

# Primjena plinskog plazma pražnjenja u proizvodnji PAW vode

---

Grgić, Tomislava

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:856918>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Tomislava Grgić**  
**00582082894**

**Primjena plinskog plazma pražnjenja u proizvodnji PAW vode**

**Završni rad**

**Predmet: Prehrambeno-procesno inženjerstvo 1**

**Mentor:** doc.dr.sc. Tomislava Vukušić

Zagreb, 2018

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu**

**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij: Prehrambena tehnologija**

**Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo**

**Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**

**Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija**

## **Primjena plinskog plazma pražnjenja u proizvodnji PAW vode**

Tomislava Grgić 00582082894

### **Sažetak:**

Svrha ovog rada bila je proizvesti i okarakterizirati plazma aktiviranu vodu (PAW) dobivenu primjenom visokonaponskog plazma pražnjenja. Korištenjem četiri radna plina (argon, kisik, dušik te zrak) pri atmosferskim uvjetima te varijacijama frekvencije (60, 90 i 120 Hz) i vremena tretmana (10 i 20 minuta) na destiliranoj vodi volumena 500 mL, provedena je usporedba fizikalno-kemijskih parametara dobivene PAW vode s obzirom na korišteni plin i vrijeme tretiranja. Dobivene su najviše vrijednosti pri frekvenciji od 120 Hz tijekom 20 minuta tretmana: električne provodljivosti (220,30  $\mu\text{cm}$ ) nakon tretmana plinskom plazmom sa zrakom, temperature (41,4°C) kada se kao radni plin koristi dušik te koncentracije vodikova peroksida (8,86 mg/L) kada se kao radni plin koristi kisik te zasićenosti kisikom (>300%). Kod ostala tri radna plina ( $\text{N}_2$ , Ar i zrak) postotak zasićenosti kisikom se nakon 20 minuta pri 120 Hz smanjuje. Tijekom tretmana sa svim radnim plinovima osim s dušikom zabilježen je najveći pad pH vrijednosti pri 60 Hz. Dobiveni rezultati potvrđuju ovisnost fizikalno-kemijskih parametara PAW vode o primijenjenom radnom plinu, kao i buduću primjenu dobivene PAW vode.

**Ključne riječi:** plinska plazma, plazmom aktivirana voda (PAW), fizikalno-kemijska svojstva

**Rad sadrži:** 26 stranica, 11 slika, 2 tablice

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** doc.dr.sc. Tomislava Vukušić

**Pomoć pri izradi:** univ. bacc. ing. techn. aliment. Kristina Vranić

**Datum obrane:** 10. rujna 2018.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor Thesis

**University of Zagreb**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**Department of Food Engineering**

**Laboratory for food Processes Engineering**

**Scientific area: Biotechnical Sciences**

**Scientific field: Food Technology**

### **Application of gas plasma discharge in PAW production**

Tomislava Grgić 00582082894

#### **Abstract:**

The purpose of this study was to produce and characterize plasma activated water (PAW) produced by high-voltage plasma discharge. In research were used four working gases (argon, oxygen, nitrogen and air) at atmospheric conditions, with frequency variations of (60, 90, 120 Hz) and different treatment times (10 and 20 minutes) on 500 mL volume of distilled water. The highest values were achieved at frequency of 120 Hz during 20 minutes of treatment: electrical conductivity (220,30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) after gas plasma treatment with air, temperature (41,4°C) with nitrogen as working gas, hydrogen peroxide concentration (8,86 mg/L) and oxygen saturation (>300%) were associated with oxygen discharge. Using other working gases (Ar, N<sub>2</sub> and air) oxygen saturation reduces after 20 minutes at frequency of 120 Hz. During the treatment with all working gases, except nitrogen, the highest decrease in pH value occurs at frequency of 60. The obtained results confirm that physico-chemical properties of PAW are in dependence of applied working gas. In addition, plasma activated due to its characteristics may play a major role for various application in the future.

**Key words:** gas plasma, plasma activated water, physico-chemical properties

**Thesis contains:** 26 pages, 11 figures, 2 tables

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000**

**Mentor:** Ph. D. *Tomislava Vukušić*, Assistant professor

**Technical support and assistance:** univ. bacc. ing. techn. aliment. Kristina Vranić

**Defence date:** 10 September 2018

## Sadržaj:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. HLADNA PLAZMA .....	2
2.1.1. Kako nastaje plazma .....	2
2.1.2. Podjela plazme.....	3
2.2. PLINSKA PLAZMA.....	4
2.3. PLAZMA U TEKUĆINAMA .....	6
2.4. PLAZMOM AKTIVIRANA VODA (PAW) .....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	11
3.1. MATERIJALI.....	11
3.1.1. Kemikalije za određivanje koncentracije slobodnih radikala .....	11
3.1.2. Oprema i uređaji .....	11
3.1.3. Izvor plinske plazme.....	11
3.2. METODE.....	12
3.2.1. Obrada uzorka plinskom plazmom.....	12
3.2.2. Određivanje Ph .....	13
3.2.3. Određivanje električne provodljivosti.....	13
3.2.4. Određivanje zasićenosti kisikom.....	13
3.2.5. Određivanje temperature.....	13
3.2.6. Metoda određivanja slobodnih radikala.....	13
3.2.7. Provođenje eksperimenta .....	14
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	15
5. ZAKLJUČCI .....	23
6. POPIS LITERATURE .....	24

## 1. UVOD

S ciljem smanjivanja potencijalnih rizika tijekom proizvodnje hrane te kako bi se zadovoljila globalna potražnja za zdravstveno ispravnim i nutritivno vrijednim prehrambenim proizvodima sve je veća potreba za inovativnim pristupima tijekom proizvodnje i prerade istih. Primjenom netoplinskih tehnologija umanjuje se negativan toplinski učinak na nutritivni profil namirnica.

Hladna plazma je netoplinska tehnologija koja je kemijski i ekološki prihvatljiva. Na temelju brojnih studija na temu antimikrobne aktivnosti plazme, odnosno primjene plinske plazme izravno na namirnicu dokazana je maksimalna učinkovitost plazme u pogledu mikrobne inaktivacije (Thirumdas i sur., 2018). Primjenom plazma tretmana na čistu vodu događa se aktivacija vode te se takva voda naziva plazmom aktivirana voda (PAW). PAW ima različit kemijski sastav od vode te se također može primjenjivati kao alternativna metoda za dezinfekciju prehrambenih proizvoda. Kemijske komponente nastale u PAW-u i oksidacijski stres izazvan PAW-om imaju glavnu ulogu tijekom sterilizacije i inaktivacije mikroorganizama.

Svoju je primjenu pronašla u prehrambenoj industriji u pogledu inaktivacije mikroorganizama na različitim supstratima uz održavanje senzorskih svojstava i očuvanje svježeg izgleda namirnica te u pogledu inaktivacije endogenih enzima odgovornih za procese posmeđivanja (polifenoloksidaze i peroksidaze) (Thirumdas i sur., 2014). Osim u prehrambenoj industriji plazmom aktivirana voda ima široki spektar djelovanja u biotehnologiji, poljoprivredi i medicini. PAW omogućuje dezinfekciju ljudske kože, rana, korijenskih kanala u zubima itd. Budući da plazmom aktivirana voda ne oštećuje krute podloge, primjenjuje se za dezinfekciju medicinskih instrumenata, površine i opreme (Kamgang-Youbi i sur., 2008). Na temelju toga uspostavljena je nova "plazma medicina" koja se koristi kao terapija za smanjenje tumora te kao terapija u liječenju infektivnih bolesti usne šupljine (Machala i Graves, 2017). Prisutnost dušikovih spojeva u plazma aktiviranoj vodi omogućuje potencijalnu primjenu u poljoprivredi kao gnojivo za usjeve, za povećanje biljnog rasta te poboljšanje klijavosti sjemena (Thirumdas i sur., 2018). Također PAW se može koristiti kao dodatno antimikrobno sredstvo u postupku pranja svježeg voća i povrća (Andrasch i sur., 2017).

Svrha ovog rada bila je proizvesti PAW pri atmosferskim uvjetima primjenom visokonaponskog plazma pražnjenja u plinskoj fazi korištenjem četiri radna plina te definirati fizikalno-kemijske parametre plazmom aktivirane vode s obzirom na korišteni plin.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. HLADNA PLAZMA

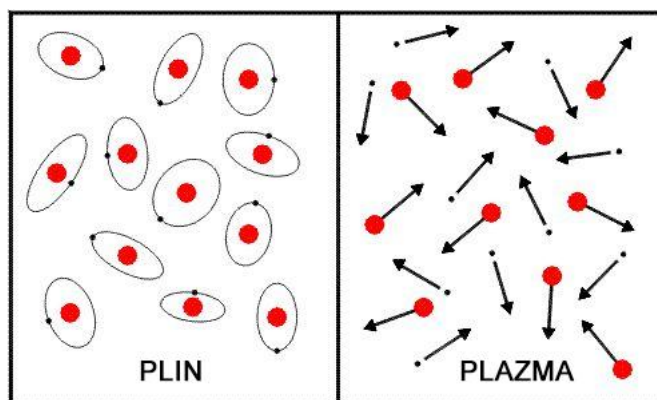
Materija na Zemlji postoji u tri različite faze (plinovita, tekuća i kruta), ali ako se u obzir uzme i svemir onda govorimo o četvrtom stanju tvari. Upravo je plazma četvrto stanje tvari te ujedno najrasprostranjeniji oblik u svemiru. Tvari u stanju plazme emitiraju svjetlost npr. zvijezde, munje ili sunčevi bljeskovi.

Plazma se sastoji od električki nabijenih elektrona, iona, neutralnih atoma i molekula čija su gibanja opisana fizikalnim zakonima poznatima od kraja 19. stoljeća. Sama riječ plazma znači tvorba ili oblikovanje, a pojam "plazma" prvi je puta upotrijebio Irvin Langmuir 1928. godine u članku „*Oscillations in Ionized Gases*” u kojem je opisao plinove s određenim stupnjem ionizacije, odnosno opisao je pojavu električnog pražnjenja (Langmuir, 1928). Možemo reći da je plazma električki neutralna jer sadrži jednak broj pozitivno i negativno nabijenih iona. Međutim, sadrži slobodne nosioce naboja (elektroni, pozitivno i negativno nabijeni ioni) te je radi toga električki vodljiva.

#### 2.1.1. Kako nastaje plazma

Zagrijavanjem plina ili njegovim izlaganjem električnom polju može se proizvesti plazma. Stvaranje plazma polja uključuje dovođenje određene količine energije plinu u obliku različitih vrsta zračenja. Primjenom toplinske energije, električnog polja, magnetskog polja, radio i mikrovalnih frekvencija povećava se kinetička energija elektrona u plinu (Thirumdas i sur., 2014). Pri većim termalnim energijama atomi se u sudarim rastavljaju na negativno nabijene elektrone i pozitivno nabijene ione (slika 2.). Električno polje prenosi energiju na najpokretljivije nabijene čestice elektrone. Rezultat toga je povećan broj sudara elektrona s drugim česticama tijekom kojih se energija elektrona prenosi na njih. Time se povećava ili smanjuje broj elektrona, nastaju radikali i zračenja različitih valnih duljina. Ovisno o jačini energije sudara ovisi pobuda atoma ili molekula, tj. prijelaz vezanog elektrona atoma u višu atomsku orbitalu. Sudari mogu biti elastični i neelastični (Braithwaite, 2000). Kod elastičnih sudara kinetička se energija ne mijenja, dok kod neelastičnih sudara elektroni gube energiju koja se prenosi na čestice s kojima se sudaraju. Veća energija sudara znači i veća vjerojatnost razdvajanja atoma koji čine molekulu ili veća vjerojatnost izbacivanja elektrona iz atoma tj. molekula. Energije pobude atoma iznose od minimalno 1,5 do 4-5 eV, a energije ionizacije se kreću od 5-15 eV (Bárdos i sur., 2010). Pobuđeni atomi i molekule u takvom

stanju žive kratko (nekoliko nanosekundi) te se vraćaju u svoje osnovno početno stanje. Nastali ioni i radikali (atomi kisika, vodika, OH) također žive kratko te se rekombiniraju stvarajući izvorne stabilne molekule (dvoatomska molekula kisika, vodika). Međutim, takvi se radikali mogu vezati i s drugim česticama u plazmi. Pozitivni ioni hvataju nedostatni elektron i nastaju atomi u visoko pobuđenom stanju. Glavni rezultat je emisija fotona tj. svjetlosti iz plazme.

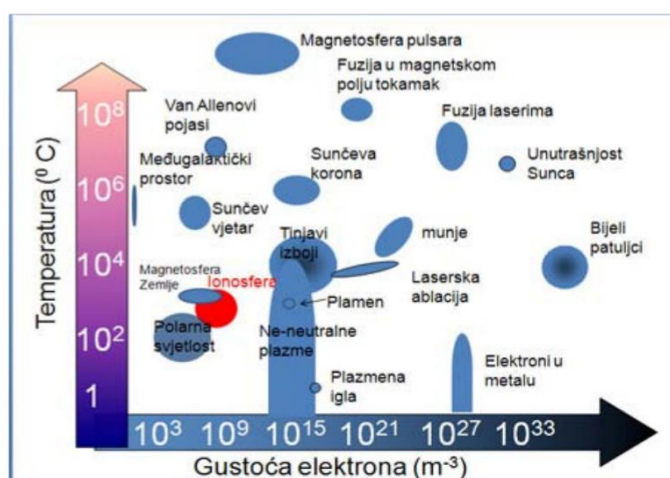


Slika 1. Razlika između plina i plazme (Brewer i Pankavich, 2011)

Za održavanje plina u stanju plazme potrebno je stalno dovoditi energiju čija količina i način dovođenja mijenjaju svojstva plazme (Milošević, 2008).

### 2.1.2. Podjela plazme

Plazme je moguće klasificirati prema energiji i gustoći nabijenih čestica, prema temperaturi i tlaku plina pri kojem plazma nastaje (Ercegović Ražić i Čunko, 2009). Na slici 3. prikazane su određene vrste plazmi.



Slika 2. Različite vrste plazmi s obzirom na gustoću elektrona i temperaturu (Milošević, 2008)



Prema temperaturi pri kojoj nastaju plazme dijelimo na vruće i hladne plazme. Vruće se plazme nalaze u stanju termodinamičke ravnoteže, odnosno temperatura svih čestica (elektrona, iona i neutralnih čestica) je jednaka samo u nekim dijelovima plazme te se još naziva *LTE – local thermodynamic equilibrium plasma*. Hladna plazma naziva se netermalnom ili neravnotežnom plazmom (*non local thermodynamic equilibrium plasma*) te je kod nje temperatura elektrona viša od temperature iona i neutralnih čestica. Svoju primjenu je pronašla u prehrambenoj industriji, ali se i dalje ispituje njezin utjecaj na pojedine supstrate. Zbog jednostavnosti i relativno niskih cijena uređaja smatra se nekom vrstom "skromne tehnologije", odnosno "štedljive inovacije" (Machala i Graves, 2017). Primjer "štedljive plazme" je plazma aktivirana vodom o kojoj će biti riječ u nekom od sljedećih poglavlja.

Prema radnom tlaku plazme dijelimo na niskotlačne i atmosferske plazme (Rahman i sur., 2014).

## **2.2. PLINSKA PLAZMA**

S obzirom na tlak u plazmi plinska se plazma može klasificirati na vruću i hladnu plazmu. Visoki tlak plina podrazumijeva velik broj sudara u plazmi dok niski tlak rezultira nekolicinom sudara (Bogaerts i sur., 2002). Posljedica toga su različite temperature plazme zbog neučinkovitog prijenosa energije. Niskotlačne plazme su hladne ili ne-LTE ravnotežne plazme i koriste se gdje toplina nije poželjna. Temperatura težih čestica je niža od temperature elektrona koji se lako ubrzavaju primjenom elektromagnetskog polja. Neelastični sudari između elektrona i težih čestica su pobuđujući. Porastom tlaka broj sudara se povećava te preko elastičnih sudara dolazi do zagrijavanja čestica. Visokotlačne plazme su vruće plazme ili LTE plazme koje se obično primjenjuju gdje je potrebna toplina kao što su rezanje i zavarivanje (Bogaerts i sur., 2002).

Plinska plazma se može generirati mijenjanjem nekoliko parametara (Bogaerts i sur., 2002):

- a) Radni plin
- b) Tlak
- c) Elektromagnetsko polje
- d) Konfiguracija reaktora
- e) Trenutno ponašanje (npr. pulsiranje)

Za iniciranje pražnjenja mora postojati napon između dvije elektrode. Kada se primijeni dovoljno velika razlika potencijala između dvije elektrode smještene u reaktoru ispunjenom plinom dolazi do električnog raspada plina. Električni raspad ovisi o vrijednosti  $P \times d$  pri čemu je  $P$  tlak, a  $d$  razmak između elektroda. Ovaj proces je popraćen svjetlosnim bljescima i zvukovima. Potencijalna razlika i električno polje ubrzavaju elektrone koji se sudaraju s atomima plina pri čemu nastaju novi elektroni. Pri tome su najvažniji neelastični sudari odgovorni za karakteristični iscjedak, tj. "sjaj" plazme. Zbog povećanja snage električnog polja povećava se i kolizijska ionizacija koja je glavni mehanizam raspada. Time nastaju nezavisni elektron valovi sve dok u prostoru između dvije elektrode ne dođe do pojave plazme (Tendero i sur., 2006).

Ovisno o vrsti ispusnog plina (argon, helij, kisik, dušik, zrak ili njihova smjesa), reaktivne vrste kisika i dušika nastaju u različitim koncentracijama u plazmi ili u plazma-tekućina kontaktnoj zoni (Vlad i Anghel, 2017). Frekvencija primijenjenog električnog polja utječe na ponašanje elektrona i iona (Tendero i sur., 2006). Prolaz električne struje kroz ionizirani plin dovodi do plinovitog pražnjenja. Izvori plinske plazme klasificirani su s obzirom na način pobude: istosmjerna struja (DC) i niskofrekventna pražnjenja, radio-frekventne plazme (RF) i mikrovalna pražnjenja (MW) (Tendero i sur., 2006). Plazme pobuđene mikrovalnom snagom su mikrovalno inducirane plazme. Izvor radio-frekventne plazme može biti struja visoke ili niske snage, što utječe na njezina svojstva i primjenu (Tendero i sur., 2006).

Ovisno o dizajnu, pražnjenja mogu biti kontinuirana i pulsirajuća pri čemu kod pulsirajućeg načina rada razlikujemo korona pražnjenje (eng. *corona discharge*) i pražnjenje izolatorske pregrade (eng. *dielectric barrier discharge – DBD*) koje je razvijeno zbog nedostataka korona pražnjenja.

Uređaj za korona pražnjenje sastoji se od katodne igle i anodne ploče te se koristi pulsirajući izvor napajanja istosmjerne struje. Najčešća konfiguracija elektroda jest igla smještena nasuprot plosnatoj elektrodi (točka – ploča geometrija) pri čemu je točkasta elektroda visokonaponska, a pločasta je uzemljenje. U tekućinu može biti uronjena visokonaponska elektroda ili pločasta elektroda. Npr. ukoliko je samo jedna elektroda uronjena u tekućinu onda govorimo o pražnjenju u plinskoj fazi s tekućinskom elektrodom. Ako se na iglu primijeni električno polje visokog intenziteta tada dolazi do ubrzavanja slobodnih elektroda. Tako ubrzani elektroni ulaze u neelastične sudare s molekulama okoline što rezultira ionizacijom atoma ili molekula pri čemu nastaju slobodni elektroni koji ovaj postupak mogu ponoviti. Na taj se način inicira električni izboj (engl. streamer).

Među tipovima električnih ispuštanja najčešće se ispituje pulsirajuće korona pražnjenje koje je jedno od najboljih načina produkcije hladne atmosferske plazme te jedna od najperspektivnijih metoda za pročišćavanje vode.

### **2.3. PLAZMA U TEKUCINAMA**

Mehanizam nastajanja plazme u tekućini je objašnjen sa dvije glavne teorije: teorija mjehurića i teorija direktne ionizacije (Gasanova, 2013). Teorija mjehurića se odnosi na činjenicu da tekućina sadrži veliki broj mikro-mjehurića te da se električno pražnjenje odvija u njima. Mikro-mjehurići su u obliku otopljenih plinova ili nečistoća. Nasuprot tome, teorija direktne ionizacije nema potrebu za mjehurićima već dolazi do direktne ionizacije atoma i molekula u tekućini.

Neposrednim dodirrom vode s iscjerkom plazme dolazi do disocijacije molekule vode te do nastanka reaktivnih vrsta (Hwang i sur., 2017).

S obzirom na konfiguracije elektroda, električna pražnjenja u tekućinama se dijele na (Bruggeman i Leys, 2009):

- 1) Izravna pražnjenja u tekućoj fazi
- 2) Pražnjenja u plinskoj fazi sa tekućom elektrodom (elektrodama)
- 3) Pražnjenja u mjehurićima u tekućini

Tijekom izravnog pražnjenja u tekućini zbog sudara s visokoenergetskim elektronima dolazi do disocijacije i ionizacije molekula vode pri čemu nastaju kisikovi, vodikovi i hidroksilni radikali te nastaje vodikov peroksid i ozon. Električnim pražnjenjem u vodi mogu se inaktivirati mikroorganizmi te se mogu razgraditi organske tvari, npr. toluen, fenol, benzen itd. U slučaju pražnjenja u plinskoj fazi dušik se može oksidirati u nitrat te otopiti u vodi kao dušična kiselina. Također,  $N_2O$  je detektiran u uzorku vode tretiranom korona pražnjenjem. Može se zaključiti da su nitrati kao produkti pražnjenja u plinskoj fazi prisutni u manjim, ali detektibilnim koncentracijama (Malik i sur., 2001).

Na električno pražnjenje u tekućini važan utjecaj imaju oblik, raspored i udaljenost između elektroda, hrapavost njihove površine, nečistoće prisutne u tekućini te električna provodljivost. Provodljivost vode ima važnu ulogu na korona pražnjenje i na stvaranje kemijski aktivnih vrsta. U deioniziranoj vodi pražnjenje je relativno slabo. Određena

koncentracija iona povećava provodljivost što rezultira snažnijim pražnjenjem, dužim električnim izbojima te povećanim stvaranjem kemijski aktivnih vrsta (Malik i sur., 2001).

Pražnjenje u plinskoj fazi troši manje energije od električnog pražnjenja u vodi. Nastali ioni i slobodni radikali proizvedeni u plinu mogu lako ući u vodu i oksidirati nečistoće prisutne u nekom vodenom sustavu. Električno pražnjenje u vodi čine jednostavniji sustavi koji proizvode kemijski aktivne vrste u vodi koje mogu izravno utjecati na prisutne onečišćujuće tvari.

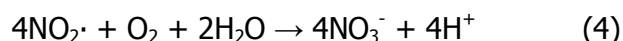
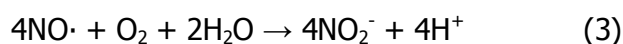
Električna pražnjenja se obično povezuju s jakim električnim poljima, šok valovima, UV zračenjem,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  pri čemu svaki od njih može inaktivirati mikroorganizme. Kombinacija spojeva nastalih električnim pražnjenjem može stvoriti sterilizacijski medij koji se primjenjuje u prehrambenoj industriji za uništenje mikroorganizma pri čemu će hranjiva vrijednost neke namirnice ostati nepromijenjena (Malik i sur., 2001).

## **2.4. PLAZMOM AKTIVIRANA VODA (PAW)**

Voda nastala električnim pražnjenjem je plazmom aktivirana voda koja je zbog svojih svojstava učinkovita u očuvanju i sigurnosti hrane. Ovisno o vrsti pražnjenja, njegovoj energiji i kemijskom sastavu plinovite i tekuće faze mogu se formirati brojne primarne i sekundarne kemijske vrste koje svojim otapanjem u vodi iniciraju kemijske procese. Pražnjenjem nastaju udarni valovi, UV svjetlo  $O$ ,  $OH$ ,  $H^+$ ,  $H_2O_2$ , nitrati, nitriti, peroksinitriti. Plazma aktivirana voda uobičajeno ima pH u rasponu od 0 do 7 i oksido-redukcijski potencijal od 200 do 800 mV (Pemen i sur., 2016). Proizvodnja plazma aktivirane vode moguća je primjenom zraka, struje i vode bez drugih kemikalija te je to ujedno i njezina prednost (Pemen i sur., 2016). Međutim, kada se koriste plazma uređaji koji stvaraju velike koncentracije antimikrobnih, ali i potencijalno toksičnih spojeva ( $O_3$  ili  $NO_2$ ) javljaju se sigurnosni problemi jer dugotrajnom izloženosti javljaju se štetni učinci na zdravlje (Machala i Graves, 2017).

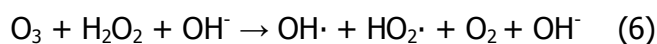
Antimikrobna svojstva PAW-a pripisuju se sinergističkom učinku niskog pH,  $H_2O_2$  i nitrita/nitrata. Točan mehanizam i doprinos tih vrsta još uvijek nije u potpunosti razumljiv. Biološki učinci PAW-a rezultat su kompleksnih reakcija do kojih dolazi na sučelju plina i tekućine te reakcija u samoj tekućini (Lukes i sur., 2014). Na sučelju plinovite i tekuće faze pražnjenjem se formiraju prolazne vrste poput  $OH\cdot$ ,  $NO_2$  i  $NO\cdot$  te dugotrajne kemijske vrste

kao što su  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO^{-3}$  i  $NO^{-2}$ . Nitrati i nitriti u plazmom tretiranoj vodi nastaju otapanjem dušikovih oksida nastalih u plinovitoj fazi reakcijom disociranog  $N_2$  i  $O_2$ . Rekombinacijom  $OH\cdot$  radikala u PAW-u nastaje vodikov peroksid prema reakciji (1)  $OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2$  (Lukes i sur., 2014). Stvarne koncentracije  $H_2O_2$ ,  $NO^{-2}$  i  $NO^{-3}$  ovise o pH vrijednosti tretirane vode. U kiselim uvjetima  $NO^{-2}$  i  $H_2O_2$  su prisutni u nižim koncentracijama dok za  $NO^{-3}$  vrijedi suprotno. U razdoblju nakon ispuštanja, pri niskom pH, koncentracije  $H_2O_2$  i nitrita se smanjuju, a nitrata povećavaju te pri višem pH koncentracije  $NO^{-2}$  i  $H_2O_2$  ostaju nepromijenjene (Lukes i sur., 2014). Budući da je nitritna kiselina u kiselim uvjetima nestabilna, raspada se na dušikov oksid  $NO\cdot$  i dušikov dioksid  $NO_2\cdot$  putem reakcije (2)  $2HNO_2 \rightarrow NO\cdot + NO_2\cdot + H_2O$ . Nastali  $NO\cdot$  i  $NO_2\cdot$  mogu reagirati s otopljenim kisikom i na taj način stvoriti nitritne i nitratne ione reakcijama (3) i (4) (Lukes i sur., 2014):

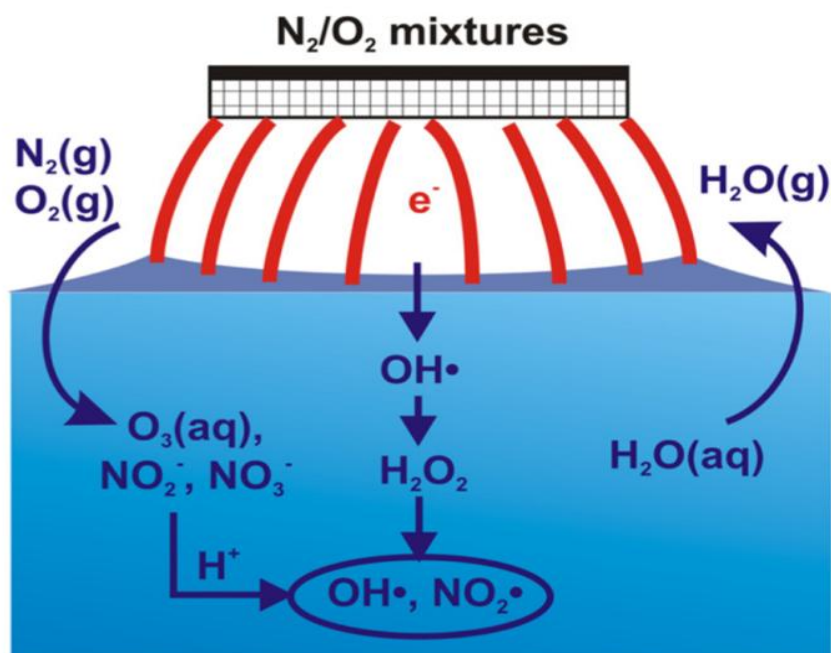


Reakcijom nitrita s vodikovim peroksidom nastaje peroksinitrit putem reakcije (5)  $NO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow O=NOOH + H_2$ . Reaktivnost peroksinitrita ovisna je o pH te anionski ( $O=NOO^-$  peroksinitritni anion) i protonirani oblici ( $O=NOOH$ , peroksinitritna kiselina) sudjeluju u oksidacijskim reakcijama. Osim što može reagirati izravno, peroksinitrit može djelovati posredno kroz reakcije  $OH\cdot$  i  $NO_2\cdot$  radikala (Lukes i sur., 2014).

Ozon kao dugotrajna vrsta nastala plazmom u plinovitoj fazi može se prenijeti u vodu te na taj način sudjelovati u inaktivaciji bakterija, virusa, spora i uništavanju organskih kontaminanata. Razgrađuje se u lužnatim uvjetima pri čemu nastaju  $OH\cdot$  radikali, što se opisuje reakcijom (5)  $2O_3 + H_2O + OH^- \rightarrow OH\cdot + HO_2\cdot + 2O_2 + OH^-$ . Povećanje koncentracije  $OH\cdot$  radikala i raspadanje ozona ubrzava prisutnost  $H_2O_2$ . To je tzv. peroksonski proces opisan jednačbom (6). Odvija se vrlo sporo pri niskom pH dok se pri pH iznad 5 ubrzava (Lukes i sur., 2014).



Iako je ozon dugotrajna vrsta, tijekom reakcije s nitritom nakon pražnjenja ( $NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$ ), ima slabiji doprinos u kemijskim reakcijama u vodi (Lukes i sur., 2014).



Slika 3. Shematski prikaz kemijskih procesa u vodi (Lukes i sur., 2014)

Aktivirana voda je karakterizirana fizikalno-kemijskom i biološkom aktivnošću. Modifikacija fizikalno-kemijskih svojstava vode odvija se u blizini elektrode uz prisutnost električnog polja u sustavu koji se temelji na elektrolizi. Modificirani oksido-redukcijski potencijal i kritični pH čine vodu ili vodene otopine prikladnima za različite primjene u prehrambenoj industriji i biotehnologiji.

Plazma aktivirana voda djeluje na dva različita načina (Pemen i sur., 2016):

- kao vrlo snažan dezinficijens unutar 15 minuta nakon aktivacije plazme
- kao umjereni dezinficijens koji svoja svojstva čuva kroz period od 1,5 godinu ili više, ukoliko je pravilno pohranjen (na hladnom, tamnom i izoliran od zraka)

Reaktorski sustav plazma aktivirane vode sadrži reakcijsku komoru (plazma reaktore) koja obuhvaća odvojene ulaze za plin i vodu, izlaz za plin i vodu, elektrodu uzemljenja i visokonaponsku elektrodu. Reaktor osigurava učinkovito miješanje vode i reaktivnog plina, čime se omogućava dobro otapanje i iskorištavanje nastalih reaktivnih vrsta (Pemen i sur., 2016).

Proizvodnja plazma aktivirane vode uključuje upotrebu vruće i hladne plazme pri čemu se dva načina plazme mogu proizvesti istodobno ili pojedinačno (Pemen i sur., 2016). Oba načina plazme mogu se kontrolirati što omogućuje dobru kontrolu nad koncentracijama

reaktivnih vrsta kisika i dušika, omogućuje kontrolu pH i oksidacijsko-redukcijskog potencijala (Pemen i sur., 2016). Oksidacijsko-redukcijski potencijal se odnosi na koncentraciju oksidansa i njihovu aktivnost te sposobnost za dekontaminaciju (Guo i sur., 2017). Visoki oksidacijsko-redukcijski potencijal plazmom aktivirane vode oštećuje vanjsku i unutarnju membranu mikrobnih stanica, stoga učinkovito reducira broj bakterija, bakteriofaga, virusa, kvasaca i gljivica (Guo i sur., 2017). Električnim pražnjenjem u neposrednoj blizini vode pri sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku nastaju kisele ( pH 2-3 ) otopine koje sadrže vodikov peroksid, nitratne i nitritne anione. Takva kisela otopina pokazuje antibakterijsko djelovanje koje se snižava pri pH iznad 3-4 (Traylor i sur., 2011).

S obzirom na široku mogućnost primjene PAW, potrebno je klasificirati načine proizvodnje kao i fizikalno-kemijske karakteristike dobivene PAW. Glavni cilj ovog rada bio je okarakterizirati PAW dobivenu visokonaponskim plazma pražnjenjem s četiri korištena plina (Ar, zrak, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) te odrediti fizikalno-kemijske karakteristike proizvedene PAW.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

##### **3.1.1. Kemikalije za određivanje koncentracije slobodnih radikala**

###### **a) Titanov reagens za određivanje koncentracije vodikova peroksida**

Sastav: titan (IV) oksid, sumporna kiselina (1:1), destilirana voda

Priprema: Titan test reagens je pripremljen otapanjem 1g titanij praha, odnosno titan (IV) oksida (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7) u 100 mL vruće sumporne kiseline (1:1). Reakcijska se smjesa zagrijavala na oko 190°C i miješala se kroz 20h. Titanij je otopljen kada bijela otopina postane prozirna (može se dodati destilirana voda tijekom zagrijavanja ako se uoči značajan gubitak vode). Nakon što se sav titanij otopio, reagens otopina se hladila na sobnu temperaturu i razrijedila destiliranom vodom na volumen od 500 mL. Reagens otopina se zatim skladišti na hladnom mjestu (hladnjak +4°C).

###### **b) Indikator listići**

- za određivanje vodikova peroksida (Quantofix Peroxyde 25, Macherey-Nagel Germany)

##### **3.1.2. Oprema i uređaji**

Spektrofotometar (SECOMAM UviLine 9400 Spectrophotometer, Secomam Groupe Aqualabo, France), pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK), digitalni pH metar HANNA edge, infracrveni mjerač „PCE instruments PCE-777“, No.12121199,

##### **3.1.3. Izvor plinske plazme**

Za generiranje plazme korišten je pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK). Strujni krug se sastojao od visokonaponskog napajanja, 1 elektrolitskog kondenzatora kapaciteta 0,75 nF, serijski spojenih otpornika od ukupno 9,5 MΩ, rotirajuće sklopke tzv.



„spark – gap“ komore spojene na elektromotor s regulatorom frekvencije te kontrolne jedinice napajanja. Tijekom eksperimenta varirana je frekvencija (60, 90, 120 Hz). Korišten je reaktor volumena 1000 mL s gumenim čepom s prilagođenim otvorom za elektrodu uzemljenja. Konfiguracija elektroda u reaktoru bila je postavljena u obliku točka-ploča, tj. s igličnom visokonaponskom elektrodom (igla od nehrđajućeg čelika Microlance TM 3,81 cm) te pločastom elektrodom uzemljenja od nehrđajućeg čelika promjera 4,5 cm. Kroz igličnu elektrodu upuhivan je plin.

## 3.2. METODE

### 3.2.1. Obrada uzorka plinskom plazmom

Destilirana voda tretirana je plinskom plazmom kao što je prikazano na slici 5. Prije i nakon tretmana mjerila se temperatura, pH, električna provodljivost i zasićenost kisikom, dok se koncentracija vodikova peroksida određivala samo nakon tretmana. Ovisno o tretmanu u reaktor se propuštao plin (argon, kisik, dušik ili zrak). Uzorak je tretiran s tri varijabilna parametra. Prvi je vrijeme tretiranja koje je bilo 5 i 10 minuta (200 mL) odnosno 10 i 20 minuta (500 mL), drugi je frekvencija od 60, 90 i 120 Hz, a treći je plin (argon, kisik, dušik ili zrak).



Slika 4. Tretman destilirane vode plazmom generiranom u plinskoj fazi (vlastita slika)

### **3.2.2. Određivanje pH**

Vrijednosti pH mjerene su prije i nakon tretiranja na digitalnom pH-metru (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD elektroda HI11310). Mjerenje je provedeno na način da se elektroda uronila u uzorak te su se vrijednosti očitale nakon stabilizacije.

### **3.2.3. Određivanje električne provodljivosti**

Vrijednosti električne provodljivosti određivane su prije i nakon tretiranja na digitalnom pH-metru (HANNA Instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100). Mjerenje je provedeno na način da se elektroda uronila u uzorak te su se vrijednosti očitale nakon stabilizacije.

### **3.2.4. Određivanje zasićenosti kisikom**

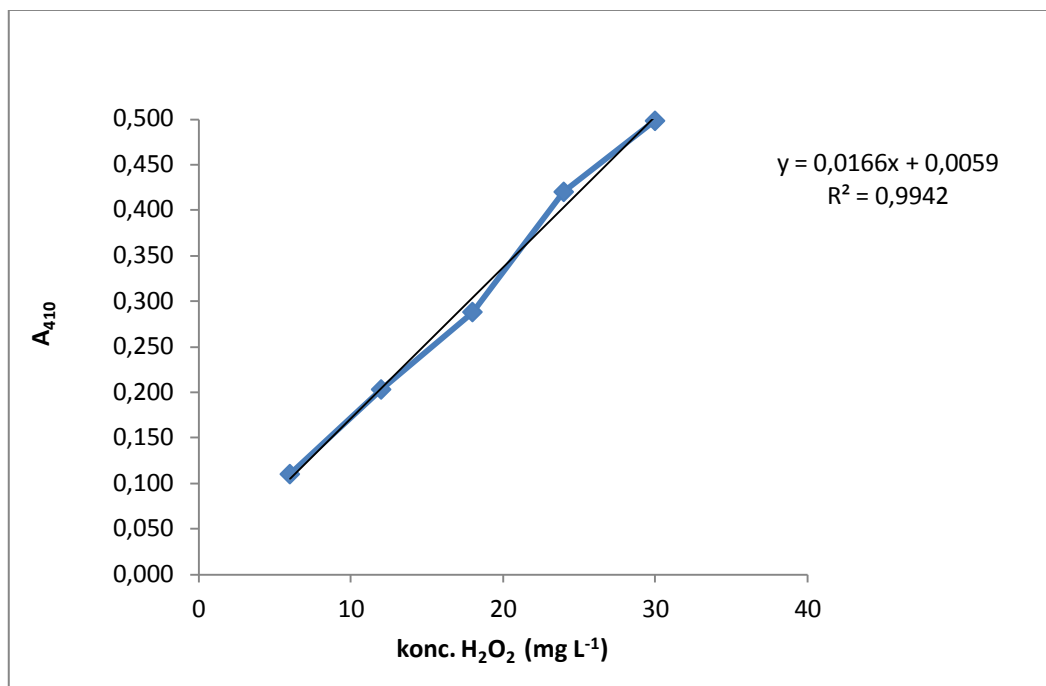
Određivanje zasićenosti kisikom netretiranog uzorka, kao i svih tretiranih uzoraka, mjereno je digitalnim mjeračem (HANNA Instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI764080). Mjerenje je provedeno uranjanjem kombinirane elektrode u uzorak i nakon stabilizacije zasićenost kisika se očitala na zaslonu uređaja.

### **3.2.5. Određivanje temperature**

Digitalnim infracrvenim termometrom (InfraRed Thermometer, PCE-777, PCE Instruments, SAD) određivana je temperatura svih netretiranih i tretiranih uzoraka. Mjerenje je provedeno direktnim pozicioniranjem termometra iznad uzorka te očitanjem temperature na zaslonu uređaja.

### **3.2.6. Metoda određivanja slobodnih radikala**

Koncentracija vodikovog peroksida određivana je spektrofotometrijski pri 410 nm. Titan reagens volumena 1 mL (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7) pomiješao se sa 2 mL uzorka te se na temelju izrađenog baždarnog pravca prikazanog na slici 5. očitala koncentracija vodikovog peroksida.



Slika 5. Ovisnost apsorbancije (nm) o koncentraciji vodikovog peroksida (mg/L)

### 3.2.7. Provođenje eksperimenta

Eksperiment je proveden s volumenom destilirane vode od 500 mL. Definirani parametri bili su frekvencija, vrijeme tretiranja, polaritet i plin što je vidljivo u tablici 2.

Tablica 1. Prikaz definiranih parametara eksperimentalnog rada za volumen od 500 mL

Volumen uzorka (mL)	Polaritet	Vrijeme tretiranja (min)	Frekvencija (Hz)	plin		
500	+	0	10	20	60	Argon
		0	10	20	90	Zrak
		0	10	20	120	Kisik
					Dušik	

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je kroz određivanje fizikalno-kemijskih parametara karakterizirati PAW vodu dobivenu primjenom visokonaponskog plazma pražnjenja u plinskoj fazi pri atmosferskim uvjetima pri čemu su kao radni plinovi korišteni kisik, dušik, argon i zrak. Rezultati analize prikazani su tablicom 3 te grafički na slikama od 6 do 11.

Iz fizikalno-kemijskih parametara prije i nakon provedenih plazma tretmana uočen je značajan porast temperature nakon svih tretmana pri čemu je najviši porast zabilježen nakon tretmana plinskom plazmom s dušikom (21,7°C), a najmanji sa zrakom (6,3°C). Zabilježen je pad pH vrijednosti nakon svih tretmana. Najveći pad pH je zabilježen kod plazma tretmana sa zrakom (-4,23), a najmanji nakon tretmana s kisikom (-0,18). Nakon tretmana destilirane vode plinskom plazmom s kisikom došlo je do najveće produkcije vodikova peroksida (8,86 mg/L). Najveći porast električne provodljivosti (218,87  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) zabilježen je nakon 20 minuta tretmana plinskom plazmom sa zrakom pri frekvenciji od 120 Hz. Najveća zasićenost kisikom je izmjerena nakon tretmana s kisikom (>300%) dok je najmanja zabilježena nakon tretmana s plinom argonom.

U tablici 2 prikazan je pad pH vrijednosti tijekom plazma tretmana sa sva četiri radna plina. Smanjenje pH vrijednosti je posljedica odvijanja kemijskih reakcija između kemijskih vrsta formiranih u plazmi i vodi koje dovode do zakiseljavanja. Kada se kao radni plin koristi zrak predviđa se nastajanje ROS kao i RNS (Oehmigen i sur., 2010). Nagli pad pH vrijednosti zabilježen je nakon 20 minuta obrade destilirane vode plinskom plazmom s argonom i zrakom pri frekvenciji od 60 Hz, a nakon toga nije zabilježen značajan pad pH vrijednosti tijekom tretmana s oba plina pri 90 Hz i 120 Hz. Najveći pad (-4,23) pH vrijednosti je zabilježen kod tretmana plinskom plazmom sa zrakom pri 60 Hz zbog nastanka RNS-a u vodi što dovodi do formiranja dušične kiseline (Tian i sur., 2014). Promjena pH vrijednosti kod tretmana sa zrakom pri 90 Hz i 120 Hz je jednaka (-2,91). Najmanja promjena pH vrijednosti zabilježena je tijekom tretmana plinskom plazmom s kisikom pri čemu je najveći pad pH vrijednosti tijekom tog tretmana od 20 minuta pri 60 Hz iznosio -0,48. Kada se kao radni plin koristio dušik najveći pad pH vrijednosti je zabilježen pri frekvenciji od 90 Hz nakon tretmana od 20 minuta. Tretiranjem vode plinskom plazmom sa zrakom ili dušikom formiraju se reaktivne dušikove vrste. Nastali nitrati i nitriti, uz prisutnost  $\text{H}_2\text{O}_2$ , u PAW-u imaju važnu ulogu u rastu biljaka. Odnosno, nitrati i nitriti djeluju kao gnojivo tj. apsorbiraju se putem korijenja poput hranjivih tvari te promiču rast biljaka. Pad pH vrijednosti uzrokuju dušikasta kiselina i dušična kiselina nastala iz NO putem  $\text{NO}_2$ . Druga mogućnost koja dovodi do pada

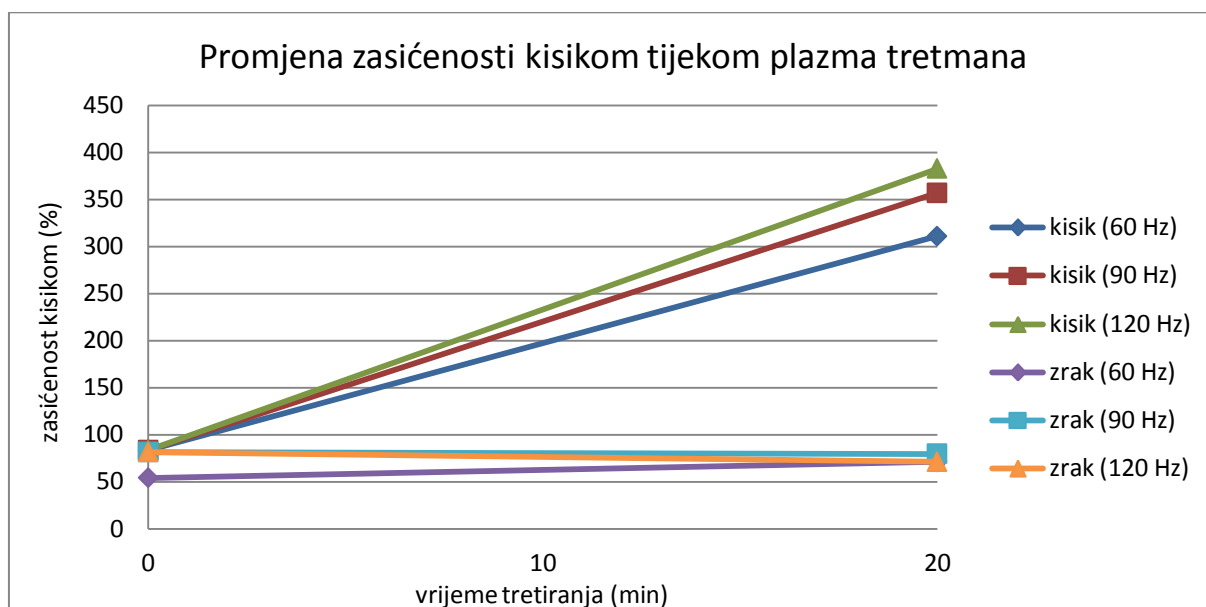
pH vrijednosti je i nastanak kiselog  $H_3O^+$  reakcijom molekula vode sa  $H_2O_2$  generiranim u zraku ili vodi. Upravo je niski pH važan čimbenik koji doprinosi antimikrobnoj aktivnosti PAW-a. Iako PAW ima antimikrobni učinak, nema negativan utjecaj na biljne stanice, a razlog tome jest razlika u građi i debljini staničnih stijenki bakterijske i biljne stanice. Bakterijska stanična stijenka je građena od peptidoglikana, a biljna od celuloze i hemiceluloze pa je otporna na reaktivne vrste. RNS vrste sudjeluju u stimulacijskim putevima zajedno s biljnim hormonima i nekim reaktivnim kisikovim vrstama te potiču klijavost, a zaustavljaju dormaciju sjemena (Thirumdas i sur., 2018).

*Tablica 2. Prikaz pH vrijednosti i električne provodljivosti za netretirane i tretirane uzorke plinskom plazmom sa četiri radna plina ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrak) pri 60 Hz, 90 Hz i 120 Hz*

<b>Frekvencija (Hz)</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Plin</b>	<b>pH<sub>0'</sub></b>	<b>pH<sub>20'</sub></b>	<b>el.provod.<sub>0'</sub> (<math>\mu</math>S/cm)</b>	<b>el.provod.<sub>20'</sub> (<math>\mu</math>S/cm)</b>
<b>60</b>		Kisik	7,07	6,59	2,88	3,32
		Dušik	6,15	4,68	2,05	16,4
		Argon	7,63	4,36	17,60	27,10
		Zrak	7,63	3,4	17,60	198,40
<b>90</b>	500	Kisik	7,07	6,89	2,88	2,65
		Dušik	6,30	3,33	2,17	69,3
		Argon	6,26	4,22	1,43	33,50
		Zrak	6,26	3,35	1,43	216,90
<b>120</b>		Kisik	7,07	6,81	2,88	2,18
		Dušik	6,30	3,47	2,17	76,90
		Argon	6,26	4,15	1,43	42,40
		Zrak	6,26	3,35	1,43	220,30

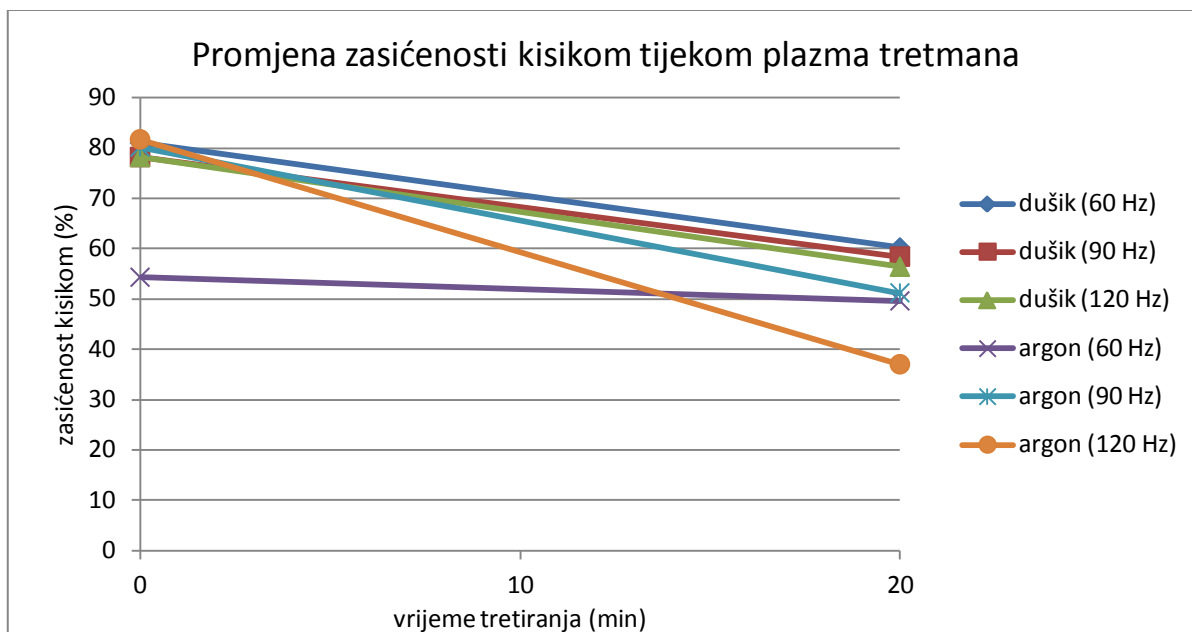
Također u tablici 2 prikazane su promjene vrijednosti električne provodljivosti nakon 20 minuta tretmana plinskom plazmom sa četiri radna plina. Najveći porast električne provodljivosti zabilježen je nakon tretmana plinskom plazmom sa zrakom pri frekvenciji od 120 Hz (218,87  $\mu$ S/cm). Tijekom tretmana sa svim radnim plinovima osim s kisikom zabilježen je porast električne provodljivosti pri čemu su najveće vrijednosti određene pri 120 Hz. Iznimka je tretman s kisikom tijekom kojeg je došlo do pada električne provodljivosti (-0,7  $\mu$ S/cm). Ovisno o radnom plinu tijekom tretmana destilirane vode plinskom plazmom na

mjestu kontakta plazme i tekućine formiraju se ROS i RNS vrste koje se otapaju u vodi i doprinose povećanju provodljivosti PAW-a. Na sučelju plinovite i tekuće faze pražnjenjem se formiraju dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) nastali u plinovitoj fazi reakcijom disociranog  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$  (Lukes i sur., 2014). Kada se kao radni plin ne koristi dušik onda se povećanje električne provodljivosti pripisuje  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionima (Thirumdas i sur., 2018). Može se zaključiti kako je porast električne provodljivosti proporcionalan broju nabijenih čestica i slobodnih iona u tekućini te povećanju temperature.



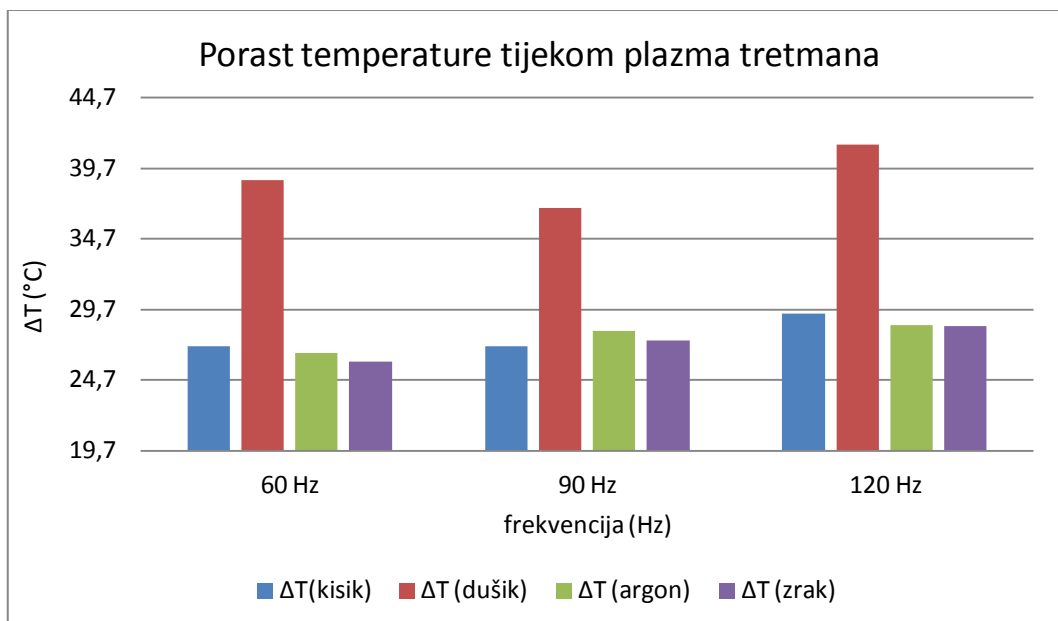
Slika 6. Promjena zasićenosti kisikom tijekom plazma tretmana sa  $\text{O}_2$  i zrakom

Na slikama 6 i 7 prikazana je promjena zasićenosti kisikom tijekom plazma tretmana. Najveća očitana vrijednost zasićenosti kisikom je veća od 300 % nakon tretmana s kisikom kao radnim plinom. Nakon tretmana s ostalim radnim plinovima ( $\text{N}_2$ , Ar i zrak) zasićenost kisikom se smanjuje. S obzirom na to najveća je promjena zabilježena nakon tretmana od 20 minuta pri 120 Hz s argonom (- 44,7%), a najmanja nakon tretmana sa zrakom (-1,8 %). Iz rezultata se može zaključiti kako se vrijednosti smanjuju s produljenjem vremena tretiranja i s povećanjem frekvencije osim za tretmane s kisikom kod kojih vrijedi obrnuto.



Slika 7. Promjena zasićenosti kisikom tijekom plazma tretmana s  $N_2$  i Ar

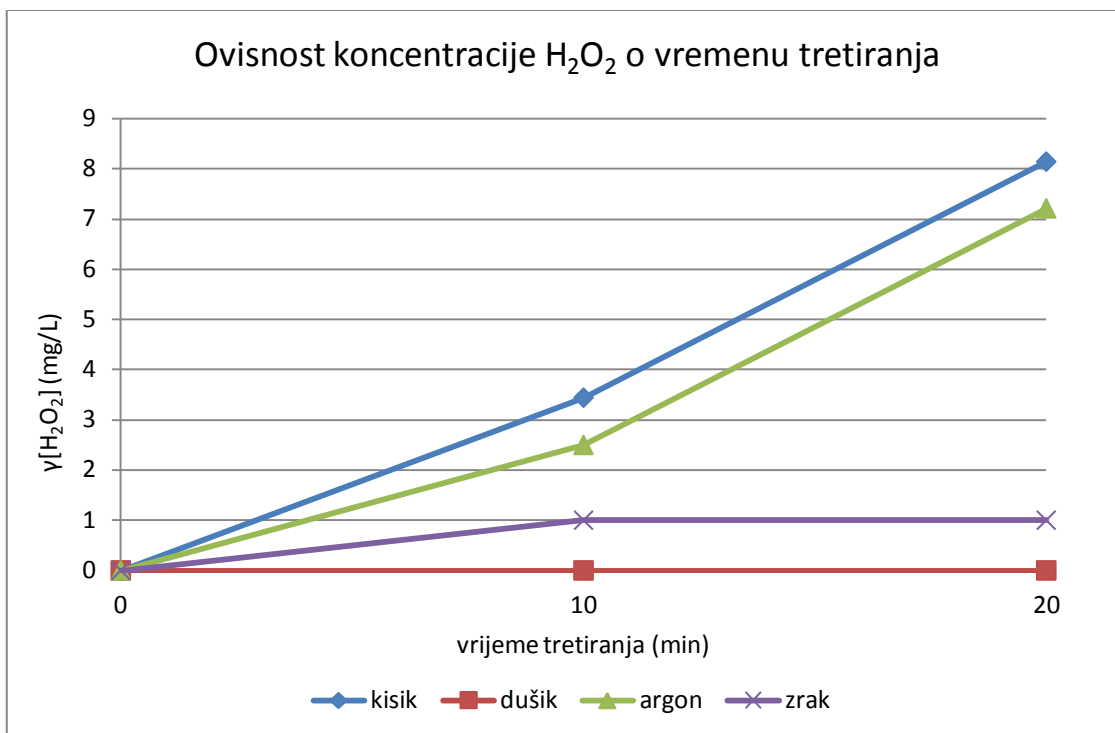
Na temelju dobivenih vrijednosti najveći pad pH vrijednosti je zabilježen pri frekvenciji od 60 Hz, osim za tretman s dušikom kod kojeg je najveći pad zabilježen pri 120 Hz. Najveći pad zasićenosti kisikom kao i najveći porast temperaturne vrijednosti kao i vrijednosti električne provodljivosti je zabilježen pri najvećoj upotrijebljenoj frekvenciji (120 Hz). Tijekom plazma tretmana pri 120 Hz se proizvede najveća koncentracija  $H_2O_2$ , koja je zabilježena kada se kao radni plinovi koriste kisik i argon. Koncentracija  $H_2O_2$  je nakon plazma tretmana s kisikom i argonom nakon 10 minuta iznosila 3,86 mg/L za kisik te 3 mg/L za argon, dok je nakon 20 minuta tretmana iznosila 8,86 mg/L za kisik te 7,79 mg/L za argon. Odnosno, koncentracija vodikova peroksida je nakon 20 minuta tretmana 2,5 puta veća u odnosu na koncentraciju nakon 10 minuta tretmana. Dobivene koncentracije  $H_2O_2$  nakon tretmana plinskom plazmom sa zrakom iznose 18,81  $\mu M$  (60 Hz), 29,4  $\mu M$  (90 Hz) te 33,51  $\mu M$  (120 Hz) što je približno jednako koncentraciji od 22,4  $\mu M$  koju su u svom radu procijenili Shen i sur., pri čemu oscilacije u vrijednostima ovise o upotrijebljenoj frekvenciji.



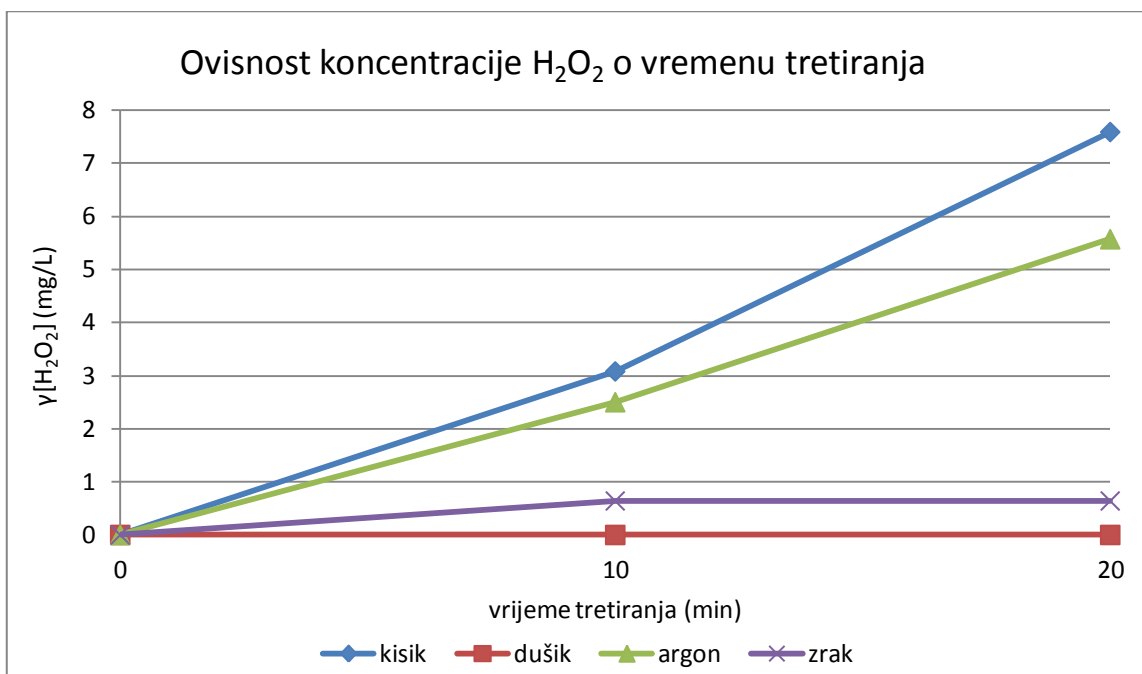
Slika 8. Porast temperature tijekom plazma tretmana s radnim plinovima ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, zrak)

Na slici 8 prikazan je porast temperaturnih vrijednosti nakon tretmana plinskom plazmom sa sva četiri radna plina ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrak) pri tri različite frekvencije. Izmjerene temperaturne vrijednosti PAW-a nakon tretmana se razlikuju s obzirom na korišteni radni plin. Najveći porast temperature, koji iznosi 21,7 °C, zabilježen je nakon 20 minuta tretmana plinskom plazmom s dušikom pri frekvenciji od 120 Hz. Porast temperature nakon 20 minuta tretmana je gotovo jednak kada se kao radni plinovi koriste zrak i argon, a iznosi 8,8°C za zrak te 8,9°C za argon. Kada se kao radni plin koristi kisik porast temperature nakon 20 minuta tretmana iznosi 9,7°C što je približno jednako temperaturnom porastu kod tretmana s argonom i zrakom. Vidljivo je da temperaturne vrijednosti opadaju sa smanjenjem frekvencije. Temperatura plina u plazmi je uglavnom veća od temperature vode te se toplina prenosi od plina do tekućine (Bruggeman i sur., 2016). Budući da dolazi do povećanja ukupne kinetičke energije elektrona što posljedično povećava broj sudara u samom plinu, energija iz plina (u obliku ioniziranih, uzbuđenih ili disociranih molekula) uzrokuje zagrijavanje i isparavanje tekućine (Bruggeman i sur., 2016).

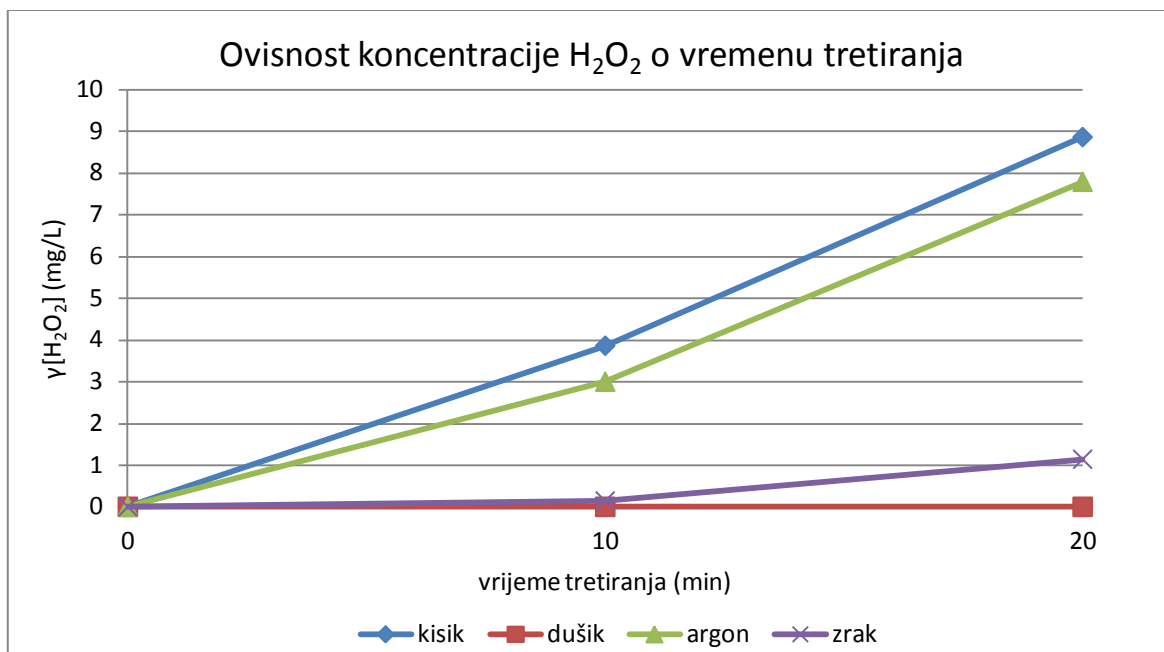




Slika 9. Ovisnost koncentracije  $H_2O_2$  o vremenu tretiranja tijekom tretmana plinskom plazmom s radnim plinovima ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrak) pri frekvenciji od 60 Hz



Slika 10. Ovisnost koncentracije  $H_2O_2$  o vremenu tretiranja tijekom tretmana plinskom plazmom s radnim plinovima ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrak) pri frekvenciji od 90 Hz



Slika 11. Ovisnost koncentracije  $H_2O_2$  o vremenu tretiranja tijekom tretmana plinskom plazmom s radnim plinovima ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrak) pri frekvenciji od 120 Hz

Na slikama od 9 do 11 prikazan je porast koncentracije vodikovog peroksida tijekom tretmana plinskom plazmom s  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar i zrakom. Najveća vrijednost koncentracije  $H_2O_2$  zabilježena je kod tretmana od 20 minuta pri 120 Hz s kisikom (8,86 mg/L). Koncentracije  $H_2O_2$  ovise o pH vrijednosti tretirane vode. U kiselim uvjetima  $H_2O_2$  je prisutan u nižim koncentracijama (Lukes i sur., 2014). Nakon tretmana plinskom plazmom sa zrakom pri čemu je zabilježen najveći pad pH vrijednosti određena je najmanja koncentracija  $H_2O_2$ . Dok je nakon tretmana plinskom plazmom s kisikom zabilježen najmanji pad pH vrijednosti te ujedno i najveća koncentracija  $H_2O_2$ . Koncentracije vodikovog peroksida nisu zabilježene nakon tretmana plinskom plazmom s dušikom. Rekombinacijom  $OH\cdot$  radikala, nastalih disocijacijom molekula vode u PAW-u nastaje vodikov peroksid (Lukes i sur., 2014). Pretpostavlja se da je prisutnost  $\cdot OH$  radikala veća u plazmi kisika i argona u odnosu na preostale dvije plazme (Vlad i Anghel, 2017). Poluživot  $H_2O_2$  se kreće od 8 h do 20 dana (Sun i sur., 2012) dok je istraživanjima dokazano kako PAW djeluje kao umjereni dezinficijens unutra 1,5 godine ukoliko je pohranjen u odgovarajućim uvjetima (Pemen i sur., 2016). Na vremensku stabilnost PAW-a utječe mala koncentracija nitrita koji u kiselim uvjetima reagira s vodikovim peroksidom te prema reakciji  $NO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow HNO_3^- + H_2O + H^+$  nastaje nitrat (Vlad i Anghel, 2017). Sinergističkim djelovanjem ROS i RNS plazmom aktivirana voda pospješuje klijavost sjemena zaustavljajući dormaciju, ima sposobnost bakterijske

dekontaminacije te sposobnost degradacije organskih boja i pesticida. Vodikov peroksid i OH radikali izravnom oksidacijom degradiraju pesticide (Zhou i sur., 2018), međutim razgradnja pesticida ovisi o funkcionalnim skupinama koje reaktivne vrste mogu napasti. Antibakterijsko djelovanje ROS i RNS temelji se na niskom pH zbog prisutnosti dušične kiseline te  $H_2O_2$  koji razara strukturno važne veze peptidoglikana što rezultira razgradnjom bakterijske stanične stijenke (Zhou i sur., 2018).

## 5. ZAKLJUČCI

- Primjenom plinske plazme ovisno o radnom plinu mijenjaju se fizikalno-kemijski parametri PAW vode.
- Vodikov peroksid  $H_2O_2$  je dominantna kisikova reaktivna vrsta koja je u najvećoj koncentraciji proizvedena pomoću kisikove (8,86 mg/L) i argonove (7,79 mg/L) plazme dok su dušikove reaktivne vrste generirane pomoću zračne i dušikove plazme.
- Frekvencija od 120 Hz najbolja je za proizvodnju vodikova peroksida te je pri istoj zabilježen najveći porast vrijednosti električne provodljivosti (218,87  $\mu S/cm$ ) i temperature (21,7°C) te najveći pad zasićenosti kisikom (-44,7%) osim kada se kao radni plin koristi kisik.
- Frekvencija od 60 Hz tijekom plazma tretmana bilježi najveći pad pH vrijednosti za tri radna plina ( $O_2$ , Ar i zrak).
- Na osnovu dobivenih karakteristika PAW vode moguća je široka primjena u raznim poljima prehrambene industrije.

## 6. POPIS LITERATURE

- Andrasch M., Stachowiak J., Schluter O., Schnabel U., Ehlbeck J. (2017) Scale-up to pilot plant dimensions of plasma processed water generation for fresh-cut lettuce treatment, *Food packaging and shelf life*, str. 1-6.
- Bárdos L., Baránková H. (2010) Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications, *Thin Solid Films*, 518, str. 6705–6713.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Mullen, van der J. (2002) Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochim acta B* 57, str. 609-658
- Braithwaite, N. St. J. (2000) Introduction to gas discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9, str. 517–527.
- Brewer D. i Pankavich S. (2011) Computational methods for a one-directional plasma model with transport field
- Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G. E., Graham W. G., Graves D.B., Hofman-Caris R. C. H. M., Maric D., Reid J. P., Ceriani E., Fernandez Rivas D., Foster J. E., Garrick S. C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krcma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic Thagard S., Minakata D., Neyts E. C., Pawlat J., Petrovic Z. Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Verlet J. R. R., von Woedtke T., Wilson K. R., Yasui K., Zvereva G. (2016) Plasma-liquid interactions: a review and roadmap, *Plasma sources science and technology* 25, 053002.
- Bruggeman, P., Leys, C. (2009) Non-thermal plasmas in and in contact with liquids, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 053001.
- Ercegović Ražić, S. E., Čunko, R. (2009) Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, *Tekstil*, 58, str. 55-74.
- Gasanova, S. (2013) Aqueous-phase electrical discharges: generation, investigation and application for organics removal from water. Dissertation. Universität Duisburg-Essen.
- Guo J., Huang K., Wang X., Lyu C., Yang N., Li Y., Wang J. (2017) Inactivation of yeast on grapes by plasma-activated water and its effects on quality attributes. *Journal of food protection*, vol. 80, no. 2, str. 225-230.

- Hwang I., Jeong J., You T., Jung J. (2017) Water electrode plasma discharge to enhance the bacterial inactivation in water, *Biotechnology & biotechnological equipment*
- Kamgang-Youbi G., Herry J.-M., Meylheuc T., Brisset J.-L., Bellon-Fontaine m.-N., Doubla A., Naitali M. (2008) Microbial inactivation using plasma-activated water obtained by gliding electric discharges, *Letters in applied microbiology* ISSN 0266-8254
- Langmuir (1928) *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A*, 14, 627.
- Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M. (2014) Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post- discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>, *Plasma sources and technology* 23, 015019.
- Machala Z. i Graves D. B. (2017) Frugal biotech applications of low-temperature plasma, *Trends in biotechnology* 1542, str. 1-3.
- Malik M. A., Ghaffar A., Malik S. A. (2011) Water purification by electrical discharges, *Plasma sources science and technology* 10, str. 82-91.
- Milošević, S. (2008) *Plazma, svijetlost i spektroskopija*, <<http://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Plazma-svjatlostspektroskopija.pdf>>. Pristupljeno 6. siječnja 2018.
- Oehmigen K., Hahnel M., Branderburg R., Wilke Ch., Weltmann K.-D., von Woedtke Th. (2010) The role of acidification for antimicrobial activity of atmospheric pressure plasma in liquids, *Plasma processes and polymers* 7, str. 250-257.
- Pemen, A. J. M.; Hoeben, W. F. L. M.; van Ooij, P.; Leenders, P. H. M. (2016) Plasma activated water , Patent No. WO2016096751.
- Rahman, Z., Rahman, H., Rahman, A. (2014) Classification and generation of atmospheric pressure plasma and its principle applications, *Int. J. Math. Phys.Sci. Res.*, 2, str. 127 – 146.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta B* 61, str. 2 – 30.
- Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U., Siliveru K., Blundell R., Gatt R., Valdramidis V. P. (2018) Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture, *Trends in food science & technology* 77, str. 21-31.

- Thirumdas R., Sarangapani C., Annapure U. S. (2014) Cold plasma: A novel non-thermal technology for food processing, *Food biophysics*
- Tian Y., Ma R., Zhang O., Feng H., Liang Y., Zhang J., Fang J. (2014) Assessment of the physicochemical properties and biological effects of water activated by non-thermal plasma above and beneath the water surface, *Plasma processes and polymers*
- Traylor M. J., Pavlovich M. J., Karim S., Hait P., Sakiyama Y., Clark D. S., Graves S. B. (2011) Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 472001.
- Vlad I.-E. i Anghel S. D. (2017) Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas, *Journal of electrostatics* 87, str. 284-292.
- Zhou R., Zhou R., Yu F., Xi D., Wang P., Li J., Wang X., Zhang X., Bazaka K., Ostrikov K. K. (2018) Removal of organophosphorus pesticide residues from *Lycium barbarum* by gas phase surface discharge plasma, *Chemical engineering journal*

## Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

  
Tomislava Grgić