

Uklanjanje azitromicina i atrazina iz modelnih voda hladnom plazmom

Marković, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:203422>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

Lucija Marković

703 /USH

**UKLANJANJE AZITROMICINA I
ATRAZINA IZ MODELNIH VODA
HLADNOM PLAZMOM**

Rad je izrađen u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo te u Laboratoriju za tehnologiju vode na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marina Matošića, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te uz pomoć asistentice Tomislave Vukušić, mag. ing. i doc. dr. sc. Josipa Ćurka. Dio istraživanja proveden je u Laboratoriju za analitiku i biogeokemiju organskih spojeva na Zavodu za istraživanje mora i okoliša uz pomoć dr. sc. Senke Terzić i dr. sc. Marijana Ahela.

Najljepše se zahvaljujem svom mentoru dr. sc. Marinu Matošiću, prof. koji mi je stručnim savjetima te svojim znanjem i iskustvom pomogao pri izradi ovog rada kao i na podršci te ukazanom povjerenju.

Također, veliko hvala asistentici Tomislavi Vukušić, mag. ing. na velikoj pomoći tijekom izvođenja praktičnog dijela ovog rada kao i na savjetima prilikom pisanja istog.

Posebno hvala mojoj Kate na bezuvjetnoj podršci i ohrabrenjima tijekom cijelog studija.

Hvala mojoj Ekate na stručnim savjetima, motivaciji i podršci.

Najveće hvala mojim roditeljima i obitelji na pružnoj ljubavi i potpori tijekom cijelog mog školovanja jer bez njih sve ovo ne bi bilo moguće.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

UKLANJANJE AZITROMICINA I ATRAZINA IZ MODELNIH VODA HLADNOM PLAZMOM

Lucija Marković, 703 USH

Sažetak: Svrha ovog rada je utvrditi potencijal tretmana hladnom plazmom za uklanjanje azitromicina i atrazina iz modelne vode, te utjecaj izvedbe reaktora i pH vrijednosti na učinkovitost tretmana hladnom plazmom. Otopina azitromicina i atrazina u mineralnoj vodi tretirana je u četiri različita reaktora pri pH 3, 7 i 10. Tretman hladnom plazmom pokazao se djelotvornim za uklanjanje azitromicina i atrazina iz modelne vode. Najučinkovitija razgradnja azitromicina od 98 % hladnom plazmom iz modelne vode postignuta je nakon 1 h u reaktoru s JET plazmom pri pH 10, a najučinkovitija razgradnja atrazina hladnom plazmom iz modelne vode, 55 % postignuta je nakon 20 min u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona pri pH 3.

Ključne riječi: *hladna plazma, azitromicin, atrazin, dizajn reaktora, pH vrijednost*

Rad sadrži: 41 stranica, 20 slika, 4 tablica, 42 literaturnih navoda, 00 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: *prof. dr. sc. Marin Matošić*

Pomoć pri izradi: *Tomislava Vukušić, mag. ing., doc. dr. sc. Josip Ćurko*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. *Anet Režek Jambrak*
2. Prof. dr. sc. *Marin Matošić*
3. Izv. prof. dr. sc. *Damir Iveković*
4. Doc. dr. sc. *Veronika Kovač (zamjena)*

Datum obrane: 29. rujna 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

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

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

REMOVAL OF AZITHROMYCIN AND ATRAZINE FROM MODAL WATER WITH COLD PLASMA

Lucija Marković, 703 USH

Abstract: The purpose of this study is to determine the potential of cold plasma treatment for removal of azithromycin and atrazine from water, as well as the impact of the reactor design and the pH value on effectiveness of cold plasma treatment. A solution of azithromycin and atrazine in mineral water was treated in four different plasma reactors, at three different pH values, pH 3, 7 and 10. Treatment with cold plasma proved to be effective for the removal of azithromycin and atrazine in water. The most effective degradation of azithromycin, 98 % was achieved after 1 h with JET plasma at pH 10, while the most effective degradation of atrazine, 55 % was achieved after 20 min treatment with gas plasma with blowing argon into reactor at pH 3.

Keywords: *cold plasma, azithromycin, atrazine, reactor design, pH value*

Thesis contains: 41 pages, 20 figures, 4 tables, 42 references, 00 supplements

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: *Marin, Matošić, PhD Full Professor*

Technical support and assistance: *Tomislava, Vukušić, mag. ing., Josip, Čurko, PhD Assistant Professor*

Reviewers:

1. PhD. *Anet Režek Jambrak*, Associate professor
2. PhD. *Marin, Matošić*, Full professor
3. PhD. *Damir Iveković*, Associate professor
4. PhD. *Veronika Kovač*, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 29 Septemer 2016

Sadržaj1.....	UVOD
1	
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Plazma	2
2.1.1. Definicija plazme	2
2.1.2. Nastajanje plazme	3
2.2. Azitromicin.....	6
2.3. Atrazin	8
2.5. Uklanjanje farmaceutskih spojeva hladnom plazmom	10
2.6. Razgradnja pesticida hladnom plazmom	11
2.7. Utjecaj izvedbe reaktora, pH i električne vodljivosti na razgradnju specifičnih spojeva	12
2.6. Istraživačka pitanja i radne hipoteze koje će se istraživanjem provjeriti	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali	16
3.1.1. Priprema matične otopine azitromicina	16
3.1.2. Priprema matične otopine atrazina.....	16
3.1.3. Priprema uzorka.....	16
3.1.4. Označavanje uzoraka	16
3.1.5. Izvor tekućinske i plinske plazme.....	16
3.1.6. Izvor JET plazme	19
3.2. Metode rada	23
3.2.1. Obrada uzorka tekućinskom i plinskom plazmom	23
3.2.2. Obrada uzorka JET plazmom.....	23
3.2.3. Analiza tretiranih uzoraka tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti s masenom spektrometrijom.....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
5. ZAKLJUČCI.....	27
6. LITERATURA	31

1. UVOD

Visoko industrijalizirane sredine suočavaju se s rastućim problemom onečišćenja pitke vode kemijskim i biološkim spojevima, uključujući lijekove, preparate za osobnu higijenu, štetne endokrine spojeve i dr. (Comninellis i sur., 2008; Klavarioti i sur., 2009). Štetan učinak na vodeni ekosustav i zabrinutost javnosti zbog tragova organskih komponenti u vodi, povećali su interes za istraživanjem tog problema. Kroz godine znanstvenici su razvili napredne oksidirajuće procese za uklanjanje kemijskih i bioloških onečišćivala iz vode. Neki od tih procesa, kao što su tretman UV zračenjem, tretman vodikovim peroksidom (H_2O_2) i ozonizacija (O_3), već su komercijalizirani (Kruithof i sur., 2007; Glaze, 1987), dok su još uvijek u tijeku istraživanja učinkovitosti primjene hladne plazme. Tretman hladnom plazmom sve više dobiva na značenju i upravo se tom tehnologijom, zahvaljujući jedinstvenim sposobnostima tretmana, uklanjaju mnogobrojni teško razgradivi spojevi u vodi. Znanstveno je dokazana djelotvornost plazme pri uklanjanju industrijskih boja poput metilen plave boje (Kumar Reddy i sur., 2013) kao i raznih kemikalija te lijekova (Magureanu i sur., 2015).

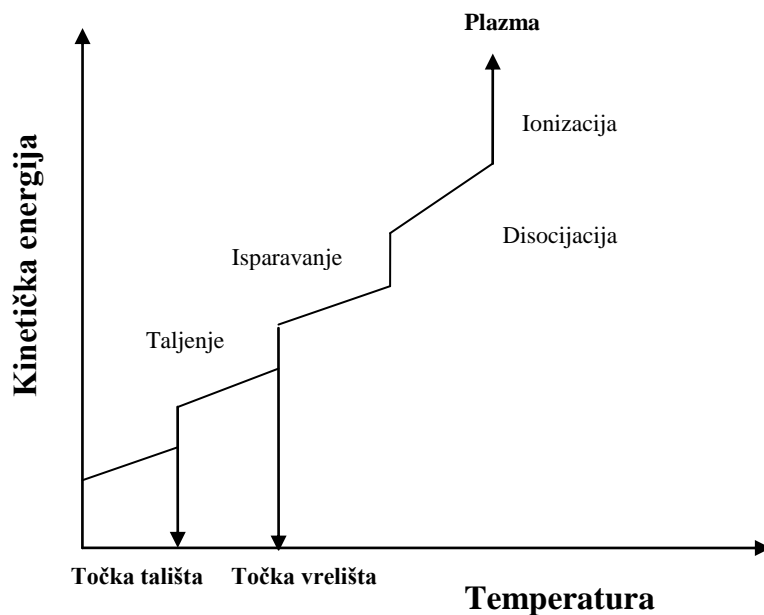
Postoji veći broj radova koji se bave upotrebom plazme za uklanjanje ostataka lijekova u vodi kao što su diklofekan (Magureanu i sur., 2015), etinilestradiol (Banaschik i sur., 2015), pentoksifilin (Magureanu i sur., 2010) i dr., ali do sada nema radova o uklanjanju azitromicina, antibiotika koji ima vrlo raširenu upotrebu u liječenju u Republici Hrvatskoj i šire. Cilj ovog rada je istražiti učinkovitost tretmana hladnom plazmom za uklanjanje azitromicina i atrazina, odabrati najučinkovitiji tip hladne plazme, te ispitati utjecaj pH otopine na uklanjanje istih pri različitim tretmanima hladnom plazmom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PLAZMA

2.1.1. Definicija plazme

Riječ plazma dolazi od grčke riječi *plásma*, što u slobodnom prijevodu znači *samooblikovanje materijala*. Prvi je na znanstveni način plazmu opisao sir William Crookes 1879. godine, nazvavši je "materijom koja zrači", dok je izraz plazma prvi upotrijebio Irving Langmuir 1926. godine kako bi opisao pojavu električnog pražnjenja. Kasnije, definicija se širi i opisuje četvrto agregatno stanje materije. Plazma je ionizirani ili djelomično ionizirani plin koji se sastoji od nabijenih čestica (elektrona, iona), radikala, fotona i neutralnih čestica (atoma, molekula) (Tonks, 1967). Koncentracija pozitivno nabijenih iona i negativno nabijenih čestica u plazmi je jednaka, što opisuju njenu kvazineutralnost (Fridman, 2008). Materijali se sastoje od atoma i molekula te s povećanjem temperature prelaze iz krutog u tekuće i potom u plinovito stanje (slika 1). S povećanjem temperature krutih materijala, dolazi do sve intenzivnijeg gibanja atoma tako da u jednom trenutku počinju napuštati svoje mjesto određeno potencijalnom energijom i dolazi do prijelaza u tekuće stanje. Daljnjim zagrijavanjem tekućine, kinetička energija molekula postaje veća od njihove potencijalne energije što uzrokuje ubrzano gibanje, međusobno sudaranje i prijelaz u plinovito stanje. S povećanjem temperature na više od nekoliko tisuća stupnjeva dolazi do ionizacije. Sudari atoma postaju toliko intenzivni da dolazi do oslobađanja elektrona pri čemu nastaju negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni. Električki nabijene čestice u gibanju stvaraju električna i magnetska polja čime se dobiva energija potrebna za daljnju ionizaciju, odnosno nastajanje gotovo potpuno ionizirane tvari – plazme (Tonks, 1967).



Slika 1. Shematski prikaz prijelaza stanja materije (vlastita shema)

Za znanstvene, kao i praktične primjene plazma je vrlo interesantna zbog dvaju važnih karakteristika. Prvo, postižu se velike temperature i energije što je zanimljivo i za znanost i za primjenu. Kao drugo, upravo zbog stvaranja visoko energetske pobuđene atoma u plazmi dolazi do kemijskih reakcija koje nisu moguće u normalnim uvjetima, tako da u plazmama nastaju egzotične molekule koje ne mogu nastati u normalnim uvjetima, primjerice aluminijev hidrid, mangan monohidrat (Labazan i sur., 2006), titan monohidrat, cink monohidrat ili magnezij monohidrat (Krstulović i sur., 2006).

2.1.2. Nastajanje plazme

Za nastanak plazme potrebna je ionizacija. Općenito, kako bi došlo do stvaranja plazme, potrebno je atomima i molekulama u plinu osigurati dovod energije iz vanjskog izvora. Termalne plazme dobivaju se primjenom visoke temperature, a hladne plazme električnim pražnjenjem koje nastaje između dviju elektrodi priključenih na vanjski izvor energije. Električni potencijal i odgovarajuće električno polje uzrokuju privlačenje elektrona prema anodi, dok jezgru atoma privlači katoda. Kako napon raste, povećava se i naprezanje u atomima, sve do dielektrične granice, kada se pojavljuje iskra i plin postaje ioniziran. Tada dolazi do lavine ionizacije, sudar elektrona i neutralnog atoma stvara nove elektrone i pozitivno nabijene ione (Fridman, 2008). Uz ionizaciju, dolazi i do reakcija disocijacije, ekscitacije, rekombinacije i dr. Neke od reakcija elektrona i iona u plazma fazi dvoatomnog

plina (npr. O₂) prikazane su u tablici 1 (Braithwaite, 2000). Nastanak plazme očituje se vidljivim sjajem, a boja plazme karakteristična je za primijenjeni plin (Hamerli, 2004). Naime, boja nastaje kao rezultat relaksacije elektrona koji prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje, pri čemu emitiraju energiju u obliku vidljive svjetlosti (Čunko i Ercegović Ražić, 2010/2011).

Tablica 1. Primjeri mogućih reakcija u plazma fazi dvoatomnog plina (Braithwaite, 2000)

Reakcije elektrona:	
Ionizacija:	$e^- + X - X \rightarrow X - X^+ + 2e^-$
	$e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$
Disocijacija:	$e^- + X - X \rightarrow 2X + e^-$
Rekombinacija:	$e^- + X^+ \rightarrow X$
	$e^- + X - X^+ \rightarrow X - X$
Pridruživanje:	$e^- + X - X \rightarrow X - X^-$
	$e^+ + X \rightarrow X^-$
Reakcije iona:	
Prijenos naboja:	$X^+ + X - X \rightarrow X - X^- + X$
	$X - X^+ + X \rightarrow X - X + X^+$
Odcjepljenje:	$X^- + X \rightarrow X - X + e^-$
	$X^- + X - X \rightarrow X + X - X + e^-$
Ion-ion rekombinacija:	$X^- + X^+ \rightarrow X - X$
	$X^- + X - X^+ \rightarrow X - X + X$

Atmosferska plazma se dobiva pri standardnom atmosferskom tlaku, a klasificira se prema načinu dobivanja, odnosno načinu induciranja ionizacije plinova. Razlikujemo pražnjenje koronom (engl. *corona*), dielektrično barijerno pražnjenje (engl. *dielectric barrier discharge*, *silent discharge*) i pražnjenje tinjanjem (engl. *glow discharge*).

Do pražnjenja koronom dolazi pri atmosferskom tlaku djelovanjem električnog polja niske frekvencije ili visokog impulsnog napona između para elektroda. Uzorak je smješten između elektrodi, koje su najčešće različitog oblika, pri čemu je izložen direktnom djelovanju plazme. Obrada koronom je jedna od najstarijih i najčešće primjenjivanih tehnika obrade plazmom uz okolni zrak kao radni plin.

Dielektrično barijerno pražnjenje formira se primjenom visokog impulsnog napona i izmjenične struje između para elektrodi od kojih je barem jedna prekrivena izolirajućim (dielektričnim) materijalom (Cui i Brown, 2002; Kogelschatz, 2003; Shishoo, 2007). Pražnjenje tinjanjem može se formirati pri niskom ili atmosferskom tlaku primjenom para ili serija elektroda. Rezultat je jednolična i stabilna plazma. Niskotlačni plazma sustav sastoji se od pet osnovnih elemenata: vakuumske komore, pumpe, sustava za uvođenje plina, niskofrekventnog, visokofrekventnog ili mikrovalnog generatora i računalnog sustava. Pomoću vakuumske pumpe postiže se niski tlak, a u trenutku postizanja željenog tlaka u sustav, između dvije (jedne) elektrode, uvodi se plin koji se pomoću generatora potrebne frekvencije pobuđuje i prevodi u stanje plazme.

U atmosferskoj plazmi srednji slobodni put čestica je puno kraći, frekvencija sudara je visoka i može se postići termodinamička ravnoteža. Prema tome atmosfersku plazmu moguće je još podijeliti na termalnu i netermalnu. Prednost atmosferske plazme je što nema potrebe za generiranjem vakuuma, no pri višim tlakovima potreban je veći napon za ionizaciju plina što stvara rizik od izbijanja električnih lukova između elektroda.

Prema temperaturi pri kojoj se provode obrade, plazme se svrstavaju u termalne ili vruće (engl. *hot plasma, thermal plasma*) i hladne (engl. *cold plasma, non-thermal plasma*). Termalna plazma je primjer ravnotežne plazme (engl. *equilibrium plasma*) u kojoj je temperatura elektrona i težinskih ionskih čestica jednaka i u pravilu visoka. Koristi se i izraz lokalna termodinamička ravnoteža (eng. *LTE – local thermodynamic equilibrium*) koji označava da je temperatura svih čestica jednaka samo u nekim dijelovima plazme. Dakle, stupanj ionizacije je vrlo visok i razvija se visoka temperatura. Najčešća primjena termalne plazme je u postupcima zavarivanja, toplinskog raspršivanja te kao metoda za utvrđivanje metala pri analizi vode. (Bogaerts i sur., 2006).

S druge strane, elektroni u hladnoj plazmi imaju višu temperaturu od težinskih ionskih čestica u plazmi zbog čega se ova plazma još naziva i neravnotežna plazma (engl. *non-equilibrium plasma*). Moguće je ostvariti uvjete u kojima je temperatura plazme jednaka sobnoj temperaturi, dok je temperatura elektrona znatno viša zbog čega je ovaj tip plazme prikladan za obradu termički osjetljivih materijala (Ercegović Ražić i Čunko, 2009; Kutlu i Cireli, 2016).

S obzirom na tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak, plazme se dijele na niskotlačne, atmosferske, subatmosferske i visokotlačne plazme (Boulos i sur., 1994).

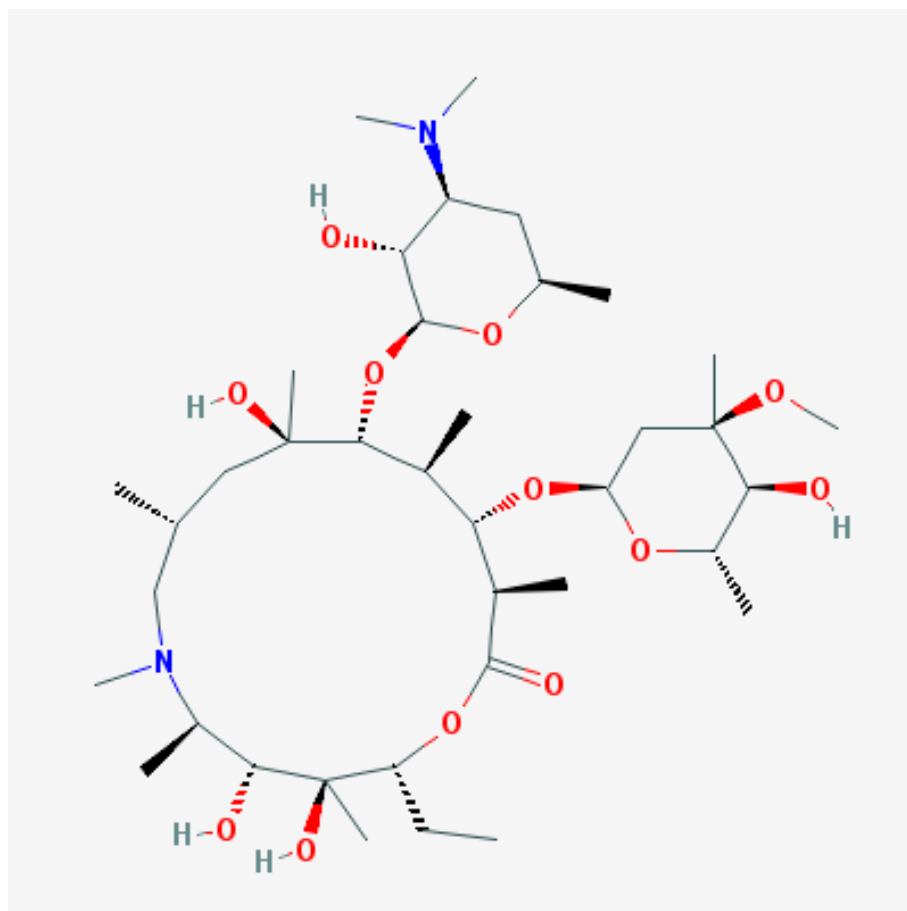
U niskotlačnoj plazmi, zbog male gustoće, srednji slobodni put čestica je kratak i sukladno tome frekvencija sudara je niska. Stoga elektroni zadržavaju visoku temperaturu dok teže čestice ostaju hladne pa je niskotlačna plazma u pravilu uvijek i netermalna. Niskotlačna plazma se već dugo vremena koristi u procesiranju materijala i ima ključnu ulogu u proizvodnji poluvodiča (Schütze, 1998). Nedostatak je taj što su vakuumski sustavi skupi i složeni, a volumen i oblik procesiranog materijala ovisi o dimenzijama vakuumske komore.

2.2. AZITROMICIN

Azitromicin (*Sumamed*®) je polusintetički makrolidni antibiotik koji se upotrebljava u humanoj medicini širom svijeta za liječenje ili prevenciju različitih bakterijskih infekcija. Prvi je predstavnik nove klase petnaesteročlanih makrolida, nazvane azalidi po dušiku uvedenom u eritromicinski prsten. Azitromicin (9-deokso-9a-aza-9a-metil-9a-homoeritromicin) strukturni je derivat eritromicina A dobiven zamjenom 9a karbonila u aglikonskom prstenu metil-supstituiranim dušikom, uz proširenje prstena na 15 članova (Bright i sur., 1988). Azitromicin je antibiotik širokog spektra djelovanja, sprječava sintezu bakterijskih bjelančevina, uklanja sposobnost bakterija da rastu i da se razmnožavaju. Danas se upotrebljava kao vrlo učinkovit lijek za liječenje raznih bakterijskih infekcija gornjih i donjih dišnih putova, infekcija kože i potkožnog tkiva, spolno-prenosivih bolesti, infekcija želuca i dvanaestnika, upale zdjelice te sve više i za prevenciju bakterijskih infekcija u djece i onih sa slabim imunitetom (Tomišić, 2011). Makrolidi su razmjerno netoksični antibiotici pa nusdjelovanja nisu česta, međutim nije dozvoljena njihova primjena istovremeno s linkozamidima i fenikolima. Obzirom na njegov spor metabolizam, azitromicin se često može pronaći u postrojenjima za obradu vode te se za njegovo uklanjanje koriste razni konvencionalni postupci poput fotokatalize s TiO_2 i ekstrakcije tekuće-tekuće pomoću K_2CO_3 i metil-t-butil etera (MTBE) (Koch i sur., 2005). U tablici 2 navedena su fizikalno-kemijska svojstva azitromicina, a na slici 2 prikazana je kemijska struktura.

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva azitromicina (NIH, 2015)

Svojstvo	Vrijednost
Molekularna masa	748.98448 g/mol
Točna masa	748.508526 g/mol
Masa monoizotopa	748.508526 g/mol
Agregatno stanje	amorfna krutina
Točka tališta	114 °C
Topljivost u vodi	slaba
Topljivost u organskim otapalima	dobra
pK _a	8.74



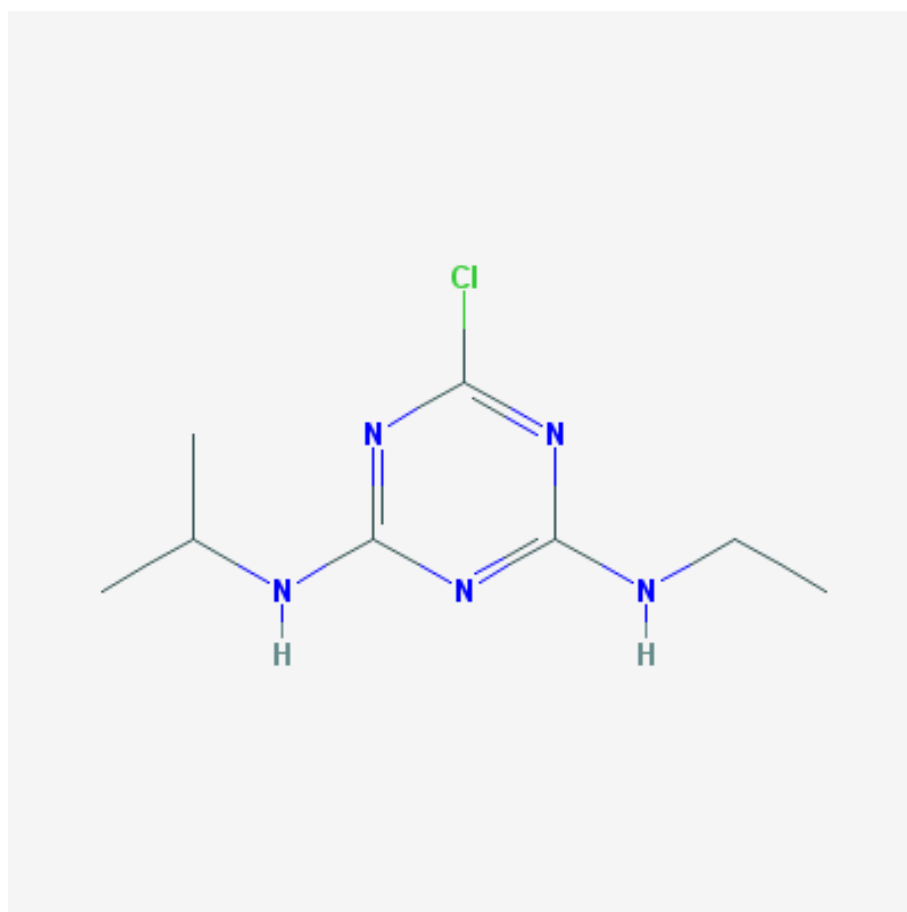
Slika 2. Kemijska struktura azitromicina (NIH, 2015)

2.3. ATRAZIN

Proizvodi korišteni u poljoprivredi jedan su od glavnih izvora onečišćenja kopnenog i vodenog okoliša u cijelom svijetu. U posljednjih 40 godina, atrazin (2- klor-4 - etilamino-6 - izopropil -s-triazina) jedan je od najvažnijih intenzivno korištenih herbicida. Atrazin je selektivni triazinski herbicid koji se koristi pri kontroli širokolisnih i uskolisnih korova (Bažulić Štimac i sur., 2011). Javlja se u obliku bijelih kristalića ili pudera, bez mirisa. Triazinski herbicidi se već tridesetak godina koriste u Republici Hrvatskoj, a atrazin je često aktivna supstanca u raznim herbicidima. Atrazin ulazi u okoliš raspršivanjem na poljoprivrednim gospodarstvima. Iz tla se podiže rastom biljaka, dok se u njih apsorbira uglavnom kroz korijenje, ali i preko listova te se jednom apsorbiran akumulira u vršnim dijelovima biljke, listovima (novim i rastućim), laticama itd. Kod nekih vrsta biljaka atrazin sprečava fotosintezu i interferira s drugim enzimskim procesima, dok kod onih koje ga toleriraju metabolizira. Kod tretiranih biljaka atrazin povećava unos arsena u biljke. Većina žitarica može se posaditi na istoj površini godinu dana nakon tretiranja atrazinom. Nažalost, atrazin je relativno postojano zagađivalo okoliša. Jedan je od najznačajnijih zagađivala površinskih i podzemnih voda te mora. Njegova postojanost (vrijeme poluraspada je 125 dana u pjeskovitom tlu, a u hladnom, suhom tlu, može se zadržati i dulje od godinu dana) i pokretljivost u nekim vrstama tla, jer se ne apsorbira čvrsto niti lako na čestice tla, često uzrokuje onečišćenja površinskih i podzemnih voda (Bažulić Štimac i sur., 2011). Većim dijelom razgrađuje se hidrolizom nakon koje slijedi razgradnja mikroorganizmima tla. Hidroliza je brza u kiselom ili bazičnom okolišu, ali spora pri neutralnom pH. Hidrolizu atrazina prati stvaranje hidroksi atrazina kao produkta transformacije. Dodatak organskog materijala povećava stupanj hidrolize pa je tako stupanj hidrolize atrazina drastično povećan uz male količine humusnog materijala, što ukazuje na mogućnost ubrzanja njegove razgradnje (Bažulić Štimac i sur., 2011). Fizikalno-kemijska svojstva atrazina prikazana su u tablici 3, dok je njegova kemijska struktura dana na slici 3.

Tablica 3. Fizikalno-kemijska svojstva atrazina (NIH, 2016)

Svojstvo	Vrijednost
Molekularna masa	215.68326 g/mol
Točna masa	215.093773 g/mol
Masa monoizotopa	215.093773 g/mol
Agregatno stanje	kristalizirani prah
Točka tališta	173-175 ° C
Topljivost u vodi	slaba
Topljivost u organskim otapalima	dobra
pK _a	1.60



Slika 3. Kemijska struktura atrazina (NIH, 2016)

2.5. UKLANJANJE FARMACEUTSKIH SPOJEVA HLADNOM PLAZMOM

Lijekovi su važna skupina onečišćivača vode zbog njihove velike varijabilnosti i povećane potrošnje unazad nekoliko godina te njihove značajne rezistentnosti u okolišu. U posljednjih nekoliko godina počeli su se objavljivati radovi vezani uz primjenu hladne plazme kao tehnologije za obradu otpadne vode. Osnovni cilj ovog istraživanja je ispitati djelotvornost plazma tretmana u uklanjanju azitromicina i atrazina iz vode.

Maguranu i sur. proveli su niz istraživanja temeljenih na razgradnji antibiotika atmosferskom plazmom. 2010. godine Mangureanu i sur. proveli su istraživanje s model otopinom pentoksifilina u vodi. Otopinu pentoksifilina u vodi su tretirali hladnom plazmom u plazma reaktoru s pulsni dielektričnim barijernim pražnjenjem. Tretman se provodio pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Nakon 60 min tretmana uklonjeno je 92,5 % pentoksifilina (početne koncentracije 100 mg/L) iz model otopine te je učinkovitost razgradnje bila 16g/kWh. Ovim istraživanjem Magureanu i sur. su utvrdili da razgradnja pentoksifilina ovisi o početnoj koncentraciji antibiotika, tj. da je razgradnja brža pri nižim koncentracijama. Razvoj međurazgradnih spojeva tijekom plazma tretmana pokazao je brzi porast u prvih 30 min, nakon čega je uslijedilo sporije smanjenje njihove koncentracije, a gotovo u potpunosti su uklonjeni nakon 120 min tretmana.

Magureanu i sur. su 2011. godine proveli slično istraživanje temeljeno na uklanjanju β -laktamskih antibiotika (amoksicilin, oksacilin i ampicilin) atmosferskom plazmom pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku u plazma reaktoru s pulsni dielektričnim barijernim pražnjenjem. Istraživanjem je utvrđeno da je amoksicilin razgrađen nakon 10 min tretmana, oksacilin nakon 30 min, a ampicilin nakon 20 min tretmana, a koncentracije njihovih razgradnih produkata su smanjene dugotrajnijom obradom plazmom i većina ih je uklonjena daljnjim tretiranjem.

Magureanu i sur. (2015) ispitivali su razgradnju diklofenaka u otopini pulsirajućim korona pražnjenjem. Tretman se provodio u izoliranoj posudi u kojoj se nalazila otopina diklofenaka, a korona pražnjenje je bilo izvedeno iznad otopine. Zapažen je brzi pad koncentracije diklofenaka te je početna koncentracija uklonjena nakon 15 min plazma tretmana uz energetska učinkovitost od 1 g/kWh za 50 % uklanjanja i 0.76 g/kWh za 90 % uklanjanja diklofenaka. Autori su razgradnju diklofenaka pratili preko ukupnog organskog ugljika (TOC) koja se smanjivala gotovo linearno s vremenom trajanja tretmana te postigla

oko 50% nakon 30 min tretmana. Uklanjanje klora iz diklofenaka odvijalo se brzo, više od 95% je otpušteno u obliku Cl⁻ nakon 15 min tretmana hladnom plazmom.

Banaschik i sur. (2015) razvili su koaksijalni plazma reaktor kako bi postigli veliki volumen korona pražnjenja i istražili razgradnju sedam različitih lijekova koji su predstavnici određenih grupa lijekova poput analgetika, hormona i antibiotika (karbamazepin, diatrizoat, diazepam, diklofenak, ibuprofen, 17 α - etinilestradiol, trimetoprim). Za većinu lijekova zapažena je razgradnja u rasponu od 45-99 % tijekom 1h tretiranja. Prednost metode je što je tretman neovisan o konstantnoj opskrbi oksidirajućim sredstvima, kao što su klor, ozon i vodikov peroksid. Koncentracija nitrata i nitrita te pH nisu se značajno mijenjali tijekom tretmana. Uslijed stvaranja vodikovog peroksida nije došlo ni do formiranja borata. Energetska učinkovitost je kritični problem metode koji se mora unaprijediti, međutim učinkovitost je značajno bolja nego u slučaju plazma reaktora s pražnjenjem tinjanjem (Yantsis i sur., 2008).

2.6. RAZGRADNJA PESTICIDA HLADNOM PLAZMOM

Proizvodi korišteni u poljoprivredi također čine važnu skupinu onečišćivača vode. Njihova upotreba raste iz dana u dan, a poseban problem predstavlja njihova značajna rezistentnost u okolišu. U posljednjih nekoliko godina porasla je zabrinutost zbog prisutnosti pesticida u okolišu te se sve više pažnje posvećuje tehnologijama za njihovu razgradnju.

Misra i sur. (2014) proveli su istraživanje u kojem su ispitali potencijal tretmana hladnom plazmom kao nove tehnologije za dekontaminaciju hrane, odnosno ispitali su pogodnost tretmana hladnom plazmom za razgradnju ostataka pesticida na površini svježe hrane. Istraživanje je provedeno sa smjesom pesticida iz skupine fungicida (azoksistrobin, ciprodinil, fludioksonil i piriproksifen) na jagodama. Razgradnja pesticida hladnom plazmom ovisila je o vremenu trajanja tretmana i primijenjenom naponu. Iz provedenog istraživanja, Misra i sur. zaključili su da je tretman hladnom plazmom pogodan za razgradnju pesticida, a najučinkovitija razgradnja postignuta je nakon 300 s pri naponu od 80 kV.

Reddy i sur. (2014) proveli su istraživanje u kojem su ispitali pogodnost tretmana hladnom plazmom u kombinaciji s cerij oksidom kao katalizatorom za razgradnju pesticida endosulfana iz skupine insekticida. Tretman su proveli pri tri različite početne koncentracije (5 mg/L, 10 mg/L i 15 mg/L) i tri različita napona (14 kV, 18 kV i 22 kV) u trajanju od 60 min. Najučinkovitija razgradnja postignuta je pri početnoj koncentraciji 15 mg/L uz napon 14

kV. Rezultati istraživanja pokazali su sinergističko djelovanje hladne plazme i cerij oksida. Klasičnim tretmanom bez dodatka katalizatora postignuta je razgradnja od 82 %, dok je dodatkom katalizatora cerij oksida postignuta razgradnja od 94 %.

Li i sur. (2013) proveli su istraživanje u kojem su ispitali razgradnju pesticida nitenpirama, koji pripada skupini insekticida, iz vode hladnom plazmom. Također, cilj im je bio ispitati utjecaj početne koncentracije pesticida, snage dielektričnog barijernog pražnjenja, električne vodljivosti i prisutnosti raznih katalizatora. Iz rezultata istraživanja, Li i sur. su zaključili da je hladna plazma pogodna za razgradnju nitenpirima te da veća snaga dielektričnog barijernog pražnjenja, niža električna vodljivost i prisutnost katalizatora pogodno utječu na razgradnju nitenpirima.

2.7. UTJECAJ IZVEDBE REAKTORA, pH I ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI NA RAZGRADNJU SPECIFIČNIH SPOJEVA

Brojni su faktori koji utječu na razgradnju specifičnih spojeva hladnom plazmom. Glavni faktori na koje je potrebno obratiti pažnju su početna koncentracija specifičnog spoja, volumen uzorka koji se tretira, izvedba reaktora u kojem se provodi tretman, temperatura otopine uzorka, početni pH otopine uzorka i električna vodljivost otopine uzorka.

Pri upotrebi hladne plazma kao tehnologije za pročišćavanje vode najčešće su korišteni reaktor s tekućinskom plazmom i reaktor s plinskom plazmom. Reaktor s plinskom i reaktor s tekućinskom plazmom imaju prednosti, ali i nedostatke. Reaktor s plinskom plazmom zahtjeva manje energije za električno pražnjenje, dok u reaktoru s tekućinskom plazmom dolazi do stvaranja kemijski reaktivnih spojeva u vodi koji mogu izravno reagirati s onečišćenjima iz vode (Malik i sur., 2001). Obzirom na vrstu električnog pražnjenja, najčešće su istraživani plazma reaktori s korona pražnjenjem, te su oni pokazali najveći potencijal za uklanjanje onečišćenja iz vode.

Kako bi unaprijedili tehnologiju pročišćavanja vode hladnom plazmom i razvili opće smjernice za dizajn i optimizaciju reaktora, Stratton i sur. (2015) su proveli istraživanje kojem je cilj bio identificirati i okarakterizirati parametre dizajna i fizičkih promjena, koji utječu na učinkovitost procesa. Istraživanje je provedeno s 9 različitih reaktora (reaktor s tekućinskom plazmom, reaktor s plinskom plazmom, reaktor s turbulentno mlaznom plazmom, reaktor s laminarno mlaznom plazmom, reaktor s površinom od isprepletenog staklenog ugljika u kontaktu s elektrodom uz upuhivanje zraka u tekućinu). Istraživanje je provedeno s otopinom

boje (rodamin B) u deioniziranoj vodi (7,5 mg/L). Učinak tretmana u reaktoru s plinskom plazmom bio je značajno veći od učinka tretmana u reaktoru s tekućinskom plazmom (gotovo 16 puta veći).

Jiang i sur. (2012) proveli su istraživanje u kojem su pratili razgradnju azo boje, metil narančasto hladnom plazmom u hermetički zatvorenom plazma reaktoru s kruženjem zraka. U svom istraživanju Jiang i sur. pratili su utjecaj početne koncentracije boje metil narančasto i tretiranog volumena otopine uzorka na učinkovitost tretmana hladnom plazmom pri čemu su utvrdili da je razgradnja boje metil narančasto sporija pri višim koncentracijama i većim volumenima. Također, pratili su i utjecaj početnog pH otopine uzorka i električne vodljivosti otopine uzorka na razgradnju boje metil narančasto hladnom plazmom. Pri pH 11,22 učinkovitost plazma tretmana je vidljivo pala na 89,8 %, dok je sniženjem pH na 5,01 dodatkom klorovodične kiseline, učinkovitost plazma tretmana bila optimalna, 92,2 %. Daljnjim sniženjem pH do 3,54 učinkovitost plazma tretmana je pala na 88,9 %. Praćenjem električne vodljivosti otopine, Jiang i sur. (2012) su otkrili da povećanjem električne vodljivosti učinak plazma tretmana i konstanta brzine reakcije razgradnje azo boje metil narančasto pokazuju padajući trend.

Li i sur. (2007) opisali su utjecaj pH na učinkovitost tretmana hladnom plazmom na primjeru razgradnje fenola. U slučaju razgradnje fenola, osnovni oblik fenola je reaktivniji od oblika koji se formira u kiselom mediju. Razlog tome je poboljšana elektronska barijera π veza u fenolnom aromatskom prstenu. Rad Li-a i sur. (2007) ukazuje na važnost odabira optimalnog pH za razgradnju specifičnih spojeva u otpadnoj vodi hladnom plazmom.

2.6. ISTRAŽIVAČKA PITANJA I RADNE HIPOTEZE KOJE ĆE SE ISTRAŽIVANJEM PROVJERITI

Azitromicin i atrazin su najrašireniji antibiotik i pesticid u Republici Hrvatskoj. Zajedno s ostalim organskim onečišćenjima u vodi predstavlja veliki rizik i opasnost za okoliš i zdravlje ljudi. Zbog iznimne postojanosti, azitromicin i atrazin je vrlo teško razgraditi. Brojni su konvencionalni postupci pročišćavanja vode poput reverzne osmoze, raznih vrsta filtracija, kloriranja vode i sl. Posljednjih godina razvijen je sve veći broj novih i naprednih tehnologija za uklanjanje teško razgradivih spojeva iz vode, te znanstvenici teže daljnjem otkrivanju i unapređenju postojećih. U nove tehnologije uz ozonizaciju, napredne oksidacijske procese, membranske bioreaktore i dr., pripada i tretman hladnom plazmom. Obzirom da tretman hladnom plazmom učinkovito uklanja brojne spojeve, učinilo se zanimljivim ispitati učinkovitost razgradnje azitromicina iz modelne vode obzirom da ne postoji objavljen rad na tu temu. Učinkovitost razgradnje atrazina hladnom plazmom je već ispitana te je u ovom radu atrazin korišten kao kontrola.

Prije provedbe eksperimenta, postavljena su sljedeća istraživačka pitanja:

1. Razgrađuje li se azitromicin iz modelne vode hladnom plazmom?
2. Kako utječe izvedba reaktora na razgradnju azitromicina i atrazina iz modelne vode hladnom plazmom?
3. Utječe li pH otopine na razgradnju azitromicina i atrazina iz modelne vode hladnom plazmom?

te su na temelju dosadašnjih rezultata znanstvene literature postavljene sljedeće radne hipoteze koje će se istraživanjem nastojati provjeriti:

1. Najučinkovitije uklanjanje azitromicina i atrazina iz modelne vode, očekuje se u reaktoru s plinovitom plazmom (Gunnar i sur., 2015).
2. Očekuje se različita razgradnja azitromicina i atrazina pri različitim pH vrijednostima (Zhang i sur., 2009).
3. Najučinkovitija razgradnja azitromicina iz modelne vode, očekuje se pri pH 10 (Rong i sur., 2014).
4. Najučinkovitija razgradnja atrazina iz modelne vode, očekuje se pri pH 3 (Mededovic i Locke, 2007).

Eksperimenti su provedeni u četiri različita reaktora, u reaktoru s tekućinskom plazmom uz miješanje upuhivanjem mjehurića zraka, reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom, reaktor s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona u plinsku fazu reaktora („*headspace*“) i reaktoru s JET plazmom. U svakom reaktoru eksperiment je proveden pri tri pH vrijednosti, pH 3, 7 i 10.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Priprema matične otopine azitromicina

U odmjernu tikvicu od 25 mL izvagano je 0,2514 mg azitromicina te je do oznake dodan metanol HPLC čistoće, Scharlan.

3.1.2. Priprema matične otopine atrazina

U odmjernu tikvicu od 10 mL izvagano je 0,0055 mg tehničkog atrazina, čistoće 97% iz tvornice Herbos u Sisku te je do oznake dopunjeno metanolom HPLC čistoće, Scharlan.

3.1.3. Priprema uzorka

Uzorak je pripremljen dodatkom 50 µL matične otopine azitromicina i 1 mL matične otopine atrazina u 0,5 L komercijalne vode Jana.

3.1.4. Označavanje uzoraka

Oznake uzorka označavaju kojom vrstom hladne plazme je uzorak tretiran. Svi uzorci označavani su slijedećom metodologijom:

Tablica 4. Metodologija označavanja uzoraka

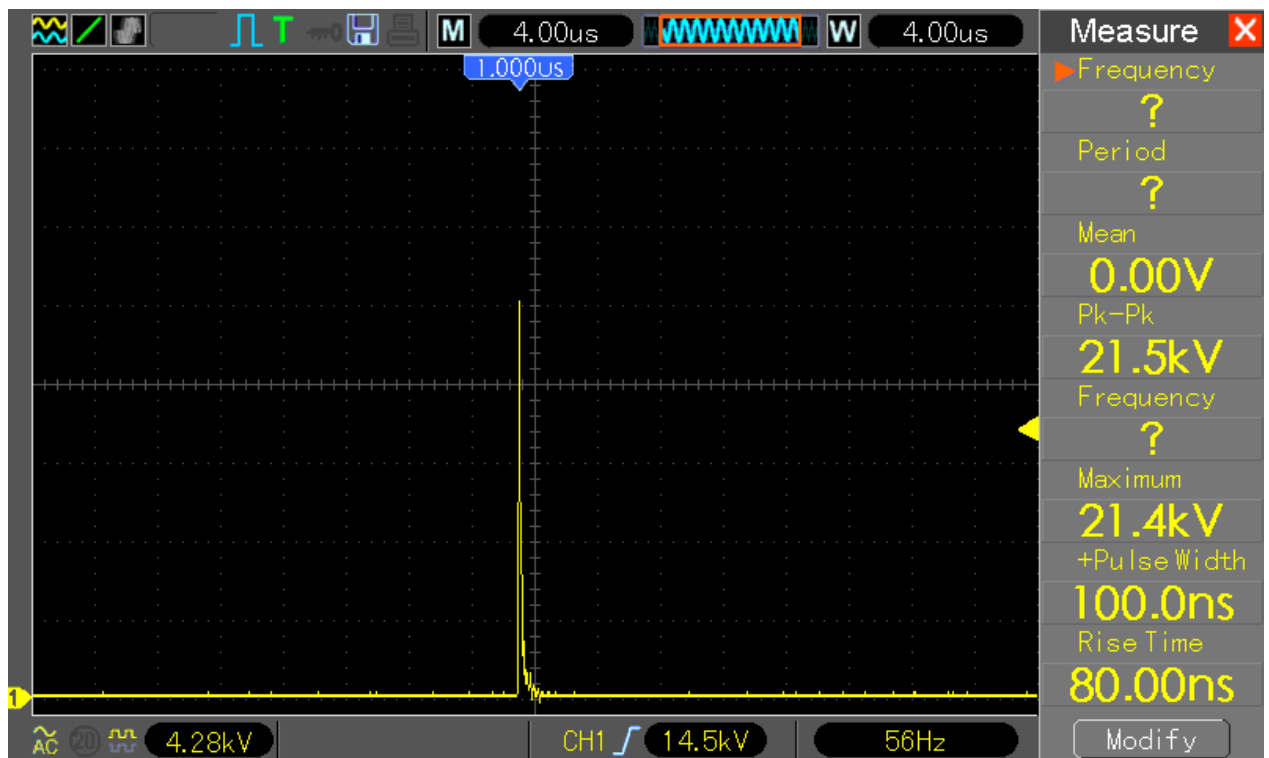
OSNOVNA OZNAKA UZORKA	VRSTA TRETMANA
T	Tekućinska hladna plazma
P	Plinska hladna plazma
P +Ar	Plinska hladna plazma uz upuhivanje argona
JET	JET plazma

Uzorcima je uz osnovnu oznaku pridodana i oznaka kojom je obilježena pH vrijednost uzorka.

3.1.5. Izvor tekućinske i plinske plazme

Za generiranje plazme korišten je pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK). Strujni krug se sastojao od visokonaponskog napajanja, 1 elektrolitskog kondenzatora kapaciteta 0,75 nF, serijski spojenih otpornika od ukupno 9,5 MΩ, rotirajuće sklopke tzv. „*spark – gap*“ komore spojene na elektromotor s regulatorom frekvencije te kontrolne jedinice napajanja. Napon je mjereno naponskom sondom Tektronix P6015A spojenom na

osciloskop Hantek DS05202BM (slika 4). Korišten je reaktor volumena 1000 mL, zatvoren gumenim čepom s prilagođenim otvorom za elektrodu uzemljenja. Konfiguracija elektroda u reaktoru bila je postavljena u obliku točka-ploča uz razmak između elektroda 1,5 cm, odnosno s igličnom visokonaponskom elektrodom (igla od nehrđajućeg čelika Microlance TM 3,81 cm), te pločastom elektrodom uzemljenja od nehrđajućeg čelika promjera 4,5 cm. U reaktoru s izvorom tekućinske plazme (slika 5) kroz igličnu elektrodu je pomoću peristaltičke pumpe upuhivan zrak protoka 600 mL/min koji je omogućio miješanje uzorka te samo pražnjenje u mjehurićima upuhivanog zraka. U reaktoru s izvorom plinske plazme (slika 6) miješanje je postignuto peristaltičkom pumpom protoka 600 mL/min. U reaktoru s izvorom plinske plazme uz upuhivanje argona (slika 7) miješanje je postignuto peristaltičkom pumpom protoka 600 mL/min, a iznad otopine uzorka u međuprostor upuhivan je argon čistoće 99,99% uz protok 80 L/min.



Slika 4. Primjer grafičkog prikaza naponskog vala tijekom tretmana tekućinskom plazmom
(vlastita slika)



Slika 5. Reaktor s tekućinskim izvorom plazme (vlastita slika)



Slika 6. Reaktor s plinskim izvorom plazme (vlastita slika)



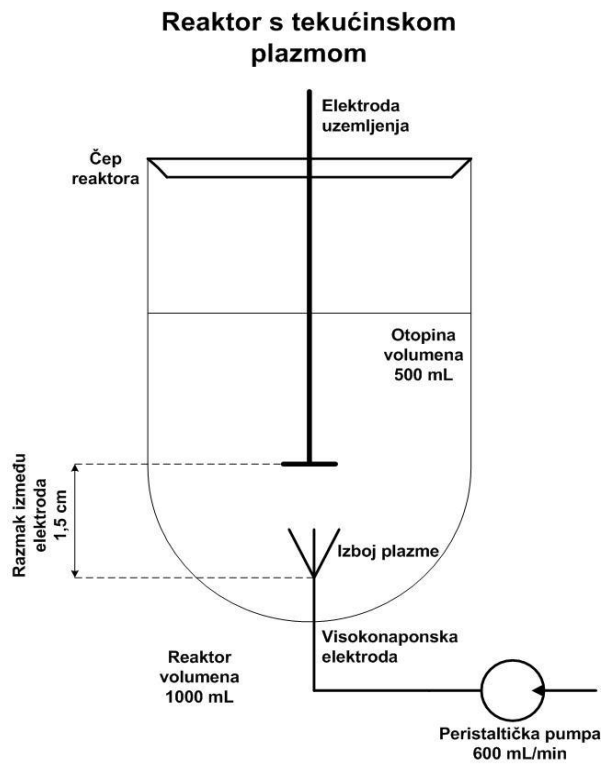
Slika 7. Reaktor s plinskim izvorom plazme uz uvođenje argona u međuprostor (vlastita slika)

3.1.6. Izvor JET plazme

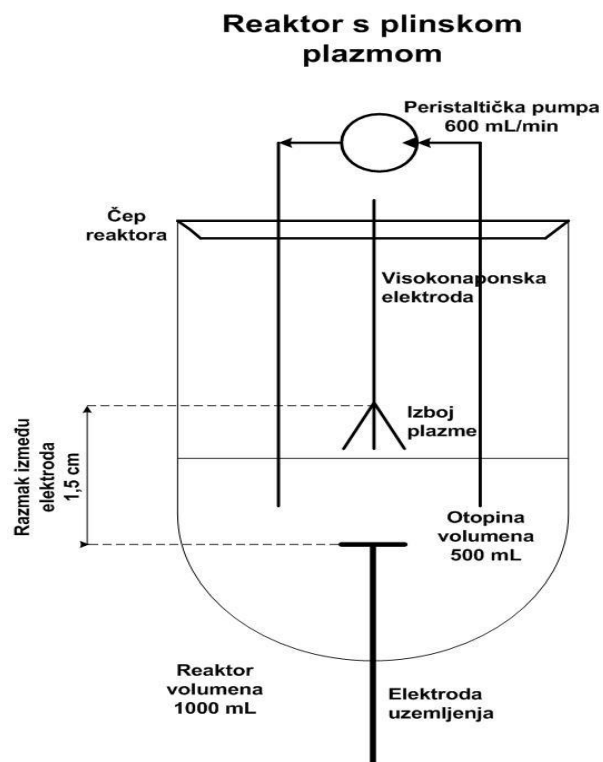
Kao izvor JET plazme koristio se atmosferski mlaz s tri elektrode (slika 8), End-field mlazni tip (Law i sur., 2012) (slika 8). Kao operativni plin koristio se argon čistoće 99,99 %. Izvor plazme sastavljen je od teflonskog kućišta na koji su pričvršćene tri staklene kapilarne cjevčice dužine 7,5 cm, unutarnjeg promjera 0,1 cm te vanjskog promjera 0,15 cm. Unutar svake cjevčice bila je smještena bakrena cjevčica promjera 100 μm koja je pričvršćena na izvor visokog napona preko vakuum čvrste spojnice. Izvor od 6 W daje 2,5 kV pri frekvenciji od 25 kHz. Realna struja iznosila je 3 mA, a realna snaga plazme 4 W. Na cjevčicu je također spojen izvor argona čiji se protok regulira rotametrom. Protok argona bio je 80 L/min. Korišten je reaktor volumena 1000 mL. Miješanje je postignuto peristaltičkom pumpom protoka 600 mL/min. Izvedba sva četiri reaktora prikazana je shematski na slikama 9-12.



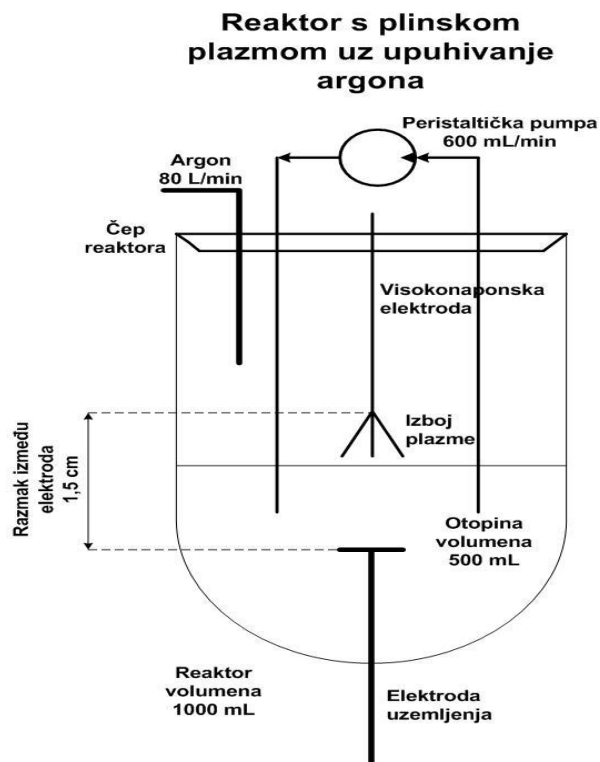
Slika 8. Reaktor s JET izvorom plazme (vlastita slika)



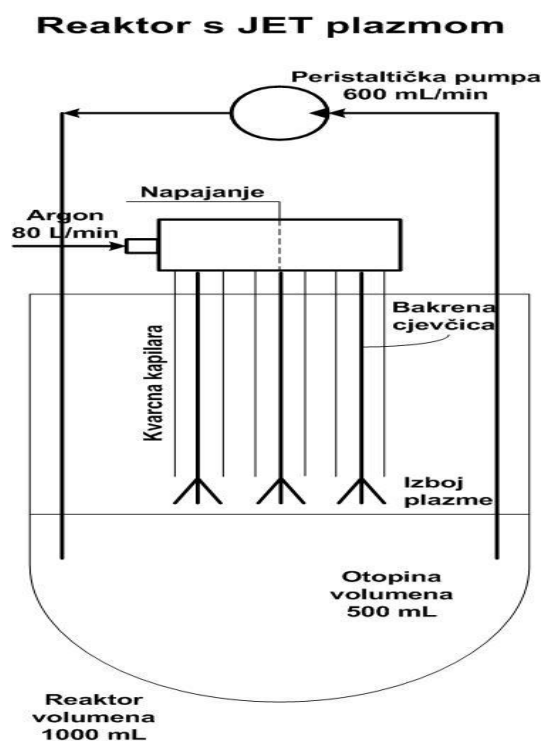
Slika 9. Shematski prikaz reaktora s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka (vlastita shema)



Slika 10. Shematski prikaz reaktora s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom (vlastita shema)



Slika 11. Shematski prikaz reaktora s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona u međuprostor (vlastita shema)



Slika 12. Reaktor s JET plazmom (vlastita shema)

3.2. METODE RADA

3.2.1. Obrada uzorka tekućinskom i plinskom plazmom

Pripremljeni uzorak otopine azitromicina i atrazina (1 mg/L) prebačen je u reaktor volumena 1000 mL. Prije svakog tretmana elektrode su namještene u zadanu konfiguraciju s 1,5 cm udaljenosti između elektroda, te je na osciloskopu praćen napon tijekom trajanja tretmana. Tretman je proveden pri sobnoj temperaturi uz frekvenciju 90 Hz u trajanju od 20 min. Tretirano je ukupno 9 uzoraka s različitim pH vrijednostima (3, 7 i 9). Tijekom tretmana plinskom plazmom uz upuhivanje argona (80 L/min), prije početka samog tretmana argon je upuhivan 5 min u međuprostor kako bi se postigli željeni uvjeti tretmana. Za tretman pri pH 3, uzorku je dodano 750 µL mravlje kiseline, a za tretman pri pH 10, uzorku je dodano 750 µL amonijaka. pH vrijednost je kontrolirala pH-metrom (pH 340i/SET, WTW, Weilheim, Germany). Nakon tretmana uzorka pH vrijednosti 10, uzorci su neutralizirani dodatkom 3,5 µL mravlje kiseline. Uzimano je 2,5 mL uzorka svakih 5 min uz gašenje plazme i otvaranje reaktora. Uzorci su čuvani u hladnjaku pri 4 °C te analizirani visokodjelotvornom tekućinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom.

3.2.2. Obrada uzorka JET plazmom

Kao i kod obrade tekućinskom i plinskom plazmom, pripremljeni uzorak otopine azitromicina i atrazina (1 mg/L) prebačen je u laboratorijsku čašu volumena 1000 mL. Tri izvora plazme postavljena su na udaljenost 1 cm od površine uzorka. Prije početka tretmana propušten je plin (argon) zbog mogućnosti začepljenja kapilara, a tek zatim počinje tretman plinskom plazmom kroz kapilare smještene iznad uzorka. Tretirano je 3 uzorka različitih pH vrijednosti (3, 7 i 10). Vrijeme tretiranja je bilo 1h uz protok argona 80 L/min i miješanje peristaltičkom pumpom (600 mL/min) pri sobnoj temperaturi uzorka. Uzimano je 2,5 mL uzorka svakih 10 min bez gašenja plazme, te su uzorci čuvani u hladnjaku pri 4 °C do daljnje obrade visokodjelotvornom tekućinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom.

3.2.3. Analiza tretiranih uzoraka tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti s masenom spektrometrijom

Analiza uzoraka, uključujući azitromicin, atrazin i njihove potencijalne razgradne produkte, provedena je pomoću vezanog sustava tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti (eng. *ultrahigh-performance liquid chromatography – UHPLC*) i analizatora masa s mjerenjem vremena preleta (eng. *time-of-flight mass spectrometry - TOFMS*). Kromatografsko odvajanje analita provedeno je pomoću gradijentne elucije, na koloni punjenoj stacionarnom fazom BEH C₁₈ (1,7 μm, 50 mm x 2.1 mm) (Waters Corp, Milford, MA, USA), uz primjenu sustava Waters Aquity UPLC (Waters Corp, Milford, MA, USA) sačinjenog od binarne visokotlačne crpke i automatskog injektora. Pri početnim uvjetima pokretna faza sadržavala je 5 % eluensa B, a taj je udjel nakon 1 minute izokratskog načina rada, linearno povišen na 50 % u sljedećih 7 minuta, dok je ponovno uspostavljanje početnih uvjeta i kondicioniranje kolone bilo provedeno u dodatne 2 minute. Ukupno vrijeme analize, uključujući kondicioniranje kolone do postizanja željenih uvjeta, bilo je 10 min. Eluens A bila je smjesa vode i mravlje kiseline (1000:1, v:v), a eluens B smjesa acetonitrila i mravlje kiseline (1000:1, v:v), dok je a protok pokretne faze iznosio 0,4 mL/min.

Maseno-spektrometrijska detekcija provedena je na hibridnom analizatoru masa QTOF Premier (Waters Micromass, Manchester, UK), uz primjenu elektroraspršenja u pozitivnom polaritetu ionizacije i pri rasponu m/z vrijednosti od 50 Da do 1000 Da. Kao plin za raspršenje i uparivanje otapala te desolvataciju analita upotrijebljen je dušik. Protok plina za desolvataciju postavljen je na 700 L/h , a temperatura na 300 °C. Protok plina na konusu podešen je na 25 L/h, a temperatura ionskog izvora na 120 °C. Napon na kapilari za elektroraspršenje podešen je na 3500 V, a na konusu na 30 V. Kako bi se osigurala maksimalna točnost i ponovljivost sustava, sva snimanja provedena su pomoću neovisnog referentnog spreja, a kao referentni spoj korišten je leucin enkefalin (m/z 554,2615).

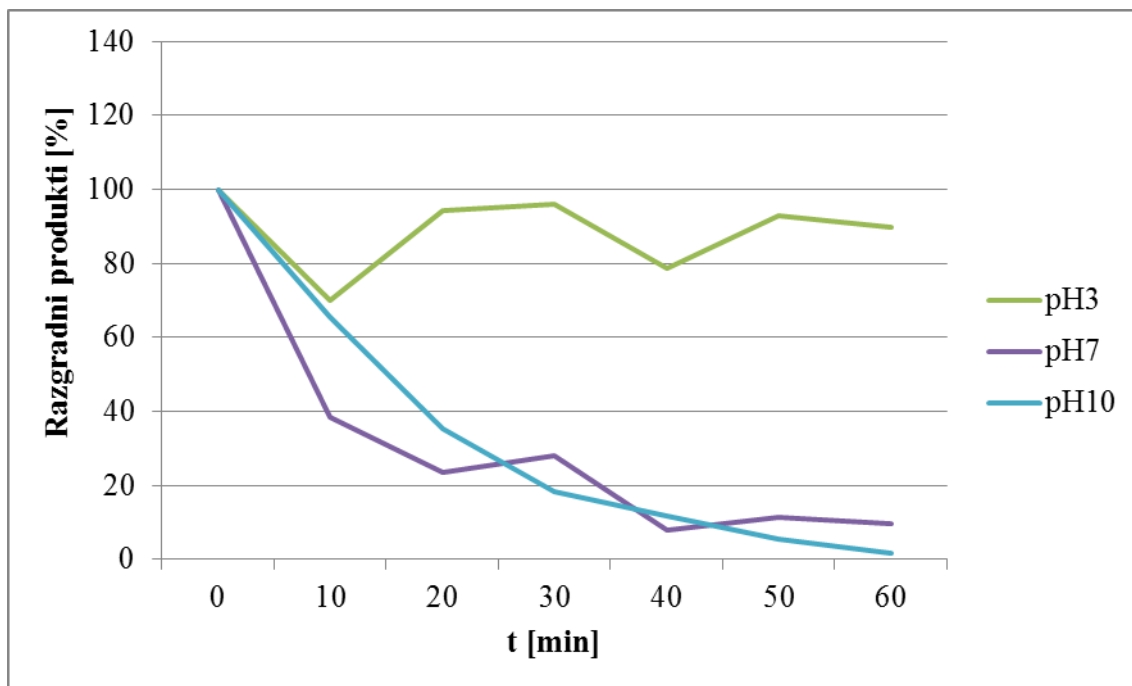
Rezultati su obrađeni pomoću programa MassLynx koji integrira sve osnovne funkcije instrumenta.

4. REZULTATI I RASPRAVA

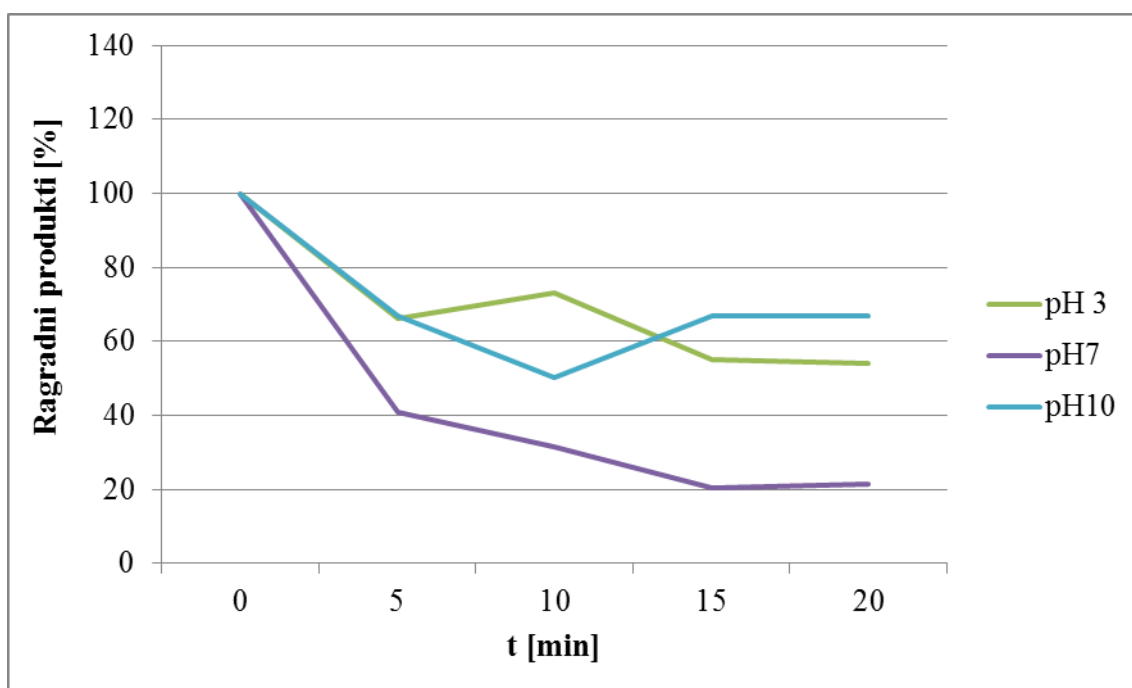
Cilj ovog rada je odrediti potencijal hladne plazme za razgradnju azitromicina i atrazina iz modelne vode, te utjecaj izvedbe reaktora i pH vrijednosti otopine na učinkovitost razgradnje. Pokus je proveden u četiri različita reaktora, u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom, reaktoru s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka, reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona u plinsku fazu reaktora te reaktoru s JET plazmom. Pokusi su provedeni pri tri različite pH vrijednosti, pri pH 3, 7 i 10. Sveukupno provedeno je 12 pokusa. Analiza razgradnih produkata provedena je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s masenom spektrometrijom. Rezultati razgradnje azitromicina i atrazina hladnom plazmom u različitim izvedbama reaktora pri tri različite pH vrijednosti prikazani su grafički na slikama 13-20.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da je razgradnja azitromicina i atrazina iz modelne vode hladnom plazmom ovisna o izvedbi reaktora. Obzirom da su eksperimenti provedeni pri tri različite pH vrijednosti, pri usporedbi utjecaja izvedbe reaktora na razgradnju azitromicina i atrazina hladnom plazmom uspoređivani su rezultati analize uzoraka tretiranih pri jednakoj pH vrijednosti u različitim reaktorima.

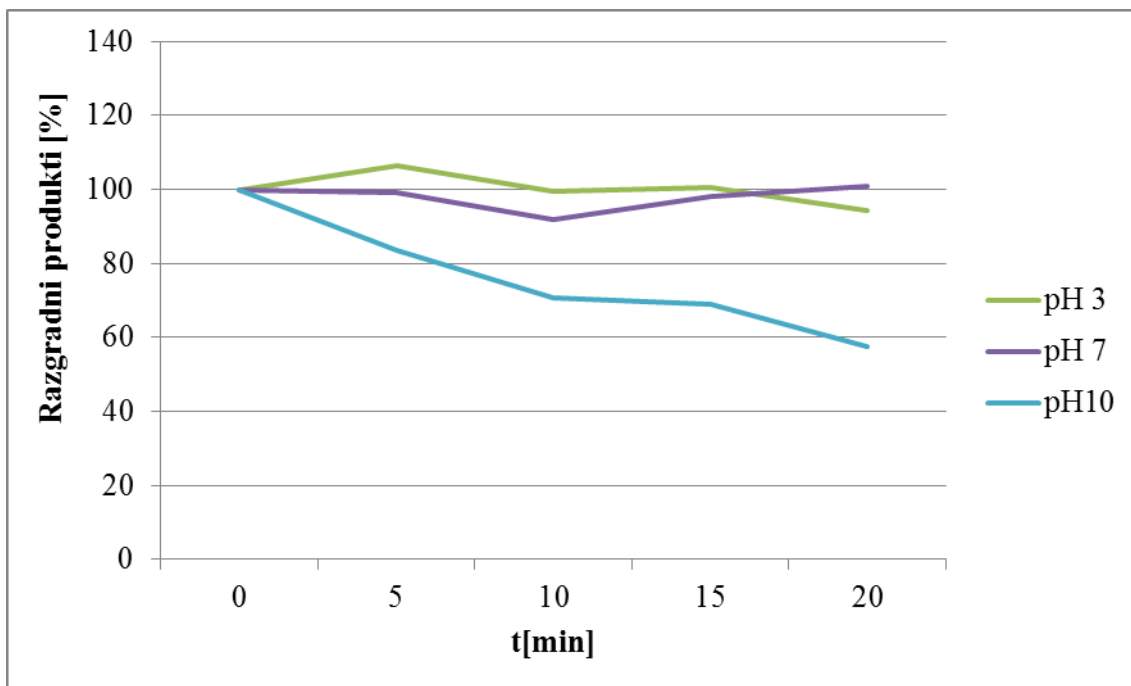
Za razgradnju azitromicina najučinkovitijim se pokazao reaktor s JET plazmom, a značajna razgradnja postignuta je i u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona. Tretman u reaktoru s JET plazmom trajao je 1 h pri čemu je postignuto 98 % razgradnje, odnosno nakon 1 h tretmana postotak razgradnih produkata je bio 2 % (slika 13). Nakon 20 min tretmana pri pH 7 u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona, postignuto je 79 % razgradnje azitromicina (slika 14). Rezultati razgradnje azitromicina prikazani su na slikama 13-16.



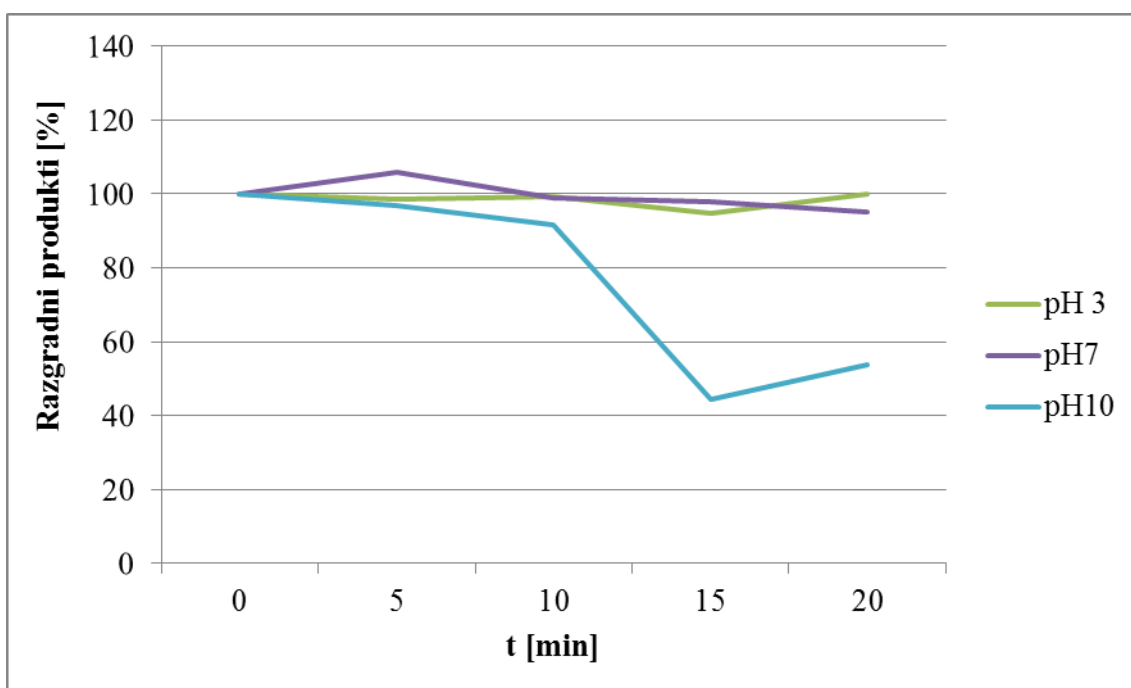
Slika 13. Razgradnja azitromicina JET hladnom plazmom tijekom 60min pri različitim pH vrijednostima



Slika 14. Razgradnja azitromicina plinskom hladnom plazmom uz upuhivanje argona tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima



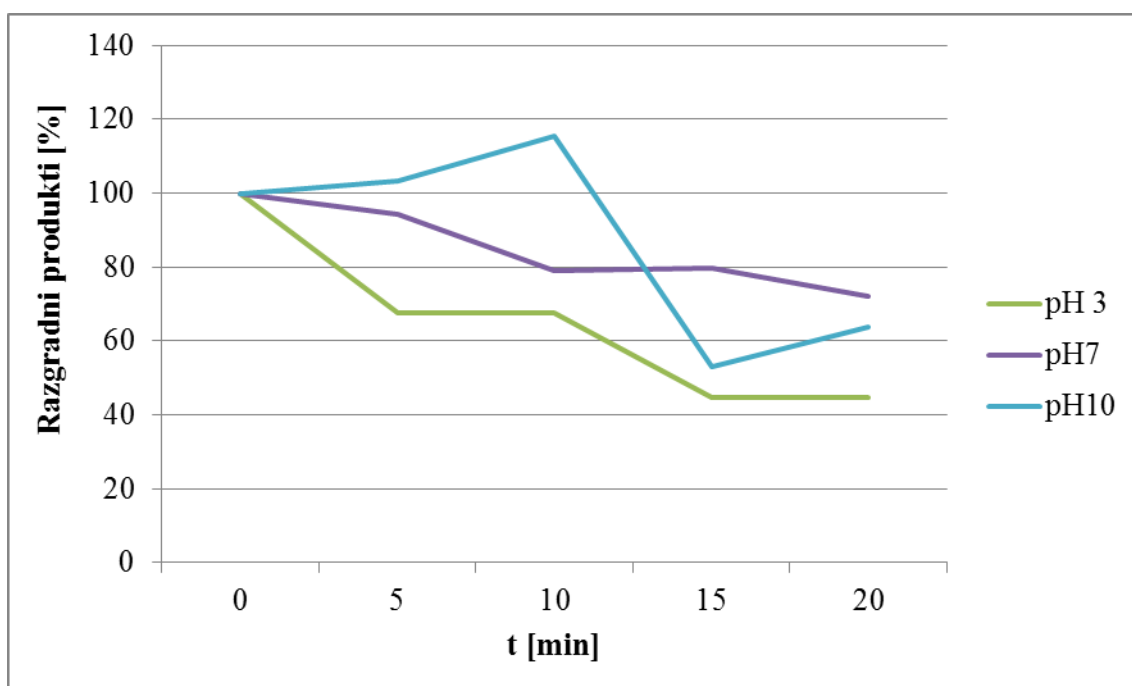
Slika 15. Razgradnja azitromicina plinskom hladnom plazmom tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima



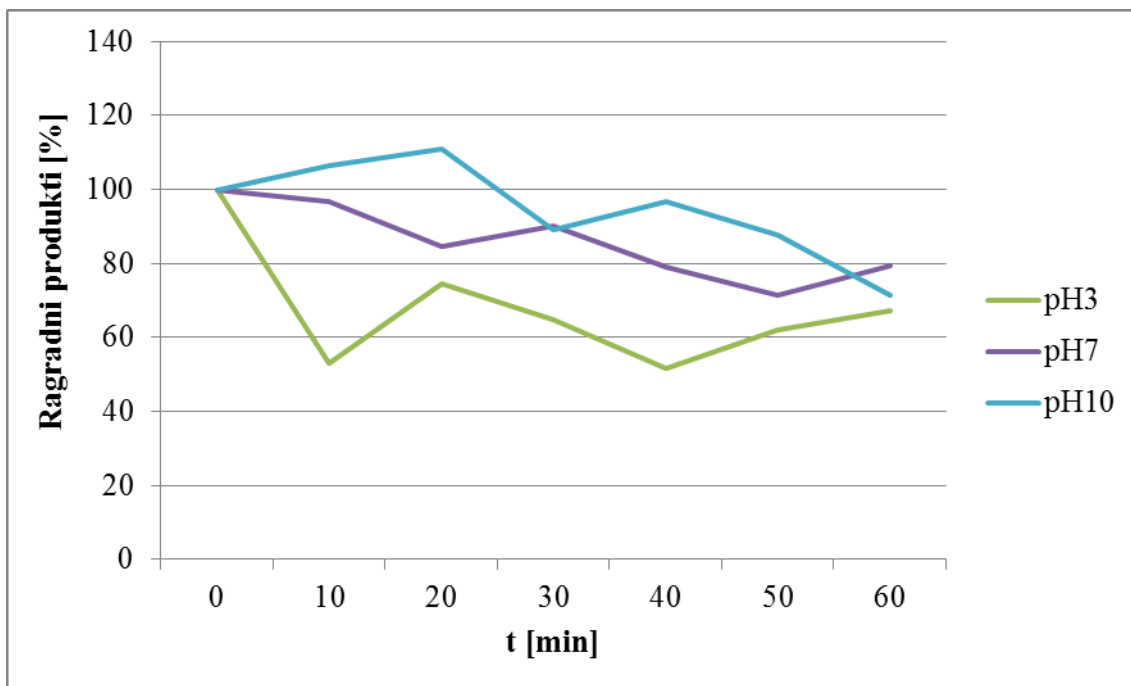
Slika 16. Razgradnja azitromicina tekućinskom hladnom plazmom tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima

Obzirom da je tretman u reaktoru s JET plazmom trajao 3 puta duže od tretmana u ostala tri reaktora, odnosno 1 h umjesto 20 min, potrebno je usporediti i rezultate nakon 20 min tretmana. Pri pH 10, nakon 20 min tretmana i dalje je najučinkovitiji tretman u reaktoru s JET plazmom. Pri pH 10, rezultati razgradnje azitromicina nakon 20 min su podjednaki za reaktor s JET plazmom i reaktor s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona. Tretman pri pH 3 nije pokazao značajne rezultate razgradnje azitromicina, ali je najučinkovitiji bio reaktor s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona.

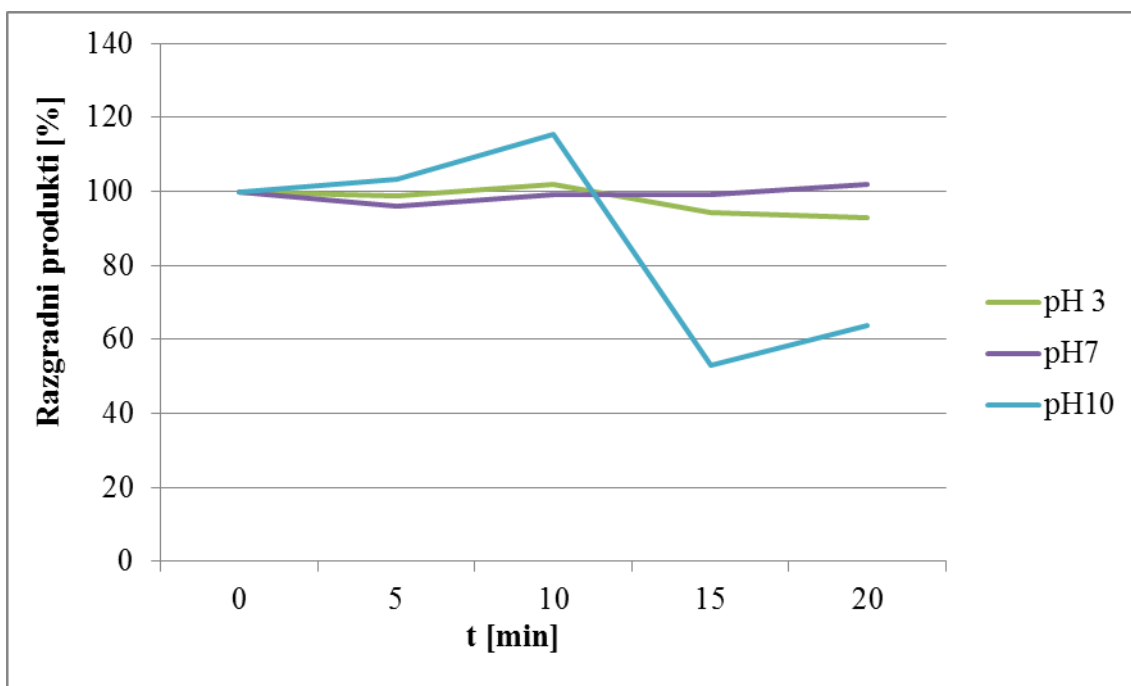
Najučinkovitija razgradnja atrazina postignuta je u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona. Nakon 20 min tretmana razgrađeno je 55 % atrazina, odnosno nakon 20 min tretmana postotak razgradnih produkata je bio 45 % (slika 17). Obzirom da je razgradnja atrazina također ovisna o pH te je tretman u reaktoru s JET plazmom trajao 3 puta duže od tretmana u ostala tri reaktora, rezultati su uspoređeni za svaki pojedini pH nakon 20 min tretmana. Rezultati su prikazani na slikama 17-20.



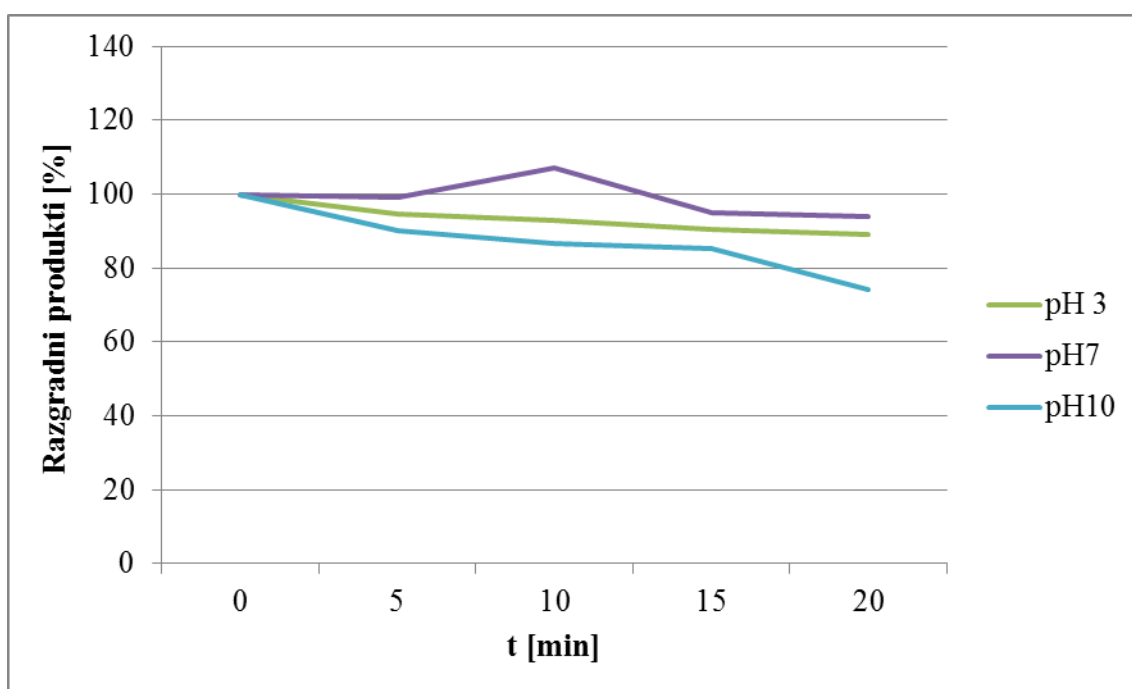
Slika 17. Razgradnja atrazina plinskom hladnom plazmom uz upuhivanje argona tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima



Slika 18. Razgradnja atrazina JET hladnom plazmom tijekom 60min pri različitim pH vrijednostima



Slika 19. Razgradnja atrazina tekućinskom hladnom plazmom tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima



Slika 20. Razgradnja atrazina plinskom hladnom plazmom tijekom 20min pri različitim pH vrijednostima

Usporedbom rezultata nakon 20 min pri različitim pH vrijednostima, za razgradnju atrazina najučinkovitijim se pokazao tretman u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona.

Potrebno je naglasiti da je tretman u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona, kao i tretman u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i tretman u tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka, trajao tri puta kraće od tretmana u reaktoru s JET plazmom, 20 min u odnosu na 1 h. Iz usporedbe rezultata je vidljivo da je učinkovitost razgradnje u reaktoru s JET plazmom i reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona, gotovo podjednaka. S druge strane, tretman plazmom JET spada u niskoenergetske, te je primijenjena snaga u tretmanu s JET plazmom iznosila 12 W (4W po kapilari) s AC/DC izvorom napona, što tretman plazmom JET čini ekonomičnijim u odnosu na reaktor s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona u međuprostor.

Važan čimbenik koji utječe na učinkovitost tretmana hladnom plazmom je kontaktna površina plazme i tretirane otopine. Maksimiziranje kontaktne površine plazme i tretirane otopine glavno je načelo pri dizajniranju reaktora za tretman hladnom plazmom kojim se postiže što bolja učinkovitost (Stratton i sur., 2015). U ovom istraživanju eksperimenti su provedeni u jednakim reaktorima uz različite izvedbe plazmi (slike 9-12). U reaktoru s tekućinskom plazmom miješanje otopine uzorka postignuto je upuhivanjem mjehurića zraka (600 mL/min), dok je u ostala tri reaktora miješanje postignuto peristaltičkom pumpom (600 mL/min). Mjehurići zraka upuhivani su izravno u otopinu uzorka kroz igličnu visokonaponsku elektrodu. U reaktoru s tekućinskom plazmom dolazi do električnog pražnjenja na vrhu elektrode u otopini uzorka uz širenje izboja po mjehurićima upuhivanog zraka. Širenje upuhivanih mjehurića zraka bilo je ograničeno razmakom između elektroda (1,5 cm) te su mjehurići udarali u elektrodu uzemljenja i širili se bočno od visokonaponske elektrode. U ostala tri reaktora električno pražnjenje vršilo se iznad površine otopine uzorka, ali miješanje peristaltičkom pumpom praktički omogućava kruženje cijelog volumena otopine u minuti. Pretpostavlja se da je miješanje peristaltičkom pumpom efikasnije od miješanja upuhivanjem mjehurića zraka. Kako bi se provjerila ta pretpostavka valjalo bi provesti eksperiment u jednakom reaktoru s jednakom izvedbom plazme uz oba načina miješanja te usporediti dobivene rezultate.

Tretmani u reaktoru s tekućinskom plazmom imaju najslabiji učinak na razgradnju azitromicina i atrazina, što se podudara s rezultatima Stratton i sur. (2015). Stratton i sur. (2015) usporedili su razgradnju rodamin B boje u 9 različitih reaktora, te je u reaktoru s plinskom plazmom postignut 16 puta veći učinak nego u reaktoru s tekućinskom plazmom. U reaktoru s tekućinskom plazmom pri pH 3 postignut je 89 % manji učinak, odnosno razgrađeno je 11 % od maksimalne razgradnje azitromicina pri pH 3. Pri pH 7, učinak je bio 93,5 % manji, a pri pH 10 razgrađeno je 71 % od maksimalne razgradnje azitromicina. Slični rezultati dobiveni su u ovom radu usporedbom tretmana u reaktoru s tekućinskom plazmom u odnosu na najučinkovitiji tretman za razgradnju atrazina pri svakom pH. Pri pH 3 postignut je 87 % manji učinak, pri pH 7 96,4 %, a pri pH 10 22 % manji učinak u odnosu na najučinkovitiji tretman za razgradnju atrazina pri pH 3, 7 i 10. Tretman u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom ima nešto bolji učinak, ali ne kao tretman u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona i reaktoru s JET plazmom. Iz navedenog se može zaključiti da je tretman u reaktoru s

tekućinskom plazmom znatno manje učinkovit od tretmana u reaktoru s plinskom i JET plazmom zbog miješanja upuhivanjem mjehurića zraka umjesto peristaltičkom pumpom. Također, plinska plazma se i ranije pokazala učinkovitija od tekućinske plazme te se u ovom radu potvrdila ta činjenica.

Vjerojatni razlog najučinkovitije razgradnje azitromicina i atrazina u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona i reaktoru s JET plazmom je prisutnost argona. Kao i ostali plemeniti plinovi, argon je inertan plin koji gotovo nikako ne reagira s drugim elementima ili spojevima pa tako ne reagira niti s aktivnim spojevima plazme. Zbog inertnosti argona, reaktivni elektroni, slobodni radikali i ioni plazme reagiraju isključivo sa sastojcima otopine, odnosno s azitromicinom, atrazinom i njihovim razgradnim produktima. Reaktori s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom razlikuju se samo u prisutnosti, odnosno odsutnosti argona. Tretmanom u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom bez upuhivanja argona, pri pH 3 razgrađeno je 87 % , a pri pH 7 97,5 % manje azitromicina nego u istom reaktoru uz upuhivanje argona. Pri pH 3 i 7, u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom bez upuhivanja argona razgrađeno je oko 80 % manje atrazina. Tretmanom u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom bez upuhivanja argona, pri pH 10 razgrađeno je 37 % manje atrazina nego u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom uz upuhivanje argona. Iz navedenog može se zaključiti da prisutnost argona zbog njegove inertnosti pozitivno utječe na učinkovitost razgradnje azitromicina i atrazina hladnom plazmom.

Promatrajući rezultate prikazane na slikama 13-20 može se uočiti povremeni porast koncentracije azitromicina i atrazina. Mogući razlog tome je iznimna reaktivnost azitromicina s površinom stakla ionskim vezama, te postoji određena vjerojatnost da se azitromicin vezao na staklo tijekom pokusa i u određenom trenutku ponovo otpustio. Proces adsorpcije azitromicina na površinu stakla opisan je Langmuir-ovom izotermom (Karbainov i sur., 2006). Prije samog početka provođenja eksperimenata, zbog navedene reaktivnosti azitromicina, proveden je probni pokus kojemu je svrha bila provjeriti vezanje azitromicina na stjenke stakla reaktora. Otopina azitromicina u deioniziranoj vodi i otopina azitromicina u mineralnoj vodi „Jana“ ostavljene su u reaktoru 30 min. Svakih 5 min uzimano je 2,5 mL uzorka te su uzorci analizirani visokodjelotvornom tekućinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom. Rezultati su pokazali značajno nestajanje azitromicina iz otopine reaktoru s deioniziranom vodom, dok se u reaktoru s mineralnom vodom nije primijetio pad

koncentracije što potvrđuje rezultate i zaključke Karabainova i sur. (2006). Kako bi se umanjilo ometanje razgradnje azitromicina njegovim vezanjem za staklene stjenke reaktora, odlučeno je eksperimente provesti u mineralnoj vodi u kojoj otopljeni ioni minerala vjerojatno sprečavaju vezanje azitromicina na staklo natječući se za mjesta vezanja. Također, otopina azitromicina i atrazina u vodi Jana sličnija je realnim uvjetima iz prirode, odnosno podzemnim vodama.

Za određivanje utjecaja pH vrijednosti na razgradnju azitromicina i atrazina iz modelne vode hladnom plazmom uspoređeni su rezultati analize razgradnih produkata nakon tretmana provedena pri tri različite pH vrijednosti. Rezultati provedenih pokusa prikazani su grafički na slikama 13-20.

Iz rezultata prikazanih na slikama 13-20 vidljivo je da je razgradnja azitromicina i atrazina ovisna o pH vrijednosti. Najučinkovitija razgradnja azitromicina je postignuta pri pH 10 što se slaže s radnom hipotezom ovog rada. Obzirom da izvedba reaktora također utječe na razgradnju azitromicina utjecaj pH na razgradnju azitromicina je uspoređivan za svaki reaktor posebno. U reaktoru s JET plazmom najučinkovitija razgradnja od 98 % postignuta je pri pH 10 (slika 13). U reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona najučinkovitija razgradnja azitromicina (79 %) je postignuta pri pH 7 (slika 14). Rezultati razgradnje azitromicina u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i u reaktoru s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka su gotovo isti (slike 15 i 16). Nakon 20 min tretmana hladnom plazmom u oba reaktora, najučinkovitija razgradnja azitromicina je postignuta pri pH 10.

Najučinkovitija razgradnja atrazina postignuta je pri pH 3. Rezultati su također uspoređivani za svaki reaktor posebno. U reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona pri pH 3 postignuto je 55 % (slika 17) razgradnje što je ujedno i najveći postotak razgradnje atrazina u ovom istraživanju. U reaktoru s JET plazmom najučinkovitija razgradnja od 33 % je također postignuta pri pH 3 (slika 18). Najučinkovitija razgradnja atrazina pri pH 3 u skladu je s postavljenom radnom hipotezom ovog rada. U reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i reaktoru s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka, postignuta je podjednaka razgradnja atrazina. U oba reaktora najučinkovitija razgradnja je postignuta pri pH 10. Pri pH 10 u reaktoru s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka razgrađeno je 36 % atrazina (slika 19), a u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom 26 % (slika 20). U istim reaktorima pri pH 3 postignuta je znatno slabija razgradnja. U reaktoru s

plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom razgrađeno je 11 % atrazina, dok je za isti pH u reaktoru s tekućinskom plazmom uz upuhivanje mjehurića zraka postignuto 7 % razgradnje.

pH otpadnih voda u širokom je rasponu, a oksidacijski procesi za obradu otpadnih voda vrlo su osjetljivi na pH vodenih otopina koje se tretiraju (Kang i sur., 2000). Jiang i sur. (2012) ispitali su djelotvornost plazme pri 5 različitih početnih pH vrijednosti otopine metil narančasto (3,54 / 5,01 / 6,11 / 9,50 / 11,22). Pri pH 11,22 učinkovitost plazma tretmana je vidljivo pala na 89,8 % što su Jiang i sur. pripisali prevođenjem hidroksilnih radikala hidroksidnim ionima. Plazma sadrži brojne aktivne spojeve kao što su O_3^- , OH^- , O^- , O_3^- koji imaju visoki oksidacijski potencijal u kiselom mediju. Snižanjem pH na 5,01 dodatkom klorovodične kiseline učinkovitost plazma tretmana je bila optimalna, 92,2 %. Daljnjim sniženjem pH do 3,54 učinkovitost plazma tretmana je pala na 88,9 %. Kao moguć razlog za smanjenje učinkovitosti pri pH 3,54 Jiang i sur. (2012) navode utjecaj pH na micelu boje. Azo boja metil narančasto je kiselo-bazni indikator čija se boja mijenja pri pH 3,1-4,4. Pri pH 3,4 molekule boje metil narančasto su djelomično monoprotone u stabilniji oblik te pri vrlo kiselom pH dolazi do blokiranja razgradnje azo boje metil narančasto.

Intenzitet emisije OH iona ovisan je o pH vrijednosti medija te je viši pri neutralnim i bazičnim uvjetima (Jiang i sur., 2012). Između spojeva nastalih električnim pražnjenjem postoji kiselo-bazna ravnoteža, što također utječe na razgradnju otpadnih spojeva u vodi. U jako bazičnim uvjetima hidroksi radikali se mogu vrlo brzo prevesti u O^- ione koji imaju značajno drugačiju kemijsku reaktivnost od OH^- . U reakciji s organskim molekulama OH^- se ponaša kao elektrofil, a O^- kao nukleofil pri čemu se reakcija odvija različitim putovima uz različite međuprodukte. Nadalje, kiselo-bazna ravnoteža organskih molekula je također pH ovisna što isto utječe na potencijal razgradnje organskih molekula.

Aktivnost većine antibiotika je ovisna o pH, odnosno ionizacijsko stanje antibiotika kontrolirano je pH vrijednošću i konstantom disocijacije antibiotika (pK_a). Obzirom da su konstante disocijacije azitromicina 8,74 i 9,45 azitromicin je pri kiselom pH iznimno stabilan (Zhang i sur., 2009) što može objasniti slabu razgradnju hladnom plazmom u kiselom, odnosno pri pH 3. Prema istraživanju koje su proveli Zhan i sur. (2009) azitromicin je najstabilniji pri pH 6,3, a sniženjem pH razgradnja azitromicina se znatno ubrza, dok se u pH rasponu 6,3 i 7,2 razgradnja azitromicina postepeno ubrzava porastom pH. Zhang i sur. ispitali su stabilnost azitromicina u ovisnosti o pH, vrsti i koncentraciji pufera, temperaturi te koncentraciji antibiotika. Otopina azitromicina u acetonitrilu čuvana je pri konstantnoj

temperaturi od 80 °C i konstantnoj ionskoj jakosti (μ) od 0,3 M za svaki pufer, te je praćena stabilnost. Rezultati istraživanja Zhang i sur. samo se djelomično podudaraju s rezultatima ovog istraživanja. Naime, pri pH 7 razgradnja azitromicina je bila slaba što se može pripisati njegovoj stabilnosti pri pH 6,3, međutim sniženjem pH na 3 razgradnja azitromicina je bila vrlo slaba što se ne slaže s rezultatima Zhang i sur. Međutim, Zhang i sur. su istraživali stabilnost azitromicina pri raznim uvjetima, dok je u ovom radu istraživanasam ja istraživala razgradnja azitromicina hladnom plazmom, pa je i razumljivo da se rezultati ne podudaraju u potpunosti. Oksidacija azitromicina je ireverzibilan proces koji započinje uklanjanjem elektrona iz jedne ili obje amino grupe koje su zajedno s pomakom oksidacijskog potencijala odgovorne za slabu oksidaciju azitromicina pri niskom, odnosno kiselom pH (Mandić i sur., 2003) što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju. Na temelju navedenog može se zaključiti da je razgradnja azitromicina najbolja u lužnatom području zbog pK_a vrijednosti.

Ionizacijsko stanje atrazina također ovisi o pH vrijednosti medija i konstanti disocijacije atrazina. Atrazin je jako slaba baza s konstantom disocijacije pK_a 1,60. Pri niskom pH molekula atrazina je u protoniranom obliku koji je reaktivniji od neprotoniranog (Mededovic i Locke, 2007). Mogućnost molekule atrazina da bude protonirana na više mjesta objašnjava učinkovitiju razgradnju atrazina pri pH 3. Mededovic i Locke (2007) ispitali su utjecaj pH na razgradnju atrazina. Pokuse su proveli pri pH 3,5 i 10. Najučinkovitiju razgradnju (90 %) su postigli pri pH 3 što su objasnili reaktivnim protoniranim oblikom molekule atrazina, dok je pri pH 5 postignuto 20 % razgradnje, a pri pH 10 samo 10 % razgradnje. Nizak postotak razgradnje pri pH 10 Mededovic i Locke objasnili su s mogućnosti zasjenjenosti hidroksi radikala hidroksi ionima pri visokom pH. U ovom radu je također dobivena najučinkovitija razgradnja atrazina pri pH 3 (55 %), međutim razgradnja od 55 % je značajno lošija od postotka razgradnje kojeg su dobili Mededovic i Locke. Obzirom da pH otopine nije bio kontroliran tijekom tretmana, postoji mogućnost da je zbog povećanja koncentracije aktivnih spojeva plazme, prvenstveno hidroksilnih iona i hidroksilnih radikala, stvaran pH otopine bio viši od 3. Da bi se isključila sumnja, trebalo bi prilikom uzorkovanja mjeriti i pH otopine uzorka kako bi se kontrolirao i po potrebi korigirao pH. Značajna razgradnja atrazina postignuta je i pri pH 10 (41 %). Mogući uzrok značajne razgradnje atrazina pri pH 10 može se objasniti činjenicom da atrazin brzo hidrolizira pri kiselom i bazičnom pH (Bažulić Štimac i sur., 2011). Na temelju navedenog može se zaključiti da je razgradnja atrazina najbolja u kiselom pH, također zbog pK_a .

Očigledno je da brojni faktori utječu na razgradnju specifičnih spojeva hladnom plazmom. Kao što je već navedeno, posebnu pažnju je potrebno posvetiti početnoj koncentraciji specifičnog spoja, volumenu uzorka koji se tretira, izvedbi reaktora u kojem se provodi tretman, temperaturi otopine uzorka, početnom pH otopine uzorka i električnoj provodljivosti otopine uzorka. Navedeni faktori utječu i na razgradnju azitromicina i atrazina. Iako azitromicin i atrazin imaju određene zajedničke osobine kao što je slaba topljivost u vodi, a dobra u organskim otapalima, kemijska struktura molekula im se bitno razlikuje. Obzirom na razlike u kemijskoj strukturi, oksidacijom azitromicina i atrazina nastaju različiti međuprodukti. U ovom istraživanju nisu identificirani pojedini razgradni produkti, već je samo praćen postotak razgradnih produkata tako da se ne može u potpunosti isključiti mogućnost da je došlo do interakcija i/ili kompeticija između razgradnih produkata. Kako bi se eliminirala sumnja za reakcije između razgradnih produkata trebalo bi prilikom analize tretirane otopine uz postotak razgradnih produkata, identificirati razgradne produkte. Jasno je da je svaki spoj specifičan i da zahtjeva prilagodbu navedenih faktora za što bržu i učinkovitiju razgradnju. Za daljnja istraživanja treba obratiti pažnju i na ostale faktore kako bi se svi uvjeti maksimalno prilagodili za što učinkovitiju razgradnju azitromicina i atrazina te bi bilo zanimljivo razmotriti uporabu oksidacijskih katalizatora kao što su željezovi ili bakrovi ioni (Malik u sur., 2001). Također, zbog značajne razlike u strukturi i kemijskim svojstvima azitromicina i atrazina te razlici pK_a vrijednosti za jednostavnije prilagođavanje parametara tretmana hladnom plazmom za postizanje učinkovitije razgradnje, dobro bi bilo provesti tretman svakog spoja zasebno.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Tretman hladnom plazmom je pogodan za uklanjanje azitromicina i atrazina iz modelne vode.
- Izvedba reaktora utječe na razgradnju azitromicina i atrazina hladnom plazmom iz modelne vode.
- Razgradnja azitromicina i atrazina hladnom plazmom iz modelne vode ovisna je o pH otopine.
- Najpogodniji reaktor za razgradnju azitromicina hladnom plazmom iz modelne vode je reaktor s JET plazmom u kojemu se nakon 1 h tretmana razgradilo 98 % azitromicina.
- Najpogodniji reaktor za razgradnju atrazina hladnom plazmom iz modelne vode je reaktor s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona u kojemu se nakon 20 min tretmana razgradilo 55 % atrazina.
- Najpogodniji pH za razgradnju azitromicina hladnom plazmom iz modelne vode je pH 10 zbog pK_a vrijednosti azitromicina ($pK_a = 8,74$ i $pK_a = 9,45$).
- Najpogodniji pH za razgradnju atrazina hladnom plazmom iz modelne vode je pH 3 zbog pK_a vrijednosti atrazina ($pK_a = 1,60$).
- Najučinkovitija razgradnja azitromicina hladnom plazmom iz modelne vode postignuta je u reaktoru s JET plazmom pri pH 10 (98%).
- Najučinkovitija razgradnja atrazina hladnom plazmom iz modelne vode postignuta je u reaktoru s plinskom plazmom uz miješanje peristaltičkom pumpom i upuhivanje argona pri pH 3 (55%).
- Prisutnost argona povećava učinkovitost razgradnje azitromicina i atrazina hladnom plazmom jer zbog inertnosti argon ne reagira s reaktivnim spojevima plazme, te reaktivni spojevi plazme reagiraju isključivo s azitromicinom, atrazinom i njihovim razgradnim produktima.

7. LITERATURA

1. Banaschik, R., Lukes, P., Jablonowski, H., Hammer, M.U., Weltmann, K.D., Kolb, J.F. (2015) Potential of Pulsed Corona Discharges Generated in Water for the Degradation of Persistent Pharmaceutical Residues. *Water Research* (objavljeno 11. srpnja 2015). doi: 10.1016/j.watres.2015.07.018.
2. Bažulić Štimac, Ž., Ranogajec, A., Krivohlavek, A., Mandić, I., Šmit, Z., Puntarić, D. (2011) Atrazin u okolišu-zdravstveni rizik. *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* **28** (7), 1845-3082.
3. Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Mullen, van der, J. (2006) Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim. acta B* **57**, 609 – 658.
4. Boulos, M.I., Fauchais, P., Pfender, E. (1994) The plasma states. U: *Thermal Plasmas-Fundamentals and Applications*, Springer Science + Business Media, LLC, New York, str. 1-47.
5. Braithwaite, N. St. J. (2000) Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 517–527.
6. Bright, G. M., Nagel, A. A., Bordner, J., Desai, K. A., Dibrino, J. N., Nowakowska, J. (1988) Synthesis, *in vitro* and *in vivo* activity of novel 9-deoxo-9a-AZA-9a-homoerythromycin A derivatives: a new class of macrolide antibiotics, the azalides. *Journal of Antibiotics* **41**, 1029-47.
7. Comminellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D. (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83**, 769–776.
8. Cui, N., Brown, N. (2002) Modification of the surface properties of polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma, *Applied Surface Science* **189**, 31- 38.
9. Čunko, R., Ercegović Ražić, S. (2010/2011) Use of plasma Technology for modification of textiles, *Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering*, 199-212.
10. Ercegović Ražić, S., Čunko, R. (2009) Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme. *3 Tekstil* **58** (3), 55-74.
11. 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=9ELccZqeEWkXuGbzPnCkcgimS>

dY&redir_esc=y#v=onepage&q=Plasma%20Chemistry%20fridman&f=false>.

Pristupljeno 16. siječnja 2016.

12. Glaze, W.H. (1987) Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 224–230.
13. Hamerli, P. (2004) Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications, Dissertation, Univesity of Veszprem.
14. Jiang, B., Zheng, J., Liu, Q., Wu, M. (2012) Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. *Chemical Engineering Journal* **204–206**, 32–39.
15. Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal* **236**, 348–368.
16. Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T. (2000) Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* **41**, 1287–1294.
17. Karbainov, Y.A., Puchkovskaya, E.S., Karbainova, S.N. (2006) Adsorption of Azithromycin Dihydrate at Stationary Mercury and Solid Electrode. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University* **3**, 81-84.
18. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* **35**, 402–417.
19. Kogelschatz, U. (2003) Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23** (1), 1-46.
20. Krstulović, N., Labazan, I., Milošević, S. (2006) Study of Mn laser ablation in methane atmosphere. *Eur. Phys. D* **37**, 209-215.
21. Kruithof, J.C., Kamp, P.C., Martijn, B.J. (2007) UV/H₂O₂ treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone Sci. Eng.* **29**, 273–280.
22. Kumar Reddy, P.M., Raju, B.R., Karuppiyah, J., Reddy, E.L., Subrahmanyam, C. (2013) Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal* **217**, 41–47.

23. Kutlu, B., Cireli, A. (2016) Plasma technology in textile processing, Dokuz Eylul University, Textile Engineering Department, 35100, Bornova-IZMIR.
24. Labazan, I., Krstulović, N., Milošević, S. (2006) Laser vaporization of $AlLiH_4$ sample. *Chemical Physics Letters* **428**, 13–17.
25. Li, J., Sato, M., Ohshima, T. (2007) Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor. *Thin Solid4 Films* **515**, 4283– 4288.
26. Li, S.P., Jiang, Y.Y., Cao, H.X., Dong, Y.W., Dong, M., Xu, J. (2013) Degradation of nitenpyram pesticide in aqueous solution by low-temperature plasma. *Environ Technol.* **34** (12), 1609-16.
27. Magureanu, M., Medvedovic, A., Piroi, D., Parvulescu, V.I., Mandache, N.B., David, V. (2010) Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment. *Water research* **44**, 3445-3453.
28. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N.B., David, V., Medvedovic, A., Bradu, C. (2011) Degradation of antibiotics in water by non.thermal plasma treatment. *Water research* **45**, 3407-3416.
29. Magureanu, M., Dobrin, D., Bradu, C., Mandachel, N.B., Parvulescu, V.I. (2015) Removal of the pharmaceutical diclofenac by pulsed corona discharge. 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, Antwerp, Belgija.
30. Malik, M.A., Ghaffar, A., Malik, S.A. (2001) Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 82-91.
31. Mandić, Z., Weitner, Z., Ilijaš, M. (2003) Electrochemical oxidation of azithromycin and its derivatives. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **33**, 647-654.
32. Mededovic, S., Locke, B.R. (2007) Side-Chain Degradation of Atrazine by Pulsed Electrical Discharge in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2702-2709.
33. 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. *Journal of Hazardous Materials* **271**, 33–40.
34. NIH (2016) Atrazine. NIH-National Institutes of Health: Pubchem-open chemistry data base. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/azithromycin#section=Top>>. Pristupljeno 28. lipnja 2016.

35. NIH (2016) Azithromycin. NIH-National Institutes of Health: Pubchem-open chemistry data base. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/azithromycin#section=Top>>. Pristupljeno 15. listopada 2015.
36. Rong, S.P., Sun, Y. B., Zhao, Z.H. (2014) Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge. *Chinese Chemical Letters* **25**, 187-192.
37. Shishoo, R. (2007) Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publishing Limited in association with Textile Institute, Abington Hall, Abington, Cambridge, England.
38. Stratton, G.R., Bellona, C.L., Dai, F., Holsen, T.M., Mededovic, S. (2015) Thagard: Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design. *Chemical Engineering Journal* **273**, 543–550.
39. Tomišić, Z.B. (2011) Priča o azitromicinu. *Kem. Ind.* **60**, 603-617.
40. Tonks, L. (1967) The Birth of "Plasma". 407 Oakridge Drive, Schenectad, New York.
41. Yantsis, S., Chow-Fraser, P., Li, O., Guo, Y., Chang, J., Terui, S., Watanabe, K. and Itoh, M. (2008) Zooplankton Mortality in Lake Water Treated by Pulsed Arc Electrohydraulic Discharge Plasma. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology* **2**(2), 128-133.
42. Zhang, Y., Liu, X., Cui, Y., Huang, H., Chi, N., Tang, X. (2009) Aspects of Degradation Kinetics of Azithromycin in Aqueous Solution. *Chromatographia* **70** (1/2), 67-73.