

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Živa IKOVIČ

**VPLIV UV SEVANJA NA DEGRADACIJO
CIGARETNIH FILTROV**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV UV SEVANJA NA DEGRADACIJO CIGARETNIH FILTROV

Magistrsko delo

Študentka: Živa IKOVIC

Študijski program: Tehnologija polimerov

Mentorica: izr. prof. dr. Andrijana SEVER ŠKAPIN

Somentorica: znan. sod. dr. Branka MUŠIČ

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisana Živa Ikoč izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Rada bi se najlepše zahvalila svoji mentorici izr. prof. dr. Andrijani Sever Škapin za vso strokovno pomoč, strokovno svetovanje, usmerjanje in dane vzpodbude pri izdelavi magistrskega dela.

Prav tako se najlepše zahvaljujem somentorici, znan. sod. dr. Branki Mušič za strokovno vodenje in za vso strokovno pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela in karakterizacije na Zavodu za gradbeništvo Slovenije ter za vse dane nasvete in dodatne napotke pri pisanju magistrskega dela.

Velika zahvala gre tudi direktorju podjetja Lotrič Certificiranje d. o. o. Mitju Lotriču za možnost opravljanja karakterizacije v podjetju. Zahvaljujem se tudi sodelavkama Metki Kolmančič Bohinec in Ani Krivic za vso strokovno pomoč pri delu ter vsem ostalim zaposlenim v podjetju Lotrič Certificiranje d. o. o. za odlično vzdušje v laboratoriju. Prav tako bi se najlepše zahvalila Teji Pešl, Tamari Rozman ter vsem zaposlenim v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov za njihovo strokovno pomoč pri delu. Zahvaljujem se tudi lektorju Miroslavu Osojniku, ki je lektoriral moje magistrsko delo.

Posebne zahvale pa gredo moji družini, življenjskemu partnerju Žigi in prijateljem, ki so me med študijem venomer podpirali, vzpodbujali in mi stali ob strani.

POVZETEK

Vpliv UV sevanja na degradacijo cigaretnih filtrov

V magistrskem delu smo proučili vpliv pospešenega umetnega staranja na degradacijo dveh različnih vrst cigaretnih filtrov iz celuloznega acetata (CA) ter na biofilm iz polimlečne kisline (ang. polylactic acid, PLA). Najprej smo iz zbranih uporabljenih cigaretnih filtrov odstranili ostanke tobaka in ovojni papir ter pripravili mlete mikrodelce cigaretnih filtrov in biofilma po postopku mletja s krogljčnim vibracijskim mlinom. Vzorce mikroplastike smo izpostavili ultravijoličnemu (UV) sevanju ter jim pred in po izpostavi okarakterizirali lastnosti. Za opredelitev spremembe kemijske sestave vzorcev smo uporabili infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (ang. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) in ugotovili, da pospešeno umetno staranje pri cigaretnih filtri in biofilmu ni imelo bistvenega vpliva na spremembo položaja in intenziteto absorpcijskih trakov, kar pomeni, da se le-ti po izpostavi UV sevanju kemijsko niso spremenili. So pa termične lastnosti mikrodelcev, merjene s simultano termogravimetrično analizo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (ang. differential scanning calorimetry, DSC) (TGA/DSC) pokazale le majhne razlike med nestaranimi in umetno staranimi mikrodelci. Prav tako smo lahko ugotovili, da ima PLA biofilm večjo UV stabilnost kot CA cigaretni filtri. Z merjenjem nasipne gostote smo določili višje vrednosti nasipne gostote za umetno starane CA cigaretno filtre, zaradi zmanjšanja delcev, medtem ko se nasipna gostota PLA po izpostavi UV sevanju ni bistveno spremenila. Morfološke lastnosti površine obeh vrst cigaretnih filtrov in biofilma smo opredelili s svetlobno mikroskopijo (ang. light microscopy, LM) in ugotovili, da je UV sevanje vplivalo na razpad CA cigaretnih filtrov in povzročilo zmanjšanje delcev, velikost delcev PLA biofilma pa je po umetnem staranju ostala skoraj nespremenjena.

Ključne besede:

Uporabljeni cigaretni filtri, mikrodelci, biofilm, celulozni acetat, polimlečna kislina, UV sevanje.

SUMMARY

The impact of UV radiation on the degradation of cigarette filters

In the master thesis we have investigated the influence of the accelerated artificial aging on the degradation of two different types of cigarette filters made of cellulose acetate (CA) and on the biofilm made of polylactic acid (PLA). Used cigarette filter microparticles without tobacco residue and wrapping paper were prepared by the milling process with vibrating ball mill. The microplastic samples were exposed to ultraviolet (UV) radiation and characterized before and after exposure. Changes in the chemical composition of the polymer samples were analysed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and found that chemical structures of both CA cigarette filters and biofilm with the accelerated artificial aging remained almost unchanged. The thermal properties of cigarette filter microparticles, as measured by simultaneous thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) (TGA/DSC), showed only small differences between unaged and artificially aged microparticles and also showed that PLA biofilm had higher UV stability than CA cigarette filters. The bulk density of unaged and artificially aged samples were determined by measuring the bulk density with pycnometers. The bulk density of aged CA cigarette filters were higher than bulk density of unaged, due to the reduction of particles sizes. The results of bulk density of PLA showed no significant effect of UV radiation on polymer. The morphological surface properties of the both types of cigarette filters and biofilm were studied by using light microscopy (LM). The LM analysis showed that UV radiation affected the degradation of CA cigarette filters and caused a reduction of particles, while the artificial aging with UV radiation of PLA biofilm did not significantly affect the particles sizes.

Keywords:

Used cigarette filters, microparticles, biofilm, cellulose acetate, polylactic acid, UV radiation.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja in namen magistrskega dela	1
1.2	Cilji in teze	2
1.3	Predpostavke in omejitve	2
1.4	Uporabljene metode	3
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Problematika plastike (sintetičnih in plosintetičnih polimerov)	4
2.2	Mikroplastika	4
2.2.1	Cigaretni filtri	5
2.3	Polimlečna kislina (PLA)	7
2.4	Celulozni acetat (CA)	9
2.5	Degradacija polimerov	11
2.5.1	Fotodegradacija	12
2.6	Degradacija cigaretnih filtrov	13
3	EKSPERIMENTALNI DEL	19
3.1	Uporabljeni materiali	19
3.2	Priprava vzorcev	19
3.2.1	Predpriprava cigaretnih filtrov na mletje	19
3.2.2	Mletje	20
3.2.3	Sejanje	23
3.3	Pospešeno vremensko staranje	23
3.4	Karakterizacija vzorcev	26
3.4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	26
3.4.2	Simultana termična analiza (TGA/DSC)	26
3.4.3	Nasipna gostota	27
3.4.4	Svetlobna mikroskopija	28
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	30
4.1	FTIR analiza	30
4.2	Simultana termična analiza (TGA/DSC)	33
4.3	Meritve nasipne gostote	42
4.4	Svetlobna mikroskopija	43
4.5	Diskusija	48
5	SKLEP	50
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	52
	SEZNAM SLIK	57
	SEZNAM TABEL	59
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	60
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	61

1 UVOD

1.1 Opis področja in namen magistrskega dela

Naravni polimeri, kot so polisaharidi (škrob, celuloza), proteini, encimi, polipeptidi (volna, svila, usnje), les, naravni kavčuk in naravne smole, se že dolgo časa uporabljajo za različne namene, za hrano, za oblačila in obutev, za ogrevanje, konstrukcijske materiale in drugo. Sintetični ali umetni polimeri pa so rezultat raziskav in razvoja v 19. in 20. stoletju. Vse od odkritja prvega industrijskega sintetičnega polimera, imenovanega bakelit, ki je bil narejen iz fenola in formaldehida leta 1907, se je zanimanje za plastične materiale v prejšnjem stoletju močno povečalo, predvsem zaradi enostavne predelave v različne izdelke, širokega območja gostote, mehanskih lastnosti, dobrih toplotno izolacijskih lastnosti ter cene [1]. Globalna proizvodnja plastike zadnjih nekaj desetletij eksponentno narašča, leta 2021 je količina proizvedene plastike dosegla 390,7 milijonov ton [2]. Njena široka uporaba se odraža tudi v ogromni količini plastičnih odpadkov, ki pristanejo na odlagališčih ali celo v naravnem okolju. Le-ti pa močno onesnažujejo okolje, saj lahko zaradi različnih abiotskih in biotskih dejavnikov razpadejo na delce, manjše od 5 mm, ki jih imenujemo mikroplastika [3].

V zadnjih letih v vsakdanjem življenju cigaretni filtri predstavljajo eno izmed najpogostejših vrst odpadkov, saj se globalno letno porabi okoli 5,5 bilijona cigaret, od tega se jih kar 4,95 bilijona zavrže v naravno okolje [4]. Odvrženi cigaretni filtri predstavljajo veliko nevarnost za žive organizme in zdravje ekosistema [5]. Uporabljeni cigaretni filtri so toksični, saj vsebujejo znatno količino nikotina, težkih kovin in drugih spojin, kot so vodikov cianid, amonijak, acetaldehid, formaldehid, benzen, fenol, piridin in drugo [5,6]. Problematiko cigaretnih filtrov predstavlja njihovo neustrezno odlaganje v naravo in tudi izjemno počasna razgradnja, kar povzroča njihovo enormno kopičenje [7]. Cigaretni filtri so večinoma narejeni iz celuloznega acetata (CA), novejši pa lahko vsebujejo še dodatne biorazgradljive filme iz polimlečne kisline (PLA). V naravi je biorazgradljivost PLA dolgotrajna [8–10]. Za razgradnjo PLA potrebujemo točno določene pogoje industrijskega kompostiranja (prisotnost mikroorganizmov, konstantno temperaturo in vlago). Prav tako je biorazgradljivost CA v naravi dolgotrajen proces zaradi visoke stopnje substitucije acetata, kar vpliva na to, da je funkcionalizirana/modificirana celuloza mikroorganizmom nedostopna [5,11]. Biorazgradljivost PLA in CA je sicer mogoče doseči s kemijsko hidrolizo in UV sevanjem, kar pa v okoljskih pogojih predstavlja dolgotrajen proces [8,11,12]. Počasna razgradnja cigaretnih filtrov v naravi pa je povezana tudi z nizko vsebnostjo hranil v zemlji in cigaretnih filtrih, zlasti dušika, kar omejuje aktivnost mikrobov oz. mikroorganizmov [7].

Prav zaradi enormne količine odvrženih cigaretnih filtrov v naravo in tvorbe t. i. sekundarne mikroplastike v številnih državah po svetu (na primer v Novi Zelandiji,

Danski, Španiji) omejujejo uporabo tobačnih izdelkov, njihova uporaba se omejuje tudi na ravni Evropske Unije (na primer SUP direktiva 2019/904).

Zaradi omenjenih razlogov in dejstva, da cigaretni filtri obremenjujejo okolje in veljajo za plastični odpadki, ki ga v naravi najdemo pogosteje kot katerokoli drugo vrsto odpadkov, je vedno več raziskav usmerjenih v proučevanje (bio)razgradljivosti in vpliva UV sevanja na razgradnjo le-teh [3–5,11,13–16].

Za oceno tveganja za okolje je pomembno vedeti, kako se plastični cigaretni filtri razgrajujejo v naravi. Na temo degradacije cigaretnih filtrov je kar nekaj člankov, redke pa so objave na temo primerjave degradacije med filtri klasičnih cigaret in filtri ogrevanih tobačnih izdelkov pod vplivom sevanja UV svetlobe, kot posledica razlike v sami njihovi pripravi. Zato smo se odločili, da v okviru magistrskega dela preučimo razgradnjo uporabljenih plastičnih cigaretnih filtrov iz celuloznega acetata iz klasičnih in novejših cigaret, ki se pojavljajo na trgu, ter polimlečne kisline pri izpostavljenosti UV sevanju. Cigaretne filtre smo zmleli s pomočjo vibracijskega krogličnega mlina in pripravljene mikrodolge izpostavili sevanju UV svetlobe za določeno časovno obdobje. Vzorce cigaretnih filtrov smo okarakterizirali z različnimi metodami pred in po izpostavi UV sevanju ter predstavili in razložili vplive UV sevanja na degradacijo uporabljenih cigaretnih filtrov.

1.2 Cilji in teze

Cilj dela je raziskati in primerjati vpliv sevanja UV svetlobe z valovno dolžino nad 290 nm na degradacijo izbranih uporabljenih filtrov klasičnih cigaret in ogrevanih tobačnih izdelkov, ki vsebujejo CA filter in dodatno PLA biofilm.

Pripravljenim mikrodolcem uporabljenih cigaretnih filtrov smo pred in po izpostavi UV sevanju izmerili termične in površinske lastnosti (sprememba kemijske strukture, nasipna gostota) ter preučili njihovo morfologijo (obliko in velikost delcev) z namenom ugotoviti vpliv UV sevanja na degradacijo uporabljenih cigaretnih filtrov.

Naša teza je, da se z izpostavo cigaretnih filtrov sevanju UV svetlobe obe snovi (CA in PLA) produkta do določene mere lahko razgradita, povprečna velikost mikrodolcev se zmanjša, na ta način pa je možno pospešiti njihov potek degradacije, ki pa je odvisen od načina priprave cigaretnih filtrov.

1.3 Predpostavke in omejitve

Predpostavljamo, da smo pri delu uporabili homogene vzorce (nismo upoštevali, da so imeli uporabljeni cigaretni ogorki različno količino nezgorelega tobaka). Naša predpostavka je, da bo jasno vidna razlika pred in po izpostavi UV sevanju, tako pri termičnih kot pri površinskih in morfoloških lastnosti uporabljenih cigaretnih filtrov. Hipoteza je, da bodo vsi cigaretni filtri po izpostavljenosti UV sevanju razpadli na

manjše delce, vendar bo vidna razlika v degradaciji med obema vrstama cigaretnih filtrov ter tudi med nestaranimi in umetno staranimi cigaretnimi filtri.

Pri delu pričakujemo omejitve predvsem pri pripravi zmletega biofilma iz PLA, saj jih zaradi sprjetja pri uporabi morda ne bo mogoče zmleti na delce manjših velikosti. Omejitev predstavlja tudi sam režim mletja in sejanje skozi sito, saj smo se s tem omejili na točno določeno velikost pripravljenih mikrodolcev. Prav tako pričakujemo omejitve pri izpostavi cigaretnih filtrov UV sevanju, saj lahko zaradi prekratkega časa izpostave (1000 h) ali odsotnosti vpliva drugih abiotičnih dejavnikov (npr. voda) pride do nižje stopnje degradacije cigaretnih filtrov ali pa do degradacije sploh ne pride, kar pomeni, da ne bomo opazili bistvenih razlik v lastnostih med nestaranimi in umetno staranimi vzorci.

1.4 Uporabljene metode

V magistrskem delu smo zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja problematike degradacije polimernih odpadkov, cigaretnih filtrov, celuloznega acetata in polimlečne kisline. Pripravili smo vzorce prahov mikroplastike uporabljenih cigaretnih filtrov, jih analizirali ter izvedli umetno staranje pripravljenih prahov. S pripravljenimi vzorci smo na opremi Zavoda za gradbeništvo Slovenije, Fakultete za tehnologijo polimerov (FTPO) in podjetja Lotrič Certificiranje d. o. o. testirali in določevali termične in površinske lastnosti, študirali morfologijo površine pripravljenih vzorcev ter dobljene rezultate tudi ovrednotili.

Preizkušancem smo določili termične lastnosti s simultano termično analizo (TGA/DSC). Za opredelitev kemijske spremembe vzorcev po izpostavi UV sevanju smo uporabili FTIR spektroskopijo. Za določitev nasipne gostote vzorcev smo izvedli meritve s piknometrom. Za študij morfologije površine vzorcev cigaretnih filtrov oziroma velikosti in oblike mikrodolcev pa smo uporabili svetlobno mikroskopijo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Problematika plastike (sintetičnih in polysintetičnih polimerov)

V zadnjih 150 letih je razvoj sintetičnih polimerov skoraj povsem nadomestil materiale, kot so les, steklo in kovine. Sintetični polimeri imajo izjemno kemijsko in korozijsko odpornost, nereaktivnost in inertnost, kar je povzročilo njihovo eksponentno rast, tako v proizvodnji kot tudi pri njihovi uporabi. Velike količine sintetičnih polimerov se vnesejo v ekosistem kot industrijski odpadni produkti, kar je nenamerno povzročilo ogromno kopičenje polimernih odpadkov na odlagališčih, izpiranje v tla in podtalnice, povečanje izpustov toplogrednih plinov. Vse to močno onesnažuje in negativno vpliva na okolje. Dosedanji načini ravnanja s plastičnimi odpadki, kot je recikliranje, odlaganje in sežig, so se izkazali za neustrezne in stroškovno neučinkovite [17–19]. Odstranitev in nadaljnja razgradnja plastičnih odpadkov v naravi pa vključuje izpostavljenost ultravijolični (UV) svetlobi v kombinaciji z mehanskimi obremenitvami, ki jih povzročajo valovanje ali vetrovi in mletje s kamninami in sedimenti [20]. To vpliva na nastanek mikroplastike, velikosti < 5 mm in nanoplastike, velikost < 0,1 μm , ki negativno vpliva na okolje, saj lahko moti kemijske interakcije med organizmi, poleg tega pa lahko absorbira obstojne organske onesnaževalce in patogene [20,21]. Nastali delci imajo veliko večjo specifično površino, zaradi česar so podvrženi nadaljnji razgradnji. Tako imenovano preperevanje in fotorazgradnja trenutno veljata za glavna procesa razgradnje sintetičnih polimerov, ki vplivata na spremembo njihovih kemijskih in fizikalnih lastnosti [19,20].

Problematika sintetičnih in polysintetičnih plastičnih odpadkov, ki so močno odporni na mikrobno razgradnjo, in želja po zmanjšanju obremenitve okolja sta pomembno vplivali na razvoj biorazgradljivih polimerov z nižjo molekulsko maso (alifatski poliestri, mešanice škroba, kopoliestri, polimlečna kislina, polikaprolakton [ang. polycaprolactone, PCL], idr.). Njihova biorazgradnja je omogočena pri interakcijah z UV svetlobo, vlago, povišano temperaturo, mikroorganizmi ali ob spremembi pH. Vendar je uporaba biopolimerov trenutno še vedno zelo omejena zaradi slabe trajnosti in združljivosti teh materialov z obstoječo opremo, hitrostjo proizvodnje in širokim spektrom uporabe [17,22,23].

2.2 Mikroplastika

Svetovna proizvodnja plastičnih izdelkov je do leta 2021 dosegla količino 390,7 milijonov ton na leto [2]. Od 2,5 milijarde ton vseh trdnih odpadkov pa je približno 275 milijona ton plastičnih. Ti v naravi počasi razpadejo na manjše delce in predstavljajo glavni vir mikroplastike, majhnih delcev plastike z velikostjo pod 5 mm, ki nastanejo bodisi z neposrednim vnosom v naravo ali z razpadom večjih plastičnih odpadkov [3]. Mikroplastiko lahko razdelimo na primarno in sekundarno mikroplastiko. O primarni

mikroplastiki govorimo, ko je ta že proizvedena in tudi uporabljena v mikrometrski velikosti (npr. v kozmetiki, polnila ali ojačevala v polimernih kompozitih). Medtem pa sekundarna mikroplastika predstavlja fragmente, mikrodelce razpadlih plastičnih izdelkov zaradi različnih abiotičnih (UV sevanje, temperatura, vlaga) in biotičnih dejavnikov [24]. Večina nastalih mikrodelcev ni biološko razgradljivih in imajo življenjsko dobo več kot 100 let [25]. Mikroplastiko najdemo povsod, ne samo na kopnem in v vodi, temveč celo v zraku, kar je lahko posledica obrabe različnih plastičnih predmetov (npr. igrač, pohištva, plastičnih vrečk,...), uporabe kozmetičnih pripomočkov ali izdelkov za osebno higieno (npr. zobna pasta, kreme, pilingi z mikrokroglicami,...) ter v veliki meri tudi zaradi nastanka tekstilnih vlaken, ki se sproščajo iz sintetičnih oblačil in obrabe avtomobilskih pnevmatik [25–27]. Toksični učinki mikroplastike so posledica vsebnosti nezreagiranih monomerov ali oligomerov, ostankov iniciatorja ali katalizatorja ter različnih aditivov, ki so polimerom dodani za izboljšanje njihovih lastnosti, kot so mehčala, UV in termični stabilizatorji za preprečevanje razgradnje, antistatična sredstva, zaviralci gorenja, biocidi, barvila/pigmenti, lubrikanti idr. [28,29]. Toksična pa so lahko tudi različna polnila (npr. sljuda, silika, talk, azbest, smukec, kalcijev karbonat, lesna moka, saje, ogljikove nanocevke) in ojačevala (npr. steklena vlakna, ogljikova vlakna) [28,29]. Zaradi velike specifične površine in hidrofobnosti mikroplastika med staranjem in degradacijo omogoča adsorpcijo hidrofobnih organskih onesnaževal (npr. insekticidi, pesticidi in industrijske kemikalije) in težkih kovin na njeno površino, kar pa še dodatno onesnažuje okolje in vpliva na zdravje vseh živih bitij [28].

2.2.1 Cigaretni filtri

Klasična cigareta je tobačni izdelek dolžine med 80 mm in 120 mm ter premerom okoli 8 mm. Klasični cigareti so sestavljeni iz cigaretnega filtra, tobaka, aditivov in papirnega ovoja iz lanenih vlaken [30]. Za nadzor ali pospešitev hitrosti gorenja so papirju dodani različni aditivi, kot so soli, ter natrijev in kalijev citrat. Poleg tega je papirju dodan tudi kalcijev karbonat, ki zagotavlja ustvarjanje pepela med gorenjem cigarete. Šivi ovojev so med seboj zlepljeni z lepilom iz modificiranega škroba, naravnega kavčuka ali emulzije vinilne smole [11]. Klasične cigarete lahko vsebujejo do približno 600 različnih sestavin, cigaretni dim pa pri izgorevanju vsebuje nikotin, ki je naravna sestavina tobaka, in več kot 7000 drugih kemikalij [11]. Toksini so poglaviti povzročitelji bolezni, povezanih s kajenjem. Med gorenjem cigaret so toksične spojine v največji meri skoncentrirane predvsem v ostankih tobaka in v cigaretnih filtrih, ki so zelo počasi razgradljivi, kar močno vpliva na zdravje samega ekosistema [4].

Klasični cigaretni filtri, dolžine med 20 mm in 30 mm, so se v cigaretah prvič pojavili leta 1925, ko je madžarski izumitelj Boris Aivaz patentiral postopek izdelave cigaretnega filtra iz krep papirja. Ker so cigarete s filtrom veljale za varnejše, predvsem zaradi zmožnosti filtracije in adsorpcije ter s tem zmanjšanja količine vdihanih strupenih snovi, katrana in drobnih delcev v usta kadilcev med samim

z gorevanjem, so od leta 1950 pričele prevladovati na trgu [6]. Prvi komercialno dostopni cigaretni filtri so bili pripravljene iz plute. Problematika se je pojavila pri zadrževanju plinov z nizko molekulsko maso (npr. ogljikov monoksid, dušikov oksid, vodikov cianid). Proizvodnja cigaret s filtrom se je med letoma 1950 in 1975 povečala iz 5 % na kar 87,7 %. Sčasoma se je odstotek cigaret s filtrom povečeval in leta 1992 dosegel 97,5 % [30,31]. V zadnjih 70 letih je bilo patentiranih veliko materialov za uporabo v cigaretnih filtrih, vendar so najbolj uporabljeni filtri izdelani iz celulozno acetatnih vlaken, papirja ali aktivnega oglja [31]. Celulozno acetatni filtri so narejeni iz modificirane celuloze z acetilacijo, pretvorjene v celulozni acetat, ki je raztopljen in spreden v neprekinjena sintetična vlakna. Delež zaestrenih hidroksilnih skupin znaša med 38 % in 40 %. Ta so razporejena v snop, imenovan predivo. To predivo je plastificirano z dodatkom 5 % do 10 % glicerol triacetata (triacetina) kot mehčala, oblikovano in razrezano na primerno dolžino. Pripravljene paličasti snopi celuloznega acetata so sestavljeni iz več kot 15.000 mikroskopsko majhnih vlaken [3]. Presek vlaken je v obliki črke Y, ki ni pravokoten na tok zraka in dima [11]. Na učinkovitost filtra iz celuloznega acetata bistveno vpliva dolžina in premer oz. obseg filtra, velikost, število in gostota vlaken ter vsebnost določenih dodatkov/aditivov [31]. Visoka gostota vlaken v cigaretnih filtrih in vsebnost mehčala ovira biorazgradnjo cigaret [5]. Življenjska doba tega materiala je daljša od 30 let, preden se ta povsem razgradi v določenih pogojih [3]. Pri nepravilnem odlaganju običajno pride do razpada na posamezna mikrovlakna. Že leta 2017 so prostovoljci po vsem svetu zbrali več kot 2 milijona cigaretnih filtrov, kar je preseglo število drugih običajnih plastičnih odpadkov, kot so slamice, plastične vrečke, pokrovčki za steklenice in ovitki za živila [3]. Po drugi strani pa cigaretni filtri pri kajenju cigaret del teh nevarnih spojin adsorbirajo, kar prav tako onesnažuje okolje [3,32]. Evropska agencija za kemikalije (ang. The European Chemicals Agency, ECHA) je vključila cigaretno filtre kot vir mikroplastike v direktivo o plastiki za enkratno uporabo. Njihova velikost in barva omogočata, da ostanejo neopaženi v naravi, na primer vmešani v pesek na plažah, zaradi česar jih je težko odstraniti z ročnimi ali mehanskimi postopki. Omeniti velja, da ima ta vrsta odpadkov zelo nizko gostoto, kar omogoča, da se cigaretni filtri enostavno prenašajo po vodi ali po zraku izven krajev, kjer so bili odvrženi [5].

Aktivno oglje je že dolgo znano po svojem potencialu selektivnega odstranjevanja določenih komponent parne faze iz zraka in aerosolov ter se uporablja za lovljenje ogljikovega monoksida, dušikovih oksidov, vodikovega cianida, hlapnih aldehydov in karbonilov, akroleinov, prostih radikalov in benzena. Omogoča odstranjevanje hlapnih snovi iz cigaretnega dima, kljub temu, da je kontaktni čas cigaretnega dima, ki prehaja skozi 20 mm konico filtra, manjši od 0,1 s. Za komercialne cigarete se karbonski filtri lahko uporabljajo tudi v kombinaciji s celuloznim acetatom. Vendar kombinirani cigaretni filtri odstranijo manj trdnih delcev kot filtri, ki so v celoti izdelani iz celuloznega acetata. Se pa karbonski cigaretni filtri danes večinoma uporabljajo na Japonskem, kjer predstavljajo kar 70 % vseh prodajanih cigaret [31].

Na trgu sicer obstajajo tudi biorazgradljivi cigaretni filtri (npr. iz čiste celuloze, konoplje), ki pa so zaradi biorazgradljivosti manj stabilni in obstojni. Prav tako bi zaradi absorpcije, kljub biorazgradnji, v okolje vnesli strupene snovi. Kot alternativni material za uporabo v cigaretnih filterih se danes uporablja polimlečna kislina (PLA) na osnovi škroba, ki je povsem biorazgradljiv, kompostiren in tudi okolju prijazen. V ogrevanih tobačnih izdelkih služi predvsem za upočasnitev in hlajenje nastalih tobačnih hlapov na primerno temperaturo pred vdihom kadilca, ne da bi jih pri tem absorbiral [6,33,34]. Biofilm oz. filter se pri uporabi zaradi visoke temperature zlepi, postane trd in rumene barve, kot posledica reakcije PLA in tobačnih hlapov z visoko temperaturo, ki prehajajo skozi filter [34,35].

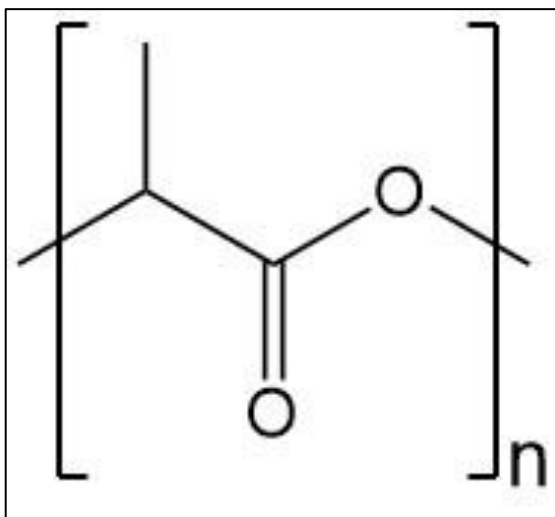
2.3 Polimlečna kislina (PLA)

Mlečno kislino je leta 1780 odkril švedski kemik Carl Wilhelm Scheele z izolacijo monomera iz kislega mleka. Izolirani produkt je poimenoval mlečna kislina, kot izpeljanka iz latinske besede »lac«, kar pomeni mleko [36]. Leta 1808 je Jöns Jacob Berzelius odkril, da mlečna kislina (L-laktat) nastaja tudi v mišicah med naporom. Nemški kemik Johannes Wislicenus je leta 1873 opredelil strukturo mlečne kisline. Leta 1881 pa jo je prvič komercialno pripravil Charles E. Avery v Littletonu v Združenih državah Amerike [36]. Polimlečno kislino z nizko molekulsko maso je leta 1932 prvič pripravil ameriški kemik Wallace Hume Carothers (DuPont de Nemours, Inc.) s segrevanjem mlečne kisline v vakuumu in z odstranjevanjem vode kot stranskega produkta. Nekaj let kasneje, leta 1954, so v podjetju DuPont s polimerizacijo z odpiranjem obroča uspeli sintetizirati PLA z višjo molekulsko maso in ta postopek tudi patentirali [37]. Že leta 1974 pa so PLA uporabili tudi v kombinaciji s poliglikolno kislino (ang. polyglycolic acid, PGA) kot material za šivanje, poznan pod imenom Vicryl [37].

Polimlečna kislina je linearni termoplastičen alifatski poliester. Sestavljen je iz ponavljajočih se monomernih enot mlečne kisline ali laktida (slika 1), nastale s fermentacijo glukoze, ki jo lahko pridobimo iz različnih obnovljivih virov sladkorja (npr. trsni sladkor, koruza, krompir, riž, tapioka in sladkorna pesa). Prvotno je bila pridobljena iz neobnovljivih surovin [36]. Mlečna kislina je kiralna molekula, zaradi česar ima PLA številne stereoizomere, kot so poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) in poli(DL-laktid) (PDLLA). Izotaktični in optično aktivni PLLA in PDLA sta delnokristalinična polimera, medtem ko je razmeroma ataktična in optično neaktivna PDLLA amorfen polimer. Lastnosti PLA so odvisne od razmerja izomerov mlečne kisline (L in D mlečne kisline), komponent polimerne mešanice, molekulske mase in stopnje kristaliničnosti [38]. Je tog, krhek, trd ter transparenten termoplast. Ima visoko odpornost na praske, visoko površinsko energijo, kar omogoča barvanje in metalizacijo, ter dobre barijerne lastnosti. Njegova gostota je med 1,21 g/cm³ in 1,30 g/cm³ [39], stopnja kristaliničnosti PLA pa znaša med 1 % in 2 % [38]. Odlikujejo ga biorazgradljivost in kompostirnost na industrijskem kompostu, biokompatibilnost in termoplastičnost, ki omogoča sorazmerno enostavno oblikovanje v končne izdelke

(npr. brizganje in ekstrudiranje), tudi pripravo filmov in vlaken (npr. elektropletenje, termoformiranje). PLA ima temperaturo steklastega prehoda (T_g) med 50 °C in 65 °C in temperaturo tališča (T_m), okoli 160 °C. Nad 200 °C PLA hitro degradira in depolimerizira; prav tako lahko degradira tudi pod vplivom dolgotrajne izpostavljenosti vlagi zaradi hidrolize [39]. Polimlečna kislina je po naravi hidrofoben polimer, ki je dobro topen v večini organskih topil (npr. dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, metilen kloridu, 1,1,2-trikloroetanu, etilbenzenu, toluenu, acetonu, tetrahidrofuranu) ter dobro odporen na olje, maščobo, vodo, alkohol in UV sevanje [38,39]. Sintetizirajo jo po postopku stopenjske polimerizacije, natančneje s polikondenzacijo, s polimerizacijo z odpiranjem obroča (ang. ring opening polymerization, ROP), z azeotopsko dehidracijo, z encimsko polimerizacijo in drugimi metodami (npr. s podaljševanjem verig in graftiranjem) [37]. S polimerizacijo lahko vplivamo na nastanek polimlečne kisline želene molekulske mase, s polikondenzacijo dosežemo molekulske mase nižje od 16.000, pri polimerizaciji z odpiranjem obroča pa molekulske mase PLA znašajo med 20.000 – 68.000 [36].

Termične in mehanske lastnosti čiste, nemodificirane PLA običajno niso primerne za uporabo. Lastnosti PLA lahko izboljšamo z modifikacijo/funkcionalizacijo in z različnimi dodatki/aditivi (npr. UV stabilizatorji, pigmenti, podaljševalci verig idr.). Za izboljšanje neustreznih lastnosti lahko pripravimo tudi polimerne mešanice z drugimi fleksibilnimi biorazgradljivimi materiali (npr. poliglikolid, PCL, poli(butilen sukcinat) [PBS], poli(propilen karbonat) [ang. polypropylene carbonate, PPC], politrimetilen karbonat [ang. polytrimethylene carbonate, PTMC], poli(butilen sukcinat-ko-adipat) [ang. polybutylene succinate-co-adipate, PBSA], poli(butilen adipat-ko-tereftalat) [ang. polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT], polihidroksi butirat [PHB]) ali biokompozite z dodatkom naravnih polnil ali ojačeval [36]. Prav tako obstajajo metode za izboljšanje bariernih lastnosti folij in plastenk iz PLA z modifikacijo, z nanosom ustreznih premazov (npr. žveplovi oksidi) ali s plazmo [37,38]. Se pa PLA v zadnjem času veliko uporablja v medicini, v tkivnem inženirstvu in tudi kot biofilm v filtrih ogrevanih tobačnih izdelkih.



Slika 1: Strukturna formula PLA

2.4 Celulozni acetat (CA)

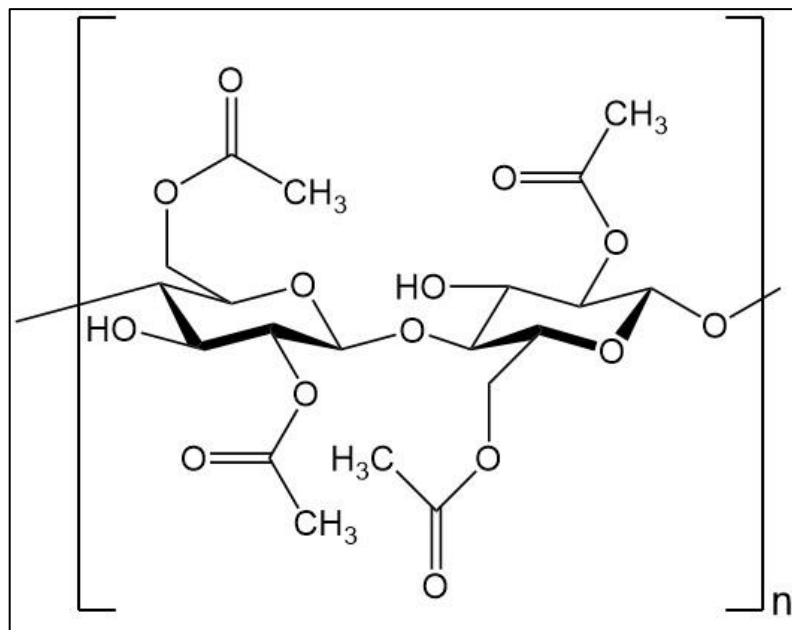
Celulozni acetat (CA) je eden najstarejših bioosnovanih polimerov na svetu (slika 2). CA je prvi izdelal francoski kemik Paul Schützenberger leta 1865 s segrevanjem celuloze in anhidrida očetne kisline pod tlakom [40]. Leta 1894 sta britanska kemika Charles F. Cross in Edward J. Bevan patentirala postopek za pripravo celuloznega triacetata, topnega v kloroformu. Nekoliko let kasneje je britanski kemik George Miles ugotovil, da je celulozni triacetat s postopkom hidrolize možno pretvoriti v manj acetilirano spojino (celulozni diacetat), ki je dobro topen v organskih topilih in s tem uspel pripraviti raztopino za predenje vlaken. Med prvo svetovno vojno so zlasti manj vnetljive letalske barve in fotografski filmi na osnovi celuloznega diacetata postali zelo pomembni kot alternativa nitrocelulozi [38]. Predivo iz celuloznega diacetata (snopi vlaken) pa je postalo tudi glavni material za cigaretne filtre.

CA je najpogostejši ester celuloze, navadno amorfen termoplast, ki ga dobimo z reakcijo celuloze iz različnih rastlinskih virov (les, sladkorni trs, bombaž, riž, pšenica, bananovec, oljna palma, koruza) z očetnim anhidridom in topilom očetne kisline v prisotnosti žveplove kisline kot katalizatorja. Reakcija hidrolize omogoča pripravo CA z želeno stopnjo substitucije, ki vpliva na lastnosti in biorazgradljivost celuloznega acetata [41]. Slabost tega postopka je predvsem uporaba žveplove kisline, ki lahko razgradi celulozo že v fazi acetilacije, kar vpliva na velike izgube celuloze ter na znižanje molekulske mase CA. Poleg tega se za nevtralizacijo raztopine porabi velika količina vode [40,42]. Zato danes še vedno raziskujejo in razvijajo postopke priprave celuloznega acetata z uporabo drugih vrst katalizatorjev (npr. joda N,N-karbonildiimidazola, dialkil karbodiimida, iminijevih kloridov) in različnih metod (npr. esterifikacija z odpiranjem obroča, transesterifikacija). Najpogosteje stopnja substitucije CA znaša med 2,45 in 2,50, predvsem zaradi dobre topnosti v organskih topilih, molekulske mase in možnosti predelave v talini. CA s povprečno stopnjo substitucije do 2 je povsem razgradljiv pod ustreznimi pogoji industrijskega

kompostiranja [38]. Število ponavljajočih enot v CA znaša med 250 in 300 [43]. CA običajno vsebuje od 5 % – 35 % mehčala oz. plastifikatorja [38]. Je tog, krhek, trd material, hidrofilen in prozoren. Njegova gostota znaša okoli $1,30 \text{ g/cm}^3$, lomni količnik pa 1,48 [40]. Odlikujejo ga dobre mehanske, toplotne in barierne lastnosti ter termoplastičnost, ki omogoča sorazmerno enostavno oblikovanje v končne izdelke (npr. brizganje, ekstrudiranje, sintranje, rotoliv), omogoča tudi pripravo filmov in vlaken (npr. elektropredenje) [38].

Celulozni acetat ima T_g med $97 \text{ }^\circ\text{C}$ in $217 \text{ }^\circ\text{C}$, nima pa temperature tališča [43]. Nad $250 \text{ }^\circ\text{C}$ CA degradira in depolimerizira [44]. Degradira lahko tudi pod vplivom UV svetlobe ter v prisotnosti mikroorganizmov in encimov. CA je po naravi hidrofilen, topen je v večini organskih topil (npr. aceton, metil etil keton, etil acetat) ter dobro odporen na ogljikovodike, alkohole, maščobe (mineralna in maščobna olja), nafto, razredčene vodne raztopine z anorganskimi solmi in šibkimi kislinami,... CA velja za okolju prijazen material, vendar kemijska modifikacija vpliva na njegovo (bio)razgradljivost v naravnem okolju. Na proces razgradnje v veliki meri vpliva stopnja substitucije CA (acetil substituirane skupine), stopnja kristaliničnosti, molekulska masa ter tudi sama oblika in velikost končnega produkta [15,41]. Kljub temu, da encim, ki je sposoben deacetilacije CA lahko spodbudi razgradnjo s celulazo, je le nekaj lipaz ali esteraz učinkovitih za razgradnjo CA, kar pomeni, da strukturo CA ni povsem enostavno razgraditi [17]. Nekateri zunanji okoljski dejavniki, kot so temperatura, izpostavljenost UV sevanju, pH, prisotnost in koncentracija mikroorganizmov ter slanost, vplivajo na kasnejšo stopnjo razgradnje CA z deacetilacijo [15].

Zaradi enostavne predelave v talini je CA eden izmed najbolj razširjenih in poznanih celuloznih derivatov, ki se uporablja na številnih področjih v vsakdanjem življenju (npr. na področju embalaže in pakiranja, v medicini kot membrane in dostavni sistemi, v kmetijstvu, v tekstilni industriji kot tekstilna vlakna za oblačila, kot fotografski filmi in cigaretni filtri,...). Uporabljeni in zavrženi cigaretni filtri iz celuloznega acetata vsebujejo 5 mg – 7 mg nikotina (t. j. približno 25 % celotne vsebnosti nikotina v cigaretah). Zaradi hidrofilnosti CA zadrži večino vodotopnih sestavin cigaretnega dima (npr. kisline, alkalije, aldehidi in fenoli), dobro pa prepušča lipofilne aromatične spojine [15,31].



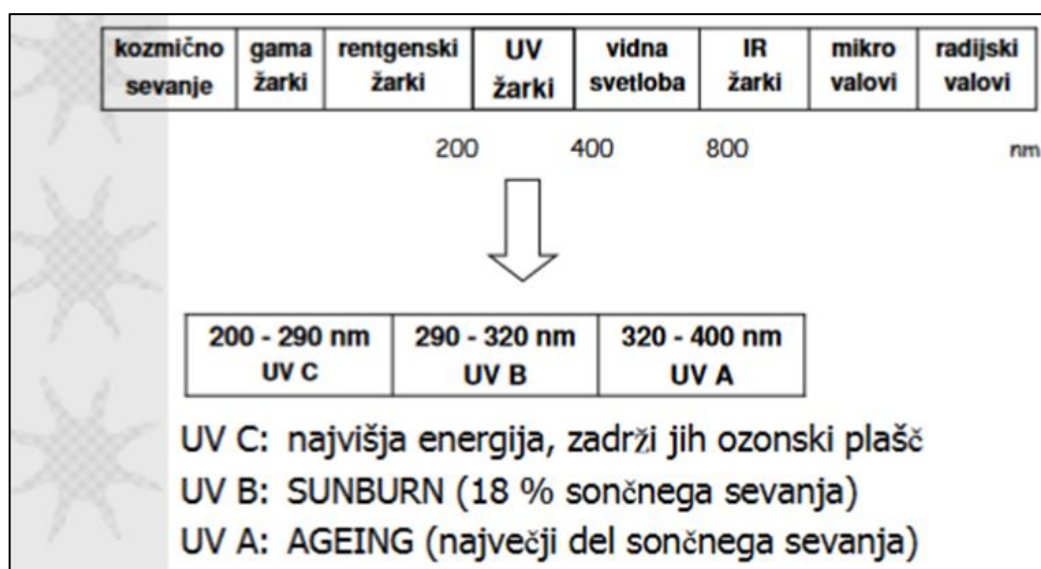
Slika 2: Strukturna formula CA

2.5 Degradacija polimerov

Degradacija polimerov predstavlja kemijski proces, s katerim se slabšajo uporabne lastnosti polimerov (mehanske, kemijske, toplotne, električne in druge lastnosti, sprememba barve in izgleda polimera). Dolgotrajna degradacija se imenuje tudi staranje materiala. Na njen potek vpliva sestava polimera, konfiguracija (»glava-rep«, »glava-glava«, »rep-rep«), konformacija (cis-trans konformacija, raztegnjena ravninska »cik-cak« konformacija, spiralna konformacija oz. vijačnica, naključni klobčič), taktičnost (ataktičnost, sindiotaktičnost, izotaktičnost), velikost in porazdelitev molske mase, razvejenost, zamreženost, stopnja kristaliničnosti, ostanki iniciatorja in katalizatorja, itd. V splošnem velja, da so kristalinični in delnokristalinični polimeri bolj odporni proti degradaciji kot amorfni polimeri, prav tako so amorfna področja pri delnokristaliničnih polimerih bolj podvržena degradaciji v primerjavi s kristaliničnimi področji [1]. Do degradacije polimerov pride zaradi različnih abiotskih dejavnikov, kot so toplota, mehanske obremenitve, elektromagnetno valovanje (svetloba, sevanja z visoko energijo), električno polje, kisik, ozon, visoka vlaga, agresivne kemikalije (kislina, lugi, topila) in/ali biotskih vplivov, to so biološki faktorji (mikroorganizmi in encimi) [1,17,45]. Na degradacijo polimerov pri predelavi močno vplivajo visoka temperatura, mehanske obremenitve in kisik, pri uporabi pa različni okoljski vplivi, kot so svetloba, kisik in vlaga. Ravno zaradi tega je potrebno obstojnost oz. dobo uporabnosti polimera vedno definirati pri točno določenih pogojih uporabe. Glede na vrsto vpliva ločimo degradacijo pod vplivom toplote (termično), mehansko, kemijsko degradacijo, oksidativno degradacijo, degradacijo pod vplivom svetlobe (fotodegradacijo) in biodegradacijo [1,46].

2.5.1 Fotodegradacija

Fotodegradacija ali fotoliza je razgradnja fotorazgradljive molekule, ki jo povzroči absorpcija fotonov, zlasti tistih valovnih dolžin, ki jih najdemo v sončni svetlobi (infrardeče sevanje, vidna svetloba in ultravijolična svetloba) (slika 3) [45]. Fotodegradacija predstavlja interakcije med svetlobo in polimerom, saj fotokemijski proces poteče le, če lahko polimer svetlobo določene valovne dolžine tudi absorbira. Del absorbirane svetlobe se pretvori v toploto, del vzbudi polimerno molekulo, povzroči fizikalno-kemijske spremembe v molekuli ali pa prenese del energije na drug atom oz. molekulo (nastanek radikalov). Fotodegradacija vključuje fotodisociacijo, t. j. razpad polimera na manjše fragmente zaradi fotonov. Povzroča tudi ireverzibilno spremembo polimerne molekule. Fotodegradacija, ki jo povzroča UV sevanje, je ena najpogostejših abiotskih reakcij v naravnem okolju. UV sevanje vpliva na neposredno razgradnjo polimera in spodbuja biorazgradnjo organskih snovi [17,45]. Ultravijolično sevanje vključuje elektromagnetno sevanje z valovno dolžino, ki je krajša od valovne dolžine vidne svetlobe, vendar daljša od valovne dolžine rentgenskih žarkov. Valovna dolžina UV svetlobe je v območju od 100 nm do 400 nm z energijo fotonov od 3 eV do 124 eV [46]. Najvišjo energijo ima UV-C svetloba z valovno dolžino med 200 nm in 290 nm, sledi UV-B svetloba (290 nm – 320 nm) ter UV-A svetloba (320 nm – 400 nm), ki predstavlja največji del sončnega sevanja (slika 3) [47]. UV svetlobo absorbirajo σ in π vezi ter n elektronski pari kromofornih skupin, ki so pravilno razporejene vzdolž polimerne makromolekule (npr. karbonilna, hidroperoksidna, estrska, amidna skupina, aromatske skupine, dvojne vezi, kisik-polimerni kompleksni donorji elektronov), redke kromoforne skupine, prisotne v polimeru kot posledica nepravilnosti molekulske strukture polimera (npr. hidroperoksidne ali karbonilne skupine, nastale pri predelavi) ali ostanki katalizatorjev, kovinske nečistoče, barvila/pigmenti in polinuklearni aromatski ogljikovodiki, ki izhajajo iz onesnaženosti ozračja [45,46,48].



Slika 3: Razdelitev elektromagnetnega valovanja [47]

Do fotodegradacije lahko pride ob prisotnosti kisika, kar imenujemo fotooksidativna razgradnja. Proces pospešijo katalizatorji in povišana temperatura. Kadar degradacija poteče pri temperaturi, nižji od temperature termične degradacije, a hkrati ob prisotnosti UV svetlobe, se proces imenuje fototermična degradacija. Z izjemo fluoropolimerov je večina polimerov dovzetnih za fotooksidacijo, ki običajno povzroči večjo krhkost in poslabšanje nekaterih drugih lastnosti [45]. Mehanizem oksidativne razgradnje temelji na nastanku prostih radikalov s cepitvijo vezi. Prosti radikali nato reagirajo s kisikom in nastanejo peroksidi in hidroperoksidi. Fotooksidacija poteka po mehanizmu verižne reakcije. Prične se z iniciacijo, kar vpliva na tvorbo radikalov in na nastanek hidroperoksidov, sledita propagacija in terminacija [24,45].

Fotodegradacijo ali fotooksidativno razgradnjo lahko preprečimo ali upočasnimo z dodatki inhibitorjev (npr. z antioksidanti) za izboljšanje svetlobne obstojnosti. Antioksidanti so spojine, ki zmanjšujejo število prostih radikalov ter s tem upočasnijo ali zaustavijo oksidativno degradacijo polimernih materialov. To so npr. razni substituirani sterično ovirani fenoli in aromatski amini, saje, benzofenoni, sulfidi in tioli, ki delujejo kot lovilci prostih radikalov ter organski fosfiti, ki služijo preprečevanju homolitske razgradnje. Ti hitro reagirajo z nastalimi polimernimi alkilnimi ali peroksidnimi radikali, da nastanejo novi, neaktivni radikali. Aditivi proti fotodegradaciji (npr. UV stabilizatorji) pa vplivajo tudi na absorpcijo, saj absorbirajo svetlobo in jo preoblikujejo v manj škodljivo valovanje (toploto), brez kemijskih sprememb polimera [1,45].

V nekaterih aplikacijah pa je celo zaželeno, da se polimer lahko hitro razgradi. Prav zaradi velike količine polimernih odpadkov v naravi se v zadnjem času raziskuje, kako pospešiti degradacijo. Dodatek fotosenzibilizatorjev (t. j. snov, ki skupaj s sončno svetlobo v polimeru izzove kemijske reakcije) k polimerom predstavlja enega od učinkovitih načinov za pospešitev razgradnje polimernih materialov. Dodatek fotosenzibilizatorjev, kot so derivati benzofenona in antrakinona ter namerna uvedba karbonilnih skupin v polimerno verigo s kopolimerizacijo z ogljikovim monoksidom ali s kopolimerizacijo z vinil ketoni, omogoča induciranje prostih radikalov s fotoobsevanjem, kar pospeši razgradnjo polimera z radikalskimi reakcijami [41,49].

2.6 Degradacija cigaretnih filtrov

Na temo degradacije cigaretnih filtrov je bilo objavljenih veliko raziskav (nekatero so predstavljene v tabeli 1), ni pa veliko objav na temo degradacije cigaretnih filtrov z UV sevanjem. Avtorji raziskav so opredelili vrsto uporabljenih cigaretnih filtrov, uporabljene polimerne materiale za ta namen, razložili potek priprave vzorcev za testiranje odpornosti cigaretnih filtrov na staranje ter predstavili preizkušene metode za umetno staranje. Iz rezultatov različnih karakterizacijskih metod so ugotovili, da je stopnja degradacije cigaretnih filtrov odvisna od tega, ali so bile cigarete uporabljene in do kakšne mere (do konca pokajene, delno pokajene), kar je lahko vzrok za

nekoliko hitrejšo razgradnjo. Pomemben vpliv na rezultate ima tudi metoda umetnega staranja. Raziskave so tudi pokazale, da je degradacijo cigaretnih filtrov možno pospešiti z dodatkom fotosenzibilizatorjev ali s kombinacijo več abiotskih dejavnikov [3–5,7,14,49,50].

Belzagui in sodelavci so v raziskavi uporabili neuporabljene in uporabljene cigaretnne filtre štirih različnih blagovnih znamk [3]. Vsem cigaretnim filtrom so pred izpostavo odstranili ovojni papir. Za degradacijo cigaretnih filtrov so uporabili različne metode izpostave. Uporabljene cigaretnne filtre so za dva tedna namakali v 10 L destilirane vode. Dvakrat na teden so vzorčili po 50 mL destilirane vode in jo s pomočjo vakuumske črpalke filtrirali skozi 20 µm poliamidne filtre. Sledilo je sušenje filtrov 24 ur pri 60 °C. Ugotovili so, da je v prvem dnevu nastalo kar 450 mikrovlačen, v naslednjih dneh pa dnevno okoli 100 mikrovlačen. Za določanje ekotoksičnosti so v prvem poskusu deset uporabljenih cigaretnih filtrov namočili v 1 L destilirane vode za 24 h in jih močno stresali. Odpadno vodo so nato filtrirali skozi 20 µm poliamidne filtre, da so odstranili uporabljene cigaretnne filtre. V drugem poskusu pa so deset uporabljenih cigaretnih filtrov razrezali na manjše delce, velikosti približno 1 mm, jih namočili v 1 L destilirane vode in vse skupaj močno stresali. Za vsak preskus so uporabili vodne bolhe, imenovane *Daphnia magna*, ki so jih izpostavili pripravljenima odpadnima vodama, različnih koncentracij, za 48 h. S preskusom ekotoksičnosti so ugotovili, da je toksičnost mikrovlačen višja od toksičnosti uporabljenih cigaretnih filtrov. Mikrovlačenja so vplivala tudi na zapletanje vodnih bolh, kar je onemogočilo sposobnost gibanja, in na povečanje umrljivosti živih organizmov. Za študij degradacije neuporabljenih in uporabljenih cigaretnih filtrov pa so po tri cigaretnne filtre za en mesec izpostavili destilirani in sintetični morski vodi (3,5 % NaCl) ter jih obsevali z UV svetlobo, valovne dolžine 365 nm in intenzitete 7 mW/cm². Za doseg pospešenega staranja so cigaretnne filtre med izpostavo tudi konstantno mešali. S FTIR analizo so ugotovili, da je kemijska struktura vseh cigaretnih filtrov po vseh izpostavah ostala skoraj nespremenjena. Nizko stopnjo degradacije so določili tudi z NOAA separacijsko metodo, pri kateri so šest uporabljenih cigaretnih filtrov izpostavili različnim medijem. Najprej so vzorce za 24 h sušili pri 60 °C, jih stehtali in jim dodali 20 mL 0,5 M raztopine Fe(II) ter 20 mL 30 % raztopine H₂O₂. Vse skupaj so segrevali pri 75 °C ter konstantno mešali. Nato so v raztopino postopoma dodajali po 20 mL 30 % raztopine H₂O₂. Nato so raztopino ohladili do sobne temperature, jo filtrirali skozi 20 µm poliamidni filter, za 24 h sušili pri 60 °C. Maksimalni delež degradacije, ki so ga zaznali pri izpostavi uporabljenih cigaretnih filtrov iz CA, je bil nekoliko nižji od 10 % [3].

Araujo in sodelavci so za študij degradacije cigaretnih filtrov uporabili 241 zbranih uporabljenih in odvrženih cigaretnih filtrov s plaže imenovane Boa Viagem Beach v Braziliji [4]. Razvrstili so jih v štiri stopnje glede na degradacijo. Stopnja I je predstavljala cigaretnne filtre z ostanki tobaka in papirnim ovojem, stopnja II so bili cigaretni filtri obdani s papirnim ovojem in brez ostankov tobaka, na stopnjo III so bili razvrščeni cigaretni filtri z obrabljenim, razbarvanim papirnim ovojem in brez

ostankov tobaka, na stopnjo IV pa cigaretni filtri brez papirnega ovoja. Z vizualnim pregledom zbranih cigaretnih filtrov so ugotovili, da je bilo največ zavrženih cigaret III. in IV. stopnje. Odvrženim cigaretnim filtrom se je zmanjšala masa, prostornina in dolžina v primerjavi z neuporabljenimi cigaretnimi filtri. Z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) so opazili stanjšanje vlaken uporabljenih cigaretnih filtrov v primerjavi z neuporabljenimi, prav tako so bila ta bolj poškodovana kot posledica ločevanja mikrovlaknen med procesom razgradnje. S FTIR analizo so zaznali največje odstopanje degradiranih cigaretnih filtrov stopnje III in IV v primerjavi z neuporabljenimi pri vrhovih, karakterističnih za estersko vez (acetatno skupino) in kristalinično področje, kar je povezano z degradacijo cigaretnih filtrov [4].

Bonanomi in sodelavci so raziskali vpliv razpoložljivosti dušika in sestave mikrobioma na razgradnjo cigaretnih filtrov pri izpostavi 5 let [7]. Izpostavili so 12.000 uporabljenih cigaretnih filtrov štirih različnih znamk. Cigaretno filtre so pred izpostavo razrezali na manjše koščke, mase 200 mg in jih skupaj po 30 dali v vreče za smeti. Zaprte vreče so nato izpostavili petim različnim okoljskim pogojem, zunanjim (travnata tla, peščene sipine) in laboratorijskim, umetnim pogojem (brez zemlje, travnata tla, peščena tla). V laboratoriju so vrečke postavili v klimatsko komoro z nadzorovano temperaturo (25 ± 2) °C podnevi in (22 ± 2) °C ponoči in jim vsakih sedem dni dolili vodo, v količini predhodno določene maksimalne sposobnosti zadrževanja vode, ki je znašala 260 %. Vzorci so bili izpostavljeni 30, 90, 180, 360, 720, 1080 in 1800 dni. Gravimetrično so določili največjo razgradnjo v prvem mesecu izpostave kot posledico degradacije zunanje celulozne plasti, nato je bila razgradnja veliko počasnejša. S SEM mikroskopijo so po 2 letih opazili skoraj nespremenjeno strukturo CA vlaken pri cigaretnih filtrih, ki niso bili izpostavljeni zemlji, prsti. Medtem ko so po 5 letih izpostave CA vlakna v veliki meri degradirala. Pri elementarni analizi so po 5 letih izpostave zabeležili višje koncentracije dušika v cigaretnih filtrih, izpostavljenih travniškimi pogojem ter skoraj nespremenjene vrednosti dušika v cigaretnih filtrih, izpostavljenih umetnim pogojem brez prsti. Z jedrsko magnetno resonanco v trdnem stanju so pri cigaretnih filtrih, izpostavljenih laboratorijskim pogojem ugotovili zmanjšanje intenzitete signalov, karakterističnih za acetatne skupine kot posledica deacetilacije. Medtem ko je bila ta manj očitna pri cigaretnih filtrih, izpostavljenih okoljskim, zunanjim pogojem. Prav tako so že po 2 letih izpostave pri vseh cigaretnih filtrih opazili nižje signale, karakteristične za aromatske obročje, kar so pripisali razgradnji aromatskih spojin v uporabljenih cigaretnih filtrih. S tekočinsko kromatografijo z masno spektrometrijo so pri cigaretnih filtrih po 5 letih izpostave zaznali nekoliko višje vrednosti aromatskih frakcij, kar kaže na možnost tvorbe novih aromatskih spojin med samo razgradnjo. Z ne-metričnim večdimenzionalnim skaliranjem (NMDS) sestave mikrobiote so pri vseh izpostavljenih cigaretnih filtrih določili višjo stopnjo raznolikosti bakterij in gliv kot posledico daljšega časa razgradnje. S preskusom ekotoksičnosti cigaretnih filtrov na alge *Raphidocelis subcapitata* in gram negativne bakterije *Aliivibrio fischeri* pa so ugotovili, da je toksičnost cigaretnih filtrov za alge tekom razgradnje pričela upadati, medtem ko se

je učinek toksičnosti za bakterije tekom razgradnje cigaretnih filtrov v peščenih sipinah in v laboratorijskih pogojih zopet pojavil [7].

Joly in sodelavci so proučevali in primerjali vpliv kajenja na degradacijo oz. razgradnjo dveh vrst cigaretnih filtrov znamke OCB za ročno zvijanje cigaret [14]. Eni so bili narejeni iz celuloznega acetata in drugi iz celuloze. Zbrane cigaretnne filtre so pred izpostavo 48 ur sušili pri temperaturi 60 °C, jih stehali in ločene položili v vrečke iz polietilena, velikosti 25 mm x 25 mm in z velikostjo mreže 0,6 mm x 0,5 mm. Zaprte vrečke s cigaretnimi filtri so izpostavili dvema različnima pogojema: (a) na mediteranskih tleh z mediteranskimi pogoji s povprečno temperaturo 15 °C (to ustreza scenariju, ko filtre vržemo na tla in tam potem tudi ostanejo) in (b) kompostiranje (to ustreza scenariju, ko filtre zberemo in kompostiramo skupaj z organskimi odpadki – »biološkimi odpadki«). Pred pričetkom izpostave so vreče s filtri poškropili z vodo, kar je predstavljalo simulacijo padavin (to so ponovili vsak mesec). Vrečke s filtri so izpostavili za 2, 4, 8, 16 in 32 tednov. Cigaretnne filtre so po določenem času očistili, pri tem odstranili delce zemlje, jih posušili pri 60 °C za 48 ur in stehali ter s tem določili izgubo mase. Za oceno dejanske izgube mase cigaretnih filtrov zaradi degradacije so cigaretnne filtre namočili v deionizirano (DI) vodo in jih 24 h mešali s hitrostjo 8 obratov na minuto (rpm). Nato so jih zopet 48 h sušili pri 60 °C in ponovno stehali. Gravimetrično so ugotovili, da je pri razgradnji vseh cigaretnih filtrov v povprečju na površini mediteranske zemlje ostalo kar 92 % začetne mase. Zabeležili so hitrejši razpad cigaretnih filtrov iz celuloze v primerjavi s CA na kompostu, medtem ko v razgradnji obeh vrst cigaretnih filtrov na mediteranskih tleh ni bilo bistvenih razlik. Poskuse so naredili tudi z uporabljenimi filtri. Opazili so nekoliko hitrejšo razgradnjo obeh uporabljenih cigaretnih filtrov na mediteranskih tleh, nasprotno pa so se uporabljeni celulozni filtri v kompostu razgradili veliko počasneje kot neuporabljeni cigaretni filtri, medtem ko ni bilo bistvene razlike v degradaciji za CA cigaretnne filtre na kompostu. Pri spiranju/centrifugiranju je bilo izločanje nevarnih kemikalij večje pri uporabljenih cigaretnih filtri iz CA. Z modeli kinetike razgradnje so ocenili, da imajo celulozni filtri na kompostu najkrajšo razpolovno dobo ($T_{50\%}$) 0,4 leta, v primerjavi z 2 letoma tako za celulozne kot tudi za CA filtre na površini mediteranskih tal. Ocenili so tudi celoten čas razgradnje ($T_{99\%}$), za celulozne cigaretnne filtre 2,3 leta v kompostu, v primerjavi s 13 leti razgradnje na mediteranskih tleh ter 7,5 let razgradnje za CA cigaretnne filtre na kompostu in 14 let na mediteranskih tleh [14].

Bonanomi in sodelavci so spremljali degradacijo cigaretnih filtrov in lesenih palic, ki so bili izpostavljeni laboratorijskim in zunanjim pogojem za 2 leti [50]. Uporabili so navadne cigaretnne filtre štirih blagovnih znamk, ki so bili umetno pokajeni, ter lesene palice iz vej *Q. ilex*. Cigaretnne filtre in palice so pred izpostavo razrezali na manjše koščke, mase 200 mg in jih skupaj po 30 dali v litrske vrečke. Te so izpostavili 5 različnim okolijskim pogojem v laboratoriju (laboratorij brez zemlje, laboratorij s travniško zemljo, laboratorij s peskom) in v naravi (travnato polje in puščavsko okolje). V laboratoriju so vzorce zaprte v litrskih vrečkah namestili v rastne komore z

nadzorovano temperaturo (22 ± 2) °C ponoči in (25 ± 2) °C podnevi ter jim vsakih sedem dni dolili vodo, v količini predhodno določene maksimalne sposobnosti zadrževanja vode, ki je znašala 260 %. Vzorci so bili izpostavljeni za 30, 90, 180, 360 in 720 dni. Po koncu izpostave so vzorce posušili pri 40 °C. Gravimetrično so pri cigaretnih filterih na začetku izpostave opazili hitro izgubo mase, nato pa se je njihova razgradnja znatno upočasnila. Z določanjem vsebnosti dušika so pri cigaretnih filterih zabeležili zvišanje koncentracije dušika, najvišja je bila pri izpostavi s travniškimi tlemi v naravi. Z jedrsko magnetno resonanco so opazili le rahlo znižanje stopnje acetilacije za cigaretne filtre, razgrajene v različnih okoljskih pogojih. Niso pa opazili nobenih sprememb za signale ogljika, estrskih vezi in karboksilnih skupin, kar so pripisali morebitni odsotnosti mikroorganizmov in zelo slabi razgradnji celuloznega acetata v prvih dveh letih izpostave [50].

Za študij degradacije cigaretnih filtrov so uporabili tudi metodo razgradnje cigaretnih filtrov s pomočjo obsevanja z elektroni [13], z mikroorganizmi (deževnikom vrste *Eisenia fetida*) [5], z izpiranjem cigaretnih filtrov z deževnico [16] ali z *in situ* kislinsko katalizirano hidrolizo z nadzorovanim sproščanjem vgrajenega katalizatorja [51]. Prav tako so cigaretne filtre reciklirali z različnimi postopki, bodisi z ekstrakcijo za pripravo recikliranih CA vlaken [11], s fazno inverzijo za pripravo polimerne membrane [52], s hidrotermalno karbonizacijo za pripravo trajnostnega materiala za shranjevanje energije na osnovi ogljika [53], z modifikacijo cigaretnih filtrov za pripravo hidrofobnega adsorbenta [54] in z dodajanjem cigaretnih filtrov k zidarski opeki [55].

Tabela 1: Pregled objav na temo degradacije cigaretnih filtrov

Referenca	Uporabljeni materiali	Priprava cigaretnih filtrov	Metoda degradacije cigaretnih filtrov	Vpliv na lastnosti
F. Belzagui in sod. [3]	Uporabljeni in neuporabljeni cigaretni filtri 4 različnih znamk (trgovina Terassa, Španija)	Odstranitev ovojnega papirja	Izpostava v 10 L destilirane vode za 2 tedna, izpostava destilirani in sintetični morski vodi (3,5 % NaCl) z UV sevanjem in mešanjem za 1 mesec in NOAA separacijska metoda.	Nastanek okoli 100 mikrovlaknen iz enega cigaretnega filtra dnevno. Sprememba v kemijski strukturi CA vseh cigaretnih filtrov ni bilo. CA uporabljenih cigaretnih filtrov ima nizko stopnjo degradacije, do 10 %.
M. C. B. Araujo in sod. [4]	241 uporabljenih, odvrgnenih cigaret s plaže (Boa Viagem Beach, Brazilija)	Tehtanje, merjenje velikosti in razvrstitev v 4 stopnje degradacije	Izpostava cigaretnih filtrov na plaži Boa Viagem Beach, Brazilija	Dolžina in masa odvrgnenih cigaretnih filtrov se je zmanjšala v primerjavi z neuporabljenimi cigaretnimi filtri. Pri odvrgnenih cigaretnih filtri je prišlo do spremembe oblike in strukture CA vlaken. Kemijske spremembe so bile največje pri cigaretnih filtri, kjer ni bilo ostankov tobaka in papirnega ovoja.
G. Bonanomi in sod. [7]	12.000 uporabljenih cigaretnih filtrov 4 različnih blagovnih znamk	Razrez na manjše koščke (mase 200 mg) in pakiranje v vreče za smeti	Izpostava 5 različnim okoljskim pogojem, v laboratoriju (brez prsti, travniška prst, pesek) pri temperaturi (22 ± 2) °C ponoči in (25 ± 2) °C podnevi ter kontrolirani vlažnosti in v naravi (travnato polje, puščava) za 30, 90, 180, 360, 720, 1080 in 1800 dni	Masa cigaretnih filtrov se je najhitreje znižala v prvem mesecu izpostave, nato se je razgradnja upočasnila. Razgradnja aromatskih spojin je bila prisotna pri vseh uporabljenih cigaretnih filtri že po 2 letih razgradnje. Daljši čas izpostave (5 let) vpliva na tvorbo novih aromatskih spojin v CA filtri in na prisotnost mikroorganizmov (bakterije, alge, glive).
F. X. Joly in sod. [14]	Uporabljeni in neuporabljeni cigaretni filtri (OCB) iz CA in celuloze	Sušenje 48 h pri 60 °C	Izpostava na mediteranskih tleh in v kompostu za 2, 4, 8, 16 in 32 tednov.	Hitrejši razpad celuloznih filtrov v kompostu v primerjavi s CA filtri, medtem ko ni bilo bistvene razlike v razgradnji na mediteranskih tleh. Stopnja razgradnje CA v kompostu je bila skoraj enaka za uporabljene in neuporabljene cigaretno filtre zaradi vsebnosti katrana in drugih kemijskih spojin, ki zmanjšajo sposobnost mikrobne razgradnje. Uporabljeni cigaretni filtri iz CA so imeli večjo izgubo mase zaradi spiranja in sproščanja kemijskih spojin.
G. Bonanomi in sod. [50]	Uporabljeni cigaretni filtri 4 različnih blagovnih znamk	Razrez na manjše koščke (mase 200 mg) in pakiranje v polietilenske (PE) vreče	Izpostava 5 različnim okoljskim pogojem, v laboratoriju (brez prsti, travniška prst, pesek) pri temperaturi (22 ± 2) °C ponoči in (25 ± 2) °C podnevi ter kontrolirani vlažnosti in v naravi (travnato polje, puščava) za 30, 90, 180, 360 in 720 dni	Masa cigaretnih filtrov se je najhitreje znižala na začetku izpostave (prvih 30 dni), nato se je razgradnja upočasnila. St. acetilacije je pri vseh cigaretnih filtri ostala skoraj nespremenjena. Prav tako ni bilo bistvenih sprememb v kemijski strukturi CA.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo delcev mikroplastike cigaretnih filtrov smo uporabili dve različni vrsti uporabljenih cigaret, klasične cigarete znamke Boss classic (Tobačna Ljubljana d. o. o., Ljubljana) in ogrevane tobačne izdelke, splošno znane kot IQOS (ang. I Quit Ordinary Smoking) cigarete znamke HEETS (Philip Morris International Inc., Združene države Amerike) (slika 4). V nadaljevanju bomo slednje označevali s kratico IQOS. Uporabljene cigarete smo 30 dni ločeno zbirali na Zavodu za Gradbeništvo Slovenije. Cigaretne filtre smo zmleli z vibracijskim krogljčnim mlinom. Kot referenčni polimerni material za FTIR analizo smo uporabili CA (Acros Organics, Belgija).

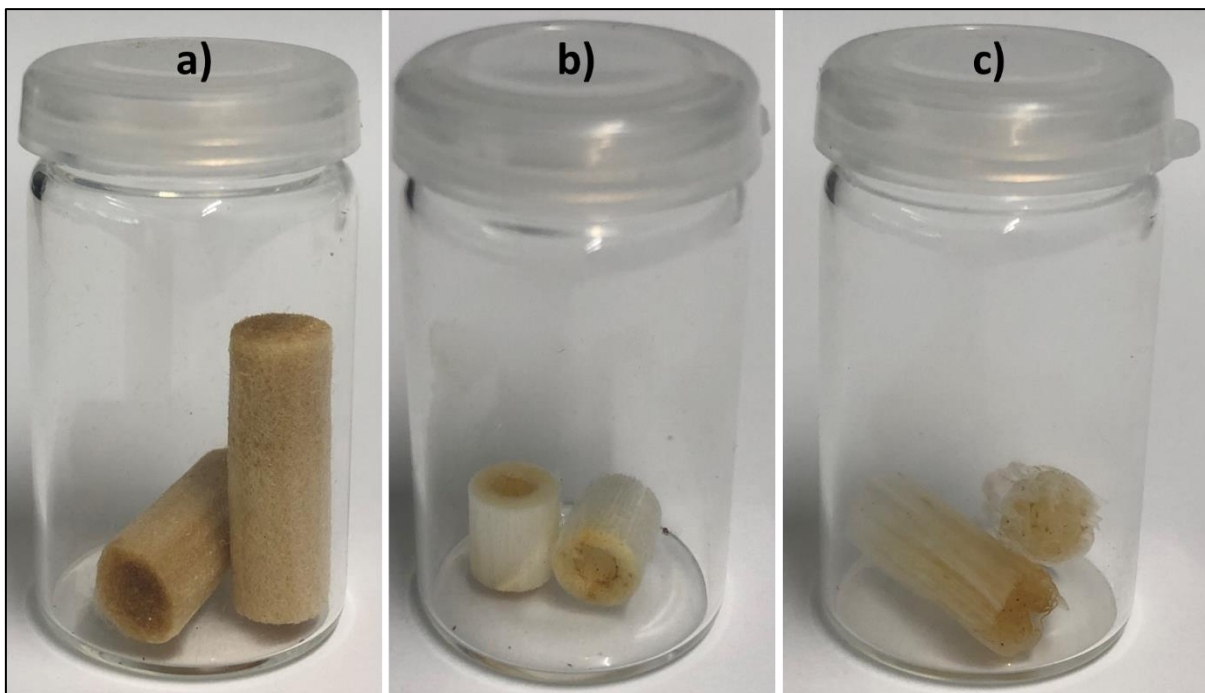


Slika 4: Cigarete a) klasične Boss classic in b) IQOS HEETS

3.2 Priprava vzorcev

3.2.1 Predpriprava cigaretnih filtrov na mletje

Za pripravo mikrodela uporabljenih cigaretnih filtrov smo iz zbranih uporabljenih cigaret odstranili ostanke tobaka in papirni ovoj (slika 5). IQOS cigaretni filtri so sestavljeni iz dveh komponent in sicer iz CA cigaretnega filtra in PLA biofilma.



Slika 5: Cigaretna filtra a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilm

3.2.2 Mletje

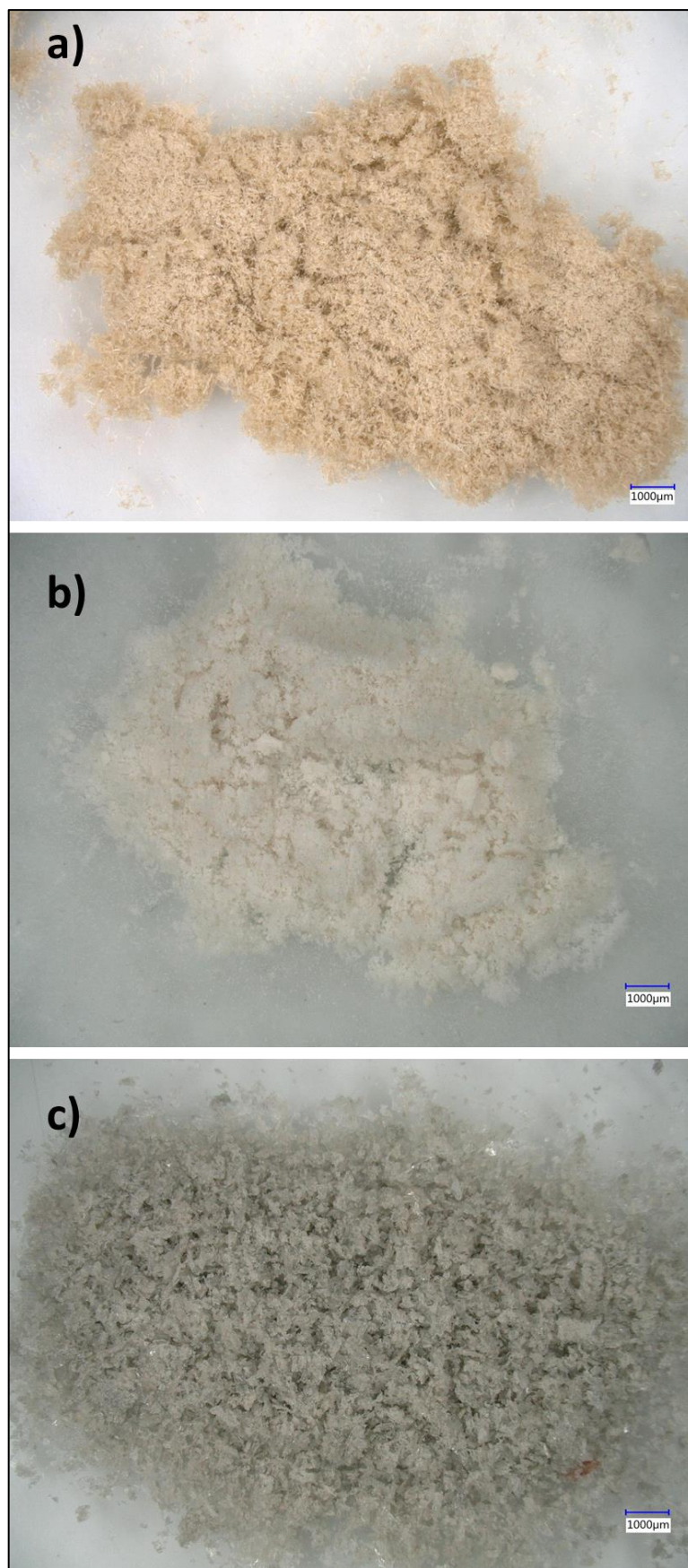
Delce mikroplastike smo pripravili z mletjem cigaretne filtre v vibracijskem krogličnem mlinu. Pred mletjem smo iz uporabljenih klasičnih in IQOS cigaret ločili cigarette filtre iz CA in PLA IQOS biofilm. Mletje cigaretne filtre iz CA je potekalo v dveh stopnjah, mletje PLA IQOS biofilma pa v eni stopnji z vibracijskim krogličnim mlinom Millmix 20 (Domel, Slovenija) in dvema 50 mL mlevnima bobnoma (sliki 6 in 7). Masa polnjenja za mletje cigaretne filtre je znašala med 0,6 g in 1 g. Cigaretne filtre iz CA smo najprej mleli 1 minuto s tremi mlevnimi telesi, premera 8 mm in s frekvenco 30 Hz, da so se vlakna ločila, nato smo jih mleli še 3 minute z mlevnimi telesi, premera 25 mm, prav tako s frekvenco 30 Hz. Mletje cigaretne filtre iz PLA pa je potekalo 7 minut z mlevnimi telesi, premera 25 mm in s frekvenco 30 Hz. PLA IQOS biofilm smo pred mletjem razrezali na manjše koščke, dimenzije približno 5 mm, medtem ko velikosti cigaretne filtre iz CA za mletje ni bilo potrebno zmanjšati. Mleti cigarette filtri iz CA ter PLA IQOS biofilm so prikazani na sliki 8.



Slika 6: Vibracijski mlin Millmix 20 za mletje materialov



Slika 7: Mlevna bobna in mlevna telesa iz nerjavnega jekla za mletje materialov



Slika 8: LM posnetki nestaranih mletih cigaretnih filtrov a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilm

3.2.3 Sejanje

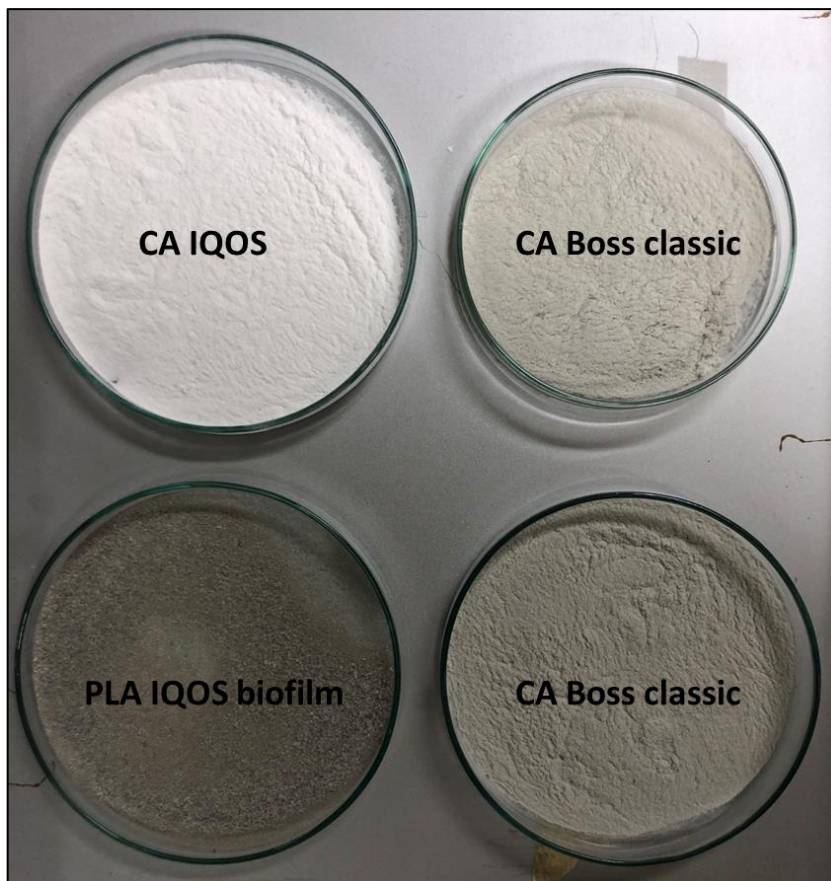
PLA IQOS biofilm se je pri uporabi termično deformiral, zlepil skupaj, kar je onemogočilo homogeno mletje. Večje delce temperaturno deformirane plastike smo morali pred izpostavo odstraniti s sejanjem. Mlete cigaretne filtre iz PLA smo pred izpostavo UV sevanju presejali skozi sito, velikosti 63 μm . Mlete cigaretne filtre iz celuloznega acetata pred pospešenim vremenskim staranjem nismo dodatno sejali, ker smo z mletjem dobili po videzu homogene velikosti, brez prisotnosti večjih delcev.

3.3 Pospešeno vremensko staranje

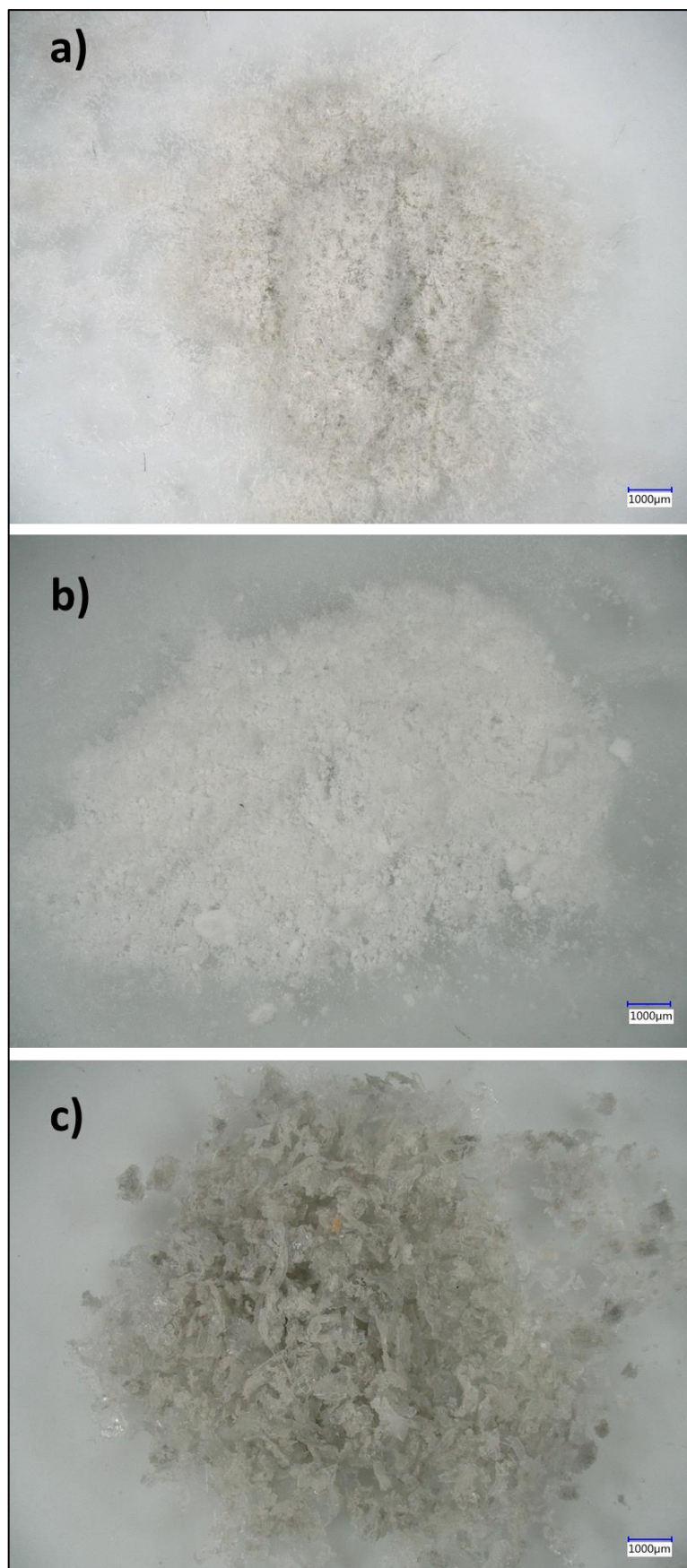
Po 20 g mletih cigaretnih filtrov, ločeno CA Boss Classic, CA IQOS ter PLA IQOS biofilm, smo dali v steklene petrijevke in jih pokrili s kvarčnim steklom, da med izpostavo ne bi prišlo do kontaminacije ali izgube vzorcev. Mlete cigaretne filtre smo 1000 h (42 dni) umetno starali v UV komori Q-SUN Xe-3 (Q-Lab, Bolton, Združeno kraljestvo) s tremi 1800 W ksenonskimi žarnicami v območju valovnih dolžin sončne svetlobe (slika 9). Vzorce smo obsevali z gostoto sevanja 60 W/m^2 pri temperaturi 38 $^{\circ}\text{C}$ v komori in 65 $^{\circ}\text{C}$ za črni standard. Vsak dan izpostave smo mlete cigaretne filtre dobro homogenizirali. Po 1000 urah smo vzorce vzeli iz komore in jih hranili v temnem prostoru (sliki 10 in 11).



Slika 9: Komora za Xenon test (Q-SUN Xe-3)



Slika 10: CA cigaretni filtri in PLA IQOS biofilm po 1000 h izpostave UV sevanju



Slika 11: LM posnetki mletih cigaretnih filtrov a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilma po umetnem staranju

3.4 Karakterizacija vzorcev

3.4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je nedestruktivna spektroskopska tehnika, pri kateri se meri absorpcija ali prepustnost infrardeče svetlobe, s katero osvetlimo vzorec. Vzorec (v trdnem, tekočem ali plinastem agregatnem stanju) se obseva z infrardečo svetlobo v srednjem spektralnem območju valovnih dolžin in sicer od 2 μm do 50 μm , med 780 nm in 1 mm ali v območju valovnih števil od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Vzorec se lahko meri v načinu prepustnosti/transmisije, odboja/refleksije in oslavljenim popolnim odbojem (ang. Attenuated Total Reflection, ATR). Med obsevanjem z infrardečo svetlobo imajo fotoni infrardečega sevanja z valovnimi dolžinami od 2,5 μm do 50 μm dovolj veliko energijo, da resonančno vzbudijo nihanje (vibracije) molekul ali atomov v vzorcu, s čimer pride do nihanja in deformacij. Najenostavnejša nihanja so raztezanje (simetrično in asimetrično) ter upogibanje v ravnini (striženje, zibanje) in izven ravnine (zvijanje, klanjanje). Zaradi nihanja molekul ali atomov (deformacij kemijskih vezi) pride do spremembe dipolnega momenta molekule. Posledično preidejo vibracijske energijske ravni molekul vzorca iz osnovnega stanja v vzbujeno nihajno stanje, kar zazna detektor. Za vzbujanje posameznih atomov v molekulah in kemijskih vezi je potrebna točno določena valovna dolžina IR svetlobe, ki jo te absorbirajo. Število nihanj je odvisno od same velikosti molekule. Zaradi razlik v kemijski strukturi molekule absorbirajo IR svetlobo pri različnih valovnih dolžinah, s čimer je povezano tudi število in intenzivnost nastalih absorpcijskih vrhov. Rezultat je FTIR spekter v izbranem območju valovnih števil. Ta metoda omogoča kvalitativno ali kvantitativno določanje sestave analiziranih vzorcev z določanjem vrste kemijskih vezi in funkcionalnih skupin v molekuli [56–58].

Vzorci smo analizirali z infrardečo spektroskopijo z ATR s FTIR spektrometrom Perkin Elmer, Spectrum Two. Vzorce smo okarakterizirali z obsevanjem z infrardečo svetlobo v območju valovnih števil od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} in resolucijo 4 cm^{-1} . Podani spektri so povprečja 4 meritev.

3.4.2 Simultana termična analiza (TGA/DSC)

Simultana termična analiza (TGA/DSC) je destruktivna in kvantitativna termična analiza, ki sočasno meri spremembo toplotnega toka in spremembo mase materiala, v odvisnosti od temperature, časa in atmosfere. Pri TGA/DSC se v inertni, zračni ali kisikovi atmosferi z enakomerno hitrostjo segreva ali ohlaja keramični ali aluminijasti lonček z vzorcem, mase med 2 mg in 50 mg, in referenčni lonček brez vzorca. Med analizo se nato s pomočjo natančne tehtnice spremlja sprememba mase vzorca. Z naraščanjem temperature se masa vzorca zmanjšuje. Nastale spremembe v vzorcu določimo s pomočjo termograma in izgube mase vzorca glede na njegovo začetno maso. Temperaturo degradacije/razpada polimernega materiala določimo s prvim

odvodom krivulje (derivativna TGA) (ang. derivative TGA, DTG). Poleg tega se med analizo s pomočjo temperaturnega senzorja sočasno spremljajo endotermni ali eksotermni procesi v vzorcu, ki vplivajo na spremembe toplotnega toka in se določijo s pomočjo DSC signala. TGA/DSC omogoča določanje fizikalnih in kemijskih sprememb, toplotne prehode polimernih materialov, specifično toplotno kapaciteto (C_p), preučevanje izhlapevanja, absorpcije, adsorpcije, desorpcije, dekarboksilacije, sublimacije, termične razgradnje (piroliza, depolimerizacija), toplotne stabilnosti, oksidacijske stabilnosti, določanje življenjske dobe polimera in polimernega materiala, deleža hlapnih snovi, deleža polimera in anorganskih snovi, vsebnosti ogljika (saj, ogljikova vlakna), deleža polnila in ojačevala, pepela itd. [58,59]

Termične lastnosti umetno staranih in nestaranih uporabljenih cigaretnih filtrov smo določili s simultano termogravimetrično analizo TGA/DSC, na napravi Mettler Toledo, TGA/DSC 3+. Pri karakterizaciji smo uporabili 40 μ L aluminijasti lonček. Testiranje obeh vrst cigaretnih filtrov smo izvedli v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom N_2 20,0 mL/min, v temperaturnem intervalu od 25 $^{\circ}C$ do 600 $^{\circ}C$ in hitrostjo segrevanja 10 $^{\circ}C$ /min. Pri 600 $^{\circ}C$ smo prekopili iz dušikove na kisikovo (O_2) atmosfero, s pretokom O_2 20 mL/min in smo to temperaturo vzdrževali še 20 minut.

3.4.3 Nasipna gostota

Nasipna gostota je definirana kot razmerje med maso vzorca, ki ga nasujemo, in prostornino, ki ga ta vzorec zasede, vključno s prostornino praznin med delci (t. i. interpartikularni prazni prostor). Odvisna je tako od gostote samih delcev prahu kot tudi od prostorske ureditve, razporeditve delcev, kar je povezano s pripravo, obdelavo in shranjevanjem vzorca. Prav tako je pomembna oblika in velikost delcev ter poroznost. Nasipani delci se lahko v prostoru uredijo na več različnih načinov, saj že najmanjši tresljaji povzročijo, da se le-ti preuredijo v povsem drugačno prostorsko ureditev. S spreminjanjem ureditve delcev pa se spreminja nasipna gostota. Ravno zaradi teh sprememb je nasipno gostoto težko meriti, najbolj problematična je ponovljivost meritev. Pri podajanju rezultatov je potrebno vedno navesti, kako je bila meritev izvedena oz. upoštevati točno določene pogoje izvedbe meritve. Nasipna gostota prahu se lahko določi z merjenjem prostornine znane mase vzorca prahu ali z merjenjem mase že znanega volumna prahu, brez stresanja. Enačba 1 prikazuje izračun nasipne gostote. Nasipna gostota je izražena v gramih na mililiter (g/mL) ali gramih na kubični centimeter (g/cm^3), mednarodna enota pa je kg/m^3 [60,61].

$$\rho_{nasipna} = \frac{m_{nasipna}}{V_{nasipni}} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $\rho_{nasipna}$ - nasipna gostota prahu (g/mL),
- $m_{nasipna}$ - masa nasipanega prahu (g),
- $V_{nasipni}$ - nasipni volumen prahu (mL).

Merjenje nasipne gostote vseh vzorcev smo določili z metodo, ki je temeljila na določanju mase vzorca, brez stresanja pri sobni temperaturi (23 ± 2) °C (slika 12). Pri izvedbi smo uporabili steklene epice, s poznanim volumnom (8 mL). Steklene epice smo pred preskusom 4 h sušili v sušilniku Heraeus UT 6120 (Heraeus Instruments GmbH, Nemčija) pri 120 °C do konstantne mase. Nato smo jih za 30 min ohladili v eksikatorju pri sobni temperaturi in jih stehali. Mlete cigaretne filtre smo iz papirja nasuli v predhodno stehane steklene epice skozi stekleni lij, premera 10 mm. Višina sipanja vzorcev je bila 20 cm. Presežek vzorca smo nato s kovinsko spatulo previdno odstranili in določili maso vzorca v stekleni epici z analitsko tehtnico Mettler Toledo AT201 (Mettler Toledo, Švica). Za vsak vzorec smo izvedli meritve nasipne gostote na 5 paralelkah.



Slika 12: Priprava za merjenje nasipne gostote

3.4.4 Svetlobna mikroskopija

Svetlobna mikroskopija je mikroskopska tehnika, ki se uporablja za študij in karakterizacijo morfologije površine trdnih materialov in prahov na mikrometrski ravni (μm). Svetlobni mikroskop je naprava, ki za obsevanje površine vzorca uporablja svetlobo v vidnem spektru z valovno dolžino med 390 nm – 760 nm. Sestavljen je iz sistema refrakcijskih steklenih, plastičnih ali kremenčevih leč (kondenzor z zaslonsko, objektiv, razpršilne in zbiralne leče ter okular), ki usmerjajo svetlobo v oko in omogočajo opazovanje objektov pod različnimi zornimi koti. Leče fokusirajo svetlobo na ali skozi objekt in s tem tvorijo posnetek (LM posnetek). Okular predstavlja prvi del

lečnega sistema in omogoča potovanje svetlobe. Drugi del tega sistema pa se imenuje objektiv, ki svetlobo usmeri proti okularju. Oba sistema leč povečata objekt z ustrezno povečavo, tudi do 1500x z resolucijo 0,2 μm . Resolucija je odvisna od uporabljene valovne dolžine svetlobe, zato se lahko poveča z uporabo UV svetlobe, ki ima krajšo valovno dolžino in lomnega količnika vzorca oz. medija. Objektivov je lahko na mikroskopih več. Ti so vpeti v vrtečo se napravo, imenovano revolver. Opazovani vzorec je nameščen na mikroskopski mizici in osvetljen z ustrezno jakostjo osvetlitve. V primeru prozornega, transparentnega vzorca ali vzorca z visoko prepustnostjo svetlobe se le-ta projicira skozi vzorec, objektivna leča pa jo usmeri do okularja. Kadar pa je vzorec neprosojen, se svetloba odbije od površine, odbita svetloba pa nato potuje vse do okularja. V posebnih primerih se lahko v svetlobnih mikroskopih uporabljajo tudi valovne dolžine svetlobe izven vidnega spektra (npr. UV svetloba). Svetlobni mikroskop je opremljen z makrometrskim vijakom za grobe premike in mikrometrskim vijakom, ki omogoča fino nastavitve globinske ostrine na mikrometrski skali. Svetlobna mikroskopija daje informacije o kakovosti, strukturi površine vzorca (zunanja morfologija/topografija), o sami velikosti in obliki delcev ter omogoča analizo kristalizacije, poroznosti, napak v strukturi, večfaznih struktur in prelomnih površin ter porazdelitve in orientacije polnila ali ojačevala v polimernem kompozitu [62,63].

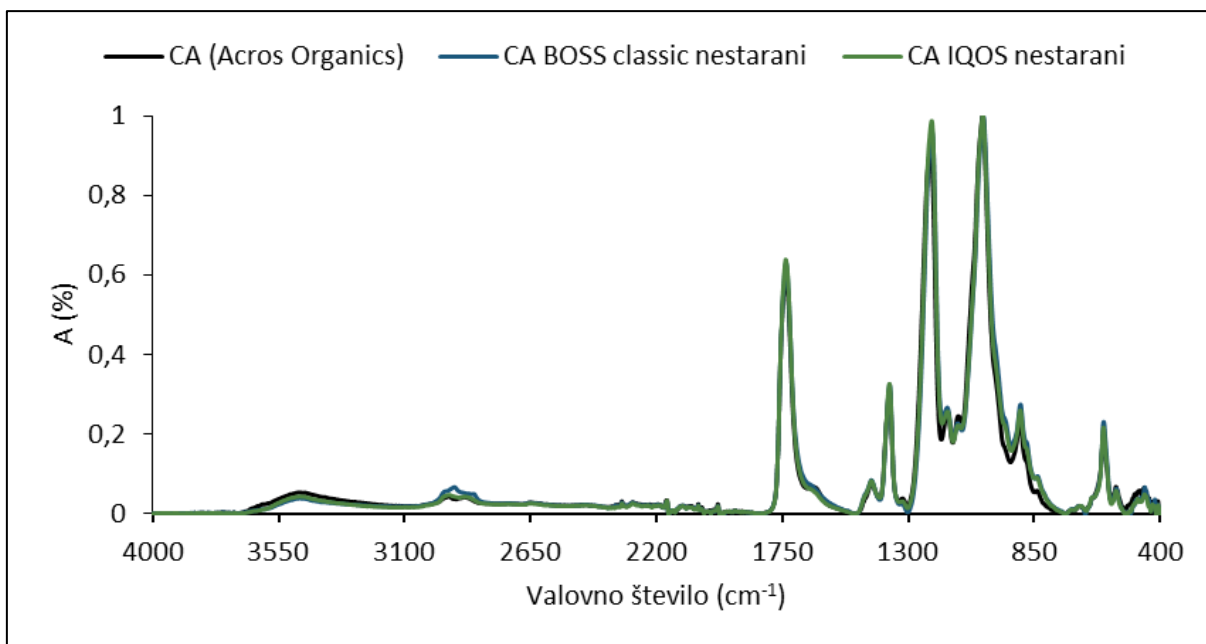
Mikroskopsko analizo čistega CA in cigaretnih filtrov smo izvedli s pomočjo visoko ločljivega digitalnega svetlobnega mikroskopa Keyence VHX-6000. Cigaretnih filtrov in CA pred analizo nismo dodatno obdelali. Površino CA in cigaretnih filtrov smo analizirali pri različnih povečavah (20x, 150x, 200x in 250x).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

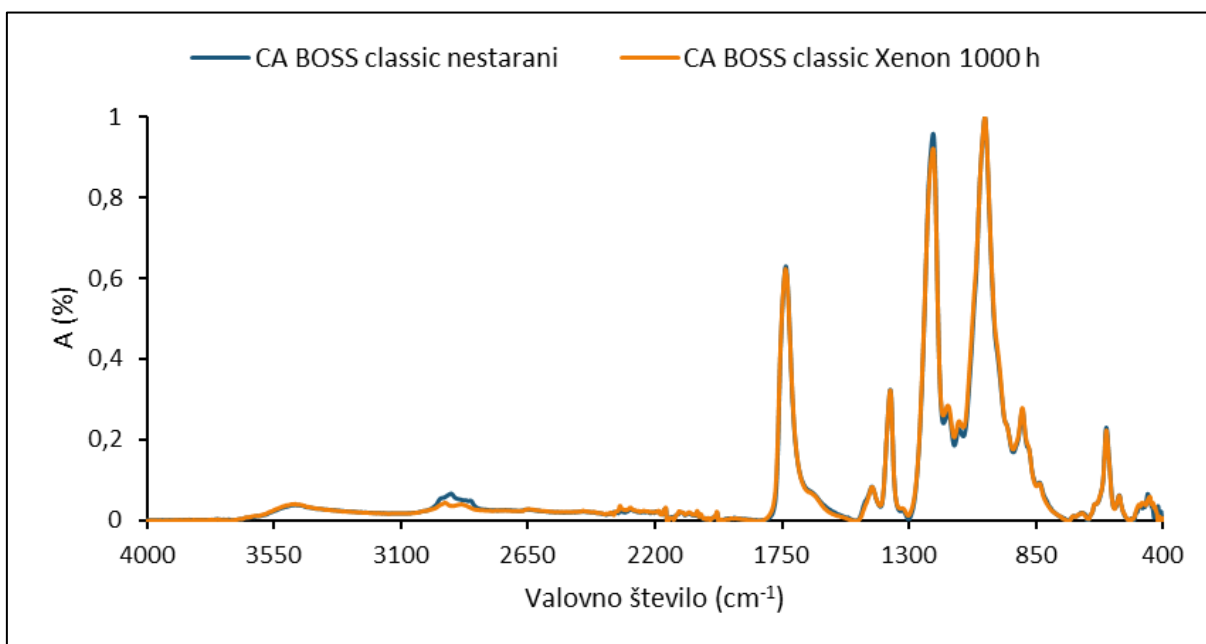
4.1 FTIR analiza

S FTIR spektroskopijo smo določili spremembo kemijske sestave nestarane in umetno starane mikroplastike, pridobljene iz cigaretnih filtrov obeh vrst cigaret.

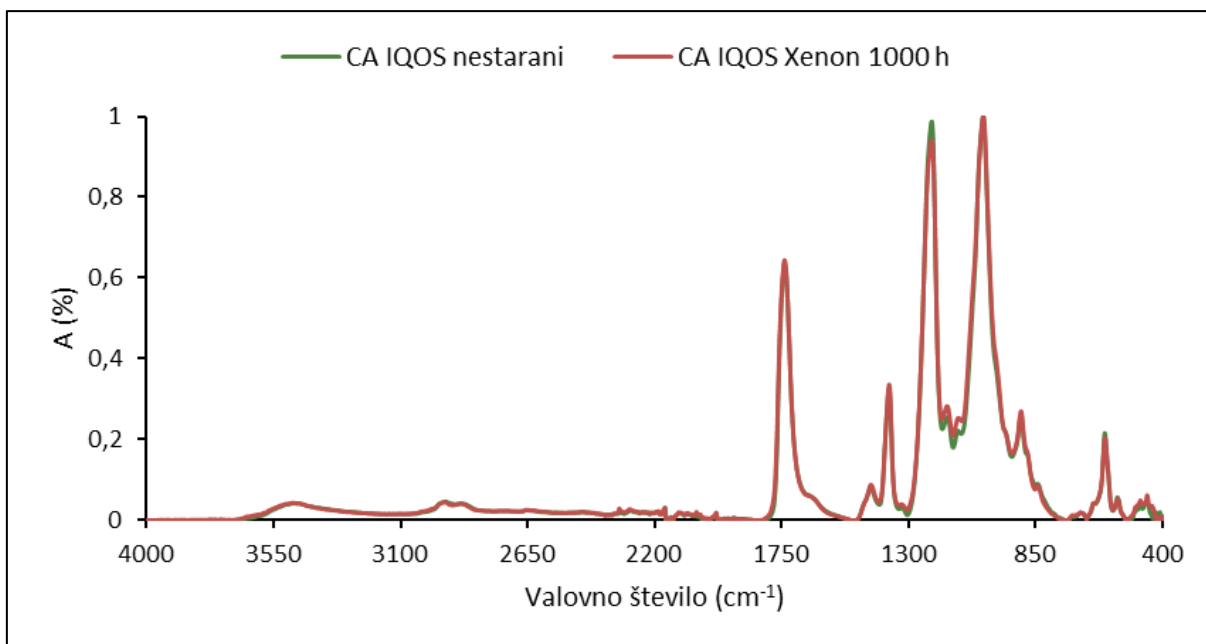
FTIR spektra nestarane CA mikroplastike smo primerjali z referenčnim spektrom CA (Acros Organics), kar lahko vidimo na sliki 13, in ugotovili, da se absorpcijski trakovi pri vseh pojavljajo pri enakih valovnih številih. Pri primerjavi spektrov nestaranega CA z umetno starano CA mikroplastiko smo opazili nespremenjeno kemijsko strukturo po 1000 h izpostave UV sevanju. Absorpcijski trakovi, karakteristični za acetilno skupino v strukturi CA, se pri vseh nestaranih in umetno staranih zmletih cigaretnih filtrih iz CA pojavljajo pri enakih valovnih številih. Tudi intenziteta absorpcijskih trakov je pri cigaretnih filtrih iz CA po UV izpostavi ostala skoraj povsem enaka (sliki 14 in 15). Vendar pa lahko z ozirom na rezultate ter dejstva, da se absorpcijski pasovi pri vseh cigaretnih filtrih pojavljajo pri enakih valovnih številih, rečemo, da se vzorci med pospešenim umetnim staranjem za 1000 h niso kemijsko spremenili. Opaženi trendi so primerljivi s poročanji v literaturi degradacije CA cigaretnih filtrov, kjer so avtorji prav tako določili nespremenjeno kemijsko strukturo mikrovlačen iz uporabljenih CA cigaretnih filtrov po izpostavi sveži vodi in naravni sončni svetlobi za 18 mesecev [3] ter pri izpostavi petim različnim okoljskim pogojem za 720 dni [50]. Če pa primerjamo absorpcijo IR svetlobe PLA IQOS biofilma pa lahko opazimo, da pri umetno staranem biofilmu izgine absorbanca pri valovnem številu okoli 3320 cm^{-1} (slika 16). To je lahko povezano z izhlapevanjem in razpadom absorbiranih molekul vode (H_2O) ali drugih lahkih organskih komponent (ang. volatile organic compound, VOC) pri povišani temperaturi, zaradi izpostave le-teh UV sevanju. Prav tako pa se pri nestaranem PLA IQOS biofilmu pojavi nekoliko bolj izrazit absorpcijski trak pri valovnem številu okoli 1270 cm^{-1} , kar je prav tako lahko povezano z vsebnostjo organskih lahkih organskih komponent (slika 16).



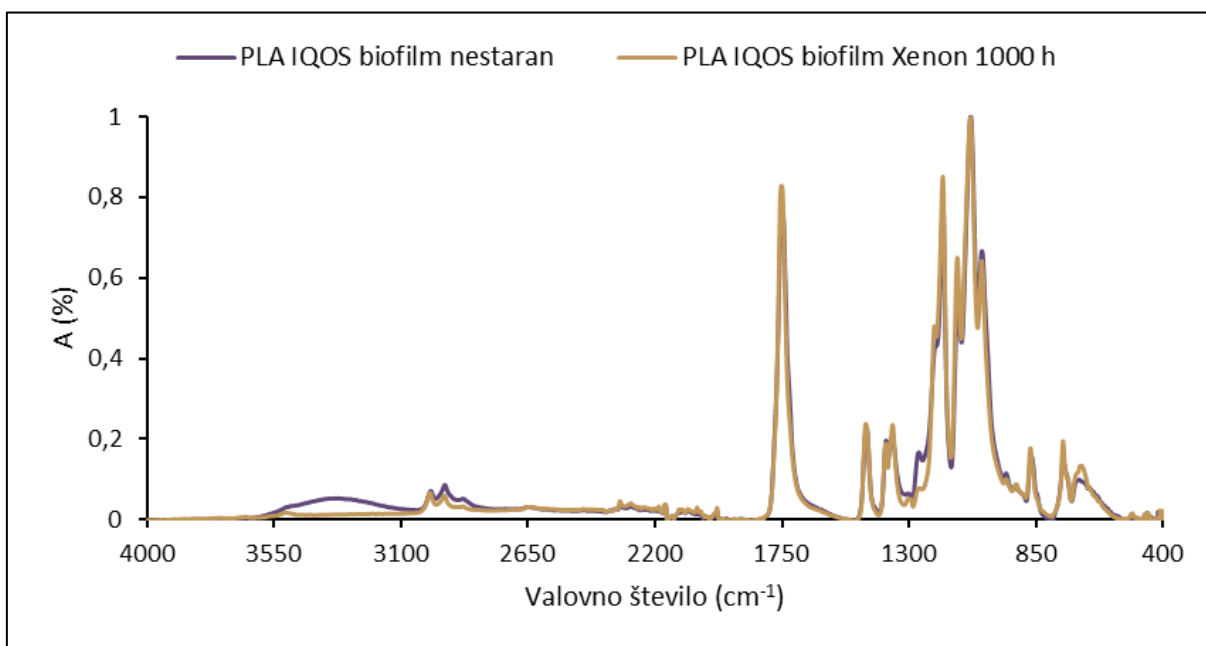
Slika 13: FTIR spektri CA nestaranih zmlatih filtrov obeh vrst cigaret ter referenčnega CA



Slika 14: FTIR spektra nestaranih in umetno staranih zmlatih CA Boss classic cigaretnih filtrov



Slika 15: FTIR spektra nestaranih in umetno staranih zmlatih CA IQOS cigaretnih filtrov



Slika 16: FTIR spektra nestaranega in umetno staranega zmlatega PLA IQOS biofilma

4.2 Simultana termična analiza (TGA/DSC)

Potek degradacije oz. razpada mikrodela cigaretnih filtrov smo določili s simultano TGA/DSC analizo, prikazano na slikah 17–25. V tabeli 2 ter na slikah 17 in 18 so prikazani rezultati termične analize za nestarane in umetno starane CA mikrodela, pridobljene iz klasičnih in IQOS cigaretnih filtrov. Pri nestaranem CA se je v primerjavi s staranim CA začetna izguba mase pri obeh vrstah cigaretnih filtrov pričela pri nekoliko nižji temperaturi (T_{d1}), okoli 138 °C. Pri tej temperaturi se je pojavil tudi endotermni vrh, ki je povezan z uparjanjem absorbirane vlage ali drugih lahkih organskih komponent (VOC), ki se v filter ujamejo pri segrevanju cigaretnega filtra med kajenjem ter z razgradnjo mehčala, ki je prisoten v procesu izdelave cigaretnih filtrov [11]. Delež absorbirane vode in VOC komponent je bil precej nižji pri umetno staranih CA mikrodela cigaretnih filterih (5,8 mas% za CA Boss classic in 8,6 mas% za CA IQOS), kot posledica predhodne odstranitve le-teh s povišano temperaturo pri izpostavi UV sevanju za 1000 h. Višjo izgubo mase uporabljenih CA cigaretnih filtrov, zaradi spiranja in sproščanja kemijskih spojin so zabeležili tudi drugi avtorji [14].

Enak trend lahko opazimo tudi pri PLA IQOS biofilmu, kjer pa po umetnem staranju ni bilo več zaznati začetne izgube mase (tabela 2 in slika 19). Na DSC termogramu pa je pri vzorcih PLA biofilma viden endotermni vrh pri temperaturi okoli 165 °C, ki ponazarja temperaturo tališča polimera (sliki 24 in 25) [37,39,64].

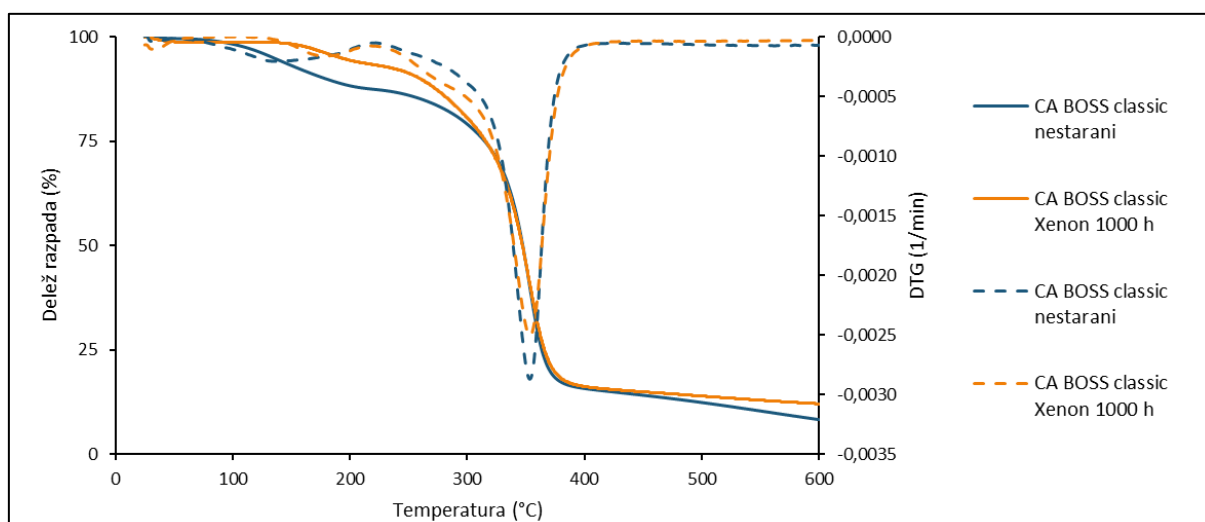
Pri višjih temperaturah se vidi razpad oz. degradacija CA v eni stopnji (sliki 17 in 18). Ta razpad je povezan z degradacijo sladkorjev, lignina, pektina in hemiceluloze [65] ter s procesom deacetilacije/depolimerizacije CA [11], pri čemer pride do razgradnje glukozilnih vezi [66]. Temperatura razpada (T_{d2}) organske komponente CA se pri IQOS cigaretnih filterih pojavi pri temperaturi okoli 368 °C in je nekoliko višja v primerjavi s CA Boss classic cigaretnimi filteri, kjer se razpad pojavi pri okoli 359 °C. Razlika se pojavi tudi v stopnji razpada (ΔY) (tabela 2). Stopnja razpada je pri nestaranih CA Boss classic nekoliko višja, prav tako je ta še višja pri umetno staranih cigaretnih filterih, kar je morda povezano z razliko v sestavi cigaretnih filtrov, v postopku priprave oz. predelave CA vlaken ter s samim načinom uporabe cigaretnih filtrov. Eksotermni vrh, ki ponazarja razpad saj (T_{ds}), se tako pri nestaranih kot tudi pri umetno staranih CA mikrodela, pridobljenih iz uporabljenih cigaretnih filtrov pojavi pri temperaturi okoli 600 °C in je odvisen predvsem od vsebnosti ogljika (saj). Delež saj v umetno staranih CA cigaretnih filterih je navidezno večji, najverjetneje zato, ker se pri staranih CA cigaretnih filterih določen delež vlage in VOC komponent v vzorcu izloči kot posledica izpostave UV sevanju.

Kot lahko vidimo na sliki 19 pa PLA IQOS, biofilm povsem degradira v temperaturnem območju med 200 °C in 400 °C. T_{d2} se pri umetno staranem PLA biofilmu pojavi pri nekoliko višji temperaturi (+17,2 °C), kot pri nestaranem PLA biofilmu. Prav tako se pri nekoliko višji temperaturi pojavi endotermni vrh na DSC

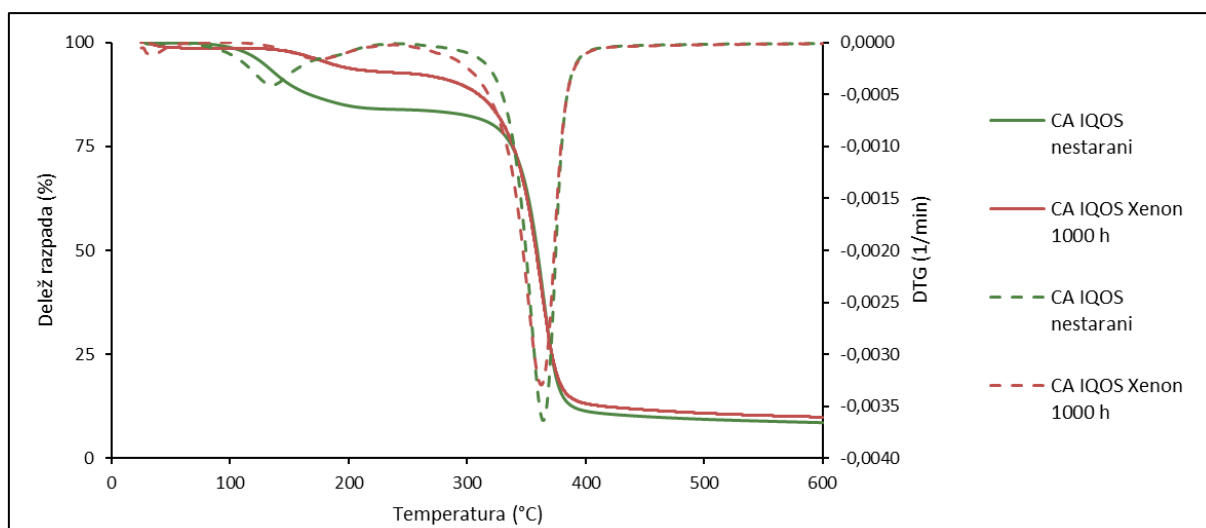
termogramu, kar nakazuje na to, da je polimer po izpostavi UV sevanju postal nekoliko bolj toplotno obstojen (slika 25). Deleža saj in pepela, izračunanega po enačbi 2, pa sta po umetnem staranju PLA ostala praktično nespremenjena.

Tabela 2: Rezultati simultane termične analize TGA/DSC nestaranih in umetno staranih CA cigaretnih filtrov in PLA biofilma

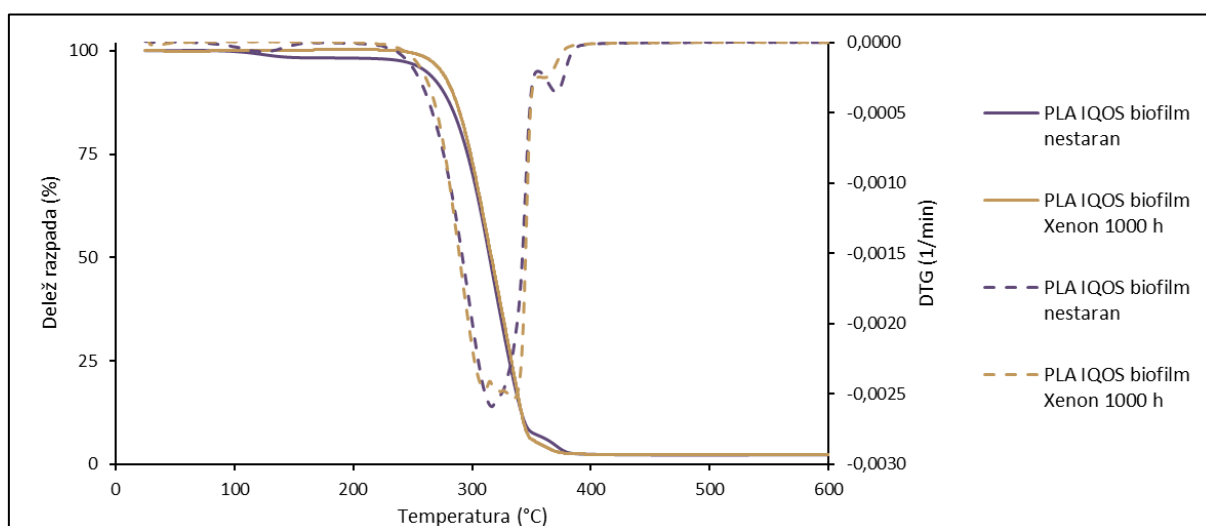
Vzorec	Vsebnost vlage in VOC (mas%)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	ΔY (%)	Delež saj (mas%)	Delež pepela (mas%)
CA Boss classic nestarani	12,4	138,7	358,9	79,3	6,2	2,1
CA Boss classic Xenon 1000 h	6,6	179,9	358,0	81,3	9,7	2,4
CA IQOS nestarani	16,0	137,5	368,3	75,4	7,0	1,6
CA IQOS Xenon 1000 h	7,4	178,6	366,7	82,7	8,2	1,7
PLA IQOS biofilm nestaran	1,7	125,8	320,9	91,3	4,6	2,4
PLA IQOS biofilm Xenon 1000 h	/	/	338,1	93,1	4,6	2,3



Slika 17: TGA/DTG analiza nestaranih in umetno staranih mikrodelcev CA Boss classic



Slika 18: TGA/DTG analiza nestaranih in umetno staranih mikrodelcev CA IQOS cigaretnih filtrov

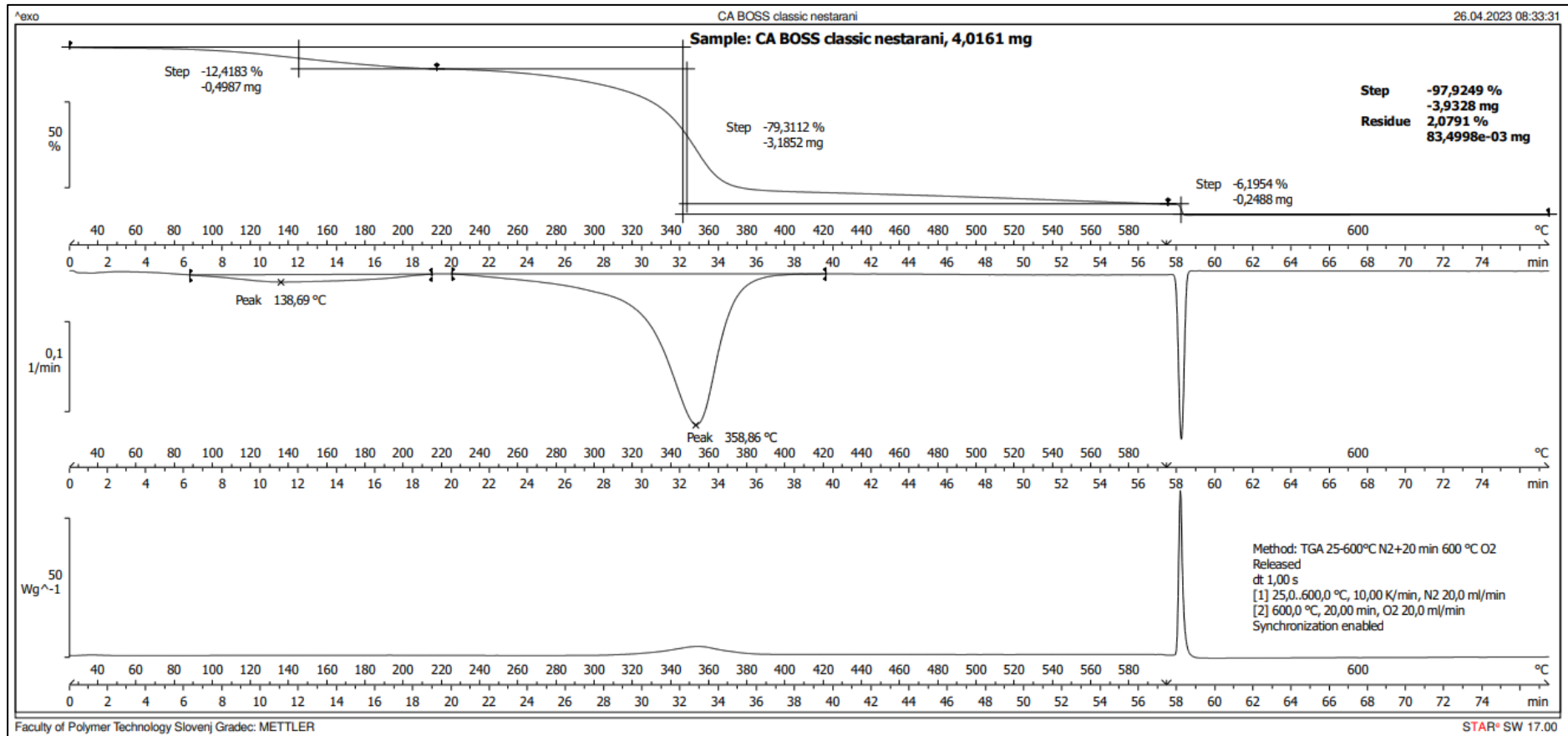


Slika 19: TGA/DTG analiza nestarane in umetno staranih mikrodelcev PLA IQOS biofilma

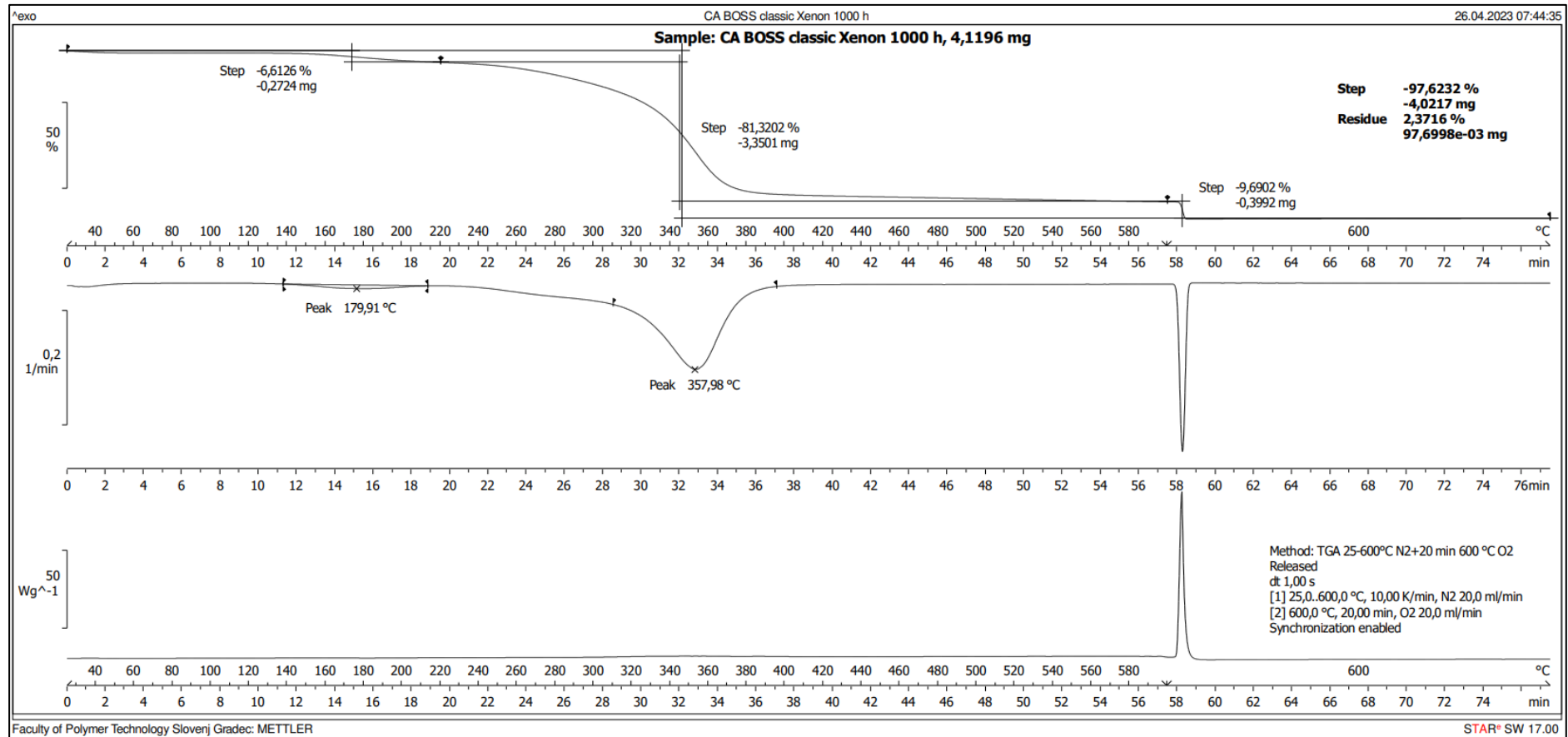
$$\text{delež pepela} = \frac{m_p}{m_v} \cdot 100 \quad (2),$$

pri čemer je:

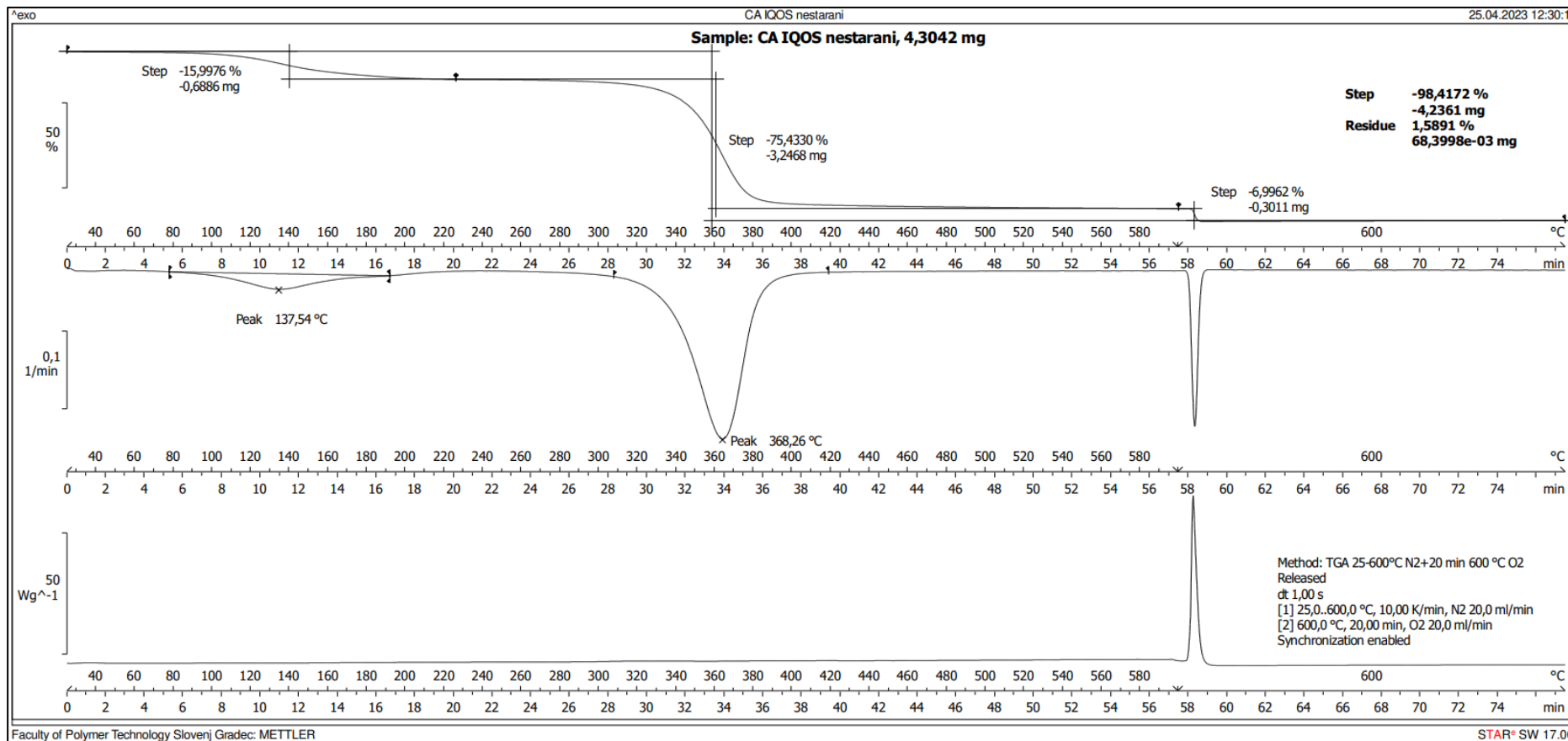
- m_p - masa pepela (g),
- m_v - masa vzorca (g),
- delež pepela - ostanek anorganskih snovi (mas%).



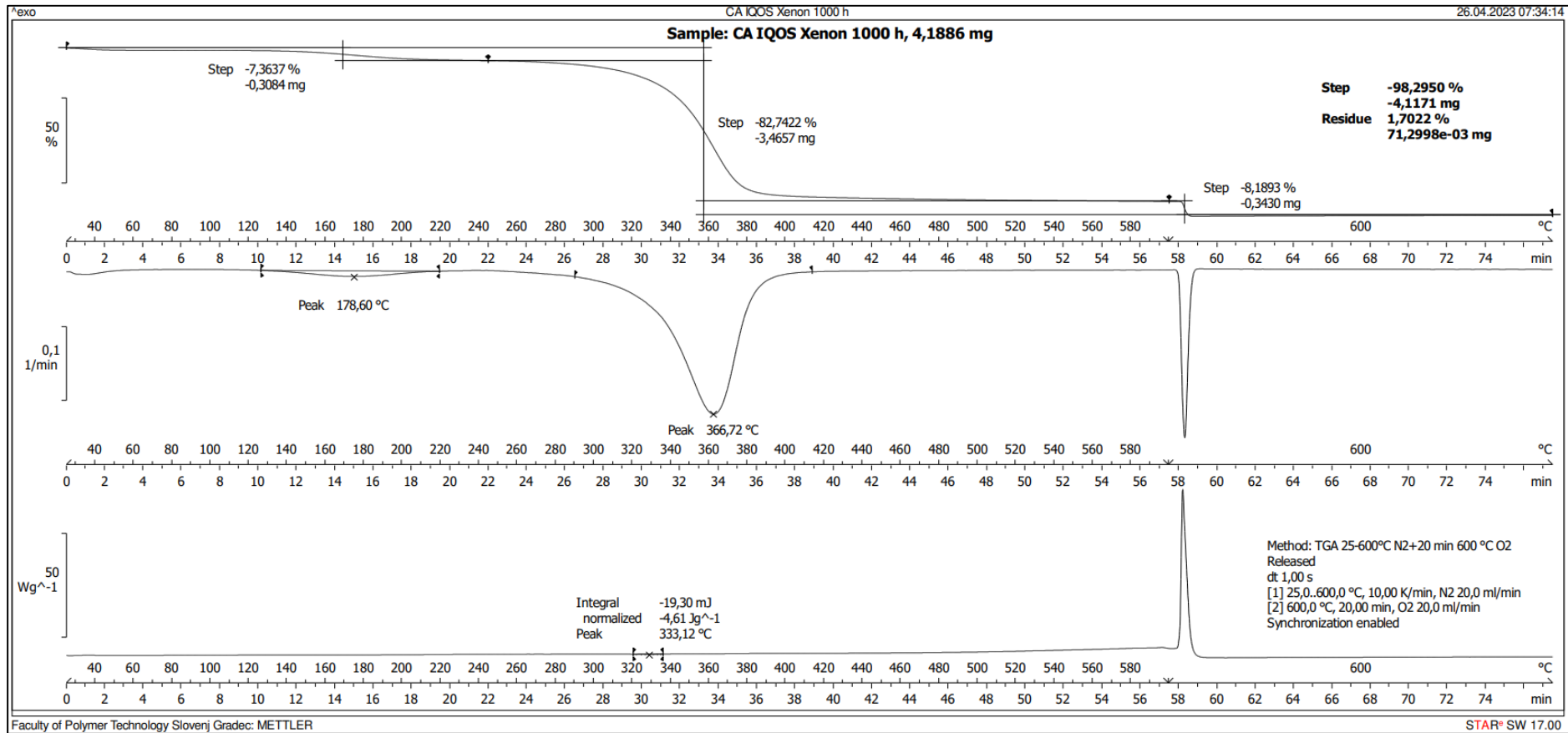
Slika 20: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodelačev CA Boss classic cigaretnih filtrov



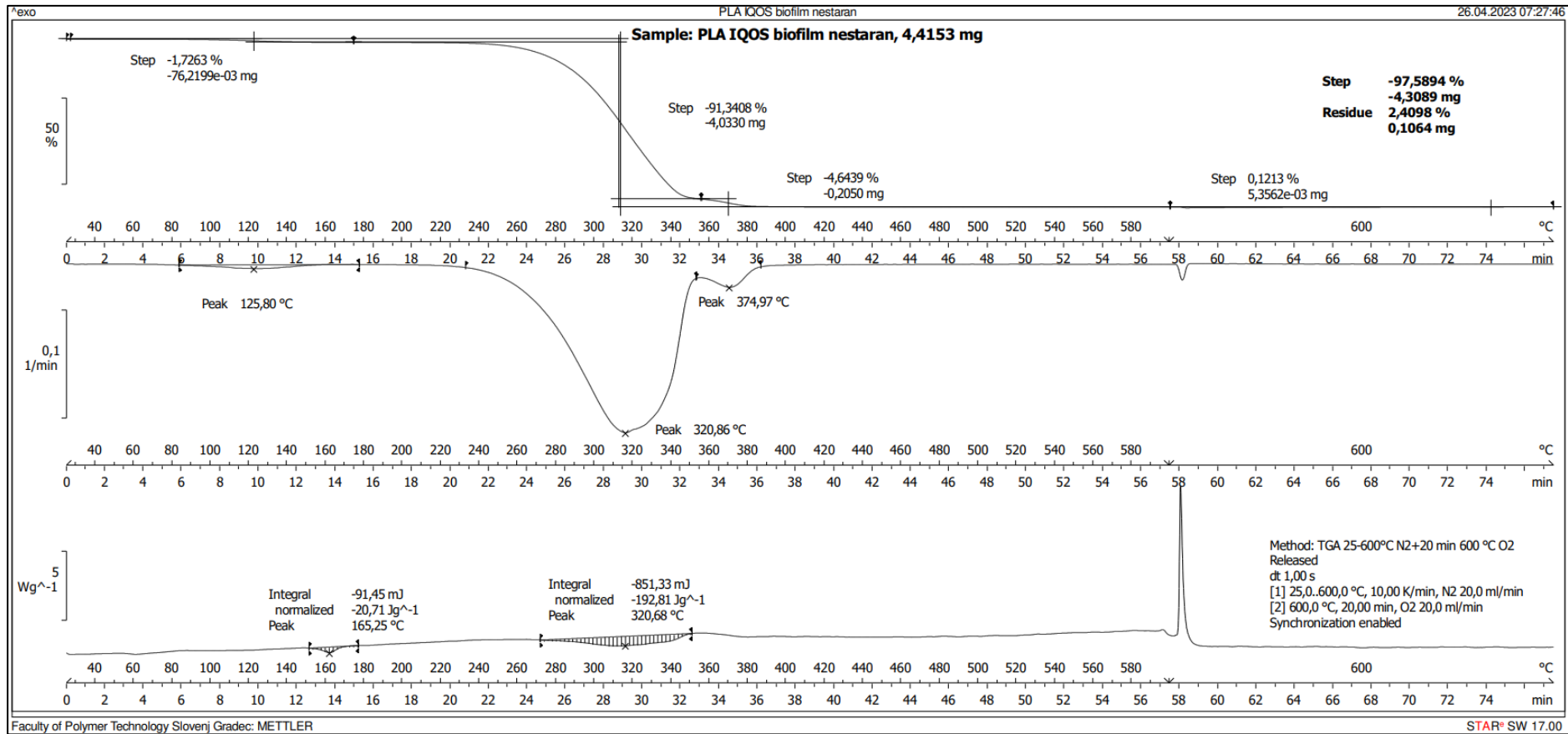
Slika 21: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodelcev CA Boss classic cigaretnih filtrov



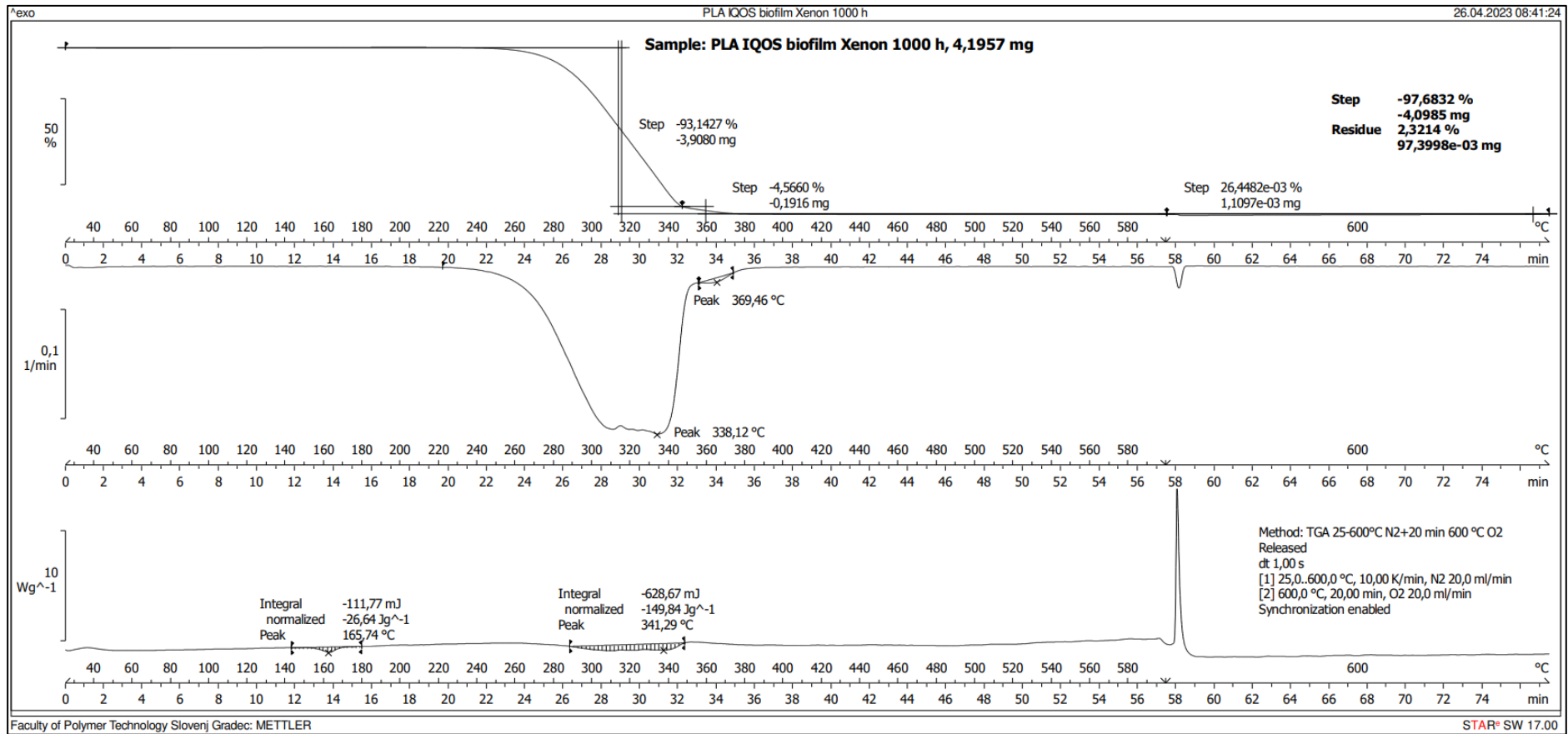
Slika 22: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodelcev CA IQOS cigaretnih filtrov



Slika 23: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodelcev CA IQOS cigaretnih filtrov



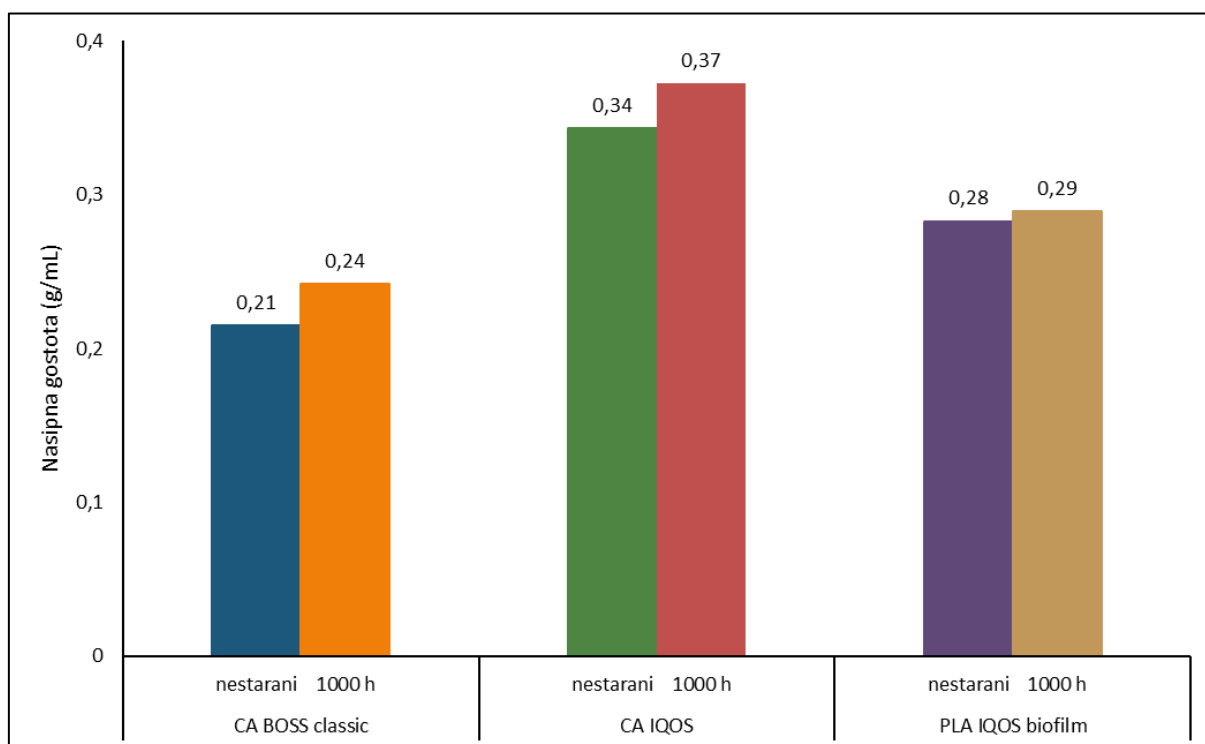
Slika 24: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodelcev PLA IQOS biofilma



Slika 25: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodelcev PLA IQOS biofilma

4.3 Meritve nasipne gostote

Na sliki 26 so prikazana povprečja meritev nasipne gostote nestaranih in umetno staranih mikrodelcev, pripravljenih iz cigaretnih filtrov, Boss classic in IQOS ter mikrodelcev PLA IQOS biofilma (nasipno gostoto smo izračunali po enačbi 3). Standardne deviacije med paralelkami so pri vseh vzorcih manjše od 0,01. Pri vseh umetno staranih vzorcih smo izmerili višjo nasipno gostoto. Pri CA Boss classic se je vrednost nasipne gostote po umetnem staranju zvišala za 14,3 %, pri CA IQOS pa za 8,8 %, kar lahko vidimo na sliki 26. Medtem ko pri PLA IQOS biofilmu ni bilo tako velike razlike v izmerjenih nasipnih gostotah pred in po umetnem staranju. Ta se je po umetnem staranju zvišala le za 3,6 %. To pomeni, da pri PLA zmanjšanje delcev ni bilo tako intenzivno. Vrednosti nasipne gostote mikrodelcev CA klasičnih in IQOS cigaret se bistveno razlikujejo. Nasipna gostota mikrodelcev vseh CA IQOS cigaretnih filtrov je bila v primerjavi s klasičnimi cigaretnimi filtri nekoliko višja, kar lahko pripišemo morebitni razliki v postopku priprave cigaretnih filtrov, saj se CA vlakna v cigaretnih filtri razlikujejo tako po obliki kot po velikosti in dolžini vlaken. Lahko pa je višja vrednost nasipne gostote povezana tudi z načinom uporabe klasičnih cigaret, kjer pride do dejanskega gorenja cigarete. Mikrovlakna iz CA IQOS cigaretnih filtrov imajo, tako nestarana kot tudi umetno starana, v primerjavi s CA Boss classic in PLA IQOS biofilmom najvišjo vrednost nasipne gostote (slika 26). To je povezano s prisotnostjo manjših delcev, kar smo opazili tudi s svetlobno mikroskopijo, katerih rezultati so opisani v nadaljevanju. So pa zmanjšanje velikosti delcev CA cigaretnih filtrov pri odvženih cigaretah opazili tudi drugi avtorji [4].



Slika 26: Povprečna nasipna gostota mikrodelcev CA iz cigaretnih filtrov in mikrodelcev PLA biofilma

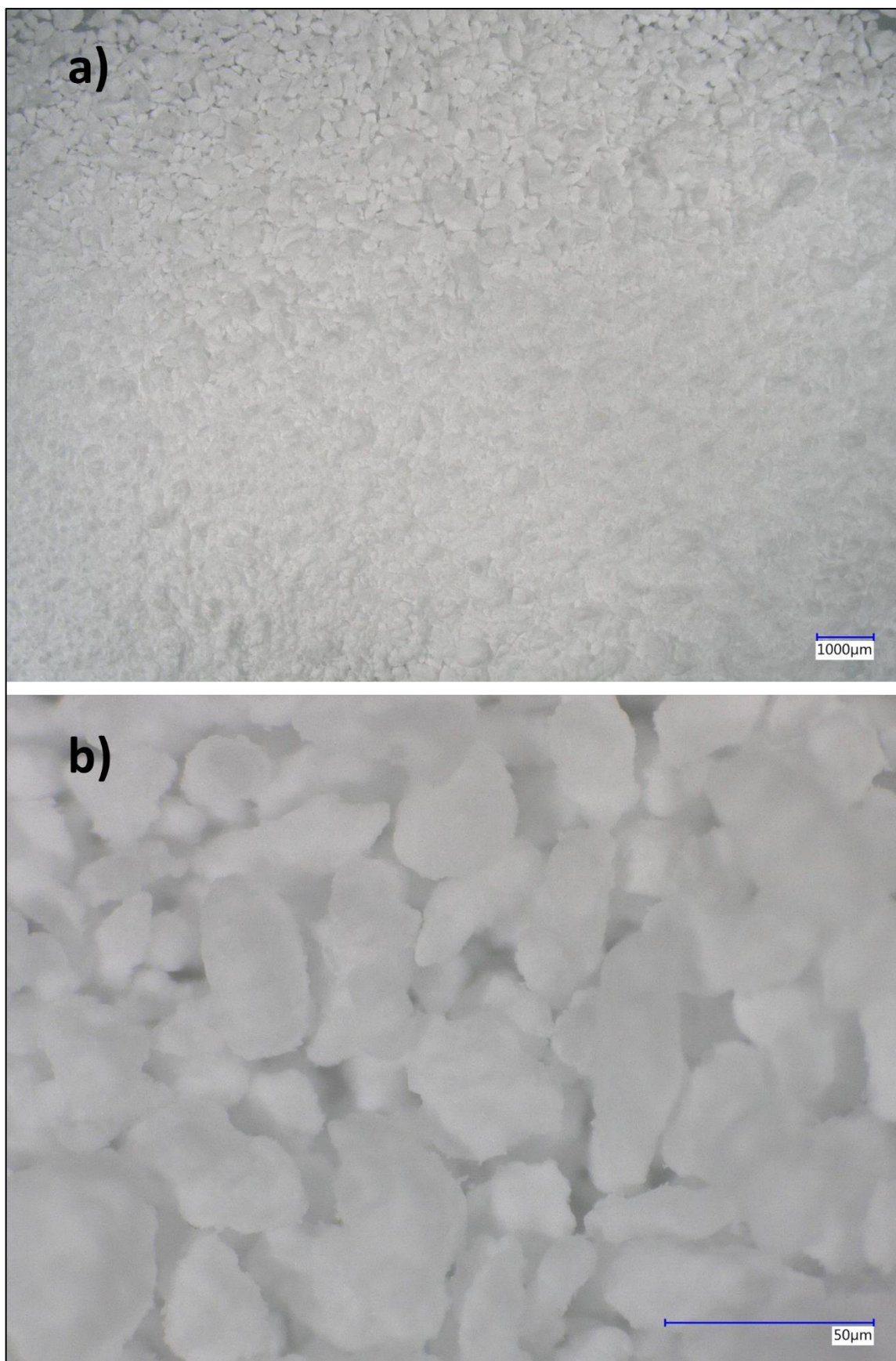
$$\rho_{nasipna} = \frac{(m_{polne\ epice} - m_{prazne\ epice})}{V_{epice}} \quad (3),$$

pri čemer je:

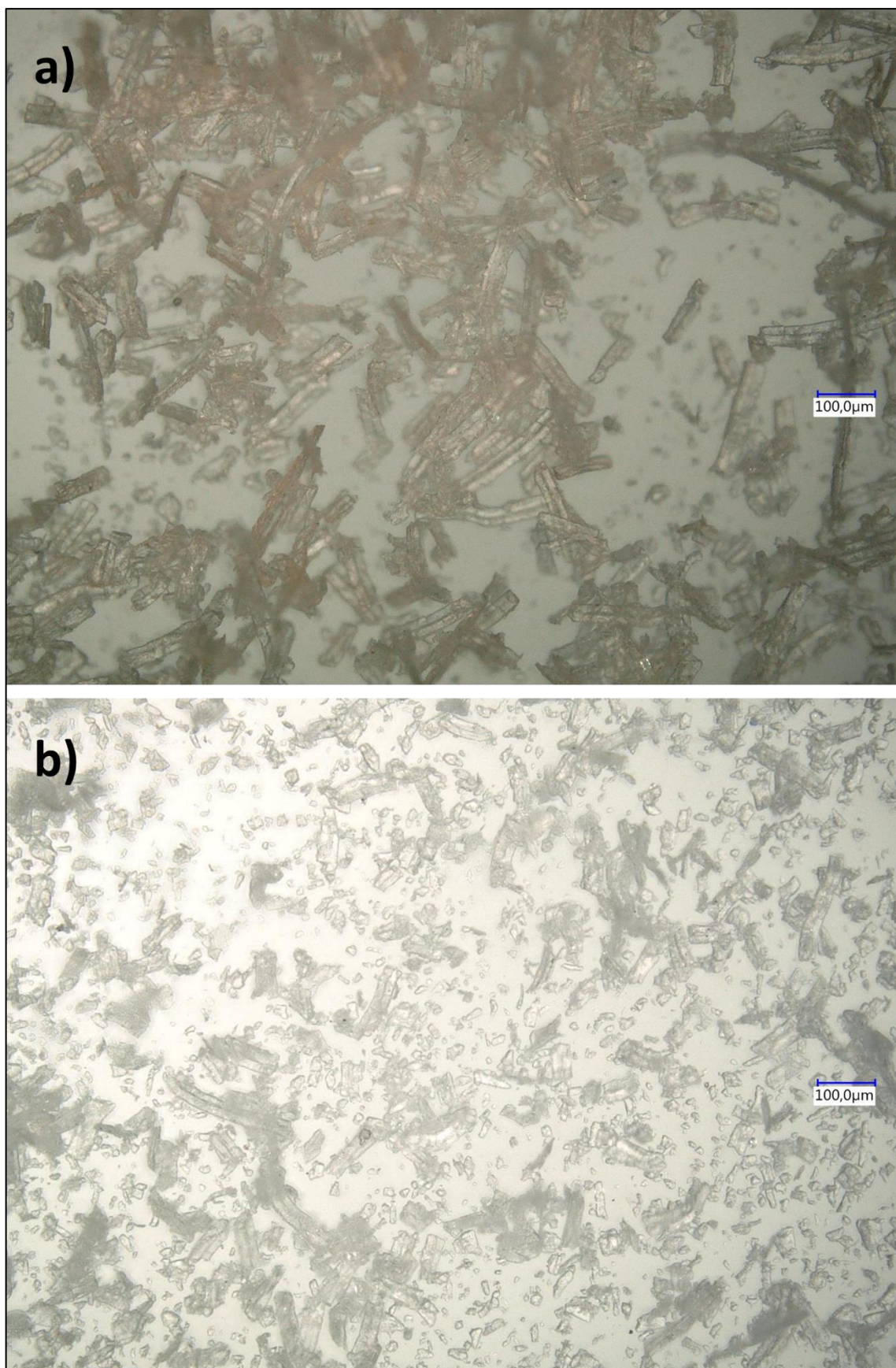
- $\rho_{nasipna}$ - nasipna gostota prahu (g/mL),
- $m_{polne\ epice}$ - masa steklene epice, napolnjene s prahom (g),
- $m_{prazne\ epice}$ - masa prazne, posušene steklene epice (g),
- V_{epice} - volumen steklene epice (mL).

4.4 Svetlobna mikroskopija

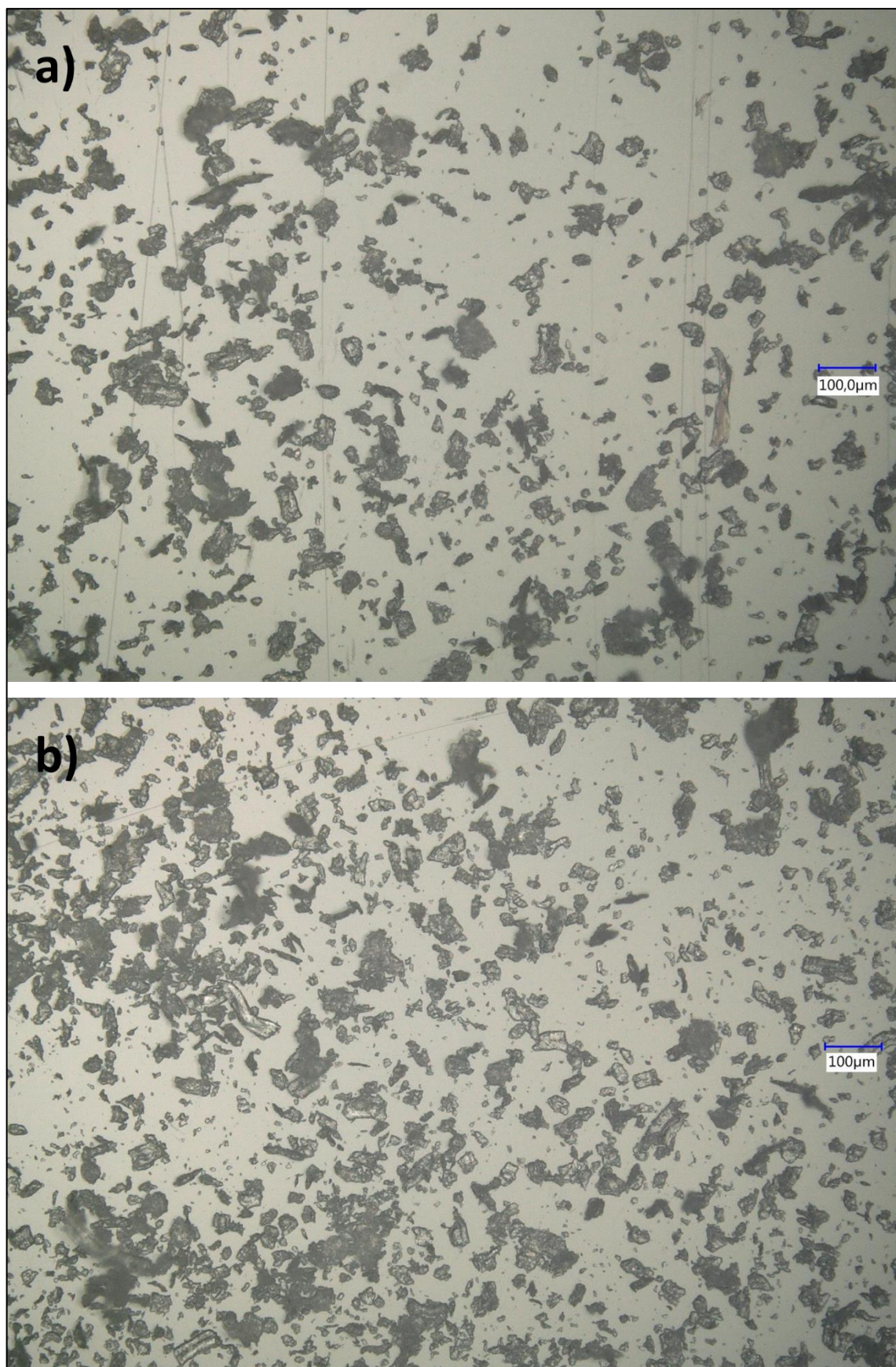
S svetlobno mikroskopijo smo dobili vpogled v morfologijo površine referenčnega CA (Acros Organics) ter nestaranih in umetno staranih cigaretnih filtrov. Slika 27 prikazuje posnetka svetlobne mikroskopije za referenčni celulozni acetat pri različnih povečavah, kjer so dobro vidni beli delci, sferične in podolgovate oblike. Dolžina delcev CA je ocenjena na velikosti med 10 μm in 50 μm , premer le-teh pa na 10 μm do 30 μm . LM posnetki morfoloških razlik površine oz. oblike in velikosti mikrodolcev CA cigaretnih filtrov in PLA biofilma pri enaki povečavi so prikazani na slikah 28, 29 in 30. Vidimo lahko, da se oblika in velikost CA mikrodolcev klasičnih in IQOS cigaretnih filtrov nekoliko razlikuje. Mleti delci CA klasičnih cigaretnih filtrov imajo, v primerjavi s CA IQOS cigaretnimi filtri bolj vlaknasto strukturo in so podolgovate, paličaste oblike (slika 28a) z dolžino posameznih delcev vlaken tudi do 500 μm . Na LM posnetkih mletih CA IQOS cigaretnih filtrov pa so dobro vidni manjši delci, dolžine < 50 μm , nepravilnih oblik in brez izrazite vlaknaste strukture. Večje opažene strukture pa predstavljajo prisotnost daljših vlaken in nastalih aglomeratov manjših delcev z veliko specifično površino (slika 29a). Vidne razlike v sami obliki in razpadu delcev pa so lahko posledica uporabe drugačnega postopka priprave ali predelave CA vlaken oz. cigaretnega filtra, kar je jasno razvidno tudi iz meritev nasipne gostote delcev in simultane TGA/DSC analize. So se pa delci CA iz obeh cigaretnih filtrov po umetnem staranju nekoliko zmanjšali (sliki 28b in 29b). Nasprotno pa na sliki 30 vidimo, da so delci PLA biofilma iz IQOS cigaretnih filtrov po UV staranju ostali skoraj povsem nespremenjeni, ni vidne bistvene spremembe v velikosti (primerjamo sliki 30a in 30b). To je povezano s karakteristikami samega polimera, kot sta dobra UV obstojnost, ki onemogoča krčenje in razpad PLA ter s tem zmanjšanje delcev zaradi razpada.



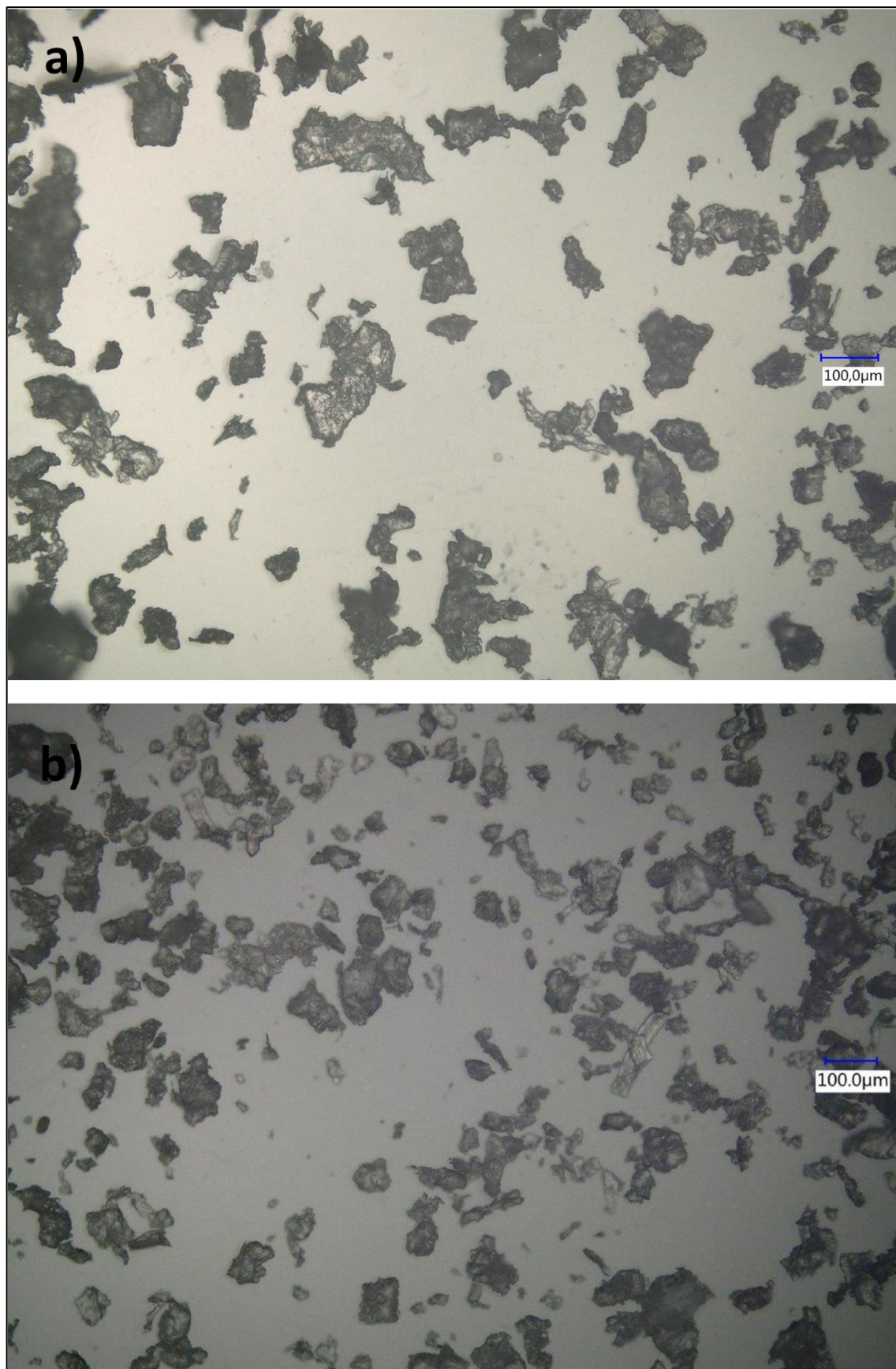
Slika 27: LM posnetka referenčnega celuloznega acetata (Acros Organics) a) pri manjši povečavi in b) pri večji povečavi



Slika 28: LM posnetka delcev CA, pripravljenih z mletjem Boss classic cigaretnih filtrov a) nestarani in b) starani 1000 h



Slika 29: LM posnetka delcev CA, pripravljenih z mletjem IQOS cigaretnih filtrov a) nestarani in b) starani 1000 h



Slika 30: LM posnetka delcev PLA, pripravljenih z mletjem IQOS biofilma a) nestarani in b) starani 1000 h

4.5 Diskusija

Na podlagi rezultatov, pridobljenih z različnimi karakterizacijskimi tehnikami, lahko sklepamo, da so bili vsi pripravljene mikrodenci cigaretnih filtrov podvrženi razgradnji pri izpostavi UV sevanju, še posebej so bili razgradnji podvrženi CA cigaretni filtri, kar je posledično vplivalo na to, da smo z umetnim staranjem dosegli zmanjšanje delcev in spremembe oblike.

Na FTIR spektrih CA cigaretnih filtrov, tako klasičnih kot tudi IQOS, po umetnem staranju ni bilo vidnih sprememb v intenziteti in številu absorpcijskih trakov. Prav tako se absorpcijski trakovi po izpostavi UV sevanju pojavljajo pri enakih valovnih številih. FTIR spektra nestarane in umetno starane PLA IQOS biofilma pa sta se razlikovala le v prisotnosti in v intenziteti absorpcijskih trakov pri valovnih številih okoli 3320 cm^{-1} in 1270 cm^{-1} morebiti zaradi vsebnosti vode ali drugih VOC komponent, ki so se ujeli v PLA IQOS biofilmu med samo uporabo IQOS cigarete in se med staranjem izločili.

Pri primerjavi termičnih lastnosti nestaranih in umetno staranih CA mikrodencov cigaretnih filtrov ter PLA mikrodencov IQOS biofilma smo ugotovili boljše toplotno in UV obstojnost slednjih, ki so bili za 1000 h izpostavljeni UV sevanju. Na podlagi rezultatov simultane termične analize TGA/DSC smo izgubo mase pri T med 120 °C in 180 °C nestaranih in staranih CA cigaretnih filtrov in nestaranih PLA IQOS biofilma pripisali prisotnosti absorbirane vlage in/ali VOC komponent, kot posledica predhodne uporabe cigaret. Ta izguba mase je bila pri staranih CA mnogo manjša kot pri nestaranih. Način priprave CA vlaken ter drugačna uporaba pa sta lahko vzrok za razliko v poteku razpada CA Boss classic in CA IQOS cigaretnih filtrov. So pa CA cigaretni filtri imeli po izpostavi UV sevanju nekoliko višji delež vsebnosti ogljika (saj) in pepela.

Nasipna gostota pri obeh vrstah CA cigaretnih filtrov se je po umetnem staranju zvišala kot posledica zmanjšanja velikosti mikrodencov. Najvišjo vrednost nasipne gostote so imeli delci CA IQOS cigaretnih filtrov, kar smo pripisali razliki v načinu priprave CA vlaken in različni uporabi cigaret. Pri vrednostih nasipne gostote PLA IQOS biofilma nismo zasledili večjih sprememb.

S svetlobno mikroskopijo smo dobili vpogled v morfologijo referenčnega CA (Acros Organics), nestaranih in umetno staranih mikrodencov CA cigaretnih filtrov (klasičnih Boss classic, IQOS) ter PLA IQOS biofilma. LM posnetka mikrodencov CA Boss classic in CA IQOS cigaretnih filtrov sta se med seboj razlikovala predvsem v obliki in velikosti CA vlaken. Medtem ko imajo CA delci klasičnih cigaretnih filtrov bolj vlaknasto strukturo in so bolj podolgovate, paličaste oblike, so CA delci IQOS cigaretnih filtrov nepravilnih oblik in brez izrazite vlaknaste strukture, najverjetneje kot posledica drugačnega postopka priprave cigaretnega filtra. Glede na LM posnetke staranih delcev CA cigaretnih filtrov lahko ugotovimo, da je 1000 h izpostave UV sevanju pri obeh vrstah cigaret vodilo v zmanjšanje delcev. Pri PLA IQOS biofilmu pa

so delci po umetnem staranju ostali skoraj povsem nespremenjeni, ni prišlo do zmanjšanja velikosti delcev, kar je vsekakor povezano z dobro UV obstojnostjo polimera.

5 SKLEP

Cilj magistrskega dela je bil raziskati in primerjati vpliv sevanja UV svetlobe na degradacijo mikrodolcev iz dveh različnih vrst predhodno uporabljenih CA cigaretnih filtrov, klasičnih in ogrevanih tobačnih izdelkov, ki dodatno vsebujejo še PLA biofilm. Zaradi neustreznega odlaganja v naravo in izjemno počasne razgradnje cigaretni filtri v vsakdanjem življenju predstavljajo eno izmed najpogostejših vrst odpadkov. Zato smo v teoretičnem delu podrobneje opisali problematiko sintetičnih in polysintetičnih polimerov, mikroplastiko, predstavili in opisali različne cigaretno filtre, PLA, CA, ter opisali načine degradacije polimerov, s poudarkom na fotodegradaciji. Predstavili smo ugotovitve že opravljenih študij na temo degradacije različnih cigaretnih filtrov ter pri tem izpostavili vrsto uporabljenega materiala, metode priprave cigaretnih filtrov, vrsto uporabljenega umetnega staranja in glavne vplive degradacije na lastnosti cigaretnih filtrov. V eksperimentalnem delu smo za modelne uporabljene filtre izbrali klasične cigarete znamke Boss classic in ogrevane tobačne izdelke blagovne znamke IQOS. Mikrodolce cigaretnih filtrov smo pripravili po postopku mletja z vibracijskim krogličnim mlinom. PLA IQOS biofilm smo po mletju še dodatno sejali skozi sito, z namenom, da bi pri izpostavi UV sevanju med cigaretnimi filtri zagotovili primerljive velikosti delcev. Vzorce smo umetno starali 1000 h v UV komori.

Spremembe v kemijski strukturi smo določili s FTIR spektroskopijo. Ta je pokazala, da se cigaretni filtri po umetnem staranju niso kemijsko spremenili. UV sevanje za 1000 h pri cigaretnih filtrih torej ni vplivalo na spremembe v njihovi kemijski sestavi.

S simultano termično analizo TGA/DSC nestaranih in umetno staranih cigaretnih filtrov smo zabeležili prisotnost vlage ali VOC komponent v nestaranih cigaretnih filtrih. Opazili smo tudi navidezno zvišanje vsebnosti ogljika (saj) pri umetno staranih CA cigaretnih filtrih, verjetno zaradi odstranitve H₂O in VOC komponent pri izpostavi UV sevanju. Razlika v postopku priprave CA cigaretnih filtrov je vplivala na razliko v poteku razpada Boss classic in IQOS cigaretnih filtrov. Medtem ko se je toplotna stabilnost PLA biofilma po umetnem staranju izboljšala. Ugotovimo torej lahko, da je UV sevanje CA cigaretnih filtrov vplivalo na zmanjšanje delcev, delci PLA biofilma pa se po umetnem staranju niso bistveno spremenili.

Rezultati meritev nasipne gostote so pokazali, da je umetno staranje pri CA cigaretnih filtrih vplivalo na višje vrednosti nasipne gostote, ki smo jo pripisali zmanjšanju velikosti delcev. Pri PLA IQOS biofilmu pa sprememb v nasipni gostoti med nestaranim in umetno staranim biofilmom nismo zaznali.

Vpliv UV sevanja na morfološke lastnosti CA cigaretnih filtrov in PLA IQOS biofilma smo raziskali s svetlobno mikroskopijo. Ugotovili smo, da so se delci CA po umetnem staranju zmanjšali, spremenila se je tudi njihova oblika. Velikost delcev PLA biofilma pa je ostala praktično nespremenjena. S tem smo lahko delno potrdili predpostavko,

da UV sevanje lahko pospeši razpad mikroplastike cigaretnih filtrov in s tem povzroči zmanjšanje delcev.

Z ozirom na dobljene rezultate lahko pričakujemo, da bi degradacijo cigaretnih filtrov lahko pospešili že s podaljšanjem časa izpostave UV sevanju ali z dodatnim vplivom drugega abiotičnega dejavnika (npr. vode, povišane temperature, temperaturno cikliraje), ki bi pripomogel k hitrejšemu zmanjšanju delcev. Razgradnjo cigaretnih filtrov bi morda lahko izboljšali tudi z uporabo drugega postopka priprave mikrodelcev z optimiziranimi parametri priprave (npr. daljši čas mletja, mletje s predhodnim zamrzovanjem cigaretnih filtrov v tekočem dušiku,...) in metode degradacije.

Seveda pa na degradacijo cigaretnih filtrov močno vplivajo lastnosti sestavin, polimera. To pomeni, da bi v prihodnje na področju degradacije cigaretnih filtrov lahko opravili študije, ne samo s spremenjenim načinom degradacije, ampak tudi z uporabo dodatkov, kot so fotosenzibilizatorji, ki pospešijo razpad polimera. Kljub številnim opravljenim raziskavam na področju degradacije cigaretnih filtrov pa je danes vedno več raziskav in razvoja usmerjenih tudi v uporabo okolju prijaznejših materialov v cigaretnih filterih, ki bi prav tako vplivali na lažje in enostavnejše odstranjevanje cigaretnih filtrov iz narave ter s tem na zmanjšanje obremenitve okolja.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Žigon, *Uvod v polimere: zapiski predavanj*, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2006.
- [2] Plastics Europe, *Plastics – the Facts 2022*, *Plast. – Facts 2022*. (2022) 1–81. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- [3] F. Belzagui, V. Buscio, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Vilaseca, Cigarette butts as a microfiber source with a microplastic level of concern, *Sci. Total Environ.* 762 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144165>.
- [4] M.C.B. Araújo, M.F. Costa, J.S. Silva-Cavalcanti, A.C. Duarte, V. Reis, T.A. Rocha-Santos, J.P. da Costa, V. Girão, Different faces of cigarette butts, the most abundant beach litter worldwide, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 48926–48936. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19134-w>.
- [5] D.I. Korobushkin, P.G. Garibian, L.A. Pelgunova, A.S. Zaitsev, The earthworm species *Eisenia fetida* accelerates the decomposition rate of cigarette butts on the soil surface, *Soil Biol. Biochem.* 151 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.108022>.
- [6] T.E. Novotny, K. Lum, E. Smith, V. Wang, R. Barnes, Cigarettes butts and the case for an environmental policy on hazardous cigarette waste, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 6 (2009) 1691–1705. <https://doi.org/10.3390/ijerph6051691>.
- [7] G. Bonanomi, G. Maisto, A. De Marco, G. Cesarano, M. Zotti, P. Mazzei, G. Libralato, A. Staropoli, A. Siciliano, F. De Filippis, A. La Stora, A. Piccolo, F. Vinale, A. Crasto, M. Guida, D. Ercolini, G. Incerti, The fate of cigarette butts in different environments: Decay rate, chemical changes and ecotoxicity revealed by a 5-years decomposition experiment, *Environ. Pollut.* 261 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114108>.
- [8] W. Ali, H. Ali, S. Gillani, P. Zinck, S. Souissi, Polylactic acid synthesis, biodegradability, conversion to microplastics and toxicity: a review, *Environ. Chem. Lett.* 832 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01564-8>.
- [9] M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications, *Procedia Eng.* 42 (2012) 1402–1413. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>.
- [10] S. Teixeira, K.M. Eblagon, F. Miranda, M.F. R. Pereira, J.L. Figueiredo, Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications, *C J. Carbon Res.* 7 (2021) 1–42. <https://doi.org/10.3390/c7020042>.
- [11] A. De Fenzo, M. Giordano, L. Sansone, A clean process for obtaining high-quality cellulose acetate from cigarette butts, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma13214710>.
- [12] G. Gorrasi, R. Pantani, Hydrolysis and Biodegradation of Poly (lactic acid), in: L.D.L. M., R. Androsch (Eds.), *Synth. Struct. Prop. Poly(Lactic Acid)*, 2018: pp. 119–151. <https://doi.org/10.1007/12>.
- [13] M. Czayka, M. Fisch, Effects of electron beam irradiation of cellulose acetate cigarette filters, *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 874–878. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.03.003>.

- [14] F.X. Joly, M. Coulis, Comparison of cellulose vs. plastic cigarette filter decomposition under distinct disposal environments, *Waste Manag.* 72 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.023>.
- [15] N. Yadav, M. Hakkarainen, Degradation of Cellulose Acetate in Simulated Aqueous Environments: One-Year Study, *Macromol. Mater. Eng.* 307 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/mame.202100951>.
- [16] Q. Chevalier, H. El Hadri, P. Petitjean, M. Bouhnik-Le Coz, S. Reynaud, B. Grassl, J. Gigault, Nano-litter from cigarette butts: Environmental implications and urgent consideration, *Chemosphere.* 194 (2018) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.158>.
- [17] T. Ishigaki, W. Sugano, M. Ike, H. Taniguchi, T. Goto, M. Fujita, Effect of UV irradiation on enzymatic degradation of cellulose acetate, *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002) 505–510. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00197-0).
- [18] A. Amobonye, P. Bhagwat, S. Singh, S. Pillai, Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes, *Sci. Total Environ.* 759 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143536>.
- [19] B.K.H. Lim, E.S. Thian, Biodegradation of polymers in managing plastic waste — A review, *Sci. Total Environ.* 813 (2022) 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>.
- [20] D. Danso, J. Chow, W.R. Streit, Plastics: Environmental and Biotechnological Perspectives on Microbial Degradation, *Appl. Environ. Microbiol.* 85 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1128/AEM.01095-19>.
- [21] I. Nikolopoulou, O. Piperagkas, S. Moschos, H. Karayanni, Bacteria Release from Microplastics into New Aquatic Environments, *Diversity.* 15 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.3390/d15010115>.
- [22] G. Scott, Standards for environmentally biodegradable plastics, in: R. Smith (Ed.), *Biodegrad. Polym. Ind. Appl.*, Woodhead Publishing Limited, 2005: pp. 313–335.
- [23] H. Fesseha, F. Abebe, Degradation of Plastic Materials Using Microorganisms: A Review, *Public Heal. – Open J.* 4 (2019) 57–63. <https://doi.org/10.17140/PHOJ-4-136>.
- [24] J. Svedin, Photodegradation of macroplastics to microplastics: A laboratory study on common litter found in urban areas, Lulea University of Technology, 2020.
- [25] Microplastics, *Hann. Re.* (2022) 1.
- [26] H. Park, B.S. Park, Review of microplastic distribution, toxicity, analysis methods, and removal technologies, *Water.* 13 (2021) 1–29. <https://doi.org/10.3390/w13192736>.
- [27] First Sentier MUFG Sustainable Investment Institute, Microplastic pollution: and issues consequences the causes, for investors, 2021.
- [28] C. Campanale, C. Massarelli, I. Savino, V. Locaputo, V.F. Uricchio, A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020) 1–26. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041212>.

- [29] E.G. Gamarro, V. Costanzo, Chemical components of (micro)plastics, in: *Microplastics Food Commod. A Food Saf. Rev. Hum. Expo. through Diet. Sources*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022: pp. 1–99. <https://doi.org/10.4060/cc2392en>.
- [30] H. Kurmus, A. Mohajerani, The toxicity and valorization options of cigarette butts, *Waste Manag.* 104 (2020) 104–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.011>.
- [31] D. Hoffmann, I. Hoffmann, The changing cigarette, 1950-1995, *J. Toxicol. Environ. Health.* 50 (1997) 307–364. <https://doi.org/10.1080/009841097160393>.
- [32] N. Koutela, E. Fernández, M.L. Saru, E. Psillakis, A comprehensive study on the leaching of metals from heated tobacco sticks and cigarettes in water and natural waters, *Sci. Total Environ.* 714 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136700>.
- [33] Philip Morris International, Full list of ingredients in non-tobacco components used in Philip Morris International heated tobacco products manufactured for sale in Europe, 2021.
- [34] Philip Morris Products S.A., Tobacco Heating System (IQOS) Briefing Document, 2017.
- [35] B. Davis, M. Williams, P. Talbot, IQOS: Evidence of pyrolysis and release of a toxicant from plastic, *Tob. Control.* 28 (2019) 34–41. <https://doi.org/10.1136/tobaccocontrol-2017-054104>.
- [36] E. Rudnik, Compostable polymer materials – definitions, structures and methods of preparation, in: *Compost. Polym. Mater.*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2019: pp. 11–48. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099438-3.00002-1>.
- [37] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 9 (2010) 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [38] H.J. Endres, A. Siebert Raths, Performance Profile of Biopolymers Compared to Conventional Plastics, in: J.E. McGrath, M.A. Hickner, R. Hofer (Eds.), *Polym. Sci. A Compr. Ref.*, Elsevier Inc., 2013: pp. 317–353.
- [39] T. Casalini, F. Rossi, A. Castrovinci, G. Perale, A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7 (2019) 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>.
- [40] S. Zepnik, T. Hildebrand, S. Kabasci, H.-J. Ra-dusch, T. Wodke, Cellulose Acetate for Thermoplastic Foam Extrusion, in: J. Kadla, T.G.M. Van De Ven (Eds.), *Cellul. - Biomass Convers.*, InTech, 2013: pp. 17–44. <https://doi.org/10.5772/56215>.
- [41] N. Yadav, M. Hakkarainen, Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation, *Chemosphere.* 265 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128731>.
- [42] G.C. R., Production of cellulose acetate from agricultural residues, in: Calvin

- Roberson (Ed.), *Cellul. Acetate Prop. Uses Prep.*, Nova Science Publishers, Inc., 2019: pp. 201–229.
- [43] V.F. Uryash, V.I. Petkov, T.B. Khlyustuva, N.Y. Kokurina, V.N. Larina, K. V. Otvagina, *Thermodynamics of Acetates and Nitrates of Cellulose and Their Plastification*, in: C. Robertson (Ed.), *Cellul. Acetate Prop. Uses Prep.*, Nova Science Publishers, Inc., 2019: pp. 1–139.
- [44] S. Gaan, L. Mauclaire, P. Rupper, V. Salimova, T.T. Tran, M. Heuberger, *Thermal degradation of cellulose acetate in presence of bis-phosphoramidates*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 90 (2011) 33–41. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2010.10.005>.
- [45] J.R. Fried, *Polymer Degradation and the Environment*, in: *Polym. Sci. Technol.*, 3rd ed., Pearson Education, Inc., 2014: pp. 261–280.
- [46] N.C. Billingham, *Degradation and Stabilization of Polymers*, in: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), *Mater. Sci. Technol. Corros. Environ. Degrad.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000: pp. 470–524. <https://doi.org/10.1002/9783527619306>.
- [47] M. Gašperlin, *Varovalni izdelki za sončenje*, (2018) 1–10.
- [48] T. Rijavec, *Delovanje sončne svetlobe na vlakna: Absorpcija svetlobe, emisijski pojavi in svetlobna obstojnost*, *Tekstilec.* 43 (2000) 86–102.
- [49] K. Hosono, A. Kanazawa, H. Mori, T. Endo, *Photodegradation of Cellulose Acetate Film in the Presence of Benzophenone as a Photosensitizer*, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 3235–3239. <https://doi.org/10.1002/app.26386>.
- [50] G. Bonanomi, G. Incerti, G. Cesarano, S.A. Gaglione, V. Lanzotti, *Cigarette butt decomposition and associated chemical changes assessed by ¹³C CPMAS NMR*, *PLoS One.* 10 (2015) 1–16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0117393>.
- [51] R.M. Robertson, W.C. Thomas, J.N. Suthar, D.M. Brown, *Accelerated degradation of cellulose acetate cigarette filters using controlled-release acid catalysis*, *Green Chem.* 14 (2012) 2266–2272. <https://doi.org/10.1039/c2gc16635f>.
- [52] A. Doyan, C. Lee Long, M. Roil Bilan, K.A. Kurnia, S. Susilawati, S. Prayogi, T. Narkkun, K. Faungnawakij, *Cigarette Butt Waste as Material for Phase Inverted Membrane Fabrication Used for Oil Water Emulsion Separation*, *Polym.* 2021. 13 (2021) 1–15.
- [53] T.S. Blankenship, R. Mokaya, *Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity*, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2552–2562. <https://doi.org/10.1039/c7ee02616a>.
- [54] Q. Xiong, Q. Bai, C. Li, H. Lei, C. Liu, Y. Shen, H. Uyama, *Cost-Effective, Highly Selective and Environmentally Friendly Superhydrophobic Absorbent from Cigarette Filters for Oil Spillage Clean up*, *Polym.* 2018. 10 (2018) 1–16.
- [55] A. Mohajerani, S. Qun Hui, C. Shen, J. Suntovski, G. Rodwell, H. Kurmus, M. Hana, M.T. Rahman, *Implementation of Recycling Cigarette Butts in Lightweight Bricks and a Proposal for Ending the Littering of Cigarette Butts in Our Cities*, *Materials* 2020. 13 (2020) 1–33. [55](https://web-p-ebscohost-</p></div><div data-bbox=)

- com.fontys.idm.oclc.org/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=86def0b2-9cd0-4633-ac09-f0f20b54f883%40redis.
- [56] J.M. Thompson, *Infrared Spectroscopy*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018.
- [57] W. Grellmann, S. Seidler, *Polymer Testing*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, 2013.
- [58] Ž. Močilnik, *Nanokompoziti polistirena in nemodificiranih celuloznih nanokristalov ali nanovlaken, pripravljenih s predelavo v talini: diplomsko delo*, 2021.
- [59] J. Van Humbeeck, *Simultaneous Thermal Analysis*, in: *Handb. Therm. Anal. Calorim.*, 1998: pp. 497–508. [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80014-9](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80014-9).
- [60] European Medicines Agency, *ICH guideline Q4B Annex 13 to Note for Evaluation and Recommendation of Pharmacopoeial Texts for Use in the ICH Regions on Bulk Density and Tapped Density of Powders – General Chapter*, (2010) 1–8. http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2010/09/WC500097055.pdf.
- [61] World health organization, *Bulk Density and Tapped Density of Powders*, WHO. (2012) 1–6. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19942060.2014.11015516%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161%5Cnhttp://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991%5Cnhttp://www.scielo.cl/pdf/udecada/v15n26/art06.pdf%5Cnhttp://www.scopus.com/i>.
- [62] G. Youssef, *Characterization of polymers*, in: *Appl. Mech. Polym.*, Elsevier, 2022: pp. 273–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821078-9.00016-8>.
- [63] S. Ebnesajjad, *Surface and Material Characterization Techniques*, in: *Surf. Treat. Mater. Adhes. Bond.*, 2nd ed., William Andrew Publishing, 2014: pp. 39–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6>.
- [64] V.O. Topuzyan, G.A. G., *On the release of a toxicant from PLA film filter on iQOS heat stick*, *Engineering*. (2018) 1–6.
- [65] R.R. Baker, *A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 11 (1987) 555–573. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(87\)85054-4](https://doi.org/10.1016/0165-2370(87)85054-4).
- [66] H.S. Barud, A.M. de Araújo Júnior, D.B. Santos, R.M.N. de Assunção, C.S. Meireles, D.A. Cerqueira, G. Rodrigues Filho, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*, *Thermochim. Acta*. 471 (2008) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.02.009>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Strukturna formula PLA	9
Slika 2: Strukturna formula CA	11
Slika 3: Razdelitev elektromagnetnega valovanja [47]	12
Slika 4: Cigarete a) klasične Boss classic in b) IQOS HEETS	19
Slika 5: Cigaretna filtra a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilm	20
Slika 6: Vibracijski mlin Millmix 20 za mletje materialov	21
Slika 7: Mlevna bobna in mlevna telesa iz nerjavnega jekla za mletje materialov	21
Slika 8: LM posnetki nestaranih mletih cigaretnih filtrov a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilm	22
Slika 9: Komora za Xenon test (Q-SUN Xe-3)	23
Slika 10: CA cigaretni filtri in PLA IQOS biofilm po 1000 h izpostave UV sevanju	24
Slika 11: LM posnetki mletih cigaretnih filtrov a) CA Boss classic in b) CA IQOS ter c) PLA IQOS biofilma po umetnem staranju	25
Slika 12: Priprava za merjenje nasipne gostote	28
Slika 13: FTIR spektri CA nestaranih zmletih filtrov obeh vrst cigaret ter referenčnega CA	31
Slika 14: FTIR spektra nestaranih in umetno staranih zmletih CA Boss classic cigaretnih filtrov	31
Slika 15: FTIR spektra nestaranih in umetno staranih zmletih CA IQOS cigaretnih filtrov	32
Slika 16: FTIR spektra nestaranega in umetno staranega zmletega PLA IQOS biofilma	32
Slika 17: TGA/DTG analiza nestaranih in umetno staranih mikrodlecev CA Boss classic	34
Slika 18: TGA/DTG analiza nestaranih in umetno staranih mikrodlecev CA IQOS cigaretnih filtrov	35
Slika 19: TGA/DTG analiza nestaranega in umetno staranih mikrodlecev PLA IQOS biofilma	35
Slika 20: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodlecev CA Boss classic cigaretnih filtrov	36
Slika 21: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodlecev CA Boss classic cigaretnih filtrov	37
Slika 22: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodlecev CA IQOS cigaretnih filtrov	38
Slika 23: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodlecev CA IQOS cigaretnih filtrov	39
Slika 24: TGA, DTG in DSC analiza nestaranih mikrodlecev PLA IQOS biofilma	40
Slika 25: TGA, DTG in DSC analiza umetno staranih mikrodlecev PLA IQOS biofilma	41
Slika 26: Povprečna nasipna gostota mikrodlecev CA iz cigaretnih filtrov in mikrodlecev PLA biofilma	42

Slika 27: LM posnetka referenčnega celuloznega acetata (Acros Organics) a) pri manjši povečavi in b) pri večji povečavi	44
Slika 28: LM posnetka delcev CA, pripravljenih z mletjem Boss classic cigaretnih filtrov a) nestarani in b) starani 1000 h	45
Slika 29: LM posnetka delcev CA, pripravljenih z mletjem IQOS cigaretnih filtrov a) nestarani in b) starani 1000 h	46
Slika 30: LM posnetka delcev PLA, pripravljenih z mletjem IQOS biofilma a) nestarani in b) starani 1000 h	47

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Pregled objav na temo degradacije cigaretnih filtrov	18
Tabela 2: Rezultati simultane termične analize TGA/DSC nestaranih in umetno staranih CA cigaretnih filtrov in PLA biofilma	34

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

- T_m - temperatura tališča (°C)
 T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)
 n - številno
 $T_{50\%}$ - razpolovna doba (leto)
 $T_{99\%}$ - celoten čas razgradnje (leto)
 C_p - specifična toplotna kapaciteta (J/g·°C)
 ρ_{nasipna} - nasipna gostota prahu (g/mL)
 m_{nasipna} - masa nasipanega prahu (g)
 V_{nasipni} - nasipni volumen prahu (mL)
 T_{d1} - temperatura prve degradacije/razpada (°C)
 T_{d2} - temperatura druge degradacije/razpada (°C)
 ΔY - delež razpada (%)
 T_{ds} - temperatura degradacije/razpada saj (°C)
 m_p - masa pepela (g)
 m_v - masa vzorca (g)
 $m_{\text{polne epice}}$ - masa steklene epice, napolnjene s prahom (g)
 $m_{\text{prazne epice}}$ - masa prazne, posušene steklene epice (g)
 V_{epice} - volumen steklene epice (mL)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

- CA - celulozni acetat (uporabljeno kot samostalnik in pridevnik)
IQOS - opustiti klasično kajenje (ang. I Quit Ordinary Smoking)
PLA - polimlečna kislina (ang. polylactic acid) (uporabljeno kot samostalnik in pridevnik)
UV - ultravijolično
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (ang. Fourier transform infrared spectroscopy)
TGA - termogravimetrična analiza (ang. thermogravimetric analysis)
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija (ang. differential scanning calorimetry)
DTG - derivativna termogravimetrična analiza (ang. derivative thermogravimetric analysis)
LM - svetlobna mikroskopija (ang. light microscopy)
PCL - polikaprolakton (ang. polycaprolactone)
ECHA - Evropska agencija za kemikalije (ang. The European Chemicals Agency)
PGA - poliglikolna kislina (ang. polyglycolic acid)
PLLA - poli(L-laktid)
PDLA - poli(D-laktid)
PDLLA - poli(DL-laktid)
ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča (ang. ring opening polymerization)
PPC - poli(propilen karbonat) (ang. polypropylene carbonate)
PBS - poli(butilen sukcinat)
PTMC - politrimetilen karbonat (ang. polytrimethylene carbonate)
PBSA - poli(butilen sukcinat-ko-adipat) (ang. polybutylene succinate-co-adipate)
PBAT - poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (ang. polybutylene adipate-co-terephthalate)
PHB - polihidroksi butirat
DI - deionizirana voda
RH - relativna vlažnost (ang. relative humidity)
PE - polietilen
ZDA - Združene države Amerike
ATR - oslabljen popolni odboj (ang. Attenuated Total Reflection)
VOC - lahkoahlapne komponente (ang. volatile organic compound)
npr. - na primer
idr. - in drugo
ang. - angleško
oz. - oziroma
t. j. - to je
t. i. - tako imenovani