

studentská odborná konference

**CHEMIE JE ŽIVOT**

28—11—2024

# **SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ**

Vysoké učení technické v Brně  
Fakulta chemická

Studentská odborná konference  
*Chemie je život 2024*

## **Sborník příspěvků**

Vysoké učení technické v Brně  
Fakulta chemická, 28. listopadu 2024

Studentská odborná konference *Chemie je život 2024*  
Sborník příspěvků

Editor:            Ing. Jan Pernica

*Partneři konference jsou Teva Pharmaceuticals CR, s.r.o.,  
ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o., BASF spol. s r.o*

**teva**

**onsemi**<sup>TM</sup>

**□ - BASF**

We create chemistry



Vyvíjíme chytré technologie  
pro řízení a senzory,  
které překonají i ty nejtěžší výzvy.  
Posouváme hranice inovací.

**onsemi.**

## onsemi v České republice se zabývá širokou škálou polovodičových procesů:

- ▣ výroba polovodičových desek a čipů
- ▣ vývoj materiálů a technologií
- ▣ návrh integrovaných obvodů

### Nabízíme příležitosti pro talenty v těchto oblastech:

- ▣ materiálové vědy
- ▣ fyzika
- ▣ chemie
- ▣ elektro
- ▣ technologie
- ▣ IT

Sídlíme v Rožnově pod Radhoštěm a Brně.

Podívej se na naši nabídku stáží a pracovních míst!



české patenty  
>300



aplikovaný výzkum a vývoj



špičkové laboratoře

počet stážístů za rok  
~100



inovace

nejmodernější technologie



křemík a karbid křemíku



řešení pro nejlepší zákazníky na trhu

investice do nových SiC technologií v Rožnově (poslední 2 roky)  
**7 mld Kč**



mezinárodní projekty



kariera-onsemi.cz

# Obsah

## *Sekce studentů bakalářských a magisterských studijních programů*

Porovnání konvenční ozonizace a ozonizace s využitím nanobublin .....	08
Leona Bačovská, Martina Repková, Jan Vespalec, Michaela Majčinová	
Materiálový tisk UVB jednorázového dozimetru .....	15
Gabriela Fryčová, Michal Veselý	

## *Sekce studentů doktorských studijních programů*

### *Tématický okruh vědy o živé přírodě a environmentální vědy*

Study of direct and indirect plasma application on onion seeding bulbs .....	20
Lenka Krejsová, Zdenka Kozáková, Ludmila Mravcová, Jana Šimečková, František Krčma	

# Porovnání konvenční ozonizace a ozonizace s využitím nanobublin

*Leona Bačovská<sup>1</sup>*

*Martina Repková<sup>1</sup>, Jan Vespalec<sup>1</sup>, Michaela Majčínová<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Vysoké Učení Technické v Brně,*

*Fakulta chemická,*

*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí*

*Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika*

*Leona.Bacovska@vutbr.cz*

*<sup>2</sup> ASIO TECH, spol. s.r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno*

## 1 Úvod

Vzhledem k tomu, že obavy o životní prostředí v souvislosti se znečištěním vody stále rostou, hledají se účinnější a udržitelnější technologie pro čištění odpadních vod. Jednou z takových technologií se ukázala být technologie nanobublin, proto se v posledních dvou desetiletích věnuje stále větší pozornost výrobě a využití nanobublin. Technologie nanobublin přitahují v posledních letech velkou pozornost díky svému širokému uplatnění v mnoha oblastech vědy a techniky. Hlavní aplikace nanobublin spadá pod environmentální technologie, a to konkrétně pod čištění odpadních vod. Následuje aplikace v zemědělství a biomedicíně a částečně nanobubliny pronikly i do energetiky [1].

Nanobubliny, známé také jako ultrajemné bublinky, jsou definovány Mezinárodní organizací pro normalizaci (ISO) jako plynem vyplněné dutiny s ekvivalentním objemovým průměrem menším než 1  $\mu\text{m}$ . Navzdory své malé velikosti mají nanobubliny jedinečné vlastnosti, které je odlišují od jiných typů bublin, jako jsou mikro a makrobubliny. Mezi jejich klíčové vlastnosti patří zejména stabilita, vysoká plocha povrchu k objemu, vysoká rozpustnost v kapalinách a plynech a možnost tvorby radikálů [1].

Nejunikátnější vlastností volně ložených nanobublin je jejich pozoruhodná životnost. Zatímco mikrobubliny mají životnost v řádu sekund, u nanobublin byla pozorována životnost v řádu týdnů až měsíců. Je to dáno jejich vysokým poměrem povrchu k objemu a vlastnostmi okolní kapaliny, které je pomáhají udržet v neporušeném stavu [2].

Jednou z nejdůležitějších vlastností nanobublin je jejich schopnost výrazně zvýšit rozpustnost plynů, jako je kyslík, ozón a oxid uhličitý, v kapalinách, což je důležité v aplikacích, jako je čištění odpadních vod, neboť to usnadní mnohé chemické reakce [2].



Další z pozoruhodných vlastností nanobublin je jejich schopnost generovat radikály. Nejčastěji hydroxylové radikály. Navzdory probíhajícímu výzkumu a vzhledem k obtížnosti detekci radikálových forem stále není známo, jak NB generují volné radikály. Vzniklé radikály mohou hrát rozhodující roli při rozkladu organických kontaminantů nebo sterilizaci prostředí [1,2].

Kvantifikace nanobublin může být náročná vzhledem k jejich malé velikosti a jedinečným vlastnostem, které je odlišují od větších mikrobublin nebo makrobublin. Tradiční metody měření bublin nejsou pro nanobubliny vždy účinné kvůli jejich vysoké stabilitě, malé velikosti a skutečnosti, že často nestoupají nebo se nespojují tak snadno jako větší bubliny. Přesto bylo vyvinuto několik metod pro kvantifikaci nanobublin a charakterizaci jejich chování v různých systémech. Pro stanovení velikosti a koncentraci nanobublin ve vodě se nejčastěji používají metody měření založené na rozptylu světla, jako je metoda dynamického rozptylu světla (DLS) a analýza sledování částic (NTA) [3].

Nanobubliny se při čištění odpadních vod nejčastěji využívají k flotaci pro odstraňování pevných částic a olejů. Nanobubliny vytvářejí na povrchu částic a olejových kapiček plynové bublinky, které je vynášejí na hladinu, kde mohou být snadno odstraněny. Nanobubliny také dokážou zvýšit účinnost adsorpce. Nanobubliny zvyšují povrch adsorbentů, což vede k lepšímu zachycení mikropolutantů, jako jsou pesticidy, léčiva a těžké kovy. Dále se nanobubliny využívají pro zvýšení účinnosti pokročilých oxidačních procesů: Nanobubliny mohou být použity v kombinaci s oxidanty (např. ozon, peroxid vodíku), čímž zvyšují účinnost oxidace a mineralizace organických mikropolutantů [4].

Ozonizace je energeticky náročný proces, který je navíc ztížen nízkým rozpouštěním a krátkým poločasem rozpadu  $O_3$ . Několik studií ukázalo, že nanobubliny mohou účinně prodloužit reaktivitu  $O_3$  během ozonizace tím, že zvyšují rozpustnost a životnost  $O_3$ . Například Fan et al. (2021) zjistili, že provzdušňování nanobublinami zvyšuje koeficient přenosu hmoty a koncentraci rozpuštěného  $O_3$  4,7krát, resp. 1,7krát oproti provzdušňování makrobublinami. Kim et al. (2021) zjistili, že poločas rozpadu  $O_3$  nanobublin je 23krát delší než  $O_3$  MaB. Fan et al (2021) navíc prokázali, že nanobubliny mohou zvýšit koncentraci hydroxylových radikálů dvakrát až třikrát více než mikrobubliny, což dále zlepšilo účinnost odstraňování ozonizací [4].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité přístroje

- Ozonizátor – AZCO Industries Limited, série VMUS, Kanada
- Spektrofotometr – BMG LABTEC, Německo
- Generátor nanobublin
- Kyslíková sonda

### 2.2 Stanovení

- Kyvetový test na stanovení ozonu (Rozsah stanovení pro 10 mm kyvetu je 0,05-4 mg/l Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Německo)
- Methyloranž byla stanovována pomocí absorbance na spektrofotometru

- Kyslík byl stanovován pomocí kyslíkové sondy

### 2.3 Popis experimentu v destilované vodě

Nejprve byl proveden experiment v destilované vodě. Zde bylo cílem zjistit, jaké rozdíly nastanou při konvenční ozonizaci a ozonizaci s využitím nanobublin. Po dobu 10 minut bylo 20 l destilované vody probubláváno ozonem. Ozon byl vyráběn z kyslíku (čistota 99,9998 %). Průtok plynu byl nastaven pomocí průtokoměru na 0,4 l/min. Vzorky se odebírali v čase 0, 1, 4, 7, a 10 minut od spuštění. V těchto časech byla zaznamenávána koncentrace ozonu a kyslíku.

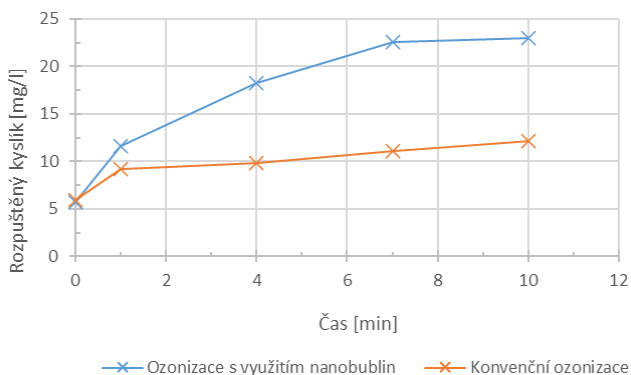
### 2.4. Popis experimentu s barvivem methylovanže

Pro experiment s barvivem methylovanže byly vybrány tři koncentrace: 5 mg/l, 10 mg/l a 15 mg/l. Pro ozonizaci s využitím nanobublin bylo po dobu 7 minut 20 l připraveného roztoku methylovanže probubláváno ozonem. Optimální doba chodu generátoru nanobublin byla z dřívějších experimentů stanovena na 7 minut. Ozon byl vyráběn z kyslíku (čistota 99,9998 %). Průtok byl nastaven pomocí průtokoměru na 0,4 l/min. Vzorky se odebírali v čase 0, 1, 4, 7 minut od spuštění. V těchto časech byla zaznamenávána koncentrace ozonu, kyslíku a methylovanže. Pro konvenční ozonizaci to probíhalo stejně akorát s tím rozdílem, že se roztok methylovanže probublával ozonem do té doby, než přestala koncentrace ozonu klesat.

## 3 Výsledky a diskuze

Naměřená data z ozonizace v destilované vodě byla statisticky zpracována a vynesena do grafů. V grafu 1 je zobrazena závislost koncentrace ozonu na čase a v grafu 2 závislost koncentrace kyslíku na čase. Z grafu je patrné, že koncentrace ozonu byla při konvenční ozonizaci větší než při ozonizaci s využitím nanobublin. U koncentrace kyslíku tomu bylo naopak. Bylo to z toho důvodu, že ozonové bubliny se při ozonizaci s využitím nanobublin rychle rozkládali, a to způsobilo nižší koncentraci ozonu, a naopak vyšší koncentraci kyslíku. Velikost nanobublin se pohybovala v intervalu 30–680 nm.

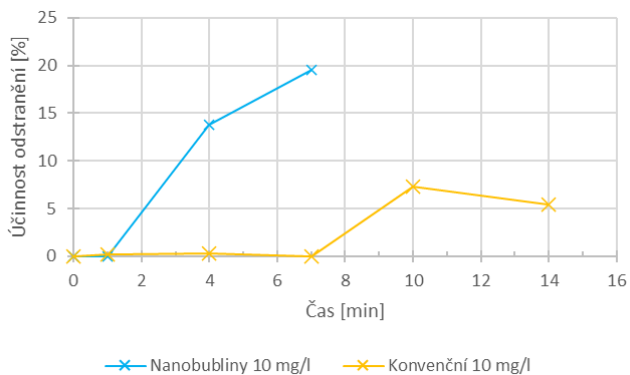
Graf 1 Závislost koncentrace ozonu na čase



Graf 2 Závislost koncentrace kyslíku na čase

Naměřená data z ozonizace vody s barvivem methylovanže byla statisticky zpracována a vynesena do grafů. Do grafů bylo zaneseno porovnání ozonizace s využitím nanobublin vůči konvenční ozonizaci. Z grafu 3 lze vyčíst, že ozonizace s využitím nanobublin byla účinnější než konvenční, pro všechny tři použité koncentrace. V tabulce 1 je zobrazena konečná účinnost ozonizace s využitím nanobublin po 7 minutách a konvenční ozonizace po 14 minutách. Z tabulek lze pozorovat, že se zvyšující se koncentrací methylovanže se snižovala účinnost odstranění jak pro ozonizaci s využitím nanobublin, tak pro konvenční ozonizaci. Na grafu 4 lze vidět, že koncentrace kyslíku se pohybovala podobně jako u experimentu v čisté vodě. Při ozonizaci s využitím nanobublin byla vyšší než při konvenční. Velikost nanobublin bylo obtížnější určit při zbarveném roztoku. Při koncentraci 5 mg/l se velikost pohybovala v intervalu 30–630 nm. Při koncentraci 10 mg/l již bylo měření nejisté a interval se pohyboval 40–830 nm. A při koncentraci methylovanže 15 mg/l již nebylo možné určit velikost nanobublin vůbec.

Graf 3 Účinnost odstranění methyloranže pro konvenční ozonizaci a pro ozonizaci s využitím nanobublin pro koncentraci methyloranže 5 mg/l

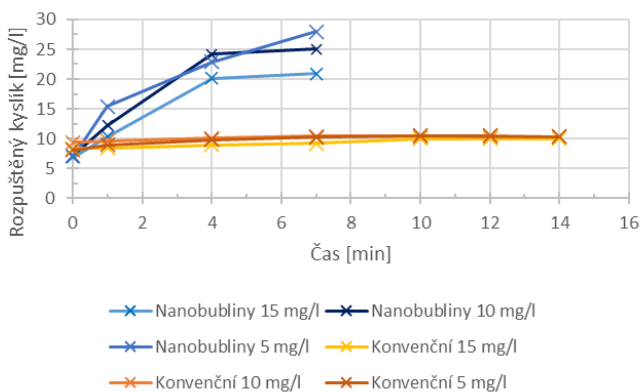


Graf 4 Účinnost odstranění methyloranže pro konvenční ozonizaci a pro ozonizaci s využitím nanobublin pro koncentraci methyloranže 10 mg/l

Graf 5 Účinnost odstranění methyloranže pro konvenční ozonizaci a pro ozonizaci s využitím nanobublin pro koncentraci methyloranže 15 mg/l

Tabulka 1 Účinnost odstranění pro ozonizaci s využitím nanobublin a pro konvenční ozonizaci

Ozonizace s využitím nanobublin		Konvenční ozonizace
c [mg/l]	Účinnost odstranění [%]	Účinnost odstranění [%]
5	60,4	18,8
10	19,5	9,4
15	16,0	5,4



Graf 6 Koncentrace kyslíku pro různé koncentrace methyloranže při konvenční ozonizaci a při ozonizaci s využitím nanobublin



# Materiálový tisk jednorázového UVB dozimetru

*Gabriela Fryčová  
Michal Veselý*

*Vysoké učení technické v Brně,  
Fakulta chemická,  
Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika  
236756@vutbr.cz*

## 1 Úvod

Fototerapie se používá jako léčebná metoda využívající UVB záření, zejména při léčbě kožních onemocnění, jako jsou ekzémy či lupénka. Systematickým ozařováním postižených oblastí je možné zmírnit symptomy těchto nemocí.<sup>1</sup> Ultrafialové záření typu B je však ve vysokých dávkách nebezpečné, jelikož hrozí poškození DNA.<sup>2</sup> Klíčové je proto stanovit přesnou dávku ozáření, která zajistí jak účinnost léčby, tak bezpečnost pacienta. Tato dávka se individuálně přizpůsobuje podle fototypu pacienta.

V našich zeměpisných šířkách převládají fototypy I a II, které mají velmi světlou pokožku a jsou citlivé na UV záření. Doporučené dávky pro tyto fototypy činí 500 a 1 000 mJ·cm<sup>-2</sup>.<sup>3,4</sup> Cílem práce bylo vytvořit jednorázové UVB dozimetry kalibrované právě na tyto hodnoty, přičemž byla kladena priorita na jednoduchost a snadnost použití. K indikaci dosažení požadované dávky slouží barevná změna – původní zelená barva přechází na fialovou. Tato změna je způsobena reakcí fotocitlivé složky na UVB záření, uvolnění vodíkového protonu a jeho reakcí s acidobazickým indikátorem.

Jednorázové dozimetry byly úspěšně připraveny a ověřeny pro obě cílové dávky ozáření. Bylo prokázáno, že reagují výhradně na UVB záření a že jejich funkce závisí pouze na absorbované dávce ozáření, nikoli na intenzitě záření. Při vývoji byly testovány různé tiskové metody a zkoumány vlivy, jako je tloušťka vrstev či alkalizace. Výsledný dozimetr je doplněn o barevný etalon pro snadnou interpretaci změn.

## 2 Experimentální část

### 2.1. Použité chemikálie

V práci byly použity následující chemikálie: methylovanž (Lachema), toluidinová modř (Sigma-Aldrich), ethanol absolutní p.a. (Penta), dowanol PM, roztok polymeru F, kalibrační činidlo I (fotocitlivá složka), kalibrační činidlo F.

## 2.2. Příprava kompozic

Byly připraveny následující zásobní roztoky:

- 1 % hm. toluidinové modři v ethanolu
- 40 % hm. kalibračního činidla I v ethanolu
- 30 % hm. kalibračního činidla F v dowanolu

Z těchto zásobních roztoků byla připravena kompozice se složením: 10,1592 g roztoku polymeru F, 1,2298 g roztoku kalibračního činidla I, 0,0053 g methylovaného, 0,4973 g roztoku toluidinové modři a 0,1084 g kalibračního činidla F. Složky byly přidávány postupně a mezi jednotlivými přídávky byla kompozice homogenizována v ultrazvuku. Výsledné kompozice byly skladovány v plastových kelímcích uzavřených parafilmem mimo dosah slunečního záření.

V rámci jednoho z experimentů byl k zásobní kompozici přidáván hydroxid sodný. K 12 g kompozice bylo postupně přidáno 0,002–0,01 g s krokem 0,002 g. Bylo tedy připraveno celkem pět vzorků.

## 2.3. Nanášení vrstev

Vrstvy byly nanášeny na PET fólie tloušťky 50 a 125  $\mu\text{m}$ . Byly používány dvě techniky materiálového tisku. První, porovnávací technikou, bylo Bakerovo pravítko s tloušťkami mokré vrstvy především 30 a 60  $\mu\text{m}$ , méně pak 90 a 120  $\mu\text{m}$ . Druhou, provozní technikou, byl síťotisk. Nejčastěji bylo používáno síto 140-31Y s výškou mokré vrstvy 12,5  $\mu\text{m}$ . Po nanesení byly vrstvy vždy usušeny v sušárně nebo fénem.

## 2.4. Ozařování UVB lampou a měření spektrofotometrem

Připravené vzorky byly ozařovány zdrojem UVB Lumenica ze vzdálenosti 5 cm, kde je intenzita ozáření rovna 2,05  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Samotné ozařování probíhalo v minutových intervalech. Po každém intervalu byly změřeny barvové souřadnice  $L^*a^*b^*$  pomocí spektrofotometru Eye-One Pro. Lampa byla v průběhu měření neustále zapnutá a byla pouze zakrývána, aby záření bylo konstantní po celou dobu měření.

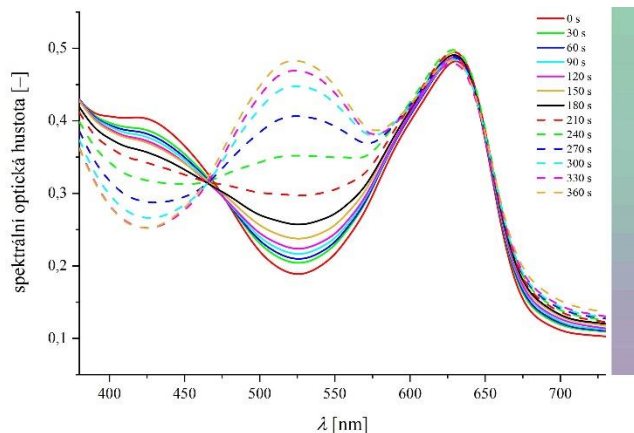
Naměřená data byla zaznamenávána do programu Microsoft Excel, kde byla také nadále vyhodnocována. Spektrální optická hustota je záporně vzatá hodnota dekadického logaritmu naměřené reflektance. Hodnoty spektrální optické hustoty byly vždy vyneseny do výstupních grafů v závislosti na vlnové délce.

Pro vyhodnocení dat byla využívána citlivost  $S$  [ $\text{cm}^2\cdot\text{J}^{-1}$ ], což je obrácená hodnota erytemální účinné dávky ozáření  $H_{\text{eff}}$  [ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ], která byla získávána z naměřených dat. Zároveň byla využívána tloušťka vrstev změřená profilometrem.

## 3 Výsledky a diskuze

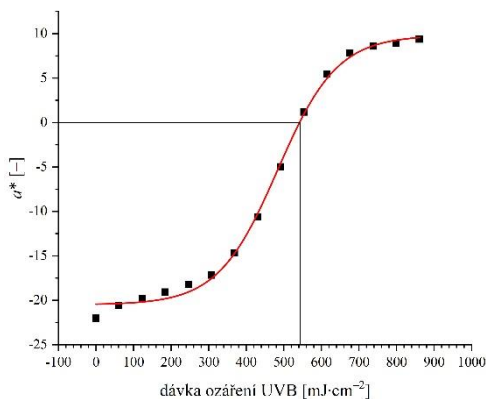
Výsledné jednorázové dozimetry při vystavení UVB záření mění barvu ze zelené na fialovou. Tato barevná změna měřená spektrofotometrem je zachycena na obrázku 1. V průběhu ozařování klesala spektrální optická hustota v modré oblasti kolem 420 nm a stoupala v zelené oblasti kolem 520 nm. Absorpce záření v červené oblasti kolem 630 nm se neměnila.





Obrázek 1: Odrasové spektrum vzorku naneseného Bakerovým pravitkem 60

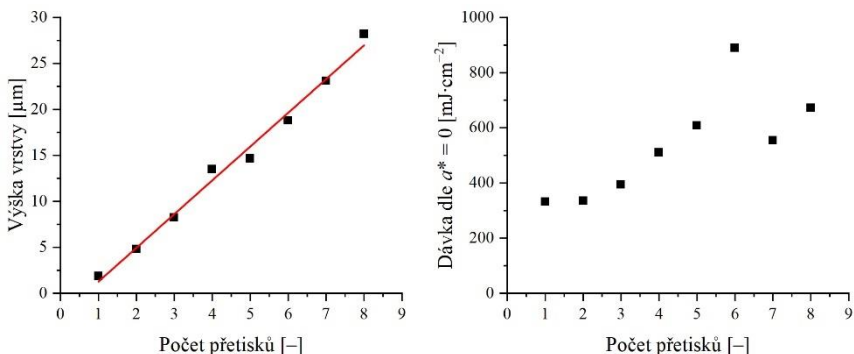
Vyhodnocení dat probíhalo ze změny barvové souřadnice  $a^*$ . Barvový prostor  $L^*a^*b^*$  je jedním ze základních způsobů, jakým se zobrazují barvy v trojrozměrném barvovém prostoru.  $L^*$  vyjadřuje měrnou světlost a bývá znázorňováno na ose z v rozmezí 0–100. Na ose x bývá znázorněno  $a^*$ , které v záporných hodnotách odpovídá zelené a v kladné červené barvě. A souřadnice  $b^*$  bývá znázorněna na ose y a přechází z modré barvy v záporných oblastech do žluté barvy v kladných oblastech. Na obrázku 2 je vidět vyhodnocení pomocí souřadnice  $a^*$ .



Obrázek 2: Závislost parametru  $a^*$  na dávce ozáření pro vzorek nanesený Bakerovým pravitkem 60. Výsledná dávka ozáření je určena bodem, kde pomocná přímka  $a^* = 0$  protíná proložení Boltzmannovou křivkou. V tomto případě  $542 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

Výsledná dávka ozáření se dá ovlivnit nejen tloušťkou vrstvy, ale také přidavky různých látek. Jednou z nich je například hydroxid sodný, který dávku ozáření potřebnou ke změně barvy zvyšuje. Předpoklad zvýšení potřebné dávky byl potvrzen, ale výsledky byly nekonzistentní.

Dále byl zkoumán vliv tloušťky vrstvy. Byla připravena zásobní kompozice, ze které se tisklo na sitotisku sítím 140-31Y. Z této kompozice byly připraveny vzorky s jedním až osmi tisky na jednom místě a ty poté proměřeny. Výška vrstvy se zvyšovala lineárně (viz levý graf na obrázku 3). Dávka ozáření dle  $a^* = 0$  se také postupně zvyšovala. V rámci prvních šesti vrstev se dávka ozáření zvyšovala rovnoměrně, poté se začala odchylovat od trendu. Vzhledem k odpovídající výšce vrstvy nebude chyba v nanášení, ale je možné, že při vyšších tloušťkách se již dané přetisky ovlivňují.



Obrázek 3: Závislost výšky vrstvy a dávky ozáření dle  $a^* = 0$  na počtu přetisků u kompozic ze stejné série

Pro ověření platnosti recipročního zákona byl proveden reciproční test. Předpoklad je, že výsledná dávka ozáření nesmí být závislá na intenzitě záření. Vzorky byly exponovány ze čtyř různých vzdáleností a bylo sledováno, zda se úměrně mění i čas, za který dojde k barevné změně. Naměřené spektrální optické hustoty se od průměrné hodnoty neliší o více než 10 %, proto je možné považovat změnu zbarvení jednorázového dozimetru za nezávislou na intenzitě záření a reciproční test byl úspěšný.

Všecké naměřené výsledky byly shrnuty na obrázku 4. Cílem bylo připravit dozimetr kalibrovaný na dávku ozáření 500 a 1 000 mJ·cm<sup>-2</sup>. Těmto hodnotám nejvíce odpovídaly vrstvy připravené dvěma a šesti přetisky sítím 140-31Y. Dva přetisky sítím 140-31Y mají barevný přechod v dávce ozáření  $474 \pm 83$  mJ·cm<sup>-2</sup>. Šest přetisků sítím 140-31Y má přechod v dávce ozáření  $889 \pm 94$  mJ·cm<sup>-2</sup>. Chyba opakování je u všech připravených dozimetrů cca 100 mJ·cm<sup>-2</sup>. Pro dávku ozáření 1 000 mJ·cm<sup>-2</sup> by bylo možné použít také Bakerovo pravítko 90, kterým je dosaženo velmi podobné tloušťky a dávky nebo jiného síta s větším teoretickým objemem barvy, aby výsledná vrstva byla stejně tlustá, ale nebylo potřeba tolik přetisků.



# Study of direct and indirect plasma application on onion seeding bulbs

*Lenka Krejsová  
František Krčma*

*Brno University of Technology,  
Faculty of Chemistry,  
Institute of Physical chemistry  
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic  
Lenka.Krejsova@vut.cz*

## 1 Introduction

One of the major current problems in agriculture is soil and water contamination caused by the use of synthetic pesticides, herbicides, and fertilisers. Pesticides benefit agricultural production by protecting crops from diseases and pests, while at the same time having negative environmental impacts. Their application over large areas not only negatively affects the targeted organisms but also affects other species, including birds, aquatic organisms, and other animals. Contamination of food with pesticides and fertilisers can also have serious health consequences for humans. Therefore, more environmentally friendly methods are being sought.[1]

One of the new research directions is the use of low-temperature plasma in the field of agriculture, a method known as "plasma agriculture". This approach focuses on using plasma to treat seeds, plants, or water to increase agricultural production while maintaining food quality and safety.[2]

Plasma can be characterized as the fourth state of matter. It is a quasi-neutral ionized gas in which particles exhibit collective behavior. It is composed of three types of particles, neutral molecules, negatively charged particles (electrons and anions), and positively charged particles (cations).

The reactive oxygen and nitrogen species (RONS) formed in the plasma have stimulatory and antibacterial properties for plants. When water is treated with plasma, RONS from the plasma penetrate the water surface, resulting in the formation of plasma-activated water (PAW). This water is enriched with nitrogen, which helps plants to grow, and hydrogen peroxide, which with a lower pH gives the water antibacterial properties.

Over the last few decades, cold plasma generated under atmospheric pressure has become a subject of intense interest for the scientific community and industrial applications. For example, it can interact with foods, polymers, seeds, and living tissues.[3,4]

## 2 Experimental

In the experimental part of the work, bulbs were treated with plasma (using corona discharge, and plasma-activated water) and then planted at different locations. The cultivated bulbs were transferred to the liquid sample, which was analyzed by reactive ionization mass spectroscopy (PTR-TOF-MS) and tandem gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) techniques. Onion planting was carried out in the years 2021, 2022 and 2023. During each year, soil samples were taken before and after planting and characterized in the laboratory. Analyses included soil grain composition, soil exchange reaction, organic carbon content, and available nutrient analysis.

### 2.1 Treatment of bulbs

Four treatments were carried out before planting and are outlined in Table 1. The last variant was left untreated as a control sample. Each treatment was planted in four replicates, with ten bulbs each.

*Table 1: Types of onion seeding bulbs treatments.*

<b>Variant</b>	<b>Type of treatment</b>
1	References
2	Corona discharge 2x 10 seconds
3	Corona discharge 2x 40 seconds
4	Distilled water 24 hours
5	Plasma-activated water 24 hours

A multi-pronged system was used to treat the bulbs using corona discharge, as illustrated in Figure 1. The setup consisted of a bipolar pulsed voltage source, several spiked stainless steel electrodes charged positively, and a flat stainless steel electrode serving as the ground. After setting up the instrument, the bulbs were placed on the flat electrode, and corona discharge was initiated. The plasma treatment was performed in two repetitions. First from one side, and then from the other side, lasting either 10 or 40 seconds (corresponding to treatment variants 2 and 3, as shown in Table 1).

A dielectric barrier discharge (DBD) system was used to prepare plasma-activated water (PAW), as shown in Figure 2. The system comprised a Petri dish with a graphite outer electrode at the bottom of the Petri dish and a second electrode placed on top of the Petri dish. This upper electrode is made of a ceramic plate on which a silver electrode has been deposited. The distilled water in the Petri dish was treated with a discharge, applied in 15-second intervals for eight repetitions. The PET bottle was filled with bulbs up to its neck and topped up with plasma-activated water. This treatment was carried out for 24 hours. The next day, the bulbs were removed and immediately planted in the designated locations. The distilled water treatment was similar to the plasma-activated water treatment described above.

*Figure 2: Schema of PAW production: 1 – Petri dish, 2 – aluminium oxide plate, 3 – graphite electrode, 4 – silver electrode, 5 – plasma-activated water, 6 – plasma zone.[5]*

## **2.2 Preparation and analysis of onions**

The weighed, numbered and labelled bulbs were transported to the laboratory and converted to a liquid sample. Measurement of the prepared sample was carried out using two analytical methods.

Gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS Pegasus IVD (LECO)) was used for the qualitative analysis of volatiles in onions. The parafilm on the sample tube was pierced with a metal needle fitted with quartz fiber. A polydimethylsiloxane and divinylbenzene (PDMS/DVB) sorbent was coated on the fiber. Adsorption of the gaseous sample was carried out for 15 minutes. Subsequently, thermal desorption of the analytes into the carrier gas was followed. The sample was separated in the Rxi-5Sil MS capillary column and detected by mass spectrometer. Chromatograms were processed using the ChromaTOF program (Leco), which plotted the peaks for each volatile component of the sample. These were then compared with the spectral library NIST v2.2.[6]

Figure 3: Solid-phase microextraction scheme (SPME-GC-MS).[7]

Mass spectroscopy with proton-transfer reaction ionization and a time-of-flight analyzer (Ionicon PTR-TOF-MS mass spectrometer) was used for quantitative analysis of volatiles in onion. Initially, a background measurement without sample was taken for 30 seconds. Subsequently, the gaseous substances from the liquid sample tube were analyzed and after 90 seconds the tube was removed. In the last step, the spectrometer was relaxed for 60 seconds. The spectrum recording was stopped. The individual measurement steps are illustrated in Figure 4. Each set contained a maximum of 20 prepared samples. All measured mass spectra were processed using the PTR-MS Viewer 3 software. The data were calibrated, and the concentrations were exported for all masses to a text file for further work.

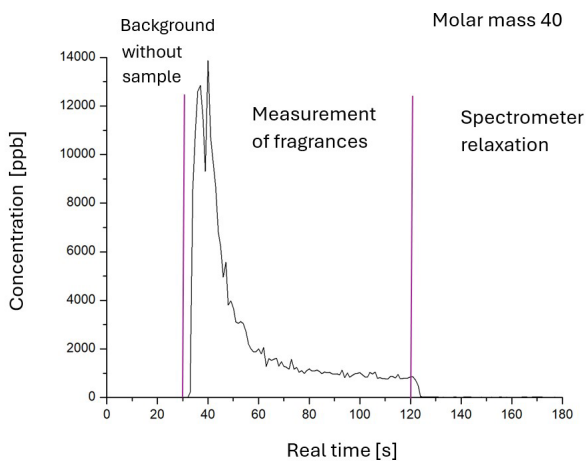


Figure 4: Example of time recording of a measured sample from location 27, treatment variant 1, 1st. repetition, molar mass 40.

### 3 Results and Discussion

Each location has its own specific soil characteristics that have a major impact on plant growth and development. Soil analyses were conducted each year.

Thanks to the data obtained from qualitative analysis of the compounds (GC-MS), the fragrant compounds in the sample were identified. From these, three characteristic compounds (propanal, 2-methyl-2-pentenal, 2,4-dimethyl-thiophene) were selected. The agreement of the measured spectra with the spectrum library always involved several different substances with some similarity. Individual substances were identified by comparing the spectra from the library with the measured spectra. An example can be seen in Figure 5, which shows the measured mass spectrum and the NIST library spectrum for 2-methyl-2-pentenal.

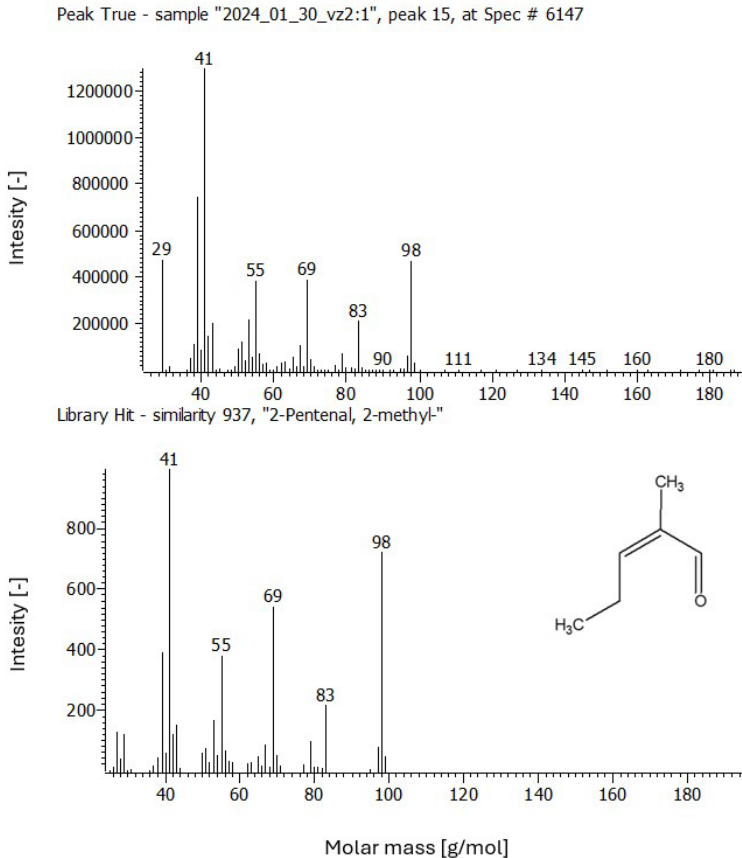


Figure 5: Measured mass spectrum (above) and NIST spectrum (below) for 2-methyl-2-pentenal.



Repeatedly, the highest weight yields over three years were obtained from seedlings treated with distilled water and also from PAW-treated bulbs. Yields increased by 26% compared to untreated bulbs. Lower yields were seen in bulbs that were treated twice with corona discharge for 10 seconds. It is important to keep in mind that the results are interpreted for a small, selected number of bulb samples. For clearer conclusions, instead of using 4 bulbs for one treatment variant, it would be necessary to measure preferably with 1000 bulbs.

From the results obtained, it is evident that plasma treatment can be useful for the treatment of bulbs in agriculture. An improvement in yield, while maintaining the fragrance content was confirmed. Also, a positive effect of plasma treatment on the fragrance content of onions was observed.

## 4 References

1. MAHMOOD, I.; IMADI, S.R. a SHAZADI, K. Effects of pesticides on environment. In *Plant, soil and microbes*. Online. In: . Springer, 2016, s. 253–269. Dostupné z: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-27455-3\\_13](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-27455-3_13). [cit. 2024-04-17].
2. JUDÉE, F; SIMON, S; BAILLY, C a DUFOUR, T. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. Online. *Water Research*. 2018, roč. 133, s. 47-59.
3. ARLTOVÁ, Martina. Vědci vyrobili hnojivo ze vzduchu. Budoucnost zemědělství je podle nich v používání studené plazmy. Online. In: Euro.cz: Tech. Praha. Dostupné z: <https://www.euro.cz/tech/vedci-vyrobili-hnojivo-ze-vzduchu-budoucnost-zemedelstvi-ted-podle-nich-lezi-v-pouzivani-studene-plazmy>. [cit. 2024-04-17].
4. PAUČ, Nevena; GHERARDI, Matteo a SHIRATANI, Masaharu. Plasma agriculture: A rapidly emerging field. Online. *Plasma Processes and Polymers*. 20217, roč. 15, č. 2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ppap.201700174>. [cit. 2024-04-17].
5. ŠIMEČKOVÁ, Jana; KRČMA, František; KLOFÁČ, Daniel; DOSTÁL, Lukáš a KOZÁKOVÁ, Zdenka. Influence of Plasma-Activated Water on Physical and Physical–Chemical Soil Properties. Online. *Water*. 2020, roč. 12, č. 9. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/9/2357>. [cit. 2024-03-22].
6. NIST. *NIST Standard Reference Database 1A: NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program Data Version: NIST v20*. Online. Dostupné z: <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-1a>. [cit. 2024-04-21].
7. SCHMIDT, Kamila. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. In: *Journals of biomarkers* [online]. 2015 [cit. 2022-04-16].