hydrogels can be an important source of not only moisture, but also nutrition for agricultural crops in the period of climate change. The aim of this work is to test the possibility of enriching the basic recipe of biodegradable hydrogels based on carboxymethylcellulose and acid whey by adding commercially available fertilizers. The addition of 7 different fertilizers was tested. The hydrogel with the addition of crystalline fertilizer for fruit vegetables (Forestina s.r.o.) appeared to be the most promising. By adding 1 g of this fertilizer to 100 g of hydrogel, it was possible to increase the amount of phosphorus in the form of phosphoric acid by 49.3% and potassium ions by 118.6%, calcium by 43.8% and magnesium by 116.2%. In addition to the basic formula, the hydrogel with fertilizer was also compared to the variant made from concentrated acid whey.

Key words: hydrogel, xerogel, acid whey, concentrated acid whey, carboxymethylcellulose

Úvod

Globální změny klimatu přináší řadu výzev, mezi které patří i zajištění dostatku vláhy v půdě pro pěstování plodin. Řešením tohoto problému může být aplikace hydrogelů, tj. zesíťovaných hydrofilních polymerů schopných absorbovat a zadržet velké množství vody, které jsou tyto materiály schopny v případě potřeby desorbovat (Duřpekova a kol., 2020). Aplikace zmíněných hydrogelů umožňuje zvýšit výnos plodin tím, že zlepšuje půdní propustnost, strukturu a hustotu. Dále pozitivně ovlivňuje rychlost odpařování a infiltraci vody, snižuje odtok vody a erozi (Abobatta, 2018; Narjary a kol., 2013). V našem probíhající výzkumu v rámci projektu QK1910392 *Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů* jsme již publikovali řadu výsledků (Borková a kol., 2022; Peroutková a kol., 2021) zabývajících se vlastnostmi hydrogelů na bázi karboxymethylcelulózy a vedlejších produktů mlékárenského průmyslu jako kyselá syrovátka, permeát z ultrafiltrace syrovátky a koncentrát z elektrodiálýzy syrovátky. Výhodou zvoleného základního materiálu pro výrobu hydrogelů, tj. sodné soli karboxymethylcelulózy, je to, že se jedná o rozpustný bio-

logicky odbouratelný materiál šetrný k životnímu prostředí (Durpekova a kol., 2020). Tyto vlastnosti lze považovat za významné a žádoucí pro udržitelné zemědělství. A to především v porovnání s komerčními nejdostupnějšími a nejpoužívanějšími hydrogely na bázi polyakrylátu, jejichž nevýhodou je horší rozložitelnost, biokompatibilita a vysoká cena (Qureshi a kol., 2020). Přínosem je také v rámci výše zmíněného projektu úspěšné využití kyselé syrovátky pro výrobu hydrogelů, které je podporou udržitelného způsobu jejího zpracování.

Cílem této práce bylo zvýšit benefit základní receptury hydrogelů na bázi karboxymethylcelulózy a kyselé syrovátky přidáním hnojiva a porovnat jejich vlastnosti jak se základní recepturou na bázi kyselé syrovátky, tak s její zahuštěnou variantou. K tomuto účelu byly vyrobeny hydrogely pomocí osvědčeného síťovacího činidla kyseliny citronové (CA) a močoviny. Studován byl vliv přísady hnojiva na vlastnosti hydrogelů, a to výtěžnost xerogelu z hydrogelu, schopnost xerogelů po bobtnání absorbovat vodu a jejich rozpustnost. Analyzováno bylo také složení výluhů z jednotlivých typů xerogelů a sledována mikrobiologická stabilita hydrogelů během skladování.

Tab. 1a Složení kyselé syrovátky a kyselé zahuštěné syrovátky

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	4,57	5,68	0,45	0,37	4195	17	174	773
B – kys. zahuštěná syrovátka	4,38	14,92	1,48	1,25	11496	32	369	2142

CBi – celkové bílkoviny, NPN – nebiokovinný dusík, CA – kys. citronová, FOSF – kys. fosforečná, MLEC – kys. mléčná

Tab. 1b Obsah kationtů min. látek v kyselé syrovátce a kyselé zahuštěné syrovátce

Popis vzorku	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
A – kys. syrovátka	2008	1269	323	107
B – kys. zahuštěná syrovátka	4943	3536	928	262

Tab. 2 Přehled testovaných hnojiv pro výběr nejperspektivnějšího hnojiva k obohacení hydrogelů

Číslo hnojiva	Typ/výrobce	Složení	Cena Kč/kg
1	Startovací krystalické hnojivo/ Forestina s.r.o.	NPK 19-6-20 Mg 3 %, S 3%, B 0,01 %, Cu 0,01 %, Fe 0,05 %, Mn 0,03 %, Mo 0,001 %, Zn 0,01 %	252,-
2	Na plodovou zeleninu krystalické hnojivo/ Forestina s.r.o.	NPK 14-7-22 Ca 5 %, Mg 2 % B 0,01 %, Cu 0,01 %, Fe 0,12 %, Mn 0,04 %, Mo 0,001 %, Zn 0,01 %	252,-
3	Agro Cererit Hobby Gold/ Agro CS a.s.	NPK 13-6-14 Mg 2 %, S 15 %, Fe 0,3 %, Cl 1,0 %	40,-
4	Agro NPK se zeolitem/ Agro CS a.s.	NPK 11-7-7	49,-
5	Kristalon gold/ Agro CS a.s.	NPK 18-6-19 S 23 %, B 0,025 %, Cu 0,01 %, Fe 0,07 %, Mn 0,04 %, Mo 0,004 %, Zn 0,025 %	298,-
6	Floria, krystalické hnojivo pro muškáty a jiné balkónové květiny/ Agro CS a.s.	NPK 18-9-22 Mg 2 %, B 0,013 %, Cu 0,003 %, Fe 0,029 %, Mn 0,014 %, Mo 0,002 %, Zn 0,004 %	283,-
7	Substral, hnojivo pro balkonové květiny/ Scotts Poland Sp. z o.o.	NPK 20-20-20 B 0,02 %, Cu 0,015 %, Fe 0,12 %, Mn 0,06 %, Mo 0,01 %, Zn 0,015 %	356,-

Pozn: Hnojiva č. 1, 2, 5 a 6 byla označena výrobcem jako hnojiva krystalická dobře rozpustná ve vodě.

Materiál a metodika

Materiál:

Základní složky použité pro výrobu hydrogelů:

- Syrovátka (složení je uvedeno v tab. 1a a 1b)
 - kyselá syrovátka (Bohušovická mlékárna)
 - kyselá zahuštěná syrovátka (Polabské mlékárny a.s.)
- Karboxymethylcelulóza sodná sůl (označována jako CMC, Blanose TM cellulose gum purified sodium carboxymethylcellulose, Ashland)
- Kyselina citronová bezvodá p.a. (označována jako CA; Penta s.r.o.)
- Močovina p.a. (Penta s.r.o.)
- Destilovaná voda
- Hnojiva: přehled použitých hnojiv je uveden v tab. 2

Stanovení složení kyselé syrovátky, zahuštěné kyselé syrovátky a výluhů z bobtnání xerogelů:

- Metody stanovení sušiny, celkové bílkoviny, nebiokovinného dusíku, laktózy, nízkomolekulárních kyselin (kys. citronové, fosforečné a mléčné), kationtů prvků a pH jsou podrobněji popsány v článku Borková a kol. (2022)
 - Analýza složek ve výluhu xerogelu byla realizována po 24 hod bobtnání xerogelu slutím přebytečné vody (výluh z xerogelu), která byla po důkladném promíchání předána k analýze jednotlivých složek.

Stanovení celkových počtů mikroorganismů (CPM) bylo provedeno podle ČSN EN ISO 4833-1 (2014); stanovení počtu plísní a kvasinek podle ČSN ISO 6611 (2009), a to v hydrogelech skladovaných při 6 °C a při 24 °C týden po výrobě a po 6 měsících skladování.

Tab. 3 Podíl jednotlivých složek v % ve vyrobeném hydrogelu

	Kyselá syrovátka (%)	CMC (%)	CA (%)	Močovina (%)	Hnojivo* (%)
A	92	3	3	2	-
AH-0,1	92	3	3	2	0,1
AH-0,5	92	3	3	2	0,5
AH-1,0	92	3	3	2	1,0
	Zahušť. kys. syrovátka (%)	CMC (%)	CA (%)	Močovina (%)	Hnojivo (%)
B	92	3	3	2	-

CMC – Karboxymethylcelulóza, CA – kys. citronová, * přírůstek hnojiva v % na 100 g hydrogelu.

Tab. 4 Absorpční vlastnosti a rozpustnost hydrogelů (typ AH-0,5) vyrobených z komerčních hnojiv

Typ hnojiva	Absorb. voda po 24 hod (%)	Rozpustnost/vzhled hydrogelu po výrobě	Rozpustnost/vzhled po 6. měsících v chladu
č. 1	138,6	- drobné černé částice v celém objemu, standardní hydrogel	- drobné černé částice v celém objemu, standardní hydrogel
č. 2	154,0	- bez částic, standardní hydrogel	- bez částic, standardní hydrogel
č. 3	120,3	- nerozpuštěné částice hnojiva, rozpuštěné po 24 hod, lehce nažloutlý	- bez částic, standardní hydrogel lehce nažloutlý
č. 4	151,5	- nerozpuštěné částice hnojiva	- nerozpuštěné částice hnojiva
č. 5	129,9	- bez částic, standardní hydrogel s nazelenalou barvou	- bez částic, standardní hydrogel s mírně nazelenalou barvou
č. 6	144,3	- bez částic, standardní hydrogel	- bez částic, standardní hydrogel
č. 7	146,8	- bez částic, standardní hydrogel	- bez částic, standardní hydrogel

Výroba hydrogelu:

Pomocí robotu Thermomix (Vorwerk) s nastavitelnými otáčkami a ohřevem byla smíchána základní složka hydrogelu (tj. kyselá syrovátka nebo zahuštěná kyselá syrovátka) s karboxymethylcelulózou. Doba míchání byla 3 hod při teplotě 30 °C. Poté bylo do připraveného gelu přidáno síťovací činidlo (kyselina citronová s močovinou) v koncentraci uvedené v tab. 3 a vše 10 minut mícháno. Po ukončení výroby bylo v případě potřeby přidáno k hydrogelu hnojivo v poměru uvedeném v tab. 3 a gel byl opět 10 min míchán. Pro výběr a testování komerčních hnojiv byl použit přírůstek 0,5 % hnojiva v hydrogelu (tab. 4).

Gel byl ponechán 24 hod v termostatu při 30 °C. Vzorky hydrogelu byly nanášeny v přibližně 10 mm vrstvě na misky (50,00 ± 0,1 g, tab. 5), zváženy a v sušárně vysušeny na xerogely. Sušení probíhalo při 60 °C přibližně 24 hod do konstantního úbytku hmotnosti xerogelu. Připraveny byly paralelní vzorky každého typu xerogelu. Hmotnost použitého hydrogelu na vyrobený xerogel a jeho výtěžnost pro jednotlivé vzorky je uvedena v tab. 5.

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

Bylo provedeno gravimetricky a sledováno ve třech následujících cyklech bobtnání. Po vysušení vyrobeného hydrogelu na xerogel byl vzorek zvážěn. Dále 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 dobu bobtnání.

V prvním cyklu byl poměr přidané vody 1 díl xerogelu a 6 dílů vody, ve druhém 1 díl xerogelu a 9 dílů vody a ve třetím 1 díl xerogelu a 12 dílů vody. Po 24 hod bobtnání při laboratorní teplotě byla přebytečná voda slita a tím získán výluh z xerogelů. Vzorek gelu byl opatrně osušen a zvážěn. Poté byl hydrogel opět vysušen na xerogel (60 °C, cca 24 hod do konstantní hmotnosti) a bylo pokračováno v dalším cyklu bobtnání. Výpočet absorpční schopnosti xerogelu je uveden v článku Borková a kol. (2022).

Tab. 5 Výtěžnost vyrobeného xerogelu

Vzorek	Hydrogel - H (g)		Xerogel - X (g)		Výtěžnost xerogelu (%)	
	Prům	SMODCH	Prům	SMODCH	Prům	SMODCH
N=2						
A	50,01	0,00	7,64	0,02	15,3	0,04
B	50,00	0,01	13,2	0,04	26,4	0,08
AH-0,1	50,01	0,01	7,56	0,07	15,1	0,14
AH-0,5	50,01	0,00	7,62	0,08	15,2	0,16
AH-1,0	50,01	0,01	7,96	0,07	15,9	0,14

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

Pozn: Pro úvodní testování absorpčních vlastností xerogelů z různých komerčních hnojiv byly xerogely připraveny z 20,0 g hydrogelu. Bobtnání bylo realizováno dle postupu viz výše s rozdílem v poměru přidané vody ke xerogelu (1 díl xerogelu ke 4 dílům vody).

Výsledky a diskuse

V této práci byly zkoumány vlastnosti hydrogelů, resp. xerogelů na bázi karboxymethylcelulózy vyrobených z kyselá syrovátka a její zahuštěné varianty. Základní receptura s kyselou syrovátkou byla obohacena přírůstkem hnojiva. Studován byl vliv použité základní složky (tab. 1a a 1b) a vybraného hnojiva na výtěžnost xerogelu z hydrogelu a na schopnost xerogelů absorbovat vodu. Pozornost byla věnována rozdílu ve složení výluhů z různých typů xerogelů. Navíc byla sledována i mikrobiologická kvalita hydrogelů a jejich konzistence týden po výrobě a po 6 měsících skladování.

K tomuto účelu byla na trhu vytipovaná vhodná hnojiva. Největší pozornost byla věnována hnojivům označeným výrobcem jako hnojiva krystalická dobře rozpustná ve vodě, u kterých se předpokládala jejich lepší rozpustnost v hyd-

rogelu. Nicméně do experimentu byly zařazeny i další typy hnojiv viz. tab. 2. V úvodním experimentu byla testována rozpustnost přídatku 0,5 % hnojiva k hydrogelu z kyselé syrovátky (typ hydrogelu AH-0,5; tab. 3). Vyrobené hydrogely s hnojivem byly skladovány po dobu 6 měsíců při 6 °C a prokázaly stabilní konzistenci. Bylo zjištěno, že hnojivo č. 3 a 4 se v hydrogelu nerozpouští (hnojivo č. 4 se nerozpustilo po celou dobu skladování, hnojivo č. 3 se rozpustilo po 24 hod od výroby; tab. 4). V případě hnojiva č. 1 byly po celou dobu skladování pozorovány drobné nerozpuštěné černé částice hnojiva. Testována byla absorpční schopnost xerogelů s přídatkem komerčních hnojiv. Nejvyšší absorpce vody 154,0 % byla stanovena pro hnojivo č. 2, pro ostatní hnojiva byla zjištěna v rozsahu 120,3 až 151,5 %. Rozdíly v absorpci vody xerogely tedy nebyly příliš významné a pro výběr nejperspektivnějšího hnojiva byla zahrnuta kromě kritéria jejich rozpustnosti, také jejich cena a složení (tab. 2). Z plně rozpustných hnojiv patřilo hnojivo č. 2 k nejlevnějším, mělo zvýšený obsah makrobiogenních prvků Ca a Mg a současně i nejvyšší zjištěnou absorpci vody, a proto bylo vybráno k dalším podrobnějším experimentům.

Pro pochopení rozdílů mezi jednotlivými hydrogely z kyselé a zahuštěné kyselé syrovátky je potřeba znát složení použitých materiálů na jejich výrobu (tab. 1a a 1b). Syrovátka se zpracovává na zahuštěnou syrovátku různými technologickými postupy jako odpařování, sušení příp. membránovými procesy. Účelem je zvýšení sušiny vyrobeného produktu, který může být dále zpracováván v mlékárenském průmyslu nebo použit pro krmné účely, kdy využití zahuštěné varianty snižuje ekonomické náklady na přepravu materiálu. V našem případě je zahuštěná kyselá syrovátka produktem membránového procesu využívajícího osmotický tlak tzv. reverzní osmózy kyselé syrovátky. Při tomto procesu dochází pomocí polopropustné membrány k snížení obsahu vody v kyselé syrovátce a tím zakonzentrování jejích složek. Z výsledků (tab. 1a a 1b) je patrné, že použitá zahuštěná kyselá syrovátka má obsah sušiny 2,6 krát vyšší než syrovátka kyselá, což se projevuje zvýšeným obsahem všech složek. Její hlavní složkou je laktóza následovaná bílkoviny. Zahuštěná syrovátka je také významnějším zdrojem organických kyselin jako kys. fosforečná a mléčná a minerálních látek (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ a Mg^{2+}).

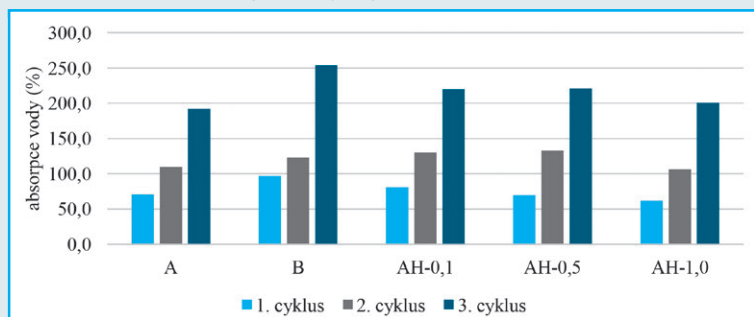
Výtěžnost vyrobených xerogelů z hydrogelů je uvedena v tab. 5. Nejvyšší výtěžnost byla zjištěna pro xerogel vyrobený ze zahuštěné kyselé syrovátky (26,4 % pro vzorek B) oproti xerogelu z kyselé syrovátky a jejích variant s hnojivem (15,1 až 15,9 pro vzorky A; AH-0,1; AH-0,5 a AH-1,0). Z xerogelů z kys. syrovátky měl nejvyšší výtěžnost 15,9 % xerogel AH-1,0, což je způsobeno nejvyšším přídatkem hnojiva. Mezi ostatními xerogely z kys. syrovátky již nebyly významné rozdíly (15,1 až 15,3 %). Rozdíly ve výtěžnosti (tab. 5) jsou způsobeny zejména vysokým obsahem sušiny v zahuštěné

kys. syrovátce (tab. 1a) proti její nezahuštěné variantě. Další vliv má přídatek vyššího podílu hnojiva.

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 xerogely v 1. cyklu bobtnání, a to 62,2 až 97,1 % (nejvyšší hodnota pro xerogel B). V tomto cyklu dochází k nejvýznamnějšímu poklesu hmotnosti všech xerogelů, a to na 34,7 % až 38,2 % hmotnosti xerogelu po výrobě. (graf 2), v důsledku rozpouštění jejich složek do vody použité k bobtnání. Z grafu 2 je patrný pokles dynamiky rozpouštění xerogelů ve druhém a zejména třetím cyklu bobtnání. U xerogelu ze zahuštěné syrovátky můžeme ve všech cyklech sledovat největší pokles hmotnosti xerogelu, a to až na 14,7 % ve třetím cyklu (ostatní xerogely pokles na 18,5 až 20,6 %) Z dynamiky bobtnání a úbytku xerogelu je patrný potenciál jejich využití pro postupné uvolňování živin do výluhu.

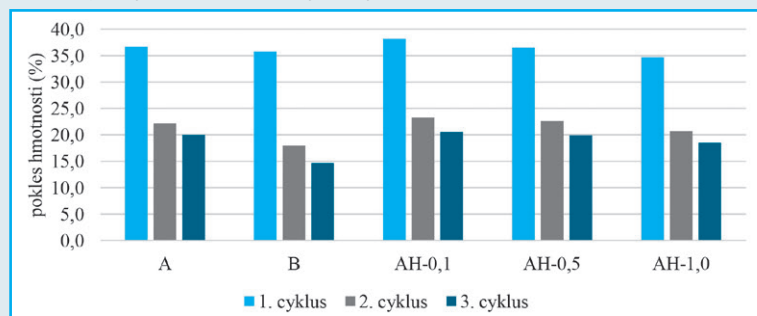
Nejvyšší absorpce vody byla zjištěna pro xerogel vyrobený ze zahuštěné kyselé syrovátky v třetím cyklu bobtnání, a to 254,2 %. Pro ostatní xerogely byla v úzkém rozmezí 220,7 až 192,0 %. Absorpce vody xerogelem ze zahuštěné kys. syrovátky (122,9 %) ve druhém cyklu bobtnání na rozdíl od cyklu prvního a třetího nebyla z testovaných xerogelů nejvyšší (zjištěné rozmezí 106,5 až 133,1 %). Pravděpodobně je to způsobeno dynamikou rozpouštění xerogelů. V prvním kole bobtnání je pokles hmotnosti xerogelů v % k hmotnosti jednotlivých xerogelů po výrobě podobný (graf 2), zatímco ve druhém cyklu je u xerogelu vyrobeného ze zahuštěné kys. syrovátky patrný významnější pokles, a to až na 18,0 % v porovnání s 20,7 až 23,3 % pro xerogely z kyselé syrovátky. I přes tento pokles je hmotnost xerogelu ze zahuštěné syrovátky ve 2. i 3. cyklu vyšší než u xerogelů z kyselé syrovátky (2,38 g vs 1,65 až 1,76 g pro 2. cyklus, resp. 1,93 g vs 1,47 až 1,56 g pro 3. cyklus). Z důvodu zvýšené rozpustnosti xerogelu ze zahuštěné kys. syrovátky ve 2. cyklu bobtnání pravděpodobně nebyla v tomto cyklu zjištěna pro tento xerogel nejvyšší absorpce vody. Lze konstatovat, že z hlediska absorpce vody nejsou rozdíly mezi testovanými xerogely významné. Jak zahuštěná kyselá syrovátka, tak i pouze kyselá syrovátka,

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



Typ xerogelu: A – kys. syrovátka, B – kys. zahuštěná syrovátka, AH-0,1 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,1 %), AH-0,5 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,5 %), AH-1,0 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (1,0 %)

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



Typ xerogelu: A – kys. syrovátka, B – kys. zahuštěná syrovátka, AH-0,1 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,1 %), AH-0,5 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,5 %), AH-1,0 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (1,0 %)

a to včetně přídavku hnojiva, se jeví jako perspektivní materiál pro výrobu xerogelů.

Vhodné složení hydrogelů používaných v agrární oblasti může zvýšit jejich význam jako doplňkový zdroj živin pro rostliny (Bauli a kol., 2021). Informace o takových vlastnostech hydrogelů nám dává analýza výluhů z xerogelů. Složení výluhů po prvním cyklu bobtnání xerogelů je patrné z tab. 6. Obsah sušiny je dle předpokladů nejvyšší ve výluhu z xerogelu ze zahuštěné syrovátky, a to je 11,0 %, vysoký je i pro ostatní výluhy, a to v rozmezí od 10,4 do 10,8 %. Jednou ze základních vlastností výluhů je jejich pH, které je důležité sledovat, aby nedošlo k přílišnému okyselení půdy. Z výsledků výluhů (tab. 6) je patrné, že jejich pH je nízké a v úzkém rozsahu 3,21 až 3,55 %, což je způsobené zejména použitím kys. citronové jako síťovadla. Nejvyšší hodnota pH 3,55 % byla naměřena pro výluh z xerogelu ze zahuštěné kys. syrovátky, čímž se jeví pro půdní využití nejperspektivnější. Na druhou stranu rozdíly pH nejsou tak významné a v rámci řešení projektu kolegové (Čechmánková a kol., 2021) při experimentu s umělou písčitou půdou zjistili, že přídavek 1 až 3 % hydrogelu s 10% podílem kys. citronové neměl nepříznivé účinky na základní půdní vlastnosti umělé půdy a zvyšoval koncentraci dostupných živin i zadržování vody v půdě až o 15 %. Jak již bylo zmíněno v Borková a kol. (2022): pro půdní aplikace lze testované typy hydrogelů s kys. citronovou a močovinou jako síťovadly použít. Důležitý je hlavně výběr vhodného typu půdy, kdy se nabízí alkalický typ půdy, kde může být žádoucí úprava pH. Možné je i využití pro rostliny tolerantní vůči kyselému pH půdy.

Z hlediska obsahu laktózy se zdají být perspektivnější hydrogely z kyselé syrovátky. Ve výluhu z xerogelu ze zahuštěné kys. syrovátky je totiž vysoký obsah laktózy, a to 3261 mg/100 ml v porovnání s 702 až 1117 mg/100 ml v ostatních výluzech. Vysoký obsah laktózy ve vodě příp. v půdě je zodpovědný za značnou biochemickou a chemickou spotřebu kyslíku a může mít negativní dopady na životní prostředí a okolní ekosystémy (Cortés-Sánchez a kol., 2015). Nicméně je známo i přímé použití kys. syrovátky jako hnojiva do půdy (Rocha-Mendoza a kol., 2021), jen je nutné uvolňovat ji řízeně a do vhodného typu půdy. Podobně lze nakládat s hydrogely s vyšším

obsahem laktózy např. ze zahuštěné kyselé syrovátky.

Obsah kys. citronové je v kyselé a zahuštěné kys. syrovátce nízký, ovšem vybraný typ síťovadla (CA a močovina) má vliv na její vysoký obsah ve všech výluzech. Dále použití močoviny jako síťovadla způsobuje navýšení nebiřkovinného dusíku (NPN) ve výluhu xerogelů v porovnání se složením kys. syrovátky a její zahuštěné varianty a nabízí se využití takového typu xerogelu jako alternativního zdroje dusíku pro výživu rostlin. Obsah kys. mléčné ve výluzech je ovlivněn použitým materiálem pro výrobu hydrogelů a její nejvyšší

obsah byl zjištěn ve výluhu z xerogelu ze zahuštěné kys. syrovátky. Konkrétní výsledky pro obsah kys. citronové, mléčné a NPN jsou uvedeny v tab. 1a a tab. 6.

Obsah kyseliny fosforečné ve výluhu xerogelu je ovlivněn jednak výskytem této kyseliny v použitém materiálu a dále přídavkem hnojiva. Nejvyšší obsah kyseliny fosforečné byl stanoven ve výluhu xerogelu vyrobeného z kyselé syrovátky s nejvyšším přídavkem hnojiva tj. 1 g na 100 g hydrogelu (333 mg/100 ml pro vzorek AH-1,0) a ze zahuštěné kyselé syrovátky (310 mg/100 ml pro vzorek B). V porovnání s xerogelem z kyselé syrovátky s nejnižším obsahem kys. fosforečné došlo použitím hnojiva nebo zahuštěné kys. syrovátky k navýšení obsahu kyseliny fosforečné ve výluhu o 49,3 % resp. 39,0 %. Je zřejmé, že přídavek hnojiva k hydrogelu nebo použití zahuštěné kys. syrovátky je perspektivní způsob, jak navýšit dostupnost fosforu pro rostliny.

Materiály pro výrobu xerogelů včetně použitého hnojiva č. 2 jsou nositeli i dalších makrobiogenních prvků, jejichž nedostatek také ovlivňuje růst rostlin a snižuje výnos plodin. Ve výluzech 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 sice řadí mezi prospěšné prvky, jeho potřeba je však více specifická podle druhu rostliny. Použité hnojivo č. 2 v nejvyšší přidané koncentraci (1 g na 100 g hydrogelu) významně navýšilo obsah K^+ a Mg^{2+} ve výluhu z xerogelu nejenom v porovnání s xerogelem z kyselé syrovátky (o 118,6 % resp. o 116,2 %), ale i z její zahuštěné varianty (65,6 resp. 55,1 %). Což ovšem nelze říct o obsahu Ca^{2+} , kdy v porovnání se základní recepturou došlo ke zvýšení o 43,8 %, kdežto se zahuštěnou syrovátkou k mírnému poklesu o 6,2 % (tab. 6). Specifická je situace v případě obsahu iontů Na^+ ve výluzech. Pro všechny výluhy xerogelů z kyselé syrovátky (vzorky A a AH) je jejich obsah vysoký a v úzkém rozsahu 2193 až 2389 mg/l. Trochu nižší je jeho obsah ve výluhu ze zahuštěné syrovátky, a to 1781 mg/l (vzorek B). Příčinou vysokého obsahu Na^+ ve všech výluzech je hlavně použitá sodná sůl karboxymethylcelulózy pro výrobu všech hydrogelů. V případě zahuštěné syrovátky a jejího vysokého obsahu složek, zejména laktózy, je pravděpodobně nižší difuze i minerálních látek do roztoku. Z výsledků

Tab. 6 Složení výluhů po prvním cyklu bobtnání xerogelů

Vzorek	pH	Sušina	NPN	Laktóza	CA	FOSF	MLEC	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
		%		mg/100 ml				mg/l			
A	3,30	10,4	6,18	1027	2844	223	822	1946	1095	2348	97,6
B	3,55	11,0	4,65	3261	1663	310	1205	2568	1680	1781	136
AH-0,1	3,28	10,7	6,20	1117	2883	234	854	2251	1147	2389	111
AH-0,5	3,25	10,7	6,00	900	2730	275	825	3091	1327	2336	148
AH-1,0	3,21	10,8	5,77	702	2667	333	801	4253	1575	2193	211

NPN – nebiřkovinný dusík, CA – kys. citronová, FOSF – kys. fosforečná, MLEC – kys. mléčná

Typ xerogelu: A – kys. syrovátka, B – kys. zahuštěná syrovátka, AH-0,1 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,1 %), AH-0,5 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (0,5 %), AH-1,0 – kys. syrovátka s hnojivem č. 2 (1,0 %)

Tab. 7 Celkový počet mikroorganismů (CPM), kvasinek a plísní v průběhu skladování

varianta	CPM KTJ/g		kvasinky KTJ/g		plísně KTJ/g	
	1. týden	6. měsíc	1. týden	6. měsíc	1. týden	6. měsíc
A/6 °C	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹
A/24 °C	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
B/6 °C	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
B/24 °C	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
AH-0,1/6 °C	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
AH-0,1/24 °C	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 4 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
AH-0,5/6 °C	2,0 × 10 ³	< 1 × 10 ²	1,8 × 10 ⁴	2,6 × 10 ⁴	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
AH-0,5/24 °C	2,2 × 10 ⁵	4,9 × 10 ⁵	6,5 × 10 ⁵	4,2 × 10 ⁵	< 1 × 10 ¹	4,0 × 10 ¹
AH-1,0/6 °C	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹
AH-1,0/24 °C	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹	< 1 × 10 ¹

Hydrogely beze změny konzistence a barvy až do 6. měsíce

je zřejmé, že použitím vhodné strategie jako přidavku hnojiva nebo použitím zahuštěné kyselé syrovátky pro výrobu hydrogelů lze docílit lepší dostupnosti vybraných makrobiogenních prvků pro rostliny.

Mikrobiologická kvalita hydrogelů je důležitým kritériem z hlediska jejich údržnosti. V průběhu skladovacích pokusů byly hodnoceny celkové počty mikroorganismů (CPM), kvasinky a plísně, a to týden po výrobě a po 6. měsících skladování při 6 a 24 °C (tab. 7).

Vzorky A, B, AH-0,1 a AH-1,0 mají nulový (<1 × 10¹ KTJ/g) nebo velmi nízký záchyt na hranici detekce (<4 × 10¹ KTJ/g) u CPM i kvasinek a plísní týden po výrobě stejně jako po 6 měsících skladování. U těchto mikrobiálně čistých vzorků se neprojevil vliv teploty a vzorky si po celou dobu skladování zachovaly minimální úroveň mikrobiální kontaminace. Výjimkou je vzorek AH-0,5, který má již po výrobě vyšší záchyt CPM a kvasinek a je u něj patrný vliv skladovací teploty. Zatímco vzorky skladované při teplotě 6 °C měly týden po výrobě počty CPM 2,0 × 10³ KTJ/g a kvasinek 1,8 × 10⁴ KTJ/g, vzorky skladované při pokojové teplotě už měly počty CPM týden po výrobě 2,2 × 10⁵ KTJ/g a kvasinek 6,5 × 10⁵ KTJ/g. V průběhu dalšího skladování se již počty pohybují na podobných denzitách jako v 1. týdnu po výrobě a nedochází k výraznějšímu nárůstu mikroorganismů, a to ani při skladování za laboratorní teploty.

Důležitým zjištěním bylo, že počty plísní se pohybují na velmi nízkých denzitách (maximálně na hranici detekovatelnosti) pro všechny vzorky (tab. 7). V rámci výzkumu při jiných příp. modelových pokusech bylo zjištěno, že přítomnost plísní na vyšších denzitách způsobuje

degradaci struktury hydrogelu, čímž dochází k ztekucení a ztrátě funkčnosti gelů. Kritickou hranicí je v tomto ohledu překročení hodnoty 1 × 10³ KTJ/g.

Posuzován byl také vzhled hydrogelů během skladování. Po celou dobu nebyla zaznamenána žádná změna v barvě ani konzistenci hydrogelů. Jednotlivé vzorky se od sebe významně nelišily s výjimkou hydrogelu B připraveného ze zahuštěné kyselé syrovátky, který je zbarvený do žluta na rozdíl od ostat-

ních hydrogelů krémové (světle béžové) barvy. Tento barevný rozdíl je daný výraznější barvou použitého materiálu, tj. zahuštěné kyselé syrovátky, v porovnání s nezahuštěnou variantou. Zjištěné výsledky s minimálním záchytem plísní odpovídají tomu, že po celou dobu experimentu, bez ohledu na teplotu skladování, byla zachována charakteristická konzistence hydrogelů.

Závěr

Kyselá syrovátka i její zahuštěná varianta jsou materiály vhodné pro výrobu hydrogelů. Přidavkem hnojiva lze při výrobě hydrogelů reagovat na potřeby zemědělců a tím lépe zajistit zdroj důležitých minerálních látek pro výživu plodin, aniž by došlo k významnému negativnímu ovlivnění vlastností hydrogelů. Nejvyšší přidavek krystalického hnojiva na plodovou zeleninu (Florestina s.r.o.), a to 1 g na 100 g hydrogelu v porovnání se základní recepturou, zvýšil množství fosforu ve formě kys. fosforečné o 49,3 % a iontů draslíku o 118,6 %, vápníku o 43,8 % a hořčíku o 116,2 % ve výluhu xerogelu. K významnějšímu navýšení došlo i v porovnání se zahuštěnou variantou u iontů draslíku a hořčíku, a to o 65,6 resp. 55,1 %. Vyroběné hydrogely udržely charakteristickou konzistenci bez ohledu na teplotu skladování po dobu 6 měsíců a nevykazovaly žádné významné zhoršení mikrobiálních parametrů.

Poděkování:

Tato práce byla uskutečněna díky finanční podpoře Národní agentury pro zemědělský výzkum (MZe ČR) při řešení projektu č. QK1910392 a MZE-RO1423.

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 stránek.
- BORKOVÁ M., PEROUTKOVÁ J., ŠALAKOVÁ A., DRBOHLAV J., DUŘPEKOVÁ S., ČECHMÁNKOVÁ J., BĀR L. (2022): Vlastnosti hydrogelů vyrobených z vedlejších produktů mlékárenského průmyslu, *Mlékařské listy* 194, 33, (5), s. 5–10.
- 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 stránek.
- ČSN EN ISO 4833-1 (2014): Mikrobiologie potravinového řetězce - Horizontální metoda pro stanovení počtu mikroorganismů – Část 1: Technika přelivem a počítání kolonií vykultivovaných při 30 °C. ÚNMZ, Praha.
- ČSN ISO 6611 (2009): Mléko a mléčné výrobky – Stanovení počtu jednotek vytvářejících kolonie kvasinek a/nebo plísní – Technika počítání kolonií vykultivovaných při 25 °C, ÚNMZ, Praha.
- DURPEKOVA 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 stránek.
- 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.
- PEROUTKOVÁ J., BORKOVÁ M., ŠALAKOVÁ A., DRBOHLAV J. (2021): Vlastnosti hydrogelů z kyselé 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 stránek.
- 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.

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

Předáno do tisku: 23. 8. 2023

Lektorováno: 26. 9. 2023

KVANTIFIKACE PŘÍPADNÉHO INTERFERENCE Vlivu KONZERVACE MLÉKA AZIDIOLEM NA VÝSLEDKY REFERENČNÍCH A RUTINNÍCH METOD HYGIENICKO-MIKROBIOLOGICKÝCH ANALÝZ KVALITY MLÉKA

Hana Nejeschlebová¹, Oto Hanuš¹, Lenka Vorlová², Klára Bartáková², Pavlína Navrátilová², Martina Kubínová³, Martina Tišnovská³, Jaroslav Kopecký¹, Radoslava Jedelská¹

¹ Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Praha

² Veterinární univerzita Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie

³ Českomoravská společnost chovatelů a.s., Hradištko

Quantification of the possible interfering effect of milk preservation with Azidiol on the results of reference and routine methods of hygienical-microbiologic analyses of milk quality

Abstrakt

Byl hodnocen vliv konzervace mléka Azidiolem na výsledky stanovení počtu somatických buněk (PSB), celkového počtu mikroorganismů (CPM) a počtu koliformních bakterií (PKB) a vliv konzervace Azidiolu a Heeschenova činidla na výsledky stanovení přítomnosti reziduí antibiotik (testy Eclipse 50 a Eclipse 4G). Jako referenční sloužily výsledky parametrů vzorků konzervovaných Heeschenovým činidlem (CPM, PKB) a nekonzervovaných vzorků (PSB). Vztahy parametrů PSB, CPM a PKB mléka konzervovaného Azidiolem a mléka referenčních vzorků poskytly významné korelační koeficienty ($P < 0,001$). Systematickou odchylku těchto parametrů bylo možné z hlediska podílu na měřených hodnotách označit pro PSB jako přijatelnou (7,2 %), pro CPM zanedbatelnou (0,03 %) a pro PKB značnou (63,3 %). Kolonie koliformních bakterií při konzervaci Azidiolem vykazaly u některých vzorků netypický vzhled. Stanovení reziduí antibiotik testem Eclipse 50 poskytlo 100 % správně negativních a 100 % správně pozitivních výsledků při konzervaci mléka Azidiolem i Heeschenovým činidlem. Eclipse 4 G poskytl 68 % správně negativních výsledků při konzervaci Azidiolem, 0 % správně negativních výsledků při konzervaci Heeschenovým činidlem a pro obě konzervace 100 % správně pozitivních výsledků. Konzervace mléka Azidiolem se ukázala jako vhodná pro vzorky mléka určené ke