

Primjena visokonaponskoga plazma pražnjenja u razgradnji fenolnih spojeva

Jerečić, Margareta

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:159:644921>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Margareta Jerečić

7721/PT

**PRIMJENA VISOKONAPONSKOGA PLAZMA PRAŽNJENJA U RAZGRADNJI
FENOLNIH SPOJEVA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Prehrambeno procesno inženjerstvo 1

Mentor: dr.sc. Višnja Stulić

Zagreb, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

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

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Primjena visokonaponskoga plazma pražnjenja u razgradnji fenolnih spojeva

Margareta Jerečić, 0058214909

Sažetak: Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj hladne plazme na modelnu otopinu fenola te definirati najpovoljnije procesne uvjete za njegovu razgradnju. Modelna otopina fenola tretirana je visokonaponskim plazma pražnjenjem pri frekvenciji 60 Hz, upuhivanim plinovima kisikom i dušikom, naponima 30 i 40 kV te vremenu tretiranja od 30 min. Učinkovitost odabranih procesnih uvjeta ispitana je određivanjem fizikalno-kemijskih parametara: pH, električne provodljivosti i koncentracije fenola. Rezultati pokazuju kako se najuspješnija razgradnja fenola, praćena porastom električne provodljivosti, postiže tretmanom pri pH 10 neovisno o primijenjenom plinu i naponu, dok se u jako alkalnim i kiselim otopinama stupanj razgradnje ne mijenja značajno. Najbolji učinak razgradnje fenola 56,9% pokazao se pri tretmanu napona 40 kV i pH 10 uz upuhivanje kisika.

Ključne riječi: hladna plazma, fenol, fizikalno-kemijska svojstva, razgradnja

Rad sadrži: 25 stranica, 8 slika, 2 tablice, 68 literaturna navoda, / priloga

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: dr.sc. Višnja Stulić

Pomoć pri izradi: mag.ing. Mia Ivanov

Datum obrane: 17. lipnja 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

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

Application of high voltage electrical discharge plasma in phenolic compounds degradation

Margareta Jerečić, 0058214909

Abstract: This study aimed to investigate the influence of high-voltage electrical discharge plasma treatment on the model phenol solution as well as on the most favorable process conditions for its degradation. The model phenol solution was treated with high-voltage electrical discharge plasma at a frequency of 60 Hz, injected gases oxygen and nitrogen, voltages of 30 and 40 kV, and treatment time of 30 min. The efficiency of the selected process conditions was evaluated by determining the physico-chemical parameters: pH, electrical conductivity, and phenol concentration. The results show that the most successful decomposition of phenols, followed by an increase in electrical conductivity, is achieved by treatment at pH 10 regardless of the applied gas and voltage, while in strongly alkaline and acidic solutions the degree of phenol decomposition changes is not significant. The best phenol degradation effect of 56.9% was determined in the treatment of 40 kV and pH 10 with oxygen injection.

Keywords: cold plasma, phenol, physico-chemical parameters, degradation

Thesis contains: 25 pages, 8 figures, 2 tables, 68 references, / supplements

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. Višnja Stulić

Technical support and assistance: MSc Mia Ivanov

Defence date: 17 July 2021

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Plazma	2
<i>2.1.1. Vrste plazme</i>	4
<i>2.1.2. Koronalno pražnjenje</i>	5
2.2. Polifenoli	6
3. EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1. MATERIJALI	9
3.2. METODE RADA	9
3.2.1. Određivanje fizikalno - kemijskih parametara	9
<i>3.2.1.1. Određivanje pH-vrijednosti</i>	9
<i>3.2.1.2. Određivanje električne provodljivosti</i>	9
3.2.2. Provedba eksperimenta	9
3.2.3. Određivanje koncentracije ukupnih fenola.....	10
<i>3.2.3.1. Postupak određivanja</i>	11
<i>3.2.3.2. Izrada baždarnog pravca i izračun rezultata</i>	11
4. REZULTATI I RASPRAVA	12
4.1. Utjecaj hladne plazme na fizikalno-kemijske parametre modelne otopine fenola	12
4.2. Utjecaj tretmana hladne plazme na koncentraciju fenola	15
5. ZAKLJUČCI	Error! Bookmark not defined.
6. LITERATURA	20

1. UVOD

U današnje vrijeme razvojem industrije dolazi i do povećanog zagađenja čovjekove okoline. Prehrambena industrija često je povezana s ispuštanjem hlapljivih produkata, otpadnih voda i nusproizvoda koji mogu potencijalno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje (Jiang i sur., 2016; Maxime i sur., 2006). Otpadne vode ispuštene iz prehrambenih industrija predstavljaju veliko organsko opterećenje koje se ne može učinkovito ukloniti tradicionalnim fiziokemijskim ili biološkim procesima, npr. koagulacijom odnosno flokulacijom, anaerobnim i aerobnim metodama (Barrera-Díaz i sur., 2006; Jiang i sur., 2016). Takve onečišćujuće tvari mogu dovesti do smanjene ili čak potpune neučinkovitosti pročišćavanja. Slijedom toga, odgovarajuća obrada otpadne vode prehrambene industrije je od ključne važnosti, što zahtijeva razvoj održivijih tehnologija pročišćavanja vode (Jiang i sur., 2016). Jedna od industrija koja proizvodi veliku količinu otpadne vode je industrija proizvodnje maslinova ulja. Takve otpadne vode karakterizira velika kemijska potreba za kisikom (KPK), visok sadržaj mikrobnih spojeva koji inhibiraju rast poput fenolnih spojeva te tanina (Landeka Dragičević i sur., 2010).

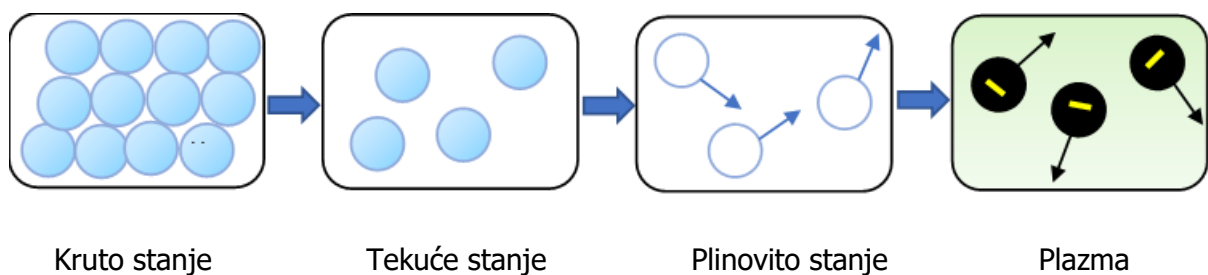
Novim spoznajama u prehrambenoj industriji sve veći naglasak u obradi hrane stavlja se na nove netermalne postupke konzerviranja hrane kako bi se očuvale nutritivne i organoleptičke karakteristike proizvoda (Alaoui i sur., 2016; Leouifoudi i sur., 2014; Paraskeva i Diamadopoulos, 2006; Rajhi i sur., 2017). Jedna od takvih obećavajućih metoda za degradaciju otpadne vode iz prerade maslina je visokonaponsko električno pražnjenje-hladna plazma najviše zbog ekološke kompatibilnosti i visoke učinkovitosti (Ivanov i sur., 2021; Ibrahimoglu i Yilmazoglu, 2018; Kuşcu i Eke, 2015). Tehnologija električnog pražnjenja plazme dovodi do različitih fizikalnih i kemijskih učinaka kao što je stvaranje oksidirajućih vrsta poput radikala ($H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$) i molekula (H_2O_2 , O_3 , itd.), udarnih valova, ultraljubičastog svjetla i elektrohidraulične kavitacije (Ivanov i sur., 2021; Jiang i sur., 2014). Radikali i molekulske vrste generirane tijekom visokonaponskog električnog pražnjenja u tekućini mogu reagirati s molekulama plina otopljenim u tekućini (uglavnom dušikom i kisikom) ili molekulama vode te na taj način nastaju vrste koje degradiraju fenol (Banaschik i sur., 2015; Ivanov i sur., 2021; Sayed, 2015).

Cilj ovog rada je prikazati utjecaj visokonaponskoga električnoga pražnjenja-hladne plazme na modelnu otopinu fenola u ovisnosti o primijenjenom plinu (kisik, dušik) te naponu (30, 40 kV) kroz 30 min tretmana. Također, cilj je istražiti utjecaj pH i električne provodljivosti na učinak razgradnje fenola.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Plazma

Stanje plazme definirano je kao četvrto stanje materije (Slika 1). Može se opisati kao električno neutralni plin sa značajnim dijelom ioniziranih čestica (Ekezie i sur., 2017; Munekata i sur., 2020; Surowsky i sur., 2015). U prosjeku je plazma električki neutralna, jer svaki neuravnoteženi naboj rezultira električnim poljima koja imaju tendenciju pomicati naboje na takav način da neutraliziraju naboje suprotnog predznaka (Perucca, 2010). Plazma se sastoji od više pobuđenih atomskih, molekularnih, ionskih i radikalnih vrsta, koje koegzistiraju s brojnim reaktivnim vrstama, uključujući elektrone, pozitivne i negativne ione, slobodne radikale, atome plina, molekula u osnovnom ili pobuđenom stanju i kvante elektromagnetskog zračenja (UV fotoni i vidljivo svjetlo) (Misra i sur., 2016). Slobodni električni naboji, elektroni i ioni, čine plazmu električno vodljivom, interno interaktivnom te stoga snažno reagira na elektromagnetska polja (Misra i sur. 2016; Fridman, 2008). Kretanjem nabijenih vrsta stvaraju se električne struje inducirajući unutarnja magnetska i električna polja koja djeluju s vanjskim poljima (Perucca, 2010). Tako svaka nabijena čestica u plazmi istovremeno interferira sa svim ostalim nabijenim česticama plazme uzrokujući za plazmu karakteristično kolektivno međudjelovanje (Mance, 2017). Tipičan primjer takvog upravljanja plazmom elektromagnetskim poljima je njezino prostorno ograničenje, što se pokazalo vrlo korisnim za tehnološke primjene, a posebno za fuziju. Dok se idealan plin neograničeno širi u slobodnom prostoru, plazma se može privremeno zadržati u malom prostornom području primjenom prikladnih elektromagnetskih polja (Perucca, 2010).

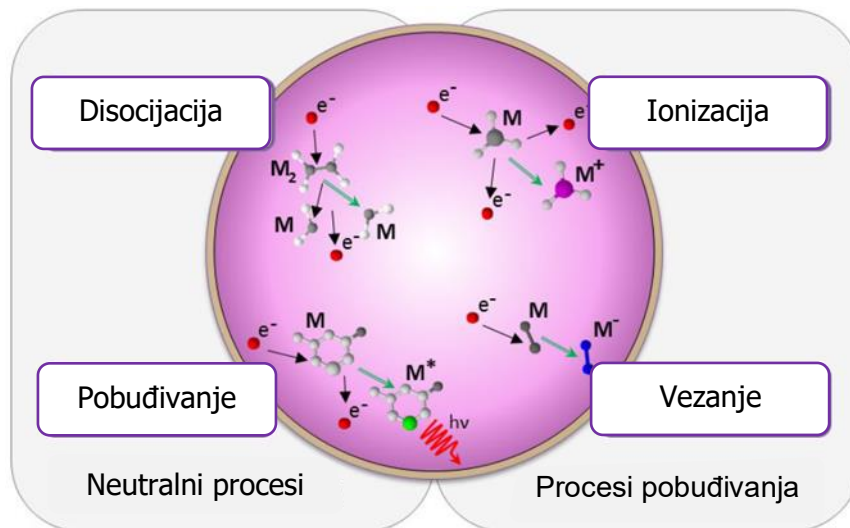


Slika 1. Prikaz četiri stanja materije (prema Misra i sur., 2016)

Reaktivne vrste nastale uslijed ionizacije plina u velikoj su vezi s plinom koji se dovodi u sustav plazme, kao i s vrstom primijenjenog pražnjenja. Primjenom zraka kao radnog plina,

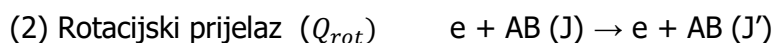
stvra se smjesa slobodnih radikala koja sadrži RVK (reaktivne vrste kisika) kao što su atomski kisik (O), superoksidni anion (O₂⁻), singletni kisik (O₂) hidroksilni radikali (OH·), ozon (O₃) i RDV (reaktivne dušične vrste) kao što su pobuđeni dušik (N₂), atomski dušik (N), dušikov oksid (NO) i dušikov dioksid (NO₂), uz pozitivne i negativne UV fotone i slobodne elektrone koji će zajedno promovirati snažne procese oksidacije na lipidima i proteinima na staničnoj membrani (Bermudez-Aguirre, 2020; Muhammad i sur., 2018; Laroussi, 2015).

Sudarom neutralnih molekula i pobuđenih elektrona, unutar volumena plazme mogu se odvijati procesi, disocijacije, ionizacije i reakcije vezanja, kako je prikazano na slici 2. (Gerhard i sur., 2016).

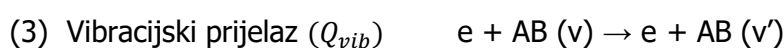


Slika 2. Shematski prikaz reakcija izazvanih sudarom elektrona u masi plazme (prema Gerhard i sur., 2016)

Sudarom elektrona s molekulom, odvijaju se sljedeći procesi (1-7):

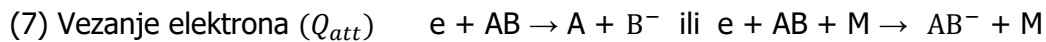
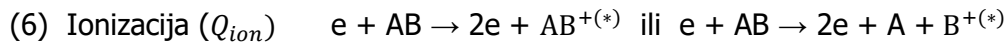


Gdje je J (J') rotacijski kvantni broj početnog (konačnog) stanja molekule.

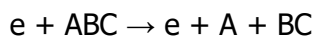


Gdje je v (v') vibracijski kvantni broj početnog (konačnog) stanja molekule.





Molekula ili atom u elektronski pobuđenom stanju označeni su s AB^* ili B^* . Zvezdica (*) znači da je čestica ili u osnovnom ili u pobuđenom stanju. Kada se elektron sudari s poliatomnom molekulom, događa se sličan, ali složeniji proces. Na primjer, disocijacija triatomske molekule ABC može biti u obliku



Svaki produkt disocijacije može biti u svom pobuđenom stanju (Itikawa, 2007).

2.1.1. Vrste plazme

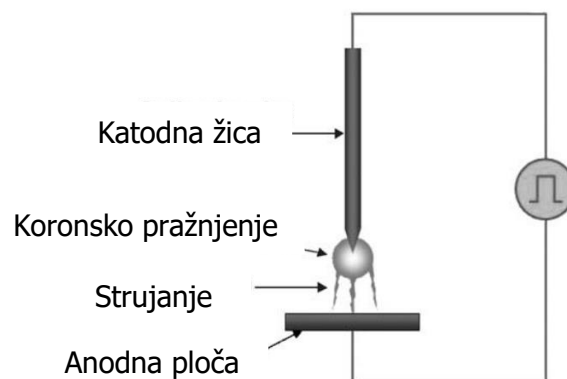
Plazme možemo podijeliti na termalnu (engl. *hot plasma, thermal plasma*) i netermalnu ili hladnu plazmu (engl. *cold plasma, non-thermal plasma*), a razlikuju se u mehanizmu stvaranja (Alves Filho i sur., 2020). Plazma se može generirati kada se plin (ili smjesa plinova) podvrgne električnom pražnjenju; plin će se djelomično ili u potpunosti ionizirati u slobodne elektrone, ione, protone, pobuđene atome i molekule i u aktivne slobodne radikale s proizvodnjom UV zračenja, tvoreći takozvani plazma sjaj. Iako se drugim izvorima energije koji se razlikuju od električne, mogu ionizirati plinovi, poput toplinske, optičke ili radioaktivne, do sada se najviše koristi električna energija (Bermudez-Aguirre, 2020; Pankaj i sur., 2018 a). Termalna plazma podrazumijeva visoku temperaturu svih čestica u ravnoteži (iona, elektrona i neutralnih čestica) te se zbog energetske ekvivalentnosti sadržaj energije ravnomjerno raspoređuje između vibracije, rotacije i energije translacije čestica (Alves Filho i sur., 2020; Perucca, 2010). Netermalna ili hladna plazma se generira pri atmosferskom tlaku ili u vakuumu te se sudarom čestica mogu razviti temperature u rasponu između 30 i 60 °C (Alves Filho i sur., 2020; Niemira, 2012). Hladna plazma sastoji se od pozitivnih i negativnih nabijenih iona, elektrona i nabijenih čestica generiranih električnim pražnjenjem različitih plinova, poput

argona (Ar), helija (He), dušika (N), kisika (O) i atmosferskog zraka (Alves Filho i sur., 2020; Misra i sur., 2011).

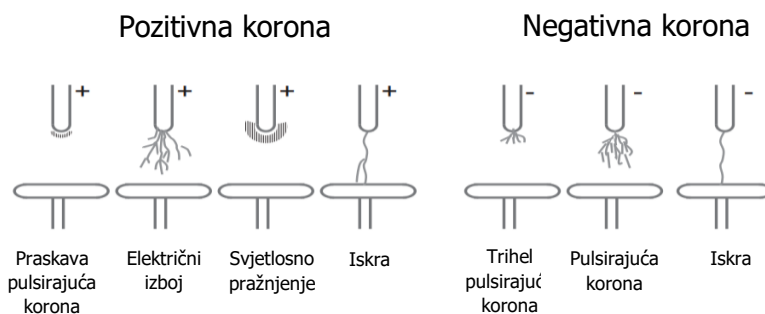
2.1.2. Koronalno pražnjenje

Koronalno pražnjenje nastaje kad postoje izražene prostorne nehomogenosti u električnom polju (Raizer, 2011; Turner, 2016). To se obično događa kada se koriste visokoasimetrične elektrode, poput točke (visokonaponska elektroda) i ploče (elektroda uzemljenja) (Turner, 2016). Proces ionizacije je ograničen na lokalno područje koronalne elektrode zbog nejednolikosti polja. Slaba osvjetljenost iz tanke koronalne regije slična je kruni što je i podrijetlo naziva koronalno. Ovisno o polaritetu visokonaponske elektrode, koronalno pražnjenje se klasificira u pozitivno i negativno (Lu i sur., 2016). Pozitivna korona označava da je visokonaponska elektroda anoda, odnosno ploča, a u negativnoj koroni katoda, odnosno igla (Slika 3) (Lu i sur., 2016, Tendero i sur., 2006). U negativnom koronalnom pražnjenju područje maksimalnog polja je blizu katode. Pozitivno koronalno pražnjenje nastaje fotoionizacijom plina u blizini anode (Lu i sur., 2016; Meek i Craggs, 1953).

Koronalno pražnjenje može se pokretati istosmjernim, izmjeničnim ili impulsnim naponom. Ovisno o primijenjenom polaritetu napona i konfiguraciji elektrode, pražnjenje korone može se razviti u nekoliko različitih oblika kao što se vidi na slici 4. (Chang i sur., 1991; Lu i sur., 2016).



Slika 3. Princip koronalnog pražnjenja (prema Tendero i sur., 2006)



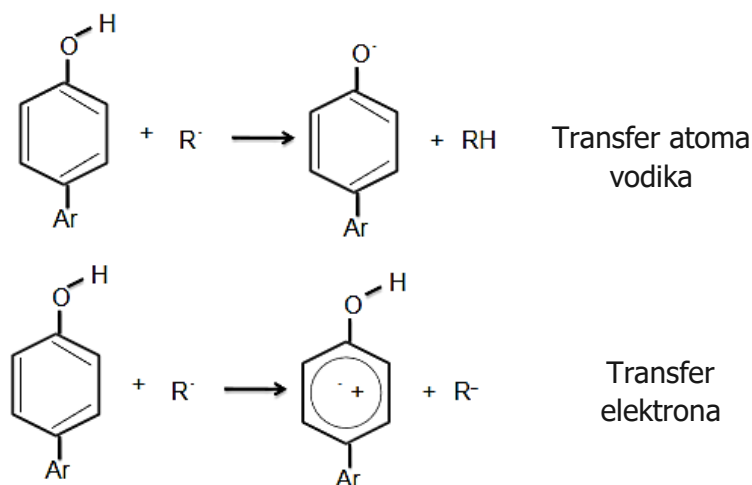
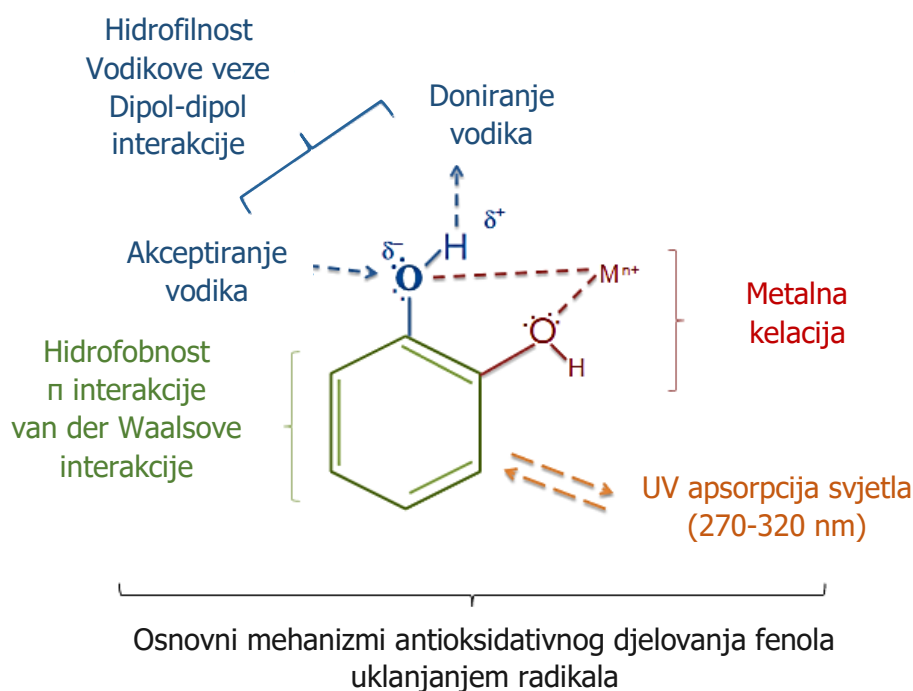
Slika 4. Shematski prikaz različitih koronalnih pražnjenja (prema Chang i sur., 1991; Lu i sur., 2016)

2.2. Polifenoli

Strogo kemijski gledano, pojam "fenoli" uključuje arenski prsten i njegove hidroksi supstituente, a prema tom konceptu pojam "polifenol" trebao bi biti ograničen na strukture koje imaju najmanje dva fenolna dijela, bez obzira na broj hidroksi skupine koje nose svaki (Belščak-Cvitanović i sur., 2018; Quideau i sur., 2011). Kao što je prethodno spomenuto, polifenoli ne obuhvaćaju samo široku paletu molekula koje imaju polifenolsku strukturu (tj. nekoliko hidroksilnih skupina na aromatskim prstenovima) već i molekule s jednim fenolnim prstenom, poput fenolnih kiselina i fenolnih alkohola. Iako su polifenoli kemijski karakterizirani kao spojevi s fenolnim strukturnim svojstvima, ova skupina prirodnih proizvoda vrlo je raznolika i sadrži nekoliko podskupina fenolnih spojeva (Belščak-Cvitanović i sur., 2018).

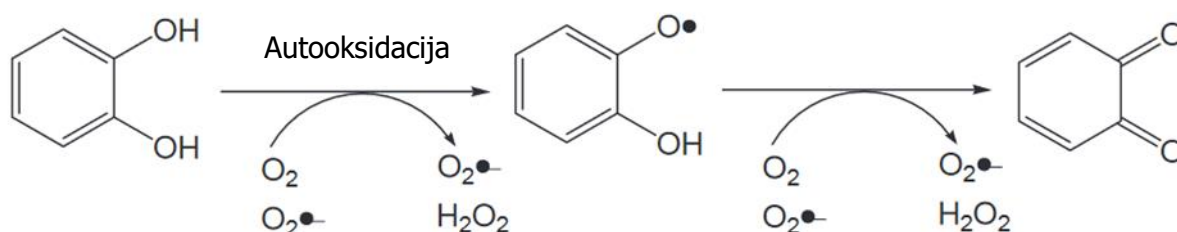
Polifenoli pokazuju širok raspon svojstava, ovisno o njihovoj strukturi (Belščak-Cvitanović i sur., 2018). Ako nisu u potpunosti esterificirani ili glikozilirani, biljni fenoli su normalno topljivi u polarnim organskim otapalima (Belščak-Cvitanović i sur., 2018; Lattanzio i sur., 2008). Slabo su topljivi u vodi i njihova se topivost povećava s porastom temperature te ovisi i o broju hidroksilnih skupina (Belščak-Cvitanović i sur., 2018; Mehta i Mehta, 2015; Lattanzio i sur., 2008). Povećanjem broja hidroksilnih skupina, u puno većoj mjeri aktivira se i prsten te kao rezultat toga polihidrični fenoli su podložniji oksidaciji. Fenoli su općenito bezbojne krutine na sobnoj temperaturi, a izlaganjem zraku postaju crvenkaste boje. Polarne su prirode i tvore snažne vodikove veze, što se odražava visokim vrelištem u usporedbi s ugljikovodicima iste molekulske mase. Supstitucija fenola amino, nitro ili hidroksi skupinama rezultira u povećanju točke tališta. Slabo su kisele prirode te su općenito toksični, no pokazuju i antiseptička svojstva (Mehta i Mehta, 2015). Svi fenolni spojevi pokazuju intenzivnu apsorpciju u UV (ultraljubičastom) području spektra, a obojeni intenzivno apsorbiraju i u

vidljivom području. Svaka skupina fenolnih spojeva ima karakteristična svojstva apsorpcije (Beščak-Cvitanović i sur., 2018). Učinak pH glavni je čimbenik koji utječe na stabilnost polifenola u voću i povrću. Općenito, što je niža pH vrijednost otopina to je veća stabilnost polifenola (Chethan i Malleshi, 2007; Deng i sur., 2018). Stabilna niska temperatura je također vrlo poželjna za održavanje fenolnog sadržaja i antioksidativne aktivnosti (Deng i sur., 2018).



Slika 5. Fizikalno-kemijska i molekularna svojstva te mehanizam antioksidativnog djelovanja fenola uklanjanjem radikala ovisno o osnovnoj funkcionalnoj strukturi fenola (prema Beščak-Cvitanović i sur., 2018; Makris i Boskou, 2014; Quideau i sur., 2011)

Epimerizacija, autooksidacija i neke druge reakcije modifikacije poput esterifikacije, alkilacije itd. važne su reakcije koje su ključne za stabilnost polifenola (Deng i sur., 2018). Epimerizacija je jedan od najvažnijih mehanizama koji dovodi do nestabilnosti polifenola. Lako se događa kada se čimbenici poput temperature, pH i iona metala promijene u prehrambenom sustavu (Deng i sur., 2018; Guo i sur., 1999, Theppakorn, 2016). Autooksidacija je još jedna glavna reakcija koja uzrokuje nestabilnost polifenola. Polifenoli su skloni autooksidaciji u prisutnosti kisika, a nastaju peroksidi i hidroperoksidi (slika 6). Njihova antioksidativna aktivnost povezana je s njihovim molekularnim strukturama, posebno s prisutnošću i brojem OH skupina, dvostrukom vezom i efektima rezonancije (Deng i sur., 2018; Rice-Evans i sur., 1996). Osobito, OH skupine izravno doprinose svojoj autooksidaciji i mogućnostima uklanjanja slobodnog radikala davanjem atoma vodika (slika 5). Što više OH skupina postoji u strukturi polifenola, to pokazuju veću nestabilnost (Deng i sur., 2018; Wang i sur., 2008). Autooksidacija je također povezana s produljenom elektroničkom delokalizacijom između susjednih prstenova polifenola (Deng i sur., 2018; Russo i sur., 2000). Jednom kada se dogodi autooksidacija, koncentracija polifenola se smanjuje i pojavljuje se oksidativna polimerizacija ili razgradnja, što je popraćeno smanjenom bioaktivnošću polifenola (Deng i sur., 2018; Sang i sur., 2005).



Slika 6. Autooksidacijski proces katehola (prema Deng i sur., 2018)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U ovom radu ispitivan je utjecaj visokonaponskoga električnoga pražnjenja-hladne plazme na modelnu otopinu polifenola. Za pripremu modelne otopine korišten je Fenol, 99+% za biokemiju (Acros Organics, Belgija) koji je otopljen u destiliranoj vodi.

3.2. METODE RADA

3.2.1. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara

Modelna otopina analizirana je prije i nakon tretmana plazmom generiranom u plinskoj fazi na fizikalno kemijske pokazatelje kakvoće: pH, električna provodljivost.

3.2.1.1. Određivanje pH-vrijednosti

Vrijednost pH netretiranog i tretiranih uzoraka, određivana je digitalnim pH-metrom (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310). Mjerenje se provodilo uranjanjem elektrode u uzorak te se nakon stabilizacije pH-vrijednost očitala na zaslonu uređaja.

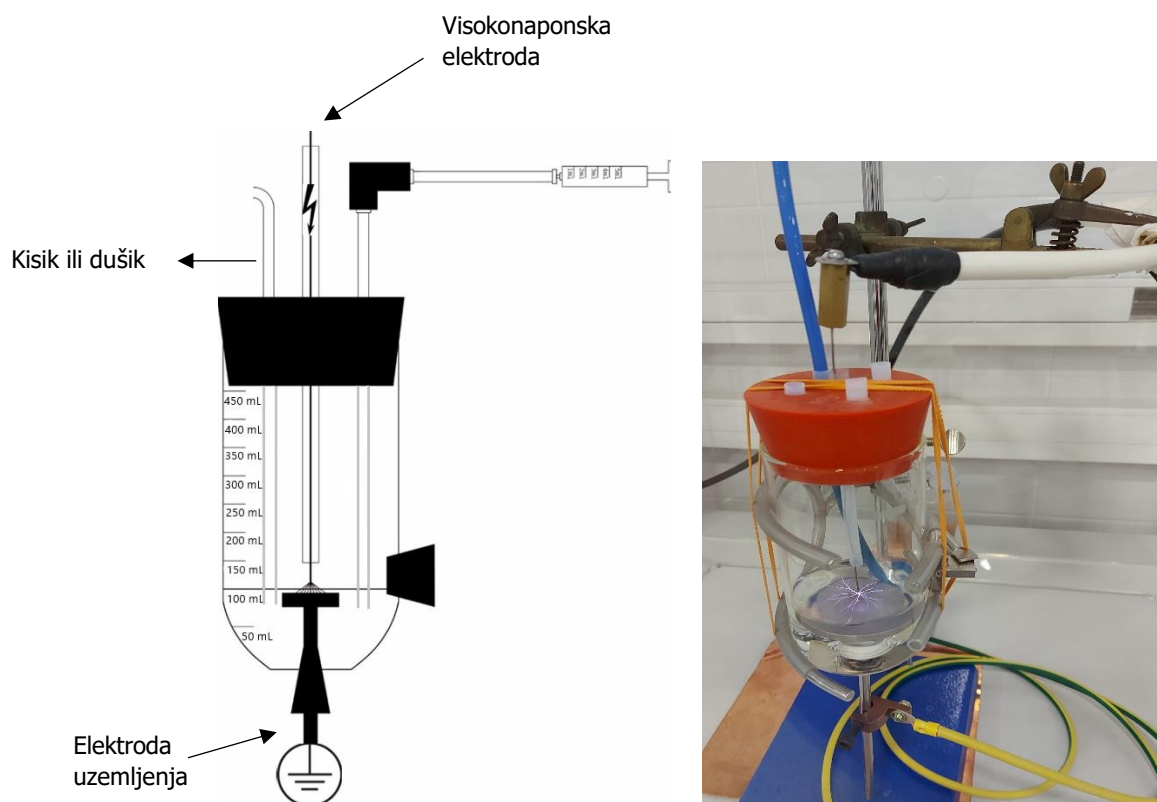
3.2.1.2. Određivanje električne provodljivosti

Određivanje električne provodljivosti netretiranog i tretiranih uzoraka određivana je digitalnim konduktometrom (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100). Mjerenje se provodilo uranjanjem kombinirane elektrode u uzorak te se nakon stabilizacije električna vodljivost se očitala na zaslonu uređaja.

3.2.2. Provedba eksperimenta

Za generiranje plazme korišten je impulsni visokonaponski generator HVG60/1 PL (Impel, Zagreb). Modelne otopine fenola tretirane su pri frekvenciji 60 Hz te odabranim naponima 30 i 40 kV kroz 30 min, a nakon tretmana su izmjerene vrijednosti električne

provodljivosti i pH. Korištena je plinska izvedba plazma reaktora radnog volumena 100 mL s gumenim čepom i prilagođenim otvorima za elektrode i upuhivanje plinova (slika 7). Prilikom tretmana visokonaponska elektroda od titana postavljena je s gornje strane reaktora (iznad razine tekućine), dok je cjevčica za upuhivanje plinova N₂ (99,996%, Messer Croatia Plin, Hrvatska) protoka = 1 Lmin⁻¹ i O₂ (99,995%, MESSER, Austrija) protoka = 1 Lmin⁻¹ postavljena unutar tekućine. S donje strane reaktora postavljena je pločasta elektroda uzemljenja od nehrđajućeg čelika. Ova izvedba točka na ploču reaktora omogućuje pojavu pražnjenja iznad tekućine kao i po mjehurićima upuhivanog plina na površini tekućine.



Slika 7. Prikaz pražnjenja u plinskoj fazi

3.2.3. Određivanje koncentracije ukupnih fenola

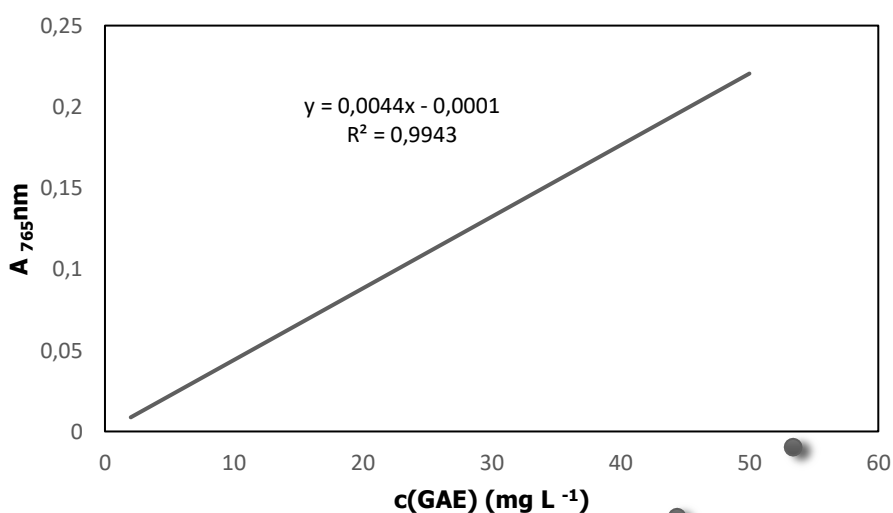
Određivanje koncentracije ukupnih fenola provodilo se spektrofotometrijskom metodom koja se temelji na oksidaciji fenolnih skupina dodatkom Folin-Ciocalteu reagensa (Kemika, Hrvatska) i nastajanjem obojenog produkta. Folin-Ciocalteu reagens (smjesa fosfovolframove i fosfomolibdenske kiseline) reagira s fenoksid ionom iz uzorka prilikom čega se fenoksid ion oksidira, a Folin-Ciocalteu reagens reducira do plavo obojenih volframovih i molibdenovih oksida (Shortle i sur., 2014).

3.2.3.1. Postupak određivanja

U staklenu epruvetu otpipetiralo se 100 μL modelne otopine fenola, 200 μL Folin-Ciocalteu reagensa i 2 mL destilirane vode. Nakon 3 minute dodao se 1 mL 20%-tne zasićene otopine natrijeva karbonata bezvodnog (p.a., T.T.T., Hrvatska) i pomiješao pomoću vortexa (IKA VORTEX 4 basic, Njemačka). Nakon termostatiranja u vodenoj kupelji (BANDELIN SONOREX DIGIPLUS, Njemačka) 25 min na 50°C, na spektrofotometru (UviLine 9400, Secomam, Francuska) izmjerila se apsorbancija pri 765 nm. Na isti način se pripremila i slijepa proba, ali se umjesto uzorka izmjerila apsorbancija destilirane vode.

3.2.3.2. Izrada baždarnog pravca i izračun rezultata

Za pripremu baždarnog pravca priređena je standardna otopina galne kiseline (97,5-102,5%, Sigma-Aldrich, Njemačka) na taj način da je 0,05 g galne kiseline otopljeno u 1 ml 96%-tnog etanola (p.a., GRAM-MOL, Hrvatska) u odmjerne tikvici od 10 mL koja je potom nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Iz tako pripremljene otopine galne kiseline napravio se niz razrjeđenja koncentracija 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50 mgL^{-1} . Pojedinoj pripremljenoj otopini izmjerena je apsorbancija nakon što je otpipetirano 100 μL od svakog razrjeđenja u tikvicu od 25 mL te je dalje postupano po propisu za određivanje ukupnih fenola. Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija nacrtao se baždarni pravac (slika 8).



Slika 8. Baždarni dijagram ovisnosti apsorbancije o koncentraciji galne kiseline (mgL^{-1})

4. REZULTATI I RASPRAVA

Različitim postupcima proizvodnje uz prehrambeni proizvod nastaju i brojni nusprodukti koji nerijetko mogu biti vrlo zahtjevni za zbrinjavanje. Jedan od takvih nusprodukata je otpadna voda masline (OVM) nastale u procesu proizvodnje maslinovog ulja, koja u svom sastavu može sadržavati između 0,5 i 24 gL⁻¹ fenolnih spojeva (Alaoui i sur., 2016; Leouifoudi i sur., 2014; Paraskeva i Diamadopoulos, 2006; Rajhi i sur., 2017). Fenolni spojevi ili polifenoli su sekundarni biljni metaboliti i imaju vrlo važnu fiziološku i morfološku ulogu u rastu i reprodukciji biljke, no ukoliko se ispuštaju u okoliš imaju fitotoksično djelovanje i mogu stvoriti vrlo štetne posljedice za njega (Mekki i sur., 2013; Niaounakis i Halvadakis, 2006; Rajhi i sur., 2017; Wang i sur., 2016). Stoga je cilj ovog rada bio istražiti utjecaj tretmana visokonaponskim električnim pražnjenjem-hladnom plazmom na obradu modelne otopine fenola.

4.1. Utjecaj hladne plazme na fizikalno-kemijske parametre modelne otopine fenola

Utjecaj hladne plazme na fizikalno-kemijska svojstva modelne otopine fenola (Tablica 1) istražen je određivanjem pH vrijednosti te električne provodljivosti prije i nakon tretmana hladnom plazmom. Na uzorke modelne otopine primijenjeni su tretmani plazmom frekvencije 60 Hz te napona 30 i 40 kV uz primjenu plinova kisika i dušika.

Tablica 1. Fizikalno-kemijske karakteristike modelne otopine fenola prije i nakon 30 min tretmana hladnom plazmom pri naponima 30 i 40 kV uz primjenu kisika i dušika.

UZORAK*	PLIN	NAPON (kV)	pH		σ (μScm^{-1})	
			0'	30'	0'	30'
K2_30	O ₂	30	2,84	2,72	1 711	1 740
K7_30	O ₂	30	8,21	4,06	4,43	265,4
K10_30	O ₂	30	10	4,93	31	42,9
K13_30	O ₂	30	13	12,93	10 250	10 340
K2_40	O ₂	40	2,01	1,95	1 170	1 282
K7_40	O ₂	40	7,48	4,17	253,8	312
K10_40	O ₂	40	10,01	6,44	152,8	285,1
K13_40	O ₂	40	13	12,91	9 590	9 810
D2_30	N ₂	30	2,01	1,92	2174	2 199
D7_30	N ₂	30	7,34	3,53	84	347
D10_30	N ₂	30	10	3,74	97,1	325
D13_30	N ₂	30	13	12,94	11 170	11 370
D2_40	N ₂	40	2,01	1,88	2 004	2 139
D7_40	N ₂	40	6,28	3,27	66,8	523
D10_40	N ₂	40	10,01	3,38	81	405
D13_40	N ₂	40	13	12,91	10 240	10 360

* Oznake K i D označavaju primijenjeni plin, K=kisik , D=dušik. Brojevi od 2, 7, 10 i 13 označavaju pH, a 30 i 40 su vrijednosti napona u kV.

Nakon tretmana hladnom plazmom došlo je do smanjenja pH vrijednosti u svim uzorcima. Kod uzoraka kod kojih je upuhivan dušik primjetno je veće smanjenje pH vrijednosti nakon tretmana nego kod primjene kisika kod oba napona. Značajni pad pH vrijednosti primjetan je kod uzoraka početne pH vrijednosti oko 7 i 10, a vrijednost promjene ovisna je o primijenjenom naponu i plinu. Najveći pad pH vrijednosti od 6,63 pH jedinica vidljiv je pri tretmanu D10_40 nakon 30 min uz primjenu dušika i 40 kV napona, dok je najmanje smanjenje pH vrijednosti vidljivo kod tretmana D13_30 također nakon 30 min tretmana i uz upuhivanje dušika pri naponu od 30 kV (Tablica 1). Naime, Bian i sur. (2007) istraživali su utjecaj hladne plazme na degradaciju fenola otopljenog u destiliranoj vodi s upuhivanim plinovima dušikom

i kisikom. Prema autorima do većeg smanjenja je došlo upuhivanjem dušika i to za dvije pH jedinice nakon 3 min tretmana hladnom plazmom što se poklapa s rezultatima ovog rada jer je najveće smanjenje upravo pri upuhivanju dušika u uzorku D10_40 pri 40 kV nakon 30 min tretmana (Tablica 1). U jako kiselim i alkalnim otopinama za oba plina nakon tretmana nije došlo do značajne promjene pH vrijednosti. U uzorcima početne pH vrijednosti oko 2 došlo je do pada pH u prosjeku za 0,1 pH jedinicu, dok je kod uzoraka početne pH vrijednosti 13 očitao pad od 0,08 pH jedinica (Tablica 1).

Karakteristika dušika kao plina je njegova kemijska neaktivnost i kao takav ne može sudjelovati u kemijskim reakcijama (Bian i sur., 2007). No kada se plinovi koji sadrže kisik izlože električnom pražnjenju dolazi do disocijacije molekula dušika na dušikove radikale, koji se uz prisustvo kisika i kisikovih radikala rekombiniraju i nastaju nitratni i nitritni spojevi (Jiang i sur., 2014). Tada dolazi do pada pH vrijednosti tijekom plazma pražnjenja zbog prisutnosti nitritnih i nitratnih spojeva otopljenih u vodi. Tako otopljeni nitrati i nitriti osim značajnog smanjenja pH vrijednosti otopine mogu uzrokovati i povećanje električne provodljivosti te mogu sudjelovati u raznim reakcijama (Bian i sur., 2007; He i sur., 2005; Ivanov i sur., 2021; Jiang i sur., 2014, Lukes i sur., 2012). Stoga aktivan N_2^+ odmah reagira s H_2O_2 i na kraju procesa nastaju produkti radikalnih reakcija HNO_2 i HNO_3 . (Bian i sur., 2007). Također, Kuşcu i Kaplan (2014) u svom radu navode kako pH vrijednost fenolne otopine opada s porastom koncentracije razgradnih produkata fenola te porastom koncentracije vodikovog peroksida u otopini. Autori navode kako nakon 250 minuta tretmana električnog pražnjenja-PHVD (eng. *The pulsed high-voltage discharge*) dolazi do smanjenja pH vrijednosti za 5,8 jedinica, što je u skladu s dobivenim rezultatima.

Vrijednost električne provodljivosti povećala se nakon tretmana od 30 min kod svih uzoraka neovisno o primijenjenom plinu i naponu (Tablica 1). Najznačajniji porast električne provodljivosti za ~456 jedinica primjetan je kod uzorka D7_40 uz upuhivan dušikom, pH oko 7 i napon 40 kV (Tablica 1). Kao i kod pH vrijednosti u jako kiselim otopinama za oba plina ne dolazi do značajnih promjena u električnoj provodljivosti. Kod pH~2 prosječna promjena neovisno o primijenjenom plinu i naponu iznosi približno $75 \mu S cm^{-1}$ s najvećom promjenom električne provodljivosti pri uzorku D2_40 sa upuhivanim dušikom i naponom 40 kV (povećanje ~135 jedinica), a pri upuhivanju kisika pri istom naponu pH promjena električne provodljivosti je manja (povećanje ~112 jedinica) (Tablica 1). Slijedom navedenog upuhivanjem dušika veće je prosječno povećanje električne provodljivosti neovisno o naponu. Prema Lukesu i sur. (2012) povećanje električne provodljivosti se događa zbog promjene pH, odnosno važan je doprinos OH^- i H^+ iona, ali i drugih iona (nitriti, nitrati).

4.2. Utjecaj tretmana hladne plazme na koncentraciju fenola

Utjecaj tretmana hladne plazme na razgradnju fenola analiziran je spektrofotometrijski određivanjem ukupne koncentracije fenola u uzorku.

Tablica 2. Koncentracija fenola u modelnoj otopini (mgL^{-1}) prije i nakon tretmana hladnom plazmom.

UZORAK*	PLIN	KONCENTRACIJA (mgL^{-1})		RAZGRADNJA%
		0'	30'	
K2_30	O ₂	43,43	42,75	1,57
K7_30	O ₂	52,50	38,18	27,28
K10_30	O ₂	39,77	24,77	37,72
K13_30	O ₂	39,09	36,14	7,54
K2_40	O ₂	37,30	34,80	6,70
K7_40	O ₂	41,59	30,54	26,79
K10_40	O ₂	41,14	17,73	56,90
K13_40	O ₂	40,68	30,91	24,02
D2_30	N ₂	54,18	52,16	3,73
D7_30	N ₂	41,59	32,95	20,77
D10_30	N ₂	40,00	32,73	22,21
D13_30	N ₂	42,16	40,75	3,34
D2_40	N ₂	40,45	39,32	2,79
D7_40	N ₂	42,73	35,00	18,09
D10_40	N ₂	42,50	32,50	23,53
D13_40	N ₂	38,89	33,89	12,85

* Oznake K i D označavaju primijenjeni plin, K=kisik, D=dušik. Brojevi od 2, 7, 10 i 13 označavaju pH, a 30 i 40 su vrijednosti napona u kV.

Iz dobivenih vrijednosti koncentracija fenola (Tablica 2) vidljivo je smanjenje koncentracije u svim tretmanima. Najbolja razgradnja polifenola 56,90% postignuta je u uzorku K10_40 početne pH vrijednosti oko 10 pri tretmanu plazmom napona 40 kV i kisiku kao primijenjenom plinu. Slijedi ju nešto niža razgradnja 37,72% primjetna u uzorku (K10_30) pri istoj početnoj pH vrijednosti uzorka uz upuhivanje kisika pri tretmanu napona 30 kV. U uzorcima pri istoj početnoj pH vrijednosti no uz primjenu plina dušika, također je primjetna

veća razgradnja od 23,53% u uzorku D10_40 pri tretmanu napona 40 kV, dok je manja razgradnja od 22,21% (D10_30) očitana pri tretmanu napona 30 kV. Da je potreban veći napon za veću efikasnost razgradnje fenola zaključili su Kuşcu i Kaplan (2014) provođenjem pulsirajućeg visokonaponskog pražnjenja gdje se povećanjem napona od 6 do 24 kV razgradnja polifenola povećala s 14 na 29% tijekom 45 min tretmana. Slično tome, Wang i sur. (2020) u istraživanju degradacije određenih polifenola primjenom ultrazvuka dolaze do zaključka da je došlo do degradacije polifenola uslijed stvaranja hidroksilnih radikala te se referiraju na rad Ashokkumara i sur. (2008) kako je degradacija ovisila o primijenjenoj frekvenciji te se značajna razgradnja fenola dogodila na vrijednosti frekvencije oko 358 kHz, a pri 20 kHz razgradnja nije bila značajna. Nadalje, u radu Lia i sur. (2007) efikasnost razgradnje polifenola je bila linearna s obzirom na vrijeme tretmana te je pri većem naponu razgradnja uspješnija što je i slučaj s ovim radom jer se razgradnja povećava od uzoraka pH vrijednosti oko 2 pa do pH oko 10 te je pri naponu od 40 kV razgradnja bolja nego kod 30 kV neovisno o primijenjenom plinu (Tablice 1 i 2). Najmanja razgradnja fenola vidljiva je pri početnoj pH vrijednosti oko 2 uz najveću vrijednost razgradnje od 6,70% (K2_40). Promatranjem udjela razgradnje fenola pri istim uvjetima tretmana i primijenjenog plina vidljivo je kako se razgradnja razlikuje ovisno o početnoj pH vrijednosti otopine. Najveća razgradnja se postiže pri početnoj pH vrijednosti oko 10, te ju slijede pH 7, 13 te 2 neovisno o kombinaciji primijenjenog plina i napona tretmana.

Iz dobivenih rezultata također je primjetna promjena postotka razgradnje ovisno o električnoj provodljivosti otopine. U svim su se uzorcima nakon 30 min tretmana vrijednosti razgradnje i električne provodljivosti povećale, a promjenu električne provodljivosti praćenu promjenom razgradnje polifenola primijetili su i Shi i sur. (2009) te He i sur. (2005) gdje se električna provodljivost povećavala vremenom tretiranja što je sukladno s dobivenim rezultatima (Tablica 1). Sun i sur. (1999) su povezali električnu provodljivost s intenzitetom pražnjenja te je pražnjenje bilo slabo kada je električna provodljivost bila niska. Autori navode da je pri nižoj električnoj provodljivosti, pražnjenje jačeg intenziteta, dok se intenzitet pražnjenja smanjio kada se električna provodljivost povećala. Uzrok tomu je nemogućnost stvaranja električnog polja u otopini visoke električne provodljivosti, te je u tim uvjetima emisija OH radikala slaba. To može biti razlog smanjenja razgradnje polifenola pri tretmanu s upuhivanim kisikom i pH oko 13 (7,54%). U tom uzorku (K13_30) nakon tretmana od 30 min je i vrlo visoka vrijednost električne provodljivosti te iznosi $10\,340\ \mu\text{Scm}^{-1}$ (Tablice 1 i 2). Što se tiče dušika najmanja razgradnja od 3,34% je očitana u uzorku D13_30 pri 30 kV, te je očitana i najveća električna provodljivost čija vrijednost iznosi $11\,370\ \mu\text{Scm}^{-1}$ (Tablice 1 i 2). Također, da električna provodljivost utječe na pražnjenje u vodenoj otopini na taj način da se

manjuje stopa stvaranja nekih aktivnih vrsta, zaključili su i Lukes i sur. (2012), a Sun i sur. (1999) predlažu pretpostavku da gustoća spektra OH radikala ovisi o pH vrijednosti i povećava se u neutralnim i blago kiselim uvjetima što vidimo i u ovome radu gdje je najbolja razgradnja pri pH oko 10 neovisno o primijenjenom plinu (Tablica 2). Kod pH~10 su i najmanje vrijednosti električne provodljivosti neovisno o plinu, a slijedi ju razgradnja pri pH oko 7. U jako kiselim i jako alkalnim otopinama vrijednosti električne provodljivosti su visoke. Pri tim uvjetima očitane se i niske razgradnje nakon 30 min tretmana (Tablice 1 i 2).

Također, Kušcu i Kaplan (2014) navode da je razgradnja polifenola efikasnija kod viših vrijednosti pH u odnosu na niže vrijednosti. Na temelju uzoraka K7_40 i K10_40 iz tablice 2. zaključuje se da je razgradnja polifenola kod pH~10 prosječno dva puta veća nego kod pH~7. Mnogi drugi autori također su zaključili da je za razgradnju polifenola potreban viši pH (Chen i sur., 2004; Li i sur., 2007; Lukes i sur., 2012; Shi i sur., 2009). Prema Li i sur. (2007) razgradnja fenola je bolja pri višem pH jer su tada stvoreni uvjeti za stvaranje H₂O₂ i nekih organskih kiselina te H₂O₂ može stvoriti OH radikale koji dalje sudjeluju u razgradnji fenola. Istraživanje Chen i sur. (2004) je provedeno na uzorcima pH vrijednosti 3, 7 i 10 tretiranih pulsirajućim visokonaponskim plazma pražnjenjem te je najbolja razgradnja pri pH 10. To su potvrdili i Benitez i sur. 1994. i 1997. primjenom ozonizacije polifenolnih spojeva. Ispitivanja su provedena na četiri različite pH vrijednosti (2, 5, 7, 9) te je razgradnja rasla s povećanjem pH. Kod pH 2 razgradnja nije bila značajna. Tijekom pražnjenja u plinskoj fazi dolazi do stvaranja molekule ozona. Većina ozona dovedenog u reaktor apsorbira se i troši u brojnim reakcijama koje se odvijaju u reakcijskom mediju, osim pri pH=2 gdje je udio apsorbiranog ozona i onog koji sudjeluje u reakcijama nizak (Benitez i sur., 1997). To je sukladno dobivenim rezultatima gdje prosječna razgradnja polifenola kod uzoraka u koje je upuhivan kisik i s pH~2 neovisno o primijenjenom naponu iznosi tek 4,14%. Također u radu Sun i sur. (1999) navodi se kako je razgradnja polifenola rasla povećanjem parcijalnog tlaka što je u skladu s provedenim istraživanjem gdje je kod uzorka iste početne pH vrijednosti primjetna veća razgradnja polifenola u uzorcima tretiranih pri višem naponu (Tablica 2). Da do razgradnje polifenolnih spojeva dolazi zbog prisustva ozona potvrdili su i Chedeville i sur. (2009). Polifenolni spojevi su razgrađeni na početku tretmana unatoč prisutnosti mnogih drugih organskih i anorganskih spojeva te je postignuto smanjenje do 80% (Chedeville i sur., 2009). Ovo ponašanje vjerojatno je posljedica stvaranja ozona zbog mjehurića kisika pod visokonaponskim pražnjenjem. Ozon stvoren u plinskoj fazi prenijet će se u otopinu fenola i sudjelovati u njegovoj razgradnji. U vodenoj otopini ozon također reagira s molekulama vode da bi stvorio vodikov peroksid, koji se zatim raspada dajući hidroksilne radikale. Zbog visokog pH, razgradnja ozona je brza, dok je ozon s niskim pH prilično stabilan. Stoga se više OH

radikala stvara pri višem pH što objašnjava bržu razgradnju fenola (Chen i sur., 2004; Shi i sur., 2009; Sun i sur., 1999). Prema Shi i sur. (2009) OH radikal je najveći oksidans u procesu pražnjenja.

Što se tiče OH radikala He i sur. (2005) također pokazuju kako koncentracija OH⁻ iona ima važnu ulogu u formiranju ozona te je koncentracija ozona veća u uvjetima veće koncentracije OH⁻ iona, ali u istim uvjetima korona pražnjenja vrlo je mali utjecaj OH⁻ iona na formiranje NO₃⁻-N u otopini. Također, prema Shenu i sur. (2008) do najbolje razgradnje došlo je primjenom kisika zbog stvaranja velikih količina OH radikala, ozona, superoksida te singletnog kisika koji su dalje sudjelovali u kemijskim reakcijama te je stvaranje mjehurića kisika bilo izražajnije nego kod upuhivanja dušika, što je u skladu s dobivenim rezultatima gdje je vrijednost razgradnje veća kod uzorka kod kojeg je upuhivan kisik (K10_40) i to 56,90 % za razliku od najbolje razgradnje pri upuhivanju dušika (D10_40) s više od upola manjom vrijednosti, odnosno 23,53% (Tablica 2). Između ostalog, Sugiarto i Sato (2001) potvrđuju da upuhivanjem kisika dolazi do značajne razgradnje polifenola u tretmanu pulsirajućom plazmom. He i sur. (2005), Shi i sur. (2009) te Sun i sur. (1999) definiraju da je u pulsirajućem visokonaponskom pražnjenju odnosno u pulsirajućem korona pražnjenju stvaranje aktivnih vrsta važan faktor u razgradnji organskih spojeva. Osim ozona, vodikovog peroksida, OH radikala, radikala kisika spominju vodikov radikal te HO₂ radikal.

5. ZAKLJUČCI

Odabirom odgovarajućih parametara moguće je postići vrlo učinkovitu razgradnju polifenolnih spojeva visokonaponskim električnim pražnjenjem-hladnom plazmom.

1. Spektrofotometrijskom metodom utvrđena je degradacija fenola u svim uzorcima tretiranih hladnom plazmom.
2. Najučinkovitija razgradnja fenola (56,9%) postignuta je pri 40 kV naponu, upuhivanjem plina kisika i $\text{pH} \sim 10$. Pri istim uvjetima napona i pH , ali upuhivanom plinu dušiku očitana je razgradnja fenola od 23,53%.
3. Povećanjem napona i nakon 30 min tretmana kod oba plina dolazi do sniženja pH i povećanja električne provodljivosti. Najveće smanjenje pH od 6,63 jedinica postignuto je upuhivanjem dušika i naponu 40 kV. Najveće povećanje ($\sim 456 \mu\text{Scm}^{-1}$) električne provodljivosti očitano je pri upuhivanom plinu dušiku i 40 kV naponu.
4. U jako alkalnim i jako kiselim otopinama dolazi do niske razgradnje fenola, a u tim uvjetima su i visoke vrijednosti električne provodljivosti.

6. LITERATURA

- Alaoui, N. S., El Laghdach, A., Stitou, M., Bakkali, A. (2016) Treatment and valorization of olive mill wastewaters. *Mediterr. J. Chem.* **5**, 458-464.
- Alves Filho, E. G., Brito, E. S., Rodrigues, S. (2020) Effects of cold plasma processing in food components. U: *Advances in Cold Plasma Application for Food Safety and Preservation*, (Bermudez-Aguirre, D., ured.), Academic Press, Richland, str. 255.
- Ashokkumar, M., Sunartio, D., Kentish, S., Mawson, R., Simons, L., Vilkh, K., Kees Versteeg, C. (2008) Modification of food ingredients by ultrasound to improve functionality: A preliminary study on a model system. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **9**, 155–160.
- Banaschik, R., Lukes, P., Jablonowski, H., Hammer, M. U., Weltmann, K. D., Kolb, J. F. (2015) Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues. *Water Res.* **84**, 127–135.
- Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Ávila-Córdoba, L., Pavón-Silva, T., Bilyeu, B. (2006) Electrochemical treatment applied to food processing industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 34-38.
- Belščak-Cvitanović, A., Durgo, K., Huđek, A., Bačun-Družina, V., Komes, D. (2018) Metabolism and Health Effects of Polyphenols. U: *Polyphenols Properties, Recovery, and Applications*, (Galanakis, C., ured.), Woodhead Publishing, Beč, str. 4-5, 11-12.
- Benitez, F. J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J. L., González, T. (1994) Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compound present in olive oil wastewater. I. Ozonation process. *Toxicol. Environ. Chem.* **46**, 37-47.
- Benitez, F. J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J. L., Pinilla, M. L. (1997) Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewaters from olive oil mills. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 638-644.
- Bermudez-Aguirre, D. (2020) *Advances in Cold Plasma Application for Food Safety and Preservation*, Academic Press, Richland, str. xxvi.
- Bian, W., Zhou, M., Lei, L. (2007) Formations of Active Species and By-Products in Water by Pulsed High-Voltage Discharge. *Plasma Chem. Plasma P.* **27**, 337-348.
- Chang, J. S., Lawless, P. A., Yamamoto, T. (1991) Corona discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **11**, 1152-1166.

- Chedeville, O., Debacq, M., Porte, C. (2009) Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *Desalination* **249**, 865-869.
- Chen, Y. S, Zhang, X.S., Dai, Y.C., Yuan, W. K. (2004) Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **34**, 5-12.
- Chethan, S., Malleshi, N. G. (2007) Finger millet polyphenols: optimization of extraction and the effect of pH on their stability. *Food Chem.* **105**, 862–870.
- Deng, J., Yang, H., Capanoglu, E., Cao, H., Xiao, J. (2018) Technological aspects and stability of polyphenols. U: Polyphenols Properties, Recovery and Applications, (Galanakis, C., ured.), Woodhead Publishing, Beč, str. 296-299.
- Ekezie, F .G. C., Sun, D. W., Cheng, J. H. (2017) A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends Food Sci. Technol.* **69**, 46–58.
- Fridman, A. (2008) Plasma Chemistry, Cambridge University Press, Philadelphia.
- Gerhard, C., Viöl, W., Wieneke, S. (2016) Plasma-Enhanced Laser Materials Processing. U: Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions, (Mieno, T., ured.), InTechOpen, Shizuoka, str. 42.
- Guo, Q., Zhao, B., Shen, S., Hou, J., Hu, J., Xin, W. (1999) ESR study on the structure antioxidant activity relationship of tea catechins and their epimers. *BBA-Gen Subjects* **1427**, 13–23.
- He, Z., Liu, J., Cai, W. (2005) The important role of the hydroxy ion in phenol removal using pulsed corona discharge. *J. Electrostat.* **63**, 371-386.
- Ibrahimoglu, B., Yilmazoglu, M. Z. (2018) Disposal of olive mill wastewater with DC arc plasma method. *J. Environ. Manage.* **217**, 727–734.
- Ivanov, M., Vukušić Pavičić, T., Kraljić, K., Grgas, D., Landeka Dragičević, T., Herceg, Z. (2021) Effects of high voltage electrical discharge plasma on olive oil mill wastewater treatment. *Sustainability-Basel* **13**, 1552.
- Itikawa, Y. (2007) Molecular Processes in Plasmas: Collisions of Charged Particles with Molecules, Springer, Berlin, str. 56-57
- Jiang, B., Zheng, J., Qui, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Eng. J.* **236**, 348–368.

Jiang, B., Zheng, J., Wu, M. (2016) Nonthermal Plasma for Effluent and Waste Treatment. U: Cold Plasma in Food and Agriculture, Fundamentals and Application, (Misra, N. N. Schlüter, O., Cullen, P. J., ured.), Academic Press, London, str. 309.

Kuşcu, Ö. S., Eke, E. (2015) Treatment of olive oil mill wastewater by a pulsed high-voltage discharge process; process optimization and combination with Fe^{2+} and H_2O_2 . *J. Chem. Technol. Biot.* **90**, 1040–1050.

Kuşcu, Ö. S., Kaplan, Y. (2014) Effects of pulsed high-voltage discharge process combined with H_2O_2 and Fe^{2+} on degradation of phenol. *Asian J. Chem.* **26**, 6997-7005.

Landeka Dragičević, T., Zanoški Hren, M., Gmajnić, M., Pelko, S., Kungulovski, D., Kungulovski, I., Čvek, D., Frece, J., Markov, K., Delaš, F. (2010) Biodegradation of olive oil mill wastewater by *Trichosporon cutaneum* and *Geotrichum candidum*. *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* **61**, 399-405.

Laroussi, M. (2015) Low-temperature plasma jet for biomedical applications: a review. *IEEE T. Plasma Sci.* **43**, 703-712.

Lattanzio, V., Kroon, P. A., Quideau, S., Treutter, D. (2008) Plant Phenolics–Secondary Metabolites with Diverse Functions. U: Recent Advances in Polyphenols Research, (Daayf, F., Lattanzio, V., ured.), Wiley-Blackwell, Oxford, str. 1–35.

Leouifoudi, I., Ziyad, A., Amechrouq, A., Oukerrou, M. A., Mouse, H. A., Mbarki, M. (2014) Identification and characterisation of phenolic compounds extracted from Moroccan olive mill wastewater. *Food Sci. Technol.* **34**, 249–257.

Li, J., Sato, M., Ohshima, T. (2007) Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor. *Thin Solid Films* **515**, 4283-4288.

Lu, P., Cullen, P. J., Ostrikov, K. (2016) Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma Sources. U: Cold Plasma in Food and Agriculture, Fundamentals and Application, (Misra, N. N. Schlüter, O., Cullen, P. J., ured.), Academic Press, London, str. 86-87.

Lukes, P., Locke, B. R., Brisset, J. L. (2012) Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas-liquid environments. U: Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids, (Lukes, P., Magureanu, M., Parvulescu, V. I., ured.), Wiley, Weinheim, str. 244-262.

Makris, D. P., Boskou, D. (2014) Plant-derived antioxidants as food additives. U: Plants as a source of Natural Antioxidants, (Dubey, N. K., ured.), CAB, Varanasi, str.169-190.

- Mance, D. (2017) Primjena plazme u medicine i stomatologiji. *Medicina Fluminensis* **53**, 179-190.
- Maxime, D., Marcotte, M., Arcand, Y. (2006) Development of eco-efficiency indicators for the Canadian food and beverage industry. *J. Clean. Prod.* **14**, 636-648.
- Meek, J. M. i Craggs, J. D. (1953) *Electrical Breakdown of Gases*, (Mott, N. F., Bullard, S. E., ured.), Clarendon Press, New York.
- Mehta, B., Mehta, M. (2015) *Organic Chemistry*, 2. izd., Practice-Hall of India, Delhi, str. 759.
- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S. (2013) Review: effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agricult.* **2**, 2251-7715.
- Misra, N. N., Schlüter, O. K., Cullen, P. J. (2016) *Cold Plasma in Food and Agriculture, Fundamentals and Application*, Academic Press, London, str. 8.
- Misra, N., Tiwari, B., Raghavarao, K., Cullen, P. (2011) Nonthermal plasma inactivation of food-borne pathogens. *Food Eng. Rev.* **3**, 159 -170.
- Muhammad, A. I., Liao, X., Cullen, P. J., Liu, D., Xiang, O., Wang, J., Chen, S., Ye, X., Ding, T. (2018) Effects of nonthermal plasma technology on functional food components. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **17**, 1379-1394.
- Munekata, P. E. S., Domínguez, R., Pateiro, M., Lorenzo, J. M. (2020) Influence of Plasma Treatment on the Polyphenols of Food Products—A Review. *Foods* **9**, 929.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C. P. (2006) *Olive processing waste management, Literature Review and Patent Survey*, 2. izd., Elsevier Science, Amsterdam.
- Niemira, B. A. (2012) Cold plasma decontamination of foods. *Annu. Rev. Food Sci. T.* **3**, 125 -142.
- Pankaj, S. K., Wan, Z., Keener, K. M. (2018a) Effects of cold plasma in food quality: A review. *Foods* **7**, 3-21.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. (2006) Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biot.* **81**, 1475–1485.
- Perucca, M. (2010) *Introduction to Plasma and Plasma Technology. U: Plasma Technology for Hyper functional Surfaces: Food, Biomedical and Textile Applications*, (Rauscher H., Perucca, M., Buyle, G., ured.), Wiley, Hoboken/New Jersey, str. 3,8,9,23.

- Raizer, Y. P. (2011) *Gas Discharge Physics*, (Allen, J. E., ured.), Springer-Verlang, New York.
- Rajhi, H., Mnif, I., Abichou, M., Rhouma, A. (2017) Assessment and valorization of treated and non-treated olive mill wastewater (OMW) in the dry region. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agricul.* **7**, 199-210.
- Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Paganga, G. (1996) Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Bio. Med.* **20**, 933–956.
- Russo, N., Toscano, M., Uccella, N. (2000) Semiempirical molecular modeling into quercetin reactive site: structural, conformational, and electronic features. *J. Agr. Food Chem.* **48**, 3232–3237.
- Sang, S., Lee, M. J., Hou, Z., Ho, C. T., Yang, C. S. (2005) Stability of tea polyphenol (-)-epigallocatechin-3-gallate and formation of dimers and epimers under common experimental conditions. *J. Agr. Food Chem.* **53**, 9478–9484.
- Sayed, M. (2015) Efficient removal of phenol from aqueous solution by the pulsed high-voltage discharge process in the presence of H₂O₂. *Chem. Int.* **1**, 81–86.
- Shen, Y., Lei, L., Zhang, X., Zhou, M., Zhang, Y. (2008) Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *J. Hazard. Mater.* **150**, 713–722.
- Shi, J., Bian, W., Yin, X. (2009) Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water. *J. Hazard Mater.* **171**, 924-931.
- Shortle, E., O'Grady, M. N., Gilroy, D., Furey, A., Quinn, N., Kerry, J. P. (2014) Influence of extraction technique on the anti-oxidative potential of hawthorn (*Crataegus monogyna*) extracts in bovine muscle homogenates. *Meat Sci.* **98**, 828-834.
- Sugiarto, A. T., Sato, M. (2001) Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. *Thin Solid Films* **386**, 295–299.
- Sun, B., Sato, M., Clements, J. S. (1999) Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution. *J. Phys. D Appl. Phys.* **32**, 1908-1915.
- Surowsky, B., Schlüter, O., Knorr, D. (2015) Interactions of non-thermal atmospheric pressure plasma with solid and liquid food systems: A review. *Food Eng. Rev.* **7**, 82–108.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta B.* **61**, 2-30.

Theppakorn, T. (2016) Stability and chemical changes of phenolic compounds during Oolong tea processing. *Int. Food Res. J.* **23**, 564–574.

Turner, M. (2016) Physics of Cold Plasma. U: Cold Plasma in Food and Agriculture, Fundamentals and Application, (Misra, N. N. Schlüter, O., Cullen, P. J., ured.), Academic Press, London, str. 44.

Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., Pouységu, L. (2011) Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angew. Chem. Int. Edit.* **50**, 586–621.

Wang, H., Wang, J., Qiu, C., Ye, Y., Guo, X., Chen, G., Li, T., Wang, Y., Fu, X., Liu, R. H. (2016) Comparison of Phytochemical Profiles and Health Benefits in Fiber and Oil Flaxseeds (*Linum usitatissimum* L.). *Food Chem.* **214**, 227-233.

Wang, P., Cheng, C., Ma, Y., Jia, M. (2020) Degradation behaviour of polyphenols in model aqueous extraction system based on mechanical and sonochemical effects induces by ultrasound. *Sep. Pur. Technol.* **247**, 116-967.

Wang, R., Zhou, W., Jiang, X. (2008) Reaction kinetics of degradation and epimerization of epigallocatechin gallate (EGCG) in aqueous system over a wide temperature range. *J. Agr. Food Chem.* **56**, 2694–2701.

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.

Margareta
