

Karakteristike PAW vode dobivene kontinuiranim plazma pražnjenjem

Krnjić, Nikolina

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:159:013252>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

NIKOLINA KRNJIĆ

7204/PT

**Karakteristike PAW vode dobivene kontinuiranim
plazma 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

Karakteristike PAW vode dobivene kontinuiranim plazma pražnjenjem

Nikolina Krnjić, 00582081086

Sažetak: Plazma tretman, te plazma aktivirana voda (PAW) se u novije vrijeme sve više koriste u agronomiji. Djelovanje plazme doprinosi klijavosti i dezinfekciji sjemena, rastu biljaka, zadržavanju kvalitete poljoprivrednih proizvoda i sanitaciji tla što utječe na povećanje proizvodnje hrane i na ostvarivanje održivosti. Cilj ovog rada bio je okarakterizirati i proizvesti plazma aktiviranu vodu (PAW) dobivenu kontinuiranim plazma pražnjenjem ionizacijom plinova dušika i zraka. Određeni su fizikalno kemijski parametri na uzorcima destilirane vode koja je tretirana sa dva radna plina – dušik i zrak pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz. Tretiranje destilirane vode provodilo se pri atmosferskim uvjetima u trajanju od 5 i 10 minuta.

Ključne riječi: Plazma aktivirana voda (PAW), kontinuirano plazma pražnjenje, fizikalno - kemijska svojstva

Rad sadrži: 24 stranice, 12 slika, 1 tablicu, 30 literaturnih navoda i 0 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. Tomislava Vukušić, doc.

Pomoć pri izradi: dr.sc. Višnja Stulić

Datum obrane: srpanj, 2019.

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Undergraduate studies Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Food-Process Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Characteristics of PAW water obtained by continuous plasma discharge

Nikolina Krnjić, 00582081086

Abstract: Plasma treatment and plasma activated water (PAW) are increasingly used in agronomy. Plasma contributes to germination and seed disinfection, plant growth, quality retention of agricultural products and soil sanitation, which has an impact on increasing food production and achieving sustainability. The aim of this paper was to characterize and produce plasma activated water (PAW) obtained by continuous plasma discharge through ionization of nitrogen and air. Physical-chemical parameters were determined on the sample of distilled water treated with two working gases – nitrogen and air at frequencies of 60, 90 and 120 Hz. Treatment of distilled water was carried out at atmospheric conditions for 5 and 10 minutes.

Key words: plasma activated water (PAW), continuous plasma discharge, physico-chemical properties

Thesis contains: 24 pages, 12 figures, 1 table, 30 references and 0 supplements

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in: 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

1. UVOD	1
2. TEORIJA PLAZME	2
2.1. Definicija plazme	2
2.2. Podjela i nastajanje plazme	3
2.3. Primjena PAW u agronomiji	4
2.4. Primjena PAW u inaktivaciji mikroorganizama i prehrambenoj tehnologiji	5
3. MATERIJALI I METODE	6
3.1. MATERIJALI	6
3.1.1. Kemikalije	6
3.1.2. Pribor i aparatura	6
3.1.3. Uzorci	6
3.1.4. Izvor plinske plazme	7
3.2. METODE RADA	7
3.2.1. Obrada uzorka destilirane vode plinskom plazmom	7
3.2.2. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara u destiliranoj i PAW vodi	8
4. REZULTATI I RASPRAVA	11
4.1. Fizikalno-kemijski parametri destilirane plazma aktivirane vode (PAW)	11
4.2. Ovisnost koncentracije vodikovog peroksida o frekvencijama za oba korištena plina (dušik i zrak)	13
4.3. Ovisnost koncentracije nitrata o frekvencijama za oba korištena plina (dušik i zrak)	14
4.4. Ovisnost koncentracije nitrita o frekvencijama za oba korištena plina (dušik i zrak)	16
4.5. Usporedba koncentracija H ₂ O ₂ o vremenu tretiranja pri različitim frekvencijama između dušika i zraka	18
5. ZAKLJUČCI	21
6. LITERATURA	22

1. UVOD

Veliki prinosi u poljoprivrednoj proizvodnji su od velike važnosti zbog porasta svjetske populacije i sve veće potražnje za hranom. Negativne utjecaje poljoprivrede na život i zdravlje ljudi potrebno je svesti na minimum a to je moguće novim postupcima proizvodnje. Novije tehnologije već duže vrijeme nastoje zamijeniti konvencionalne metode upravo zbog boljih ekoloških i ekonomskih razloga. Jedan od tih postupaka je hladna plazma. Hladna plazma je jedna od najučinkovitijih oksidacijskih metoda koja je kemijski i ekološki prihvatljiva (Chizoba Ekezie i sur., 2017). Primjenom plazma tretmana na destiliranoj vodi dobije se plazma aktivirana voda (engl. *plasma activated water* - PAW) koja se može koristiti kao jedna od metoda za dezinfekciju prehrambenih proizvoda. Plazma je općenito definirana kao djelomično ili potpuno ionizirani plin koji se sastoji od jednakog broja pozitivnih iona i slobodnih elektrona. U području prehrambene tehnologije, to je netermalni postupak inaktivacije mikroorganizama pri čemu se istovremeno postiže očuvanje kvalitete hrane u pogledu senzorskih svojstava te održavanje svježine hrane (Bourke i sur., 2018). Hladna plazma se danas primjenjuje u raznim područjima kao što su biotehnologija, medicina, prehrambena tehnologija te tako služi kao sredstvo za sterilizaciju tekućih medija, konzerviranje hrane, ekstrakcijske metode pročišćavanje otpadnih voda, dezinfekciju medicinskih instrumenata i opreme, a svoju primjenu je pronašla i u agronomiji. Prilikom plazma tretmana povećava se koncentracija reaktivnih oblika dušika, koji je neophodan pri klijanju biljke (Bourke i sur., 2018). Tako će prisutnost nitrata u plazma aktiviranoj vodi pozitivno utjecati na klijavost sjemena i povećanje biljnog rasta. PAW također pronalazi svoju ulogu kao gnojivo za usjeve ali i kao antimikrobno sredstvo.

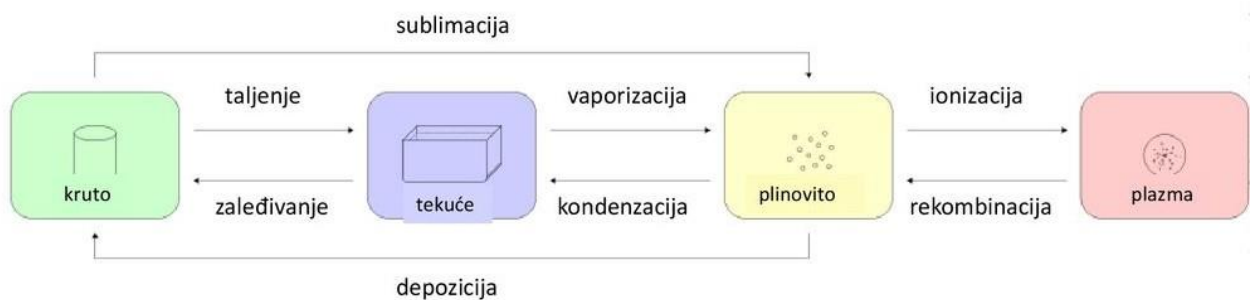
Cilj ovog rada bio je proizvesti plazma aktiviranu vodu dobivenu kontinuiranim plazma pražnjenjem pomoću dva radna plina (dušik i zrak) te usporediti fizikalno-kemijske parametre s obzirom na korišteni plin.

2. TEORIJA PLAZME

2.1. Definicija plazme

Tvari se mogu pojaviti u različitim agregatnim stanjima kao što su čvrsto (stalni oblik i volumen), tekuće (stalni volumen i nestalan oblik) i plinovito (nestalan oblik i volumen). Kao četvrtim agregatnim stanjem često se smatra plazma koja je ujedno i najrasprostranjeniji oblik u svemiru (više od 99% vidljivog svemira).

Plazma (engl. *plasma*) potiče iz grčkog jezika i u prijevodu znači tvorba ili oblikovanje. Plazmu prvi put spominje znanstvenik Irving Langmuir 1928. godine. Definirao je plazmu kao ionizirano stanje tvari koja se sastoji od električki nabijenih elektrona, iona, neutralnih atoma i molekula (Langmuir, 1928). Često ju uspoređuju sa plinom jer ni plazma ni plin nemaju stalan oblik i volumen, no postoje određene razlike. Za razliku od plina, koji je dobar izolator, plazma ima vrlo veliku električnu provodljivost. Isto tako, u plinu se sve čestice ponašaju na sličan način, pod utjecajem su gravitacijskog polja te dolazi do slučajnih sudara. Nasuprot tome, plazma se sastoji od čestica koje se razlikuju po naboju te se ponašaju neovisno jedna o drugoj, imaju različite brzine i temperature. Na taj način dolazi do stvaranja valova. Do promjene agregatnog stanja iz krutog u tekuće odnosno tekućeg u plinovito, dolazi dovođenjem topline. Na isti način, dovođenjem topline dolazi do ionizacije molekula u plinu pri čemu dolazi do stvaranja plazme.



Slika 1. Shematski prikaz agregatnih stanja (Anonymus, 2019).

2.2. Podjela i nastajanje plazme

Kako bi došlo do stvaranja plazme, potrebna je ionizacija. Ionizacija se odvija tako da elektroni u sudarima predaju energiju drugim česticama plazme. Atomima, molekulama i drugim česticama potrebno je dovesti energiju iz vanjskog izvora.

Prema načinu nastanka, plazma se može podijeliti na umjetnu plazmu i prirodno stvorenu plazmu. S obzirom na temperaturu, plazma se može podijeliti na **termalnu** (engl. *hot plasma, thermal plasma*) i **netermalnu** (engl. *cold plasma, non – thermal plasma*) plazmu. Toplinske tj. termalne plazme su nastale primjenom visoke temperature. **Termalna plazma** je primjer ravnotežne plazme jer se sve čestice (atomi, ioni, elektroni) nalaze u lokalnoj termičkoj ravnoteži što uzrokuje vrlo visoki stupanj ionizacije (Bogaertes i sur., 2002). Za razliku od termalne plazme, **netermalna plazma** još se naziva i neravnotežna plazma. Razlog tome je što kod netermalne plazme, samo elektroni postižu visoke temperature dok ostale čestice ostaju na nižoj temperaturi. Kako je masa tih ostalih čestica veća, cjelokupni plin ostaje na nižoj temperaturi stoga je takva plazma djelomično ionizirana i naziva se hladna plazma. Najčešći način dobivanja hladne plazme je **električnim pražnjenjem**, tj. pražnjenjem između dvije elektrode koje su priključene na vanjski izvor energije. Prilikom upotrebe dovoljne razlike potencijala između dvije elektrode, dolazi do raspadanja na pozitivne ione i elektrone (Bogaerts i sur., 2002). Zbog velikog broja električki nabijenih čestica, tijekom njihovog kretanja, stvara se električno polje i razlika potencijala koja uzrokuje ubrzavanje elektrona i njihovog privlačenja na katodu dok se elektroni sudaraju s atomima plina. Sve to dovodi do naprezanja u atomima do njihove dielektrične granice pri čemu dolazi do ionizacije plina, stvaraju se iskre i dolazi do sve većih sudara između elektrona i neutralnih atoma. Plazma se očituje sjajem i vidljiva je kao munja.

2.3. Primjena PAW u agronomiji

U svijetu se plazma tretman sve više primjenjuje za razna područja znanosti, a isto tako i u agronomiji. Sve brži način ljudskog života uzrokovao je sve veće razvijanje tehnologija u nastajanju kao što je plazma. Raznolikost mehanizma djelovanja hladne plazme i njena vrijednost kao samostalne tehnologije ili u djelovanju s drugim tehnologijama, pružaju bogatu podlogu prema novim rješenjima u industrijama. Zbog toga, hladna plazma sve više pronalazi svoju primjenu u prehrambenoj industriji i agronomiji. Najvažnija svrha plazme u agronomiji je poboljšanje klijavosti sjemena te njenim sterilizacijskim efektom spriječiti djelovanje kontaminanata. Kontroliranjem djelovanja kontaminanata nude se nove alternative postojećim pesticidima i gnojivima. Plazma doprinosi rastu biljaka, zadržavanju kvalitete poljoprivrednih proizvoda i sanitaciji tla što utječe na povećanje proizvodnje hrane i na ostvarivanje održivosti (Ohta, 2016). Kako bi sjeme proklijalo, i kako bi se odvile sve važne biokemijske promjene, potrebna je voda. Općenito, tretman plazmom u poljoprivredi podrazumijeva prolazak vode za navodnjavanje kroz visokonaponski plazma izlaz. Prilikom kontakta vode sa plazmom, dolazi do stvaranja visoko reaktivnih čestica kao što su ozon i najvažnije dušikovi spojevi koje koriste sve biljke (Anonymus, 2018). Nitrati čine bitan sastav nukleotida, aminokiselina, proteina, klorofila i ostalih staničnih struktura što ih čini neophodnima za rast i razvoj biljke. Neke biljke imaju sposobnost fiksiranja atmosferskog dušika u organske oblike dušika, uz pomoć mikroorganizama u tlu dok većina ostalih biljaka apsorbira anorganski i organski oblik dušika iz tla. Koncentracije različitih oblika dušika u tlu ovise o stanju sjemena, ekološkim čimbenicima, temperaturi, uvjetima tla, dostupnosti vode i aktivnosti mikroorganizama. Slični uvjeti utječu i na efikasnost plazma tretmana koji će poboljšati klijavost i rast biljke (Randeniya i De Groote, 2015).

2.4. Primjena PAW u inaktivaciji mikroorganizama i prehrambenoj tehnologiji

Tehnologija hladne plazme, kao i u agronomiji, nastavila je u pozitivnom smjeru i u prehrambenoj tehnologiji. To je nova tehnologija koja sve više privlači pozornost znanstvenika na globalnoj razini, a posebno u zadnjem desetljeću. Hladna plazma se najviše koristi za mikrobnu dekontaminaciju prehrambenih proizvoda, obradu ambalaže te modifikaciju prehrambenih materijala. Također, tretman plazmom, proširen je i na ostala područja kao što su hidrogeniranje jestivih ulja, ublažavanje alergija na hranu, uklanjanja kontaminanata i upravljanje otpadnim vodama (Chizoba Ekezie i sur., 2017). Plazma se navodi kao ekološki prihvatljiva tehnika s minimalnim promjenama u prehrambenim proizvodima što ju čini jednom od boljih metoda očuvanja održivosti hrane. Prilikom pakiranja hrane, hladnom plazmom se može postići dekontaminacija materijala za pakiranje hrane, a da se pri tome ne koriste toplinski procesi. To je još jedna prednost kojom se može produžiti rok trajanja svježih namirnica (Chizoba Ekezie i sur., 2017).

Nedavna istraživanja pokazala su interes raznih grana prehrambene industrije (žitarice, meso, perad, mlijeko, voće, povrće) za tretmanom hladne plazme. Primjerice, dosadašnje metode toplinske kontaminacije mlijeka, izazivaju brojne nepoželjne promjene u njegovom kemijskom sastavu. Kao rješenje tog problema, dolazi do primjene novijih tehnologija kao što je tretman plazmom koji se može odvijati pri nižim temperaturama uz istovremeno smanjenje broja patogenih mikroorganizama (Mir i sur., 2016). Unazad 10 godina, plazma svoju primjenu pronalazi i u industriji voća i povrća. Brzim plazma tretmanom dolazi do smanjenja broja kontaminanata (mikroba) na površini voća i povrća pri čemu se održava trajnost proizvoda. Provedeno je istraživanje na kineskim bobicama koje su tretirane PAW vodom. U radu znanstvenika sa Pekinškog sveučilišta, analizom PAW dokazano je kako se mikrobnost inaktivacija može pripisati kombiniranom djelovanju oksidacijsko redukcijskog potencijala i smanjenja pH te se kao takva može koristiti u kontroli propadanja voća i održavanja kvalitete kineskih bobica tijekom skladištenja (Ma i sur., 2016).

Hladna plazma također pospješuje trajnost mesnih proizvoda, štiteći od kontaminanata i uzročnika kvarenja a posebice kod pilećeg mesa (Mir i sur., 2016).

3. MATERIJAL I METODE

3.1. MATERIJAL

3.1.1. Kemikalije

- Titan reagens (Sigma Aldrich, CAS: 13463-67-7)
- Indikatorski listići
- Sumporna kiselina
- Reagens NO₃-1 i NO₃-2 (Merck KgaA 64271)
- Reagens NO₂-1 (Merck KgaA 64271)

3.1.2. Pribor i aparatura

- Erlenmeyerove tikvice
- Mikropipete
- Čaše
- pH metar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310)
- Konduktometar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100)
- Termometar (InfraRed Tehrmometer, PCE-777, PCE Instruments, SAD)
- Spektrometar (UV-Vis spektrofotometar SECOMAM UviLine 9400)
- Spektrofotometar (Spectroquant Prove 300, D- 64293 Darmstadt, Germany)
- Uređaj za generiranje plazme (Spellman,UK)

3.1.3. Uzorci

- Destilirana voda

3.1.4. Izvor plinske plazme

Prilikom generiranja plazme, korišten je pulsni visokonaponski generator (Spellman,UK). Eksperiment je proveden pri tri različite frekvencije koje su iznosile 60,90 i 120 Hz. Strujni krug se sastoji od visokonaponskog napajanja, 2 elektrolitska kondenzatora kapaciteta 0,75 nF, serijski spojenih otpornika od ukupno 9,5 M Ω , rotirajuće sklopke tzv. „spark – gap“ komore spojene na elektromotor s regulatorom frekvencije, te kontrolne jedinice napajanja. Izlazni napon iznosio je 20 kV i mjereno je naponskom sondom Tektronix P6015A spojenom na osciloskop Hantek DS05202BM. Korišten je volumen reaktora 100 ml s gumenim čepom na vrhu sa prilagođenim otvorom za elektrode. Tretman je trajao 5 i 10 minuta, a plinovi koji su korišteni u ovom pokusu (zrak i dušik) upuhivali su se s donje strane reaktora pomoću iglične elektrode od nehrđajućeg čelika (Microlance TM 3,81 cm).

3.2. METODE RADA

3.2.1. Obrada uzorka destilirane vode plinskom plazmom

Ovim pokusom testiran je uzorak destilirane vode pomoću plinske plazme. Prije tretiranja uzorka plinskom plazmom, destiliranoj vodi izmjerena je pH, električna provodljivost i temperatura. Tretman plazmom provodio se u vremenu trajanja od 5 i 10 minuta za svaki plin (dušik i zrak) te za svaku frekvenciju (60, 90 i 120 Hz). Također, određena je koncentracija vodikovog peroksida kao i koncentracije dušikovih spojeva nakon tretmana.



Slika 2. Plazma tretman (Mandura, 2018).

3.2.2. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara u destiliranoj i PAW vodi

a) Određivanje pH vrijednosti

Određena je pH vrijednost destilirane i plazma aktivirane vode na način da je u uzorak uronjena elektroda, a vrijednosti su očitane nakon stabilizacije.

Korišten je digitalni pH metar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310).

b) Određivanje električne provodljivosti

Električna provodljivost izmjerena je prije i nakon tretmana plazmom. Vrijednosti su očitane na konduktometru (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100).

c) Određivanje temperature

Temperatura svih uzoraka određena je infracrvenim termometrom (InfraRed Tehrmometer, PCE-777, PCE Instruments, SAD).

d) Određivanje koncentracije nitrata

Metoda određivanja nitrata zasniva se na tome da u koncentriranoj sumpornoj kiselini, nitratni ioni reagiraju sa derivatima benzojeve kiseline i tvore crveni nitro spoj koji se određuje spektrofotometrijski.

U čistu i suhu epruvetu dodana je žličica reagensa $\text{NO}_3\text{-1}$. Nakon toga, pomoću pipete je dodan reagens $\text{NO}_3\text{-2}$ volumena 1,5 ml. Nakon što su se reagensi potpuno otopili, dodaje se 1,5 ml uzorka tretirane destilirane vode i promiješa. Dolazi do zagrijavanja epruvete koja se ostavi mirovati 10 minuta kako bi se odvila reakcija. Kada reakcija završi, otopina se stavi u kivetu i izmjeri se koncentracija nitrata pomoću spektrofotometra (Spectroquant Prove 300, D- 64293 Darmstadt, Germany).

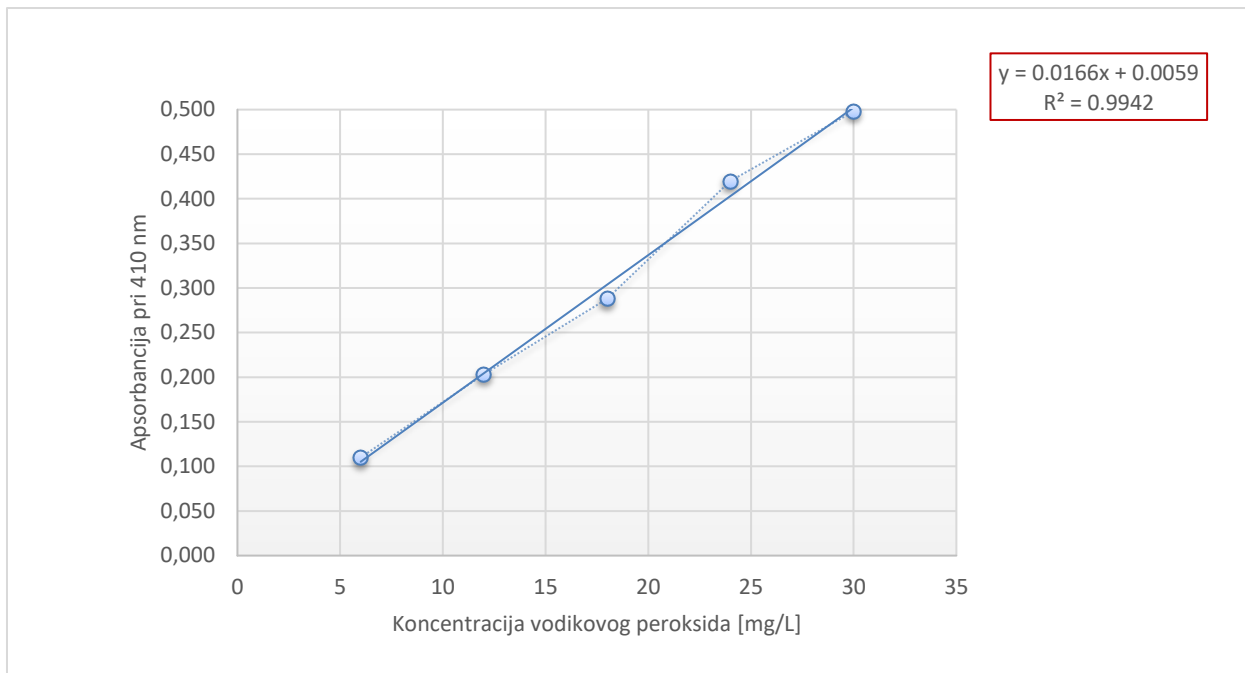
e) Određivanje koncentracije nitrita

Metoda određivanja koncentracije nitrita zasniva se na tome da u kiselj otopini nitritni ioni reagiraju sa sulfanilnom kiselinom i tvore diazonijevu sol, koja onda reagira sa N-(1-naftil) etilendiamin dihidrokloridom pri čemu dolazi do crveno-ljubičastog obojenja otopine. Koncentracija nitrita odredi se spektrofotometrijski.

U suhu i čistu epruvetu najprije se doda 5,0 ml uzorka tretirane destilirane vode pomoću pipete. Nakon toga u epruvetu se doda mala žličica NO₂-1 reagensa i promiješa dok se reagens potpuno ne otopi. Raspon pH u ovoj otopini bi trebao biti između 2,0-2,5. Ukoliko je potrebno, pH se namjesti pomoću NaOH ili H₂SO₄. Nakon 10 minuta spektrofotometrijski se izmjeri koncentracija nitrita (Spectroquant Prove 300, D- 64293 Darmstadt, Germany).

f) Određivanje koncentracije H₂O₂

Koncentracija vodikovog peroksida ovim tretmanom, određena je na dva načina. Prvi način je određivanje koncentracije peroksida preko indikator listića nakon 5 i 10 minuta. Drugim načinom, koncentracija peroksida određena je spektrofotometrijski pri 410 nm. Pripremljen je uzorak za mjerenje koji se sastojao od 1 ml prethodno pripremljenog titan reagensa i 2 ml uzorka tretirane destilirane vode. Na temelju toga izrađen je baždarni pravac pomoću kojega je određena koncentracija vodikovog peroksida (slika 3).



Slika 3. Graf ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o apsorbanciji pri 410 nm.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalno-kemijski parametri destilirane i plazma aktivirane vode (PAW)

Cilj rada bio je odrediti fizikalno-kemijske parametre plazma aktivirane vode te okarakterizirati njena svojstva primjenom kontinuiranog plazma pražnjenja. Proces se odvijao u atmosferskim uvjetima, u reaktoru od 300 ml dok su kao radni plinovi korištena dva plina, dušik i zrak. Vrijednosti izmjerene temperature, pH, električne provodljivosti, apsorbancije te koncentracije peroksida pri različitim frekvencijama (60, 90 i 120 Hz), prilikom upuhivanja plinova dušika i zraka prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara vode nakon tretmana plazmom pri frekvencijama od 60,90 i 120 Hz za plinove dušik i zrak.

Frekvencija	Plin	t(min)	T(°C)	pH	El.provodljivost (μScm^{-1})
60 Hz	DUŠIK	5	30,7	/	/
		10	40,6	2,22	131,50
	ZRAK	5	32,9	/	/
		10	40,8	2,56	276,20
90 Hz	DUŠIK	5	30,5	/	/
		10	41,0	2,14	165,50
	ZRAK	5	34,4	/	/
		10	42,0	2,64	237,15
120 Hz	DUŠIK	5	33,1	/	/
		10	42,2	2,21	151,80
	ZRAK	5	35,7	/	/
		10	45,0	2,52	320,00

a) Temperatura

Prije tretiranja, destilirana voda bila je na sobnoj temperaturi. Prema izmjerenim vrijednostima uočeno je da temperatura linearno raste porastom frekvencije i duljine tretmana. Iz tablice 1. vidljiv je najveći porast temperature za upuhivani plin (zrak) pri frekvenciji od 120 Hz koja je iznosila 45 °C, dok je najniži porast temperature zabilježen u uzorcima tretiranim dušikom (40,6 °C) pri frekvenciji od 60 Hz. Porast temperature prisutan je kod svakog tretmana, ali je nedovoljan da bi imao sterilizacijskog učinka u slučaju korištenja plazma aktivirane destilirane vode u antimikrobne svrhe – temperatura nije bitan faktor u sterilizacijskom učinku plazma aktivirane vode (Tian i sur., 2015).

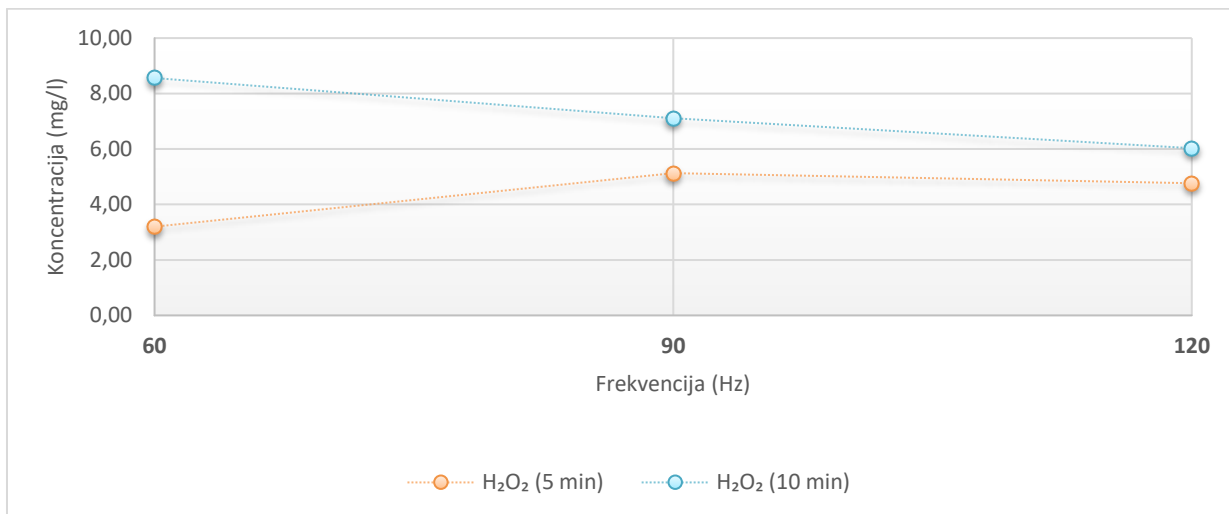
b) pH vrijednost

pH destilirane vode prije odvijanja plazma tretmana bio je neutralan. Mjerenjem pH nakon 10 minuta odvijanja tretmana, uočen je pad pH vrijednosti do kiselog područja <3 pri svakoj frekvenciji za oba plina, i dušik i zrak. Najveći pad pH vrijednosti zamijećen je u uzorcima nakon 10 minutnog tretmana dušikom pri frekvenciji 90 Hz (2,14). U svim se uzorcima kod oba plina i pri svim frekvencijama pH vrijednost smanjuje primjenom tretmana plazme. Dušikasta (HNO_2) i dušična (HNO_3) kiselina koje nastaju otapanjem dušikovih oksida u vodi u najvećoj mjeri imaju utjecaj na snižavanje pH vrijednosti (Moussa i sur., 2004). Schlütera i sur. (2013) također navode kako se ionizacijom zraka stvaraju $\cdot\text{OH}$ i $\text{NO}\cdot$ radikali, koji otapanjem u vodi dovode do pada pH vrijednosti.

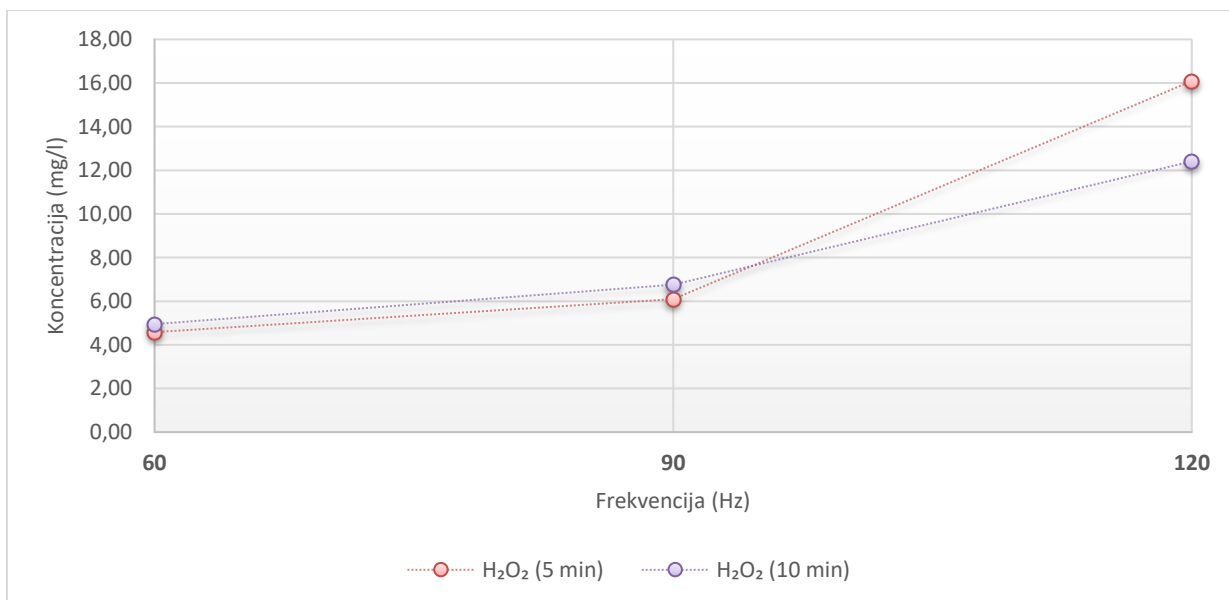
c) Električna provodljivost

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka u tablici 1. vidljivo je da električna provodljivost proporcionalno raste sa povećanjem frekvencije kod zraka, dok kod dušika na najvećoj frekvenciji dolazi do malog smanjenja električne provodljivosti. Najveća vrijednost električne provodljivosti uočena je na uzorku zraka pri najvećoj frekvenciji od 120 Hz, koja je iznosila $320 \mu\text{Scm}^{-1}$. Kod dušika je zabilježena najveća vrijednost pri frekvenciji od 90 Hz i iznosi $165,50 \mu\text{Scm}^{-1}$. Pokus je proveden uranjanjem konduktometrijske elektrode u uzorak tretirane vode, pri čemu temperatura mora biti konstantna kako bi dobili točnu vrijednost provodljivosti. U provedenom istraživanju Leal Vieira Cubas i sur. (2019) navode kako pri inaktivaciji bakterije *E.coli*, u vodi tretiranoj hladnom plazmom pomoću argona i zraka dolazi do smanjenje pH za 3,7 jedinica tijekom 10 minutnog tretmana, povećanja temp. za 10 °C, dok se el. provodljivost povećava sa $750 \mu\text{Scm}^{-1}$ na $850 \mu\text{Scm}^{-1}$.

4.2. Ovisnost koncentracije vodikovog peroksida o frekvencijama tretmana za oba korištena plina (dušik i zrak)



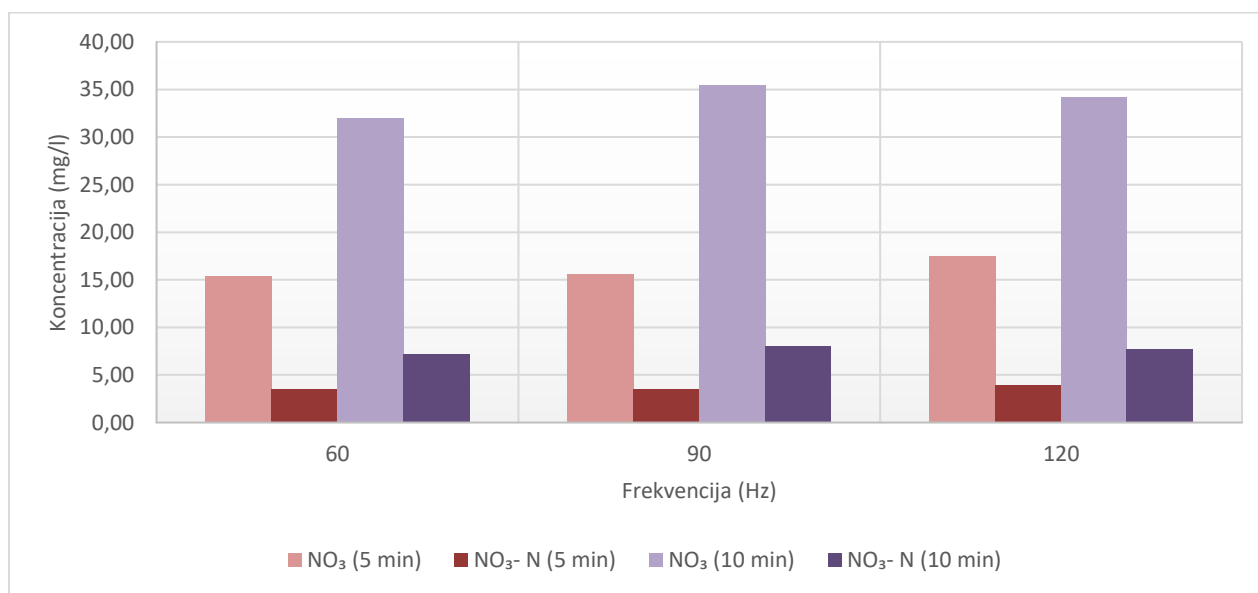
Slika 4. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o frekvencijama pri upuhivanom plinu dušiku.



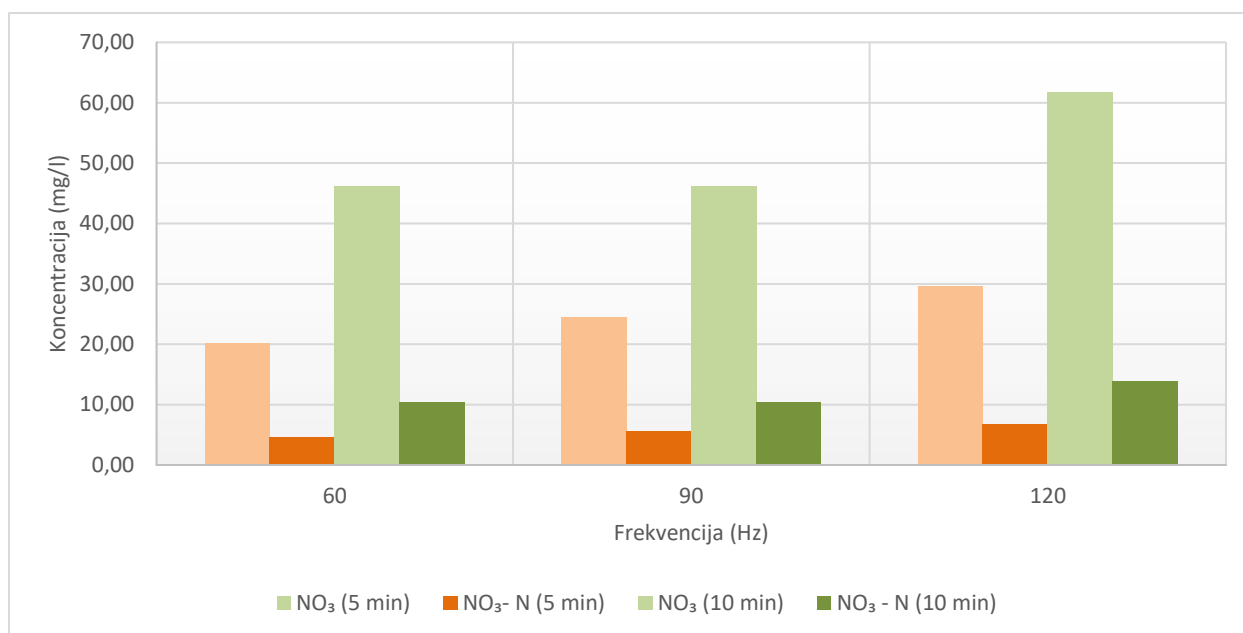
Slika 5. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o frekvencijama pri upuhivanom plinu zraku.

Iz eksperimentalnih podataka uočene su razlike u koncentracijama vodikovog peroksida za dušik i kisik. Koncentracija vodikovog peroksida je određena spektrofotometrijski prema vrijednostima baždarnog pravca (slika 3.). Kod ionizacije zraka dolazi do povećanja koncentracije vodikovog peroksida, proporcionalno sa porastom frekvencije, pri čemu je najviša koncentracija očitana pri frekvenciji od 120 Hz i iznosila je 16,09 mg l^{-1} (slika 5). Kod dušika, porastom frekvencije dolazi do smanjenja koncentracije peroksida. Najmanja koncentracija vodikovog peroksida uočena je pri najvećoj frekvenciji od 120 Hz i iznosila je 6,03 mg l^{-1} čime je dokazana obrnuto proporcionalna ovisnost koncentracije peroksida o frekvenciji (slika 4). Niska koncentracija vodikovog peroksida kod pražnjenja u atmosferi dušika zabilježena je i u radu Kovačević i sur. (2017).

4.3. Ovisnost koncentracije nitrata o frekvencijama tretmana za oba korištena plina (dušik i zrak)



Slika 6. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata o frekvencijama pri upuhivanom plinu dušiku.

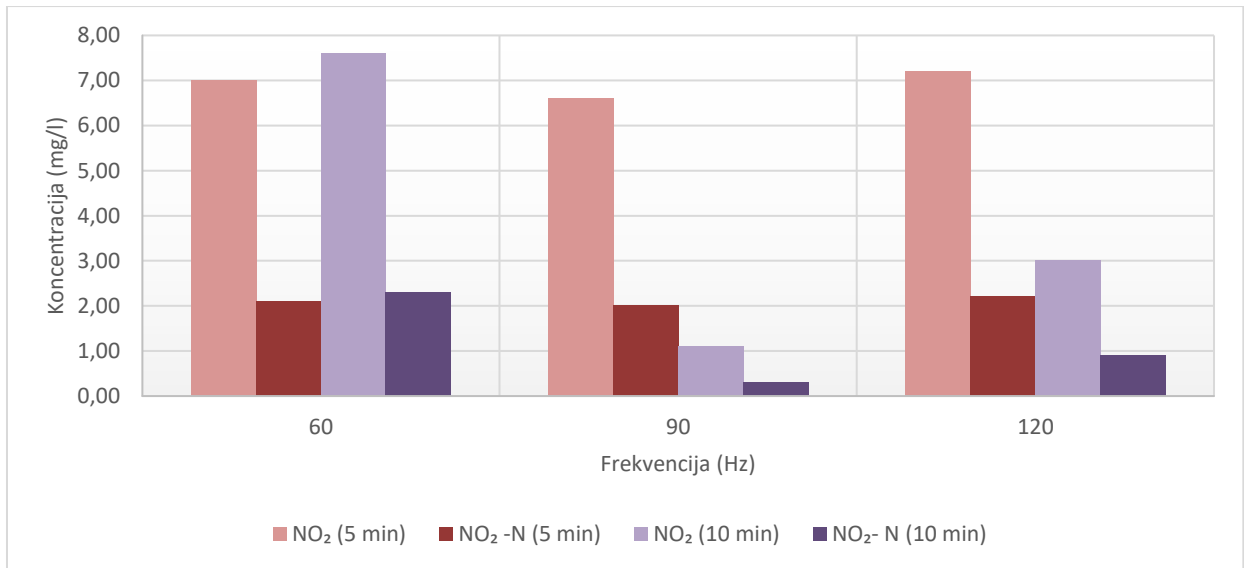


Slika 7. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrata o frekvencijama pri upuhivanom plinu zraku.

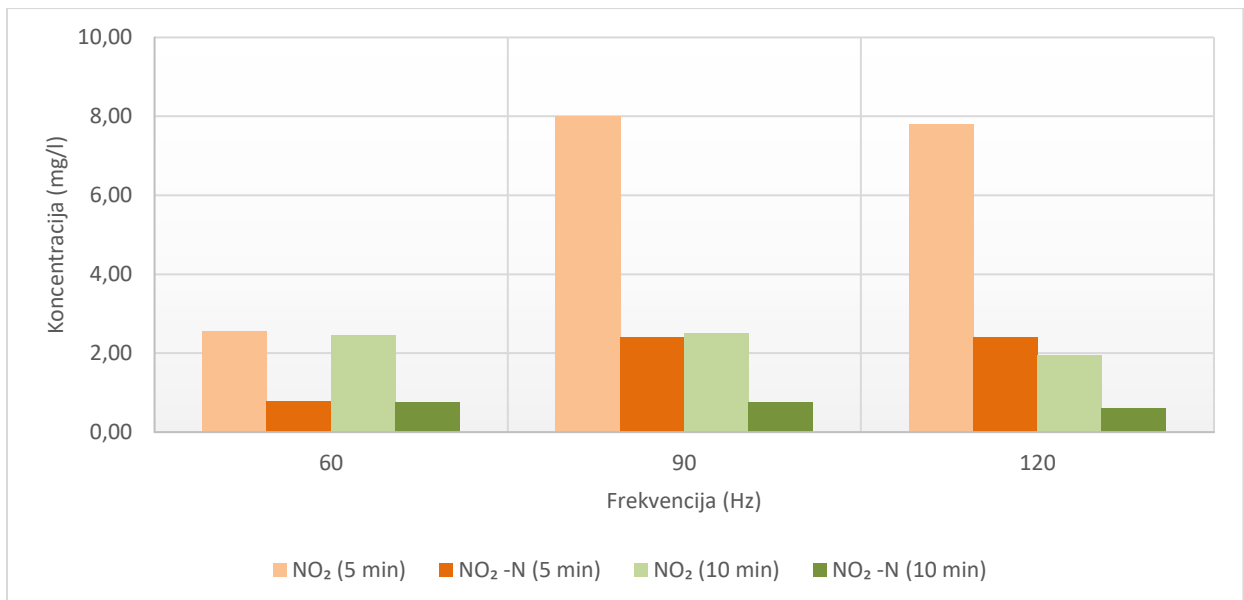
Iz grafova je vidljivo da se vrijednosti koncentracija nitrata kod oba plina udvostručavaju tijekom vremena trajanja. Može se primijetiti da porastom frekvencije kao i duljinom vremena tretiranja proporcionalno raste koncentracija nitrata i za dušik i za kisik. Najveća razlika odnosno najveći porast koncentracije nitrata kod dušika zapažena je na frekvenciji od 90 Hz i iznosi $35,40 \text{ mg l}^{-1}$, a za $\text{NO}_3\text{-N}$ 8 mg l^{-1} (slika 6). Kod zraka su uočene veće vrijednosti koncentracije nitrata, te je tako najveća koncentracija zapažena pri frekvenciji od 120 Hz i iznosi $61,70 \text{ mg l}^{-1}$, a za $\text{NO}_3\text{-N}$ pri istoj frekvenciji koncentracija iznosi $13,90 \text{ mg l}^{-1}$ (slika 7). Korištenjem zraka električna vodljivost značajno raste i doprinosi intenzivnijem UV zračenju koje pogoduje nastanku nitratnih iona, njihovoj redukciji i nastanku nitrita (Sato i sur., 2018). Porast koncentracije nitrata uzrokuje smanjenje koncentracije vodikovog peroksida i nitritnih iona (Lukeš i sur., 2014).

Voda sa visokom koncentracijom nitrata vrlo je pogodna za upotrebu u agronomiji. Kako je uočeno da je voda tretirana zrakom kao radnim plinom imala veću koncentraciju dušikovih spojeva, ona će biti pogodnija za tretiranje biljaka. Veće koncentracije nitrata u PAW vodi, opskrbljuju biljku dušikovim spojevima koje su joj neophodni za život. Sato i sur. (2018) dokazali su značajan porast nitritnog dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) koji nastaje redukcijom nitratnog oblika ($\text{NO}_3\text{-N}$) prilikom izlaganja uzoraka vode sunčevoj svjetlosti, anaerobnim bakterijama i UV zračenju.

4.4. Ovisnost koncentracije nitrita o frekvencijama tretmana za oba korištena plina (dušik i zrak)



Slika 8. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrita o frekvencijama pri upuhivanom plinu dušiku.

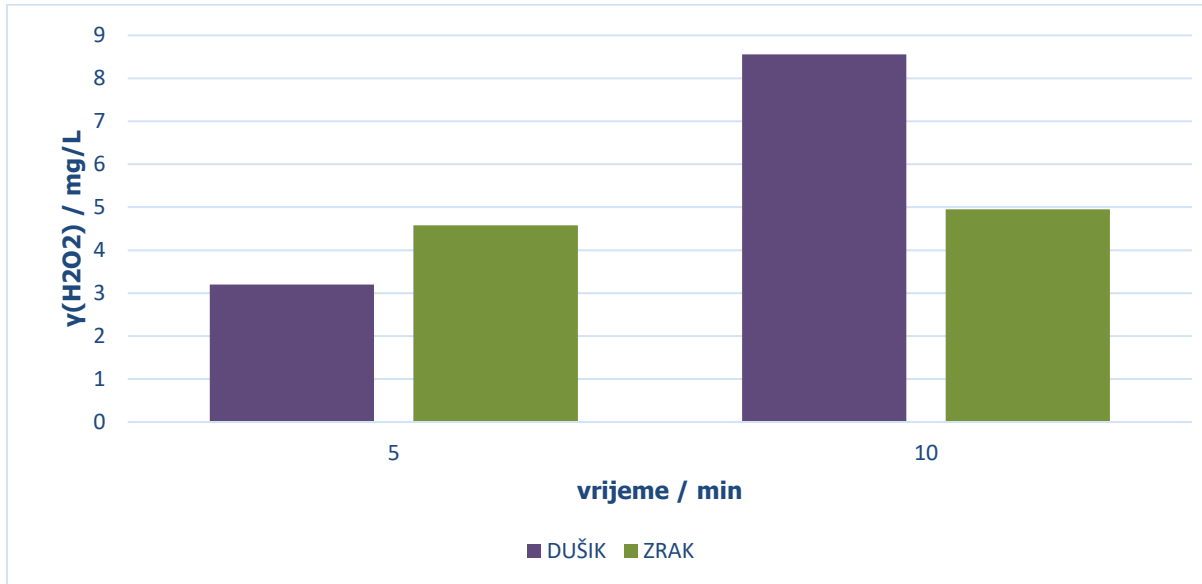


Slika 9. Prikaz ovisnosti koncentracije nitrita o frekvencijama pri upuhivanju zraka.

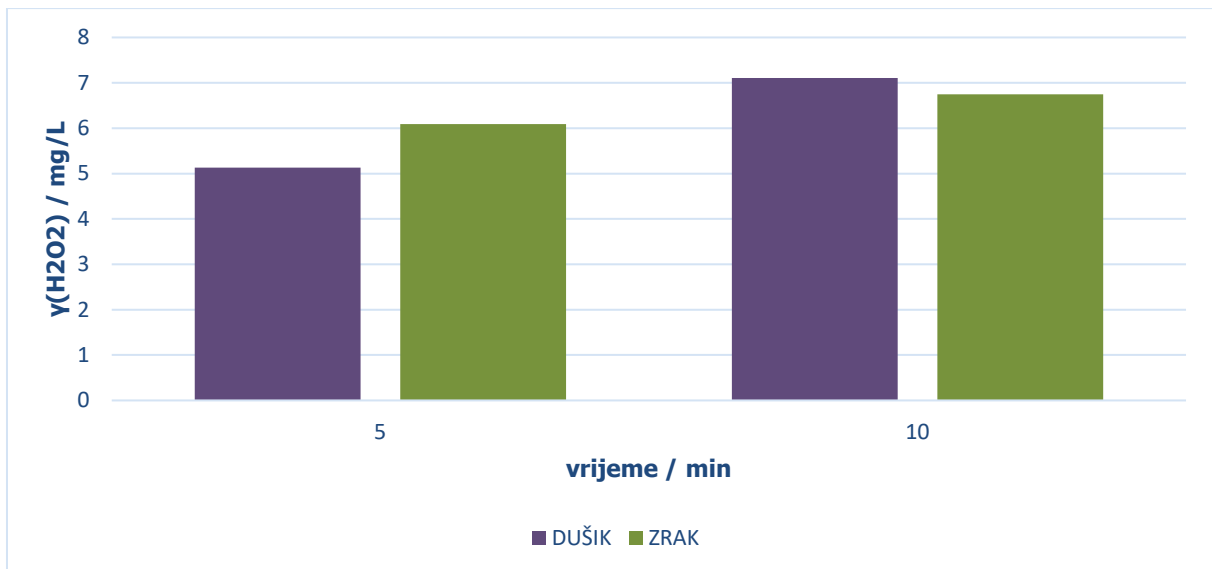
Iz grafova o ovisnosti koncentracije nitrita o frekvenciji također su uočene bitne sličnosti između dušika i zraka (slika 8 i 9). Za razliku od nitrata, primjećuje se pad koncentracije između 5 minutnog i 10 minutnog tretiranja vode tj. koncentracija nitrita opada sa duljinom trajanja tretmana kod oba plina. Jedino povećanje koncentracije uočeno je kod dušika na frekvenciji od 90 Hz pri čemu koncentracija za NO_2 iznosi nakon 5 minuta $7,00 \text{ mg l}^{-1}$, a nakon 10 minuta trajanja tretmana $7,60 \text{ mg l}^{-1}$. Isto je uočeno kod koncentracije $\text{NO}_2\text{-N}$ koja nakon 5 minuta tretmana iznosi $2,10 \text{ mg l}^{-1}$, a nakon 10 minuta $2,30 \text{ mg l}^{-1}$.

Prilikom istraživanja kišnice, Tanai i sur. (2000) pratili su povezanost između vodikovog peroksida, nitrata i nitrita. Proučavan je vodikov peroksid prilikom čega nijedna supstanca nije interferirala u njegovom određivanju. Određivanje nitrata i nitrita odvijalo se pomoću kadmijeve redukcijske kolone koja je selektivna za nitrite. Nakon 8 minuta provođenja eksperimenta, određen je zbroj nitrata i nitrita, a za samo 6 minuta određena je koncentracija nitrita. Koncentracija nitrata dobivena je njihovim oduzimanjem. Najveće koncentracije peroksida i nitrita su iznosile $0,6$ i $4 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Dokazano je da nitriti i vodikov peroksid nastaju redukcijom nitrata te je isto tako zapaženo da su koncentracije vodikovog peroksida i nitrita porasle u isto vrijeme prilikom velikog povećanja količine kišnice. Pretpostavlja se da se ovakva reakcija odvija i u oblacima-munje (Tanai i sur., 2000). Visok udio nitrita negativno utječe na produkciju vodikovog peroksida zbog vezanja OH radikala i nastanka peroksnitritne kiseline (Locke i Shih, 2011; Kovačević i sur., 2017).

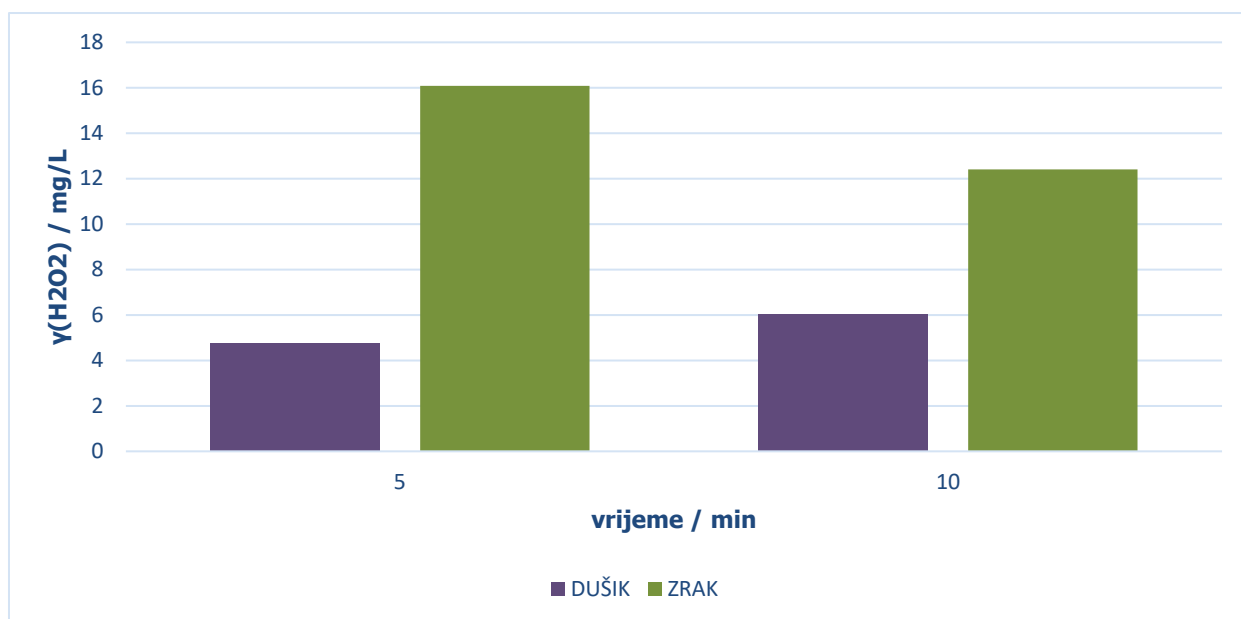
4.5. Usporedba koncentracija H_2O_2 o vremenu tretiranja pri različitim frekvencijama između dušika i zraka



Slika 10. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja za dušik i zrak pri frekvenciji od 60 Hz.



Slika 11. Prikaz ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja za dušik i zrak pri frekvenciji od 90 Hz.



Slika 12. Graf ovisnosti koncentracije vodikovog peroksida o vremenu tretiranja za dušik i zrak pri frekvenciji od 120 Hz.

Iz grafova (slika 10,11 i 12) se može zaključiti da ovisnost koncentracije vodikovog peroksida proporcionalno raste tretiranjem za oba plina. Najveći porast koncentracije vodikovog peroksida kod dušika uočen je na frekvenciji od 60 Hz pri vremenu tretiranja od 10 minuta pri čemu je dobivena koncentracija vodikovog peroksida od 8,56 mg^l⁻¹. Prilikom upuhivanja zraka kao radnog plina, na frekvenciji od 120 Hz pri vremenu tretiranja od 5 minuta koncentracija vodikovog peroksida je najveća i iznosi 16,09 mg^l⁻¹. U rezultatima dobivenim primjenom hladne plazme u inaktivaciji *E. coli* mogu se uočiti neke sličnosti. Najveća koncentracija vodikovog peroksida dobivena je upuhivanjem zraka tijekom 10 minutnog tretmana i iznosila je 18,10 mg^l⁻¹ pri najvećoj frekvenciji od 120 Hz. Prisutni vodikovi peroksidi kao i drugi radikali smanjuju pH te uz UV zračenje stvaraju nepovoljne uvjete za mikroorganizme prilikom kojih dolazi do njihove inaktivacije (Vukoje, 2016). Prema Sunu i sur. (2012), vodikov peroksid otopljen u vodi smatra se stabilnim produktom plazma pražnjenja, a vrijeme njegovog poluživota iznosi od 8 sati pa do čak 20 dana. Za samo 5 minuta dobivena je velika koncentracija vodikovog peroksida (16,09 mg^l⁻¹) koja može biti korisna za upotrebu u prehrambenoj industriji prilikom inaktivacije mikroorganizama ili u poljoprivredi za smanjenje broja kontaminanata zbog svog sterilizacijskog učinka. Primjenom plazma aktivirane vode moguće je uništiti nepoželjnu mikrofloru sjemena te povećati njegovu klijavost i do 50%. Reaktivne kisikove i dušikove vrste glavni su čimbenici smanjenja dormantnosti sjemena. Osim doprinosa klijanju, plazma aktivirana voda doprinosi i bržem rastu biljaka; smatra se da su za ovaj učinak odgovorne nastale dušikove vrste koje djeluju

kao gnojivo. Pozitivan utjecaj plazma aktivirane vode na rast biljaka može biti eksploatiran u hidroponskim uvjetima uzgoja (Thirumdas i sur., 2018).

5. ZAKLJUČCI

- Primjenom plazma tretmana, ovisno o radnom plinu (dušik ili zrak) mijenjaju se fizikalno-kemijski parametri PAW vode.
- Najveći pad pH očituje se kod zraka pri frekvenciji od 120 Hz (2,52) dok je najveći pad pH kod dušika pri frekvenciji od 90 Hz (2,14).
- Pri frekvenciji od 120 Hz kod zraka dolazi do najveće vrijednosti električne provodljivosti ($320 \mu\text{Scm}^{-1}$) dok je kod dušika najveća vrijednost ($165,50 \mu\text{Scm}^{-1}$) pri 90 Hz.
- Koncentracija vodikovog peroksida najveća je pri frekvenciji od 120 Hz ($16,09 \text{ mg l}^{-1}$), kao i temperatura ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) te je ta frekvencija najpogodnija za produkciju vodikovog peroksida uz zrak kao radni plin.
- Koncentracija nitrata proporcionalno se povećava povećanjem fekvencije te duljinom trajanja tretmana. Najveća vrijednost zapažena je prilikom tretmana sa zrakom kao radnim plinom i iznosila je $61,70 \text{ mg l}^{-1}$ pri frekvenciji 120 Hz. Takva voda biti će najpogodnija za upotrebu u agronomiji.
- Zapaženo je da koncentracija nitrita opada sa duljinom trajanja tretmana kod oba plina.
- Iz svih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da PAW voda ima dobre karakteristike pogotovo zbog sniženja pH koje ima pozitivni učinak na dekontaminaciju.

6. LITERATURA

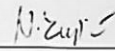
- Anonymus 2018. < <http://greenpathindustries.com/plasma-agriculture/> > Pristupljeno 05.06.2019.
- Anonymus 2019. < <https://slideplayer.gr/slide/14249121/>> Pristupljeno 22.06.2019.
- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen van der J. (2002) Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* **57**: 609 – 658.
- Bourke P., Ziuzina D., Boehm D., Cullen P.J., Keener K. (2018) The Potential of Cold Plasma for Safe and Sustainable Food Production. *Trends in Biotechnology* **36**: 615-626.
- Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G. E., Graham W. G., Graves D.B., Hofman-Caris R. C. H. M., Maric D., Reid J. P., Ceriani E., Fernandez Rivas D., Foster J. E., Garrick S. C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krcma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic Thagard S., Minakata D., Neyts E. C., Pawlat J., Petrovic Z. Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Verlet J. R. R., von Woedtke T., Wilson K. R., Yasui K., Zvereva G. (2016) Plasma-liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma sources science and technology* **25**: 5.
- Chizoba Ekezie F.G., 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 in food and technology* **69**: 46-58.
- Kovačević V. V., Dojčinović B. P., Jović M., Roglić G. M., Obradović B. M., Kuraica M. M. (2017) Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**: 155205.
- Langmuir I. (1928) Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A, str. 14- 627.
- Leal Vieira Cubas A., Machado M.M., Ramos dos Santos J., Zanco J.J., Baggio Ribeiro D.H., Soares Andre A., Debacher N.A., Siegel Moecke E.H. (2019) Effect of chemical species generated by different geometries of air and argon non-thermal plasma reactors on bacteria inactivation in water. *Separation and Purification Technology* **222**: 68-74.
- Locke B. R., & Shih K. Y. (2011). Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. *Plasma Sources Science and Technology* **20**: 034006.

- Lukeš, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., Člupek, 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 H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Science 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. i Graves D. B. (2017) Frugal biotech applications of low-temperature plasma. *Trends in biotechnology* **36**: 579-581.
- Mandura A. (2018) Primjena hladne plazme u inaktivaciji mikroorganizama čiste kulture E.coli. Završni rad. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet.
- Mir S.H., Shah A.M., Mir M.M. (2016) Understanding the Role of Plasma Technology in Food Industry. *Food and Bioprocess Technology* **9**: 734-750.
- Moussa, D., Abdelmalek, F., Benstalli, B., Addou, A., Hnatiuc, E., Brisset, J. L. (2005) Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination. *The European Physical Journal Applied Physics* **29**: 189 – 199.
- Ohta T. (2016) Cold plasma in Food and Agriculture, Elsevier. str. 205-221.
- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128013656000081>> Pristupljeno 22.06.2019.
- Pankaj S.K., Bueno-Ferrer C., Misra N.N., Milosavljević V., O'Donnell C.P., Bourke P., Keener K.M., Cullen P.J. (2014) Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science and Technology* **35**: 5-17.
- Randeniya L.K., De Groote G. J. J. (2015) Non-Thermal Plasma Treatment of Agricultural Seeds for Stimulation of Germination, Removal of Surface Contamination and Other Benefits: A Review. *Plasma process and Polymers* **12**: 608–623.
- Rahman Z., Rahman H., Rahman A. (2014) Classification and generation of atmospheric pressure plasma and its principle applications. *International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research* **2**: 127 – 146.
- Sato Y., Ishihara M., Fukuda K., Nakamura S., Murakami K., Fujita M., Yokoe H. (2018) Behavior of Nitrate-Nitrogen and Nitrite-Nitrogen in Drinking Water. *Biocontrol Science* **23**: 139 – 143.
- Schlüter O., Ehlbeck J., Hertel C., Habermeyer M., Roth A., Engel K. H., Holzhauser T., Knorr D., Eisenbrand G. (2013) Opinion on the use of plasma processes for treatment of foods. *Molecular Nutrition and Food Research* **57**: 920 – 927.

- Sun P., Wu H., Bai N., Zhou H., Wang R., Feng H., Zhu W., Zhang J., Fang J. (2012) Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores in Water by a Direct-Current, Cold Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet. *Plasma Processes and Polymers* **9**: 157 – 164.
- Tanai T., Sukuragawa A., Okutani T. (2000) Monitoring of Hydrogen Peroxide, Nitrate and Nitrite in Rain Water. *Analytical Sciences* **16**: 275-281.
- Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmason J., Leprince P. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* **61**: 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 and Technology* **77**: 21 - 31.
- 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.
- Vršnak, B. (1996). Temelji fizike plazme. Zagreb: Školska knjiga.
- Vukoje I. (2016). Primjena hladne plazme na inaktivaciju *Escherichia coli* MG1655. Diplomski rad. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet.

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.



ime i prezime studenta