

Primjena plazma pražnjenja pri razgradnji fungicida

Galić, Lucija

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:328275>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019

Lucija Galić
1103/PI

**PRIMJENA PLAZMA
PRAŽNJENJA PRI RAZGRADNJI
FUNGICIDA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc.dr.sc. Tomislave Vukušić. Dio istraživanja je provedeno u Laboratoriju za mjerenje, regulaciju i automatizaciju na Zavodu za procesno inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz pomoć doc.dr.sc. Tamare Jurina.

ZAHVALA

Puno hvala mentorici doc.dr.sc. Tomislavi Vukušić koja mi je pomogla sa svojim savjetima pri izradi diplomskog rada i na ogromnom strpljenju tijekom provedbe eksperimentalnih metoda u laboratoriju i pisanju rada.

Također, veliko hvala mojoj obitelji, sestrama, dečku i svim prijateljima koji su mi uvijek pomagali i podržavali me tijekom studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

PRIMJENA PLAZMA PRAŽNJENJA PRI RAZGRADNJI FUNGICIDA

Lucija Galić, 1103/PI

Sažetak: Cilj ovog rada bio je odrediti učinkovitost plazme JET i hibridne plazme na razgradnju fungicida. Otopine pesticida fenheksamida i pirimetanila su tretirane plazmom JET u vremenu od 15, 30 i 45 min i pri protoku argona od 40, 60 i 80 mL min⁻¹. Otopina fungicida ciprodinila i fludioksonila tretirana je plazmom JET pri istim uvjetima, te u hibridnom reaktoru pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz u vremenu od 10, 20 i 30 min. Provedena je i analiza otopina fungicida nakon tretmana, a čine ju: fizikalno-kemijski parametri (temperatura, pH i električna vodljivost), koncentracija radikalnih spojeva (vodikov peroksid, nitrati i nitriti), koncentracija preostalih fungicida (LC-MS/MS) te nastale kvalitativne strukturne promjene (NIR spektroskopija). Najveći postotak razgradnje pokazao se kod pirimetanila (97,4 %) nakon tretmana plazmom JET kroz 45 min, a otopina ciprodinila i fludioksonila najveći postotak razgradnje imala je nakon tretmana hibridnom plazmom kroz 30 min (79,1 %).

Ključne riječi: plazma JET, hibridna plazma, razgradnja fungicida, LC-MS/MS, blisko-infracrvena spektroskopija (NIRs)

Rad sadrži: 63 stranice, 27 slika, 8 tablica, 77 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: doc.dr.sc. Tomislava Vukušić

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof.dr.sc. Zoran Herceg
2. Doc.dr.sc. Tomislava Vukušić
3. Doc.dr.sc. Tamara Jurina
4. Prof.dr.sc. Jasenka Gajdoš Kljusurić (zamjena)

Datum obrane: 25. rujna 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Food Processes Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

APPLICATION OF PLASMA DISCHARGE IN FUNGICIDE DECOMPOSITION

Lucija Galić, 1103/PI

Abstract: The aim of this research was to determine the effectiveness of plasma JET and hybrid plasma in decomposition of fungicides. Solutions of pesticides fenhexamid and pyrimethanil were treated with plasma JET for 15, 30 and 45 min at argon flow of 40, 60 and 80 mL min⁻¹. The cyprodinil and fludioxonil solution were treated with JET plasma under the same condition and in the hybrid reactor at frequencies of 60, 90 and 120 Hz for 10, 20 and 30 min. A post-treatment analysis of the fungicide solutions was also performed: physicochemical parameters (temperature, pH and electrical conductivity), concentration of radical compounds, residual fungicide concentration (LC-MS/MS) and qualitative structural changes (NIR spectroscopy). The highest percentage of degradation was accomplished in pyrimethanil (97,4 %) after 45 min treatment with plasma JET. Further, best degradation results for solution of cyprodinil and fludioxonil were showed after 30 min treatment with hybrid plasma (79,1 %).

Keywords: plasma JET, hybrid plasma, decomposition of fungicides, LC-MS/MS, near-infrared spectroscopy

Thesis contains: 63 pages, 27 figures, 8 tables, 77 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: *PhD. Tomislava Vukušić, Assistant professor*

Reviewers:

1. PhD. Zoran Herceg, Full professor
2. PhD. Tomislava Vukušić, Assistant professor
3. PhD. Tamara Jurina, Assistant professor
4. PhD. Jasenka Gajdoš Kljusurić, Full professor (substitute)

Thesis defended: 25th September 2019

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Definiranje plazme.....	2
2.2. Klasifikacija plazme	3
2.3. Hladna plazma	4
2.3.1. Tipovi reakcija unutar plazme	5
2.3.2. Generiranje hladne plazme	6
2.4. Pesticidi	8
2.4.1. Fenheksamid.....	9
2.4.2. Pirimetanil	10
2.4.3. Smjesa ciprodinila i fludioksonila	11
2.5. Razgradnja pesticida.....	12
2.5.1. Razgradnja pesticida hladnom plazmom	12
2.6. Metode identifikacije pesticida	14
2.6.1 Kromatografske metode identifikacije	14
2.6.2. Blisko-infracrvena spektroskopija (NIRs, eng. <i>Near Infra Red Spectroscopy</i>).....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Cilj istraživanja.....	16
3.2. Materijali	16
3.2.1. Priprema otopine fenheksamida	16
3.2.2. Priprema otopine pirimetanila	16
3.2.3. Priprema otopine fludioksonila i ciprodinila	16
3.2.4. Otopina acetronitril-voda.....	17
3.2.5. Oprema	17
3.3. Metode rada	19
3.3.1. Tretman otopina pesticida plazma JET izvorom	19
3.3.2. Tretman hibridnom plazmom	20
3.3.3. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava	21
3.3.4. Određivanje temperature uzorka	21
3.3.5. Određivanje koncentracije slobodnih radikala u uzorcima.....	21
3.3.6. Određivanje koncentracije pesticida LC-MS/MS metodom.....	23
3.3.7. NIR spektroskopija.....	23
4.1. Utjecaj plazme JET na fizikalno-kemijska svojstva otopina fenheksamida i pirimetanila	25
4.3. Učinkovitost razgradnje otopina fenheksamida i pirimetanila te kvalitativne strukturne promjene nakon tretmana plazmom JET	28
4.4. Utjecaj plazme JET i hibridne plazme na fizikalno-kemijska svojstva otopine ciprodinila i fludioksonila te na nastajanje radikalnih spojeva	37

4.5. Razgradnja otopine ciprodinila i fludioksonila te kvalitativne strukturne promjene nakon tretmana plazmom JET i hibridnom plazmom	41
5. ZAKLJUČCI.....	54

1. UVOD

U posljednjih 50 godina uporaba pesticida se uvelike povećala zbog omogućavanja većih poljoprivrednih površina i povećane količine hrane za sve više rastuću svjetsku populaciju. Više od 500 različitih formulacija pesticida koristi se u okruženju i to najviše u poljoprivredi. Međutim, s povećanjem upotrebe pesticida povećala se i zabrinutost za sve neciljane vrste do kojih oni dopiru uključujući i ljude te je procijenjeno da manje od 0,1 % pesticida koji se primjenjuje na usjevima zapravo dopire do ciljanog nametnika, a ostatak ulazi u okoliš i na taj način zagađuje tlo, vodu i zrak. Najveći problem je zapravo njihova dulja postojanost u ekosustavima, gdje može doći do njihove akumulacije u tjelesnim tkivima organizama (Arias-Estévez i sur., 2008), a s druge strane vrlo spora razgradnja. Pesticidi su kemijska i mikrobiološka sredstva koja se upotrebljavaju za suzbijanje različitih bolesti, štetočina i nametnika (Tomić i sur., 2007).

Nemogućnost postojećih metoda da potpuno razgrade organska onečišćenja dovela je do sve većeg broja istraživanja upravo na tu temu (Gasanova i sur., 2013). Jedna od najnovije istraživanih metoda je hladna plazma. Hladna plazma je djelomično ili potpuno ionizirano stanje plina (Thirumdas i sur., 2014), a sastoji se od čestica u stalnoj interakciji (fotona, iona, slobodnih elektrona i atoma u osnovnom i pobuđenom stanju) (Pankaj i sur., 2014). Jedna od značajki netermalnih plazmi je zapravo postizanje pražnjenja bez potrebe za povećanjem temperature plina (Laroussi i Akan, 2007). Nadalje, dokazano je da hladna plazma ima sposobnost razgradnje pesticida ovisno o uvjetima koji se koriste prilikom tretmana (Zhang i sur., 2010; Sarangapani i sur., 2016).

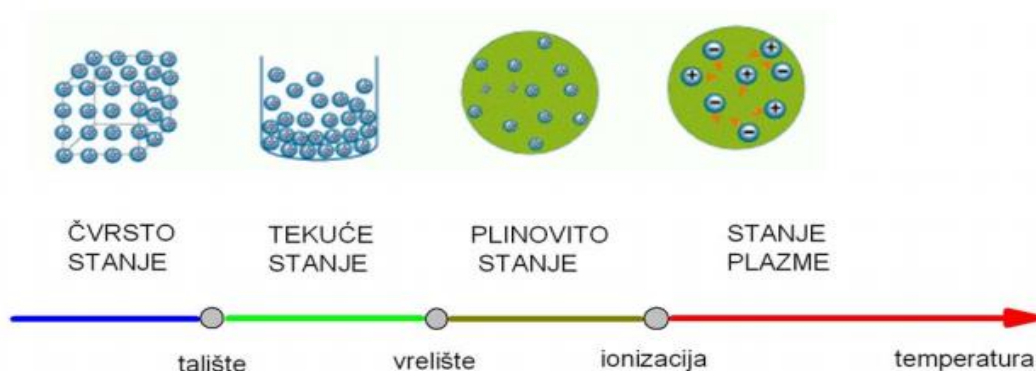
Glavni cilj istraživanja bio je odrediti učinkovitost metoda plazme JET i hibridne plazme na razgradnju tri različita fungicida. Korišteni fungicidi fenheksamid, pirimetanil, te smjesa ciprodinila i fludioksonila tretirani su pri različitim uvjetima kako bi se moglo usporediti kada ostvaruju najveće postotke razgradnje. Plazmom JET tretirani su pesticidi kroz vrijeme od 15, 30 i 45 min uz protoke plina argona od 40, 60 i 80 mL min⁻¹. Tretiranje u hibridnom reaktoru provedeno je pri tri frekvencije od 60, 90 i 120 Hz pri 10, 20 i 30 min.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Definiranje plazme

Tri konvencionalna stanja materije su krute tvari, tekućine i plinovi, a plazma je opisana kao četvrto stanje materije. Termin plazma prvi put je uveo Irving Langmuir 1928-e godine kada je predložio da svaki ion i elektron u ioniziranom plinu bude shvaćen kao materijal u nekom tekućem mediju. Kasnije je došlo do zaključka da ne postoji takav tekući medij ali termin „plazma“ ostao je u korištenju za sve sustave gdje nabijene čestice određuju svojstva tog sustava. Osim nabijenih čestica, takav ionizirani plin sastoji se i od slobodnih radikala, fotona UV zračenja, neutralnih čestica (Misra i sur., 2016). Plazma je neutralni ionizirani plin, a njega čine čestice u stalnoj interakciji. Elektroni i fotoni se obično svrstavaju u „lake“ čestice dok ostale čestice pripadaju u „teške“ (Moreau i sur., 2008).

Fazni prijelazi uvelike ovise o samoj vrsti materijala, ali interakcije između molekula u tim slučajevima postaju sve labavije i u krajnjem slučaju pucaju. Kod sve veće energije dolazi do intramolekularnih razaranja i oslobađanja slobodnih elektrona i iona (Slika 1.). Plazma se zato može smatrati ioniziranim plinom koja se sastoji od neutralnih molekula, elektrona te pozitivnih i negativnih iona (Niemira, 2012). Kako materijali primaju energiju (npr. povećanjem temperature) oni mijenjaju stanje i kristali se tope, tekućina prelazi u paru (slobodne molekule se sudaraju), a zatim se plin/para razdvajaju na atome koji ih rastavljaju (disociraju) te nastaje plazma koju onda iz tog razloga nazivamo „četvrto stanje materije“ (Niemira i Gutsol, 2011).



Slika 1. Prikaz prijelaza stanja materije (Milošević, 2008)

Slobodni elektroni i ioni čine plazmu električno vodljivom i daljnje interaktivnom te oni snažno reagiraju na elektromagnetsko polje. Ionizirani plin obično se naziva plazmom kada je električki neutralan i sadrži značajan broj električno nabijenih čestica koja utječu na njegova električna svojstva i ponašanje. Za plazmu se kaže da je i kvazineutralna što označava jednaku koncentraciju pozitivno nabijenih iona i negativno nabijenih čestica (Fridman, 2008). Nužno je koristiti veliku energiju za dobivanje plazme, a ta se energija može dovesti u obliku topline, elektriciteta, radijacije te brze adijabatske kompresije. Plazma nudi mnoge prednosti koje su korisne za primjenu u kemiji ali i srodnim disciplinama. Temperatura nekih komponenti i gustoća energije premašuju one u konvencionalnim metodama, a plazme također mogu proizvesti velike koncentracije energetske i kemijski aktivnih vrsti (elektroni, ioni, radikali, pobuđena stanja, fotoni različitih valnih duljina). Plazma sustavi mogu biti i daleko od termodinamičke ravnoteže te omogućuju ekstremno visoke koncentracije kemijski aktivnih vrsta (Fridman, 2008).

2.2. Klasifikacija plazme

Plazma se može opisati ovisno o stupnju ionizacije, termodinamičkoj ravnoteži, gustoći, a na nju utječu i brojni drugi faktori. Plazma se dijeli na plazmu visoke (visoko-tlačnu) i niske (nisko-tlačnu) gustoće. Plazma visoke gustoće ima gustoću čestica $N > 10^{15-18} \text{ cm}^{-3}$, za razliku od plazme koja ima nisku gustoću čestica $N < 10^{12-14} \text{ cm}^{-3}$. Veća količina iona i slobodnih radikala kod plazme visoke gustoće pojačava njihovo sudaranje tj. koliziju te omogućuje veću brzinu ionskog izboja. Plazma niske gustoće ima jako malu razinu kolizije i ona se često naziva hladna plazma (Chu i Lu, 2014). Stupanj ionizacije ovisi o temperaturi elektrona u plazmi pa se zato ionizirane plazme nazivaju i nisko-temperaturne plazme. Ako govorimo o slabo ioniziranoj plazmi misli se na plazmu sa stupnjem ionizacije od $10^{-6} < \alpha_i < 10^{-3}$. Stupanj ionizacije definira se s obzirom na gustoću iona i neutrona, a u većini plazma reaktora on je manji od 10^{-4} . Plazme koje imaju stupanj ionizacije oko 1 se nazivaju „vrućom“ plazmom te su one potpuno ionizirane. Primjeri su fuzijska plazma i sunčev vjetar (Chu i Lu, 2014).

Plazma se može podijeliti na termalnu ravnotežnu, lokalnu termalnu ravnotežnu i netermalno ravnotežnu. Ovakva podjela se temelji na relativnim temperaturama iona, elektrona i neutrona, a u slučaju kada su njihove temperature jednake radi se o termalnoj ravnotežnoj plazmi (Chu i Lu, 2014). Ako je plin zagrijan na dovoljno visokoj temperaturi (do 20 000 K)

da omogući ionizaciju plina, dolazi do čestih kolizija između elektrona te iona i neutrona (Misra i sur, 2016). Također termalne plazme su dobivene pri visokom tlaku (≥ 150 Pa) i trebaju značajnu snagu za održavanje (50 MW) (Moreau i sur., 2008).

Netermalne ravnotežne plazme dobivaju se pri nižim pritiscima i koriste manje snage. Prijenos energije između elektrona i težih iona te neutrona u tom slučaju nije efikasan pa je temperatura elektrona veća i od temperatura iona i neutrona te nije uspostavljena ravnoteža (Moreau i sur., 2008). Ovakav oblik plazme dobiva se koronarnim i svjetlećim pražnjenjem, kapacitetnim spojenim pražnjenjem, pražnjenjem u obliku svjetlećeg luka te induktivno spregnutim pražnjenjem. Sve se više koriste u biomedicini, tekstilnoj industriji, ekološkom inženjerstvu, analitičkoj kemiji i prehrambenom inženjerstvu (Chu i Lu, 2014). Lokalno termalno ravnotežne plazme imaju temperature elektrona, pozitivnih iona te neutrona u istom rasponu. Temperatura pozitivnih iona je značajno veća nego kod njihove temperature u slučaju ne- termalne ravnotežne plazme i iznosi od 3000 do 10 000 K (0,4-1 eV). S druge strane, temperatura elektrona je značajno manja (0,4-1 eV uspoređujući s 2-10 eV ne-termalne plazme). Ona se može dobiti pomoći induktivno spregnutog izvora, radio frekventnih lukova i istosmjerne struje (Chu i Lu., 2014).

2.3. Hladna plazma

U velikom broju slučajeva, a posebno u onima u kojima plazma mora djelovati na nekakav kruti supstrat koji ne smije imati oštećenja, potrebno je djelovati s vrlo niskim temperaturama, a u nekim slučajevima radi se i o sobnoj temperaturi. U tim situacijama potrebno je koristiti hladnu plazmu kod koje ne postoji termalna ravnoteža. Takva neravnotežna plazma može se dobiti pri niskim pritiscima plina pri kojima sudari čestica nisu tako česti. Bitno je naglasiti da se za ionizaciju može koristiti bilo koja vrsta energije npr. električna, toplinska, optička (UV svjetlost), radioaktivna itd. Međutim, najbolji alati za ionizaciju su električna i elektromagnetska polja (Bárdos i Baránková, 2010).

Iako se atmosfera oko nas uglavnom sastoji od neutralnih atoma i molekula, uvijek postoji mala količina nabijenih čestica i slobodnih elektrona. Kao što je spomenuto ranije, ako se na te nabijene čestice djeluje električnim poljem na njih će početi djelovati jača sila te će one ubrzavati i početi se sudarati s neutralnim molekulama plina. Prijenos energije između dvije čestice koje se sudare ovisi o omjeru njihovih masa. Kada je omjer mase iona $m_1/m_2 \approx 1$ dolazi do potpune podjele energije s neutralnim česticama pri čemu dolazi do njihova zaustavljanja

nakon svakog sudara. Međutim kada je taj omjer mase elektrona $m_1/m_2 \ll 1$ tada dolazi do razmijene male količine energije i zbog toga dolazi do puno većeg zagrijavanja elektrona. Tako će pod djelovanjem električnog polja doći do sve veće razlike u temperaturi plina i elektrona. Upravo takav način djelovanja je osnova hladne plazme s obzirom da „vrući“ elektroni omogućuju kvalitetnije prevođenje električne energije u slobodne radikale i to bez zagrijavanja plina. Prijenosna energija za čestice otprilike iznosi oko 0,04 eV što je puno manje ako uspoređujemo energiju koja je potrebna za ioniziranje iona ili molekule (10-20 eV) (Misra i sur., 2016).

2.3.1. Tipovi reakcija unutar plazme

Postoje dva glavna procesa koja dovode do stvaranja plazme, a to su ionizacija i rekombinacija. Ionizacija je proces kod kojeg se barem jedan elektron odvaja od atoma ili molekule pražnjenje, a taj se proces događa samo ako je kinetička energija toga elektrona veća od energije ionizacije (rastavljanje na negativno nabijene elektrone i pozitivno nabijene ione) [1] (Niemira i Gutsol, 2011).



Elektroni se sudaraju s molekulama plina i pobuđuju ih u više razine energije te na taj način gube odgovarajuću količinu njihove vlastite energije. Takva čestica može zbog svoje visoke unutarnje energije pokrenuti neku drugu reakciju. Između vrsta u plinovitoj fazi reakcije nastaju zbog neelastičnih sudara elektrona i „težih“ čestica (Nehra i sur., 2008).

Ime reakcije	Reakcija
Eksitacija	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$
Disocijacija	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$
Disocijativno vezanje elektrona	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A + e$
Ionizacija	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$
Disocijativna ionizacija	$e + A_2 \rightarrow A + e$
Rekombinacija	$e + A + B \rightarrow A + B$

Slika 2. Prikaz glavnih reakcija plazme (Nehra i sur., 2008)

Na Slici 2. prikazane su primarne reakcije plazme, a produkti nastali u tim reakcijama reaktanti su u sekundarnim reakcijama (Misra i sur., 2016). Tijekom tretiranja hladnom

plazmom nastaju razne reaktivne vrste kisika i dušika te ozon. Takve reaktivne vrste (radikali) imaju vrlo kratak poluživot pa se često identificiraju dugoživući ioni i neutralne molekule kao što su vodikov peroksid, nitrati i ozon. Jedan od takvih reaktivnih oblika koji nastaju su reaktivni oblici kisika (ROS) kao što su:

- Superoksidni anion (O_2^-)
- Atomski kisik (O)
- Singletni kisik (1O_2)
- Hidroksilni radikal ($OH\cdot$)
- Ozon (O_3)

Mogu se razviti i reaktivni oblici dušika: pobuđeni dušik, atomski dušik (N) te dušikov oksid (N_2O , monoksid (NO), dioksid (NO_2) i didušikov pentoksid (N_2O_5). Na početku tretiranja hladnom plazmom O_2 može biti disociran u atomski kisik djelovanjem vrlo niske elektron energije (Liao i sur., 2018). Zatim slijedi rekombinacija atoma kisika s drugim molekulama kisika pri čemu nastaje O_3 ili s molekulom vode pri čemu tvore hidroksilne radikale ($OH\cdot$) (Misra i sur., 2016).



Hidroksilni radikal je vrlo reaktivan s poluživotom oko 1 ns i lako se može kombinirati za dobivanje dugoživućeg vodikovog peroksida (H_2O_2).



2.3.2. Generiranje hladne plazme

Ovisno o prirodi kemije koja se odvija u hladnoj plazmi te s obzirom na odrednice koje se odnose na poluživot i reaktivnost aktivnih oblika u plazmi razlikujemo tri kategorije hladne plazme. Prvi način je tretman na daljinu gdje plazma može biti pokrenuta protokom dovodnog plina ili rjeđe korištenjem magnetskog polja. Uzorak je na udaljenosti od generatora hladne plazme i tretira se kada je plazma ugašena. Drugi način se temelji na uzorku koji se nalazi

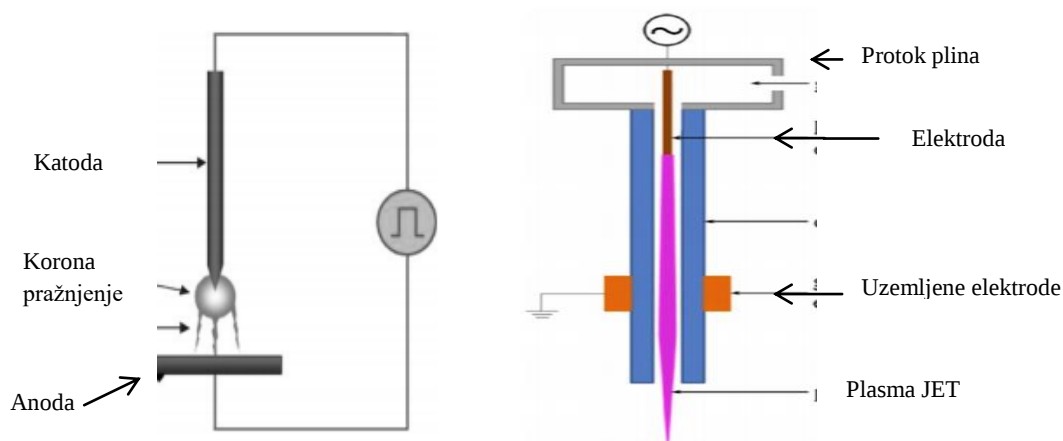
blizu generatora i tretira se s aktivnom plazmom. Zadnji oblik temelji se na kontaktnom elektrodnom sistemu te se uzorak tretira visoko aktivnom plazmom i nalazi se unutar zone stvaranja tj. djelovanja plazme (Niemira, 2012). Za generiranje plazme koristi se više različitih metoda, ali u laboratorijima se ističu tri glavna načina: radio-frekventna plazma, plazma potaknuta mikrovalovima, te plazma potaknuta pražnjenjem istosmjernom strujom i niskom frekvencijom. Pražnjenja mogu biti kontinuirana pri čemu nastaje plazma JET i pulsirajuća kod kojih razlikujemo korona pražnjenja te pražnjenje s dielektričnim izolatorom (Pankaj i sur., 2014).

a.) Korona pražnjenje

Koronska pražnjenja su relativno male električne energije koja se odvijaju pod ili blizu atmosferskog tlaka (Slika 3.). S druge strane pražnjenje je potaknuto jakim električnim poljem a povezano je s žicama malog promjera, iglama tj. elektrodama. Korona pražnjenja postoje u različitim oblicima ovisno o geometrijskoj konfiguraciji elektroda i polaritetu polja. Korona pražnjenje može se dobiti djelovanjem direktne struje (DC) koja se najčešće koristila u tradicionalnim istraživanjima i koristiti se za neprehrambene uzorke. Osim direktne koristi se i izmjenična struja s niskom frekvencijom od oko 60 Hz (Niemira, 2012).

b.) Dielektrično barijerno pražnjenje (eng. *dielectric barrier discharge*, DBD)

Pražnjenje između dvije elektrode koje su odvojene izolatorskim dielektričnim barijerama je proces koji koristi izmjeničnu struju visokog napona i to često na nižim frekvencijama. Takvi uređaji mogu biti različitih oblika od ravnih do paralelnih ploča ili cilindričnih oblika (Pankaj i sur., 2014). Da bi se osigurao pravilan rad plazme elektrode moraju biti odvojene nekoliko milimetara te kroz taj „prolaz“ prolazi plin. Dielektrične barijere osiguravaju homogenost unutar plazme zbog nakupljanja elektrona na dielektrični sloj i ograničavaju struju pražnjenja što omogućuje rad na kontinuirani ili pulsni način (Tendero i sur., 2006). JET plazma se dobiva upuhivanjem plina kroz područje pražnjenja i tada dolazi do njegovog pobuđivanja pri čemu nastaju slobodni radikali (Slika 3.). Tretirani medij nije u direktnom kontaktu s plazmom a s time se smanji zagrijavanje (Misra i sur., 2016).



Slika 3. Prikaz korona pražnjenja (Tendero i sur., 2006) i shematski prikaz plazme JET (Van Vrekhem i sur., 2018)

2.4. Pesticidi

Pesticidi se koriste u modernoj poljoprivredi za kontrolu moguće zaraze usjeva. Prednosti upotrebe uključuju smanjenje gubitaka na usjevima te povećanje proizvodnje po jedinici površine zemlje. Međutim, upotreba pesticida često je povezana sa rizicima za ljude i životinje te ima jako štetne utjecaje na okoliš. Zagađenje okoliša pesticidima postalo je globalni problem s kojim se bave znanstvenici i agencije za zaštitu okoliša diljem svijeta. Nastoje se razviti biokompatibilni pesticidi koji neće imati posljedice na ne-ciljane vrste (Sarangapani i sur., 2016).

Pesticidi su tvari i smjesa više tvari koji se upotrebljavaju u svrhu suzbijanja ili uništavanja bilo koje vrste štetočina. Tu se ubrajaju biljke i životinje koje stvaraju gubitke u procesu proizvodnje, obrade, skladištenja, prijevoza ili stavljanja hrane na tržište, poljoprivrednih proizvoda, hrane za životinje itd. (Željezić i Perković, 2011). Pesticidi dolaze u različitim oblicima kao što su tekućine, prašak, granule, impregnirane kuglice, tablete, trake te koncentрати (Ivić i Galović, 2013). Prema namjeni sredstva za zaštitu bilja (Zakon o održivoj upotrebi pesticida (NN 14/14)) oni se dijele na:

- insekticide (suzbijaju kukce)
- akaricide (suzbijaju grinje)
- nematocide (suzbijaju fitoparazitske nematode)
- limacide (suzbijaju puževe)
- korvifuge (odbijaju napad ptica – repelenti)

- rodenticide (suzbijaju glodavce)
- fungicide (suzbijaju fitopatogene gljive)
- herbicide (suzbijaju korove)
- regulatore rasta (utječu na životne procese bilja drukčije od hranjiva) (Zakon o održivoj upotrebi pesticida (NN 14/14))

O koliko velikoj potrošnji se radi govore sljedeći podaci: u svijetu je 2001. godine potrošeno preko milijun tona aktivne tvari, a prema podacima objavljenim od strane Agencije za zaštitu okoliša (AZO, 2010) u Hrvatskoj je proizvedeno 3840 t aktivne tvari (Željezić i Perković, 2011). Čak manje od 0,1 % pesticida doprije do ciljanih organizama, a ostalih 99,9 % izgubi se u životnoj sredini (Despotović, 2014). Kako bi se postiglo djelovanje pesticida na točno određeni organizam, trebalo bi se djelovati na određene kemijske procese u njegovom organizmu kako bi se ugrozile životne funkcije tog organizma. Problem nastaje što takvi kemijski procesi funkcioniraju na sličan način i kod drugih organizama te se onda djeluje i na njih (Ivić i Galović, 2013).

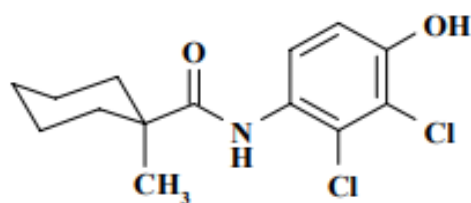
U tlo dopijevaju raspršivanjem na površinama, ali mogu dospjeti prijenosom putem zraka ili u slučaju navodnjavanja vodom koja je već kontaminirana pesticidima. Osim direktne upotrebe, može doći do taloženja pesticida, ispiranja s usjeva, oticanja s površine zemljišta i sl. (Despotović, 2014). Pesticidi u vodu mogu dospjeti na četiri načina: širenjem izvan područja za koje su namijenjeni, onečišćenjem tla putem kiše, ispiranjem tla i otjecanjem u podzemne vode te slučajnim ili namjernim izlivanjem u vodu (Ivić i Galović, 2013). Količina dospjelog pesticida na tlo ovisi o nekoliko čimbenika kao što su: svojstva biljne površine, kemijska formulacija i metoda primjene te klima i klimatske promjene (Pose-Juan i sur., 2011).

2.4.1. Fenheksamid

Fenheksamid (N-(2,3-diklor-4-hidroksifenil)-1-metilcikloheksan-karboksamid) je zaštitni fungicid koji pripada u skupinu hidroksianilida. Ovaj fungicid je postao dostupan 1999. godine u više europskih zemalja, a od tada je brzo postao jedan od najčešće korištenih kemikalija za uklanjanje *Botrytis cinerea* i *Monilinia* spp. u uzgoju grožđa, voća i povrća (Couderchet, 2003). Način djelovanja fungicida na gljive je različit i ovisi o samoj vrsti na

koju se djeluje te o pokretljivosti i djelovanju fungicida. Aktivni sastojci koriste različite mehanizme za uništavanje gljiva.

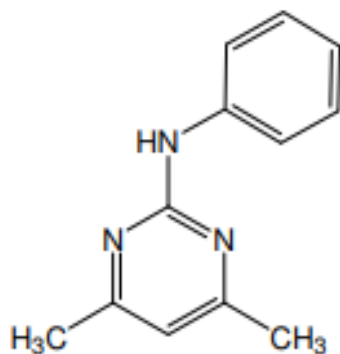
U primjeni aktivni sastojci mogu ciljano djelovati na određeni enzim, protein ili životnu funkciju za uništavanje gljive, ali mogu također djelovati na više enzima, proteina i životnih funkcija te tako poboljšati svoje djelovanje (Ivić i Galović, 2013). Kao i drugi korišteni pesticidi i fenheksamid može doći u prirodne vodene ekosustave i to na različite načine: slučajno tijekom proizvodnje, tijekom samog korištenja (primjena zračnog spreja) te tijekom površinskog otjecanja vode (Lambropoulou, 2011).



Slika 4. *Kemijska struktura fenheksamida (FAO, 2005)*

2.4.2. Pirimetanil

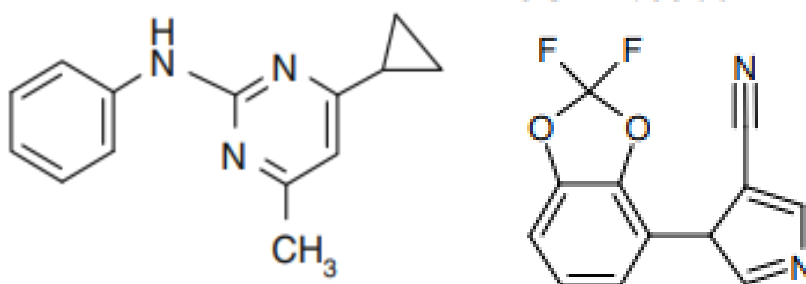
Pirimetanil (N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin) je fungicid anilinopirimidina, a djeluje tako da inhibira lučenje hidroliziranih enzima od strane gljivica koji su potrebni za proces infekcije. On djeluje tako da blokira sposobnost gljivica da se razgrade i probavljaju biljna tkiva te na taj način zaustavljaju prodor i razvoj bolesti (FAO, 2014). Pirimetanil je jedan od najzastupljenijih fungicida uopće korištenih, a najčešće se koristi za tretiranje vinograda. Istraživanja su pokazala da se na poljoprivrednim zemljištima uglavnom nalaze u koncentracijama od 0,06 do 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Bernabo i sur., 2017). Najčešće se koristi kao sredstvo za kontrolu *Botritis cinerea* spp. tijekom cijele proizvodnje od kontroliranja grožđa, mošta, fermentacije. Ali koristi se i za suzbijanje sive plijesni na voću, povrću i ukrasnim kulturama (Kanetis i sur., 2007).



Slika 5. Kemijska struktura pirimetanila (FAO, 2014)

2.4.3. Smjesa ciprodinila i fludioksonila

Ciprodinil (4-ciklopropil-6-metil-N-fenilpirimidin) je sustavni fungicid s translaminarnim djelovanjem koji se preporučuje za prevenciju i liječenje raznih gljivičnih bolesti koje zahvaćaju vinovu lozu, voće i povrće. Fludioksonil [4(2,2-difluoro-1,3-benzodioksol-4-il)-1H-pirol-3-karbonitril] je kontaktni fungicid koji se preporučuje za kontrolu *Botritis cinerea*. Ova dva pesticida dosta često se primjenjuju zajedno u smjesi nazvanoj Switch. Switch 62,5 WG je kombinirani pesticid dviju djelatnih tvari ciprodinila (37,5 %) i fludioksonila (25 %). Upravo zbog kombinacije tih djelatnih tvari Switch zapravo djeluje na sve faze u životnom ciklusu sive plijesni. Obje djelatne tvari Switch-a imaju nisku topivost u vodi, visoku topivost u ne-polarnim otapalima i visoki afinitet prema organskoj tvari tla. Fludioksonil djeluje površinski i ne ulazi u biljku u dublje slojeve te potiče sintezu glicerola koji onda blokira rast stanica u gljivicama (Marin i sur., 2003). S druge strane, ciprodinil ulazi u biljno tkivo i sprečava rast micelija (Pose-Juan, 2011), a dokazano je i da djeluje na inhibiranje bio-sinteze metionina i drugih tionskih aminokiselina koje su bitne za formiranje proteina u gljivicama (Karadag i Ozhan, 2015).



Slika 6. Kemijska struktura ciprodinila (Liu i sur., 2011) i fludioksonila (FAO, 2009)

2.5. Razgradnja pesticida

Pesticidi su prisutni u svim slojevima lokaliteta: tlu, sedimentu, kanalizaciji i podzemnoj vodi te se zbog toga postupak razgradnje sastoji od različitih metoda i pristupa ovisno o kakvom se mediju radi. Mikroorganizmi nisu uspjeli dosada razviti dobar način biorazgradnje, tj. mogućnost detoksikacije i metaboliziranja kemijskih molekula u pesticidima (Đokić i sur., 2012). Osim prirodne biorazgradnje postoji i postupak remedijacije tj. uklanjanja pesticida iz okoliša na način da nastane što manje sporednih produkata. Za uklanjanje pesticida iz tla i sedimenata koriste se postupci nisko-temperaturne termičke desorpcije, spaljivanja, fitoremedijacije i bioremedijacije. Za obradu vode najčešće se koriste kemijski postupci te sve veću primjenu imaju fotokatalitički procesi (Ivić i Galović, 2013). Kemijski procesi poput oksidacije klorom ili ozonom ne mogu mineralizirati sve organske tvari. Od tradicionalnih metoda često se koristi i adsorpcija na aktivnom ugljenu, međutim mana je prijenos zagađivača bez njihova dodatnog raspada. Fotokatalitički procesi tu nude mnogo prednosti: kompletnu oksidaciju organskih tvari, dostupnost jeftinih katalizatora koji se mogu jednostavno primijeniti u reaktorski sustav te oksidacija tvari mjerenih u ppb-ima. Kao dosad najbolji katalizator pokazao se TiO_2 posebno za razgradnju vrlo postojanih spojeva (Devipriya i Yesodharan, 2005). Osim spomenutih koriste se još elektrokemijski procesi, Fentonov proces i ultrazvuk, a u zadnje vrijeme sve se više istražuje utjecaj hladne plazme na razgradnju pesticida (Sarangapani i sur., 2016).

2.5.1. Razgradnja pesticida hladnom plazmom

Postoje razlike u primjeni hladne plazme ovisno o kakvom mediju se radi. Tekućine za razliku od plinova imaju veću gustoću čestica pa se elektroni ne mogu tako brzo kretati zbog vrlo kratkog srednjeg slobodnog puta, a imaju i veći ionizacijski potencijal. Ovisno o eksperimentalnim uvjetima postoje teorije za nastajanje plazme u tekućinama. Teorija mjehurića zapravo se temelji na tome da pražnjenje uključuje dvije faze: tekuću i plinovitu. Pokretanje električnog pražnjenja odvija se u plinskoj fazi, a zatim se raširuje na tekućinu dok su izboji plazme zapravo inicirani formiranjem tj. postojanjem područja niske gustoće i mikromjehurića (Gasanova, 2013). Druga teorija koja se često istražuje je teorija direktne ionizacije koja govori da električno pražnjenje u tekućinama može nastati bez stvaranja mjehurića plina nego izravnom ionizacijom molekula i atoma u tekućini (Starikovskiy i sur., 2011). Također, veliki utjecaj na pokretanje električnog pražnjenja u tekućem mediju ima i električna vodljivost. U tekućinama, električno pražnjenje prenose solvatirani ioni, a ne

slobodni elektroni kako bi se očekivalo jer oni utječu na veće širenje električnog pražnjenja. Velika otpornost destilirane vode omogućuje da se ona upotrebljava kao izolator (Gasanova, 2013). Istraživanja su pokazala da će se kvalitetniji tretman ostvariti ako se postigne maksimalan kontakt plazme i tretirane otopine. Kontaktno orijentirani reaktori ostvarili su efikasnost uklanjanja oko 145 puta veće od bezkontaktnih reaktora (Stratton i sur., 2015).

Hladna plazma može razgraditi ostatke pesticida od mnogo različitih organokloriranih i organofosforinih pesticida sa različitih supstrata. Ključno za proces razgradnje je postojanje reaktivnih oblika nastalih plazma pražnjenjem, uključujući i radikale koji se onda mogu iskoristiti za napredni proces oksidacije (Bourke i sur., 2018). Provedena su mnoga istraživanja gdje se upravo promatralo kako plazma djeluje na razgradnju pesticida. Sarangapani i sur. (2016) proveli su istraživanje u kojem su promatrali razgradnju tri različita pesticida koji su tretirani na jagodama. Radilo se o diklorovosu, endosulfanu i melationu. Koriste se kao jako kvalitetni insekticidi no stvaraju velike probleme zbog otjecanja iz usjeva u površinske i podzemne vode. Kod tretiranja korišteno je dielektrično barijerno pražnjenje pod određenim naponom pri čemu se pokazalo da je dobar izvor reaktivnih kisikovih i dušikovih vrsta. Najveća razgradnja postignuta je za insekticid diklorovos gdje je razgrađeno čak 78, 98 % tog pesticida. Krajnji produkti razgradnje bile su jednostavnije manje toksične molekule te se postotak razgradnje povećavao proporcionalno s vremenom obrade i naponom što zapravo slijedi kinetiku prvog reda. Dokazano je da je hladna plazma učinkovita i kvalitetna metoda za obradu vode te da koristi dosta manji unos energije ako se uspoređuje sa konvencionalnim metodama.

Slično istraživanje vezano u razgradnju pesticida diklorovosa proveli su i Bai i sur. (2010). Dokazali su da korištenjem hladne plazme dolazi do brze razgradnje u vrlo kratkom vremenu izloženosti i za to su odgovorni reaktivni oblici kisika. Također, tretman je bio puno efikasniji kada se djelovalo na manje koncentracije pesticida. Radni parametri tj. uvjeti po kojima se odvija tretiranje veoma utječu na konačan ishod tretmana. Nastali nusprodukti su daleko bezopasniji od samog diklorovosa. Vrlo reaktivne kisikove vrste nastaju i korištenjem atmosferske plazme JET generirane primjenom radio-frekventnog napona na vrlo niskim temperaturama. Metastabilni kisik i atomski kisik velikom brzinom reagiraju s toksičnim tvarima na površini pa se zbog toga koriste kao idealna metoda za površinsku dekontaminaciju opreme i uređaja. Ovakvi rezultati dobiveni su promatranjem pesticida

malationa gdje je uporabom plazme došlo do pucanja S-C veza te su produkti uglavnom bili bezopasniji (malakson) (Zhu i sur., 2010).

2.6. Metode identifikacije pesticida

Kemijska i fizikalna svojstva pesticida mnogo se razlikuju. Neki spojevi sadrže halogene, neki sumpor, fosfor ili dušik, a mnogi od njih su dosta hlapivi i upravo ta raznolikost stvara probleme za pronalaženje jedinstvene metode za njihovo identificiranje kao i otkrivanje njihovih međuprodukata. Metode za određivanje razine pesticida u tragovima u zadnjem desetljeću dosta su se izmijenile. Najstarija metoda korištena je još 1970. godine i tada je upotrebljena plinska kromatografija (GC) u kombinaciji s detektorom elektrona. Danas se GC najčešće koristi u kombinaciji s masenom spektrometrijom (MS) (Alder i sur., 2006).

2.6.1 Kromatografske metode identifikacije

Plinska kromatografija je zbog visoke osjetljivosti, dobre rezolucije, točnosti i preciznosti dugo bila glavna metoda za određivanje pesticida, ali u današnje vrijeme svojstva pesticida su se promijenila. Pesticidi koji se koriste su uglavnom polarni i termički nestabilni što je jako nepogodno za GC analizu pogotovo ako se radi o izrazito polarnim i hlapivim molekulama (Reynolds i sur., 2005). Tekućinska kromatografija predstavlja tehniku razdvajanja složenih smjesa a samo razdvajanje temelji se na različitoj raspodjeli komponenata između stacionarne i mobilne faze. Analiti prolaze kroz kromatografsku kolonu pod visokim pritiskom i oni koji formiraju jače veze sa stacionarnom fazom se sporije eluiraju sa kolone a samim time imaju i veća retencijska vremena. Masena spektrometrija je analitička metoda kojom se razdvajaju naelektrizirane čestice prema odnosu mase i naboja. Kod kromatografskih tehnika identifikacija analita vrši se uglavnom uspoređivanjem retencijskih vremena nepoznatih supstanci i standarda pod istim eksperimentalnim uvjetima (Radišić, 2013).

Razna istraživanja provedena su s ciljem razvijanja najbolje metode za identificiranje ostataka pesticida. Hetherthorn i sur. (2004) uspjeli su razviti metodu koja se može koristiti za identificiranje veće količine pesticida (u ovom slučaju 73 pesticida). Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti u kombinaciji s tandemskim MS-om (MS/MS) (eng. *tandem mass spectrometry*) pokazala se kao djelotvorna metoda visoke djelotvornosti i selektivnosti. Veoma niske granice detekcije i kvantifikacije dobivene su i kod analiziranja 16 različitih pesticida na uzorcima voća metodom LC-MS/MS-a (Radišić, 2013). Alder i sur.

(2006) uspoređivali su metode plinske i tekućinske kromatografije u kombinaciji s masenom spektrometrijom. Ni jedna od metoda nije se pokazala u potpunosti odgovarajuća za identificiranje ostataka pesticida, međutim LC-MS/MS se pokazala dostupnijom metodom u smislu šireg opsega, povećane osjetljivosti i selektivnosti te zbog neupotrebljavanja derivatizacije.

2.6.2. Blisko-infracrvena spektroskopija (NIRs, eng. *Near Infra Red Spectroscopy*)

Blisko-infracrvena spektroskopija obuhvaća područje elektromagnetskog spektra između 750 i 3000 nm, a većina organskih materijala na tim valnim duljinama ima definirana svojstva refleksije ili transmitance (Badr Eldin, 2011). NIR spektroskopija se primjenjuje u kontroli kvalitete hrane, farmaceutskoj industriji, biomedicini te u sektoru za zaštitu okoliša (Armenta i sur., 2007). Sve se više pokazuje interes upravo za NIR spektroskopiju a jedan od razloga je i snimanje spektara za čvrste i tekuće uzorke bez prethodne obrade, brzina metode, ali i predviđanje fizikalnih i kemijskih parametara iz jednog spektra (Blanco i Villaroya, 2002). Osim toga, nije potrebno koristiti kemikalije i jednostavna je za rukovanje.

Glavni nedostatak NIR spektroskopije je mogućnost preklapanja spektara te potreba za kalibracijom za svaki novi uzorak. Na NIR spektroskopiju utječe niz kemijskih, fizikalnih i strukturnih svojstava uzoraka te je zbog tog razloga potrebno koristiti posebne kemometrijske metode za obradu podataka, a jedna od najčešće korištenih je Analiza glavnih komponenata ili PCA analiza (eng. *Principal Component Analysis*). Kada su uzorci analizirani, sastavlja se matematički model koji onda opisuje odnos između specifičnih značajki spektra i karakteristika uzorka koji se promatraju (Badr Eldin, 2011). Armenta i sur. (2007) uspjeli su kvalitetno analizirati uzorke (njih 120) insekticida buprofezina NIR spektroskopijom te kasnijim PLS modelima za statističku obradu podataka. Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (eng. *Partial Least Squares Regression*, PLS) je statistička metoda koja se najčešće koristi u kemometriji a njezin cilj je da reducira broj komponenti na manji skup koji nije međusobno koreliran. Analiziranje je provedeno brzo i precizno, bez prethodne obrade uzoraka i bez korištenja kemikalija te za uspoređivanja s podacima obrađenim kromatografskim metodama. Brunet i sur. (2009) također su koristili NIR spektroskopiju za identificiranje spojeva u klordekonu, insekticidu koji se koristio najčešće za tretiranje banana na plantažama. Pokazalo se da je učinkovitija analiza provedena u uzorcima s manjim koncentracijama klordekona. Također, dokazali su da je i 80 % uzoraka pravilno klasificirano NIR spektroskopijom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja bio je analizirati djelovanje tretmana hladnom plazmom na tri različita pesticida te na taj način odrediti učinkovitost tretmana. Tretman je proveden na tri pesticida: fenheksamid, pirimetanil i smjesi dva pesticida: fludioksonila i ciprodinila. Uzorci su tretirani plazmom JET uz korištenje argona pri tri različita protoka ($40, 60$ i 80 mL min^{-1}) u trajanju od $15, 30$ i 45 min . Pesticidi fludioksonil i ciprodinil tretirani su i hibridnim visokonaponskim pražnjenjem također uz korištenje argona ali u trajanju od $10, 20$ i 30 min na frekvencijama od $60, 90$ i 120 Hz .

3.2. Materijali

3.2.1. Priprema otopine fenheksamida

Fungicid fenheksamid koji je korišten u eksperimentu na tržište plasira Bayer CropScience pod imenom Teldor SC 500. Za komercijalnu upotrebu koristi se koncentrirana suspenzija masene koncentracije 500 g L^{-1} ($w = 42,80 \%$). Prije svakog eksperimenta pripremljene su otopine koncentracija ($2, 5$ i 10 mg L^{-1}) koje su zatim korištene u tretmanima plazmom.

3.2.2. Priprema otopine pirimetanila

U eksperimentima su korištene otopine pirimetanila koncentracija od $2, 5$ i 10 mg L^{-1} . Korišteni fungicid na tržište stavlja tvrtka Agriphar S.A. pod nazivom Pyrus 400 SC a koristi se kao koncentrirana suspenzija (400 g L^{-1} , $w = 36,70 \%$). Također, čistoća koncentrirane suspenzije bila je $975 \geq \text{g kg}^{-1}$.

3.2.3. Priprema otopine fludioksonila i ciprodinila

Za eksperiment je korišten fungicid pakiranja 100 g a na tržište ga stavlja Sygenta Crop Protection AG pod nazivom Switch 62,5 WG. On je kombinirani fungicid dviju djelatnih tvari ciprodinila i fludioksonila. Sastav ovakvog kombiniranog fungicida je 375 g L^{-1} ciprodinila i 250 g L^{-1} fludioksonila. Kako bi se dobile već spomenute koncentracije ($2, 5$ i 10 mg L^{-1}), određena količina fungicida koji se nalazi u obliku samodispergirajućih valjkastih granula je odvagana i otopljen u odmjernoj tikvici od 100 mL kako bi se mogla tretirati.

3.2.4. Otopina acetonitril-voda

Acetonitril ili etil nitril (C_2H_3N) je poznat kao polarno organsko otapalo. On je bezbojan te je najjednostavniji organski nitril a za ovaj eksperiment priređen je u omjeru 1:1 (acetonitril i destilirana voda).

3.2.5. Oprema

- Plazma JET s 3 elektrode
- Hibridni plazma uređaj:
 - izvor napajanja (120 W, 4mA; 1200 W, 40 mA slow start), Spellman, UK
 - osciloskop Hantek DS05202BM s naponskom sondom Tektronix P6015A
 - pumpa Masterflex Easyload 1/PTM milipore
 - rotirajuća sklopka s elektromotorom
- Elektrode:
 - visokonaponska elektroda: nehrđajući čelik, Microlance TM 3,81 cm
 - točkasta elektroda uzemljenja
- NIR spektrometar (Control Development, Inc., NIR-128-1.7-USB/6.25/50 μ m)
- LC- MS/MS uređaj:
 - kolona Phenomenex Kinetex 2,6 μ m C18 100 Å 100x2,1 mm
 - MS-detektor: AB SCIEX 4500 QTRAP
 - UPLC: Eksigent Ekspert Ultra LC 1007
- UV-Vis spektrometar SECOMAM UviLine 9400 Spectrophotometer, Secomam Groupe Aqualabo, France
- pH metar, digitalni konduktometar, HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310
- Infracrveni termometar PCE-777, PCE Instruments, Njemačka
- Tresilica
- Ultrazvučna kupelj
- Automatske pipete
- Filter papir i filter disk 0,02 μ m

3.2.6. Oznake uzoraka

Oznake uzoraka objašnjavaju prvenstveno o kojem se pesticidu radi, koji tretman je korišten i pri kojim uvjetima. Tretman plazmom JET proveden je na sva tri pesticida, korištenjem sva tri protoka (40, 60 i 80 mL min⁻¹) i trajao je 45 min. Alikvot je uziman svakih 15 min. Tretman hibridnom plazmom proveden je na pesticidima fludioksonilu i ciprodinilu pri tri različite frekvencije (60, 90 i 120 Hz) kroz 10, 20 i 30 min. Kroz oba provedena tretmana koristio se plin argon.

Tablica 1. Prikaz objašnjenja oznaka uzoraka

		Oznake uzoraka
Vrste tretmana	Hibridna plazma	H
	Plazma JET	PJ
Uvjeti tretmana	Vrijeme tretmana (min) PJ- 15/30/45 min H-10,20,30 min	PJ- 1/2/3 H-10,20,30
	Korišteni plin (argon)	Ar
	Frekvencija (Hz)	60,90,120 Hz
	Protok (mL min ⁻¹)	40, 60, 80 mL min ⁻¹
Korišteni pesticidi	Fenheksamid	F
	Pirimetanil	P
	Ciprodinil/Fludioksonil	S

Kao primjer navodim P 60-2 koji označava uzorak pesticida pirimetanila (P) tretiranog plazmom JET pri protoku od 60 mL min⁻¹ (60) kroz 30 min (2). Također, oznaka SH 120-20 označava da su pesticidi ciprodinil i fludioksonil tretirani hibridnom plazmom kroz 20 min i pri frekvenciji od 120 Hz.

Tablica 2. Prikaz provedenih tretmana

Pesticid	Vrsta tretmana	Vrijeme	Protok	Oznaka		
Fenheksamid	Plazma JET	15	40	F 40-1	F 40-2	F 40-3
		30	60	F 60-1	F 60-2	F 60-3
		45	80	F 80-1	F 80-2	F 80-3
Pirimetanil		15	40	P 40-1	P 40-2	P 40-3
		30	60	P 60-1	P 60-2	P 60-3
		45	80	P 80-1	P 80-2	P 80-3
Ciprodinil Fludioksonil		15	40	S 40-1	S 40-2	S 40-3
		30	60	S 60-1	S 60-2	S 60-3
		45	80	S 80-1	S 80-3	S 80-3

Pesticid	Vrsta tretmana	Vrijeme tretmana	Frekvencija	Oznaka uzorka		
Ciprodinil Fludioksonil	Hibridna plazma	10	60	SH 60-10	SH 60-20	SH 60-30
		20	90	SH 90-10	SH 90-20	SH 90-30
		30	120	SH 120-10	SH 120-20	SH 120-30

Oznake netretiranih uzoraka:

- FN- fenheksamid netretirani
- PN-pirimetanil netretirani
- SN-ciprodinil/fludioksonil netretirani

3.3. Metode rada

3.3.1. Tretman otopina pesticida plazma JET izvorom

Za tretiranje sva tri fungicida koristila se plazma JET s tri staklene kapilare (duljina: 7,5 cm, unutarnji promjer: 0,1 cm) koje su pričvršćene na teflonsko kućište (Slika 7). U središtu tih kapilara nalazi se bakrena elektroda promjera 100 μm te je spojena na izvor visokog napona.

Budući da je snaga svakog izvora 4W a ukupna ima 3 elektrode, snaga cijele plazme JET je 12W. Kao radni plin korišten je argon čistoće 99,99 %. Pripremljeni fungicidi tretirani su kao otopine od 100 mL pri protoku argona od 40 mL min⁻¹, 60 mL min⁻¹ i 80 mL min⁻¹. Pri svakom protoku, svaki od navedenih fungicida tretiran je po 30 min na sobnoj temperaturi. Svakih 15 min (15, 30 i 45 minuta) se mjerila temperatura uzorka. Također, tada je i uziman alikvot od 5 mL koji se kasnije prebacuje u kivetu sa pripremljenom smjesom acetonitril-voda. Netretiranom uzorku, uz određivanje temperature, određena je i pH vrijednost, električna vodljivost te koncentracija peroksida te otopine. Nakon svakog tretmana, tj. nakon 45 min tretiranja pri svakom od tri protoka također su izmjereni fizikalno-kemijski parametri te koncentracija nastalih peroksida pomoću indikatorskih listića. Nakon toga uzorci su pohranjeni u plastične kivete te su čuvani do sljedeće analize u hladnjaku na 4 °C.



Slika 7. *Tretman plazmom JET (vlastita slika)*

3.3.2. Tretman hibridnom plazmom

Tretmanom visokonaponskim pražnjenjem u hibridnom plazma reaktoru tretiran je uzorak smjese fludioksonila i ciprodinila. Tretman se provodio pri tri različite frekvencije od 60, 90 i 120 Hz i to kroz vrijeme od 10, 20 i 30 min. Hibridna plazma sastoji se od pulsnog visokonaponskog generatora (Spellman, UK) koji se koristi za generiranje plazme te je spojen u strujni krug uz serijski spojene otpornike ukupnog otpora 9,5 MΩ, te kondenzatora kapaciteta 0,75 nF. Rotirajućom sklopkom s regulatorom frekvencije uz kontrolnu jedinicu

napajanja omogućeno je podešavanje frekvencije pojavnosti plazma pražnjenja. Hibridna plazma je kombinacija tekućinskog i plinskog plazma pražnjenja pa je tako jedna elektroda (igla, Microlance TM, nehrđajući čelik) bila smještena s donje strane te uronjena u uzorak. S druge strane, elektroda uzemljenja od nehrđajućeg čelika se nalazila malo iznad površine tretiranog uzorka. Kroz igličnu visokonaponsku elektrodu upuhivao se radni plin, u ovom slučaju argon čistoće 99,99 %. Ovakva konfiguracija elektroda naziva se točka-točka. Nakon završetka svakog tretmana izlazni napon se mjerio sondom (Tektronix P6015A) koja je dodatno spojena na osciloskop (Hantek DS05202BM). U tretiranim uzorcima volumena (100 mL) kao i kod tretmana plazmom JET praćena je temperatura, pH, električna vodljivost kao i koncentracija vodikova peroksida nakon 10, 20 i 30 minuta tretiranja pri svakoj frekvenciji. Također, u uzorku smjese fludioksonila i ciprodinila koncentracija peroksida određivana je spektrofotometrijski (UV-Vis spektrometar SECOMAM) mjerenjem apsorbancije, a pomoću indikatorskih listića mjerena je i koncentracija nastalih nitrata i nitrita. Uziman je i alikvot od 5 mL nakon svakog tretmana koji se kasnije koristio za analize tretirane otopine pesticida.

3.3.3. Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava

Za određivanje pH vrijednosti korišten je digitalni pH metar (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI11310). Elektroda se uranjala u uzorak te se zatim čekala stabilizacija vrijednosti na uređaju. Na isti način određivala se i električna vodljivost uz korištenje druge elektrode (HI763100). Mjerenje pH vrijednosti kao i električne vodljivosti provodilo se prije tretiranja uzorka te nakon svakog provedenog tretmana.

3.3.4. Određivanje temperature uzorka

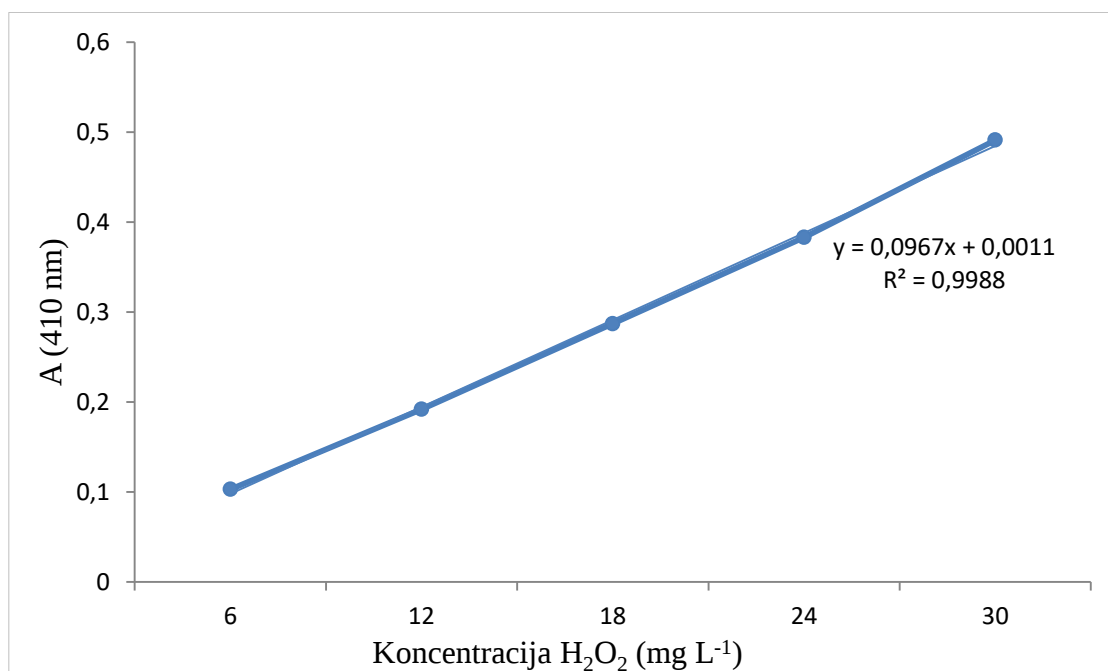
Za određivanje temperature koristio se digitalni infracrveni termometar (InfraRed Thermometar, PCE-777, PCE Instruments, Njemačka). Također, temperatura se mjerila kod netretiranog uzorka i nakon svakog tretmana tako da se uređaj postavljao iznad uzorka u laboratorijskoj čaši te se vrijednost očitala na njegovom zaslonu.

3.3.5. Određivanje koncentracije slobodnih radikala u uzorcima

Koncentracija vodikovog peroksida mjerena je na dva različita načina. Korišteno je mjerenje na način uranjanja indikatorskih listića (Quantofix Peroxyde 25, Macherey-Nagel, Germany) u tretirani uzorak nakon čega možemo koncentraciju peroksida odrediti prema jačini nastale

boje na aktivnom mjestu listića. Koristi se kao vrlo brza metoda za određivanje raspona koncentracija od 0,5 do 25 ppm H_2O_2 .

Osim indikatorskih listića za određivanje koncentracije vodikovog peroksida korištena je i spektrofotometrijska metoda titanovim reagensom. Reagens se priprema otapanjem 1 g titan (IV) oksida u 100 mL vruće sumporne kiseline, te dugotrajnim zagrijavanjem ($190\text{ }^\circ\text{C}$) uz miješanje kroz duže vrijeme. Otapanje se završava kada titan postane proziran te se tada hladi na sobnu temperaturu i razrjeđuje s destiliranom vodom. Volumen od 1 mL pripremljenog titanovog reagensa pomiješa se s 2 mL uzorka te se prebaci u kivetu. Na spektrofotometru se očitava apsorbancija pri 410 nm te se iz napravljenog baždarnog dijagrama (Slika 8) očitava koncentracija vodikovog peroksida u uzorku.



Slika 8. Baždarni dijagram koji pokazuje ovisnost apsorbancije o koncentraciji H_2O_2

Koncentracija nitrata i nitrita određivana je uranjanjem listića (Quantofix Nitrate/Nitrite test strips, Macherey-Nagel Germany) u uzorak gdje također dolazi do promjene boje na aktivnom mjestu (u ovom slučaju dolazi do promjene boje u ružičasta boju).

3.3.6. Određivanje koncentracije pesticida LC-MS/MS metodom

Postupak se sastoji od dva dijela a oni obuhvaćaju pripremu uzorka i provođenja analize.

a.) Priprema uzoraka za analizu

Prije samog tretmana i neposredno nakon tretmana iz reaktora se izdvaja alikvot od 5 mL uzorka koji se prebacuje u kivetu. U uzorak u kiveti dodaje se 50 mL smjese acetonitril-voda u omjeru 1:1 te se kiveta stavlja na tresilicu tijekom sat vremena. Nakon ekstrakcije smjesa se mora profiltrirati prvo na filter papiru pa zatim na filter disku promjera 0,02 μm . Na kraju se profiltrirani uzorak injektira u vijalice volumena 1,5 mL i spreman je za analizu.

b.) Analiza LC-MS/MS metodom

Uzorci koji su pohranjeni u vijalice su injektirani u uređaj i provedena je analiza. Korištena je LC-MS/MS metoda za određivanje ostataka pesticide u hrani po normama: HRN EN ISO 12393-1:2013, 12393-2:2013 i 12393-3:2013. Kromatografski uvjeti metode su:

- Mobilna faza A: 90 % voda, 10 % methanol + 5 mM NH_4Ac (acetat)
- Mobilna faza B: 10 % voda, 90 % methanol + 5 mM NH_4Ac
- Temperatura kolone: 40 °C
- Protok kroz kolonu: 0,4 mL min^{-1}
- Volumen ubacivanja uzorka: 30 μL
- Trajanje: 20 min.

3.3.7. NIR spektroskopija

Pripremljeni uzorci na način kakav je prethodno opisan upotrebljeni su i za snimanje spektara u blisko-infracrvenom području ($\lambda = 904 \text{ nm} - 1699 \text{ nm}$ pomoću NIR spektrometra (Control Development, Inc., NIR-128-1.7-USB/6.25/50 μm) s instaliranim Control Development softverom SPEC 32. Svaki uzorak je sniman tri puta a kao rezultat se uzima jedan spektar koji predstavlja srednju vrijednost.

Analiza glavnih komponenata (eng. *Principal Component Analysis, PCA*) omogućuje analizu podataka bez postavljenog fizičkog modela. Preko PCA analize može se brzo procijeniti struktura podataka prije same kvantifikacije ili analize fizikalno-kemijskih parametara (Cvetković, 2017). PCA prikazuje obrazac sličnosti opažanja i varijabli te ih prikazuje kao

točke na modelu. Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (eng. *Partial Least Squares Regression, PLS*) korištena je za predviđanje, odnosno analizu skupa ovisnih varijabli iz skupa neovisnih varijabli, tj. predviđanja rezultata. Za modele se izračunavaju koeficijenti determinacije za kalibraciju, validaciju i predikciju PLS modela te pripadajuće vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (eng. *root mean squared error, RMSE*). Koeficijent determinacije (R^2) je uvijek vrijednost između 0 i 1, te što je ta vrijednost bliža 1, to je bolje slaganje zavisne i nezavisne varijable (Gajdoš Kljusurić i sur., 2017).

U ovom radu korištene su PCA analiza i PLS modeli za statističku obradu podataka. Za PCA analizu korišten je program Statistica v. 8.0. (StatSoft, Inc, Tulsa, OK, USA) dok je za PLS modele korišten program Unscramble X (Camo Software, Oslo, Norveška).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Utjecaj plazme JET na fizikalno-kemijska svojstva otopina fenheksamida i pirimetanila

Nakon provođenja eksperimenta izmjereni su fizikalno-kemijski parametri kako bi se uočile promjene stabilnosti pesticida. U Tablici 3. prikazani su rezultati fizikalno-kemijskih parametara (temperature, pH i električne vodljivosti) za fenheksamid i pirimetanil nakon tretmana plazmom JET pri protocima plina argona od 40, 60 i 80 mL min⁻¹ te u trajanju od 15,30 i 45 min.

Tablica 3. *Fizikalno-kemijski parametri uzoraka fenheksamida i pirimetanila nakon tretmana plazmom JET*

Uzorci Netretirani		T_1	Uzorci	T_2	pH ₁	pH ₂	σ_1 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	σ_2 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Fenheksamid	FN	19,9	F 40-1	28,0	6,92	3,07	8,66	80,10
			F 40-2	32,0				
			F 40-3	37,5				
			F 60-1	26,3		2,92		88,10
			F 60-2	30,6				
			F 60-3	35,5				
			F 80-1	27,1		2,72		87,10
			F 80-2	29,2				
			F 80-3	31,7				
Pirimetanil	PN	20	P 40-1	29,5	7,43	4,94	25,29	55,60
			P 40-2	35,0				
			P 40-3	39,5				
			P 60-1	27,5		5,07		50,60
			P 60-2	32,6				
			P 60-3	35,6				
			P 80-1	26,5		5,90		48,40
			P 80-2	31,5				
			P 80-3	34,8				

Iz Tablice 3. može se uočiti porast temperature u svim uzorcima u odnosu na netretirane uzorke. Kod tretiranja fenheksamida temperatura se najviše povisila pri protoku od 40 mL min⁻¹ nakon tretmana od 45 min (uzorak F 40-3; $\Delta T = 17,6$ °C). Također, temperatura otopine pirimetanila se najviše povisila pri istim uvjetima provođenja tretmana (uzorak P 40-3; $\Delta T = 19,5$ °C). Dakle, u većini uzoraka taj je porast blagi, ali do najvećeg povećanja temperature dolazi kod otopine fungicida pirimetanila gdje se temperatura povećala skoro za 20 °C. Cabras i sur. (2001) navode da najviša prosječna temperatura od 32, 8 °C pri kojoj su pratili stabilnost fenheksamida nije utjecala na promjene u njegovoj kemijskoj strukturi i moguću razgradnju, a prema sigurnosno- tehničkom listu temperatura skladištenja može biti do 40 °C (Bayer Crop Science, 2017). Prema sigurnosno-tehničkom listu pirimetanila navedeni se pesticid ne smije zagrijavati iznad 150 °C. Iako, Smilanick i sur. (2006) navode da se postotak razgradnje pesticida povećava iznad temperature od 30 °C. Prema tome, temperatura u ovom slučaju ne bi utjecala na razgradnju fenheksamida, dok bi imala mali utjecaj na razgradnju pirimetanila. Kieft i sur. (2006) dokazali su da povećanjem korištene snage u plazma reaktoru dolazi i do povećanja temperature (oko 65 °C) zbog sudara elektrona i drugih molekula te stvaranja vibracijske energije.

Kod svih uzoraka može su uočiti značajan pad pH vrijednosti i povećanje električne vodljivosti. Najveći pad uočen je (Tablica 3.) kod tretmana provedenog pri protoku od 80 mL min⁻¹ nakon 45 min (uzorak: F 80-3; pH₂=2,72). Također, do većeg je sniženja pH došlo u uzorcima fenheksamida, nego u uzorcima pirimetanila, što je posljedično rezultat nastajanja radikala (vodikovog peroksida) (Tablica 4.) tijekom tretmana plazmom JET (Pankaj i sur., 2017). S druge strane, dušikovi radikali u prisutnosti kisika i njegovih radikala mogu se rekombinirati pri čemu dolazi do povećanja električne vodljivosti i također smanjenja pH (Jiang i sur., 2014). Najveći porast električne vodljivosti uočljiv je također kod fenheksamida pri tretmanu s protokom argona od 60 mL min⁻¹ (uzorak F 60-3; $\sigma_1 = 88,10$ μS cm⁻¹).

4.2. Utjecaj plazme JET na razvijanje radikalnih spojeva u uzorcima fenheksamida i pirimetanila

Nakon provedenih tretmana plazmom JET na sva tri pesticida izmjerene su koncentracije vodikovog peroksida pomoću indikatorskih listića (Quantofix Peroxyde 25).

Tablica 4. *Koncentracija vodikovog peroksida nakon tretmana plazmom JET u uzorcima pirimetanila i fenheksamida određena nakon tretmana od 45 min indikatorskim listićima*

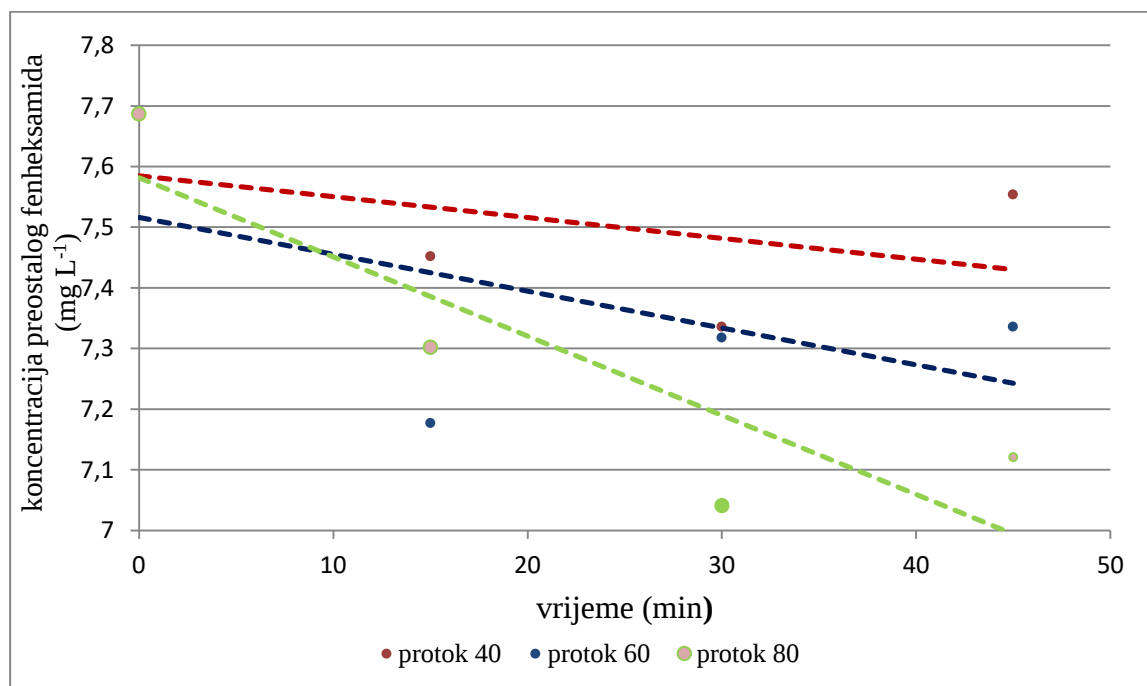
Uzorci	Koncentracija vodikovog peroksida H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
FN	/
F 40-3	>25
F 60-3	>25
F 80-3	>25
PN	/
P 40-3	>25
P 60-3	>25
P 80-3	>25

Iz tablice 4. može se uočiti da su koncentracije peroksida u uzorcima fenheksamida i pirimetanila bile veće od 25 mg L⁻¹ što je zapravo najveća vrijednost očitana sa indikatorskih listića, koja samo indicira veću nastalu koncentraciju, ne i točnu vrijednost. Ovi rezultati pokazuju rezultat ionizacije plina argona te stvaranja radikala vodikovog peroksida. Tresp i sur. (2013) spektroskopskom metodom također su odredili vrlo veliku količinu kisikovih radikala nakon tretiranja uzoraka plazmom JET uz korištenje argona kao radnog plina. Odabir radnog plina za provođenje tretmana uvelike utječe na prirodu i količinu reaktivnih vrsta pa samim time i na kvalitetu tretmana (Chizoba Ekezie i sur., 2017). Učinkovitost hladne plazme zapravo je povezana s koncentracijom proizvedenih reaktivnih vrsta koji imaju velike oksidacijske potencijale za razgradnju pesticida (Gavahian i Khaneghah, 2019).

4.3. Učinkovitost razgradnje otopina fenheksamida i pirimetanila te kvalitativne strukturne promjene nakon tretmana plazmom JET

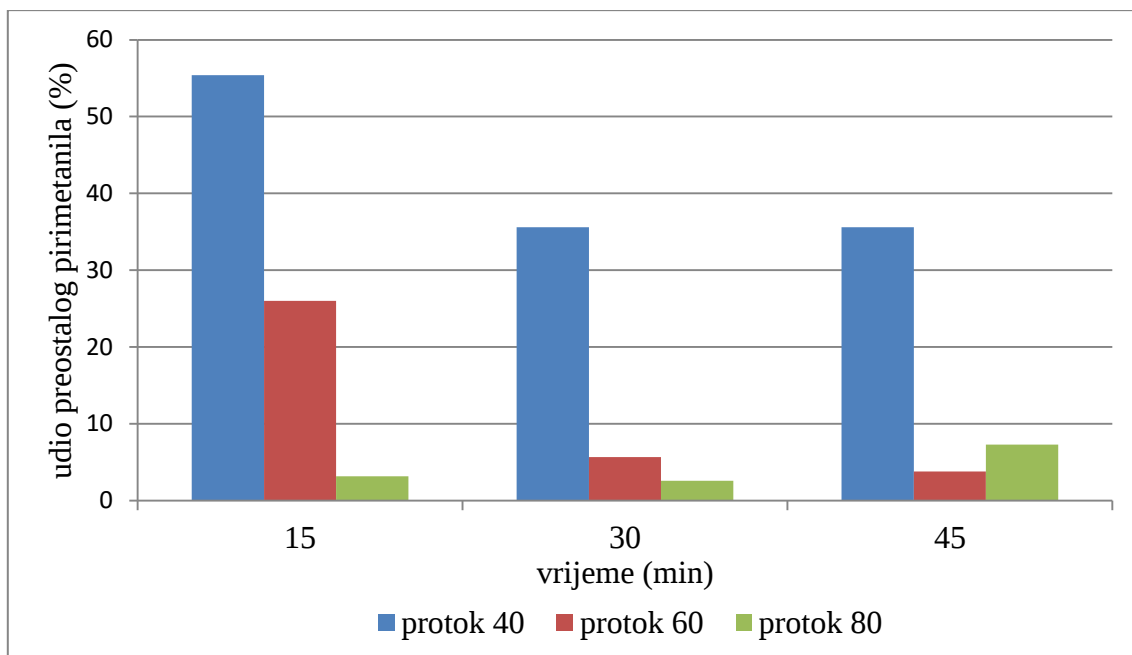
a.) razgradnja pesticida

Slika 11. prikazuje razgradnju fenheksamida nakon tretmana plazmom JET, tj. prikazuje koncentracije preostalog fenheksamida nakon 45 min trajanja tretmana.



Slika 9. Prikaz koncentracije preostalog fenheksamida nakon tretmana plazmom JET u vremenu od 45 min

Na slici 9. vidljiv je stupanj razgradnje pesticida nakon provedenog tretmana. Najbolju razgradnju pokazao je tretman s protokom argona od 80 mL min^{-1} proveden u vremenu od 30 min. U tom slučaju došlo je do razgradnje oko 10 % fenheksamida (uzorak F 80-2). Također, u ovom slučaju vidimo da nema korelacije između koncentracije preostalog fenheksamida i duljine trajanja tretmana. Ovi rezultati pokazuju da razgradnja hladnom plazmom uvelike ovisi o mnogim uvjetima kao što su: struktura i složenost samog pesticida. Osim toga kemija u plazmi može biti toliko različita ovisno o radnim uvjetima da ponekad učinkovitost nije jednaka i ovisi o mnogo faktora (Misra, 2015). Karaca i sur. (2012) dokazali su razgradnju fenheksamida (razgradnja od 64 %), ali pesticid boskalid pokazao je manju razgradnju zbog svoje strukture s aromatskim prstenima. Fenheksamid također sadrži aromatski prsten u svojoj strukturi (Slika 4.) što može upućivati na teži proces njegove razgradnje.



Slika 10. Prikaz postotka preostalog pirimetanila nakon tretmana plazmom JET nakon 45 min

Na Slici 10. prikazani su udjeli preostalog pirimetanila ovisno o duljini trajanja tretmana i protoku radnog plina argona. Odmah su uočljivi veći postotci razgradnje nego što je to u slučaju fenheksamida. Pirimetanil je najbolje razgrađen pri protoku od 80 mL min⁻¹ nakon tretmana od 30 min (uzorak P 80-2) nakon kojeg je preostalo samo 2,6 % pirimetanila u uzorku što čini razgradnju od 97,4 %. Rezultati također pokazuju smanjenje koncentracije pirimetanila proporcionalno s korištenim protokom radnog plina argona. Tretmani provedeni pri protoku od 80 mL min⁻¹ pokazuju jako slične postotke razgradnje bez obzira o vremenu tretiranja. Najmanje razgrađen uzorak pirimetanila (uzorak P 40-1) je nakon tretmana kroz 15 min pri protoku plina od 40 mL min⁻¹ gdje udio preostalog pirimetanila iznosi 55,4 %. Zhu i sur. (2010) uspjeli su provesti razgradnju malationa tretmanom plazma JET gdje se kao radni plin koristila smjesa helija i argona. Najveći postotak razgradnje malationa bio je sličan kao kod uzorka pirimetanila (uzorak P 80-2) i iznosio je 98,4 %. Također, dokazali su da se postotak razgradnje povećava što je veća ulazna snaga i što je duže trajanje tretmana kao i u slučaju pirimetanila.

b.) Učinkovitost razgradnje

Nakon svakog provedenog tretmana određivala se i energetska učinkovitost G_{50} plazma reaktora u g kWh⁻¹ za redukciju 50 % pesticida u tretiranom uzorku. Energetska učinkovitost računa se prema formuli $G_{50} = \frac{c_0}{2} \frac{V \cdot k_{obs}}{P \cdot \ln(\frac{1}{2})}$ (Vanraes i sur., 2017). Podaci u jednadžbi obuhvaćaju:

- c_0 - početnu koncentraciju pesticida u g L⁻¹
- V - volumen tretirane otopine u L
- P - prosječna snaga pražnjenja (plazma JET 1,99 · 10⁻⁴ kWh min⁻¹, hibridna plazma: 60 Hz: 1,47 · 10⁻⁴ kWh min⁻¹, 90 Hz: 2,20 · 10⁻⁴ kWh min⁻¹, 120 Hz: 4,40 · 10⁻⁴ kWh min⁻¹)

$$\ln_{c_{s,0}} / c_s$$

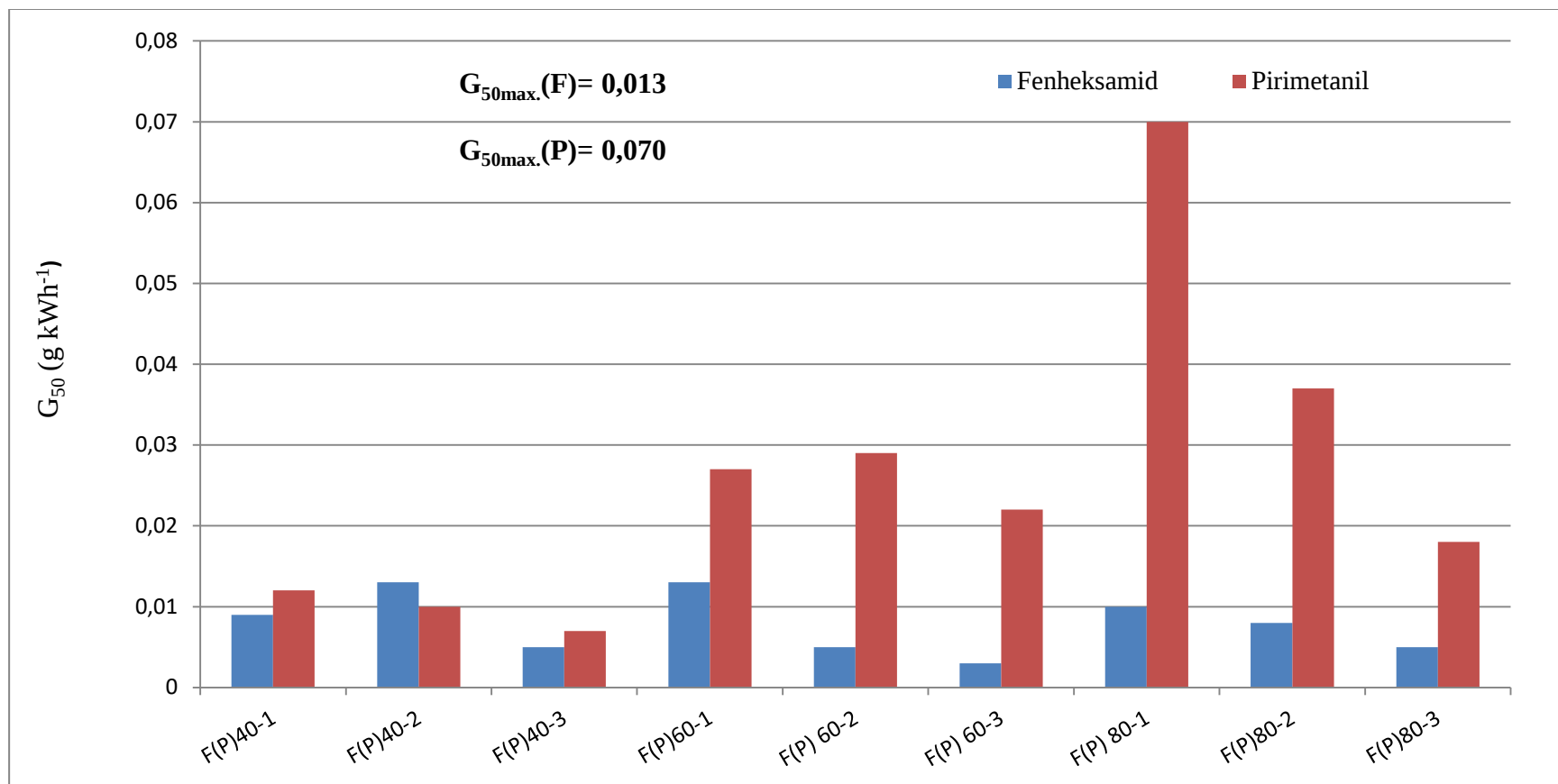
- k_{obs} - konstantu brzine prvog reda: $k_{obs} = \frac{\ln_{c_{s,0}} / c_s}{t}$;

$c_{s,0}$ predstavlja početnu koncentraciju otopine u mg L⁻¹, c_s predstavlja koncentraciju pesticida nakon tretiranja; t predstavlja vrijeme tretiranja (Stratton i sur., 2015).

Iz Slike 11. prvo se mogu uočiti velike razlike u razgradnji fenheksamida i pirimetanila što potvrđuje i prethodna analiza razgradnje pesticida u postocima. Djelovanjem plazma tretmana došlo je do značajnije razgradnje pirimetanila, što je i potvrđeno izračunom učinkovitosti koja je u slučaju pirimetanila bila od 0,01 do 0,070 g kWh⁻¹ za razliku od razgradnje fenheksamida koja je bila u rasponu od 0,005 do 0,013 g kWh⁻¹. Najviše energije za razgradnju pesticida potrošeno je kod uzorka koji je proveden pri protoku plina argona od 80 mL min⁻¹ kroz vrijeme od 15 min (uzorak P 80-1; $G_{50} = 0,070$ g kWh⁻¹). Nadalje može se uočiti kako se razgradnja pirimetanila značajno povećava uz veći protok plina argona, međutim vrijeme tretiranja ne utječe proporcionalno na razgradnju (usporedba uzorka: P 80-1 do P 80-3). S druge strane fenheksamid pokazuje značajno manju razgradnju pesticida, tj. učinkovitost razgradnje. Najveća učinkovitost razgradnje dobivena je za uzroke F 40-2 i F 60-1 i ona iznosi 0,013 g kWh⁻¹.

Hijosa-Valsero i sur. (2013) također su istraživali razgradnju organskih onečišćivača u vodi s reaktorima koji su koristili dielektrično barijerno pražnjenje, ali jedan je bio konvencionalni

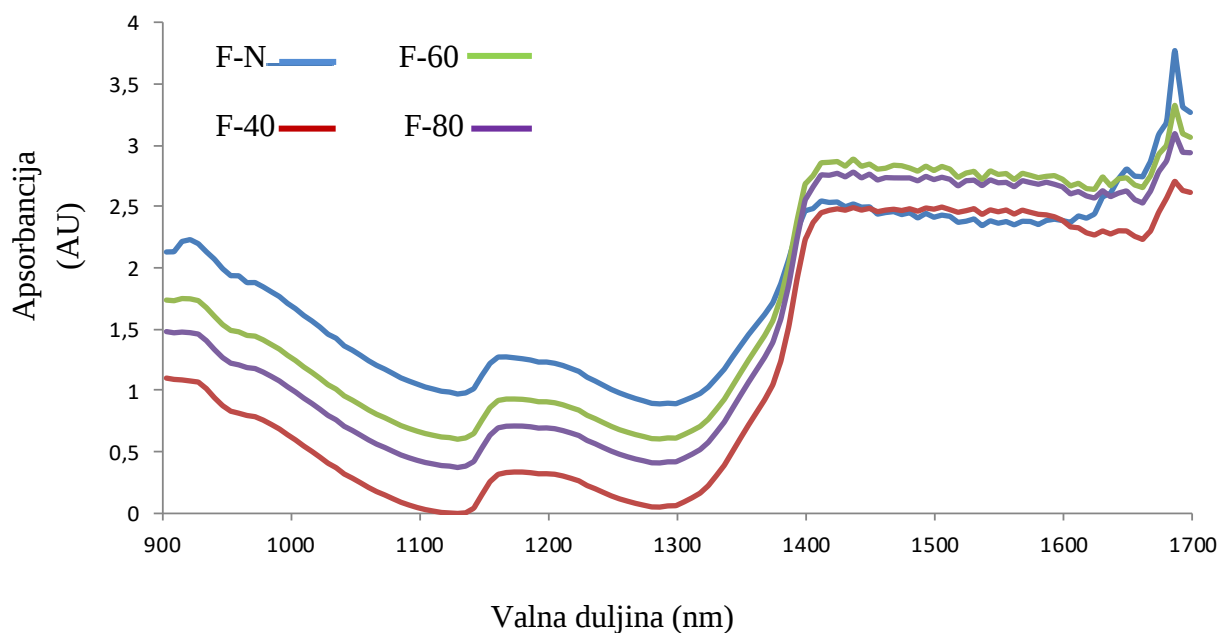
serijski reaktor a drugi koaksijalni tanki reaktor. Energetske učinkovitosti za promatrane uzorke atrazina, lindana, klorfenvinfos i 2,4-dibromfenola kretale su se od $0,047 \text{ g kWh}^{-1}$ za 2,4-dibromfenol pa do $0,447 \text{ g kWh}^{-1}$ za klorfenvinos što zapravo ukazuje na veću jačinu tretmana koji koristi ovakav način pražnjenja. Međutim, pirimetanil ima bolju učinkovitost razgradnje korištenjem plazme JET i od dibromfenola i lindana ($0,050 \text{ g kWh}^{-1}$) što ukazuje na kvalitetu tretmana plazme JET. Vanreas i sur. (2017) su dokazali da se energetska učinkovitost povećava u slučaju većih početnih koncentracija uzoraka, dužeg trajanja tretmana i kada se kao radni plin koristi kisik za razliku od argona i zraka.



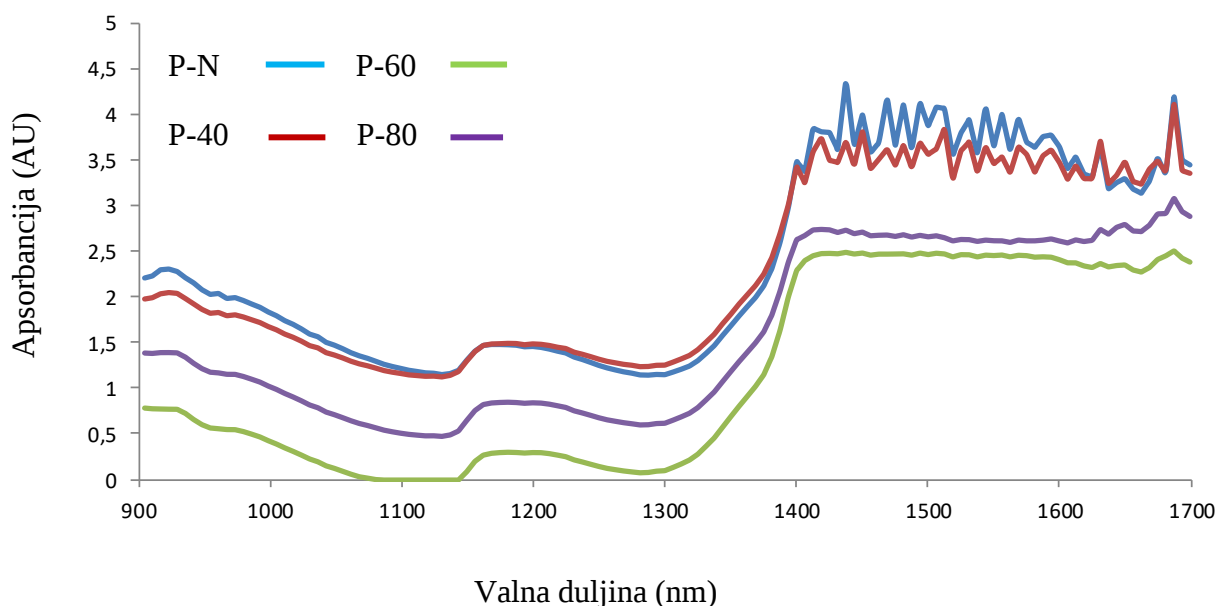
Slika 11. Učinkovitost razgradnje fenheksamida i pirimetanila nakon tretmana plazmom JET pri protocima argona od 40, 60 i 80 mL min⁻¹ u vremenu od 15, 30 i 45 min

c.) Kvalitativne strukturne promjene

Za kvalitativnu analizu strukturnih promjena na pesticidima pirimetanilu i fenheksamidu nakon tretmana plazmom JET koristila se blisko-infracrvena spektroskopija. NIR spektri tretiranih uzoraka prikazani su na Slikama 12. i 13.



Slika 12. NIR spektri fenheksamida tretiranog plazmom JET tijekom 45 minuta (pri protocima 40, 60 i 80 mL min⁻¹)¹ te NIR spektar netretiranog fenheksamida



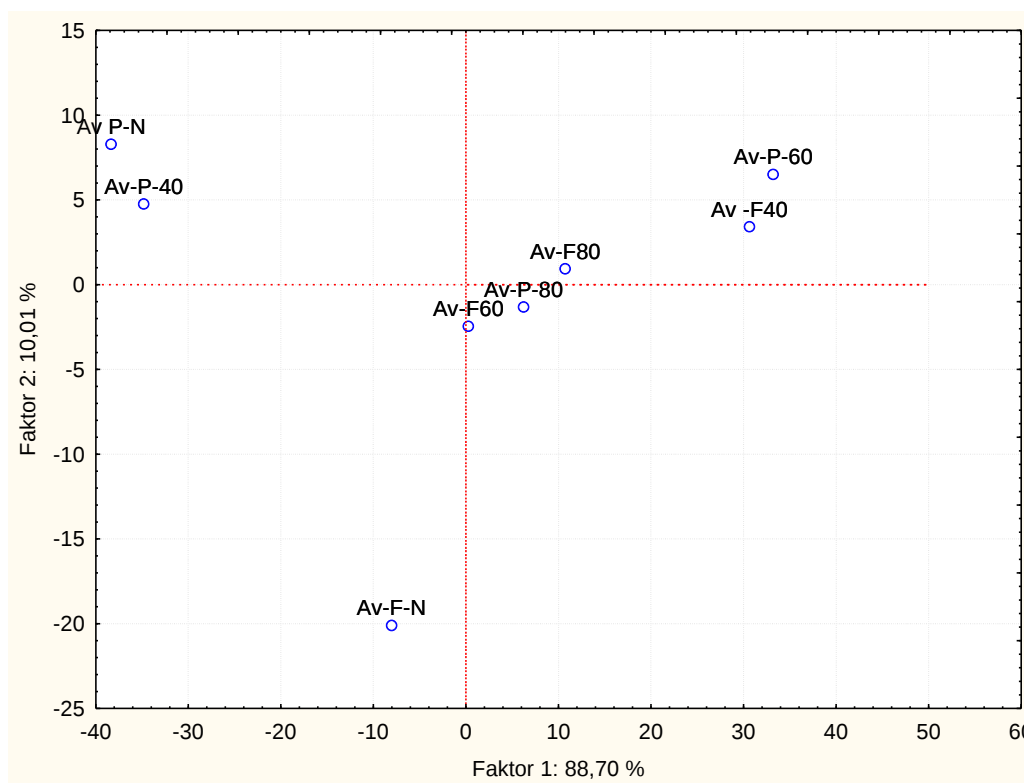
Slika 13. NIR spektri pirimetanila tretiranog plazmom JET tijekom 45 minuta (pri protocima 40, 60 i 80 mL min⁻¹) te NIR spektar netretiranog pirimetanila

Na temelju Slika 12. i 13. dolazi do znatnog skoka apsorbancije pri valnom području od: 904-930 nm, 1140 – 1250 nm i 1400-1699 nm kod oba pesticida. U području valnih duljina 904-930 nm pojavljuju se vibracije C-H veza u trećoj regiji (eng. *overtone*) te O-H veza u drugoj regiji (Jashidi i sur., 2017). Također u području valnih duljina od 1140-1250 nm su vidljive razlike u NIR spektrima i pojavljuju se vibracije C-H veze u drugoj regiji, te C=O veze u četvrtoj regiji (Badr Edlin, 2011). Vibracije N-H veze, koja je karakteristična za oba fungicida, pojavljuju se u području valnih duljina od 1400-1699 nm. Slika 13. dobro prikazuje sličnosti u NIR spektrima netretiranog pirimetnila i tretiranog pri protoku od 40 mL min⁻¹. Nadalje, NIR spektri pirimetanila tretiranih pri protoku od 60 i 80 mL min⁻¹ također su vrlo slični, što ukazuje na veće promjene u strukturi pirimetanila nakon tretiranja sa većim protocima argona. S druge strane NIR spektri fenheksamida kod svih uzoraka dosta su slični što ukazuje na manje strukturne promjene a time i na njegovu slabiju razgradnju.

Zatim je provedena analiza glavnih komponentata PCA (eng. *Principal Component Analysis*). PCA metoda je korištena za prikaz sličnosti, odnosno različitosti uzoraka fenheksamida i pirimetanila ovisno o uvjetima plazme JET (različiti protoci i vrijeme tretiranja). Također je i primijenjena parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (tzv. PLS model) kako bi se utvrdilo postoji li linearna zavisnost između NIR spektara i postotka

razgradnje istraživanih pesticida. Ulazne varijable su valne duljine NIR spektara dok izlazne varijable predstavljaju postotke razgradnje istraživanih fungicida.

Slika 14. prikazuje analizu glavnih komponenata (PCA analiza) NIR spektra netretiranih uzoraka i uzoraka fenheksamida i pirimetanila tretiranih plazmom JET kroz 45 min. Tretirani uzorci smješteni su s desne gornje strane projekcije. Uzorci F-40, F-80 i P-60 smješteni su prvom kvadrantu, dok su uzorci F-60 i P-80 smješteni u četvrtom kvadrantu. PCA analizom uočljiva su razdvajanja prema tretmanu te prema navedenoj blizini uzoraka možemo zaključiti da su vrlo slični tj. da je došlo do sličnih strukturnih promjena u tretiranim uzorcima. Na temelju Slike 14. može se uočiti da su se uzorci pirimetanila tretirani pri protoku od 40 mL min⁻¹ te netretirani uzorak smjestili jako blizu jedan drugoga što je pokazatelj manje razgradnje tog fungicida pri navedenom protoku.



Slika 14. Analiza glavnih komponenata (PCA analiza) NIR spektara uzoraka fenheksamida i pirimetanila tretiranih plazmom JET tijekom 45 min te netretiranih uzoraka

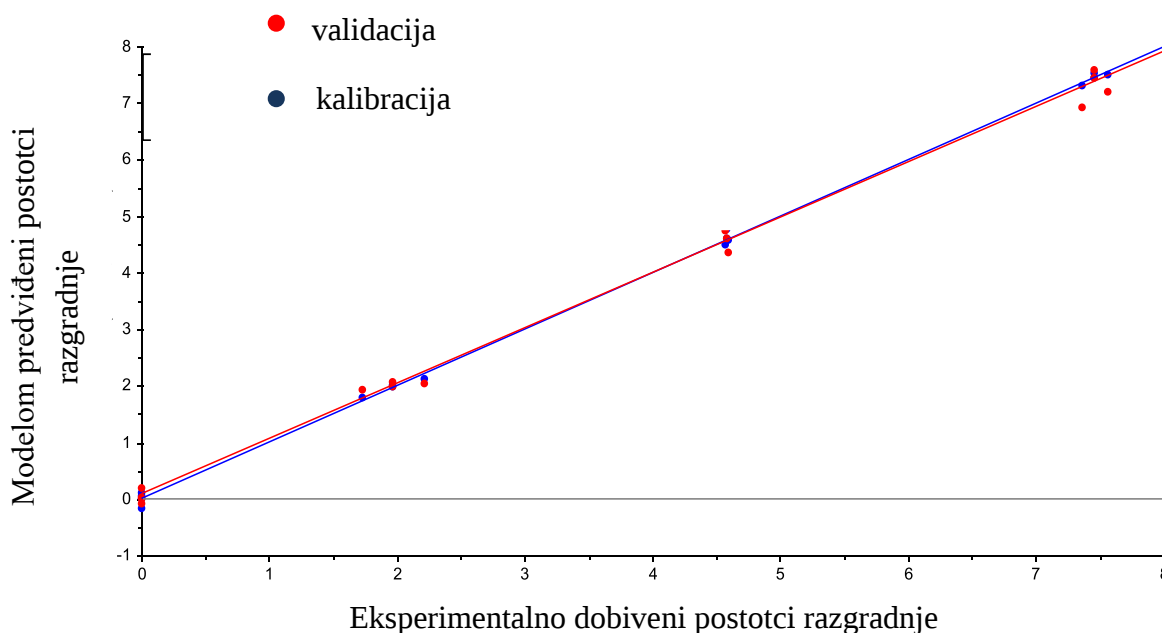
Na Slikama 15. i 16. grafički su prikazani rezultati primjene PLS regresije u predikciji postotka razgradnje fenheksamida i pirimetanila. Crvena linija pokazuje validaciju a plava predikciju. Vrijednosti određene modelom se vrlo dobro poklapaju sa vrijednostima koji su eksperimentalno određeni te se ovi predikcijski modeli mogu koristiti i za daljnja istraživanja.

Može se zaključiti da su NIR spektri za pirimetanil i fenheksamid u korelaciji s postocima razgradnje pesticida. Izračunate su i vrijednosti R^2 koeficijenta determinacije koji zapravo ukazuje na uspješnost modela te korijena srednjeg kvadrata odstupanja (RMSE) za kalibraciju, validaciju i predikciju (Tablica 5). Vrijednosti R^2 iznosile su od 0,9538 do 0,999 što je jako blizu 1 i pokazuje da se ovi PLS modeli mogu koristiti za predikciju postotka razgradnje ova dva pesticida (Gajdoš Kljusurić i sur., 2017). RMSE vrijednosti iznosile su od 0,0861 do 8,8464 te što su to vrijednosti manje bolje je slaganje PLS modela s eksperimentalno dobivenim podacima (Tablica 5). RMSE vrijednost najveća je kod validacije što znači da se ovi modeli mogu koristiti za predikciju postotka razgradnje, ali ne i za njihovu validaciju.

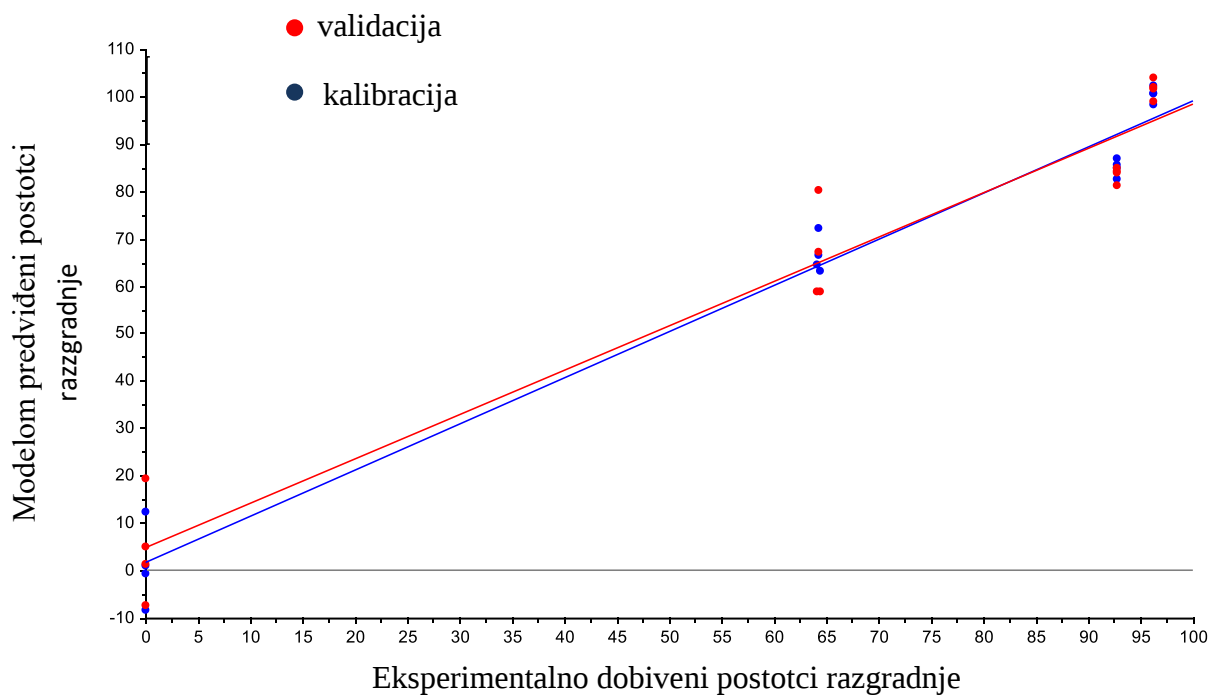
Tablica 5. Koeficijenti determinacije (R^2) i RMSE vrijednosti za PLS regresijske modele za postotak razgradnje fenheksamida i pirimetanila

Fungicid	R^2_{kal}	RMSE _{kal}	R^2_{val}	RMSE _{val}	R^2_{pred}	RMSE _{pred}
Fenheksamid	0,9990	0,0861	0,9927	0,2557	0,9990	0,0861
Pirimetanil	0,9738	6,2417	0,9538	8,8464	0,9738	6,2417

kal-kalibracija; val-validacija; pred-predikcija



Slika 15. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje fenheksamida tretiranog plazmom JET pri različitim protocima (40, 60, 80 mL min⁻¹) tijekom 45 minuta



Slika 16. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje pirimetanila tretiranog plazmom JET pri različitim protocima ($40, 60, 80 \text{ mL min}^{-1}$) tijekom 45 minuta.

4.4. Utjecaj plazme JET i hibridne plazme na fizikalno-kemijska svojstva otopine ciprodinila i fludioksonila te na nastajanje radikalnih spojeva

a.) fizikalno-kemijski parametri

Kao i u slučaju pirimetanila i fenheksamida, nakon tretmana plazmom JET pri protocima od 40, 60 i 80 mL min⁻¹ u vremenu od 15, 30 i 45 min izmjereni su parametri temperatura, pH te električna vodljivost za ciprodinil i fludioksonil. Isto to ponovljeno je i nakon tretmana hibridnom plazmom provedenog u trajanju od 10, 20 i 30 min za svaki uzorak i pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz. Nakon tretiranja uranjanjem indikatorskih listića (Quantofix Nitrate/Nitrite test strips, Macherey-Nagel Germany) određena je i koncentracija nitrita i nitrata. Koncentracija vodikovog peroksida za sve uzorke određena je spektrometrijski (UV-Vis spektrometar SECOMAM UviLine 9400 Spectrophotometer, Secomam Groupe Aqualabo, France). Rezultati mjerenja nakon plazme JET prikazani su u Tablici 6., a nakon hibridne plazme u Tablici 7.

Tablica 6. Prikaz fizikalno-kemijskih parametara i koncentracije vodikovog peroksida ciprodinila i fludioksonila pri tretmanu plazmom JET

Uzorci Netretirani		T_1	Uzorci	T_2	pH ₁	pH ₂	σ_1 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	σ_2 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	γ (H ₂ O ₂) (mg L ⁻¹)
Ciprodinil/Fludioksonil	SN	21,9	S 40-1	31,1	7,05	5,25	21,90	52,30	49,02
			S 40-2	33,3					
			S 40-3	40,0					
			S 60-1	22,0					
			S 60-2	25,1		5,90		48,30	51,10
			S 60-3	29,9					
			S 80-1	22,9					
			S 80-2	25,6		5,85		48,50	53,67
			S 80-3	26,1					

Tablica 7. *Prikaz fizikalno-kemijskih parametara, koncentracije vodikovog peroksida dobivene UV-VIS spektrometrijom te koncentracije nitrata i nitrita mjerene indikatorskim listićima nakon tretmana otopine ciprodinila i fludioksonila hibridnom plazmom*

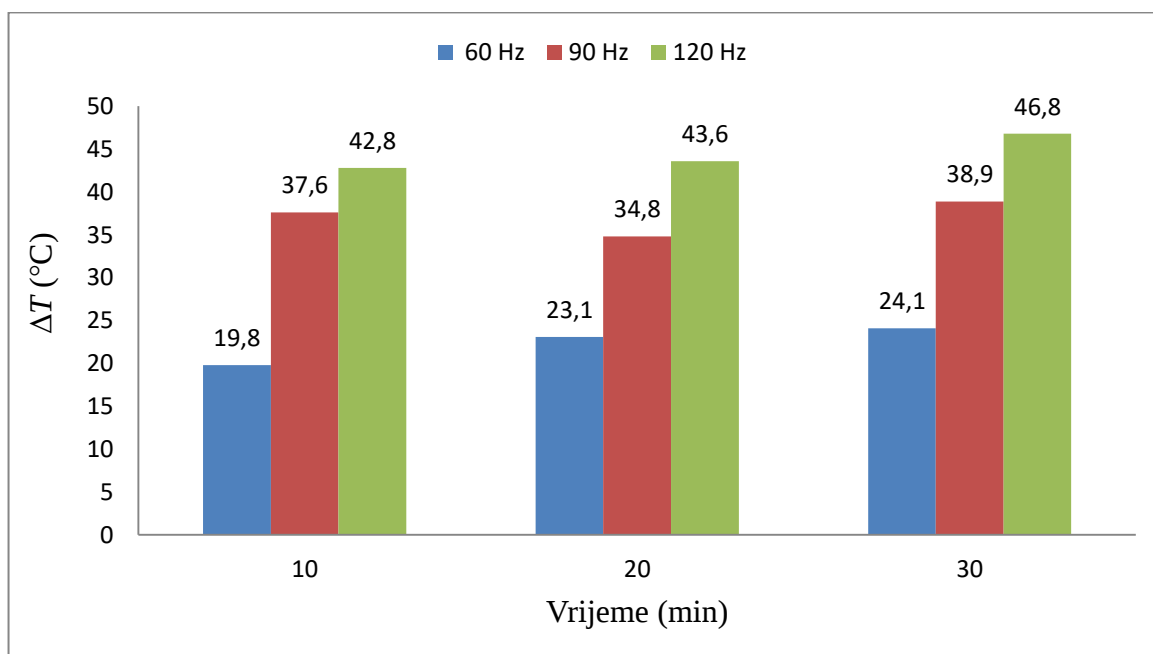
Uzorci	pH	σ_1 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	H_2O_2 (mg L^{-1})	NO_3^- (mg L^{-1})	NO_2^- (mg L^{-1})
SN	6,00	21,42	8,50	/	/
SH 60-10	2,89	51,10	28,61	>25	>1
SH 60-20	2,70	72,60	58,11	>25	>1
SH 60-30	2,13	102,40	61,67	>10	>0
SH 90-10	2,83	55,40	31,00	>50	>5
SH 90-20	2,85	101,00	53,67	>25	>1
SH 90-30	2,09	122,30	58,89	>10	>0
SH 120-10	2,81	71,20	25,39	>50	>5
SH 120-20	2,21	86,80	56,78	>25	>1
SH 120-30	2,07	146,18	66,78	>25	>1

Uspoređujući rezultate obaju tretmana možemo zaključiti kako je došlo do značajnijeg pada pH nakon provedenih tretmana hibridnom plazmom kod svih uzoraka nego kod tretmana plazmom JET. Najveći pad pH dogodio se kod uzorka (SH 120-30) tretiranog hibridnom plazmom sa frekvencijom od 120 Hz u trajanju od 30 min gdje pH iznosi 2,07 u odnosu na početni pH koji iznosi 6. Najmanji pad pH zabilježen je kod uzorka tretiranog pri 60 Hz 10 min (uzorak SH 60-10, pH= 2,89) (Tablica 7). S druge strane, nakon tretmana plazmom JET najveći pad pH dogodio se kod tretmana provedenog pri protoku od 40 mL min⁻¹ (uzorak S 40-3) (Tablica 7). Stvaranje radikala i drugih reaktivnih oblika pomoću plazma tretmana inducira promjene pH i električne vodljivosti (Vanreas i sur., 2017). Smanjenje pH može biti i rezultat formiranja nitrata i nitrita koji nastaju otapanjem dušikovih oksida. Oksidi nastaju tijekom procesa plazma pražnjenja reakcijama disociranih N₂ i O₂ te tijekom tog procesa nastaju i H⁺ ioni (Lukes i sur., 2014). Vanraes i sur. (2017) istraživali su mogućnost uklanjanja pesticida iz vode korištenjem DBD reaktora, tj. dielektrično barijernog pražnjenja. Otkrili su da promjena snage tijekom tretiranja plazmom ima jako mali utjecaj na pH dok trajanje procesa značajno utječe na smanjenje pH zbog većeg stvaranja nitrata i nitrita.

Slobodni radikali koji nastaju tijekom procesa plazma pražnjenja također utječu i na povećanje električne provodljivosti. Kao što je i slučaj kod pH, veće povećanje električne vodljivosti može se uočiti kod tretmana hibridnom plazmom. Potvrđene su i pretpostavke Vanraesa i sur. (2016) da električna vodljivost raste, a pH se smanjuje produženjem duljine tretmana. Najveći rast električne vodljivosti dogodio se kod uzorka tretiranog pri 120 Hz kroz 30 min (uzorak SH 120-30, $\sigma_2 = 146,18 \mu\text{S cm}^{-1}$) (Tablica 7). Kao što se i očekivalo, manji je rast električne vodljivosti nakon tretmana plazmom JET (uzorak S 80-3; $\sigma_2 = 48,5 \mu\text{S cm}^{-1}$) zbog manje jačine tretmana (Tablica 6).

Temperatura uzorka ciprodinila i fludioksonila nakon provedena oba tretmana se povećala, iako se značajno povećanje primjećuje kod uzorka tretiranih hibridnom plazmom (Slika 17.). Najveći porast temperature može se uočiti kao i kod porasta električne vodljivosti nakon tretmana pri 120 Hz u trajanju od 30 min (uzorak SH 120-30; $\Delta T = 46,8 \text{ }^\circ\text{C}$). Na temelju slike uočljivi su porasti temperature proporcionalno s dužinom trajanja tretmana te s povećanjem frekvencije. Najmanji porast temperature uočljiv je na početku svakog tretmana pri najnižoj frekvenciji od 60 Hz. Najveći porast temperature kod tretmana plazmom JET ostvaren je kod tretiranja pri protoku plina argona od 40 mL min^{-1} u vremenu od 30 min (uzorak S 40-3; $\Delta T = 18,1 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tablica 6). Taj je porast temperature zanemariv u odnosu na porast nakon tretiranja hibridnom plazmom. Djelatne tvari Switcha se često proučavaju zajedno zbog slične strukture. Pose-Juan i sur.(2006) navode dosta veliku otpornost ciprodinila i fludioksonila na temperaturama do $40 \text{ }^\circ\text{C}$ što bi značilo da ovaj porast temperature nakon tretmana plazmom JET ne djeluje na njihovu razgradnju. Osim toga ni nakon skladištenja na $54 \text{ }^\circ\text{C}$ kroz 14 dana ne dolazi do smanjenja njegove aktivnosti (FAO, 2009). Temperature nekih uzoraka, posebno onih nakon tretmana pri 120 Hz bile su veće od $54 \text{ }^\circ\text{C}$ (npr. uzorak SH 120-10, $\Delta T = 42,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_1 = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 64,3 \text{ }^\circ\text{C}$) što bi moglo utjecati na krajnju razgradnju pesticida.

Usporedbom fizikalno-kemijskih parametara ciprodinila i fludioksonila s parametrima feheksamida i pirimetanila, najveće povećanje temperature, smanjenje pH i povećanje električne vodljivosti uočeno je kod uzoraka ciprodinila i fludioksonila tretiranih s hibridnom plazmom pri frekvenciji od 120 Hz u trajanju od 30 min, što je i očekivano zbog veće jačine tretmana i snage korištene za plazma pražnjenje.



Slika 17. Prikaz porasta temperature otopine ciprodinila i fludioksonila nakon tretmana hibridnom plazmom pri tri različite frekvencije (60, 90 i 120 Hz) i u vremenu od 10, 20 i 30 min

b) koncentracija aktivnih kisikovih i dušikovih spojeva nakon tretmana

Sljedeći korak u analizi primjene tretmana plazme JET i hibridne plazme na fungicide ciprodinil i fludioksonil odnosi se na mjerenje koncentracije nastalih slobodnih radikala UV-VIS spektrometrijom. U Tablici 6. vide se koncentracije vodikovog peroksida nakon tretmana plazmom JET. Najveća koncentracija vodikovog peroksida dobivena je pri protoku argona od 80 mL min^{-1} ($\gamma(\text{H}_2\text{O}_2)=53,67 \text{ mg L}^{-1}$). Uspoređujući te rezultate s rezultatima iz Tablice 7. vidi se veći porast koncentracije vodikovog peroksida nakon tretmana hibridnom plazmom. Najveća koncentracija postignuta je pri tretmana provedenom pri 120 Hz nakon vremena od 30 min (uzorak SH 120-30; $\gamma(\text{H}_2\text{O}_2)=66,78 \text{ mg L}^{-1}$). Također, na Slici 18. prikazan je proporcionalan porast koncentracije vodikovog peroksida s duljinom trajanja tretmana pa su tako najmanje koncentracije izmjerene nakon 10 min tretmana, a najveće nakon 30 min. Glavni izvor disocijacije u procesu plazma pražnjenja su elektroni te njihova prosječna snaga u velikoj mjeri utječe na tvorbu slobodnih radikala koji onda uzrokuju razgradnju pesticida (Bai i sur., 2010) što ukazuje i na važnost snage korištene za generiranje plazma pražnjenja. Zhou i sur. (2018) proučavali su razgradnju organofosfornih pesticida visokonaponskim pražnjenjem. Dokazali su veliku koncentraciju slobodnih radikala ($\text{OH}^\cdot$, O , H_2O_2) te njihov

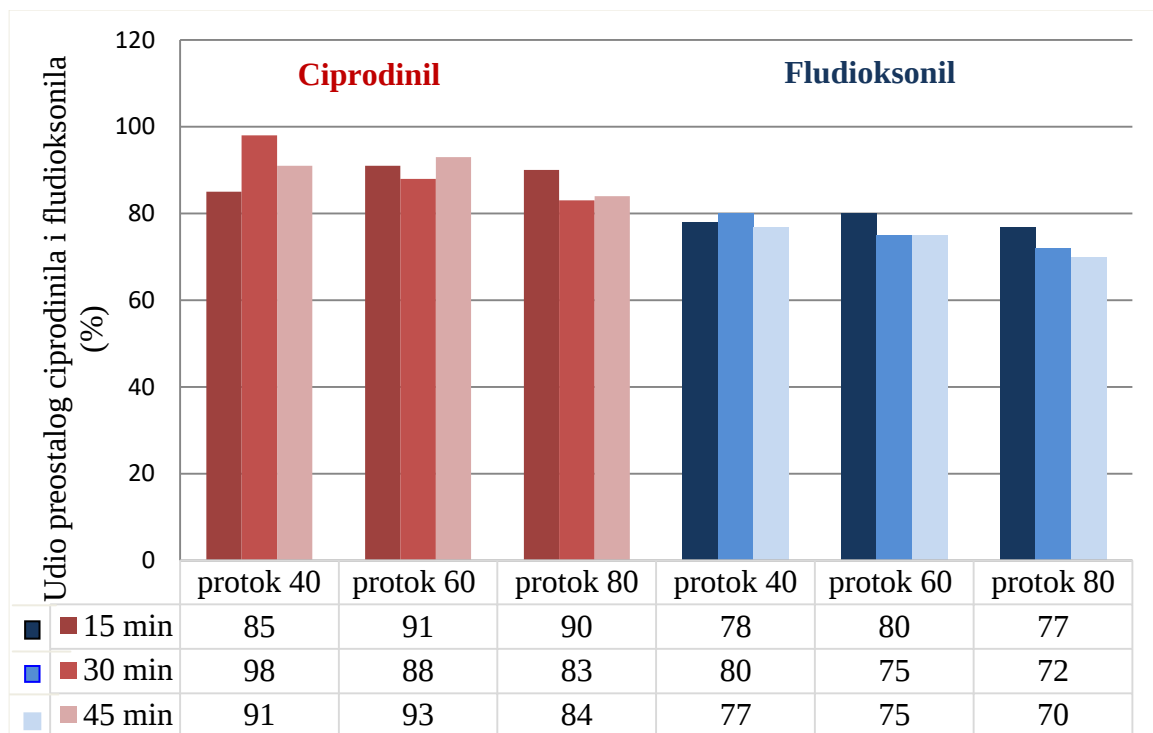
utjecaj na razbijanje C-H veza u promatranim pesticidima dimetoatu i DDVP-u, odnosno diklorovosu.

Koncentracije nitrita i nitrata mjerene su uranjanjem indikatorskih listića (Quantofix Nitrate/Nitrite test strips, Macherey-Nagel Germany) u otopinu tretiranog uzorka. Najveće koncentracije nitrata i nitrita u uzorcima dobivene su tretmanima pri 90 i 120 Hz (Tablica 7) provedenim kroz 10 min (uzorak SH 90-10; uzorak SH 120-10). Uspoređujući podatke pH vrijednosti i vrijednosti električne vodljivosti može se zaključiti da povećanje koncentracije nitrita i nitrata uzrokuje pad pH vrijednosti i povećanje električne vodljivosti. Također, sam pH otopine pesticida ima utjecaj na daljnju razgradnju pesticida jer koncentracija iona zapravo utječe na pomake u ravnoteži. Tako su kiseli uvjeti pogodni npr. za razgradnju ciprometrina, a alkalni za razgradnju diklorovosa i malationa (Lin i sur., 2012). Wang i sur. (2012) dokazali su da velika količina nitrata utječe na veoma brzu razgradnju pirimifos-metila (PMM) te pirimikarba (PM) koji pripada grupi insekticida (aminopirimidina) te bi zapravo povećana koncentracija nitrata mogla utjecati na bolju razgradnju pirimetanila, koji je također aminopiridin i ciprodinila koji također ima fenilpirimidin u svojoj strukturi.

4.5. Razgradnja otopine ciprodinila i fludioksonila te kvalitativne strukturne promjene nakon tretmana plazmom JET i hibridnom plazmom

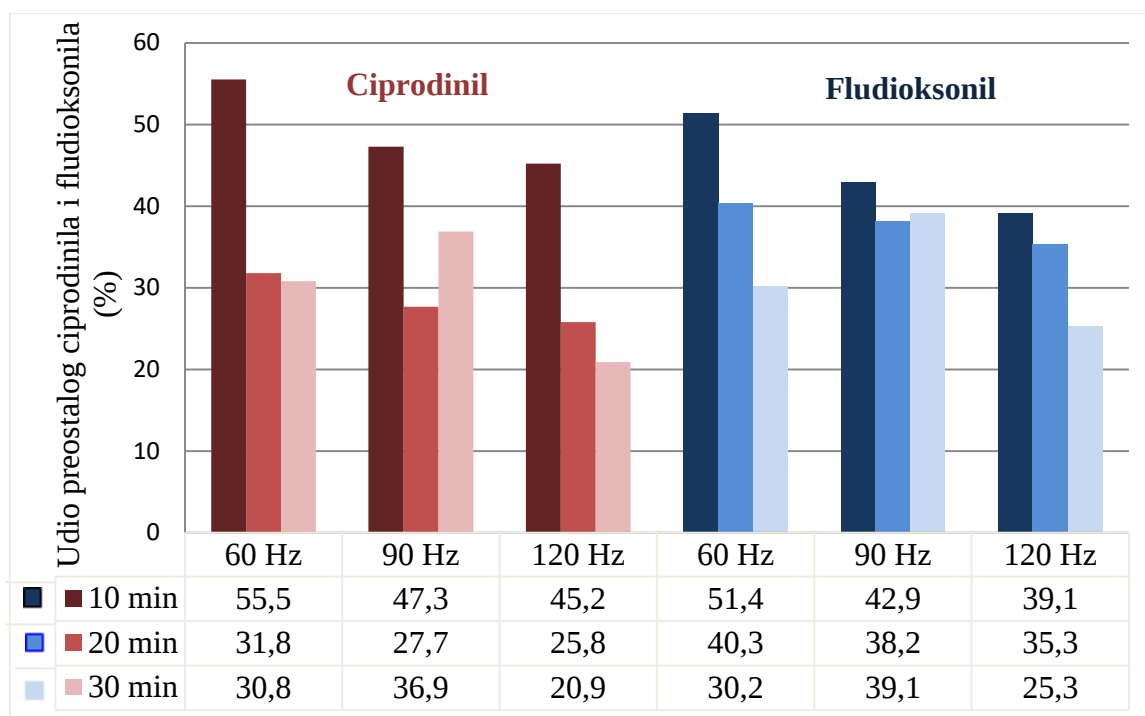
a.) razgradnja pesticida i energetska učinkovitost razgradnje

Na Slikama 18. i 19. prikazani su udjeli preostalog ciprodinila i fludioksonila nakon tretmana plazmom JET, odnosno visokonaponskim pražnjenjem u hibridnom reaktoru.



Slika 18. Prikaz usporedbe preostalog udjela ciprodinila i fludioksonila nakon tretmana plazmom JET tijekom 45 min pri sva tri protoka (40, 60 i 80 mL min⁻¹)

Nakon tretmana plazmom JET vidljiva je podjednaka razgradnja ciprodinila i fludioksonila. Najveća razgradnja kod obje djelatne tvari dogodila se pri protoku od 80 mL min⁻¹ i to kod tretmana koji su trajali 30 i 45 min. Najveća razgradnja ciprodinila ostvarena je kod uzorka tretiranog 30 min pri navedenom protoku (uzorak S 80-2; % preostalog ciprodinila = 83 %). S druge strane najveća razgradnja fludioksonila ostvarena je kod uzorka tretiranog 45 min (uzorak S 80-3, % preostalog fludioksonila = 70 %) što čini 30 % njegove razgradnje.



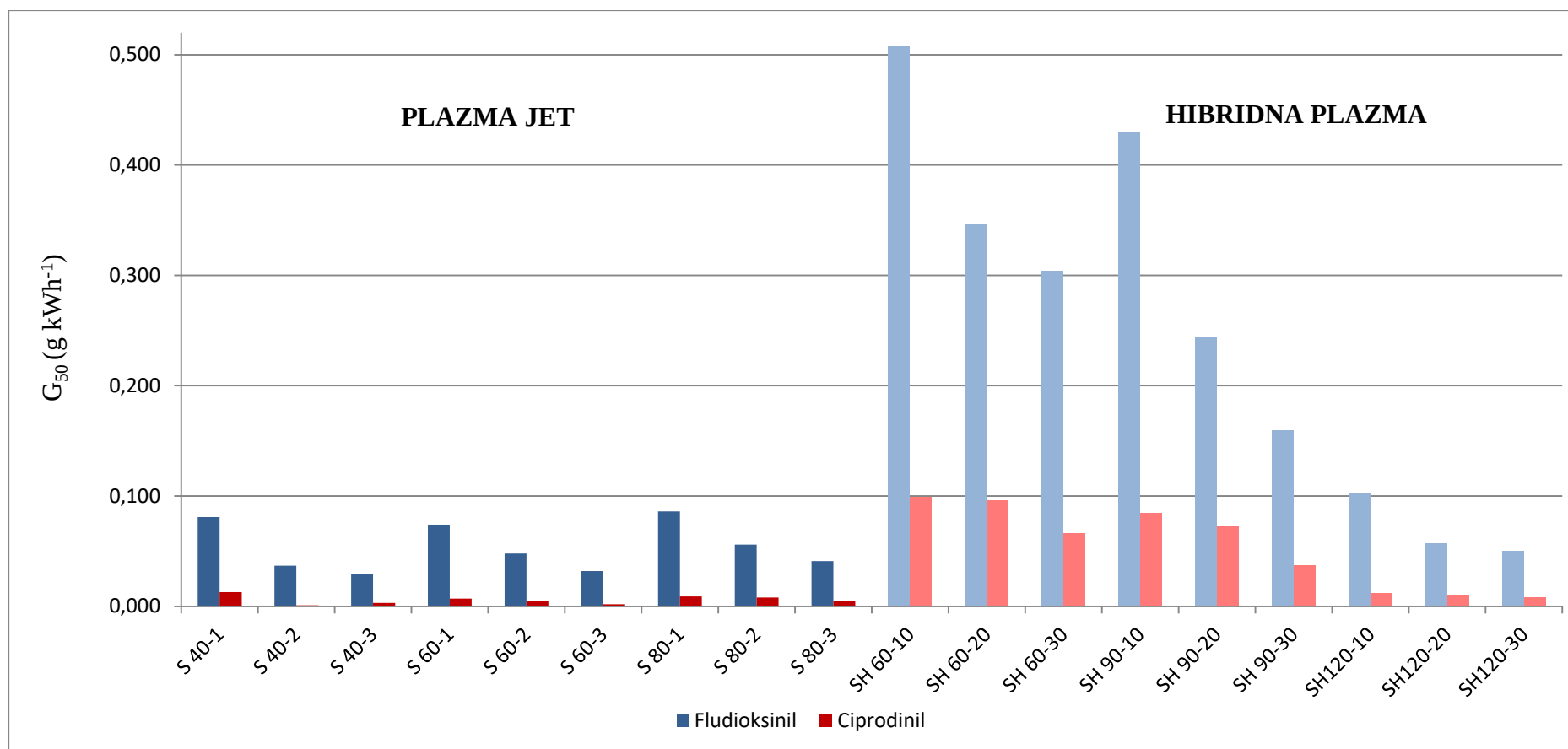
Slika 19. Prikaz usporedbe preostalog udjela ciprodinila i fludioksonila nakon tretmana hibridnom plazmom tijekom 30 min kroz sve tri frekvencije

Uspoređujući ove rezultate s rezultatima hibridne plazme prikazanim na Slici 19. uočljivo je da se otopina ciprodinila i fludioksonila značajno više razgradila tretmanom u hibridnom reaktoru. Najveća razgradnja i u ovom slučaju postignuta je kod najveće korištene frekvencije od 120 Hz te tijekom najdužeg provedenog tretmana. Dakle, najveća razgradnja ciprodinila ostvarena je pri 120 Hz nakon tretmana kroz 30 min gdje je preostalo samo 20,9 % ciprodinila što čini razgradnju od 79,1 % i to je najveća razgradnja ciprodinila ostvarena ovim tretmanima (uzorak SH 120-30). Fludioksonil (uzorak SH 120-30) se razgradio tek nešto manje (74,7 %) također pri istim radnim uvjetima u hibridnom reaktoru. Porast razgradnje pesticida ostvaruje se proporcionalno s duljinom provedenih tretmana te sa povećanjem korištene frekvencije. Pojačana snaga i produljeno trajanje tretmana općenito dovodi do jače oksidacije (Vanreas i sur., 2017). Ovi rezultati potvrđuju podatke iz Slike 19. gdje je najveća koncentracija vodikovog peroksida i ostalih radikala, nitrita i nitrata ostvarena pri tretmanu koji je trajao najduže i gdje je korištena frekvencija od 120 Hz. To nam pokazuje da koncentracija slobodnih radikala, tj. reaktivnih oblika pozitivno utječe na razgradnju pesticida u otopinama. Kada se kao radni plin koristi argon, kao i u ovom radu, on difundira u tekući medij te stvara hidroksil radikale na način da dolazi do disocijativnog pobuđenja vodene pare s metastabilnim argonom (Misra, 2015). Misra i sur. (2014) testirali su na koji način plazma pražnjenje (dielektrično barijerno pražnjenje) utječe na razgradnju smjese pesticida među

kojom su se nalazili i fungicidi ciprodinil i fludioksonil. Također su uočili da uvjeti tretiranja (vrijeme tretmana i frekvencija) utječu na krajnji rezultat razgradnje. Postigli su razgradnju ciprodinila od 45 % i fludioksonila od 71 % što je manje nego što je ostvareno tretiranjem hibridne plazme (uzorak SH 120-30), ali se mora uzeti u obzir i kraća duljina trajanja tretmana. Također Heo i sur. (2014) uspjeli su razgraditi paraokson čak 95,9 % ali su uočili da veliki utjecaj na razgradnju ima i koncentracija na početku provedbe tretmana. To objašnjava i činjenicu da se u ovom istraživanju najviše razgradio pirimetanil iako je tretiran plazmom JET zbog najmanje početne koncentracije od 841 mg L⁻¹. U slučaju tretiranja boskalida i imidaklorpida došlo je do razgradnje od 75 %, odnosno 80 % i dokazano je da razgradnja prati kinetiku prvog reda (Sarangapani i sur., 2017).

Na sljedećoj slici (Slika 20.) prikazana je učinkovitost razgradnje za otopinu ciprodinil i fludioksonil nakon dva različita tretmana. Kao što se vidi na Slikama 18. i 19. koje pokazuju postotke razgradnje ciprodinila i fludioksonila, daleko veća razgradnja postignuta je tretmanom u hibridnom reaktoru. Rezultati učinkovitosti razgradnje (G_{50}) zapravo i potvrđuju rezultate razgradnje pesticida. Kao najučinkovitiji tretman pokazao se tretman hibridnom plazmom pri frekvenciji od 60 Hz koji je trajao 10 min (uzorak SH 60-10, $G_{50} = 0,507 \text{ g kWh}^{-1}$). Nakon tog tretiranja već je bilo razgrađeno 48,6 % fludioksonila te 44,5 % ciprodinila. Raspon G_{50} vrijednosti za fungicide ciprodinil i fludioksonil nakon tretiranja plazmom JET iznosi od 0,001 do 0,086 g kWh⁻¹ što je puno manje uspoređujući s rezultatima za hibridnu plazmu. Također, veća učinkovitost razgradnje postignuta je za djelatnu tvar fludioksonil ($G_{50\text{max. (plazma JET)}} = 0,086 \text{ g kWh}^{-1}$) što potvrđuje i najveća razgradnja od 30 %. S druge strane, raspon vrijednosti G_{50} nakon tretiranja hibridnom plazmom u rasponu je od 0,008 do 0,507 g kWh⁻¹. Ovi rezultati pokazuju ono što su i Vanraes i sur. (2017) dokazali kada su promatrali učinkovitost razgradnje prilikom razgradnje mikroonečišćenja u vodi. Promjena korištene snage ima jako male ili nikakve promjene na energetske učinkovitost samog procesa, dok veće koncentracije početnog uzorka značajno utječu na povećanje G_{50} vrijednosti. Također, dužina trajanja procesa smanjuje energetske učinkovitost zbog mogućih kraćih isključivanja plazme i zbog toga slabijim organskim raspadom pesticida, te zbog povećanja temperature koja može inhibirati djelovanje radikala nastalih u uzorku. Wang i sur. (2016) promatrali su djelovanje plazma pražnjenja na razgradnju gliofosfata, jednog od najčešće korištenog herbicida na svijetu. Tretiranjem su uspjeli dobiti razgradnju od čak 93,5 % ali u tretmanu od 45 min što je nešto duže nego kod tretiranih ciprodinila i fludioksonila. Osim toga učinkovitost razgradnje iznosila je 0,47 g kWh⁻¹ što je dosta slično učinkovitosti provedenog

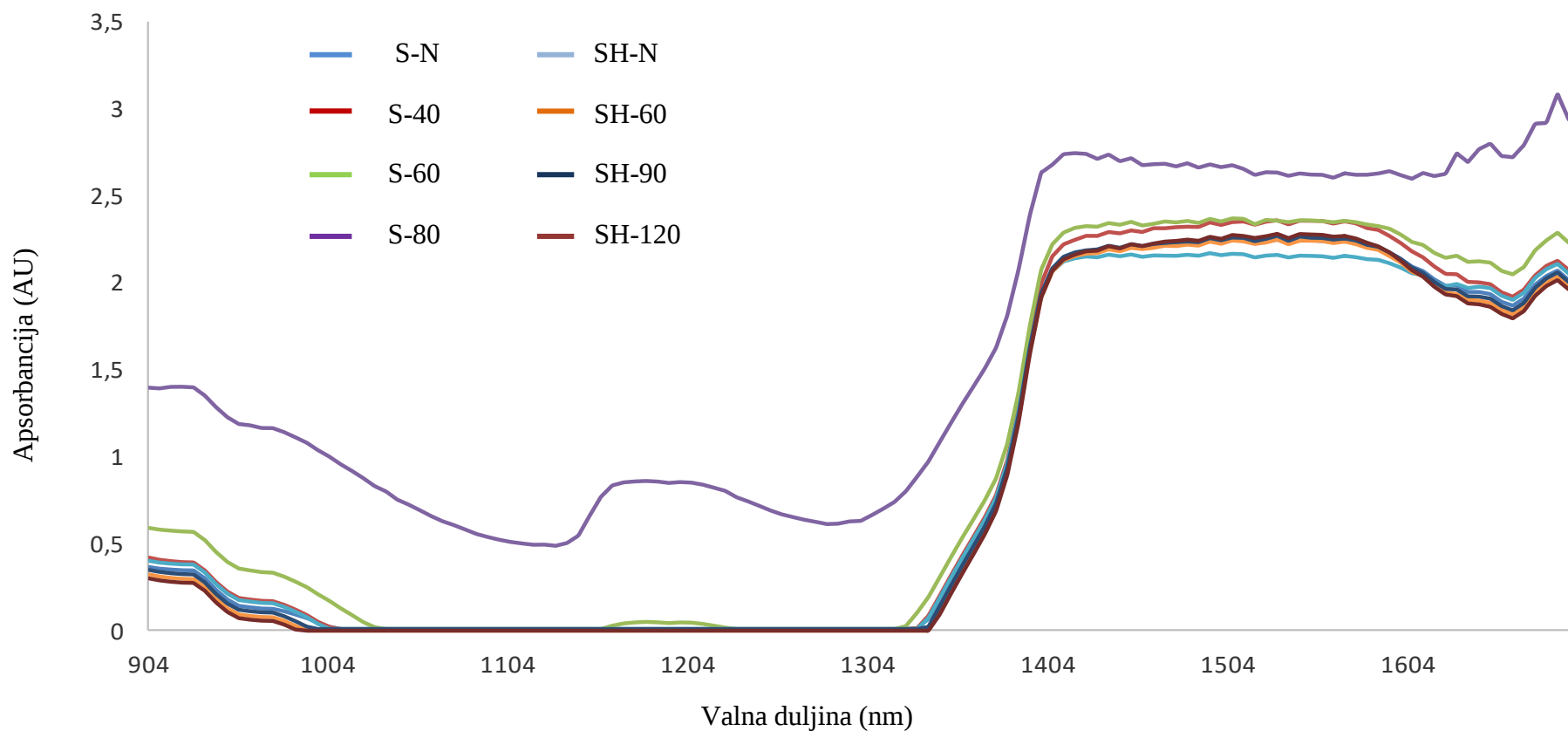
procesa u hibridnom reaktoru. Shang i sur. (2019) u svojem su istraživanju također koristili hibridni reaktor kako bi promatrali razgradnju pesticida u vodi. Vrijednosti energetske učinkovitosti kretale su od 0,022 pa 1,456 g kWh⁻¹ te su zaključili da je veća razgradnja postignuta u hibridnom reaktoru.



Slika 20. Učinkovitost razgradnje djelatnih tvari fludioksonila i ciprodinila nakon tretmana plazmom JET (protok: 40, 60 i 80 mL min^{-1} , $t = 15, 30$ i 45 min) te hibridnom plazmom (frekvencije: 60, 90 i 120 Hz, $t = 10, 20$ i 30 min)

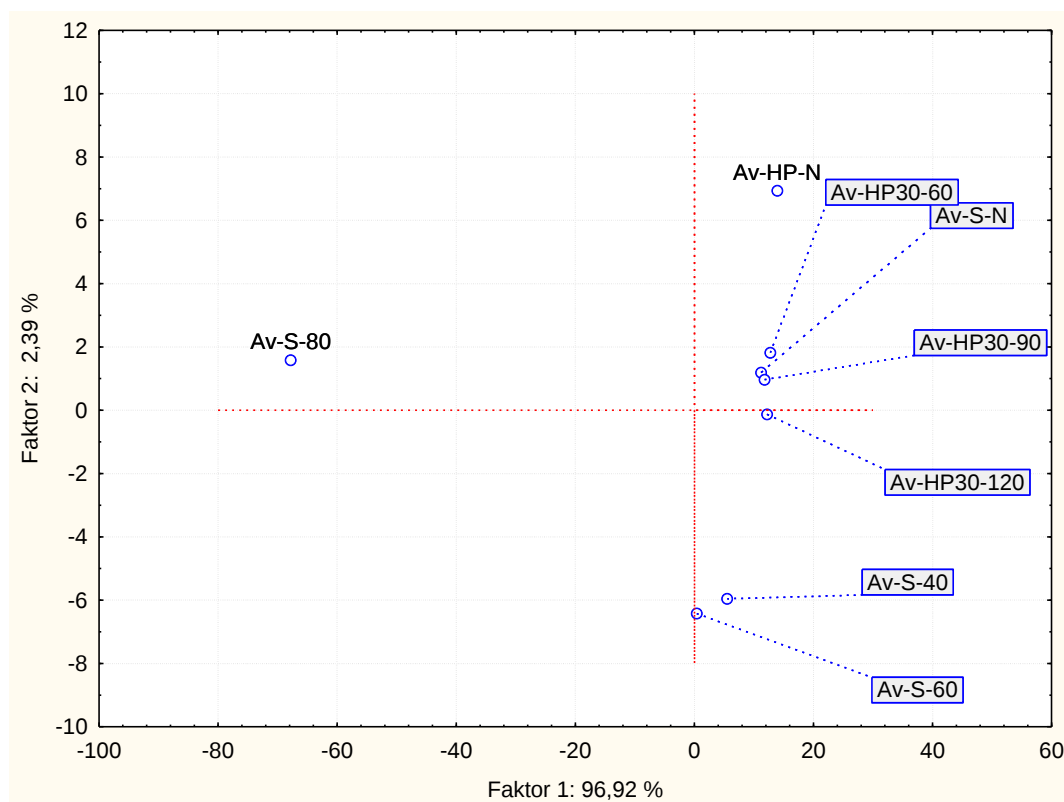
b) kvalitativne strukturne promjene

Blisko-infracrvena spektroskopija korištena je za analizu kvalitativnih strukturnih promjena nakon provedene plazme JET i hibridne plazme. Na Slici 21. prikazan je NIR spektar uzoraka tretiranih plazmom JET pri protocima od 40, 60 i 80 mL min⁻¹ kroz vrijeme od 15, 30 i 45 min, te uzoraka tretiranih u hibridnom reaktoru pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz kroz vrijeme od 10, 20 i 30 min. Do znatnog skoka apsorbancije dolazi u području valnih duljina 1400-1695 nm. Na području valnih duljina od 904–932 nm pojavljuju se vibracije C-H veza u trećoj regiji karakteristične za obje djelatne tvari switcha i O-H veza u drugom overtonu karakterističnih za fludioksonil. U području valnih duljina od 1350-1620 nm pojavljuju se vibracije O-H i N-H veza u prvoj regiji (eng. *overtone*) te vibracija C=O veza u trećoj regiji. Najveću vrijednost apsorbancije prikazuje uzorak tretiran plazmom JET pri protoku od 80 mL min⁻¹. Dobiveni NIR spektri pokazuju da dolazi do strukturnih promjena na ciprodinilu i fludioksonilu te da postoji utjecaj protoka argona i frekvencije na strukturne promjene pesticida.



Slika 21. NIR spektar netretirane otopine fludioksonila i ciprodinila (uzorci S-N i SH-N) te nakon provedbe dva tretmana: plazmom JET tijekom 45 min kroz protoke od 40, 60 i 80 mL min⁻¹ (uzorci S-40, S-60 i S-90); hibridnom plazmom tijekom 30 min pri frekvencijama od 60, 90 i 120 Hz (uzorci SH-60, SH-90 i SH-120)

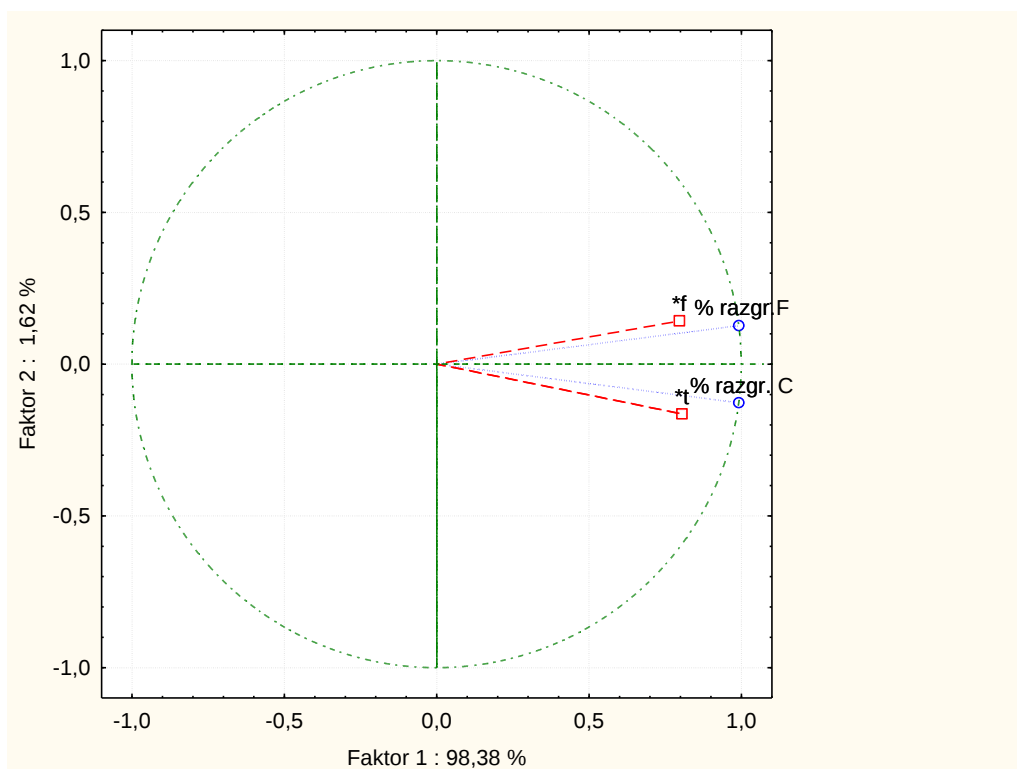
Također su primijenjene analiza glavnih komponentata (PCA) te parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata i za otopinu ciprodinila i fludioksonila. Na Slici 22. prikazana je analiza glavnih komponentata (PCA) NIR spektara netretirane te tretirane otopine dva fungicida plazmom JET pri tri različita protoka u vremenu od 45 min i hibridnom plazmom u vremenu od 30 min pri tri različite frekvencije.



Slika 22. Analiza glavnih komponentata (PCA analiza) NIR spektara netretirane otopine ciprodinila i fludioksonila te tretirane dvama različitim tretmanima (plazma JET; $t = 45$ min i protoci od 40, 60 i 80 mL min^{-1} te hibridna plazma; $t = 30$ min i frekvencije od 60, 90 i 120 Hz)

Iz podataka sa Slike 22. uočljivo je razdvajanje uzoraka prema tretmanu jer su se netretirani uzorci (S-N i SH-N) smjestili u prvom kvadrantu dok su tretirani uzorci smješteni u prvom i četvrtom kvadrantu. Možemo zaključiti da tretirani uzorci pokazuju slične strukturne promjene te su se smjestili blizu jedan drugog što potvrđuje i NIR spektar. Iznimka je uzorak

S-80 koji se smjestio u drugom kvadrantu koji može upućivati na veće stukturne promjene. Primjenom PCA analize može se odrediti koji od navedenih parametara ima značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka te na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti koja objašnjava 98,38 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, glavni utjecaj na razgradnju fludioksonila pripada vremenu tretiranja. Glavni utjecaj na razgradnju ciprodinila imala je frekvencija tretmana (Slika 23.)



Slika 23. Analiza glavnih komponenata (PCA analiza) NIR spektara otopine fludioksonila i ciprodinila tretirane hibridnom plazmom pri tri različite frekvencije od 60, 90 i 120 Hz i u vremenu od 10, 20 i 30 min

Na Slikama 24-27 grafički su prikazani rezultati primjene PLS regresije u predikciji postotka razgradnje fungicida ciprodinila i fludioksonila nakon tretiranja plazmom JET i hibridnom plazmom. Plava linija prikazuje kalibracijski model, a crvena validacijski. Uzimajući u obzir i PLS modele pirimetanila i fenheksamida, može se zaključiti da postoji linearna zavisnost između NIR spektara i postotka razgradnje istraživanih fungicida. Izračunate su vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) te korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (Eng. *Root Mean Square Error*, RMSE) za kalibraciju, validaciju i predikciju. Iz Tablice 8. vidljivo je dobro slaganje eksperimentalno dobivenih podataka sa PLS modelima. Vrijednosti koeficijenta determinacije za sve istraživane pesticide kretale su se u rasponu $R^2 = 0,954 - 0,9998$ dok su

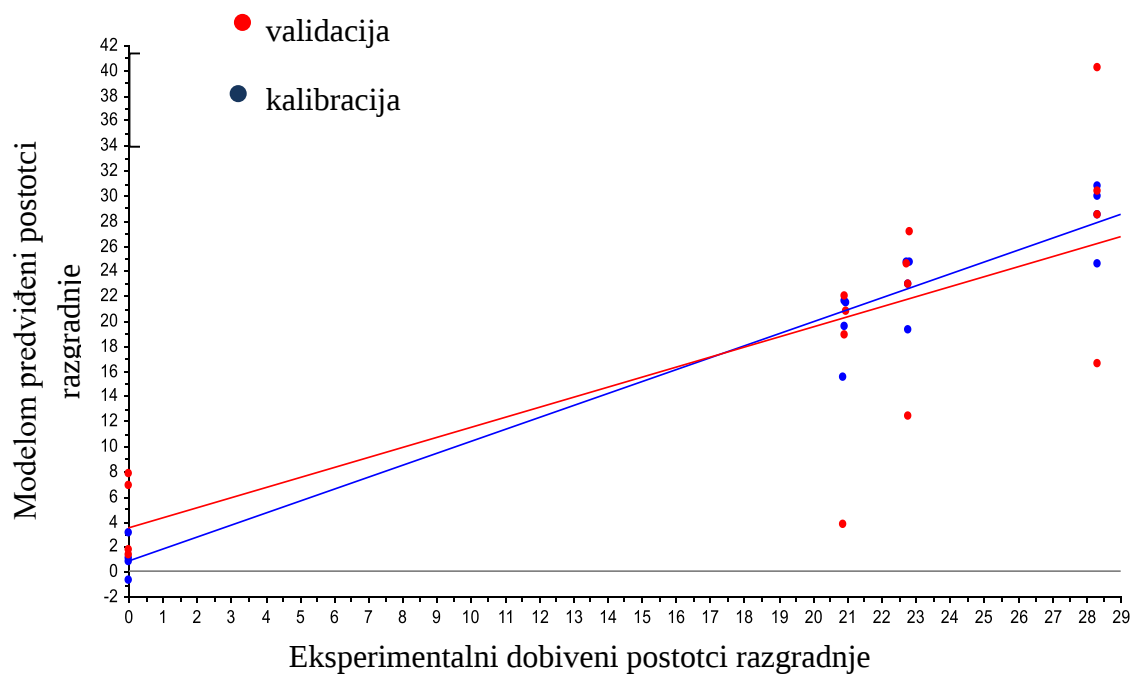
R^2 vrijednosti za validaciju bile nešto niže, te su se kretale u rasponu od 0,6094 do 0,9927. R^2 vrijednosti za validaciju prilikom predviđanja postotka razgradnje otopine ciprodinila i fludioksonila plazmom JET bile nešto niže (0,6094; 0,8034). RMSE vrijednosti za kalibraciju i validaciju kod otopine ciprodnila i fludioksonila kretale su se u rasponu od 0,3937 do 6,2417. No, ako se promatraju samo RMSE vrijednosti za validaciju može se uočiti da su nešto više od prethodno navedenih (3,8168 do 7,1608). Dakle, PLS modeli mogu se koristiti za predikciju postotka razgradnje fungicida tretmanom plazma JET ali se ne mogu koristiti kod njihove validacije (Tablica 8).

Iako su vrijednosti koeficijenata determinacije R^2 prilično visoke za sve istraživane fungicide (fenheksamid, pirimetanil i otopina ciprodinila i fludioksonila), primjenjivost PLS modela trebalo bi potvrditi uzimajući u obzir što veći broj eksperimentalnih podataka.

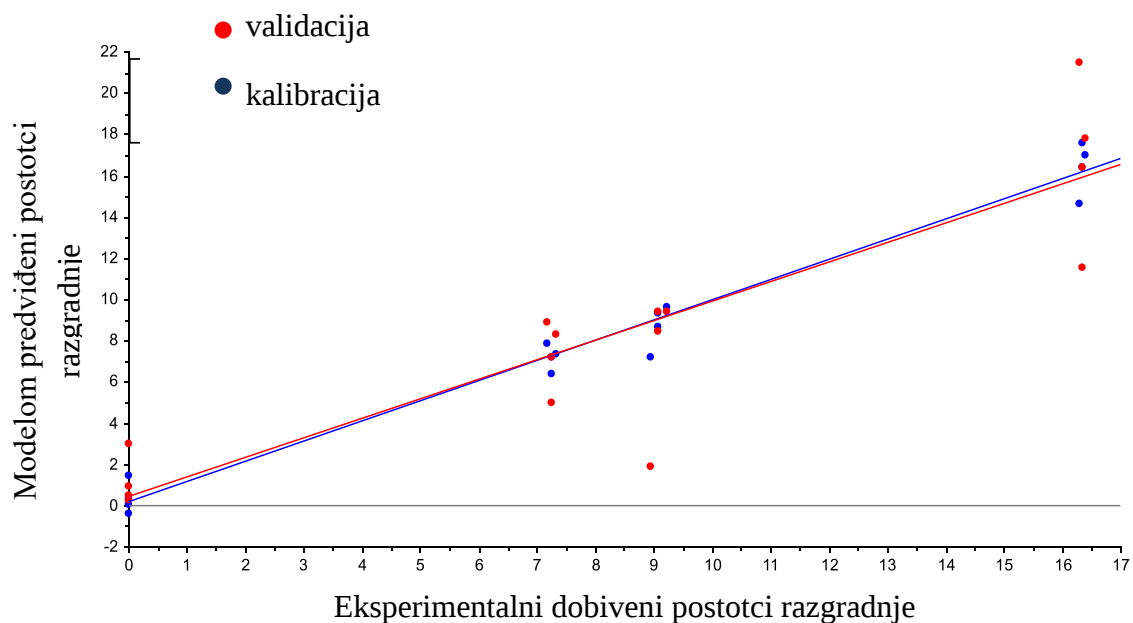
Tablica 8. Koeficijenti determinacije (R^2) i RMSE vrijednosti za PLS regresijske modele za postotak razgradnje fludioksonila i ciprodnila tretiranih plazmom JET, te hibridnom plazmom

	Fungicid	R^2_{kal}	RMSE _{kal}	R^2_{val}	RMSE _{val}	R^2_{pred}	RMSE _{pred}
Plazma	Fludioksonil	0,9543	2,2970	0,6094	7,1608	0,9543	2,2972
JET	Ciprodinil	0,9786	0,8511	0,8034	2,7491	0,9785	0,8513
Hibridna plazma	Fludioksonil /10 min	0,9698	4,2439	0,9596	5,2381	0,9698	4,2439
	Ciprodinil /10 min	0,9719	3,7428	0,9624	4,6175	0,9719	3,7428
	Fludioksonil /20 min	0,9998	0,3937	0,9673	5,1929	0,9998	0,3937
	Ciprodinil /20 min	0,9998	0,4718	0,9697	5,7582	0,9998	0,4718
	Fludioksonil /30 min	0,9956	1,9816	0,9841	4,0423	0,9956	1,9815
	Ciprodinil /30 min	0,9965	1,8410	0,9867	3,8168	0,9965	1,8409

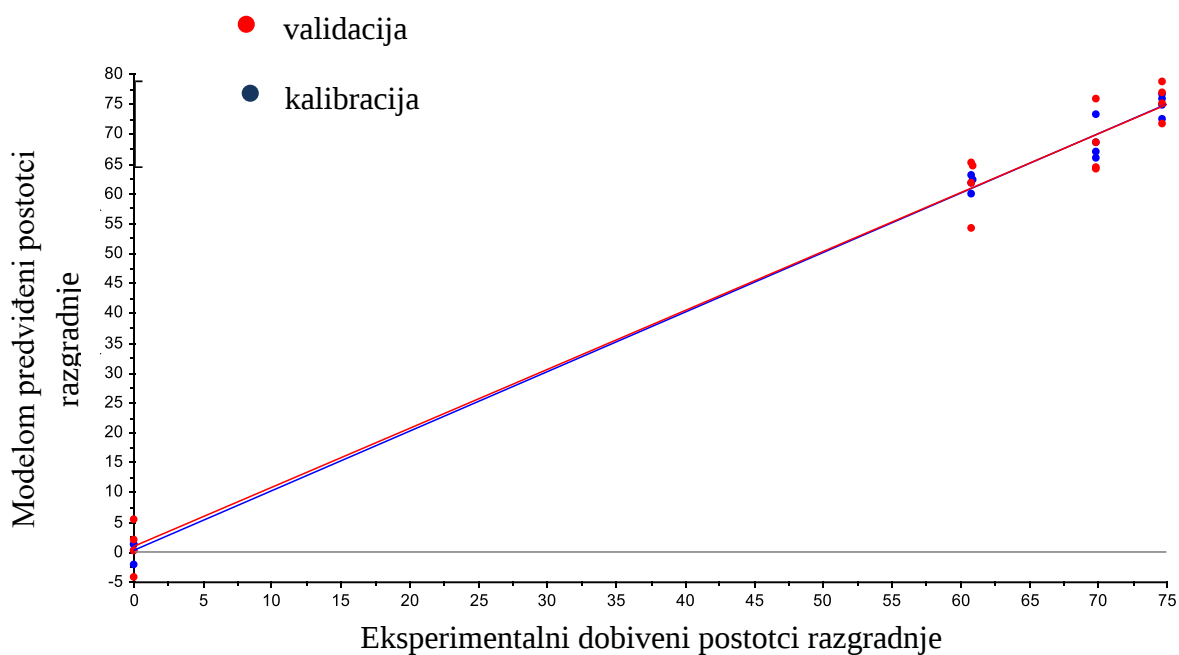
kal-kalibracija; val-validacija; pred-predikcija



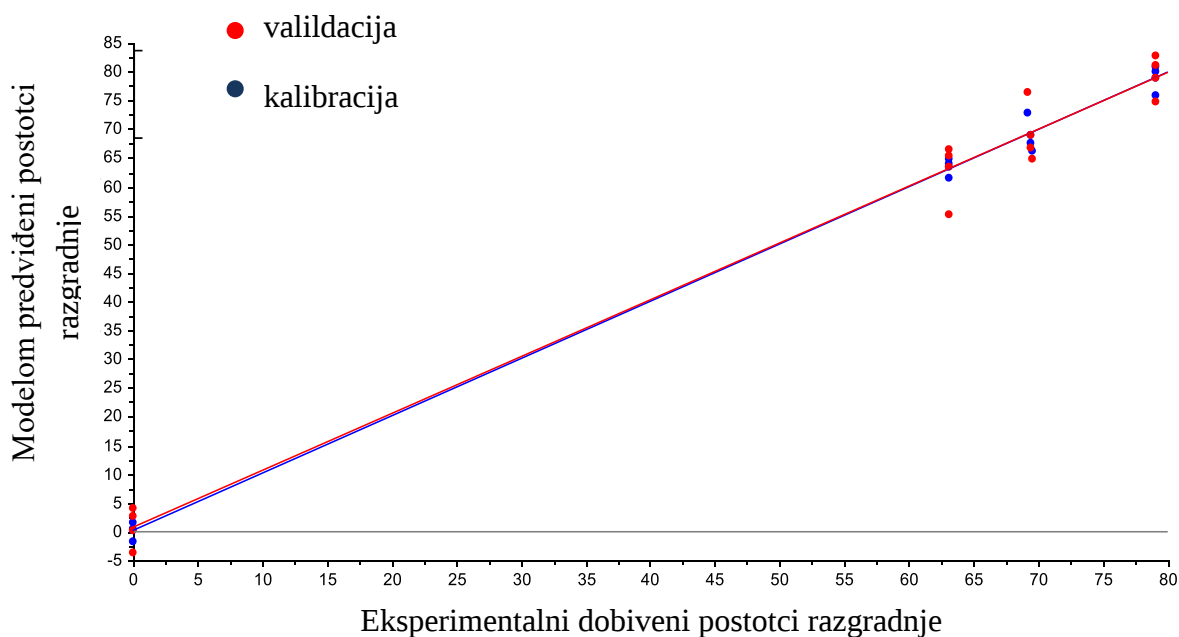
Slika 24. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje fludioksonila tretiranog plazmom JET pri različitim protocima (40, 60, 80 mL min⁻¹) tijekom 45 minuta



Slika 25. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje ciprodinila tretiranog plazmom JET pri različitim protocima (40, 60, 80 mL min⁻¹) tijekom 45 minuta



Slika 26. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje fludioksonila tretiranog hibridnom plazmom pri različitim frekvencijama (60, 90 i 120 Hz) tijekom 30 minuta



Slika 27. Rezultati primjene PLS-a u predikciji postotka razgradnje ciprodinila tretiranog hibridnom plazmom pri različitim frekvencijama (60, 90 i 120 Hz) tijekom 30 minuta

5. ZAKLJUČCI

1. Tretiranje otopina fungicida plazmom JET te hibridnom plazmom izazvalo je porast temperature kod svih uzoraka. Najveći porast nakon tretmana plazmom JET dogodio se kod uzorka pirimetanila tretiranog pri protoku 40 mL min^{-1} kroz 45 min ($\Delta T = 19,5^\circ\text{C}$). Nakon tretmana hibridnom plazmom u otopini ciprodinila i fludioksonila zamijećen je najviši rast temperature nakon vremena od 30 min pri frekvenciji od 120 Hz ($\Delta T = 46,8^\circ\text{C}$).
2. Slobodni radikali nastali plazma pražnjenjem dovode do smanjenja pH vrijednosti i povećanja električne vodljivosti. Nakon tretmana plazmom JET, od sva tri analizirana fungicida, najveći pad pH vrijednosti imao je fenheksamid tretiran pri protoku 80 mL min^{-1} kroz 45 min ($\Delta\text{pH} = 4,2$), a nakon hibridne plazme najveći pad pH vrijednosti kod otopine fludioksonila i ciprodinila se dogodio pri frekvenciji od 120 Hz u vremenu od 30 min ($\Delta\text{pH} = 3,93$). Pri istim uvjetima u hibridnom reaktoru ostvaren je i najveći rast električne vodljivosti ($\Delta\sigma = 124,80 \mu\text{S cm}^{-1}$).
3. Nakon tretmana plazmom JET najbolje se razgradio fungicid pirimetanil koji je tretiran pri najvišem korištenom protoku od 80 mL min^{-1} u trajanju od 30 min, a postotak razgradnje iznosi 97,4 %. Otopina ciprodinila i fludioksonila najviše je razgrađena nakon tretmana hibridnom plazmom pri frekvenciji od 120 Hz u vremenu od 30 min, a postotak razgradnje iznosi 79,1 %. Pri tim uvjetima je i nastala najviša koncentracija vodikovog peroksida što objašnjava njegovu ulogu u razgradnji pesticida.
4. Kao najučinkovitiji tretman pokazao se tretman hibridnom plazmom pri frekvenciji od 60 Hz koji je trajao 10 min ($G_{50} = 0,507 \text{ g kWh}^{-1}$) za uzorak fludioksonila. Kod tretmana plazmom JET najveća brzina reakcije postignuta je također kod fludioksonila pri protoku 80 mL min^{-1} ($G_{50} = 0,086 \text{ g kWh}^{-1}$).
5. Blisko-infracrvena spektroskopija (NIR) pokazuje znatne skokove apsorbancije u području od 1400-1699 nm za sva tri tretirana fungicida što je povezano s vibracijama C-H, N-H, O-H i C=O veza koje čine strukturu fungicida. Navedeno upućuje na moguće stukturne promjene tih veza nastale tijekom razgradnje istraživanih fungicida.
6. Primjenom PLS modela utvrđeno je da postoji linearna zavisnost između NIR spektara i postotka razgradnje istraživanih fungicida, a vrijednosti koeficijenta

determinacije (R^2) kretale su se u rasponu od 0,954-0,9998, što ukazuje na povezanost eksperimentalno određenih vrijednosti i vrijednosti dobivenih modelom.

7. LITERATURA

- Alder, L., Greulich, K., Kempe, G., Vieth, B. (2006) Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by gc–MS or LC–MS/MS? *Mass Spectrom. Rev.*, **25**, 838–865. DOI: 10.1002/mas.20091
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **123**, 247–260.
- Armenta, S., Garrigues, S. i de la Guardia, M. (2007). Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations. *Vib. Spectrosc.*, **44**, 273–278.
- AZO (2010). Registar onečišćavanja okoliša. AZO-Agencija za zaštitu okoliša. <<http://roo.azo.hr/>> Pristupljeno 21.kolovoza 2019.
- Bai, Y., Chen, J., Yang, Y., Gou, L., Zhang, C., (2010.) Degradation of organophosphorus pesticide induced by oxygen plasma: Effects of operating parameters and reaction mechanisms. *Chemosphere*, **81**, 3, 408-414.
- Bai, Y., Chen, J., Mu, H., Zhang, C., & Li, B. (2009). Reduction of Dichlorvos and Omethoate Residues by O2Plasma Treatment. *J. Agr. Food Chem.*, **57**, 6238–6245.
- Badr Eldin, A.(2011) Near Infra Red Spectroscopy. U: Wide Spectra of Quality Control, (Akyar, I., ured.), InTech, Rijeka, str. 238-248.
- Bárdos, L. i Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*. **518**, 6705–6713.
- Bayer Crop Science (2013). Sigurnosno-tehnički list, sukladno Uredbi 1907/2006 <https://www.cropscience.bayer.hr/~media/Bayer%20CropScience/SWSlavic/Country-Croatia-Internet/TELDOR_SC_500_3.pdf>. Pristupljeno 16. kolovoza 2019.
- Bernabò, I., Guardia, A., Macirella, R., Tripepi, S., Brunelli, E., (2017) Chronic exposures to fungicide pyrimethanil: multi-organ effects on Italian tree frog (*Hyla intermedia*). *Scientific Reports* [online] <<https://www.nature.com/articles/s41598-017-07367-6>>. Pristupljeno 21. kolovoza 2019.
- Blanco, M. i Villarroya, I. (2002). NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **21**, 240–250.

- Bourke, P., Ziuzina, D., Boehm, D., Cullen, P. J., Keener, K. (2018). The Potential of Cold Plasma for Safe and Sustainable Food Production. *Trends. Biotechnol.* **36**, 615–626.
- Brunet, D., Woignier, T., Lesueur-Jannoyer, M., Achard, R., Rangon, L., Barthès, B. G. (2009). Determination of soil content in chlordecone (organochlorine pesticide) using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Environ. Pollut.* **157**, 3120–3125.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, V. L., Pirisi, F. M., Cabitza, F., Pala, M., & Farris, G. A. (2001). Fenhexamid residues in grapes and wine. *Food Addit. Contam.* **18**, 625–629.
- 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 Food Sci. Tech.* **69**, 46–58.
- Couderchet, M. (2003). Benefits and problems of fungicide control of *Botrytis cinerea* in vineyards of Champagne. *Semantic Scholar*. **42**, 165-171. <<https://pdfs.semanticscholar.org/afda/677a109071880383297c1d3f2cd2a8393bb6.pdf>>. Pristupljeno 22. Kolovoza 2019.
- Chu, P. K. i Lu X. (2014) Low temperature plasma technology: Methods and applications, CRC Press – Taylor & Francis Group, London.
- Cvetković, A. (2017). Modeliranje i optimiranje fizikalno-kemijskih karakteristika i UV spektara vodenih ekstrakata lavande i melise. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Despotović, V. (2014) Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet Sveučilišta u Novom Sadu, Novi Sad.
- Devipriya, S. i Yesodharan, S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **86**, 309–348.
- Đokić, M., Bilandžić, N., Briški, F. (2012). Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* **61**, 341–348.
- FAO (2014). Pyrimethanil. FAO- Food and Agriculture Organization <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMP_R/Evaluation07/Pyrimethanil.pdf> Pristupljeno 18. kolovoza 2019.
- FAO (2005). Fenhexamid. FAO- Food and Agriculture Organization

- <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation05/2005_Fenhexamid1.pdf> Pristupljeno 19. kolovoza 2019.
- FAO (2009). Fludioxonil. FAO- Food and Agriculture Organization
<http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation04/FLUDIOXONIL.pdf> Pristupljeno 18. kolovoza 2019.
 - Fridman, A. (2008) Plasma Chemistry, Cambridge University Press, New York.
<https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=ZzmtGEHCC9MC&oi=fnd&pg=PR39&dq=Plasma+Chemistry+fridman&ots=YhgCx9rYdj&sig=9ELccZqeEWkXuGbzPnCkcgimS39dY&redir_esc=y#v=onepage&q=Plasma%20Chemistry%20fridman&f=false>. Pristupljeno 26. kolovoza 2019.
 - Gajdoš Kljusurić, J., Valinger, D., Jurinjak Tušek, A., Benković, M., Jurina, T. (2017) Application of Near Infrared Spectroscopy (NIRs), PCA and PLS models for the analysis of dried medicinal plants. U: Science within Food: Up-to-date Advances on Research and Educational Ideas, (Méndez-Vilas, A., ured.) Formatex Research Center, Badajoz, str. 28-35.
 - Gasanova, S. (2013) *Aqueous-phase electrical discharges: generation, investigation and application for organics removal from water*. Dissertation. Universität Duisburg-Essen.
 - Gavahian, M. i Khaneghah, A. M. (2019). Cold plasma as a tool for the elimination of food contaminants: Recent advances and future trends. *Crit. Rev. Food Sci.* 1–12. doi:10.1080/10408398.2019.1584600.
 - Hetherington, C. L., Sykes, M. D., Fussell, R. J., & Goodall, D. M. (2004). A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruit and vegetables using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectr.* **18**. 2443–2450.
 - Heo, Y. K., Bratescu, M. A., Ueno, T., Saito, N. (2014). Synthesis of mono-dispersed nanofluids using solution plasma. *J.Appl. Phys.* **116**(2), 024302. doi:10.1063/1.4887806.
 - Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., & Bayona, J. M. (2013). Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *J. Hazard. Mater.* **262**, 664–673.

- Ivić, I. i Galović, J. (2013) Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama. Rad za rektorovu nagradu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, 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.
- Kanetis, L., Förster, H., Adaskaveg, J. E. (2007). Comparative Efficacy of the New Postharvest Fungicides Azoxystrobin, Fludioxonil, and Pyrimethanil for Managing Citrus Green Mold. *Plant Dis.* **91**, 1502-1511.
- Karaca, H., Walse, S. S., & Smilanick, J. L. (2012). Effect of continuous 0.3µL/L gaseous ozone exposure on fungicide residues on table grape berries. *Postharvest Biol. Tech.* **64**, 154–159.
- Karadag, H. i Ozhan, F. (2015). Effect of cyprodinil and fludioxonil pesticides on bovine liver catalase activity. *Biotechnol. Biotech. Eq.* **29**,40–44.
- Kieft, I. E., Kurdi, M., Stoffels, E. (2006). Reattachment and Apoptosis After Plasma-Needle Treatment of Cultured Cells. *IEEE T. Plasma Sci.* **34**(4), 1331–1336.
- Lambropoulou, D. A., Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., Fernández-Alba, A. R. (2011). Photocatalytic degradation of the fungicide Fenhexamid in aqueous TiO₂ suspensions: Identification of intermediates products and reaction pathways. *Chemosphere.* **83**,367–378.
- Laroussi, M. i Akan, T. (2007). Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review. *Plasmas Polym.* **4**, 777–788.
- Liao, X., Li, J., Muhammad, A. I., Suo, Y., Chen, S., Ye, X., Ding, T. (2018). Application of a Dielectric Barrier Discharge Atmospheric Cold Plasma (Ddbd-Acp) for Eshcerichia Coli Inactivation in Apple Juice. *J. Food Sci.***83**, 401–408.
- Lin, L., Xie, M., Liang, Y., He, Y., Sing Chan, G. Y., Luan, T. (2012). Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorovos in water and on tea leaves with O₃/UV/TiO₂ treatment. *Food Control.* **28**, 374–379.
- Liu, C., Wang, S., Li, L., Ge, J., Jiang, S., Liu, F. (2011). Dissipation and Residue of Cyprodinil in Strawberry and Soil. *B. Environ. Contam. Tox.***86**, 323–325.
- Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., & Clupek, M. (2014). Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-

discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Sci. Tech.* **23**(1), 015019. doi: 10.1088/0963-0252/23/1/015019

- Marín, A., Oliva, J., Garcia, C., Navarro, S., Barba, A. (2003). Dissipation Rates of Cyprodinil and Fludioxonil in Lettuce and Table Grape in the Field and under Cold Storage Conditions. *J. Agricult. Food Chem.* **51**, 4708–4711.
- Milošević, S. (2008). Plazma, svjetlost i spektroskopija. <http://eskola.hfd.hr/susreti/Plazma_svjetlost_spektroskopija.pdf>. Pristupljeno 28. kolovoza 2019.
- Misra, N. N. (2015). The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends Food Sci. Tech.* **45**(2), 229–244.
- Misra, N. N., Pankaj, S. K., Walsh, T., O'Regan, F., Bourke, P., & Cullen, P. J. (2014). In-package nonthermal plasma degradation of pesticides on fresh produce. *J. Hazard. Mater.* **271**, 33–40.
- Misra, N. N., Schlüter, O., Cullen, P. J. (2016) Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications, 1. izdanje, Academic Press, London, str. 1-8, 16-20, 49-70.
- Moreau, M., Orange, N., Feuilloy, M. G. J. (2008). Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances.* **26**, 610–617.
- Nehra, V., Kumar, A., Dwivedi, H. K. (2008). Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. *Int. J. Eng.* **2**, 53-68.
- Niemira, B. A. (2012). Cold Plasma Decontamination of Foods. *Annu. Rev. Food Scit.* **3**, 125–142.
- Niemira, B. A. i Gutsol, A. (2011) Nonthermal Plasma as a Novel Food Processing Technology. U: Nonthermal Processing Technologies for Food, (Zhang, H. Q., Yuan, J. T. C., Dunne, C. P., Farkas, D.F., Barbosa-Canovas, V., Balasubramaniam, V.B., ured.), John Wiley and Sons, The Southern Gate/Chichester/West Sussex, str. 271-275.
- Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N. N., Milosavljević, V., O'Donnell, C. P., Bourke, P., Cullen, P. J. (2014). Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends Food Sci. Tech.* **35**, 5–17.

- Pankaj, S. K., Wan, Z., Colonna, W., Keener, K. M. (2017) Effect of high voltage atmospheric cold plasma on white grape juice quality. *J. Sci. Food Agr.* **97**, 4016–4021.
- Pose-Juan, E., Cancho-Grande, B., Rial-Otero, R., Simal-Gándara, J. (2006). The dissipation rates of cyprodinil, fludioxonil, procymidone and vinclozoline during storage of grape juice. *Food Control.* **17**, 1012–1017.
- Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., López-Periago, J. E. (2011). Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide “Switch” on the adsorption of their active ingredients: Cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard. *J. Hazard. Mater.* **193**, 288–295.
- Radišić M. (2013). Development and application of liquid chromatography-tandem mass spectroscopy method for pesticide analysis in fruits and fruits juice. Doktorska disertacija. Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu. <<http://nardus.mpn.gov.rs/handle/123456789/6362>> Pristupljeno 20. kolovoza 2019.
- Reynolds, S., L. (2005). Sample handling and clean-up procedures. U: Chromatographic-Mass Spectrometric Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues (Alba A.R. F., ured.), Elsevier Science, Amsterdam, str. 75-111.
- Sarangapani, C., Misra, N.N., Milosavljevic, V., Bourke, P., O'Regan, F., Cullen, P.J. (2016) Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering.* **9**, 225-232. DOI:10.1016/j.jwpe.2016.01.003
- Sarangapani, C., O'Toole G., Cullen P. J., Bourke P. (2017) Atmospheric cold plasma dissipation efficiency of agrochemicals on blueberries, *Innov. Food Sci. Emerg. Tech.* **44**. DOI:10.1016/j.ifset.2017.02.012
- Shang, K., Li, J., Morent, R. (2019). Hybrid Electric Discharge Plasma Technologies for Water Decontamination- A Short Review. *Plasma Sci. Tech.* doi:10.1088/2058-6272/aafbc6.
- Smilanick, J. L., Mansour, M. F., Gabler, F. M., & Goodwine, W. R. (2006). The effectiveness of pyrimethanil to inhibit germination of *Penicillium digitatum* and to control citrus green mold after harvest. *Postharvest Biol. Tech.* **42**(1), 75–85.
- Starikovskiy, A., Yang, Y., Cho, Y. I., Fridman, A. (2011) Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching. *Plasma Sources Sci. Tech.*, **20**. 024003.

- Stratton, G. R., Bellona, C. L., Dai, F., Holsen, T. M., Thagard, S. M. (2015). Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design. *Chem. Eng. J.* **273**, 543–550.
- Tendero, C., Tixier C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. acta B.* **61**, 2-30.
- Thirumdas, R., Sarangapani, C., Annapure, U. S. (2014) Cold Plasma: A novel Non-Thermal Technology for Food Processing. *Food Biophys.*, **10**, 1–11.
- Tompić, T., Šimunić-Vežnarić, V., Posedi, M. i Blažeka, B. (2007) Pesticidi u hrani. *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* [online] **3** (9), 1-4.
<<http://www.hcjz.hr/index.php/hcjz/article/view/2157/2130>>.
Pristupljeno 25. kolovoza 2019.
- Tresp, H., Hammer, M. U., Winter, J., Weltmann, K.D., Reuter, S. (2013). Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J. Phys. D: Applied Physics.* **46**(43), 435401. doi:10.1088/0022-3727/46/43/435401.
- Van Vrekhem, S., Vloebergh, K., Asadian, M., Vercruysse, C., Declercq, H., Van Tongel, A., Morent, R. (2018). Improving the surface properties of an UHMWPE shoulder implant with an atmospheric pressure plasma jet. *Sci. Report.* **8** (1). doi:10.1038/s41598-018-22921-6
- Vanraes, P., Ghodbane, H., Davister, D., Wardenier, N., Nikiforov, A., Verheust, Y. P., Leys, C. (2017). Removal of several pesticides in a falling water film DBD reactor with activated carbon textile: Energy efficiency. *Water Research.* **116**, 1–12.
- Wang, Y., Yang, B., Zhang, P., Zhang, W., Liu, C., Shu, X., Shu, J. (2012). Heterogeneous Reactions of Pirimiphos-Methyl and Pirimicarb with NO₃ Radicals. *J. Phys. Chem. A.* **116**, 10802–10809.
- Wang, T., Ren, J., Qu, G., Liang, D., Hu, S. (2016). Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation. *J. Hazard. Material.* **320**, 539–546.
- Zakon o održivoj uporabi pesticida (2014) *Narodne novine* **14**, Zagreb
- Zhang, Y., Xiao, Z., Chen, F., Ge, Y., Wu, J. Hu, X. (2010). Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment. *Ultrason. Sonochem.* **17**, 72–77.

- Zhou, R., Yu, F., Xi, D., Wang, P., Li, J., Ostrikov, K. (Ken). (2018). Removal of organophosphorus pesticide residues from *Lycium barbarum* by gas phase surface discharge plasma. *Chem. Eng. J.* **342**, 401–409.
- Zhu, W.-C., Wang, B.-R., Xi, H.-L., & Pu, Y.-K. (2010). Decontamination of VX Surrogate Malathion by Atmospheric Pressure Radio-frequency Plasma Jet. *Plasma Chem. Plasma Process.* **30**, 381–389.
- Željezić, D. i Perković, P. (2011). Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju. *Sigurnost.* **53**, 141-150.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mog rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ime i prezime studenta