



PHA-MUOVIN MAHDOLLISUUDET MUOVIKRIISIN RATKAISEMISESSA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Ympäristötekniikan kandidaatintyö

2022

Annika Sopo

Tarkastaja: Apulaisprofessori Ville Uusitalo

Ohjaaja: Nuorempi tutkija Lauri Leppäkoski

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Energy Systems

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Annika Sopo

PHA-muovin mahdollisuudet muovikriisin ratkaisemisessa

Ympäristötekniikan kandidaatintyö

2022

38 sivua, 5 kuvaa ja 1 taulukko

Tarkastaja: Apulaisprofessori Ville Uusitalo

Ohjaaja: Nuorempi tutkija Lauri Leppäkoski

Avainsanat: muovikriisi, biomuovit, PHA, polyhydroksialkanoaatti

Muovikriisi on yksi aikamme suurimmista ympäristöhaasteista. Sen syinä voidaan pitää muovituotannon käyttämien raaka-aineiden ongelmallisia ominaisuuksia sekä puutteellisia tai kokonaan vääränlaisia muovin käsittely- ja kierrätyskäytänteitä. Fossiiliset luonnonvarat, öljy, maakaasu ja hiili, kattavat noin 99 % muovituotannon raaka-aineista. Fossiilimuovit aiheuttavat elinkaarensa aikana runsaasti kasvihuonekaasupäästöjä, mikä voimistaa ilmastomuutosta. Lisäksi fossiilimuovit biohajoavat hitaasti, minkä vuoksi ne kumuloituvat ympäristöön aiheuttaen ympäristön saastumista. Vaihtoehtoiset biomuovit eivät nekään ole ongelmattomia, sillä osa biomuoveista ei ole biohajoavia, ja toisaalta hajoavienkin biomuovien maatumisen ei luonnossa välttämättä tapahdu täydellisesti. Lisäksi biomuovien raaka-aineena käytetään runsaasti viljelykasveja, joiden viljeleminen vie tilaa ruoantuotannolta.

Polyhydroksialkanoaatit eli PHA-muovit ovat biopohjaisia ja biohajoavia polyestereitä. PHA-muoveja muodostuu luonnollisesti bakteerisoluissa, jossa ne toimivat hiilen ja energian varastona. PHA-muovit pystyvät vastaamaan suurimpaan osaan muovikriisin ongelmista. Raaka-aineena PHA-tuotannossa käytetään pääsääntöisesti erilaisia jätteitä ja sivuvirtoja, joten ne eivät kilpaile maatalousmaasta ruoantuotannon kanssa. PHA:n hiilijalanjälki on pieni, sillä uusiutuviin raaka-aineisiin pohjautuneena niihin sitoutunut hiili kiertää ekosysteemissä. Toisaalta PHA-muovit ovat myös kompostoituvia, mikä vähentää ympäristön saastumista. Lisätutkimuksella ja PHA:n ominaisuuksia kehittämällä ne kykenevät mahdollisesti korvaamaan fossiilimuoveja eri käyttötarkoituksissa ja viemään muovituotantoa kohti tulevaisuuden kiertotaloutta.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Energy Systems

Environmental Technology

Annika Sopo

The potential of PHA-plastics in resolving the plastic crisis

Bachelor's thesis

2022

38 pages, 5 figures and 1 table

Examiner: Associate Professor Ville Uusitalo

Ohjaaja: Junior Researcher Lauri Leppäkoski

Keywords: plastic crisis, bioplastics, PHA, polyhydroxyalkanoates

Plastic crisis is one of the greatest environmental challenges of our time. It can be defined that the main causes for the crisis are not only the challenges of the main feedstocks used in plastic industries but also the insufficient or completely wrong habits to handle and recycle plastics. Fossil resources, which includes crude oil, natural gas and coal, cover approximately 99 % of the total feedstock of world's plastic production. During their life cycle, fossil-based plastics release large amount of greenhouse gases which is known to intensify the climate change. Furthermore, fossil-based plastics are known to biodegrade slowly what is the reason for plastics accumulation into the environment and cause of environmental pollution. To continue, alternative bioplastics can be harmful as well. Although some of the bioplastics are biodegradable, some of them are not. It is also known that for the completely biodegradation, the biodegradable plastics must confront the certain environmental conditions. Moreover, many bioplastics use cultivated plants as their feedstock which may cause competition of the agricultural land with food production.

Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are bio-based and biodegradable polyesters. PHAs are created in bacterial cells in which they are known to act as the storage for the carbon and energy. PHAs can be the solution to many problems of the plastic crisis. As a feedstock, PHA production uses mostly wastes and side streams. Therefore, PHAs do not compete of the agricultural land with food production. PHAs carbon footprint is quite low because it is based on renewable feedstocks. Also, PHAs are compostable which have positive effects to environmental pollution. By further investigation and improving the properties of PHAs, they can possibly replace the conventional plastics and lead plastic industry towards the circular economy of the future.

LYHENNELUETTELO

LCL	Pitkä monomeeriketju (long chain-length monomer)
MCL	Keskipitkä monomeeriketju (medium chain-length monomer)
PBAT	Polybutyleeni-adipaatti-tereftalaatti
PBS	Polybutyleenisukkinaatti
PCL	Polykaprolaktoni
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteenitereftalaatti
PF	Fenoliformaldehydi
PHA	Polyhydroksialkanoaatti
PHB	Poly(3-hydroksibutyraatti)
PLA	Polylaktidi
Poly(3HB-co-3HHx)	Poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksiheksanoaatti)
Poly(3HB-co-3HV)	Poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleraatti)
Poly(3HHx-co-3HO)	Poly(3-hydroksikesanoaatti-ko-3-hydroksioktanoaatti)
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinylikloridi
SCL	Lyhyt monomeeriketju (short chain-length monomer)
SMF	Vedenalainen fermentaatio (submerged fermentation process)
SSF	Fermentaatio kiinteällä alustalla (solid-state fermentation)
UP	Tyydyttymätön polyesteri

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenneluettelo

Sisällysluettelo

1. Johdanto.....	6
2. Aikamme muovikriisi.....	8
2.1. Muovituotanto nyt.....	8
2.1.1. Perinteiset fossiilimuovit	9
2.1.2. Biomuovit	10
2.2. Muovikriisin syyt	12
2.2.1. Perinteisten fossiilimuovien ominaisuudet ja ongelmat	12
2.2.2. Muovia päätyy kaatopaikoille tai ympäristöön.....	14
2.2.3. Biomuovien ongelmat.....	15
3. PHA-muovit osana muovikriisin ratkaisua	18
3.1. Yleistä PHA-muoveista.....	18
3.1.1. Kemiallinen rakenne	20
3.1.2. Valmistusmenetelmät.....	21
3.1.3. Ominaisuudet ja käyttökohteet	23
3.2. Tuotannon ongelmat ja mahdollisuudet	25
4. PHA-muovin mahdollisuudet muovikriisin ratkaisemisessa.....	28
5. Yhteenveto.....	30
Lähteet	34

1. Johdanto

Muovin tuotantomäärien kasvu viimeisten vuosikymmenten aikana on ollut huomattavan nopeaa. Vuonna 2009 muovia tuotettiin maailmanlaajuisesti 250 miljoonaa tonnia. Kymmenen vuotta myöhemmin, vuonna 2019, ihmiskunta tuotti muovia jo 368 miljoonaa tonnia. (Statista 2021a, 2.) Tulevaisuudessa muovia tuotetaan yhä enemmän, sillä vuonna 2050 tuotannon on ennustettu olevan 590 miljoonaa tonnia (IEA 2020). Muovituotannosta onkin aiheutunut yhteiskunnallemme yksi aikamme suurimmista ympäristöhaasteista, muovikriisi (Janvier et al. 2022, 2).

Muovikriisin syinä voidaan pitää tuotannossa käytettyjen raaka-aineiden ongelmallisia ominaisuuksia sekä puutteellisia tai kokonaan vääränlaisia muovin käsittely- ja kierrätyskäytänteitä. Fossiiliset luonnonvarat, kuten öljy, maakaasu ja hiili, ovat edelleen muovituotannon pääasiallisia raaka-aineita (Skoczinski et al. 2021, 3). Petrokemiallisista lähteistä valmistettu fossiilimuovi aiheuttaa elinkaarensa aikana suuret kasvihuonekaasupäästöt, ja samaan aikaan 53, 8 % maailmalla syntyneestä muovijätteestä päätyy kaatopaikoille tai ympäristöön. Kasvihuonekaasuilla on negatiivinen vaikutus ilmastonmuutokseen ja pois heitetyillä muoveilla ympäristön saastumiseen. (Rhodes 2008, 338; Statista 2021d, 5). Toisaalta fossiilimuoveilla on monia hyviä ominaisuuksia, joiden vuoksi niitä tarvitaan myös tulevaisuudessa (Kurri et al. 2002, 20). Tämän vuoksi on pyritty kehittämään vaihtoehtoisia muoveja. Vuonna 2019 biomuovien osuus maailman muovituotannosta oli noin 1 % eli 3,8 miljoonaa tonnia (Statista 2021c, 3). Potentiaalisina fossiilimuovien korvaajina pidetyillä biomuoveilla on kuitenkin myös omat ongelmansa, koska niiden ympäristöystävällistä luonnetta ei voida automaattisesti olettaa. Lisäksi osa niistä käyttää raaka-aineenaan viljelykasveja, mikä lisää kilpailua ruoantuotannon kanssa (European Bioplastics 2021; de Castro et al. 2021, 822).

Polyhydroksialkanoaatit eli PHA-muovit ovat biopohjaisia ja biohajoavia polyestereitä, jotka voidaan kompostoida. PHA-muoveja voidaan valmistaa täysin biologisesti, sillä niitä muodostuu luonnollisesti bakteerisoluisissa, joissa ne toimivat solun energian ja hiilen varastoina. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617–618; de Castro et al. 2021, 814.) PHA-muovit

ovat olleet kasvavan kiinnostuksen kohde muoviteollisuudessa juuri sen vuoksi, että ne pystyvät vastaamaan muovikriisin ongelmiin. Niiden ilmastovaikutus on fossiilimuoveja vähäisempi ja ne kompostoituvat ympäristössä (Muovipoli et al. 2020, 28, 34). Lisäksi niiden tuotannossa käytetään raaka-aineena pääasiassa jätteitä ja sivuvirtoja, jolloin maatalousmaa jää ruoantuotannolle (Castilho et al. 2009, 5999–6005).

Tässä kandidaatintyössä tutustutaan muovikriisin syihin sekä PHA-muoveihin, niiden valmistukseen, ominaisuuksiin ja käyttökohteisiin. Työssä pyritään löytämään vastauksia siihen, miten PHA-muovit pystyvät vastaamaan muovikriisin ongelmiin. Työssä pohditaan, miten PHA-muovit voisivat korvata perinteisiä fossiilimuoveja muovituotannossa, millainen vaikutus PHA-muoveilla on muihin ympäristökestävyyden haasteisiin ja toisaalta mitä haasteita PHA-muoveilla itsellään on. Tutkimus on toteutettu kirjallisuuskatsauksena, jonka aineistoa on haettu pääasiassa etsimällä lähteitä Lappeenrannan-Lahden teknillisen yliopiston tiedekirjaston tietokannasta sekä muista verkkolähteistä, kuten Scopuksesta ja Google Scholarista. Lähteiksi pyrittiin löytämään mahdollisimman paljon tieteelliseen tutkimukseen perustuvia lähteitä, mutta myös muita lähteitä käytettiin. Eri lähteiden välillä oli havaittavissa työn luotettavuuteen vaikuttavia ristiriitoja, mutta hyvän kokonaiskuvan saamiseksi lähteitä pyrittiin yhdistelemään.

2. Aikamme muovikriisi

Muovikriisi kuuluu aikamme suurimpiin ympäristöhaasteisiin. Muovia löytyy kaikkialta maapallolta – meristä, maaperästä, juomavedestä, eläinten ja ihmisten kehoista sekä ilmasta. (Janvier et al. 2022, 2.) Muovikriisin selkeimpiä merkkejä ovat ilmaston lämpeneminen ja ympäristön saastuminen muovivirokista. Kun muovikriisiä on pyritty ratkaisemaan biomuoveilla, on se tuottanut mm. kilpailua maatalousmaan käytöstä ruoantuotannon kanssa (de Castro et al. 2021, 815, 823). Lisäksi muoviongelmaan voi liittyä vielä tuntemattomia seurauksia. Esimerkiksi mikromuovien terveysvaikutuksia elimistössä ei vielä tarkkaan tiedetä (Leslie et al. 2022, 1). Tässä kappaleessa esitellään tämänhetkistä muovituotantoa ja toisaalta pureudutaan muovikriisin ongelmiin ja syihin.

2.1. Muovituotanto nyt

Muovit ovat ihmisen valmistamia polymeerimateriaaleja, jotka muovautuvat paineen ja lämmön avulla halutun muotoisiksi kappaleiksi. Polymeerit ovat suuria makromolekyylejä, joita muodostuu, kun monomeerit eli polymeeriketjun pienimmät yksiköt reagoivat keskenään ja muodostavat suuria ketjumaisia tai verkkomaisia rakenteita. (Järvinen et al. 2008, 19; Metalliteollisuuden keskusliitto 2001, 9.) Muovit voivat olla luonnonmuoveja, ihmisen synteettisesti valmistamia muoveja tai kemiallisesti muokattuja luonnonmuoveja (Kurri et al. 2002, 17).

Muoveja voidaan jaotella monella eri tavalla, eikä luokittelu ole kirjallisuudessa yksiselitteistä. Tämä johtuu siitä, että muoviterminologia on yhä epätäsmällistä. (Kurri et al. 2002, 17.) Yksi kierrätysmahdollisuuksien näkökulmasta merkityksellinen ominaisuus on muovien tapa käyttäytyä, kun niitä työstetään (Järvinen et al. 2008, 22). Kurri et al. mukaan (2002) kestumuoveja (thermoplastics) voidaan sulattaa, muotoilla uudelleen ja jähmettää toistuvasti. Sen sijaan kertamuoveille (thermoset polymers) on annettava niiden lopullinen muoto ennen täydellistä kovettumista, sillä niiden kemiallinen rakenne hajoaa työstön yhteydessä. Sama ominaisuus antaa kertamuoveille kuitenkin hyvän mekaanisen- ja

lämmönkestävyyden. Elastomeerit ovat muoveja, joiden rakenteella on suuri liikkuvuus ja palautumiskyky. Elastomeereja ovat kumit ja termoplastiset elastit. Jälkimmäisellä ryhmällä on kestumuovien kaltainen työstettävyys, joten niitä on helppo kierrättää. Kumien kierrättäminen taas on vaikeampaa. (Kurri et al. 2002, 21–22.)

Toinen korvattavuuden kannalta merkittävä muovien jaottelutapa on se, ovatko muovit valtamuoveja, teknisiä muoveja vai erikoismuoveja. Järvinen et al. mukaan (2008) valtamuoveiksi kutsutaan muoveja, joita käytetään markkinoilla eniten ja jotka ovat hinnaltaan edullisimpia. Tekniset muovit puolestaan ovat valtamuoveja kalliimpia, mutta kuitenkin yleisesti käytettyjä muoveja. Erikoismuoveilla on usein jokin erityisominaisuus, ja niitä käytetään useimmiten hyvin tarkoin määritellyissä käyttökohteissa. (Järvinen et al. 2008, 22–23.) Mikäli vaihtoehtoiset uudet muovit haluaisivat kyetä korvaamaan perinteisiä muoveja, tärkeitä ominaisuuksia olisivatkin nimenomaan edullisuus sekä vastaaviin käyttötarkoituksiin sopivat ominaisuudet.

2.1.1. Perinteiset fossiilimuovit

Vuonna 2019 muovia tuotettiin maailmanlaajuisesti noin 377 miljoonaa tonnia. Tästä määrästä 373 miljoonaa tonnia eli miltei 99 % tuotettiin käyttäen fossiilisia raaka-aineita eli öljyä, maakaasua ja hiiltä. (Skoczinski et al. 2021, 3.) Muoviteollisuus muodostaakin huomattavan osan petrokemian käyttökohteista heti polttoaineteollisuuden eli liikenteen, kuljetusten, lämmitys- ja energiakäytön jälkeen (Kurri et al. 2002, 16).

Yleisimmin maailmalla käytettyjä fossiilipohjaisia valtamuoveja ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyvinyylikloridi (PVC), polystyreeni (PS), polyeteenitereftalaatti (PET), tyydyttymätön polyesteri (UP) sekä fenoliformaldehydi (PF). Näistä muovityypeistä UP ja PF ovat kertamuoveja, ja loput kestumuoveja. (Kurri et al. 2002, 18.)

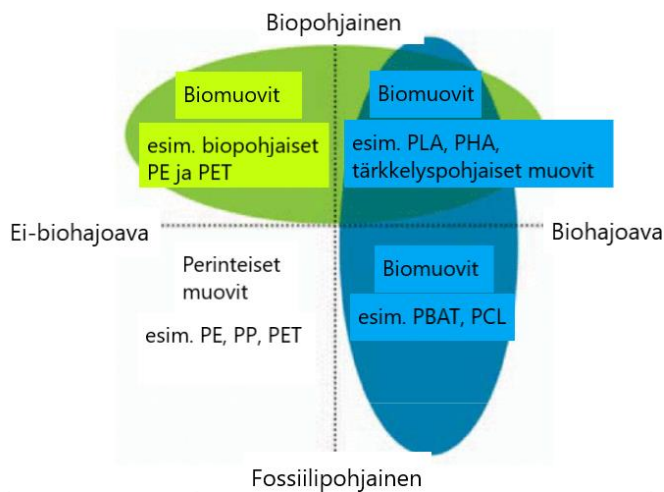
Valtamuovien käyttökohteita voi löytää kaikkialta ympäriltämme. Esimerkiksi pakkauskalvoissa, ruokapakkauksissa, pinnoitetuissa kartongeissa, kuten maito- ja mehupurkeissa, sekä

pesuainepulloissa käytetään yleisesti polyeteeniä. Polypropeenista valmistetaan yleisesti mm. margariini- ja pakasterasioita sekä kahvinkeitinten runkoja. PVC:tä käytetään mm. teipeissä, putkissa ja kaapelinpäällysteissä. PET taas on tunnettu elintarvikepullojen, kuten virvoitusjuomapullojen, sekä tekstiilikuiduissa käytetyn polyesterin raaka-aineena. Kertamuoveista esimerkiksi UP on tunnettu purje-, soutu- ja moottoriveneissä käytetyn lujitemuovin eli lasikuidun raaka-aine. (Järvinen et al. 2016, 90–107; Metalliteollisuuden keskusliitto 2001, 39–78.)

2.1.2. Biomuovit

Biomuovien osuus maailman muovintuotannosta oli vuonna 2021 noin 1 % luokkaa. Niiden tuotannon odotetaan kuitenkin kasvavan tasaisesti tulevaisuudessa kasvavan kysynnän sekä koko ajan kehittyvien sovellusten ja tuotteiden takia. (European Bioplastics 2021).

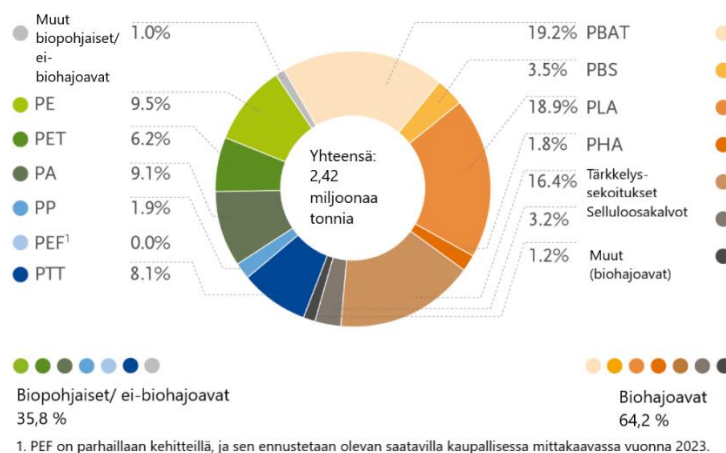
Biomuovi termi itsenään ei kerro muovista paljoakaan. Siksi on tärkeää määritellä tarkemmin, millaisesta muovista on kyse. Muovit voidaan jaotella nelikenttämallin mukaan bio- tai fossiilipohjaisiin muoveihin käytetyn raaka-aineen mukaisesti sekä biohajoaviin tai ei-biohajoaviin muoveihin sen mukaan, miten ne käyttäytyvät elinkaarensa lopussa (Kuva 1). Biomuoveiksi nelikenttämallin mukaisesti luetaan kaikki muut muovit, paitsi vasemman alanurkan fossiilipohjaiset, ei-biohajoavat muovit. (Muovipoli et al. 2020, 9.) Tämä muoviryhmä sisältää kappaleessa 3.1.1 käsitellyjä perinteisesti teollisuudessa käytettyjä fossiilimuoveja. Kuvassa 1 on havainnollistettu jaottelun nelikenttämallia.



Kuva 1. Muovien nelikenttäjaottelu, jossa jaottelu perustuu muovin raaka-ainepohjaan ja biohajoavuuteen (Ashter 2016, 4).

Biopohjaisiksi, mutta ei-biohajoaviksi muoveiksi luokitellaan esimerkiksi biopohjaiset polyeteenit (bio-PE) ja biopohjaiset polyeteenitereftalaatit (bio-PET). Fossiilipohjaisiksi, mutta biohajoaviksi muoveiksi luokitellaan mm. polybutyleeni-adipaatti-tereftalaatti (PBAT) sekä polykaprolaktoni (PCL). Kokonaan biopohjaisiksi ja biohajoaviksi muoveiksi voidaan luokitella esimerkiksi polylaktidit (PLA), polyhydroksialkanoaatit (PHA), polybutyleenisukkinaatit (PBS) sekä tärkkelyspohjaiset biomuovit. (Ashter 2016, 4.) Kuva 2 havainnollistaa, miten maailman biomuovituotanto jakautuu eri muovilaatujen kesken.

Biomuovien globaalit tuotantokapasiteetit 2021 (materiaalityypeittäin)



Kuva 2. Maailman biomuovituotannon jakautuminen (European Bioplastics 2021).

Maailman biomuovituotannosta noin 38,5 % on biopohjaisia, mutta ei-biohajoavia muoveja, kuten bio-PE:ä, bio-PET:ä ja bio-PA:ta. Loput noin 64,2 % biomuovituotannosta on biohajoavia muoveja. Eniten tuotetut biohajoavat muovit ovat PBAT (19,2 %), PLA (18,9 %) ja tärkkelyspohjaiset biomuovit (16,4 %). PHA-muovien osuus biomuovituotannosta on noin 1,8 %. (European Bioplastics 2021).

2.2. Muovikriisin syyt

Muovikriisin pääsiallisina syinä voidaan pitää muovin kulutuksen ja tuotannon valtavaa kasvua, tuotannossa käytettyjen raaka-aineiden ongelmallisia ominaisuuksia sekä puutteellisia tai kokonaan vääränlaisia muovin käsittely- ja kierrätyskäytänteitä. Nykyinen muovituotanto käyttää raaka-aineenaan pääosin uusiutumattomia, fossiilisia luonnonvaroja, mikä lisää kasvihuonekaasuja ja sitä kautta vahvistaa ilmastonmuutosta (Rhodes 2008, 338; Skoczinski et al. 2021, 3). Toisaalta fossiilipohjaisten synteettisten muovien hankalat ominaisuudet, kuten niiden bioinerti luonne, aiheuttavat ongelmia muovin loppukäytössä (de Castro et al. 2021, 822; Nielsen et al. 2020, 1–2). Vaihtoehtoiset biomuovit eivät nekään ole ongelmattomia, sillä viljelykasvien hyödyntäminen raaka-aineena muoviteollisuudessa vie tilaa ruoantuotannolta ja toisaalta biomuovienkaan maatumista tai ympäristöystävällistä luonnetta ei voida automaattisesti olettaa (de Castro et al. 2021, 815; Lucas et al. 2008, 430; Malin 2022). Lisäksi jäte- ja kierrätysjärjestelmien keskeneräisyys on yksi muovikriisin avainongelmista, sillä muovia päättyy runsaasti ympäristöön ja toisaalta sen oikeanlaiseen kierrätykseen ei ole tarpeeksi infrastruktuuria, resursseja tai osaamista (Järvinen et al. 2016, 36–39; Statista 2021b, 5). Tässä kappaleessa pureudutaan näihin syihin hieman tarkemmin.

2.2.1. Perinteisten fossiilimuovien ominaisuudet ja ongelmat

Synteettiset, fossiilisista raaka-aineista valmistetut perinteiset muovit ovat ominaisuuksiltaan monipuolisia materiaaleja. Niillä on muovilaadusta riippuen paljon erilaisia hyviä ominaisuuksia. Ne voivat olla mm. kevyitä, mutta lujia suhteessa painoonsa, kestää hyvin kemikaaleja sekä korroosiota ja eristää hyvin. Muoveja on myös helppo muotoilla, eivätkä ne

läpäise kaasuja tai höyryä. Lisäksi muovilaadusta riippuen niillä voi olla pieni kitkakerroin sekä hyvät optiset ominaisuudet eli muovia voi värjätä tai siitä voi tehdä läpinäkyvää. (Kurri et al. 2002, 20.) Markkinoiden kannalta merkittävä ominaisuus on muovin edullisuus. Kourmentza et al. mukaan (2017, 2) esimerkiksi PE:n ja PP:n hinta oli vuonna 2017 noin 1,4–2 euroa/kg.

Ominaisuuksiensa ansiosta fossiilipohjaiset synteettiset muovit sopivat lukemattomiin erilaisiin käyttötarkoituksiin ja sovelluksiin mm. elintarvike-, rakennus-, ja elektroniikkateollisuudessa. Lisäksi fossiilipohjaiset synteettiset muovit ovat mahdollistaneet osaltaan kestävämmän yhteiskunnan luomisen, sillä esimerkiksi parempien elintarvikepakkausten ansiosta ruoka on saatu säilymään entistä pidempään, ajoneuvoista on voitu rakentaa kevyempiä ja sähkökaapelit on saatu eristettyä parempaan hyötysuhteeseen. (Nielsen et al. 2020, 1–2.)

Fossiilipohjaisten muovien käyttöön liittyy kuitenkin myös vakavia ympäristöongelmia, niiden valmistamisella ja käytöllä on mm. merkittävä vaikutus ilmastomuutoksessa. Rhodesin mukaan (2008) öljynjalostuksessa ilmakehään pääsee merkittävä määrä erilaisia ilmansaasteita ja kemikaaleja. Toisaalta öljynporauksessa ja -jalostuksessa on aina riski onnettomuuksille, kuten tulipaloille, räjähdyksille tai jätevesien pääsyyille ympäristöön. (Rhodes 2008, 338.) Lisäksi valmistusprosessit vaativat aina energiaa, jonka valmistamiseen perinteinen muoviteollisuus on käyttänyt uusiutumattomia luonnonvaroja (Posen et al. 2016, 2).

Toinen kasvihuonekaasujen päästölähde on fossiilimuovin energiahyödyntäminen. Statistan mukaan (2021) vuonna 2018 maailmalla syntyneestä muovijätteestä 21,8 % poltettiin energiaksi, 21,3 % kierrätettiin ja 53,8 % heitettiin kaatopaikoille tai päätyi ympäristöön (Statista 2021b, 5). Suomessa orgaanisen jätteen sijoittamista kaatopaikoille on rajoittanut vuonna 2016 voimaan tullut kaatopaikka-asetus, jonka takia muovia saa Suomessa läjittää kaatopaikoille vain poikkeusluvalla (Ympäristöministeriö 2018). Tästä syystä muovit hyödynnetään Suomessa pääasiassa materiaalina kierrätyksessä tai poltetaan yhdyskuntajätteen seassa energiana (Tilastokeskus 2021).

2.2.2. Muovia päätyy kaatopaikoille tai ympäristöön

Kiertotalous on esitetty nykypäivänä kiinteänä osana kestävää tulevaisuutta. Kiertotalouden tarkoituksena on, että elinkaarensa päähän tulleesta hyödykkeestä tai materiaalista ei tulisi jätettä, vaan se käytettäisiin uudelleen raaka-aineena seuraavaan hyödykkeeseen. Tällöin materiaali saataisiin kiertämään teollisessa ekosysteemissä. (Stahel 2016, 1.) Muoviteollisuus toimii kuitenkin vielä pääosin lineaaritalouden mukaisesti. Lineaaritaloudessa louhitetaan materiaalia maaperästä ja käytetään tuotetta useimmiten vain muutaman kerran, minkä jälkeen siitä tulee jätettä. (Ellen MacArthur Foundation 2017). Kuten edellisessä luvussa todettiin, 21,8 % maailmalla tuotetusta muovijätteestä poltettiin energiaksi, 21,3 % kierrätettiin ja 53,8 % heitettiin kaatopaikoille tai päätyi ympäristöön (Statista 2021b, 5). Suurinta osaa muovista käytetään siis vain kerran, ennen kuin se joutuu kaatopaikalle tai luontoon. Toisaalta ongelman juurisyynä ovat jäte- ja kierrätysjärjestelmien puutteet. Järvinen et al. mukaan (2016, 36–39) muovien kierrätystä jarruttavat esimerkiksi muovien huono kunto tai se, että jätettä on taloudellisesti kannattavampaa myydä polttoon kuin kierrättää.

Muovisaasteen määrää ympäristössä voidaan vain arvailla. Merien pintavesissä muovirokia arvioidaan olevan 10 000:sta 100 000 tonniin (Ritchie and Roser 2018). Statistan mukaan (2021) vuonna 2018 ympäristöön päätyi 8,28 miljoonaa tonnia makro- ja mikromuovia, ja saman määrän arvioidaan päätyvän ympäristöön vuosittain. (Ritchie and Roser 2018; Statista 2021d, 23). Ympäristöön päätyneestä muovista makromuovia oli 5,27 miljoonaa tonnia ja mikromuovia 3,01 miljoonaa tonnia. Makromuoviksi luokitellaan kaikki pituudeltaan yli 5 mm kappaleet, kun taas mikromuoviksi kutsutaan kooltaan 0,1–5 mm partikkeleita, ja tätä pienemmät partikkelit ovat nanomuoveja. Suurin kadonneen mikromuovin lähde oli autojen renkaiden kumipinnan kuluminen, noin 1,41 miljoonaa tonnia. Mikromuovia hävisi ympäristöön myös kaupunkipölyn, tiemerkintöjen ja vaatteiden pesun mukana sekä kosmetiikka- ja henkilökohtaisten hygieniatuotteiden mukana. (Statista 2021d, 23, 34.) Mikromuovien vaikutukset esimerkiksi ihmiskehossa ovat aiheuttaneet huolta, sillä varmaa tietoa niiden vaikutuksista ei vielä ole (Leslie et al. 2022). Makromuovien aiheuttamia haittoja ovat esimerkiksi rantojen saastuminen ja niiden maisemallisen kulttuuriarvon tuhoutuminen, rannan virkistyskäytön vaikeutuminen, laivoille ja aluksille aiheutuneet vauriot sekä haitat eliöstölle (Santos et al. 2008, 2).

Fossiilipohjaisten muovien yhtenä vahvuutena voidaan pitää sitä, että ne ovat bioinertejä eli mikrobit eivät voi elää niissä, eivätkä sitä kautta voi heikentää niiden rakennetta (Nielsen et al. 2020, 1–2). Sama ominaisuus on kiertotalouden näkökulmasta kuitenkin ongelmallinen, sillä maatumaton muovi ei kierrä ekosysteemissä. Malinin mukaan (2002) periaatteellinen jako hajoaviin ja hajoamattomiin polymeereihin voidaan tehdä suhteutettuna ihmisen elinikään. Polymeeriä kutsutaan yleensä hajoavaksi, mikäli se hajoaa ihmisen eliniän aikana. (Malin 2002, 1.) Esimerkiksi fossiilipohjaisten muovisten hammasharjojen ja kertakäyttövaippon sanotaan maatuvan 500 vuodessa, pillin 200 vuodessa ja muovikassin 20 vuodessa (Statista 2021d, 22). Fossiilipohjaisten muovien maatumisessa on otettava huomioon myös se, että ne eivät välttämättä maadu täydellisesti, sillä polymeerien hajoaminen vaatii maatuakseen tietyt olosuhteet, jotka eivät luonnossa välttämättä täyty (de Castro et al. 2021, 822).

2.2.3. Biomuovien ongelmat

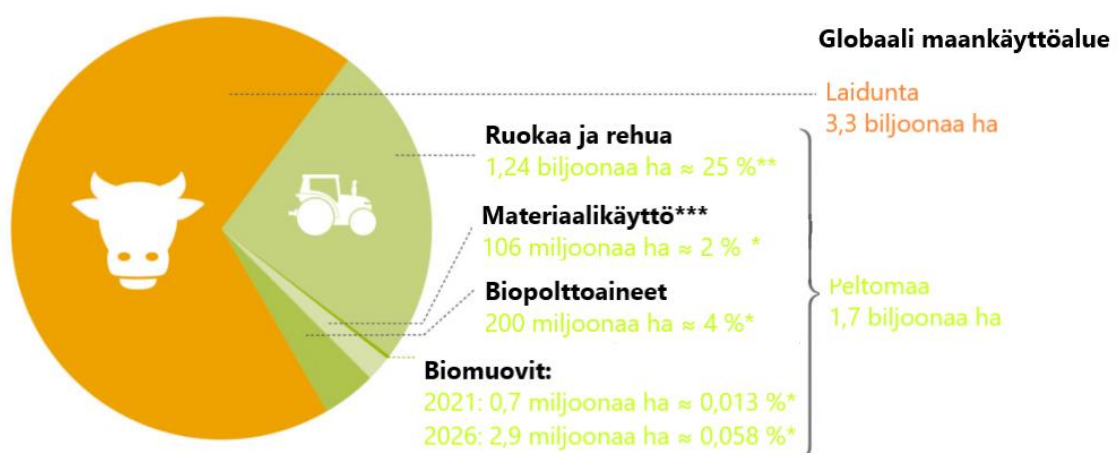
Biomuovit ovat herättäneet toiveita uudeltaisesta muoviteollisuudesta, jossa perinteisten fossiilimuovien ongelmat, kuten kasvihuonekaasupäästöt ja ympäristön saastuminen, saadaan hallintaan (de Castro et al. 2021, 823). Biomuovit ovatkin hyvä askel eteenpäin, mutta ne eivät ratkaise muoviteollisuuden kaikkia ongelmia. Todellisuudessa niidenkin tuotantoon ja käyttöön liittyy epäkohtia, ja lisäksi ne voivat olla aivan yhtä haitallisia ympäristölle kuin perinteiset fossiilimuovit. (Robbins 2020.)

Biomuovien ympärillä on virinnyt toiveita siitä, että ylimääräinen muovi saataisiin kompostoitua, jolloin muovia ei tarvitsisi kasata kaatopaikoille. Kuten kappaleessa 2.1.2. todettiin, osa biomuoveista ei kuitenkaan ole biohajoavia. Lisäksi polymeerin täydellinen hajoaminen vaatii tietynlaiset olosuhteet, jotka eivät etenkään luonnossa aina täyty (de Castro et al. 2021, 822). Malinin mukaan (2002) biohajoaminen määriteltiin aikaisemmin vain materiaalien hajoamisena biologisessa ympäristössä vaarattomiksi, pienimolekyylisiksi yhdisteiksi mikroorganismien vaikutuksesta. Täydellisestä hajoamisesta puhuttiin vasta, kun polymeeri oli mikrobiaalisten solujen sisällä pilkkoutunut riittävän pieniksi välituotteiksi eli muuttunut vedeksi, hiilidioksidiksi, metaaniksi tai uudeksi biomassaksi. Nykyään ymmärretään

paremmin, että polymeerien biohajoaminen ei ole yksiselitteinen ilmiö, vaan se muodostuu monesta eri vaiheesta ja prosessi voi pysähtyä mihin tahansa eri vaiheeseen (Lucas et al. 2008, 430). Täydellinen hajoaminen vaatii sekä abioottisten tekijöiden (esim. valo, lämpö, happi tai mekaaninen rasitus) että bioottisten tekijöiden (esim. bakteerit, sienet, levät ja hii- vat) yhteisvaikutusta. Näiden tekijöiden seurauksena polymeeri voi suotuisissa olosuhteissa joko hajota kokonaan tai sen fysikaaliset ominaisuudet voivat muuttua ilman täydellistä ha- joamista. (Lucas et al. 2008, 430; Malin 2002.)

Toinen biomuovien epäkohta liittyy maatalousmaan käyttöön raaka-ainetuotannossa. Ylei- simpiä biomuovien raaka-aineena käytettyjä viljelykasveja ovat esimerkiksi sokeriruoko ja maissi (Muovipoli et al. 2020, 10). Vuonna 2021 arvioitiin, että noin 2 % käytössä olevasta maatalousmaasta kuluisi materiaalien tuotantoon, 4 % biopolttoaineiden tuotantoon, 25 % ruoaksi ja rehuksi, ja loput laidunmaaksi. Biomuovit voidaan lukea kuuluvaksi materiaali- tuotantoon. Prosentuaalisesti biomuovit käyttivät maatalousmaasta noin 0,013 %. (European Bioplastics 2021). Kuvassa 3 on esitetty maatalousmaan arvioidut käyttökohteet pinta-aloit- tain.

Biomuovien maankäytön arvio 2021 ja 2026



* Suhteessa maailmanlaajuiseen maatalousalueeseen.

** Mukaan lukien noin 1 % kesantoa

*** Biomuovien maankäyttö on osa 2 % materiaalikäyttöä.

Kuva 3. Maatalousmaan käyttö (European Bioplastics 2021).

Kuten kuvasta voidaan huomata, etenkin materiaalityönto ei vielä suuresti kilpaile ravintontuotannon kanssa. Kuitenkin, mikäli raaka-aineenaan viljelyskasveja käyttävien biomuovien tuotantomäärät kasvavat, kilpailua saattaa alkaa ilmetä, mikä ei tue Yhdistyneiden kansakuntien (YK) kestäväen kehityksen tavoitteita (de Castro et al. 2021, 815).

3. PHA-muovit osana muovikriisin ratkaisua

Ensimmäinen PHA-muovi, poly(3-hydroksibutyaatti) eli P(3HB), löydettiin vuonna 1926. Vuonna 1958 ymmärrettiin, miten bakteerit keräävät PHA-polymeeriä, kun ravinteita rajoitetaan, ja hajottavat PHA:ta, kun ympäristön olosuhteet muuttuvat haastaviksi. Tämän jälkeen kiinnostus PHA-muoveihin on kasvanut huomattavasti. 1970-luvulta lähtien tutkimukset ja patentit ovat levinneet aiheen ympärillä, ja on pyritty kehittämään yhä tehokkaampia mahdollisuuksia PHA-muovin teolliselle tuotannolle. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617–618.) Tässä kappaleessa tutustutaan PHA-muoviin, sen valmistamiseen, ominaisuuksiin ja käyttökohteisiin sekä tuotannon ongelmiin ja toisaalta mahdollisuuksiin. Kappaleen lopussa vertaillaan, miten PHA-muovi pystyy vastaamaan muovikriisin ongelmiin.

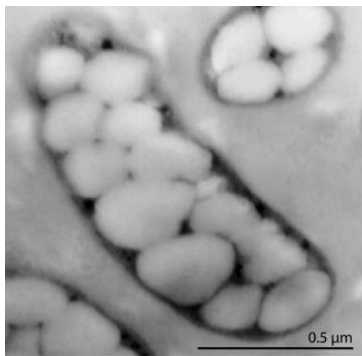
3.1. Yleistä PHA-muoveista

Polyhydroksialkanoaatit eli PHA-muovit ovat bakteerien tuottamia alifaattisia eli avoketjuisia polyestereitä. Ne luetaan biopohjaisiin ja biohajoaviin biomuoveihin, minkä vuoksi niiden ajatellaan olevan puhtaampia muoveja kuin perinteisten fossiilipohjaisten muovien. PHA:n kertyminen bakteerisoluihin onkin niille täysin luonnollinen tapa varastoida hiiltä ja energiaa. Toisaalta bakteereilla on myös kyky hajottaa tuottamansa PHA, mikäli hiilestä tai energiasta on pulaa. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617–618; de Castro et al. 2021, 814.) Zhao et al. (2017, 1400) mukaan varastoitu PHA auttaa bakteeria selviämään haastavissa olosuhteissa, kuten lämpötilan tai pH:n vaihdella, osmoottisessa paineessa tai ravintoainesten puutteessa.

Tähän mennessä PHA-muoveja syntetisoivia mikro-organismeja tunnetaan yli 90 eri suvusta ja bakteerilajeja 300. Bakteerit voivat tuottaa PHA-muovia kahdella eri tavalla. Ensimmäinen ryhmä bakteereja muodostaa PHA-rakkuloita, mikäli niillä on käytettävissään ylimäärä hiiltä ja samaan aikaan pulaa edes yhdestä ravinteesta, esimerkiksi typestä, fosforista, rikistä, hapestä tai magnesiumista. Tällöin mikro-organismien kasvu on epätasapainossa ja se varastoi hiiltä PHA-muovina. Esimerkkinä tästä ryhmästä toimii bakteeri nimeltään *Ralstonia*

eutropha. Toinen ryhmä voi tuottaa PHA-muoveja, vaikka ravinteita ei rajoitettaisi. Tästä ryhmästä esimerkkinä toimivat *Alcaligenes latus* ja *Escherichia coli*. (Madkour et al. 2013, 1–2; Williams and Kelly 2018, 72.)

PHA kasaantuu bakteerisolujen sytoplasmaan rakeina. Rakeiden pintaa ympäröi kalvo, joka koostuu mm. fosfolipideistä, depolymeraasi entsyymeistä ja PhaP proteiineista. PhaP proteiinit ovat proteiiniluokka, joka pystyy vaikuttamaan PHA-rakeiden kokoon ja määrään. PhaP proteiineja on tutkittu myös sovellettavaksi muihin käyttökohteisiin bioteknologiassa ja lääketieteessä. (Zhao et al. 2017, 1400–1401.) Kuvassa 4 on havainnollistettu PHA-muovin varastoitumista soluun rakkuloina.

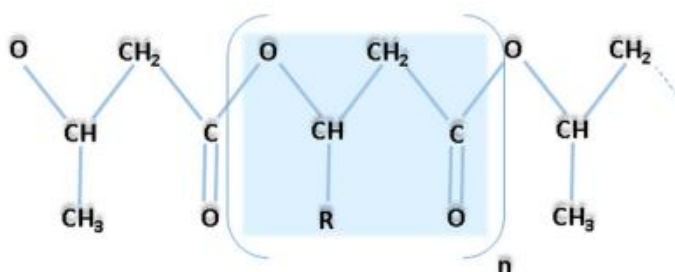


Kuva 4. PHA-muovia varastoituneena soluun (Madkour et al. 2013, 1).

Tunnetuin, tutkituin ja eniten käytetty PHA-muovi on polyhydroksibutyraatti eli PHB. Sitä tuottava bakteeri on *Cupriavidus necator* (aikaisemmin tunnettu nimellä *Ralstonia eutropha* tai *Alcaligenes eutrophus*). PHB on kerännyt runsaasti kiinnostusta, koska sillä on kyky kerätä merkittävä määrä P(3HB) muovia erilaisista hiilenlähteistä, jopa 90 % solun kuivapainosta. Muita enemmän tutkittuja PHA-muoveja ovat mm. poly(3HB-co-3HV) ja poly(3HB-co-3HHx). (de Castro et al. 2021, 816; Gahlawat 2019, 5.)

3.1.1. Kemiallinen rakenne

PHA-muovit muodostuvat perinteisten fossiilipohjaisten polymeerien tapaan hiilestä (C), vedystä (H) ja hapesta (O) (Kuva 5). Sivuketjun (kuvassa R) koostumus sekä toistuvien yksiköiden eli monomeerien (kuvassa n) lukumäärä yhdessä määrittävät kyseessä olevan polymeerin ja sen ominaisuudet. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617.) PHA-muovin yleinen rakennekaava on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. PHA-polymeerin kemiallinen rakenne. ”n” kuvastaa polymeerin yhtä yksikköä eli monomeeria, ja ”R” sivuketjua, joka vaihtelee eri polymeereissä. Sivuketju R ja monomeeriyksiköiden lukumäärä yhdessä määrittävät kyseessä olevan polymeerin ja sen ominaisuudet. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617.)

Konfiguraatio tarkoittaa sitä, miten atomit tai atomiryhmät ovat järjestäytyneet avaruudellisesti molekyylin stereokemiallisen keskuksen ympärille. Erilaiset molekyylin konfiguraatiot muodostavat samalle molekyyllille isomeerejä, joiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet voivat poiketa toisistaan. (Schmiermund 2021, 5–7, 17–21.) Albuquerque ja Malafian mukaan (2018) PHA-muovien biosynteettisten entsyymien stereospesifisyys mahdollistaa R-sivuketjun stereokemiallisen konfiguraation. Erilaisia hydroksialkaanihappoja tunnetaankin noin 150 erilaista, ja tämä mahdollistaa sen, että erilaisia polyestereiden kombinaatioita on mahdollista muodostua miltei ääretön määrä, koska erilaiset radikaalit, eli atomit tai molekyylit, joilla on pariton elektroni, voivat järjestyä ja muodostaa pareja lukuisilla eri tavoilla, mikä vaikuttaa myös muodostuvan polymeerin ominaisuuksiin. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617.) Homopolymeeriksi kutsutaan polymeeriä, jonka rakenne koostuu vain yhdestä tietynlaisesta monomeerista. Kopolymeeri puolestaan voi sisältää kahta tai useampaa erilaista monomeeria. (Joce 2018, 3.)

PHA-muovit voidaan jakaa kolmeen ryhmään monomeerien pituuden mukaan. Ensimmäinen ryhmä sisältää lyhytketjuiset monomeerit (SCL eli short chain-length monomers), joissa yhden yksikön pituus on 3–5 hiiliatomia. Keskipitkät monomeeriketjut (MCL eli medium chain-length monomers) sisältävät 6–15 hiiliatomia. Pitkäketjuiset monomeeriketjut (LCL eli long chain-length monomers) sisältävät yli 15 hiiliatomia, mutta tämä ryhmä on harvinaisin ja vähiten tutkittu. On myös löydetty hybridipolymeerejä, jotka voivat sisältää sekä SCL että MCL ketjuja. Lisäksi on löydetty MCL monomeerejä, joilla on useampia funktionaalisia ryhmiä, kuten halogeeni, hydroksi, epoksi, syaani, karboksyyli ja esteröity karboksyyli. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617.)

3.1.2. Valmistusmenetelmät

PHA-muovia voidaan valmistaa vedenalaisella fermentaatio prosessilla (submerged fermentation process eli SMF-prosessi) tai kiinteällä alustalla (solid-state fermentation process eli SSF-prosessi). Näistä tunnetumpi ja enemmän tutkittu on SMF-prosessi, missä käytetään raaka-aineena pääasiassa nestemäisiä jätteitä ja sivutuotteita. (Castilho et al. 2009, 5999, 6005.) Molemmissa tapauksissa PHA-muovin teollinen valmistaminen sisältää useita eri vaiheita. Valmistaminen sisältää kuitenkin aina fermentaation, erottamisen ja puhdistamisen. (Albuquerque and Malafaia 2018, 618.)

SMF-prosessi alkaa bakteerisolujen uudelleen aktivoimisella ja sopeuttamisella. Bakteerisolut indusoidaan kasvamaan ravintoalustassa, jossa niiden ravinteiden käyttöä ei rajoiteta ja jota sekoitetaan jatkuvasti. Lämpötila systeemissä on noin 30 °C ja sekoitusnopeus keskimäärin noin 200 rpm. Tämän jälkeen kasvavat solut siirretään uuteen ympäristöön, jossa olosuhteet ovat kuin fermentaatiovaiheessa. Jotta solumäärää saataisiin kasvatettua, edellä olevat vaiheet toistetaan useamman kerran. Tässä vaiheessa on tärkeää, että ravinteita on riittävästi saatavilla ja että liuoksen pH pysyy tasaisena. Ensimmäinen vaihe kestää noin 16 tuntia, eivätkä bakteerit vielä kerää PHA:ta. (Albuquerque and Malafaia 2018, 618.)

Toisessa vaiheessa fermentaatio ja PHA-synteesi käynnistetään rajoittamalla solujen kasvuun tarvittavien ravintoaineiden määrää, esimerkiksi typen ja fosforin määrää. Samalla bakteereille tarjotaan ylimäärä hiiltä. Bakteereille voidaan tarjota erityyppisiä hiilenlähteitä riippuen siitä, millaista PHA:ta halutaan tuottaa. (Albuquerque and Malafaia 2018, 618.) SMF-prosesseissa on käytetty esimerkiksi sakkaroosia, tärkkelystä, selluloosaa, heraa, öljyä, rasvahappoja, glyserolia, nestemäisiä orgaanisia jätteitä ja jätevesiä sekä kaasumaisia substraatteja (Castilho et al. 2009, 5999–6005). Aerobisen käymisen kannalta on tärkeää huolehtia hyvästä happitasosta prosessissa mm. sekoittamalla ja ilmastamalla olosuhteita. Hapen pitoisuus vaikuttaa suoraan kineettisiin ominaisuuksiin. Lisäksi hiilenlähde kuluu nopeasti loppuun, minkä vuoksi sitä on jatkuvasti lisättävä väliaineeseen. Noin 14 tunnin kuluessa ravinteet kuluvat loppuun, minkä jälkeen solujen kasvu pysähtyy ja ne alkavat tuottaa PHA-muovia. Tässä akkumulaatiovaiheessa solujen polymeeripitoisuus voi nousta jopa 90 % solun kuivapainosta. (Albuquerque and Malafaia 2018, 618.)

Biosynteesillä tarkoitetaan käymisen aikana bakteerisoluihin tapahtuvia reaktioita, joiden seurauksena muodostuu lopulta PHA-muovia. Biosynteesireittejä tunnetaan tähän mennessä 14, joista 3 on enemmälti tutkittuja. Avainentsyymi biosynteesissä on PHA-syntaasi eli PhaC. Lisäksi biosynteesissä toimii monia muita tärkeitä entsyymejä, kuten asetyyli-koentsyymi A eli CoA. (Sagong et al. 2018, 790–791; Williams and Kelly 2018, 72–73.)

Akkumulaatiovaiheen lopussa soluentsyymikompleksi on deaktivoitava nopeasti, jotta bakteerit eivät alkaisi kuluttamaan keräämäänsä polymeeriä hiilenlähteen loputtua. Deaktivointi tapahtuu yleensä pastöroimalla liuos eli nostamalla lämpötila 80 asteeseen 15 minuutin ajaksi. Fermentoitu väliaine johdetaan erotukseen ja puhdistukseen, jotka tehdään usein erilaisilla liuottimilla ja kemikaaleilla. Nämä vaiheet tunnetaan nimellä jatkovaiheet (downstream). Liuottimet ja kemikaalit voivat olla kalliita ja ympäristölle ongelmallisia, minkä vuoksi ne ovat merkittävä syy prosessin tuotantokustannusten nousuun. (Albuquerque and Malafaia 2018, 619.)

Laboratoriossa eniten käytetty viljelymuoto on nimenomaan sekoitusilmastus vedenalaisessa käymisessä. (Albuquerque and Malafaia 2018, 619.) SSF-prosessi ei ole yhtä yleisesti

käytössä, mutta potentiaalinen vaihtoehto tuotantoon, sillä siinä ei tarvita yhtä paljon jatko- vaiheita ja siinä voidaan käyttää kiinteää orgaanista jätettä, kuten maatalousteollisuuden jää- miä. Tällaisia ovat esimerkiksi kasviöljyn uutosta jäljelle jääneet kakut sekä kiinteä biodie- selin tuotannon jäännös. SSF näyttääkin kestävältä vaihtoehdolta, koska se on tuottava, sen energiankulutus on alhainen ja se auttaa myös jätteiden hävitysongelmassa. (Castilho et al. 2009, 6005.)

3.1.3. Ominaisuudet ja käyttökohteet

PHA-muovien ominaisuudet vaihtelevat paljon riippuen käytetystä bakteerista ja hiilenläh- teestä. Ominaisuuksia on myös pyritty parantelemaan sekoittelemalla erilaisia monomeereja keskenään ja/ tai lisäämällä valmistusprosessiin erilaisia täyteaineita tai muita polymeerejä. (Williams and Kelly 2018, 241–242.)

Monomeeriketjun pituus vaikuttaa syntyvän polymeerin ominaisuuksiin ja käyttökohteiden valintaan. SCL monomeerit ovat kestumuoveja, kun taas MCL monomeereilla on elastomee- risia ominaisuuksia. Näillä kahdella mahdollisella rakenne-erolla on eroavaisuuksia myös mekaanisten- ja lämpöominaisuuksien suhteen. PHA:t, jotka koostuvat SCL monomeereista, ovat jäykempiä ja hauraampia, mutta niillä on korkea kiteisyysaste, 60–80 %. MCL puoles- taan tekee muovista joustavampaa ja niillä on alhaisempi kiteisyysaste, 25 %. Lisäksi MCL muoveilla on alhainen vetolujuus, suuri murtovenymä, alhainen sulamislämpötila ja lasittu- mislämpötila alle huoneenlämpötilan. (Albuquerque and Malafaia 2018, 617.) SCL poly- meerejä ovat esimerkiksi PHB ja poly(3HB-co-3HV). MCL polymeeristä esimerkkinä poly(3HHx-co-3HO). Poly(3HB-co-3HHx) on esimerkki kopolymeeri, joka sisältää sekä SCL että MCL monomeerejä. (Gahlawat 2019, 5–6.)

Eniten käytetyn PHA-muovin, PHB-muovin, mekaaniset ominaisuudet ovat huonommat kuin fossiilimuoveilla. PHB on erittäin jäykkä materiaali, mutta hauras. Mekaanisia ominai- suuksia on kuitenkin pyritty parantamaan. Esimerkiksi murtovenymä oli PHB-muovilla en- nen 5 %, mutta nykyään jopa 58 %. Vertailun vuoksi esimerkiksi PP:n ja PE:n murtovenymät

ovat luokkaa 150–900 %. (Castilho et al. 2009, 5997–5998.) PHB:n sulamislämpötila on 175–180 °C, mikä on melko lähellä sen hajoamislämpötilaa 220 °C. Tämä tekee PHB-muovin lämpökäsittelystä haastavaa. Muita PHB-muovin ominaisuuksia ovat mm. kosteudenkestävyys, UV-kestävyys, hapen läpäisemättömyys ja optinen puhtaus, mikä tekee siitä sopivan pakkausmateriaaliksi. (Gahlawat 2019, 5.)

Biohajoavuus on yksi PHA-muovien vahvuus verrattuna fossiilimuoveihin. Ne ovat inertejä, veteen liukenemattomia, kosteus ei vaikuta niihin ja ne ovat ikuisesti stabiileja ilmassa. Kuitenkin monissa ekosysteemeissä, kuten maaperässä, jätevesissä tai meri- ja järvidesissä ne voivat hajota vedeksi ja hiilidioksidiksi tai anaerobisissa olosuhteissa metaaniksi. (Castilho et al. 2009, 5997.) PHA-muovien tarkka hajoamisaika riippuu mm. muovilaadusta, käytetyistä täyteaineista ja ympäristön olosuhteista. Eräässä tutkimuksessa puutarhamaassa, jossa lämpötila oli 30 °C, suhteellinen kosteus 80 % ja muovi 10 cm syvyydellä maanpinnalta, PHB-muovi hajosi 28 päivässä kokonaan. Toisessa tutkimuksessa PHBV-muovia hajosi maatalousmaassa vain 35 % 200 päivän aikana. Tässä tutkimuksessa lämpötila oli 23–25 °C ja kosteus 20 %. Yleisesti voidaan kuitenkin sanoa, että PHA-muovit ovat biohajoavia ja hajoavat nopeasti. Maaperässä hajoamisen lisäksi PHA-muovit ovat ainoita biopohjaisia polymeerejä, jotka hajoavat kaikenlaisissa vesiympäristöissä, kuten merissä, järvissä ja joissa. (Meereboer et al. 2020, 5534–5538, 5541.)

Toinen PHA-muovien etu verrattuna fossiilipohjaisiin muoveihin on niiden bioyhteensopiavuus, minkä vuoksi ne soveltuvat hyvin etenkin lääketieteellisiin sovelluksiin. Esimerkiksi PHB on bioyhteensopiva, koska 3HB on normaali veren ainesosa ja sitä löytyy myös solu-kuoresta. Siksi PHA:t sopivatkin esimerkiksi haavanhoitoon (ompeleet, ihonkorvikkeet), verisuonijärjestelmän laitteisiin (sydänläpät, verisuonigrafitit), ortopediaan (ruston rakennustelineet, ruuvit, luusiirrännäiset) yms. (Castilho et al. 2009, 5997.)

PHA-muoveja on kokeiltu jo muissakin sovelluksissa, kuten pakkausmateriaalina jättesäkeissä, muovi- ja lahjakasseissa. Ruokapalveluissa PHA-muovia on käytetty jo mm. kertakäyttökäsineissä ja -esiliinoissa. Maatalouden sovelluksia ovat esimerkiksi ruukut sekä käyttäjätuotteita puhelinkotelot ja huonekalut. (Joce 2018, 5.)

Tulevaisuudessa PHA-muovia pyritään käyttämään esimerkiksi juomapulloissa, ruokapakauksissa, saniteettitavaroissa sekä kalastukseen käytettävissä verkoissa. Lisäksi PHA-muovia pyritään mahdollisesti käyttämään myös maatalouden lannoitteiden hitaassa vapauttamisessa maaperään. (Joce 2018, 5.) Esimerkiksi typpilannoitteiden perinteinen tuotanto ammoniakista vaatii runsaasti energiaa ja tuottaa kasvihuonekaasupäästöjä. Toisaalta perinteiset typpilannoitteet vapautuvat usein maaperään liian nopeasti kasvien kasvamisnopeuteen verrattuna, minkä vuoksi ylimääräistä typpeä päätyy ympäristöön häiriten ekosysteemien tasapainoa. PHA- ja PBAT-muoveilla pinnoitetuilla lannoitekapseleilla on pyritty parantamaan typen tehokkaampaa imeytymistä maatalouskasveihin. Tutkimuksissa on saatu hyviä tuloksia typen kontrolloidussa vapautumisessa maaperään, jolloin kasvit voivat paremmin hyödyntää tarvitsemansa määrän typpeä. (Redding et al. 2022, 1–2.)

3.2. Tuotannon ongelmat ja mahdollisuudet

Teollisen mittakaavan tuotannon rajoittavat tekijät liittyvät suurelta osin taloudelliseen kannattamattomuuteen. Kourmentza et al. mukaan (2017) PHA-polymeerien hinta on 3–4 kertaa kalliimpi kuin fossiilisten muovien, noin 5,2–6,3 euroa/kg (Kourmentza et al. 2017, 2). Werker et al. mukaan (2018) hinnan on kuitenkin arvioitu olevan täyden mittakaavan kaupalliseksi tehtaalte jo noin 3,5 euroa/kg (Werker et al. 2018, 2267). PHA-tuotannon odotetaan kasvavan tulevaisuudessa (de Castro et al. 2021, 819–820).

Tärkeimmät taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttavat tekijät PHA:n teollisessa tuotannossa ovat tuotetun biomassan PHA-pitoisuus, käytetyn hiilenlähteen PHA-saanto, raaka-aineiden hinta ja PHA:n talteenottomenetelmät eli jatkovaiheet (Castilho et al. 2009, 5999). Kun prosessia laajennetaan teolliseen mittakaavaan, noin 40 % kokonaiskustannuksista muodostavat raaka-aineet eli pääasiassa hiilenlähde ja noin 40 % jatkovaiheet (Albuquerque and Malafai 2018, 619). Siksi edulliset hiilenlähteet ovat tärkeä osa taloudellista toteutettavuutta, ja tämän vuoksi jätteen käyttö hiilenlähteenä järkevää. Toisaalta hiilenlähteitä on mahdollista myös yhdistellä. (Castilho et al. 2009, 5999; de Castro et al. 2021, 817.)

Yleisemmin käytössä olevassa SMF-prosessissa tarvitaan kalliita ja ympäristölle ongelmallisia liuottimia ja kemikaaleja, joten vaihtoehtoisten ja tehokkaampien erotusmenetelmien kehittäminen on tarpeen. Liuottimet ovat usein myrkyllisiä, koska ne ovat fossiilipohjaisia, ja siksi ne ovat suurissa määrin ympäristölle haitallisia. Erotusprosessien vaihtoehtoisia keinoja on kuitenkin tutkittu. Tällaisia ovat esimerkiksi erotus halogenoimattomalla liuottimella tai biologinen uutto. Näissäkin keinoissa on kuitenkin ongelmansa, joita ovat huonompi polymeerin puhtaus ja saanto, hidas biologinen palautuminen sekä tutkimuksen puute teollisella mittakaavalla. (Castilho et al. 2009, 5999; de Castro et al. 2021, 817, 820.) Toisaalta enemmän huomiota vaatisi myös SSF-prosessi, jonka sanotaan olevan tuottava ja vaativan vähemmän jatkovaiheita erotukseen (Castilho et al. 2009, 6005).

Lisäksi bakteerien geneettinen muuntelu ja tehokkaimpien bakteerien valinta on tärkeää, jotta mahdollistetaan korkeiden solupitoisuuksien saavuttaminen. Vaikka tähän päivään mennessä on löydetty lukuisia erilaisia grampositiivisia ja -negatiivisia bakteereja, jotka valmistavat PHA-muoveja, suurinta osaa niistä ei pystytä hyödyntämään teollisuudessa, koska niiden kyky syntetisoida PHA-muovia ei ole tarpeeksi tehokas. Tutkijat ovatkin pyrkineet valitsemaan bakteerikantoja, jotka kykenevät tuottamaan PHA-muovia nimenomaan halvoista hiilenlähteistä. Esimerkiksi *Escherichia coli* bakteeri ei normaalisti tuota PHA-muovia, mutta geneettisen muuntelu on mahdollistanut biopolymeerin tuotannon. Näiden ominaisuuksien yhdisteleminen on avain tehokkuuteen. (Albuquerque and Malafaia 2018, 619; de Castro et al. 2021, 816–617.)

PHA-muovien pilottilaitoksia on jo pystyssä ympäri maailman, esimerkiksi Intiassa, Kiinassa, Ruotsissa ja Hollannissa. Laitoksissa käytettävät raaka-aineet vaihtelevat, mutta kaikki ovat kuitenkin erilaisia jätteitä tai teollisuuden sivuvirtoja. Esimerkiksi Intian pilottilaitos käyttää raaka-aineenaan esifermentoidun maidon ja jäätelön käsittelyn jätevesiä. (Kourmentza et al. 2017, 23.) Hollannissa puolestaan on ollut vuodesta 2011 lähtien käynnissä pilottihanke, jossa jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä käytetään PHA:n tuotantoon. Tutkimuksessa on arvioitu, että jätevedenpuhdistamon aktiivilietteen hyödyntäminen raaka-

aineena vähentää PHA:n ympäristövaikutuksia 70 % verrattuna monokulttuurisessa ympäristössä tuotettuun PHA:han. (Werker et al. 2018, 2267.)

4. PHA-muovin mahdollisuudet muovikriisin ratkaisemisessa

PHA-muovi on potentiaalinen vaihtoehto kestävämpään muovituotantoon. Sen avulla muovituotanto pystyy siirtymään enemmän kiertotalouden mukaiseen malliin. Taulukkoon 1 on koottu ympäristön kestävyys haasteita, ja vertailtu eri muovien vaikutusta kyseiseen haasteeseen.

Taulukko 1. Eri muovityyppien vertailua eri ympäristön kestävyys haasteiden näkökulmasta.

Ympäristöllisen kestävyys haaste	Fossiilimuovit	Fossiili-pohjaiset biomuovit	Biopohjaiset biomuovit	PHA-muovit jätteistä ja sivuvirroista
Raaka-aineiden uusiutuvuus/ uusiutumattomuus	Uusiutumaton	Uusiutumaton	Uusiutuva	Uusiutuva
Hiilijalanjälki	Suuri	Suuri	Pienempi	Pienempi
Maankäytön tarve raaka-aineiden tuotannossa	Öljyporaus ja -jalostus, onnettomuusriskit	Öljyporaus ja -jalostus, onnettomuusriskit	Raaka-aineiden viljely, kilpailu ruoantuotannon kanssa	Raaka-aineena jätteet ja sivuvirrat, ei maankäytön tarvetta
Hajoavuus luonnossa	Ei hajoa	Hajoaa oikeissa olosuhteissa	Hajoaa oikeissa olosuhteissa tai ei hajoa ollenkaan	Hajoaa oikeissa olosuhteissa

Tärkeänä tekijänä taulukon ensimmäisellä rivillä on muovin valmistamiseen käytetyn raaka-aineen uusiutuvuus tai uusiutumattomuus. Fossiilimuovit sekä fossiilipohjaiset biomuovit pohjautuvat uusiutumattomiin luonnonvaroihin eli öljyyn, maakaasuun ja hiileen (Skoczinski et al. 2021, 3). Sen sijaan biopohjaiset biomuovit sekä PHA-muovit pohjautuvat uusiutuviin raaka-aineisiin. Biopohjaisten biomuovien raaka-aineina käytetään esimerkiksi selluloosaa, rehukasveja ja ruoantuotannon sivuvirtoja, kuten esimerkiksi mäntyöljyä ja muita puutisleitä. Lisäksi voidaan käyttää hiilihydraatteja, eli tärkkelystä ja sakkaroosia sisältäviä kasveja, kuten sokeriruokoa, maissia ja muita maatalouden tuotteita. (Muovipoli et al. 2020, 10.) PHA-muovien tuotannossa käytetään pääasiassa jätevesilietteitä ja sivuvirtoja. Lisäksi tuotannossa voidaan käyttää myös sakkaroosia, tärkkelystä, selluloosaa, öljyä ja rasvahappoja. (Castilho et al. 2009, 5999–6005.)

Hiilijalanjälki kulkee käsi kädessä raaka-aineen uusiutuvuuden tai uusiutumattomuuden kanssa. Fossiilimuovien ja fossiilipohjaisten muovien hiilijalanjälki on selvästi suuri, sillä ilmastoa lämmittäviä kasvihuonekaasupäästöjä pääsee ilmakehään niiden elinkaaren eri vaiheissa, kuten öljynjalostuksessa ja muovijätteiden polttoprosesseissa (Rhodes 2008, 338). Biopohjaisten biomuovien sekä PHA-muovien hiilijalanjälki sen sijaan on pienempi kuin fossiilipohjaisilla muoveilla, koska raaka-aineena käytetään uusiutuvia luonnonvaroja (Muovipoli et al. 2020, 34).

Maankäyttöä vertailtaessa PHA-muovit, joiden raaka-aineena käytetään jätteitä, ovat kestävä valinta, sillä ne eivät tarvitse viljelypinta-alaa (de Castro et al. 2021, 823–824). Fossiilipohjaiset muovit vaativat öljynporausta ja -jalostusta, missä on lisäksi huomattava ympäristöonnettomuuden riski (Rhodes 2008, 338). Biopohjaiset biomuovit taas vaativat viljelypinta-alaa raaka-aineiden valmistamiseen. Tämä ei ole linjassa YK:n kestävän kehityksen tavoitteiden kanssa, sillä muovit kilpailevat viljelypinta-alasta ruoantuotannon kanssa. (de Castro et al. 2021, 815.)

Lisäksi ympäristöllinen haaste on muovien hajoavuus luonnossa. Fossiilimuovit sekä osa biomuoveista hajoavat luonnossa erittäin hitaasti, mikä aiheuttaa ongelmia muovin loppukäsittelyn kanssa (Statista 2021d, 22). Sen sijaan PHA-muovit ja osa biomuoveista hajoaa luonnossa. Tässä on kuitenkin huomioitava se, että muovit eivät välttämättä maadu täydellisesti, mikäli olosuhteet eivät ole oikeat (de Castro et al. 2021, 822).

5. Yhteenveto

Osana muovikriisin ratkaisua PHA-muovin pitäisi vastata ongelmiin, jotka liittyvät fossiilimuoveihin raaka-aineena, ympäristön saastumiseen ja toisaalta muiden biomuovien raaka-aine ongelmiin. Tärkeinä tekijöinä esiin nousevat taloudelliset tekijät eli tuotannon edullisuus ja kustannustehokkuus, muovin valmistamiseen käytetyn raaka-ainelähteen ympäristövaikutukset sekä tuotetun muovin ominaisuudet. Muoviteollisuus toimii tällä hetkellä vielä lineaaritalouden mukaisesti, mutta se pyrkii kohti kiertotaloutta.

Fossiilimuovien hankalimmat ympäristövaikutukset liittyvät niiden elinkaaren aikana muodostuviin kasvihuonekaasuihin ja ilmastovaikutuksiin sekä toisaalta muovien hajoamattomuuteen ja kumuloitumiseen ympäristössä. Ongelmista huolimatta valtaosa, miltei 99 % nykypäivänä tuotetusta muovista on valmistettu fossiilisista raaka-ainesta ja tuotannon odotetaan kasvavan tulevaisuudessa. Fossiilimuovien korvattavuuden kannalta keskeisiä tekijöitä ovat niiden edullisuus sekä monipuoliset ominaisuudet materiaalina. Esimerkiksi PE:n ja PP:n hinta vuonna 2017 oli noin 1,4–2 euroa/kg. Toisaalta fossiilimuovit omaavat hyvät mekaaniset-, lämpö- ja optiset ominaisuudet, jotka mahdollistavat mm. ruoan paremman säilyvyyden elintarvikepakkauksissa sekä sähkökaapeleiden paremman hyötysuhteen eristämällä.

Biomuovien ongelmat liittyvät raaka-ainekilpailuun esimerkiksi ruoantuotannon kanssa ja toisaalta niiden ympäristöystävällistä luonnetta, kuten biohajoavuutta, ei voida olettaa. Biomuoveista puhuttaessa on tärkeää muistaa, että osa niistä on biopohjaisia, osa fossiilipohjaisia ja osa biohajoavia. Silti kaikki luetaan kuuluvaksi biomuoveihin. Fossiilipohjaiset biomuovit ovat biohajoavia, mutta viekö se pois perinteisten fossiilimuovien tapaan elinkaaren aikana ja jätteenpoltossa syntyviä kasvihuonekaasupäästöjä? Toisaalta osa biopohjaisista muoveista ei ole biohajoavia, joten ne eivät hajoa ympäristössä. Huolta on herättänyt myös se, että vaikka muovi olisi biohajoavaa, se tarvitsee tietynlaiset olosuhteet maatuakseen, eikä ympäristössä välttämättä ole juuri oikeita olosuhteita. Esimerkiksi maaekosysteemissä hajoavaksi tarkoitettu biomuovi ei välttämättä hajoa vesiekosysteemissä.

Biomuovien raaka-aineena on perinteisesti käytetty esimerkiksi viljelykasveista saatavia sakkaroosia ja tärkkelystä. Näiden raaka-aineiden ongelmana voidaan pitää sitä, että niitä viljellään ruoantuotannolle sopivilla maa-alueilla, jolloin ne kilpailevat suoraan maa-alasta ruoantuotannon kanssa. Lisäksi maapallon viljelypinta-alaa käytetään myös esimerkiksi biopolttoaineiden raaka-aineena ja karjan laidunmaana. Tämän vuoksi biomuoveille onkin pyritty kehittämään vaihtoehtoisia raaka-ainelähteitä, kuten esimerkiksi maatalouden jätteet.

PHA-muovit ovat potentiaalinen vaihtoehto tulevaisuuden muovituotannolle. PHA-muovit ovat bakteerien valmistamia biopohjaisia ja biohajoavia polyestereitä, joiden sanotaan maatuovan sekä maaperässä että vedessä. PHA-muovit voisivat mahdollistaa siirtymistä kohti kiertotalousyhteiskuntaa, jossa materiaali saadaan kiertämään kestäväällä tavalla. PHA:n kierto teollisessa ekosysteemissä pohjautuisi siihen, että se valmistettaisiin biopohjaisista raaka-aineista, sitä pystyttäisiin kestromuovina kierrättämään sekä käyttämään uudelleen, ja elinkaarensa päätyttyä se pystyttäisiin kompostoimalla palauttamaan takaisin luonnolliseen kiertoon. PHA-muovin pääasiallisia raaka-aineita ovatkin erilaiset jätteet ja sivuvirrat. Esimerkiksi Hollannissa on meneillä pilottihanke, jossa PHA-muovia tuotetaan jätevedenpuhdistamon aktiivilietteestä.

Potentiaalisuudestaan huolimatta PHA-muovit kohtaavat yhä haasteita liittyen teollisen mittakaavan tuotantoon. PHA-muovien hinta ei vielä vastaa fossiilimuovien hintaan, sillä PHA:n hinnaksi vuonna 2017 arvioitiin noin 5,2–6,3 euroa/kg riippuen PHA-muovin tyyppistä. Toisaalta on arvioitu, että täyden mittakaavan kaupallisessa vertailutehtaassa valmistuskustannukset saataisiin tiputettua jopa 3,5 euroon/kg. Taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttavat bakteerien kasvualustana käytettävä hiililähde sekä valmistusprosessin jatkovaiheet, jossa erilaisilla tekniikoilla erotetaan ja puhdistetaan muodostunut PHA-muovi bakteerisolusta. Hiilenlähteenä on käytetty vedenalaisessa fermentaatiossa (SMF-prosessi) esimerkiksi sakkaroosia, tärkkelystä, selluloosaa, öljyjä ja rasvahappoja sekä muita jätteitä ja jätevesiä. Toisaalta bakteerien kasvatusta kiinteällä alustalla (SSF-prosessi) on luonnehdittu myös potentiaaliseksi mahdollisuudeksi, koska siinä voitaisiin hyödyntää myös kiinteitä jätteitä. Lisäksi SSF-prosessissa on vähäisempi tarve erilaisille jatkovaiheille ja niissä

käytetyille liuottimille ja kemikaaleille, joiden on luonnehdittu olevan PHA:n hintaa nostavia ja jopa myrkyllisiä ympäristölle. Tällä hetkellä SMF-prosessit ovat kuitenkin huomattavasti yleisemmin käytössä, kuin SSF-prosessit.

Yksi PHA-muovin vahvuuksista on se, että teoriassa niitä pystytään valmistamaan äärettömän paljon erilaisia. Tämä johtuu siitä, että erilaiset bakteerit pystyvät muodostamaan erityyppistä PHA:ta. Lisäksi PHA-muovin laatuun vaikuttaa käytetty hiilenlähde sekä se, että erilaiset monomeerit voivat vapaasta järjestäytyä muoviksi PHA-synteesin aikana. Nykypäivänä PHA:ta tuotavia bakteereja tunnetaankin yli 90 eri suvusta, noin 300 eri bakteerilajia ja yli 150 erilaista hydroksialkaanihappoa, jotka voivat järjestäytyä solussa erilaisiksi PHA-muoveiksi. Toisaalta suurinta osaa näistä muoveista ei pystytä hyödyntämään teollisuudessa, sillä niiden tuotanto bakteereissa on liian tehotonta. Bakteerien kykyä tuottaa PHA-muovia sekä PHA:n ominaisuuksia on kuitenkin pyritty parantelemaan geenimuuntelulla ja erilaisilla lisäaineilla.

Kaikilta ominaisuuksiltaan PHA-muovi ei vastaa perinteisiä fossiilimuoveja, mutta niillä on myös paljon samankaltaisia ominaisuuksia. Lyhytketjuisia monomeereja (SCL) sisältävät PHA-muovit ovat kestumuoveja, kun taas keskipitkiä monomeereja (MCL) sisältävillä PHA-muoveilla ovat elastomeerisia ominaisuuksia. Mekaaniset ominaisuudet esimerkiksi eniten käytetyllä PHB-muovilla ovat huonommat kuin fossiilimuoveilla. PHB on jäykempää ja hauraampaa, mutta ominaisuutta on kyetty kehittämään. PHB:n pääasiallisia käyttökohteita ovat esimerkiksi lääketieteen sovellukset tai pakkausmateriaalit. Yleisesti PHA-muoveja on käytetty myös mm. muovikasseissa, kertakäyttöhanskoissa sekä ruukuissa.

Tässä työssä pyrittiin kartoittamaan muovikriisin syitä ja sitä, miten PHA-muovi vastaa näihin muovikriisin haasteisiin. PHA-muovi onkin hyvin potentiaalinen korvaaja fossiilimuoveille sekä toisaalta monille biomuoveille. Aihetta olisi mielenkiintoista ja tärkeää tutkia enemmän, koska aihe herättää runsaasti lisäkysymyksiä. Jatkotutkimuksia olisi syytä tehdä etenkin SSF-prosesseille ja niiden mahdolliselle vertailulle SMF-prosesseihin. Lisäksi PHA-muovien maatumista eri ympäristöissä ja toisaalta eri raaka-aineilla tuotettujen PHA-muovien hiilijalanjälkiä olisi mielenkiintoista tutkia lisää.

Lisäksi on hyvä pitää mielessä, että PHA-muovi on melko uusi tuotantomateriaali, jonka todellisista pitkäaikaisista ympäristövaikutuksista ei ole suoranaista näyttöä. PHA-muovin, kuten muidenkin biomuovien kohdalla on oltava siksi varovainen, ja punnittava asioita monesta eri näkökulmasta.

Lähteet

- Albuquerque, PBS, ja Malafaia, CB. 2018. Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107. Alankomaat. 615–625. 0141–8130.
- Ashter, SA. 2016. *Introduction to Bioplastics Engineering*. Boston, MA: Elsevier. 0–323–39407–8.
- Castilho, LR, Mitchell, DA ja Freire, DMG. 2009. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. *Bioresource Technology*, 100: 23. 5996–6009. 0960–8524.
- de Castro, TR, de Macedo, DC, de Genaro, C, Daiane, M, da Silva, RC ja Tebcherani, SM. 2021. The Potential of Cleaner Fermentation Processes for Bioplastic Production: A Narrative Review of Polyhydroxyalkanoates (PHA) and Polylactic Acid (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 30: 3. 810–832. 1566–2543.
- Ellen MacArthur Foundation. 2017. *Plastics and the Circular Economy*. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://archive.ellenmacarthurfoundation.org/explore/plastics-and-the-circular-economy>.
- European Bioplastics. 2021. *Bioplastics Market Data*. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- Gahlawat, G. 2019. *Polyhydroxyalkanoates Biopolymers Production Strategies*. 1. Cham: Springer International Publishing. 9783030338978.
- IEA. 2020. *Production of Key Thermoplastics, 1980-2050 – Charts – Data & Statistics*. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/production-of-key-thermoplastics-1980-2050>.
- Janvier, M, Qilong, J, Fahim, AQ, Md Faysal, H, Chengzi, W, Huajun, Z, et al. 2022. A review of atmospheric microplastics pollution: In-depth sighting of sources, analytical

methods, physiognomies, transport and risks. *The Science of the Total Environment*, 822. 0048–9697.

Järvinen, P, Saarinen, E ja Immonen, K. 2016. *Muovien Kierrätys Ja Hyötykäyttö Suomessa*. Porvoo: Muovifakta Oy. 978–952–93–7324–6.

Järvinen, P, Jokinen, L, Teppola, K ja Mannermaa T. 2008. *Uusi Muovitiето*. Porvoo: Muovifakta Oy. 978–952–92–3558–2.

Joce, C. 2018. *PHA: Plastic the Way Nature Intended?* [verkkoaineisto]. Cambridge Consultants. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www.cambridgeconsultants.com/insights/bioplastics-pha-whitepaper>.

Kourmentza, C, Plácido, J, Venetsaneas, N, Burniol-Figols, A, Varrone, C, Gavala, HN, et al. 2017. Recent Advances and Challenges towards Sustainable Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production. *Bioengineering (Basel)*, 4: 2. 55. 2306–5354.

Kurri, V, Malen, T, Sandell, R ja Virtanen, M. 2002. *Muovitekniiikan Perusteet*. 3. Haka-paino Oy: Opetushallitus. 952–13–1584–9.

Leslie, HA, van Velzen, M.J.M., Brandsma, SH, Vethaak, AD, Garcia-Vallejo, J ja Lamoree, MH. 2022. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 107199. 1873–6750.

Lucas, N, Bienaime, C, Belloy, C, Queneudec, M, Silvestre, F ja Nava-Saucedo, J. 2008. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, 73: 4. 429–442. 0045–6535.

Madkour, MH, Heinrich, D, Alghamdi, MA, Shabbaj, II ja Steinbüchel, A. 2013. PHA Recovery from Biomass. *Biomacromolecules*, 14: 9. 2963–2972. 1525–7797.

Malin, M. 2002. Biohajoaminen. Teoksessa: Helsingin Teknillisen korkeakoulun polymeeritekniologian laboratorion julkaisuja polymeeritekniologian seminaareista. 8. KEM-100.570 Biopolymeerit - Luennot Keväällä 2002. Espoo: Helsingin Teknillinen korkeakoulu. 11–31.

Meereboer, K.W, Misra, M ja Mohanty, A.K. 2020. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green*

chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource. 22: 17. 5519–5558. 1463–9262.

Metalliteollisuuden keskusliitto MET. 2001. Raaka-ainekäsikirja. 4, Muovit Ja Kumit. 2. Helsinki: Metalliteollisuuden Kustannus Oy. 951–817–745–7.

Muovipoli, New Plastics Center ja Muoviteollisuus ry. 2020. Biomuoviopas. [verkkodokumentti]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: file:///C:/Users/Omistaja/Downloads/biomuoviopas_2020_11_25.pdf.

Nielsen, TD, Hasselbalch, J, Holmberg, K ja Stripple, J. 2020. Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. WIREs Energy and Environment, 9: 1. e360, 1–n/a. 2041–840X.

Posen, ID, Jaramillo, P, Landis, AE ja Griffin, WM. 2016. Greenhouse gas mitigation for U.S. plastics production: energy first, feedstocks later. Environmental Research Letters, 12: 3. 34024. 1748–9326.

Redding, M.R, Witt, T, Lobsey, C.R, Mayer, D.G, Hunter, B, Pratt, S, Robinson, N, Schmidt, S, Laycock, B ja Phillips, I. 2022. Screening two biodegradable polymers in enhanced efficiency fertiliser formulations reveals the need to prioritise performance goals. Journal of Environmental Management. 304. 114264. 0301–4797.

Rhodes, CJ. 2008. The oil question: nature and prognosis. Science Progress (1916), 91: 4. 317–375. 0036–8504.

Ritchie, H ja Roser, M. 2018. Plastic Pollution. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution#the-missing-plastic-problem>.

Robbins, J. 2020. Why Bioplastics Will Not Solve the World's Plastics Problem. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://e360.yale.edu/features/why-bioplastics-will-not-solve-the-worlds-plastics-problem>.

Sagong, H, Son, HF, Choi, SY, Lee, SY ja Kim, K. 2018. Structural Insights into Polyhydroxyalkanoates Biosynthesis. Trends in Biochemical Sciences (Amsterdam.Regular Ed.), 43: 10. 790–805. 0968–0004.

- Santos, IR, Friedrich, AC ja Ivar do, S, Juliana, A. 2008. Marine debris contamination along undeveloped tropical beaches from northeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148: 1–4. 455–462. 0167–6369.
- Schmiermund, T. 2021. *Introduction to Stereochemistry: For Students and Trainees*. 1. Wiesbaden, Germany: Springer. 3–658–32035–4.
- Skoczinski, P, Carus, M, de Guzman, D, Káb, H, Chinthapalli, R, Ravenstijn, J, et al. 2021. *Bio-Based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2020 – 2025 - Short Version*. [verkkodokumentti]. Nova Institute. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2020-2025-short-version/>.
- Stahel, WR. 2016. The circular economy. *Nature (London)*, 531: 7595. 435–438. 0028–0836.
- Statista. 2021a. *Plastic Industry Worldwide*. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/study/51465/global-plastics-industry/>.
- Statista. 2021b. *The Life Cycle of Plastics*. [verkkodokumentti]. Statista DossierPlus. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/study/83215/the-life-cycle-of-plastics/>.
- Statista. 2021c. *Bioplastic Industry Worldwide*. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/study/74250/global-bioplastics-industry/>.
- Statista. 2021d. *Global Plastic Waste*. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 2022]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/study/65164/plastic-waste-worldwide/>.
- Tilastokeskus. 2021. *Yhdyskuntajätteen Määrä Jatko Kasvuaan Vuonna 2020 – Suurin Osa Jätteistä Hyödynnettiin Edelleen Energiana*. [verkkoaineisto]. Tilastokeskus. [viitattu: 2022]. Saatavissa: Tilastokeskus - Jätetilasto 2020 (stat.fi)
- Werker, A, Bengtsson, S, Korving, L, Hjort, M, Anterrieu, S, Alexandersson, T, et al. 2018. Consistent production of high quality PHA using activated sludge harvested from

full scale municipal wastewater treatment - PHARIO. *Water Science and Technology*, 78: 11. 2256–2269. 0273–1223.

Williams, H,Jr and Kelly, P. 2018. *Polyhydroxyalkanoates: Biosynthesis, Chemical Structures and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Incorporated. 9781536134391.

Ympäristöministeriö. 2018. *Orgaanisen Jätteen Kaatopaikkakiellon Soveltaminen*. [verkkoaineisto]. [viitattu: 2022]. Saatavissa: https://ym.fi/documents/1410903/38439968/Orgaanisen-jatteen-kaatopaikkakiellon-soveltaminen-3BBE6023_43F0_44D0_BEFE_AAF4AE464968-138515.pdf/1f31fd19-504d-1f23-d46a-aa34b1fe7e08/Orgaanisen-jatteen-kaatopaikkakiellon-soveltaminen-3BBE6023_43F0_44D0_BEFE_AAF4AE464968-138515.pdf?t=1603260910164.

Zhao, H, Yao, Z, Chen, X, Wang, X ja Chen, G. 2017. Modelling of microbial polyhydroxyalkanoate surface binding protein PhaP for rational mutagenesis. *Microbial Biotechnology*, 10: 6. 1400–1411. 1751–7915.

