

# Karakterizacija plazma reaktora s kombiniranim pražnjenjem

---

**Kuljak, Natalija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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:159:178556>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-13**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Natalija Kuljak**

7247/PT

**Karakterizacija plazma reaktora s kombiniranim pražnjenjem**

ZAVRŠNI RAD

**Predmet:** Prehrambeno-procesno inženjerstvo 1

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

**Zagreb, 2019.**

**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**

### **Karakterizacija plazma reaktora s kombiniranim pražnjenjem**

Natalija Kuljak 00582083595

**Sažetak:** Cilj ovog rada bio je proizvesti plazma aktiviranu vodu (PAW) dobivenu primjenom visokonaponskog plazma pražnjenja te okarakterizirati plazma reaktor s kombiniranim pražnjenjem. Tijekom procesa određivani su fizikalno-kemijski parametri destilirane vode tretirane hibridnom plazmom. Uzorak vode tretiran je pri različitim frekvencijama (60 Hz, 90 Hz i 120 Hz) uz upuhivanje dvije vrste radnog plina: argon i kisik. Također, parametri su mjereni u različitim vremenskim intervalima od 5 i 10 minuta. Najviše vrijednosti temperature (46,2 °C) i pH (2,60) dobivene su pri 120 Hz nakon 10 minuta tretmana kada se kao radni plin koristio argon, dok je najveća električna provodljivost (220,7  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) izmjerena nakon 10 min tretiranja pri 60 Hz. Koncentracije vodikova peroksida, nitrita i nitrata imale su veće vrijednosti u tretmanu tijekom kojeg se upuhivao kisik.

**Ključne riječi:** hibridni plazma reaktor, plazma aktivirana voda (PAW)

**Rad sadrži:** 25 stranica, 13 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:** dr.sc. Višnja Stulić

**Datum obrane:** srpanj, 2019.

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**University undergraduate study Food Technology**  
**Department of Food Engineering**  
**Laboratory for food Processes Engineering**  
**Scientific area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific field: Food Technology**

**Characterization of the plasma reactor with combined discharge**

Natalija Kuljak 00582083595

**Abstract:** The aim of this study was to produce plasma activated water (PAW) obtained by applying high-voltage plasma discharge and to characterize the plasma reactor with combined discharge. During the process, physico-chemical parameters of distilled water treated with hybrid plasma were determined. The water sample was treated at different frequencies (60 Hz, 90 Hz and 120 Hz) with two types of working gas: argon and oxygen. Also, the parameters were measured at different time intervals of 5 and 10 minutes. The highest temperature values (46,2 °C) and pH (2,60) were obtained at 120 Hz after 10 minutes of treatment when argon was used as working gas, while the highest electrical conductivity ( $220,7 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) was measured after 10 min of treatment at 60 Hz. Hydrogen peroxide, nitrite and nitrate concentrations had higher values in treatment during which oxygen was injected.

**Keywords:** hybrid plasma reactor, plasma activated water (PAW)

**Thesis contains:** 25 pages, 13 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 Zagreb**

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

**Technical support and assistance:** Ph. D. Višnja Stulić

**Defence date:** July, 2019

## **SADRŽAJ**

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
2.1. PLAZMA.....	2
2.1.1. Podjela plazme .....	3
2.2. PLAZMOM AKTIVIRANA VODA (PAW) .....	4
2.3. KORONA PRAŽNJENJE .....	4
2.4. UTJECAJ PLAZME NA INAKTIVACIJU MIKROORGANIZAMA .....	6
2.5. PRIMJENA HLADNE PLAZME U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI .....	6
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>8</b>
3.1. MATERIJALI I METODE .....	8
3.1.1. Kemikalije .....	8
3.1.2. Uzorak.....	8
3.1.3. Pribor i aparatura.....	8
3.1.4. Izvor plazme .....	9
3.1.5. Obrada uzorka hibridnom plazmom .....	9
3.2. ODREĐIVANJE FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETARA .....	11
3.2.1. Određivanje temperature .....	11
3.2.2. Određivanje pH vrijednosti .....	11
3.2.3. Određivanje električne provodljivosti .....	11
3.2.4. Određivanje koncentracije vodikovog peroksida.....	11
3.2.5. Određivanje koncentracije nitrata i nitrita.....	12
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>13</b>
4.1. REZULTATI.....	13
4.2. RASPRAVA.....	18
4.2.1. Utjecaj radnog plina kisika na fizikalno-kemijske parametre dobivene PAW ....	18
4.2.2. Utjecaj radnog plina argona na fizikalno-kemijske parametre dobivene PAW ..	20
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>22</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>23</b>

# 1. UVOD

Tretiranje hladnom plazmom jedna je od novijih netermičkih metoda koja se odvija pri niskim temperaturama i u kratkom vremenskom periodu. Osim u prehrambenoj industriji, primjena hladne plazme ima velik potencijal u biotehnologiji, agronomiji, fizici te medicini.

Hladna atmosferska plazma emitira elektromagnetno zračenje i sastoji se od mnoštva nabijenih i nenabijenih čestica. Najznačajnije čestice koje nastaju su reaktivne dušikove i kisikove vrste. Reaktivne kisikove vrste najvažnije su za biološke učinke plazme kao što je inaktivacija mikroorganizama. Učinak plazme može biti selektivan, odnosno može se podesiti između oštećenja patogenih organizama bez oštećenja domaćina ili aktivacije različitih puteva u različitim organizmima (Dobrynin i sur., 2009).

Primjenom plazma tretmana na čistu vodu nastaje plazma aktivirana voda (PAW). Takva voda ima različit kemijski sastav od obične vode i može se koristiti kao alternativna metoda za dezinfekciju gotovo svih prehrambenih proizvoda. Glavni mehanizam djelovanja visokonaponskog plazma pražnjenja temelji se na produkciji velikog broja slobodnih radikala, razvoju hidrodinamičke kavitacije, UV svjetla i jakog električnog polja.

Netermička učinkovitost plazma reaktora ovisi o obliku, rasporedu i udaljenosti elektroda. Visokonaponska pražnjenja nastaju između elektroda koje se mogu rasporediti na različite načine unutar plazma reaktora gdje se kemijske reakcije odvijaju u tekućoj ili plinskoj fazi i tako se masa i toplina prenose između faza. Različiti pristupi koji se koriste za generiranje plazme uključuju korona pražnjenje, dielektrična barijerna pražnjenja (DBD), radiofrekvencijsku plazmu (RFP) i klizni luk (Thirumdas i sur., 2014). Obrada koronom jedna je od najstarijih i najčešće primjenjivanih tehnika obrade plazmom.

Cilj ovog rada bio je okarakterizirati plazmom aktiviranu vodu dobivenu tretiranjem destilirane vode hladnom plazmom pri atmosferskim uvjetima s kombiniranim plazma pražnjenjem u kisiku i argonu pri različitim frekvencijama te u različitim vremenskim intervalima.

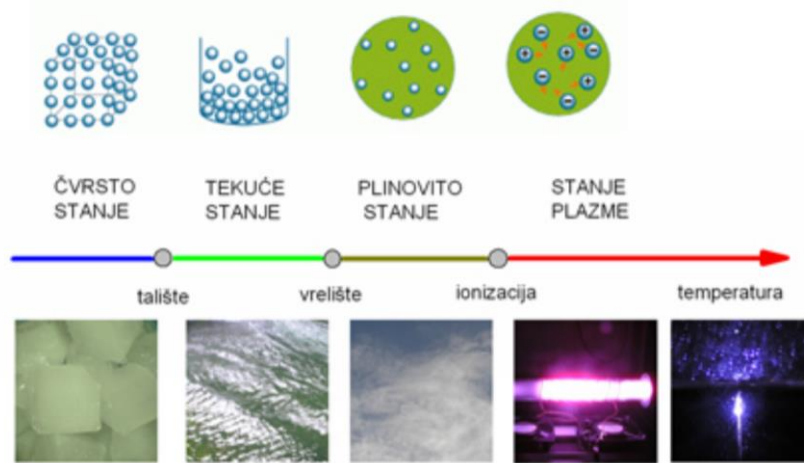
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. PLAZMA

Riječ *plasma* grčkog je porijekla i u prijevodu znači samooblikovanje materijala. Pojam plazme prvi je uveo Irving Langmuir 1928. godine jer ga je višekomponentni, snažno međudjelujući ionizirani plin podsjećao na krvnu plazmu. Plazma se može okarakterizirati kao djelomično ionizirani plin koji sadrži neutralne čestice, kao i ekvivalentan broj negativnih elektrona i pozitivnih iona. Slobodni električni naboji (elektroni i ioni) čine plazmu električki vodljivom i snažno reagiraju na elektromagnetska polja. Iako se o njoj najmanje priča, plazma je najzastupljenije agregatno stanje što dokazuje činjenica da se 99% tvari u prirodi nalazi u tom stanju.

Sve tvari u prirodi sastavljene su od molekula i iona. Da bi narušili strukturu krute tvari, potrebno je prevladati energiju veza između molekula od kojih je građena. Povećanjem temperature, odnosno dovođenjem toplinske energije u sustav, čestice postaju energičnije i dolazi do prijelaza iz jednog agregatnog stanja u drugi. Kada tekućina prelazi u neutralni plin, dio čestica plina može se pretvoriti (ionizirati) u nabijene čestice te se stvara plazma – „četvrto agregatno stanje“ (slika 1).

Plazma može biti generirana različitim oblicima energije i svi oblici povećavaju kinetičku energiju elektrona te povećavaju broj sudara u samom plinu prilikom čega se formiraju komponente plazme poput iona, elektrona ili radikala.



Slika 1. Ilustracija agregatnih stanja i njihovih promjena (Milošević, 2008)

### 2.1.1. Podjela plazme

Postoji mnogo oblika i vrsta plazme te se plazme mogu klasificirati prema više kriterija. Ključni parametar za razlikovanje tehničkih plazmi je tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak. Prema tom kriteriju plazme dijelimo na niskotlačne, visokotlačne i plazme atmosferskog tlaka (atmosferske plazme). Osim tlaka, plazme se još razlikuju prema gustoći nabijenih čestica, energiji i temperaturi (Ercegović Ražić i Čunko, 2009).

Prema temperaturi pri kojoj se primjenjuje, plazma se dijeli na hladnu i vruću. Hladna plazma može se podijeliti na niskotlačnu i atmosfersku plazmu. Niskotlačna plazma je ujedno i primjer neravnotežne plazme. Energija iz električnog polja se najprije akumulira elektronima između sudara i zatim se prenosi od elektrona do težih ionskih čestica tijekom čega se gubi dio energije što znači da elektroni u plazmi imaju višu temperaturu od temperature težih ionskih čestica u plazmi. Temperatura u plazmi određena je prosječnim energijama čestica plazme (neutralne i nabijene) i njihovim relevantnim stupnjevima slobode koji mogu biti translacijski, rotacijski, vibracijski i oni vezani uz elektroničku pobudu (Fridman, 2008).

Kod vruće plazme, temperatura elektrona i težih ionskih čestica je jednaka i poprilično visoka te budući da postoji termička ravnoteža možemo ju nazvati ravnotežnom plazmom. Visoka temperatura razvija se zbog visokog stupnja ionizacije i vrlo je teško kontrolirati energiju čestica kao i optimizirati uvjete proizvodnje. Zbog kontinuiranog kozmičkog zračenja postoje parovi elektron-iona (ionizacija) prisutni i u okolnom zraku pri normalnoj temperaturi i tlaku. Svojstva plazmi, kao što je gustoća nabijenih čestica i njihove energije općenito ovise o snazi, vrsti energije (npr. AC, DC, pulsnom, frekvenciji itd.) te vrsti plina. U sustavima istosmjerne struje (DC), proboj plina počinje u stacionarnom električnom polju između elektroda, dok elektromagnetska snaga (npr. mikrovalovi) može zračiti u plazmu bez potrebe za elektrodama.

Plazme još možemo razlikovati i prema instrumentu za generiranje hladne atmosferske plazme. Neke od vrsta hladnih atmosferskih plazma su: atmosferski plazmeni mlaz (*APPJ*, *engl. atmospheric pressure plasma jet*), izboji s dielektričnom barijerom (*DBD*, *engl. dielectric barrier discharge*), korona izboji (*engl. corona discharge*) te mikrovalni izboji (*engl. microwave discharge*) (Mance, 2017). U plazma jet izvedbi pražnjenje se također odvija pomoću elektromagnetskog polja, udarnog vala ili gradijenta fizikalne veličine poput gustoće čestica, tlaka ili temperature. Plazma jet nije ograničena definiranim prostorom, a sastoji se od dvije koncentrične elektrode kroz koje se propuštaju plinovi. Najčešće korišteni plin je argon.



## 2.2. PLAZMOM AKTIVIRANA VODA (PAW)

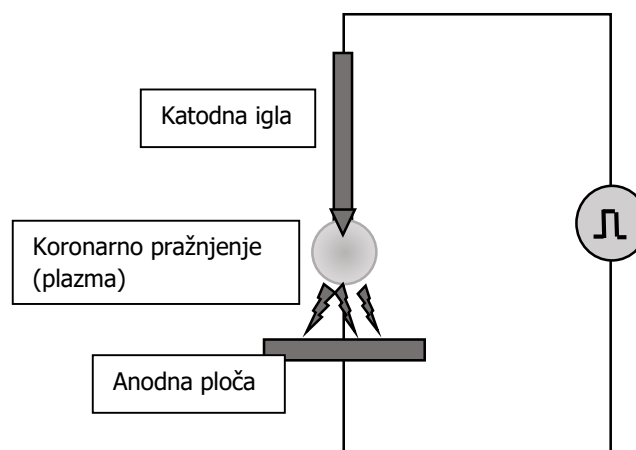
Voda ili vodena otopina tretirana hladnom plazmom atmosferskog zraka naziva se plazmom aktivirana voda (PAW) ili plazmom aktivirani medij (PAM) (Machala i sur., 2018). Različiti izvori plazme koriste se za aktiviranje vode, uključujući istosmjernu struju (DC), niskofrekventno pražnjenje, radiofrekventno pražnjenje, pulsirajuće korone, pražnjenje dielektrične barijere, plazma mlazove atmosferskog tlaka i pražnjenje mikrovalova. Ovisno o vrsti pražnjenja te njegovoj energiji mogu se formirati brojne primarne i sekundarne kemijske vrste koje dalje pokreću kemijske procese. Plazma aktivirana voda ima pH vrijednosti u kiselom rasponu pa sve do neutralnog okruženja koje rezultira promjenama oksidacijsko-redukcijskog potencijala i električne vodljivosti. Među kemijskim vrstama u PAW, hidroksilni radikali, atomski kisik, ozon i vodikov peroksid smatraju se glavnim reaktivnim vrstama kisika (ROS). Također, prisutne su i reaktivne vrste na bazi dušika: dušikov oksid i njegovi derivati nastali s vodom, uključujući nitrite, nitrata i peroksinitrite.

Plazmom aktiviranu vodu moguće je proizvesti primjenom zraka, struje i vode bez drugih kemikalija (Pemen i sur., 2016). Reaktorski sustav plazma aktivirane vode sadrži reakcijsku komoru koja obuhvaća odvojene ulaze i izlaze za plin i vodu, elektrodu uzemljenja i visokonaponsku elektrodu. Biološki učinci PAW-a rezultat su kompleksnih reakcija do kojih dolazi između plina i tekućine (Lukes i sur., 2014). U reaktoru dolazi do miješanja vode i reaktivnog plina, čime se omogućava dobro otapanje i iskorištavanje nastalih reaktivnih vrsta (Pemen i sur., 2016). Reaktivne vrste na bazi dušika i kisika igraju važnu ulogu u toksičnom učinku PAW-a, te imaju DNA, RNA, proteine i lipide kao glavne ciljeve. Uvjeti skladištenja važni su čimbenici koji utječu na fizikalno-kemijska svojstva i baktericidno djelovanje PAW, a njihovo razumijevanje važno je za praktičnu primjenu u inaktiviranju štetnih mikroorganizama u prehrambenoj industriji i poljoprivredi (Shen i sur., 2016).

## 2.3. KORONA PRAŽNJENJE

Konfiguracije koje kombiniraju pražnjenje plazme u plinskoj kao i u tekućoj fazi poznate su kao hibridni sistemi. Hibridni reaktori najčešće se sastoje od igle smještene iznad i elektrodne ploče ispod površine vode. Primjer takvog reaktora je reaktor za korona pražnjenje. Pulsirajuće korona pražnjenje smatra se najučinkovitijim izvorom netermičkog pražnjenja pri

atmosferskom tlaku. Korona pražnjenje (efekt korone) je električno pražnjenje koje uzrokuje ionizacija fluida poput zraka koji okružuje električno napunjeni vodič. Ovisi o vrijednostima napona te obliku električnog polja na površini vodiča. Također, korona pražnjenje određeno je i vrstom plina, temperaturom te tlakom. Prema polaritetu visokonaponske elektrode razlikujemo pozitivno i negativno korona pražnjenje. Korona pražnjenje moguće je dobiti uz AC i DC izvore napajanja. Proces razvijanja DC korone ovisi o polaritetu napona na vodiču, a najveća razlika između AC i DC korone je promjena polariteta priključenog električnog polja i njegov utjecaj na zaostale prostorne naboje nakon pražnjenja.



*Slika 2. Princip koronarnog pražnjenja (vlastita shema)*

Na slici 2. prikazan je uređaj za korona pražnjenje koji se sastoji od katodne igle i anodne ploče te pulsirajućeg izvora napajanja. Najčešće se koristi istosmjerni (DC) izvor napajanja. U tekućinu može biti uronjena visokonaponska elektroda ili pločasta elektroda i tada govorimo o pražnjenju u plinskoj, odnosno tekućoj fazi. Tijekom koronarnog pražnjenja dolazi do razvoja svjetla, UV radijacije, razvoja zvuka (šumova), stvaranja ozona, razvoja nitritne i drugih kiselina, stvaranja soli te drugih kemikalija ovisno o materijalu izolatora. Također su moguće mehaničke erozije površina kao posljedice bombardiranja ionima, razvoj topline te depozit ugljika (Mayerhoff, 2007). Važno je spomenuti da koronarno pražnjenje rezultira nastankom kemijski aktivnih vrsta poput kisikovih te dušikovih iona i spojeva koji imaju značajan utjecaj na karakteristike PAW-a. Za razliku od pražnjenja u luku gdje se stvaraju dušikovi spojevi, korona pražnjenje dovodi do stvaranja ozona i vodikovog peroksida (Machala i sur., 2018). Nastanak radikala ovisi i o primijenjenom polaritetu pa se tako negativnim korona pražnjenjem proizvedu više koncentracije OH i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Nani i sur., 2018).

## 2.4. UTJECAJ PLAZME NA INAKTIVACIJU MIKROORGANIZAMA

Tretman plazmom može efektivno inaktivirati širok spektar patogenih i drugih mikroorganizama koji kontaminiraju prehrambene, ali i neprehrambene proizvode. Efikasnost tretmana ovisi o nizu čimbenika kao što su: površina tretiranog materijala, vrijeme tretiranja, sastav plina i sam uređaj plazme. Kod tekućih uzoraka bitna su i svojstva otapala koja mogu pridonijeti inaktivaciji.

Kemijski sastav plazme sastoji se od slobodnih radikala i radijacija izazvanih djelovanjem UV i vidljivog dijela spektra. Posljedica uništenja mikroba pomoću UV zračenja je isparavanje pojedinih komponenti spora i njihova adsorpcija na površinu zbog velikog afiniteta istih prema slobodnim radikalima (Philip i sur., 2002).

Potencijalna uporaba PAW i tekućina raste u različitim primjenama. Kemijska svojstva i učinci PAW uvelike ovise o korištenim plazma izvorima i režimima pražnjenja te njihovoj interakciji s vodom. Komponente PAW i niski pH imaju dokazane sinergističke antimikrobne učinke protiv bakterija, biofilma, kvasaca i drugih mikroorganizama. Glavni kontaminanti namirnica su mikroorganizmi. Narušavaju kvalitetu namirnica te izazivaju brojna oboljenja kod ljudi. Utjecaj plazme na mikroorganizme očituje se preko generiranih iona i nastalih staničnih interakcija nakon same primjene pa se tretmanom plazmom može efektivno inaktivirati širok spektar mikroorganizama. Reaktivne vrste nastale generiranjem plazme stvaraju oksidacijski efekt na vanjskoj površini stanice mikroba. Također, dovode do rekombinacije DNA mikroorganizama što onemogućuje daljnju replikaciju (Roya i sur., 2014). Tijekom generiranja plazme u tekućinama, dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala koji u kontaktu s obližnjim organskim molekulama razaraju DNA, stanične membrane i druge komponente stanice prilikom čega dolazi do većeg oštećenja (oko 90%) ili potpune inaktivacije.

## 2.5. PRIMJENA HLADNE PLAZME U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Tretmani koji se primjenjuju kako bi se osigurala mikrobiološka sigurnost hrane odabiru se s ciljem minimiziranja mogućih promjena nutritivnih i organoleptičkih karakteristika (Manas i Pagan, 2005). *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria*

*monocytogenes* i *Enterococcus faecalis* samo su neki od patogeni koji se prenose hranom i koji uzrokuju teške bolesti ukoliko se konzumira kontaminirana namirnica.

Tehnologija hladne plazme nudi novi netermički pristup za smanjenje mikrobne populacije na površini sirovine ili svježe hrane i materijala za pakiranje bez negativnog utjecaja na senzorska svojstva istih. Sve se više govori i o utjecaju netermičke plazme na inaktivaciju mikroorganizama na površinama abiotskih materijala poput sintetskih membrana ili stakla.

Obrada hladnom plazmom koristi se za površinsku sterilizaciju namirnica poput mliječnih proizvoda, mesa, voća i povrća kao i za borbu protiv formiranja biofilma. Tehnologija plazme primjenjuje se za selektivnu modifikaciju strukture proteina te zbog toga ima potencijalnu primjenu u mljekarskoj industriji. Dokazano je da je kratkim tretiranjem sirovog mlijeka kontaminiranog s *E.coli* moguća njena redukcija oko 54% (Gurol i sur., 2012). Mesni proizvodi te voće i povrće također se sve više obrađuju plazmom što im produljuje vijek trajanja jer dolazi do smanjenja mikrobne populacije na površini proizvoda. Primjenom hladne plazme na svježim jagodama uočeno je smanjenje prisutnosti plijesni i kvasaca za 44-95% (Misra i sur., 2014). Također koristi se i za dekontaminaciju ambalaže jer omogućuje brzu i sigurnu sterilizaciju bez promjena na površini i štetnih utjecaja na materijal.

Učinak PAW-a na brzinu rasta biljaka ispitan je eksperimentalno za primjenu u sustavima uzgoja biljaka. Znanstvenici su u istraživanju utjecaja PAW na rast biljke koristili špinat, rotkvicu i jagode, tretirali jestive dijelove biljaka te uočili veći porast biljaka u visinu. Koncentracija nitratnog dušika koja je nastala u PAW-u značajno je pridonijela poboljšanju brzine rasta (Takahata i sur., 2014). Još jedan od primjera korištenja PAW-a u prehrambenoj industriji (tretiranje voća) je tretiranje Kineskih bobica. Provođenjem eksperimenta na Kineskim bobicama istraživani su učinci PAW-a na propadanje ploda, mikrobiološko opterećenje te kakvoću. Eksperimentalni podaci pokazali su da tretmani PAW-om mogu smanjiti raspadanje voća i do 50%. Osim toga, voće tretirano PAW-om pokazalo je i puno veću čvrstoću u odnosu na ono netretirano (Ma i sur., 2016). Prisutnost reaktivnih dušikovih vrsta u plazma aktiviranoj vodi omogućuje potencijalnu primjenu i u poljoprivredi. PAW se također može koristiti kao gnojivo za usjeve, za povećanje biljnog rasta kao i za poboljšanje klijavosti sjemena ovisno o vrsti i stanju sjemena te ekološkim čimbenicima (Thirumdas i sur., 2018).

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. MATERIJALI I METODE

#### 3.1.1. Kemikalije

- Titan reagens (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7)
- Sumporna kiselina
- Reagensi NO<sub>3</sub>-1 i NO<sub>3</sub>-2 (Merck KGaA 64271)
- Reagens NO<sub>2</sub>-1 (Merck KGaA 64271)

#### 3.1.2. Uzorak

- Destilirana voda

#### 3.1.3. Pribor i aparatura

- Staklene čaše
- Epruvete
- Kivete
- Pipetman
- Nastavci za pipetman
- Infracveni termometar (PCEC-777, PCE Instruments, SAD)
- pH metar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310)
- Digitalni konduktometar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100)
- Spektrofotometar (SECOMAM UviLine 9400 Spectrophotometer, Secomam Groupe Aqualabo, France)
- Spektrofotometar (Spectroquant Prove 300, Manufactured for Merck KGaA, D-64293 Darmstadt, Germany)
- Pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK)

#### 3.1.4. Izvor plazme

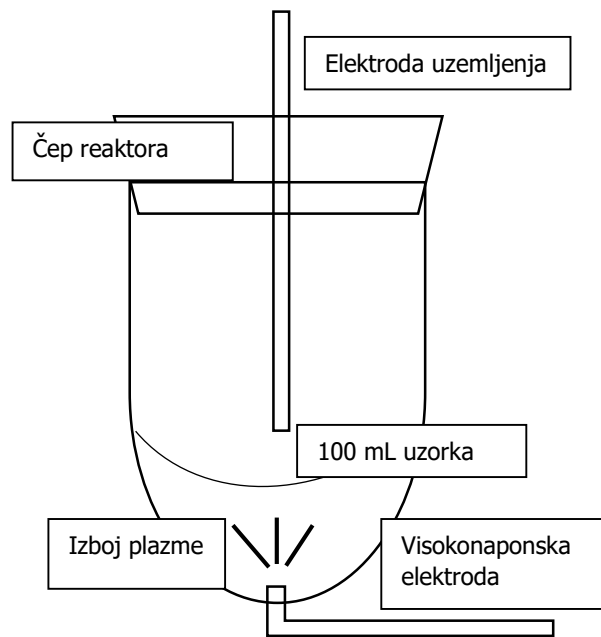
Postoje različite izvedbe pražnjenja plazme, a glavni primjeri su pražnjenje u plinskoj i pražnjenje u tekućoj fazi. Generiranje plazme u tekućini odvija se u generatoru koji se sastoji od dviju elektroda od kojih je jedna uronjena u tekućinu, a drugom se vrši dobava električne energije. Tijekom naše analize, za generiranje plazme korišten je pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK). Strujni krug ima 2 elektrolitska kondenzatora kapaciteta 0,75 nF, visokonaponsko napajanje, serijski spojene otpornike od ukupno 9,5 M $\Omega$  i rotirajuću sklopku, odnosno komoru spoјenu na elektromotor s regulatorom frekvencije te kontrolnu jedinicu napajanja. Eksperiment se provodio pri tri različite frekvencije: 60 Hz, 90 Hz i 120 Hz. Korišten je plazma reaktor s kombiniranim pražnjenjem. Volumen reaktora je 300 mL, a na vrhu se nalazi gumeni čep s prilagođenim otvorom za elektrodu uzemljenja. S donje strane reaktora nalazi se iglična visokonaponska elektroda od nehrđajućeg čelika (Microlance TM 3,81 cm) koja služi za upuhivanje određenog plina (kisik, argon).

#### 3.1.5. Obrada uzorka hibridnom plazmom

Hibridna plazma je po svojoj izvedbi kombinacija plinskog i tekućinskog plazma pražnjenja (slika 3 i 4). Iglična visokonaponska elektroda uronjena je u tretiranu otopinu. Kroz nju se upuhivao radni plin te se time omogućavalo i miješanje uzorka. Tretiran je volumen destilirane vode (uzorak) 100 mL pri 5 i 10 minuta, frekvencijama (60 Hz, 90 Hz, 120 Hz) te plinovima (kisiku i argonu). Prije samog tretmana izmjerena je temperatura, pH i električna provodljivost destilirane vode. Nakon tretmana, mjerila se i koncentracija vodikova peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nitritnih iona (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i nitratnih iona (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) te nitratnog (NO<sub>3</sub>-N) i nitritnog (NO<sub>2</sub>-N) dušika.



*Slika 3. Hibridna plazma (vlastita slika)*



*Slika 4. Shema izvedbe hibridne plazme (vlastita shema)*

## 3.2. ODREĐIVANJE FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETARA

### 3.2.1. Određivanje temperature

Direktnim pozicioniranjem digitalnog infracrvenog termometra (InfraRed Tehrmometer, PCE-777, PCE Instruments, SAD) iznad uzorka, izmjerena je temperatura destilirane i plazma aktivirane vode. Temperatura je očitana na zaslonu termometra.

### 3.2.2. Određivanje pH vrijednosti

Mjerenje pH vrijednosti provedeno je pomoću digitalnog pH metra (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310). pH vrijednost izmjerena je prije i nakon tretiranja uzorka.

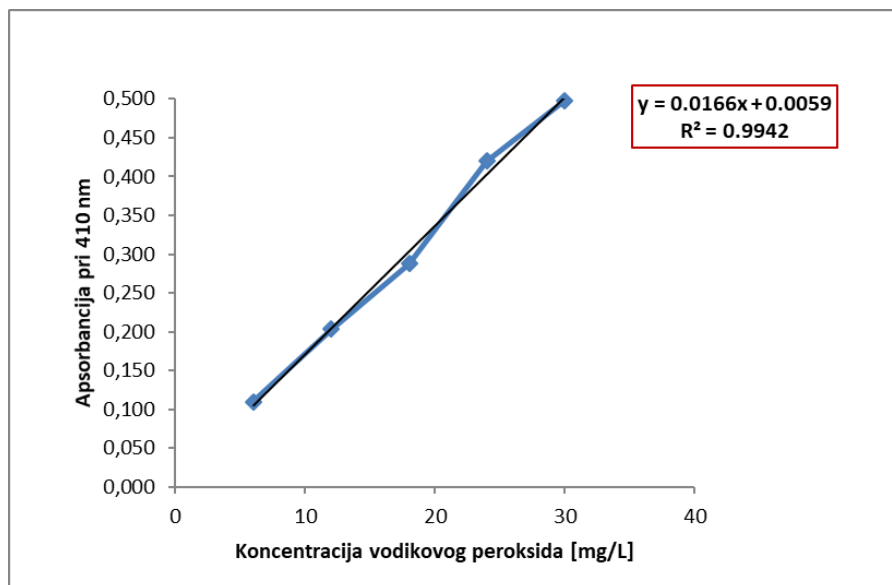
### 3.2.3. Određivanje električne provodljivosti

Električna provodljivost netretirane i 10 min plazmom tretirane vode određena je konduktometrom (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100). Mjerenje je provedeno uranjanjem elektrode u uzorak te očitanjem vrijednosti nakon stabilizacije.

### 3.2.4. Određivanje koncentracije vodikovog peroksida

Nakon tretiranja destilirane vode hibridnom plazmom određivala se koncentracija vodikovog peroksida. Uzorak za mjerenje sastojao se od 1 mL Titan reagensa (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7) i 2 mL tretirane vode. Apsorbancija navedenog uzorka mjerila se pomoću ESR spektrofotometra pri 410 nm te se na temelju baždarnog dijagrama očitala koncentracija vodikovog peroksida (slika 5).





Slika 5. Ovisnost apsorbancije o koncentraciji vodikovog peroksida

### 3.2.5. Određivanje koncentracije nitrata i nitrita

Koncentracije nitrata i nitrita te dušika u nitratnim i nitritnim ionima određivane su također spektrofotometrijski. Za analizu je korišten spektrofotometar (Spectroquant Prove 300).

Mjerenje je provođeno prema *MQuant™ Nitrate Test* (mjerno područje  $0,89-88,50 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_3^-$  i  $0,20-20,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ ). Prije mjerenja nitrata u pripremljen je uzorak dodan reagens  $\text{NO}_3\text{-1}$  i 5 mL  $\text{NO}_3\text{-2}$  te 1,5 mL tretiranog uzorka. Nitratni ioni reagiraju s derivatom benzojeve kiseline i dolazi do crvenog obojenja, odnosno stvara se crveni nitro spoj. Uzorci su ovisno o obojenju razrjeđivani 5 do 10 puta.

Za mjerenje nitrita korišteno je 5 mL tretiranog uzorka te reagens  $\text{NO}_2\text{-1}$ . Nitritni ioni reagiraju sa sulfanilnom kiselinom te stvaraju diazonijevu sol koja onda reagira s N-(1-naftil) etilendiamin dihidrokloridom i nastaje crveno-ljubičasta boja. Ovo mjerenje provođeno je prema *MQuant™ Nitrite test* (mjerno područje  $0,007-3,28 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_2^-$  i  $0,002-1,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_2\text{-N}$ ).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. REZULTATI

Osnovni cilj ovog rada bio je proizvesti te okarakterizirati plazma aktiviranu vodu (PAW) dobivenu primjenom kombiniranog visokonaponskog plazma pražnjenja ionizacijom dvaju plinova, kisika i argona. Tijekom provođenja eksperimenta određivani su fizikalno-kemijski parametri (temperatura, pH, električna provodljivost i koncentracije slobodnih radikala) u dobivenim uzorcima. Netretirana destilirana voda imala je pH=7,11, el. provodljivost 2,65  $\mu\text{Scm}^{-1}$  i T=19,5°C.

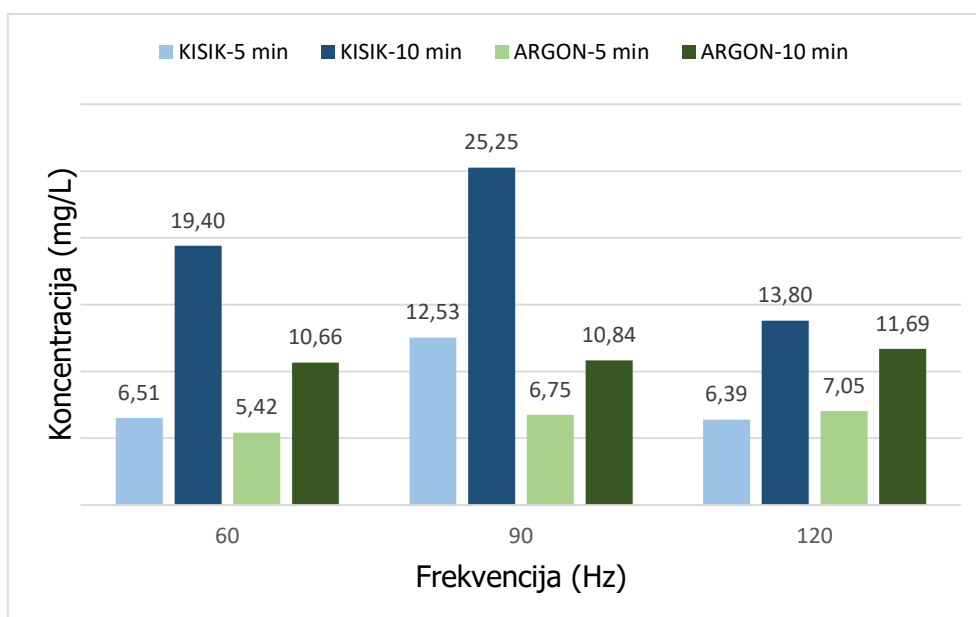
Rezultati analize prikazani su tablicama 1-2 te grafički slikama 6-13.

*Tablica 1. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara (temperatura, pH, el. provodljivost) tretiranog uzorka hibridnom plazmom uz radni plin kisik pri 60, 90 i 120 Hz*

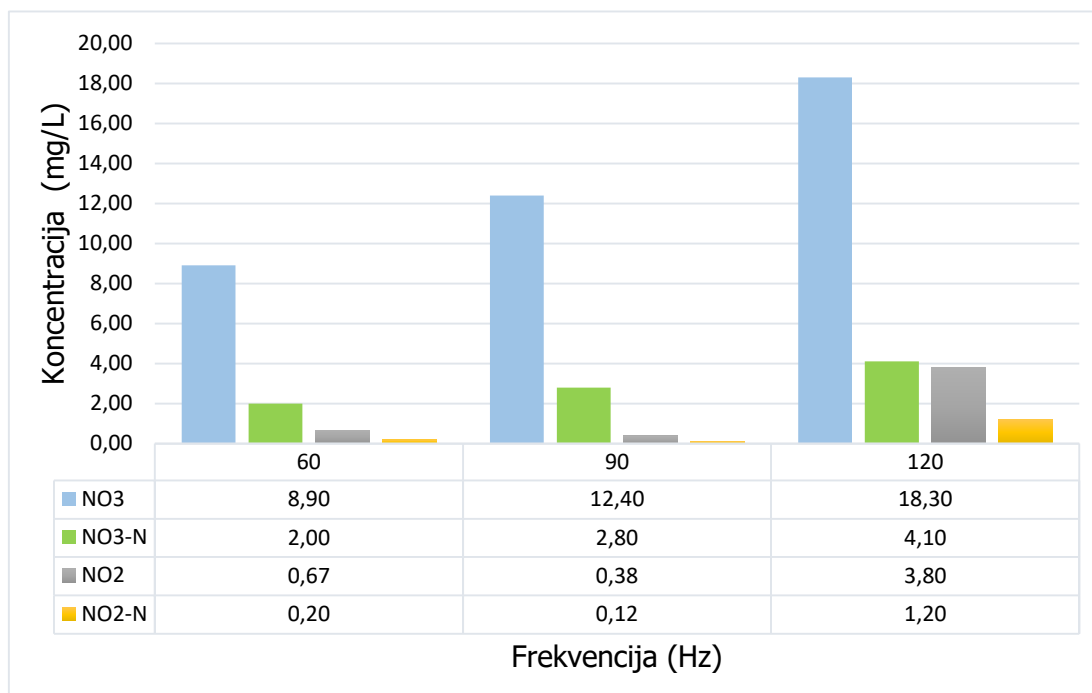
PLIN	FREKVENCIJA (Hz)	VRIJEME (min)	TEMPERATURA (°C)	pH	EL. PROVODLJIVOST ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
KISIK	60	5	31,0	/	/
		10	40,0	<b>2,50</b>	118,30
	90	5	35,5	/	/
		10	<b>46,0</b>	2,54	129,20
	120	5	34,3	/	/
		10	45,2	2,52	<b>212,10</b>

Tablica 2. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara (temperatura, pH, el. provodljivost) tretiranog uzorka hibridnom plazmom uz radni plin argon pri 60, 90 i 120 Hz

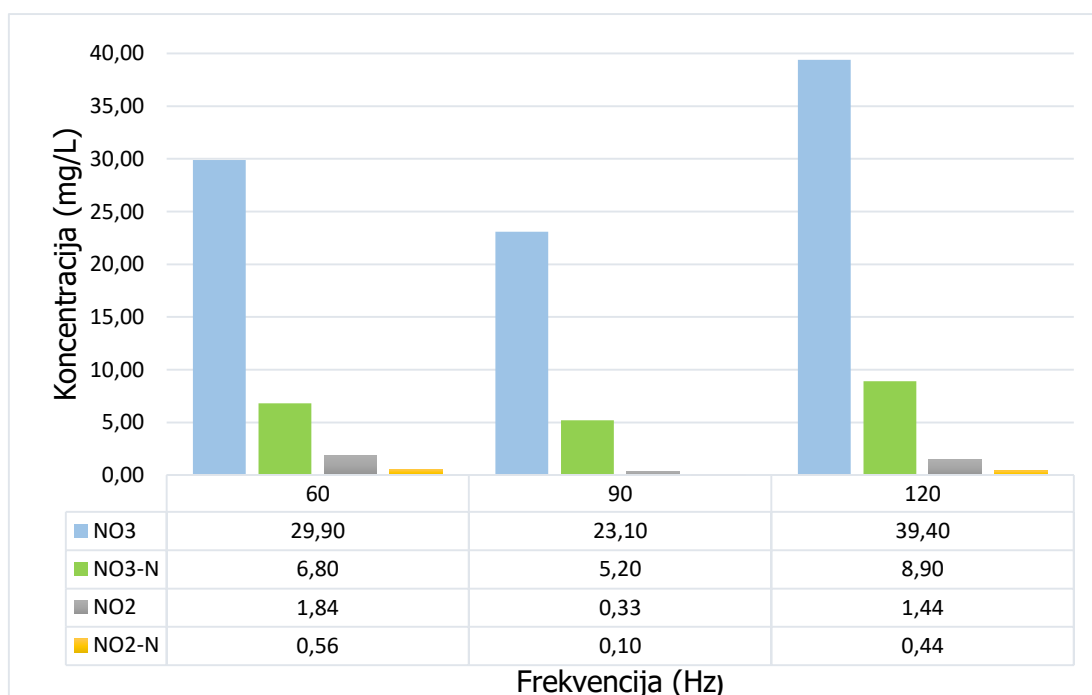
PLIN	FREKVENCIJA (Hz)	VRIJEME (min)	TEMPERATURA (°C)	pH	EL. PROVODLJIVOST ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
ARGON	60	5	31,7	/	/
		10	42,8	2,60	<b>220,70</b>
	90	5	34,1	/	/
		10	43,2	<b>2,57</b>	200,30
	120	5	35,7	/	/
		10	<b>46,2</b>	2,60	217,00



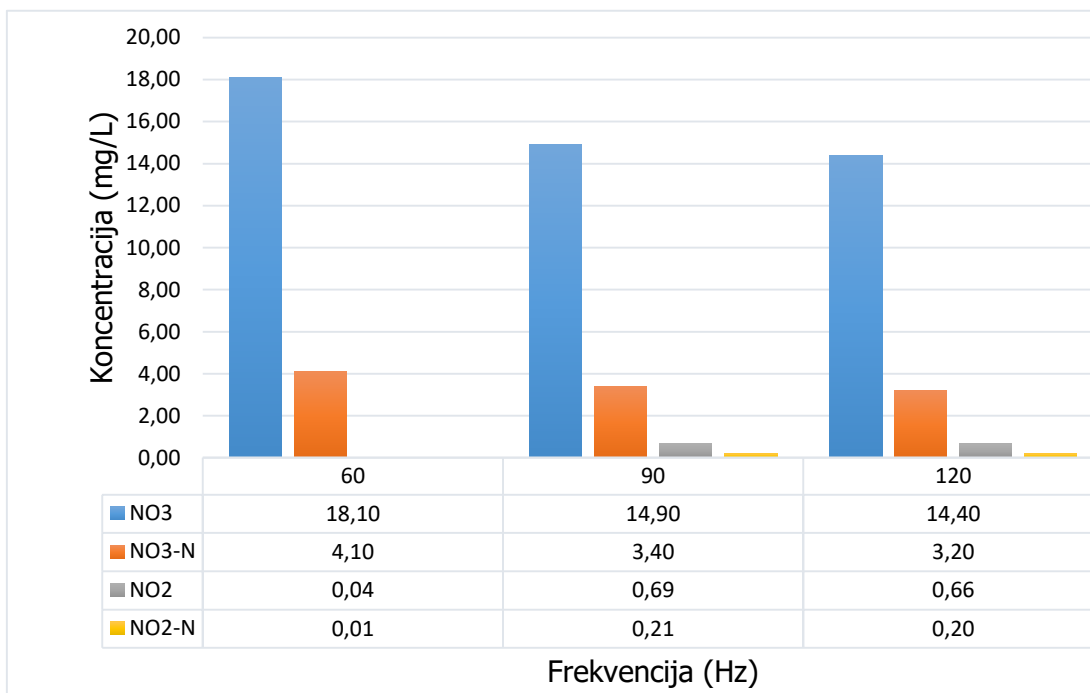
Slika 6. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o frekvenciji plazma tretmana za oba korištena plina



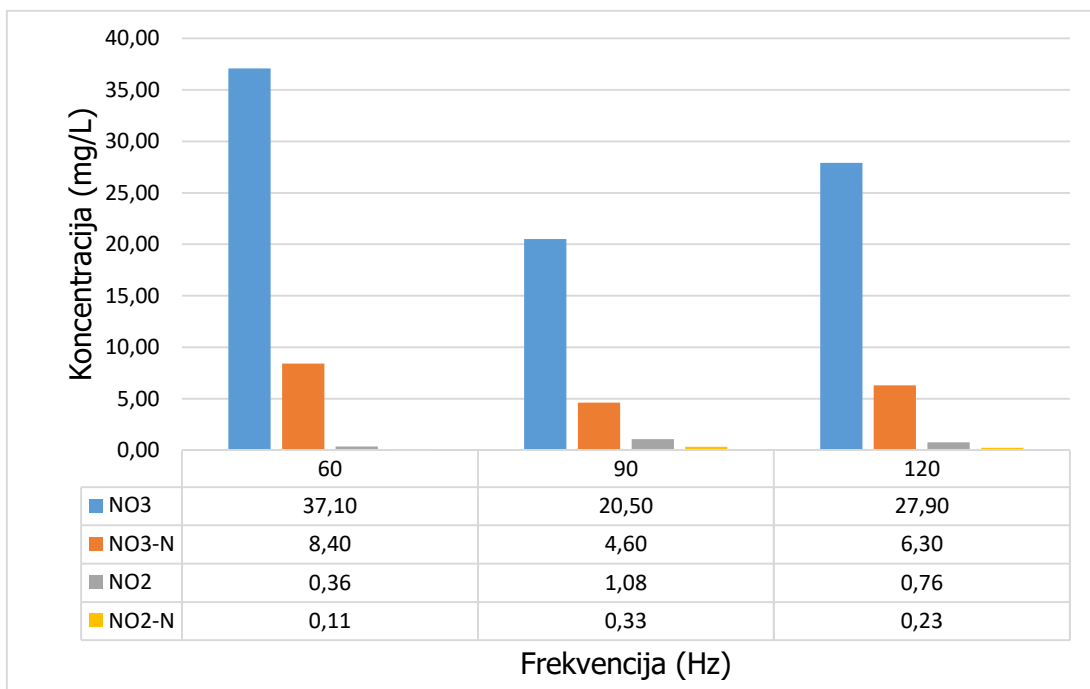
Slika 7. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata i nitrita o frekvenciji nakon 5 minuta tretiranja kisikom



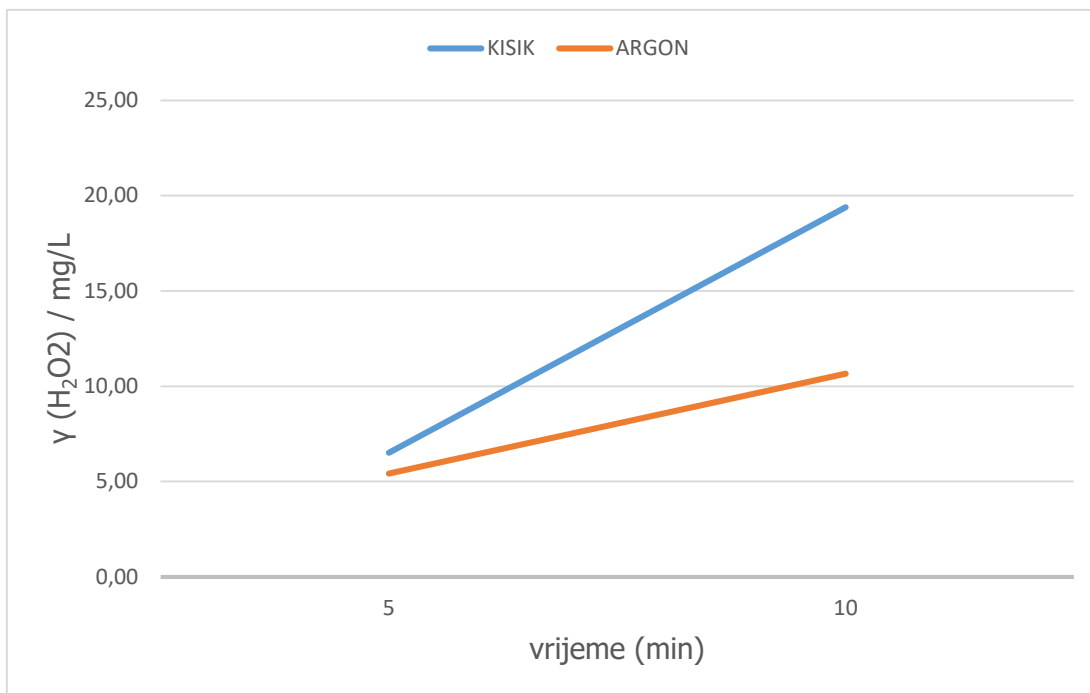
Slika 8. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata i nitrita o frekvenciji nakon 10 minuta tretiranja kisikom



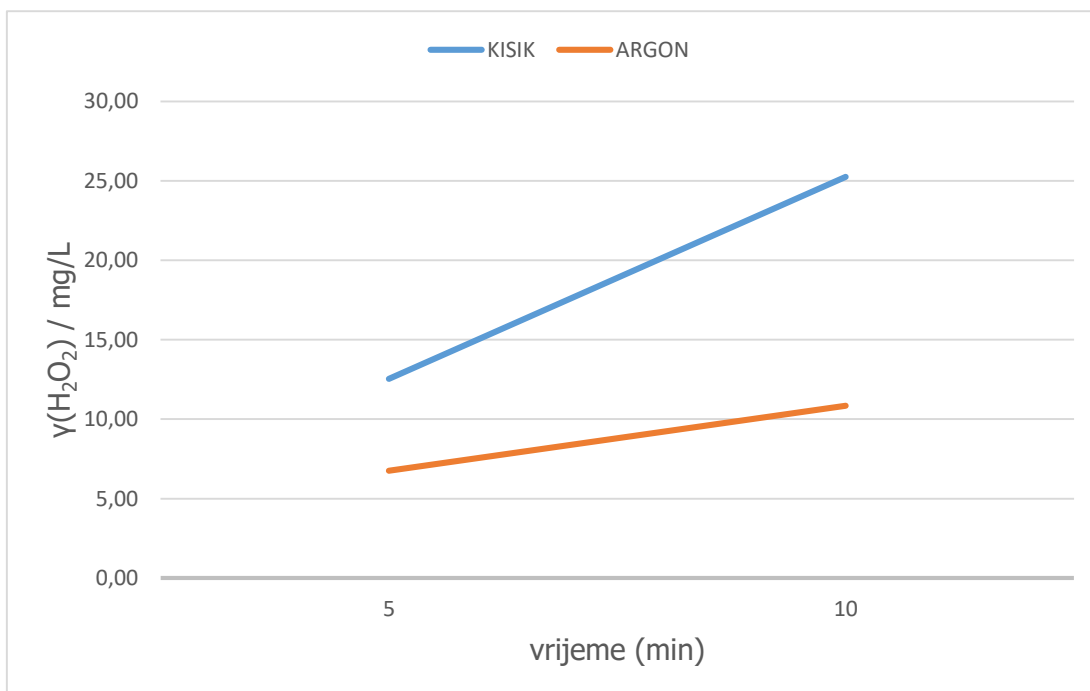
Slika 9. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata i nitrita o frekvenciji nakon 5 minuta tretiranja argonom



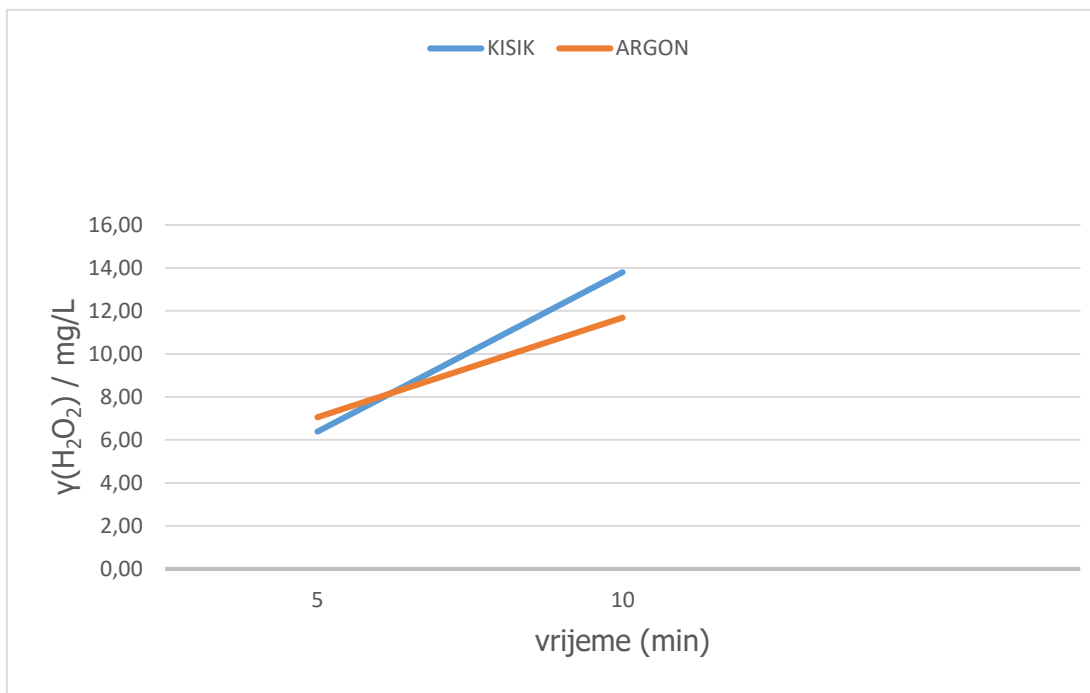
Slika 10. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata i nitrita o frekvenciji nakon 10 minuta tretiranja argonom



Slika 11. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja pri 60 Hz



Slika 12. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja pri 90 Hz



Slika 13. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja pri 120 Hz

## 4.2. RASPRAVA

### 4.2.1. Utjecaj radnog plina kisika na fizikalno-kemijske parametre dobivene PAW

Fizikalno-kemijski parametri mjereni su prije tretmana te nakon 5, odnosno 10 minuta tretiranja plazmom. Povećanjem frekvencije vidljiv je značajan porast temperature uzorka. Najviša izmjerena temperatura nakon 10 minuta tretmana pri 90 Hz iznosila je 46°C što odgovara porastu temperature od 26,5°C. Najveći pad pH vrijednosti zabilježen je nakon 10 minuta pri 60 Hz gdje je pH iznosio 2,50. Najveći porast električne provodljivosti izmjeren je pri 120 Hz 212,10  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . Budući da je uzorak bio tretiran kisikom, došlo je do produkcije vodikovog peroksida, a najveća izmjerena koncentracija je 25,25  $\text{mgL}^{-1}$ . Što se tiče dušikovih reaktivnih vrsta, najveća koncentracija nitrita izmjerena je nakon 5 minuta pri 120 Hz 3,80  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2$  i 1,20  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2\text{-N}$ , a nitrata nakon 10 minuta pri 120 Hz 39,40  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_3$  i 8,90  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_3\text{-N}$ .

Iz tablice 1. vidljivo je da vrijednosti temperature ovise o vremenu tretiranja. Mjerenjem temperature nakon samo 5 minuta, izmjerene su niže vrijednosti od onih izmjerenih nakon 10 minuta. Porast temperature u vremenu je linearan, međutim ne i prema porastu frekvencija jer su pri 90 Hz izmjerene više vrijednosti u odnosu na 120 Hz. Povećanjem temperature dolazi do povećanja ukupne kinetičke energije elektrona što posljedično povećava broj sudara u samom plinu. Kod svih je tretmana zamijećen značajan pad pH vrijednosti u kiselo područje (<3). Povećanjem vremena tretiranja, smanjuje se i pH PAW zbog stvaranja jakih kiselina. Osim reakcija koje uključuju organske vrste u vodi i antimikrobne učinke, stvaranje  $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  tijekom tretmana plazmom smanjuje pH vrijednost (Graves i sur., 2018). Smanjenje pH i stvaranje kiselih spojeva u PAW-u može varirati od reaktora do reaktora (Bruggeman i Leys, 2009) te ovisi o plinu za punjenje koji se koristi za stvaranje plazme (Tian i sur., 2015). Električna provodljivost raste proporcionalno s porastom frekvencije jer dolazi do povećanog broja nabijenih čestica i slobodnih iona u tekućini. Također, povećanje električne provodljivosti može se pripisati i  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionima (Thirumdas i sur., 2018).

Udio slobodnih radikala mjeren je spektrofotometrijski pri 410 nm nakon 5 i 10 minuta tretiranja, a dobivene vrijednosti apsorbancija uvrštene su u jednadžbu baždarnog pravca (slika 5) iz koje su dobivene koncentracije vodikovog peroksida izražene  $\text{mgL}^{-1}$ . Glavni produkt koji nastaje djelovanjem plazme u vodi je hidroksilni radikal ( $\text{OH}^\cdot$ ), a rekombinacijom  $\text{OH}^\cdot$  radikala nastaje vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Njegova koncentracija ovisi o vremenu tretiranja, ali ne raste proporcionalno s porastom frekvencije. Osim kisikovih, nastaju i dušikove reaktivne vrste. Reakcijom disociranog  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$  formiraju se dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) čijim otapanjem u plazmom tretiranoj vodi nastaju nitrati i nitriti (Lukes i sur., 2014). Koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  te  $\text{NO}_3^-$  ovisne su o pH vrijednostima. Smanjenje pH vrijednosti uglavnom je posljedica prisutnosti  $\text{NO}_3^-$ , a prisutnost  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  važna je jer će ti spojevi reagirati u uvjetima niskog pH te stvoriti peroksinitritnu kiselinu. Mala koncentracija nitrita, koji u kiselim uvjetima reagira s vodikovim peroksidom, utječe na stabilnost tretirane vode. Na slikama 6 i 7 nalazi se grafički prikaz koncentracija nitrata i nitrita, odnosno njihovih iona ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) te koncentracije dušika unutar tih iona ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ). Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da dušik čini oko 22% nitratnog iona, odnosno koncentracije nitratnog iona su gotovo 4 puta veće od koncentracija nitratnog dušika. Povećanje vremena tretiranja uzorka također pridonosi povećanju koncentracija dušikovitih spojeva. U našem slučaju, koncentracije nitratnih iona te njihovih dušika veće su 2 do 3 puta nakon 10 minuta tretiranja.



#### 4.2.2. Utjecaj radnog plina argona na fizikalno-kemijske parametre dobivene PAW

Uspoređujući rezultate dobivene upuhivanjem kisika i argona, vidljive su manje razlike izmjerenih vrijednosti. Najviša temperatura izmjerena je nakon 10 minuta tretmana pri 120 Hz, a iznosila je 46,2°C. Najveći pad pH pri 90 Hz iznosi -4,54, a najveća električna provodljivost od 220,70  $\mu\text{Scm}^{-1}$  izmjerena je pri 60 Hz. Najmanja koncentracija vodikovog peroksida bila je pri 5,42  $\text{mgL}^{-1}$ , a najveća 11,69  $\text{mgL}^{-1}$ . Nitriti su u najvećoj koncentraciji prevladavali pri 90 Hz, a nitrati pri 60 Hz. Nakon 10 minuta pri 90 Hz izmjereno je 1,08  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2$  i 0,33  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2\text{-N}$ , dok su nitrati bili u najvećim koncentracijama pri 60 Hz 37,10  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_3$  i 8,40  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_3\text{-N}$ .

Za razliku od uzoraka tretiranih kisikom, kod uzoraka tretiranih argonom temperatura linearno raste povećanjem vremena, ali i povećanjem vrijednosti frekvencije. pH vrijednost jednaka je pri 60 i 120 Hz, a najmanja vrijednost i najveći pad izmjeren je pri 90 Hz. Električna provodljivost je obrnuto proporcionalna frekvenciji, odnosno povećanjem frekvencije ona se smanjuje. Za razliku od kisika gdje je najveća vrijednost određena pri 120 Hz, kod argona je najveća vrijednost izmjerena pri 60 Hz i iznosi 220,70  $\mu\text{Scm}^{-1}$ .

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. Prilikom tretmana gdje se kao radni plin koristio argon izmjerene su niže koncentracije vodikovog peroksida. Najveća koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  bila je 11,69  $\text{mgL}^{-1}$ , odnosno dva puta manja od najveće izmjerene vrijednosti upuhivanjem kisika. Također, dušikove vrste u plazma tretiranoj vodi uz upuhivanje argona zastupljene su u nižim koncentracijama nego uz upuhivanje kisika. Izmjerene koncentracije nitrita te nitritnog dušika mnogo su manje od koncentracija nitrata i nitratnog dušika. Nakon 5 minuta pri 60 Hz izmjereno je svega 0,04  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2^-$  te 0,01  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NO}_2\text{-N}$ , odnosno udio dušika u nitritnom ionu je 25%. Formirani dušikovi radikali  $\text{NO}^\cdot$  i  $\text{NO}_2^\cdot$  posjeduju jaka stanična toksična svojstva i smatraju se glavnim uzrocima citotoksičnih učinaka nitrita u kiselim uvjetima (Lukes i sur., 2014). Nastajanje nitrata iz reakcije između nitrita i vodikovog peroksida tijekom pražnjenja može dovesti do smanjenja koncentracije vodikovog peroksida (Burlica i sur., 2010).

U kiselim uvjetima  $\text{H}_2\text{O}_2$  je prisutan u nižim koncentracijama (Lukes i sur., 2014) te zajedno sa superoksidnim anionom pridonosi najvažnijem dijelu oksidacijskih svojstava PAW-a (Shainsky i sur., 2010). Nakon tretmana hibridnom plazmom s kisikom zabilježen je najmanji pad pH vrijednosti te ujedno i najveća koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25,25  $\text{mgL}^{-1}$ ). Najmanja koncentracija

vodikovog peroksida izmjerena je nakon 5 minuta pri 60 Hz uz upuhivanje argona ( $5,42 \text{ mgL}^{-1}$ ). Osim pH vrijednosti, bitno je i vrijeme tretiranja. Povećanje koncentracije vodikovog peroksida proporcionalno je povećanju vremena provođenja tretmana. Rezultati su mjereni nakon 5 i 10 minuta te se u tom vremenskom intervalu koncentracija vodikovog peroksida gotovo dvostruko povećala.

Tijekom istog tretmana većeg uzorka vode od 500 mL tretiranog 10 i 20 minuta, pri 120 Hz proizvedena je najveća koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  nakon plazma tretmana s kisikom i argonom nakon 10 minuta iznosila je  $3,86 \text{ mgL}^{-1}$  za kisik te  $3 \text{ mgL}^{-1}$  za argon, dok je nakon 20 minuta tretmana bila  $8,86 \text{ mgL}^{-1}$  za kisik te  $7,79 \text{ mgL}^{-1}$  za argon (Grgić, 2018). U našem slučaju 100 mL uzorka tretirano je hibridnom plazmom te je nakon 10 minuta tretiranja pri 120 Hz izmjereno  $13,80 \text{ mgL}^{-1}$  za kisik te  $11,69 \text{ mgL}^{-1}$  za argon. Na temelju dobivenih vrijednosti možemo zaključiti da dobivene koncentracije ovise o volumenu tretiranog uzorka kao i o vremenu provođenja tretmana, odnosno tretiranjem manjeg volumena uzorka dobivene su veće koncentracije vodikovog peroksida.

Prisutnost vodikovog peroksida i radikalnih vrsta, ali i prisutno UV zračenje stvaraju uvjete koji su povoljni za inaktivaciju virusa, kvasaca i bakterija. Poznato je da je optimalni pH za rast organizama poput *E.coli* oko 7 pa možemo reći da su našim tretiranjem u kojem je došlo do sniženja pH stvoreni nepovoljni uvjeti za rast bakterijskih stanica. Budući da su tretmanom kisikom dobivene više koncentracije vodikovog peroksida, tako tretirana voda bolja je za površinsku sterilizaciju te smanjenje mikrobne populacije na prehrambenim, ali i medicinskim materijalima. Nakon tretmana kisikom dobivene su i više koncentracije dušikovih spojeva, a za obogaćivanje tla i poboljšavanje rasta biljaka važnu ulogu imaju amonijak i nitrati koji su izvor dušika. Na temelju rezultata dobivenih ovim eksperimentom možemo zaključiti da bi voda tretirana argonom imala slabiju učinkovitost kako u prehrambenoj tehnologiji tako i u agronomiji.

## 5. ZAKLJUČAK

Provedbom analize te obradom rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Fizikalno-kemijski parametri plazmom aktivirane vode (PAW) ovise o brojnim čimbenicima i možemo zaključiti da se mijenjaju ovisno o radnom plinu, vremenu tretiranja te promjeni frekvencije.
- Do porasta temperature u plazma aktiviranoj vodi dolazi zbog prijenosa vibracijsko translacijske energije što je uzrokovano većim brojem sudara. Vrijeme tretiranja ima značajan utjecaj na temperaturu uzorka.
- Duljim tretiranjem uzorka nastaju veće koncentracije kisikovih i dušikovih reaktivnih vrsta. Također, primjenom veće frekvencije dobivene su više koncentracije vodikovog peroksida, nitrata i nitrita izražene u  $\text{mgL}^{-1}$ . Koncentracije dušika unutar nitratnih i nitritnih iona su 20-25% niže u odnosu na koncentracije iona.
- Tretiranjem uzorka uz upuhivanje kisika zabilježena je najveća koncentracija vodikovog peroksida,  $25,25 \text{ mgL}^{-1}$ . Najviša temperatura, kao i najveći pad pH vrijednosti te najviša električna provodljivost zabilježene su tijekom tretiranja uzorka argonom, dok su koncentracije nitrata i nitrita bile veće kod provedbe tretmana kisikom.
- Voda tretirana kisikom ima bolja svojstva i karakteristike te je učinkovitija za primjenu u prehrambenoj industriji.

## 6. LITERATURA

- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen van der J. (2002) Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochim acta B* **57**, str. 609-658
- Bruggeman, P., Leys, C. (2009) Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**: 053001.
- Burlica, R., Grim, R. G., Shih, K. Y., Balkwill, D., & Locke, B. R. (2010) Bacteria inactivation using low power pulsed gliding arc discharges with water spray. *Plasma Processes and Polymers* **7**: 640-649.
- Dobrynin D, Fridman G, Friedman G, Fridman A (2009) Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue. *New Journal of Physics* **11**: 115020
- Ercegović Ražić S. E., Čunko R. (2009) Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, *Tekstil*, **58**, str. 55-74.
- Fridman A. (2008) Plasma chemistry. Cambridge Univ Press, New York.
- Graves D. B., Bakken L. B., Jensen M. B., Ingels R. (2018) Plasma Activated Organic Fertilizer. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **39**: 1–19.
- Grgić T. (2018) Primjena plinskog plazma pražnjenja u proizvodnji PAW vode. Završni rad. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet
- Gurol C., Ekinci F.Y., Aslan N., Korachi M. (2012) Low temperature plasma for decontamination of E. coli in milk. *International Journal of Food Microbiology* **15**: 157.
- Langmuir I. (1928) Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A., Oscillations in ionized gases
- 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.
- Ma R., Yu S., Tian Y., Wang K., Sun C., Li X., Zhang J., Chen K., Fang J. (2016) Effect of Non-Thermal Plasma-Activated Water on Fruit Decay and Quality in Postharvest Chinese Bayberries. *Food Bioprocess Technology* **9**: 1825–1834
- Machala Z., Tarabová B., Sersenová D., Janda M., Hensel K. (2018) Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**: 034002.

- Manas P, Pagán R (2005) Microbial inactivation by new technologies of food preservation. *Journal of applied microbiology* 98: 1387-1399
- Mance D. (2017) Primjena plazme u medicini i stomatologiji. *Medicina Fluminensis* 53: 179 – 190.
- Mayerhoff, E. (2007) Corona and its effects, High Voltage Connection, New York.
- Milošević S. (2008) Plazma, svjetlost i spektroskopija, <<http://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Plazma-svjetlostspektroskopija.pdf>>. Pristupljeno 5. lipnja 2019.
- Misra N.N., Patil S., Moiseev T., Bourke P., Mosnier J.P., Keener K.M., Cullen P.J. (2014) In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries. *Journal of Food Engineering* **125**: 131.
- Nani L., Tampieri F., Ceriani E., Marotta E., Paradisi C. (2018) ROS production and removal of the herbicide metolachlor by air non-thermal plasma produced by DBD, DC- and DC+ discharges implemented within the same reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics* **51**: 274002
- Pemen A. J. M., Hoeben W. F. L. M., Van Ooij P., Leenders P. H. M. (2016) Plasma activated water, Patent No. WO2016096751.
- Philip N., Saoudi B., Crevier M.C., Moisan M., Barbeau J., Pelletier J. (2002) Plasma sterilization: methods and mechanisms. *Pure and Applied Chemistry* **30**: 1429.
- Rossi F, Kylian O, Hasiwa M. Mechanisms of sterilization and decontamination of surfaces by low-pressure plasma. In: D'Agostino R, Favia P, Kawai Y, Ikegami H, Sato N, Arefi-Khonsari F, editors. *Advanced Plasma Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; Weinheim, Germany: 2008. 319–340.
- Roya A., Hosseini H. (2014). Non-thermal plasma as a new food preservation method, Its present and future prospect. *Journal of Paramedical Sciences* **5**: 1-5.
- Shainsky, N., Dobrynin, D., Ercan, U., Joshi, S., Fridman, G., Friedman, G., Fridman, A. (2010, June). Effect of liquid modified by non-equilibrium atmospheric pressure plasmas on bacteria inactivation rates. In *2010 Abstracts IEEE International Conference on Plasma Science* (pp. 1-1). IEEE.
- Shen J., Tian Y., Li Y., Ma R., Zhang Q., Zhang J., Fang J. (2016) Bactericidal Effects against *S. aureus* and Physicochemical Properties of Plasma Activated Water stored at different temperatures, *Scientific Reports* volume 6, Article number: 28505
- Shintani H., Sakudo A., Burke P., McDonnell G. (2010) Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action. *Experimental and therapeutic medicine*, 1(5), 731-738.

- Takahata J., Takaki K., Satta N., Takahashi K., Fujio T., Sasaki Y. (2014). Improvement of growth rate of plants by bubble discharge in water. *Japanese Journal of Applied Physics* **54**: 01AG07
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *61*(1), 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**: 21-31.
- Thirumdas R., Sarangapani C., Annapure U. S. (2014) Cold plasma: A novel nonthermal technology for food processing. *Food biophysics* **10**
- Tian, Y., Ma, R., Zhang, Q., Feng, H., Liang, Y., Zhang, J., & Fang, J. (2015) 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*, **12**: 439-449.

## Izjava o izvornosti

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

Natalija Kujak  
ime i prezime studenta