



BIOHAJOAVAT MUOVIT MUOVIKRIISISSÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Ympäristötekniikan kandidaatintyö

2024

Laura Eini

Tarkastaja: Apulaisprofessori Ville Uusitalo

Ohjaaja: Nuorempi tutkija Lauri Leppäkoski

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Energy Systems

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Laura Eini

Biohajoavat muovit muovikriisissä

Ympäristötekniikan kandidaatintyö

2024

29 sivua, 3 kuvaa

Tarkastaja: Apulaisprofessori Ville Uusitalo

Ohjaaja: Nuorempi tutkija Lauri Leppäkoski

Avainsanat: muovikriisi, muoviongelma, muovisaaste, biomuovit, biohajoavat muovit, PLA, PCL, PHA, polylaktidi, polykaprolaktoni, polyhydroksialkanaaatti

Muovin lisääntynyt käyttö uhkaa nykyisin maapalloamme enemmän kuin koskaan aiemmin. Muovia liikakäytetään sen ollessa ylivoimainen pakkausmateriaali sekä tuotantokustannusten ollessa alhaiset. Muovin suurimpia ilmastovaikutuksia on meriin kertyvä ja niitä saastutettava muovirooska. Muovituotannon pääasiallisia raaka-aineita ovat öljy, maakaasu ja hiili, joiden käyttö lisää ilmakehässä olevien kasvihuonekaasujen määrää ja kiihdyttää ilmastonmuutosta. Fossiilisten luonnonvarojen käytön suora seuraus on ilmaston lämpeneminen.

Ratkaisuna ongelmaan on perinteisten öljypohjaisten muovien rinnalle pyritty etsimään kestävämpiä ratkaisuja. Tuloksena on pyritty kehittämään ympäristöystävällisempiä muovilaitteita, kuten biopohjaisia sekä biohajoavia muoveja. Kaikesta tuotetusta biomuovista 52 % on jo biohajoavia muoveja. Määrän odotetaan kasvavan tulevaisuudessa erityisesti polylaktidin (PLA) sekä polyhydroksialkanaattien (PHA) tuotekehityksen ansiosta. Ratkaistavana on myös, millaisia lisäaineita muoveissa voidaan käyttää, jotta ne hajoaisivat luonnossa yhä paremmin.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Energy Systems

Environmental Technology

Laura Eini

Biodegradable plastics in the plastic crisis

Bachelor's thesis

2024

29 pages, 3 figures

Examiner: Associate Professor Ville Uusitalo

Instructor: Younger Researcher Lauri Leppäkoski

Keywords: plastic crisis, plastic pollution, bioplastics, biodegradable plastics, PLA, PCL, PHA, polylactide, polycaprolactone, polyhydroxyalkanoate

More than ever before, our planet is under threat because of the increased use of plastics. Plastic is overused because of its superiority as a packaging material and low production costs. One of the biggest climate impacts of plastics is the plastic debris that accumulates and pollutes the oceans. The main raw materials used in plastic production are oil, natural gas and coal, whose use increases the amount of greenhouse gases in our atmosphere and accelerates climate change. The direct consequence of the use of fossil resources is global warming.

As a solution to this problem, efforts have been made to find more sustainable solutions to replace traditional oil-based plastics. As a result, more environmentally friendly plastics have been developed, such as bio-based and biodegradable plastics. Of all the bioplastics produced, 52 % are already biodegradable. This is expected to increase in the future, in particular due to the development of polylactide (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHA). There is also a need to find out which additives can be used in plastics to make them more biodegradable in nature.

LYHENNELUETTELO

LA	Laktidi
PBAT	Polybutyleeniadipaattitereftalaatti
PBTA	poly(butyleeniadipaatti-ko-tereftalaatti)
PBSA	Poly(butyleenisukkinaatti-ko-adipaatti)
PCL	Polykaprolaktoni
PE	Polyetyleni
PEF	Polyeteenifuranoaatti
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PG	Propyleeniglykoli
PHA	Polyhydrosialkanoaatti
PHB	Polyhydroksibutyraatti
PHBV	Poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleraatti)
PLA	Polylaktidi
PP	Polypropeeni

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenneluettelo

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	6
2	Muovit	8
2.1	Muovit ja niiden jaottelu	8
2.2	Biomuovit.....	10
3	Globaali muoviongelma	13
3.1	Muoviongelman syyt.....	13
3.2	Muoviongelman seuraukset	15
4	Biohajoavat muovit	16
4.1	Yleistä	16
4.1.1	PLA	17
4.1.2	PCL	18
4.1.3	PHA	18
4.1.4	Valmistus ja käyttökohteet.....	19
4.1.5	Hajoaminen.....	21
4.1.6	Mahdollisuudet	23
5	Yhteenveto.....	24
	Lähteet	26

1 Johdanto

Muovintuotanto on kasvanut räjähdysmäisesti 1950-luvulta lähtien. Vuonna 2021 muovia tuotettiin maailmanlaajuisesti jo 390 miljoonaa tonnia. (Statista, 2023a.) Vuosisadan alkuun verrattuna muovia tuotetaan kaksi kertaa enemmän (Statista, 2023b). Suurin syy kasvaneelle muovintuotannolle on kyseisen materiaalin monikäyttöisyys ja monipuolisuus. Lisäksi se on helposti muokattavaa, kevyttä, kestävä ja edullista valmistaa. Suurin yksittäinen muovin käyttökohde on muovipakkaukset erityisesti elektroniikassa ja ruokateollisuudessa. (Statista, 2023c.) Nykyään muovi onkin ihmiselle välttämättömyys. Lääketieteessä käytetyt tekonivelet ja hammaspaikat eivät olisi mahdollisia ilman muovia. Useat vapaa-ajalla käytetyt tuotteet, kuten urheiluvarusteet on tehty muovista. (Kurri et al. 2002, 14.)

Taloudellisesta näkökulmasta katsoen muovilla on myös suuri markkina-arvo. Vuonna 2021 muovipakkausten markkina-arvon arvioitiin olevan 265 miljardia Yhdysvaltain dollaria. Tämän on arvioitu nousevan 400 miljardiin dollariin vuoteen 2027 mennessä. (Statista, 2023d.) Näin ollen muovintuotanto on kasvavaa toimintaa ja monen ihmisen elinehto.

Vaikka muovi onkin ihmiselle välttämättömyys ja muovintuotanto on monelle elinehto, liittyy muoviin paljon ongelmia. Muovisaasteen on todettu olevan uhka ekosysteemeille, ihmisen terveydelle sekä kestäväydelle. Suurin osa käytössä olevasta muovista on kertakäyttöistä ja niiden kierrätettävyys on heikkoa. Tämä on hyvin ongelmallista, koska se lisää muovin tuotantoa ympäri maailman ja sen kulutusta entisestään. Näin ollen muovisaasteen määrä kasvaa ja leviää yhä laajemmalle alueelle maailmassa. Kaikesta maailmassa käytetystä muovista vain 9 % on koskaan kierrätetty, 12 % poltettu ja loput 79 % on kertynyt osaksi ekosysteemeitä. (Walker et al. 2023.)

Muovin kasvanut määrä vaikuttaa niin ekosysteemeihin kuin ihmisiin. Se uhkaa maapallon kestävyttä, kuten vesiekosysteemejä ja ihmisten terveyttä. Muovisaaste uhkaa kestävän kehityksen eri osa-alueita: sosiaalista, ekologista sekä taloudellista kestävyttä. Osa ongelmavyyhtiä on mikro- sekä nanomuovin syntyminen muovin hajotessa ja kertyminen ekosysteemeihin. Maaperän sekä vesiekosysteemien terveys linkittyy suoraan ihmisten tarvitsemiin ravinto-, juomavesi- ja sanitaatiojärjestelmiin. (Walker et al. 2023.)

Tässä kandidaatintyössä käsitellään muoveja globaalina ympäristöongelmana, niiden kestävyshaasteita sekä biohajoavien muovien mahdollisuuksia muovikriisissä. Työssä tutkitaan, mistä raaka-aineista biohajoavia muoveja valmistetaan, millä mekanismeilla muovit hajoavat luonnossa ja mitä lopputuotteita hajoamisessa syntyy. Työssä pohditaan, millaisia mahdollisuuksia biohajoavilla muoveilla on korvata perinteisiä muoveja ja millaisia haasteita siihen liittyy. Tutkimuskysymyksiä tässä työssä ovat:

- Mistä biohajoavia muoveja valmistetaan?
- Millaisia hajoamistapoja biohajoavilla muoveilla on?
- Mitä mahdollisuuksia biohajoavilla muoveilla on ilmastonmuutoksen torjumisessa?

Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena ja lähteinä on käytetty tieteellisiä artikkeleita, joita on saatavilla Lappeenrannan-Lahden teknillisen yliopiston tiedekirjaston tietokannasta LUT Primosta sekä muilta luotettavilta verkkosivuilta. Aineistoa haettaessa LUT Primossa käytetyimpinä hakusanoina on ollut seuraavia termejä: plastic pollution, plastic crisis, biodegradable plastics, PLA, PCL, PHA, fossil resources. Näiden hakusanojen tuloksena on valittu noin 15 tieteellistä julkaisua ja artikkelia, joita työssä on käytetty. Tässä työssä on myös käytetty LUT:n tiedekirjastosta löytyviä aiheeseen liittyviä kirjoja.

Aihe on rajattu maailmanlaajuisesti muoveihin sekä erityisesti biohajoaviin muoveihin. Tarkastelutapana tämä on loogisin, koska muovia käytetään ja valmistetaan kaikkialla maailmassa ja se kiertää globaalisti.

2 Muovit

Luvussa 2 tutustutaan muoveihin materiaaleina, mihin eri kategorioihin niitä voidaan jakaa ja millä perusteella. Kappaleessa tutustutaan myös biomuoveihin, niiden jaotteluihin sekä maailmanlaajuisiin tuotantomääriin.

2.1 Muovit ja niiden jaottelu

Muovilla tarkoitetaan ihmisen valmistamaa polymeerimateriaalia, jota voidaan muovata lämmön ja paineen avulla haluttuun muotoon (Järvinen et al. 2016, 12). Polymeeri tarkoittaa ainetta, joka koostuu useista monomeereistä, jotka ovat liittyneet yhteen kemiallisin sidoksien ja muodostavat joko ketjumaisia tai verkkomaisia rakenteita (Metalliteollisuuden Keskusliitto MET 2001, 9). Muokattavuutensa vuoksi muoveja käytetään nykyisin erinäisissä sovelluksissa ja ne ovat korvanneet raaka-aineina muita materiaaleja. Hyvien aineominaisuuksiensa vuoksi niillä on paljon mahdollisuuksia eri sovelluksissa. Muovi mahdollistaa teknisten vaatteiden tuottamisen. Ilman muovia ei olisi teknisiä vaatteita, jotka lämmön- ja kosteudeneristävyytensä ansiosta ovat korvaamaton vaatamateriaali. Tämä korostuu etenkin haastavammissa olosuhteissa, missä materiaalilta vaaditaan erityistä paineen- ja lämmönkestoa, kuten avaruudessa, sukeltaessa ja lasketellessa. Formulakuskien asut ovat tulenkkestäviä aramidikuidun ansiosta, astronauttien suojarahjuissa polyuretaani suojava ympäröivältä paineelta ja jääkiekkopelaajien loukkaantumisia vähentävät lukuisat muoviyhdistelmät suojavaarusteissa. (Muoviteollisuus ry, 2013.)

Muovien etuja ovat keveys, lujuus, kemikaalien ja korroosion kesto, kyky eristää ääntä, lämpöä ja sähköä, muotoiltavuus, värjättävyys, palavuus ja palamattomuus sekä kierrätettävyys. Osaa muovilaaduista voidaan muokata kestäväksi, pehmeäksi sekä kaiken muotoiseksi. (Kurri et al, 2002, 20.)

Aiheeseen liittyvää materiaalia tutkimalla huomataan, että muovien jako ei ole yksiselitteistä. Suurin syy tähän on, että muoveja käsiteltäessä terminologia on epätäsmällistä ja sama

muovi voi kuulua usean eri kategorian alle (Kurri et al, 2002, 17). Tämä hankaloittaa muovien ryhmittelyä ja käsittelyä kategorioittain.

Yksi tapa jakaa muoveja on niiden käyttötavan mukaan. Tällä perusteella muovit jaetaan valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. (Kurri et al, 2002, 17.) Valtamuovit ovat muoveista käytetyimpiä ja esim. Suomessa ne käsittävät 80 % kaikesta muovimarkkinasta. Suuren massan vuoksi myös niiden hinta on alhainen. (Järvinen et al. 2008, 26.)

Eniten erilaisia muovilaatuja kuuluu teknisiin muoveihin (Kurri et al 2002, 18). Teknisistä muoveista käyttömäärältään suurin on polyamidi, joka on tutummin nailon. Polyamidista valmistetaan paljon tekstiilikuituja. (Järvinen et al. 2000, 48.)

Erikoismuovien kategoriaan kuuluvat myös biohajoavat muovit (Järvinen et al. 2008, 110). Erikoismuovien tarkoitus on saavuttaa poikkeuksellisia ominaisuuksia lämmönkestävyyden ja jäykkyyden osalta ja kilpailla metallien rinnalla. Erikoismuovit kestävät jopa 200°C lämpöä, valtamuovit vain alle 100 °C ja teknisetkin muovit n. 150 °C. Lämmönkestävä erikoismuovi soveltuu erityisesti kovaa kulutusta vaativiin osiin, kuten moottoreiden puristeosiin, höyry- sekä kuumavesiputkistoihin, elintarviketeollisuudessa paistinpannujen pinnoitteiksi sekä sairaalakäyttöön, koska ne kestävät höyrysterilointia. (Järvinen et al. 2008, 111-116.)

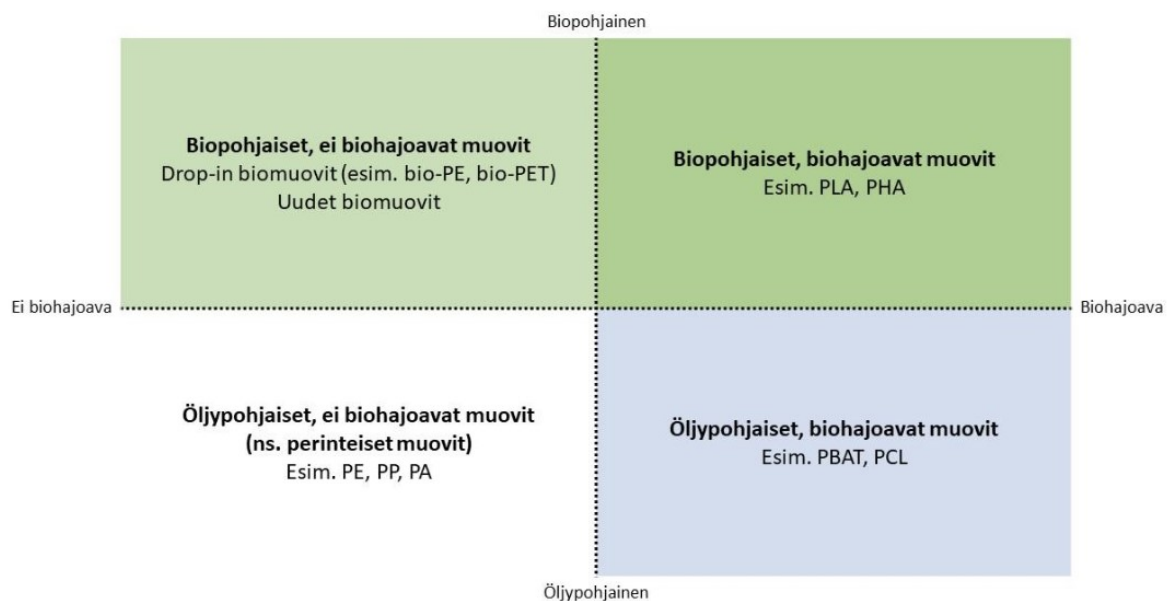
Muoveja voidaan jaotella myös niiden muokattavuuden perusteella. Tällöin muovit jaetaan kesto- ja kertamuoveihin sekä elasteihin. (Järvinen et al. 2008, 22.) Kestomuovit kestävät nimensä mukaisesti uudelleen muokkaamista lämmön avulla. Kestomuovin kemialliset sidokset katkeavat lämmön vaikutuksesta ja näin muovi voidaan sulattaa, jähmettää ja muotoilla uudelleen. (Kurri et al. 2002, 21.) Tämä tekee kestopuoveista kierrätettäviä. Kertamuovien muovautuminen tapahtuu kerran ja haluttu muoto on päätettävä ennen muovin kovettumista. Kertamuovit ovat kestäviä ja omaavat hyvän kyvyn kestää kuumuutta. Hyvä lämmönkestävyys takaa rakenteen hajoamattomuuden lämmityksessä, eivätkä ne näin ollen ole muotoiltavissa lämmön avulla. Tämä tekee niistä myös ei-kierrätettäviä. (Kurri et al. 2002, 22.)

Elastit eli elastomeerit ovat polymeerejä, joilla on suuri, ellei lähes rajaton venyvyys. Täten ne myös palautuvat alkuperäisiin mittoihin. Elastit voidaan jakaa termoplastisiin elasteihin sekä kumeihin. Termoplastiset elastit ovat muokattavia kuten kestopuovit, joten niitä

voidaan kierrättää, mutta kumit ovat kuin kertamuoveja, joiden kierrätettävyys on heikkoa. (Järvinen et al. 2008 18, 22; Kurri et al. 2002, 22.)

2.2 Biomuovit

Muovien ympäristöystävällisyys voidaan jakaa neljään sektoriin riippuen käytetystä raaka-aineesta sekä hajoavuudesta. Muovi voi olla tuotettu uusiutuvista raaka-aineista, jolloin se on biopohjainen tai uusiutumattomista raaka-aineista, jolloin biopohjaisuus ei toteudu. Biopohjainen ja ei-biopohjainen muovi voivat hajota luonnossa eli olla biohajoavia tai olla hajoamatta, jolloin muovi ei ole biohajoavaa. Yleisimmin muovi on öljypohjainen ja hajoamaton. (Makkonen, 2017).



Kuva 1. Muovien luokittelu biopohjaisuuden ja biohajoavuuden perusteella [Muovipoli 2020].

Muovit voivat olla bio- tai öljypohjaisia sekä biohajoavia tai ei-biohajoavia. Nelikenttämäl- lista nähdään, että biohajoavia muoveja ovat polylaktidi (PLA), polykaprolaktoni (PCL), polyhydroksialkanoaatit (PHA:t) sekä polybutyleeniadipaattitereftalaatti (PBAT). Biopoh- jaisuus määritellään standardien SFS-EN 16640 tai SFS-EN 16785 mukaan. Näistä

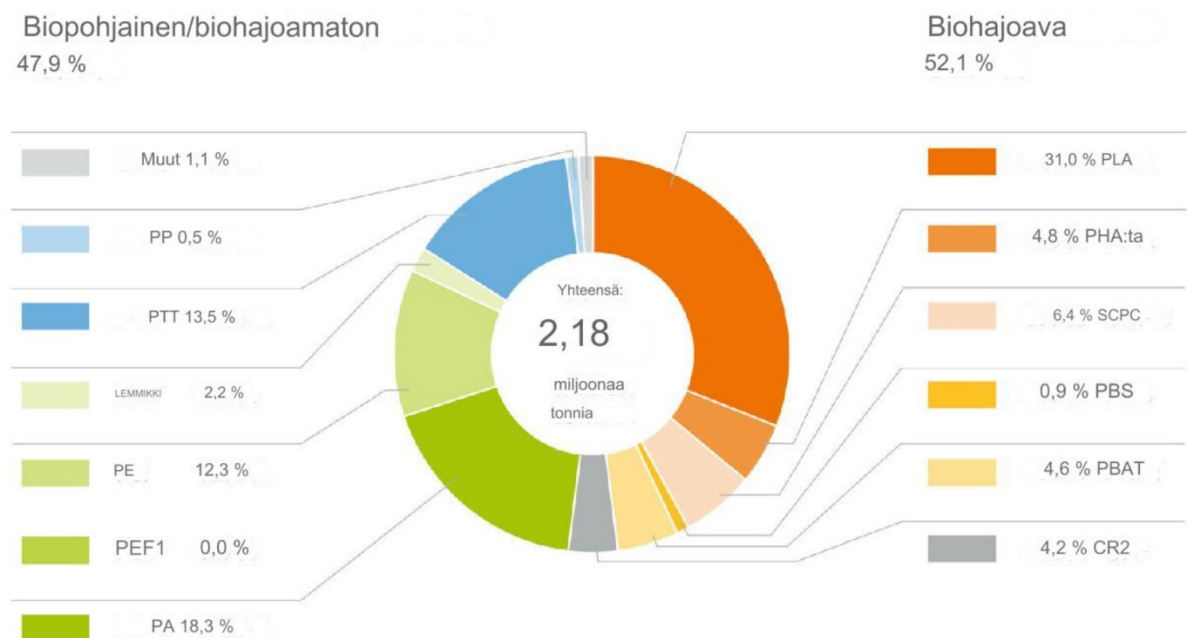
yleisempi ja käytetympi on standardi SFS-EN 16640, jossa lasketaan muovin sisältämän biopohjaisen hiilen määrä. Biopohjaisuus voidaan määritellä myös käyttämällä standardia SFS-EN 16785-1, jossa lasketaan biopohjaisen sisällön määrä, mutta tämän käyttö on harvinaisempaa. (Muovipoli, 2019.) Tuotetusta biomuovista tällä hetkellä 52 % on biohajoavia muoveja, joka vastaa määrältään yli 1,1 miljoonaa tonnia. Biohajoavien muovien osuuden odotetaan olevan vuonna 2028 yli 4,6 miljoonaa tonnia suurimmaksi osaksi polylaktidin (PLA) sekä polyhydroksialkanoaattien (PHA) tuotekehityksen ansiosta. (European Bioplastics, 2022.) Oheisessa kuvassa on esitetty biomuovien tuotantomäärät vuosina 2022 ja 2023 vuonna sekä havainnekuva ennustetuista tuotantomääristä vuosille 2024-2028. Kuvan luvut on kerrottu tonneissa. Vihreä väri kuvaa biopohjaisia, biohajoamattomia muoveja ja oranssi biohajoavia muoveja.



Kuva 2. Biomuovien tuotantokapasiteetit vuosina 2022-2028 [European Bioplastics 2023].

Biopohjaiset, mutta ei-biohajoavat muovit kattavat lähes 48 % biomuovien tuotantomäärästä. Tähän määrään lasketaan kuuluvaksi muoveista drop-in biomuovit bio-PE sekä bio-PET. (European Bioplastics, 2023.) Drop-in biomuovi on kemialliselta rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan samanlainen kuin uusiutumattomista raaka-aineista valmistettu muovi. Tällaisen muovin kierrättäminen vastaa öljypohjaisen muovin kierrättämistä, vaikka kyse on biopohjaisesta muovista. Bio-PE valmistetaan bioetanolista, jota saadaan sokeriruo'osta, mäntyöljystä tai rasvojen sivu- tai jätevirroista. Suurin osa valmistetusta bio-PET:stä on

osittain biopohjaista ja sama koskee polykarbonaattia, joka voi olla osittain biopohjaista. Teknisistä muoveista käytetyin polyamidi voi olla kokonaan tai osittain biopohjaista. Uusiin biomuoveihin lukeutuu kierrätettävä polyeteenifuranoaatti (PEF), jonka tuotekehityksen odotetaan kasvavan lähivuosina. (Muoviyhdistys, 2020b.) Oheisessa kuvassa on esitetty biomuovin tuotantoprosentit materiaalityypeittäin vuonna 2023. Huomionarvoista on, että tuotetuista biohajoavista muoveista 31 % on polylaktidia (PLA). Sillä on ylivoimaisesti suurin volyyymi verrattuna muihin biohajoaviin muoveihin, koska seuraavaksi eniten biomuoveista tuotetaan PHA:ta, mutta vain 4,8 %.



Kuva 3. Biomuovin tuotantokapasiteetit materiaalityypeittäin vuonna 2023 [European Bioplastics 2023].

3 Globaali muoviongelma

Tässä luvussa tarkastellaan muovintuotantoa sekä syitä siihen, miksi muovi on niin ongelmallista. Luvussa esitetään, mitä maailmanlaajuinen muoviteollisuus tarkoittaa ja mitä siihen kuuluu. Aiheen taloudellinen näkökulma on myös tarkastelun kohteena.

3.1 Muoviongelman syyt

Muovi on suurelta osin korvannut perinteisiksi pakkausmateriaaleiksi mielletyt ja suositut paperin, pahvin, metallin ja lasin (Statista, 2023a). Muovi on halpaa, kevyttä, puhdasta, kestävää ja helposti muotoiltavissa mihin tahansa käyttötarkoitukseen (Lähteenmäki, 2018, 27; Kurri et al. 2002, 20.) On tutkittu, että puuvillakassin valmistukseen kuluu 16 kertaa enemmän energiaa kuin muovikassin valmistamiseen (Lähteenmäki, 2018, 27). Tämä tekee muovisesta kassista halvemmän ja taloudellisesti kannattavamman tuotteen kuin puuvillakassi. Maailmanlaajuisesti muovista kierrätetään vain alle 10 %. Uuden muovin valmistaminen on halvempaa kuin olemassa olevan muovin kierrättäminen. (Borrelle, S.N. 2020, 1.)

Muovin tulevaisuudesta kertoo se, että kulutuksen ennustetaan olevan vuonna 2060 1,23 miljardia tonnia (Statista, 2022). Vertailuna vuonna 2002 muovituotanto oli 0,2 miljardia tonnia. Muovi on yhä käytetympää väestökasvun vuoksi, jota seuraa kasvanut ostovoima sekä muovituotteiden kysyntä. (Statista, 2023b.)

Ongelmallista on mikromuovi. Se on määritelmän mukaan 5 mm – 1 µm kokoisia muovihiukkasia, jotka on joko valmistettu tarkoituksella tai ne ovat silppuuntuneet pieneksi muovin hajotessa (Janvier et al. 2022, 2). Suurin mikromuovin lähde on liikenteen mukana renkaista irtoava muovi ja lisäksi sitä irtoaa huomattavia määriä tekokuiduista, muovipakkauksista ja kosmetiikasta. Mikromuovi kertyy eliöihin ja siirtyy myös juomaveteen. (Lähteenmäki, 2018, 26-27.)

Greenpeace kuvaa kasvanutta muovin käyttöä maailmanlaajuisesti muovikriisiksi, mikä kertoo tilanteen olevan hälyttävä. Greenpeace korostaa, ettei tämä ei ole jäänyt ihmisiltä huomaamatta internetissä ja uutiskuvissa leviävistä kuvista muoviin takertuneista kilpikonista ja Tyynellä valtamerellä kelluvista muoviroskalautoista. Muovikriisistä on tehty

tunteisiin vetoavaa, mikä on markkinointikeinona toki herättävä ja pakottaa ottamaan asian vakavasti. Hyvä puoli on, että tehdessä kriisi näkyväksi, tehdään toimia enemmän kuin hiljentämällä keskustelu aiheesta. Järjestön sivuilla vetoomuksen kansainväliselle muovisopimuksen laatimiselle on allekirjoittanut yli 2 miljoonaa ihmistä 30.10.2023 mennessä. Järjestö painottaa muovikriisin ongelman ytimen olevan muovin elinkaaren alku eli tuotanto. Kertakäyttöiseksi tarkoitettujen muovien tuotantomäärää on saatava pienemmäksi, jotta sen aiheuttamat ilmastovaikutukset pienenesivät. Suurin vastuu muovin käytön vähentämisestä on teollisuudella ja viranomaisilla. (Dilkes-Hoffman et al. 2019.) Muovia valmistetaan pääasiallisesti öljystä, hiilestä ja maakaasusta. Näistä käytetyintä on öljy, joka fossiilisenä raaka-aineena on ongelmallinen ja ympäristölle haitallinen. (Kurri et al. 2002, 16.) Öljyn jalostus vapauttaa ilmaan ympäristölle haitallisia kemikaaleja, jotka kiihdyttävät ilmastonmuutosta (Rhodes 2008, 338). Tämän ja muovin hajoamattomuuden vuoksi on alettu kehittämään kestävämpiä ratkaisuja muoviongelman torjumiseksi.

Uusiutumattomien energialähteiden lisäksi muoveja voidaan valmistaa biologisten prosessien tuotteista, kuten sokerista ja tärkkelyksestä. (Kurri et al. 2002, 16). Tärkkelyspohjaisen muovin raaka-aineena voi toimia esim. maissi, riisi ja peruna. (Muoviyhdistys, 2020a). Maailmanlaajuisesti biopohjaisten muovien valmistukseen käytettävien raaka-aineiden osuudet vuonna 2022 olivat sokerit 29 %, glyseroli 27 %, kasviöljy 19 %, tärkkelys 18 % ja selluloosa 7 % (Statista 2021, 7).

Biomuovien maailmanlaajuinen markkina-arvo vuonna 2023 on 96,6 miljardia Yhdysvaltain dollaria. Huomioitavaa on, että markkina-arvon on ennustettu olevan vuonna 2033 1353,3 miljardia dollaria. Biopohjaisten muovien tuotekehityksen tulevaisuus on siis hyvä. Kestävämpiä ratkaisuja korvaamaan fossiilisten luonnonvarojen tuottama muovi etsitään siis koko ajan. (Statista, 2023e.)

Kaikesta ihmisten käyttämästä öljystä vain 4 % käytetään muovin valmistamiseen, joten raaka-aineena se ei ole välttämätön. Öljyn jalostus vapauttaa ilmaan ympäristölle haitallisia kemikaaleja, jotka kiihdyttävät ilmastonmuutosta (Rhodes 2008, 338). Tämän lisäksi muovin sekoitetaan suoja-, väri- ja täyteaineita, lujitteita ja pehmittimiä parantamaan sen ominaisuuksia. Aineita seostamalla lopputuotteelle saadaan sen haluamat ominaisuudet. (Kurri et al 2002 s. 27-31) Täyteaine on kiinteä aine, joka on itsessään suhteellisen reagoimaton, mutta jonka avulla muovin lujuutta, kestävyyttä, työstettävyyttä tai muita ominaisuuksia

pyritään parantamaan. Täyteaineiden avulla voidaan saada parhaimmillaan myös muovien valmistuskustannuksia alemmas. (Järvinen et al. 2016, 13.)

3.2 Muoviongelman seuraukset

Ilmaston lämpenemisen lisäksi tiukentunut ympäristölainsäädäntö, tuotteiden lisääntyneet vaatimukset sekä kuluttajien kasvanut ympäristötietoisuus ohjaavat kehittämään yhä ympäristöystävällisempiä tuotteita. Isona osana tähän kuuluvat ympäristöystävällisempien pakkausmateriaalien kehittäminen. Aiempaa enemmän kiinnitetään huomiota tuotteiden käytön aikaiseen hiilijalanjälkeen sekä kierrätettävyyteen elinkaaren lopussa. Aikaisemmin ekologista vaikutusta tarkasteltaessa on keskitytty enemmän valittuihin raaka-aineisiin, mutta nykyisin merkitsee enemmän, miten kestävä tuote on käytössä ja millaisia mahdollisuuksia sitä on uudelleenkäyttää, kierrättää ja hävittää. (Fakirov, 2015, 321.)

Jatkuvasti kasvanut muovintuotanto on johtanut yhä suurempaan määrään ympäristöön kertynyttä muovijätettä. On raportoitu, että muovin määrä yhdyskuntajätteestä on n. 10 % ja erityisesti muovia kertyy valtameriin. Iso osa ongelmaa ovat huonon jätehuollon omaavat maat, joiden tehottoman jätehuollon vuoksi ympäristöön kulkeutuu entistä enemmän ympäristöä saastuttavia aineita. (Janvier et al. 2022, 2.) Kehittyvien maiden jäteinfraa tulisi parantaa, jotta valtamerien jätelautat pienenisivät. Muutos ei tule yksistään paremmalla muovien kierrätyksellä kehittyneissä maissa. (Lähtenmäki, 2018. s. 26.) EU:n alueella käytetystä muovista päätyy kaatopaikalle 38 %, energiaksi 36 %, kierrätykseen EU:n alueelle 13 % ja EU:n ulkopuolelle 13 %. EU:n ulkopuolella suurin osa muovijätteestä kierrätetään Kiinassa. Aasiassa muoveja kierrätetään yrityksissä, joilla ei ole laatustandardeja, ympäristövaatimuksia eikä niiden toimintaa valvota. Jotta muovi kiertäisi maailmassa paremmin, suurempi osa muovijätteestä tulisi jäädä Eurooppaan, missä muovi kiertää paremmin. Kuitenkin EU:ssa kierrätetystä muovista 53 % kuljetetaan Kiinaan ja muualle Aasiaan. (Järvinen 2016, 18-19.) Ongelmana on myös muovijätteen avopoltto sekä kaataminen maalle ja mereen laittomasti (Valtioneuvosto, 2023).

4 Biohajoavat muovit

Tässä kappaleessa tutustutaan tarkemmin biohajoavien muovien käyttökohteisiin, valmistusmenetelmiin sekä mahdollisuuksiin ilmastonmuutoksen torjumisessa. Biohajoavista muoveista tarkasteluun on valittu polylaktidi (PLA), polykaprolaktoni (PCL) sekä polyhydroksialkanoaatti (PHA). Rajausta on tehty sen perusteella, mitä biohajoavia muovilaatuja on aihetta tutkiessa mainittu eniten. Nämä kolme biohajoavaa muovia esiintyvät tieteellisissä artikkeleissa kaikista useimmin sekä niistä löytyy ajankohtaista ja kattavaa tietoa. Muovien hajoamista olisi voinut tutkia muovilaatukohtaisesti tai raaka-ainekohtaisesti. Tässä työssä hajoamista tutkittiin muovilaatujen perusteella ja vertailun vuoksi tarkasteluun haluttiin öljypohjainen PCL sekä biopohjaisista muoveista PLA sekä PHA.

4.1 Yleistä

Biohajoava muovi tarkoittaa muovivalmistetta, joka hajoaa luonnossa mikro-organismien hajottaessa sitä pienempiin osiin. Tällaisia organismeja ovat mm. bakteerit, sienet ja levät. (Järvinen et al. 2008, 18.) Biohajoava muovi hajoaa joko kokonaan tai osittain sille sopivassa ympäristössä. Optimiolosuhteet toteutuvat, kun hajotukseen tarvittavat kosteus, lämpötila, happipitoisuus sekä osallistuvat entsyymit ja mikrobit ovat oikeanlaiset. Hapellisissa olosuhteissa hajoamisen lopputuotteena saadaan hiilidioksidia, vettä sekä biomassaa. (Järvinen et al. 2008, 110). Biomassalla tarkoitetaan eloperäistä jätettä, kuten puuta, hakkuujätettä, sokeria tai tärkkelystä. Näitä poltettaessa vapautuu energiaa ja biomassaa voidaan hyödyntää energiantuotannossa ja polttoaineen valmistuksessa. (Muoviteollisuus ry, 2023.) Jos hajoaminen on anaerobista eli tapahtuu ilman happea, saadaan lopputuotteena myös metaania. (Järvinen et al. 2008, 110). Metaani on yksi kasvihuonekaasuista, joka kiihdyttää ilmaston lämpenemistä. Orgaanisen jätteen hajoamisen lisäksi sitä syntyy öljyn tuotannosta ja kuljetuksesta. (Euroopan parlamentti, 2023.) Näin ollen öljypohjaisen biohajoavan muovin yksi negatiivisista ympäristövaikutuksista syntyy tuotanto- ja kuljetusvaiheessa.

Biohajoavat muovit voidaan jakaa synteettisiin ja luonnon polymeereihin (Järvinen et al. 2000, 58). Synteettinen biohajoava polymeeri on keinotekoisesti valmistettu ja sen

valmistukseen käytetään uusiutuvia raaka-aineita tai öljyä. Biohajoava muovi voi siis olla valmistettu fossiilisesta raaka-aineesta, mutta hajota silti luonnossa. (Järvinen et al. 2008, 110.)

Tärkeimpiä synteettisiä biohajoavia polymeerejä ovat polyesterit, joita ovat polylaktidi (PLA), polyglykolidi (PGA), polykaprolaktoni (PCL) sekä polyhydroksialkanoaatit (PHA:t). Synteettisesti valmistetut polymeerit biohajoavat luonnossa huomattavasti nopeammin kuin luonnonpolymeerit. (da Silva et al. 2018, 1.) Luonnon polymeerejä ovat polysakkaridit ja proteiinit. Polysakkarideista käytetyimpiä ovat tärkkelys ja selluloosa, mutta myös kitiini ja ligniini ovat polysakkarideja. Luonnonpolymeereistä proteiineja ovat kollageeni ja silkki. (Järvinen et al. 2000, 58.)

4.1.1 PLA

Tunnetuin sekä yleisin biopohjainen biohajoava muovi on polylaktidi eli polymaitohappo PLA (Muoviyhdistys, 2020a). Biohajoavien muovien tuotantokapasiteetista vuonna 2023 oli 31 % PLA:ta, mikä kertoo PLA:n olevan merkittävin biohajoava muovi (European Bioplastics, 2023.) PLA:ta käsitellessä puhutaan useimmiten pelkäästä maitohaposta eli laktidista LA. Polylaktidi on usean monomeerin yhdistelmä eli monta maitohappomolekyyliä on liittynyt yhteen kemiallisin sidoksin (da Silva et al. 2018,1). Hiivoissa tuotetaan maitohappoa, josta edelleen valmistetaan polylaktidia. On pystytty myös osoittamaan, että leivinihiiva (*Saccharomyces cerevisiae*) kykenee tuottamaan polylaktidia. Tutkittavana on, pystyisivätkö hiivat tuottamaan suoraan polylaktidia. (Muoviyhdistys, 2021.)

Useimmiten polylaktidi on haurasta ja läpinäkyvää, mutta käyttökohteesta riippuen polylaktideja on erilaisia (Muoviyhdistys, 2020a). Autoteollisuudessa ja elektroniikassa haasteena on alhainen lämmönkestävyys (Raquez et al. 2013). Täyteaineiden avulla on parannettu PLA:n ominaisuuksia mm. sietämään korkeaa lämpötilaa ja toimimaan jopa palonkestävänä materiaalina (Raquez et al. 2013).

Biohajoavat muovit eivät ole uusi keksintö, sillä PLA:ta on valmistettu jo vuonna 1845 kondensoimalla maitohappoa ja poistamalla tästä vettä. Tätä kutsutaan polykondensaatioreaktioksi, jossa reaktiotuotteena saadaan polyesteriä sekä vettä. Haasteena on reaktion vaatima korkea lämpötila, sivutuotteena syntyvän veden poistaminen sekä pitkä aika. (Raquez et al.

2013.) PLA:n rakenne hajoaa kosteissa sekä lämpimissä olosuhteissa, jonka vuoksi valmistusvaiheessa on oltava huolellinen kuivatus. Muuten PLA muistuttaa monilta ominaisuuksiltaan perinteisiä fossiilisia muovilatuja. (Muovienkierrätys, 2023).

4.1.2 PCL

Polykaprolaktoni eli PCL on raakaöljystä valmistettu biohajoavasti hajoava muovi, jonka toistuvana yksikkönä toimii kaprolaktoni. Se on puolikiteinen, alifaattinen polyesteri (Sharma et al. 2021, 3). PCL:n ominaisuuksiin kuuluu pinnan karheus sekä hydrofobisuus eli veteen liukenemattomuus. (Malikmammadov 2017, 864-865.) PCL on lujaa, sitkeää, omaa hyvän uv-säteilyn keston, kestää kovaakin kulutusta, on joustavaa, kiiltävää ja tarttuvaa. Nesteitä hylkivänä materiaalina se soveltuu hyvin terveydenhuollon erilaisiin sovelluksiin. Useat polyuretaanit ovat PCL-pohjaisia, koska se mahdollistaa polyuretaaneissa veden, öljyn- sekä kloorinkestävyyden. Polykaprolaktonia sisältävien polyuretaanien käyttökohteita ovat erilaiset pinnoitteet, tiivisteet ja liimat. (Fakirov 2015, 15). PCL on osa biohajoavien muovien ryhmää, mutta sen biohajoavuus on edelleen hyvin hidasta. (Malikmammadov 2017, 864-865.)

Polykaprolaktoni (PCL) on pysyvämpi verrattuna polylaktidiin (PLA). Tämä johtuu esterisidosten vähäisemmästä määrästä ja sitä kautta hitaammasta hajoamisesta. Polykaprolaktonin hyviä ominaisuuksia ovat kuminen muotoiltavuus sekä säädettävissä oleva biohajoavuus. Varsinkin sekoitteena siitä voidaan helposti muokata tiettyyn ympäristöön, esim. kehoon, sopivaa. Elastisuus mahdollistaa tuen kovien kudoksien ympärille. (Malikmammadov 2017, 864-865.)

4.1.3 PHA

Polyhydroksialkanoaatit eli PHA:t ovat polylaktidin (PLA) sekä polykaprolaktonin (PCL) tavoin polyestereitä. PHA-muovit ovat sekä biopohjaisia että biohajoavia. (muoviyhdistys, 2020a.) Tästä syystä PHA-muoveja kutsutaankin vihreiksi muoveiksi. PHA:lla on biohajoavista muoveista kalleimmat tuotantokustannukset (Sharma et al. 2021, 1). Tuotantokustannuksia nostaa juurikin se, että uusiutuvat raaka-aineet ovat puhtaita, arvokkaita sekä ravintoarvolla korkeampia kuin esimerkiksi öljy. (Muhr et al. 2013, 1).

Tunnetuimpia polyhydroksialkanoaatteja ovat polyhydroksibutyraatti (PHB) ja poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleraatti (PHBV) (Muovien kierrätys, 2023). PHA-tyypit eroavat toisistaan toistuvan yksikön hiiliatomien määrässä sekä niitä erottavat erilaiset sivuryhmät (Ebnesajjad, 2013, 118). PHA-tyyppejä on lyhytketjuisia, keskipitkäketjuisia sekä pitkäketjuisia. Lyhytketjuinen PHA sisältää 3-5 hiiltä, keskipitkä 6-14 hiilen monomeeriyksikköä ja pitkässä niitä on yli 15. (Sharma et al. 2021, 2)

PHA on hydrofobinen kuten PCL:kin ja toisaalta PHA-muovit kestävät hyvin rasvoja, kuumaa sekä vettä. Rasvansieto selittyy sillä, että PHA on itsessään bakteerin varastorasva ja kemialliselta koostumukseltaan suosii samanlaisia aineita eli rasvoja. (Muoviyhdistys, 2020b.) PHA-tyyppejä on tunnistettu olevan jo yli 150 erilaista ja nämä ovat paljon tutkittuja erityisesti helpon käsittelynsä sekä hyvän UV-kestävyytensä vuoksi (Sharma et al. 2021.) Polyhydroksialkanoaattien (PHA) ominaisuudet ovat hyvin lähellä polypropeenin (PP) ominaisuuksia, mutta PHA:n suurena lisäarvona on biohajoavuus, jota polypropeenista (PP) valmistetuilta muoveilta ei löydy (Reddy et al. 2017, 99).

4.1.4 Valmistus ja käyttökohteet

Synteettisistä polymeereistä on aloitettu valmistamaan biologisesti hajoavia lisäämällä niihin lisäaineita. Tämä vaatii uudenlaista prosessointitekniikkaa sekä tutkimusta, miten seosten hajoamismekanismit toimivat ja millainen elinkaari seospolymeerillä on. (Fakirov 2015, 325.) Muovia voidaan vahvistaa hiili-, lasi- tai luonnonkuidulla ja tällöin seosta kutsutaan biohajoavaksi komposiittimateriaaliksi (Fakarov 2015, 326). Luonnonkuituvahvisteinen komposiitti on ympäristöystävällisempi valinta kuin synteettinen ja tämän vuoksi niiden odotetaan olevan tulevaisuudessa myös suositumpia ja käytetympiä vaihtoehtoja. Etuna on synteettisiä kuituja alhaisemmat tuotantokustannukset ja parempi kierrätettävyys. Luonnonkuituna toimivat mm. juutti, pellava ja hamppu ja, koska luonnonkuidut saadaan kasveista, vaihtelee niiden laatu tuotantoerittäin. Laatuun vaikuttavat vaihtelevat sääolosuhteet, pellon sijainti, maaperän laatu sekä mahdolliset käsittelyvaiheessa kasveihin syntyvät vauriot. (Fakirov 2015, 327.)

Jos biohajoavaan muoviin lisätään hiili- tai lasikuitua, on menetelmänä puristus- tai ruiskumuovaus. Luonnonkuidulla vahvistettu biohajoava muovi tarvitsee lisäksi välivaiheeksi vielä kerrosfinoamismenetelmän. (Fakirov 2015, 335.) PLA:ta voidaan vahvistaa

fosfaattilasilla, jossa menetelminä ovat ekstruusioprosessi sekä puristusmuovaus (Fakirov 2015, 326).

Puhtaan PCL:n sekä PLA:n ominaisuudet ovat huonommat kuin polymeerisekoituksena saatava PBSA tai PBTA (Fakirov 2015, 325). Menetelmänä sekoittamisessa käytetään liuotinvalua, jossa PCL ja PLA liuotetaan kloroformiin ja lopputuloksena saadaan PCL/PLA-seos. (Fakirov 2015, 325). Seos altistetaan vielä ekstruusioprosessille, joka on muovin muovausmenetelmä, jossa kuumaa muovia puristetaan tiettyyn muotoon. (Muoviteollisuus ry, 2023.) Vastaavasti luonnonkumista ja PLA:sta valmistettu seos on iskulujuudeltaan parempaa kuin puhdas PLA (Fakirov 2015, 330).

PHA:n valmistuksen raaka-aineena käytetään glukoosia, jota valmistetaan kasviöljyistä ja kasviöljyjä puolestaan saadaan maissista, palmusta sekä soijasta (Muoviyhdistys, 2020a). PHA:ta tuotetaan myös erilaisista rasvahapoista, hiilivedyistä, orgaanisista hapoista, alkoholeista sekä sokereiden polymeereistä tärkkelyksestä, selluloosasta sekä hemiselluloosasta (Muoviyhdistys, 2020b.) Tuottajina toimivat Gram-positiivisista sekä -negatiivisistä bakteereista koostuvat soluviljelmät. Kuten kaikkien bakteerien kasvua rajoittaa jokin substraatti, on PHA:ta valmistettaessa kasvua rajoittaviksi tekijöiksi havaittu fosfori ja typpi (Muoviyhdistys, 2020b). PHA-muovien valmistuksessa hyödynnetään sekä fysikaalisia, kemiallisia että biologisia prosesseja. Esimerkkinä tästä on kemiallisesti valmistettu foolihapon ja polyhydroksialkanoaatin (PHA) yhdistelmä, joka voi toimia syöpälääkkeen kantajana. (Sharma et al. 2021, 1.) Huomionarvoista on, että PHA:ta voidaan myös käyttää täyteaineena sekä osana muovisekoitteita myös ei-biohajoavissa muoveissa. Muita erityisiä PHA:n käyttökohteita ovat maataloudessa käytetyt kemikaalit sekä lääketeknologiassa PHA-muovia sisältävät lääkkeet, jotka mahdollistavat lääkeaineen vapautumisen kehossa pitkävaikutteisesti. (Reddy et al. 2017, 99.) PHA:ta on mahdollista sekoittaa luonnonpolymeerien, selluloosan, tärkkelyksen ja ligniinin kanssa. Seoksena selluloosan kanssa PHA:ta on tablettien päällysteissä, kun taas tärkkelyksen ja PHA:n sekoittamisella on saatu PHA:n tuotantokustannuksia alemmas (Sharma et al. 2021, 3).

Biohajoavien muovien suurin käyttökohde ovat biolääketieteen sovellukset. Tällaisia ovat kudostekniikka, kudosisirrot, implantit, tekonivelet, ompeleet, luut, levyt sekä ruuvit. (Malikmammadov et al. 2017.) Esimerkiksi biohajoavaa proteesia, levyä tai ruuvia käytettäessä vältytään uudelleenoperoinnilta vieraan elementin poistamiseksi kehosta. Samalla muovi korvaa vaurioitunutta kudosta. Metalliset ja muut hajoamattomat implantit täytyy

poistaa, koska ne eivät hajoa kehossa. Erityisesti ortopedisissä toimenpiteissä ja leikkauksissa käytetään paljon kertakäyttöisiä kirurgisia käsineitä, ruiskuja ja injektioputkia. Tulevaisuudessa odotetaan PLA- ja PCL-pohjaisten materiaalien korvaamaan näitä. (Fakirov 2015, 325, 332.) Biohajoavuutensa ja biologisen yhteensopivuutensa ansiosta PCL toimii elimistössä mm. ompeleiden, implanttien ja haavasidosten materiaalina. Kudostekniikassa PCL toimii tukimateriaalina sekä kirurgisten ompeleiden ja mikro- ja nanolääkerakkuloiden materiaalina (Malikmammadov et al. 2017, 864). Kirurgiset ompeleet on muodostettu kaprolaktonin sekä glykolodin sekoituksesta. Elimistössä polykaprolaktonia (PCL) voidaan käyttää sauvoissa, jotka sisältävät ja vapauttavat hormoneja sekä lääkerakkuloissa vaikuttavan lääkeaineen kantajana sekä vapauttajana. (Malikmammadov 2017, 864-865.)

Biohajoavia muoveja käytetään elintarvikkeiden, kuten vihannesten ja hedelmien pakkausmateriaalina, joilla on lyhyt säilyvyys. Toinen suuri käyttökohde ovat biohajoavat roskapussit, jotka noudattavat kansallisia kompostointiohjelmia. PLA parantaa pakkauksien ominaisuuksia tekemällä niistä lujempia sekä lämmön- ja kylmänkestäviä. PLA:ta käytetään kalvoihin, papereiden päällystämiseen sekä ruoka- ja juomapakkauksiin. Biohajoavien muovien vahvikkeena käytetään myös bambu- sekä kookoskuituja. Tutuimmin kookos/PLA-komposiittia voi nähdä käytettävän kertakäyttölautasten ja -mukien pinnoitteena. (Fakirov 2015, 333-334.)

4.1.5 Hajoaminen

Muovien biohajoavuus perustuu hydrolyysiin eli materiaalin hajottamiseen veden avulla. Hydrolyysissä suuret polymeeriketjut hajoavat pienemmiksi ketjuiksi ja lopulta yksittäisiksi molekyyleiksi. Hajoaminen on entsyymien säätelemää ja lopputuotteina saadaan vettä, hiilidioksidiä, epäorgaanisia yhdisteitä sekä biomassaa. (Muovien kierrätys, 2023). Myös hajoamisnopeudella on merkitystä, sillä jos biohajoavan muovin hajoaminen on hitaampaa kuin kudoksen kasvu, muovi estää kudosta uusiutumasta. Jos taas muovi hajoaa liian nopeasti verrattuna kudoksen uusiutumiskykyyn, viivästyttää se paranemisprosessia. (Malikmammadov 2018, 864.)

PLA hajoaa hydrolyysin kautta maitohapoksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi, jotka metaboloituvat solunsisäisesti tai erittyvät pois virtsan ja uloshengityksen kautta. Hydrolyysissä esterisidosrunko hajoaa hajottaen polylaktidin (PLA) monomeereikseen laktoneiksi eli

maitohapoiksi. On huomattu, että hajoamista tapahtuu sekä polymeerin pinnalla että polymeerimassan sisällä. Tutkimusten avulla on myös pystytty osoittamaan, miten pH ja lämpötila vaikuttavat hajoamiseen. Korkean lämpötilan on havaittu nopeuttavan hajoamista; hajoamisnopeus 37 °C:ssa oli neljä kertaa nopeampaa kuin 25 °C:ssa. Täydellinen hajoaminen 25 °C:ssa vaati 400 tuntia, kun taas 60 °C:ssa siihen riitti 10 tuntia. Myös emäksisen ympäristön on todettu olevan happamaa ympäristöä parempi, sillä pH:n ollessa 3, näkyvää hajoamista ei havaittu 400 tunnin jälkeen, mutta pH:ssa 7,4 PLA hajosi 100 tunnissa. Koska eri kudoksilla on erilaiset pH-alueet, voidaan tätä tietoa pH:n vaikutuksesta hajoamisaikaan hyödyntää kudostekniikassa. (da Silva et al. 2018, 1, 3.) Hajottavia entsyymeitä ovat proteinaasi K sekä pronaasi, jotka irrottavat polylaktidipolymeerejä toisistaan ja tämän jälkeen 24 kDa:n bakteerientsyymi hajottaa polylaktidit (PLA) laktoneiksi. Elimistön ollessa tulehdustilassa immuunisolut erittävät entsyymeitä, kuten fosfataasia ja laktaattidehydrogenaasia, jotka lisäävät PLA:n hajoamista. (da Silva et al. 2018, 4.)

PCL on biohajoavaa, mutta hajoaa hitaammin kuin PLA. Ero johtuu esterisidosten määrästä, mikä PCL:ssä on harvempaa yhtä monomeeriä kohden. Tämä johtaa hitaampaan hajoamiseen, koska polymeeriketjujen hydrolyysi kestää kauemmin. (Malikmammadov 2018, 864.) PCL:n entsyymaattinen hajoaminen tapahtuu lipaasientsyymien vaikutuksesta, jonka tehtävänä on katkaista PCL:ssä olevia esterisidoksia. Tällöin hajoamistuotteena saadaan 6-hydroksikapronihappoa, joka vapautuu väliaineeseen. Solut ottavat 6-hydroksikapronihapon sisäänsä ja käyvät läpi hapettumisen. Hapettumisprosessissa saadaan 3-asetyyli-CoA-molekyylejä, jotka sitruunahappokierron jälkeen poistetaan elimistöstä munuaisten kautta. Hajoamisnopeuteen vaikuttaa väliaine, jossa hajoaminen tapahtuu. PCL:n täydellinen hajoaminen kestää 2-3 vuotta ja hajoamisen on havaittu olevan nopeampaa emäksisessä ympäristössä kuin happamassa ympäristössä. (Malikmammadov et al. 2017, 864.)

PHA:n entsyymaattista hajoamista ohjaa PCL:n tavoin lipaasi. PHA:t hajoavat kaksivaiheisessa prosessissa. Ensin entsyymit tarttuvat PHA-polymeerin ketjun pinnalle ja aktiivisten kohtien päälle. Tämän jälkeen alkaa sidosten pilkkominen, joka hajottaa polymeeriketjua. (Sato et al. 2012, 1, Meereboer et al. 2020, 5534). Koska PHA-tyyppisiä on paljon erilaisia, on muovilaatuna tarkasteltuna sen hajoamista vaikeaa yleistää. Entsyymeillä, sivuketjujen määrillä ja polymeerien järjestäytymisellä kerrotaan olevan vaikutusta siihen, miten PHA:t hajoavat (Meereboer et al. 2020, 5534). Hajoamistuotteet vaihtelevat riippuen PHA-tyypistä. PHB:stä syntyy lopputuotteeksi 3-hydroksibutaanihappoa, kun taas PHBV:n lopputuotteita

ovat 3-hydroksibutyriinihappo ja 3-hydroksivaleriinihappo (Meereboer et al. 2020, 5534). PHA:n hydrolyysiä eli hajoamista voidaan nopeuttaa lisäämällä polymeerirunkoon enemmän hydrolyysille alttiita kemiallisia ryhmiä. Nämä ryhmät lisäävät esterisidoksen reaktiivisuutta ja hajoamisen perustuessa esterisidoksen rikkoutumiseen, (Sharma et al. 2021, 3) Vaikka PHA-muovit ovat laajalti käytössä ja biohajoavista muoveista suurin ryhmä, kerrotaan niiden hajoamisen olevan hidasta. Syiksi kerrotaan voimakas hydrofobisuus, alhainen lämmön vääristymislämpötila sekä huonot kaasukulkuominaisuudet. Tutkimusaukkoja löytyy esimerkiksi kiteisen, lyhytketjuisen PHA:n hajoamisesta. (Sharma et al. 2021, 1). Kuitenkin on tiedettyä, että PHA hajoaa paremmin, kun sitä on sekoitettu selluloosan kanssa (Sharma et al. 2021, 3).

4.1.6 Mahdollisuudet

Biohajoavien muovien mahdollisuutena markkinoilla voidaan nähdä sellaiset kulutustuotteet, joilla on kaikesta huolimatta suuri todennäköisyys päätyä luontoon. Jos hyödyke tai tavara päätyy luontoon joka tapauksessa, olisi ympäristön kannalta parasta, että se hajoaa. Biohajoavien muovien osuutta tulisi huomioida esim. kalastustarvikkeissa, joilla on suuri todennäköisyys jäädä ja kertyä meriin. Myös sairaalakäytössä on edelleen ei-biohajoavia muovia sisältäviä kertakäyttöisiä välineitä, kuten suojakäsineitä ja ruiskuja.

Aihetta tutkiessa huomattiin, että muovi vaatii tietyntyyppiset olosuhteet ja, jotta hajoamisen katsotaan tapahtuvan täydellisesti, hajoamisolosuhteet ovat hyvin tarkkaan määritellyt. Haasteena on, että jätteitä, mukaan lukien muovia, hävitetään ei-ihanteellisissa olosuhteissa. Tässä työssä ei käsitelty muovien jätteenkäsittelyprosesseja, mutta niillä on varmasti osansa siinä, missä muodossa ja kuinka paljon muovia lopulta päätyy maaperään.

Aihetta tutkiessa nousi esille PHA:n tuotanto bakteerien kasvatusmaljoilla sekä PHA:n ja PLA:n tuotanto hiivoissa. Kuten kaikkia reaktioita, valmistusta sekä hajoamista ohjaavat entsyymit. Tämän vuoksi tulisikin olla tietoinen, mitkä entsyymit ovat otollisimpia hinnaltaan sekä tuottavat muovia tehokkaimmin. Esimerkiksi aihetta tutkiessa ei myöskään ilmennyt, millainen merkitys muovin vesiliukoisuudella tai -liukenemattomuudella on biohajoavuuden tai valmistusprosessin kannalta. Tietylle muovilaadulle sopiva hajoamisympäristö hajottaa muovin parhaiten, mutta lisätutkimuksia voisi laatia siitä, millainen muovi ja sille sopiva ympäristö ovat kaikista biohajoavien yhdistelmä. Lisää tutkimusta tulee myös

kohdistaa lisä- ja täyteaineisiin saman syyn vuoksi; mahdollisimman hyvin hajoavan muovin kehittämiseksi. Tätä kautta olisi mahdollista tuntea erilaisten seospolymeerien biohajoavuus sekä koko elinkaari. Työtä tehdessä ei käynyt ilmi, onko jokin biohajoava muovi selkeästi toista muovia paremmin hajoava. Tieteellisiä artikkeleja tutkimalla ei noussut esiin, onko biohajoavia muovien ominaisuuksia vertailtu toisiinsa kuinka paljon sekä miten.

Työssä kävi ilmi, että PHA, PCL sekä PLA vastaavat paikoittain hyvinkin paljon fossiilisia alkuperää olevia perinteisiä muoveja. Mahdollisuus on juuri siinä, että biohajoavat muovit korvaisivat öljypohjaiset muovit. Koska biohajoavien muovien haasteena ovat kalliit tuotantokustannukset, yksi mahdollisuus olisi lisätä niihin resursseja ja toisaalta tutkia edullisempien tuotantotapojen- ja tekniikoiden mahdollisuuksia muovien tuotannossa. Tämän työn kohdalla ei myöskään tullut vastaan tietoa siitä, mistä biohajoavia muoveja on mahdollisesti yritetty kehittää laboratorio-olosuhteissa. Toiveikkausta tuo maininta siitä, että metsäteollisuuden sivuvirtoja olisi mahdollista hyödyntää PHA:n valmistuksessa sekä paperiteollisuuden sivuvirtoja erityisesti PHA:n tuottamisesta hiivojen eikä perinteisesti bakteerien avulla. Työn tuloksena saatiin myös, että muovi hajoaa paremmin emäksisissä olosuhteissa kuin happamissa. Kaikki tällainen tutkimustieto on mahdollisuus biomuovien sekä biohajoavien muovien kannalta. Biohajoavien muovien volyyymia pitäisi saada suuremmaksi. Toisaalta tämä ei vielä riitä, vaan maailman muovintuotantoa pitäisi saada laskettua, jotta muovin vaikutukset ilmastolle olisivat mahdollisimman pienet.

5 Yhteenveto

Työssä onnistuttiin kartoittamaan, miksi muovi on nykyisin maailmanlaajuinen ongelma sekä millainen rooli ja mahdollisuus biohajoavilla muoveilla ilmastonmuutoksen torjumisessa on. Muovin tunnistettiin olevan ominaisuuksiltaan ylivoimainen mm. muokattavuutensa sekä lujuutensa vuoksi ja siksi syrjäyttäneen monia perinteisiä pakkausmateriaaleja. Muovintuotannolla todettiin olevan ilmastoa lämmittävä vaikutus, koska tuotannon pääasiallisia raaka-aineita ovat öljy, maakaasu ja hiili. Muovi vaarantaa myös erityisesti meriekosysteemejä. Muoviroskaa kertyy meriin suuriksi muovijätelautoiksi ja sitä päätyy veteen myös mikromuovina.

Tässä työssä selvitettiin, mistä raaka-aineista muoveja valmistetaan, mitä biohajoavia muoveja on, miten ne hajoavat ja millaisia mahdollisuuksia niillä on tulevaisuudessa. Muovia voidaan valmistaa fossiilisista energianlähteistä, jolloin se tehdään öljystä, maakaasusta tai hiilestä. Tämän rinnalle on kehitetty vihreiksi muoveiksi kutsuttuja muoveja, jotka ovat biopohjaisia. Biopohjaisuus tarkoittaa uusiutuvista energianlähteistä tuotettua muovia ja tällaisia ovat tärkkelys, kuten maissi, riisi ja peruna sekä sokerit, glyseroli ja selluloosa. Työssä tunnistettiin, että muovi voi olla nelikenttämällin mukaan biopohjainen sekä biohajoava, biopohjainen ja ei-biohajoava, öljypohjainen ja biohajoava tai öljypohjainen ja ei-biohajoava. Biohajoaviksi muovilaaduiksi tunnistettiin polylaktidi (PLA), polykaprolaktoni (PCL), polyhydroksialkanoaatit (PHA:t) ja polybutyleeniadipaattitereftalaatti (PBAT). Näistä keskityttiin tarkemmin kolmen ensimmäisen muovin ominaisuuksiin, hajoamiseen, valmistukseen sekä käyttökohteisiin.

Työ osoitti, miten suuri rooli biohajoavilla muoveilla on lääketieteessä. On korvaamatonta, että jokin materiaali on biologisesti yhteensopiva ihmisen kanssa tai hajoaa kehossa. Biohajoavat muovit mahdollistavat lääkkeiden kuljetuksen elimistössä sekä tarpeettomat operaatiot ruuvien tai ompeleiden poistamiseksi.

Työssä tunnistettiin muovin hajoavan hiilidioksidiksi, vedeksi, epäorgaanisiksi yhdisteiksi sekä biomassaksi. PLA:n hajoamisessa saadaan maitohappoa, PCL:n hajoamisen tuloksena 3-asetyyli-CoA-molekyylejä ja PHA:n lopputuotteena joko 3-hydroksibutaanihappoa, 3-hydroksibutyriinihappoa tai 3-hydroksivaleriinihappoa. Samalla tunnistettiin lisätutkimuksen tarve koskien biohajoavissa muoveissa käytettyjä täyte- ja lujiteaineita sekä hajottamiseen ohjaavia entsyymejä. Koska biohajoaminen suosii emäksisiä olosuhteita, olisi kiinnostavaa tietää, onko päinvastaisesti tutkittu entsyymejä, jotka toimisivat hajottajina happamissa olosuhteissa. Tällaisista tutkimuksista ei ollut mainintaa tieteellisiä artikkeleita läpikäydessä.

Lähteet

- Borrelle, S.B. 2020, Recycling isn't enough — the world's plastic pollution crisis is only getting worse. [verkkojulkaisu]. The Canadian Press. [viitattu 15.10.2023]. Saatavissa: <https://www.proquest.com/docview/2444226839?parentSessionId=BzcxzdIoG1nuaz-KZxiG3tD%2FgWS%2BVesUUIihTtgTmeag%3D&pq-origsite=primo&accountid=27292>
- da Silva, D, Kaduri, M, Poley, M, Adir, O, Krinsky, N, Shainsky-Roitman, J, Schroeder, A. 2018. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. Chemical Engineering Journal. Vol. 340. s. 9-14. 1385-8947.
- Dilkes-Hoffman, L, Pratt, S, Laycock, B, Ashworth, P, Lant, P. 2019. Public attitudes towards plastics. 147: 1. s. 227-235. 0921-3449.
- Ebnesajjad, S. 2013. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Elsevier. 978-1-4557-2834-3.
- Euroopan parlamentti. 2023. Ilmastonmuutos: ilmaston lämpenemistä aiheuttavat kasvihuonekaasut. [verkkojulkaisu]. [viitattu 4.11.2023]. Saatavissa: <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20230316STO77629/ilmastonmuutos-ilmaston-lampenemista-aiheuttavat-kasvihuonekaasut>
- European bioplastics. 2023. Bioplastics market development update 2023. [verkkoaineisto]. [viitattu 26.12.2023]. Saatavissa: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- Fakirov, S. 2015. Biodegradable polyesters. John Wiley & Sons, Incorporated. 978-3-527-33086-7.
- Järvinen, P, Jokinen, L, Teppola, K ja Mannermaa, T. 2008. Uusi Muovitieto. Porvoo: Muovifakta Oy. 978-952-92-3558-2.
- Järvinen, P, Saarinen, E ja Immonen, K. 2016. Muovien kierrätys ja hyötykäyttö Suomessa. Porvoo: Muovifakta Oy. 978-952-93-7324-6.
- Järvinen, P, Viitanen, M ja Lähteenkorva K. 2000. Muovin suomalainen käsikirja. Porvoo: Muovifakta Oy. 952-91-1918-6.

Lähteenmäki, P. 2018. Syntisen hyvä muovi. *Talouselämä* 14/2018. Saatavissa: <https://www-media-arkisto-com.ezproxy.cc.lut.fi/text/b6214d31-5e8a-4074-b521-a28a0c2c10e3>

Makkonen, K. 2017. Biopohjainen ja biohajoava muovi – eivät tarkoita samaa. [verkkopublication]. Suomen Pakkausyhdistys ry. [viitattu 8.11.2023]. Saatavissa: <https://www.pakkaus.com/biopohjainen-ja-biohajoava-muovi-eivat-tarkoita-samaa/>

Malikmammadov, E, Tanir, T.E, Kiziltay, A, Hasirci, V ja Hasirci, N. 2017. PCL and PCL-based materials in biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. Vol. 29: 7-9. s. 863-893. 0920-5063.

Meerboer, 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*. Vol. 22: 17. 5519-5558. 1463-9262

Muhr, A, Rechberger, E.M, Salerno, A, Reiterer, A, Schiller, M, Kwiecien, M, Adamus, G, Kowalczyk, M, Strohmeier, M, Schober, S, Mittelbach, M ja Kolle, M. 2013. Biodegradable latexes from animal-derived waste: Biosynthesis and characterization of *mcl*-PHA accumulated by *Ps. citronellolis*. *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 73: 10. s. 1391-1398. 1381-5148.

Muovienkierrätys. 2023. Biohajoavat muovit. [verkkoaineisto]. [viitattu 3.12.2023]. Saatavissa: <https://muovienkierratys.wordpress.com/biohajoavat-muovit/>

Muovipoli. 2019. Mikä ihmeen biohajoava, kompostoitava ja biopohjainen muovi? [verkkoaineisto]. [viitattu 15.10.2023]. Saatavissa: <https://www.muovipoli.fi/new-plastics-center-npc/biomateriaalitietoa/mika-ihmeen-biohajoava-kompostoitava-ja-biopohjainen-muovi/>

Muoviteollisuus ry. 2013. Muovi - uuden vuosituhannen materiaali. [verkkodokumentti]. [viitattu 15.20.2023]

Muoviteollisuus ry. 2023. Muovisanastoa. [verkkoaineisto]. [viitattu 27.11.2023]. Saatavissa: <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/sanasto/?ltr=2>

Muoviyhdistys. 2020a. Biopohjaiset ja biohajoavat muovit. [verkkoaineisto]. [viitattu 3.12.2023]. Saatavissa: <https://www.muoviyhdistys.fi/2020/03/03/biopohjaiset-ja-biohajoavat-muovit/>

Muoviyhdistys. 2020b. Polyhydroksialkanoaattien tuotto muovien raaka-aineeksi. [verkkoaineisto]. [viitattu 3.12.2023]. Saatavissa: <https://www.muoviyhdistys.fi/2020/10/08/polyhydroksialkanoaattien-tuotto-muovien-raaka-aineeksi/>

Muoviyhdistys. 2021. Mikrobipohjaiset biomuovit. [verkkoaineisto]. [viitattu 3.12.2023]. Saatavissa: <https://www.muoviyhdistys.fi/2021/06/14/mikrobipohjaiset-biomuovit/>

Raquez, J-M, Habibi, Y, Murariu, M, Dubois, P. 2013. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. Vol. 38:10-11. s. 504-1542. 0079-6700.

Reddy, M.V, Mawatari, Y, Onodera, R, Nakamura, Y, Yajima, Y, Chang, N-C. 2017. Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from synthetic waste using *Pseudomonas pseudoflava*: PHA synthase enzyme activity analysis from *P. pseudoflava* and *P. palleronii*. Biore-source Technology. Vol. 234. s. 99-105. 0960-8524.

Sato, S, Ishii, N, Hamada, Y, Abe, H, Tsuge T. 2012. Utilization of 2-alkenoic acids for biosynthesis of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates in metabolically engineered *Escherichia coli* to construct a novel chemical recycling system. Polymer Degradation and Stability. Vol. 97:3: s. 329-336. 0141-3910.

Sharma, V, Sehgal, R, Gupta, R. 2021. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications. Polymer. Vol. 212. 0032-3861.

Statista. 2021. Bioplastic industry worldwide. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/study/74250/global-bioplastics-industry/>

Statista. 2022. Distribution of projected plastic use worldwide in 2060, by application. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/statistics/1338947/global-plastic-use-outlook-by-application/>

Statista. 2023a. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>

Statista. 2023b. Market size value of plastics worldwide from 2021 to 2030. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/1060583/global-market-value-of-plastic/>

Statista. 2023c. Global plastic packaging industry - statistics & facts. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/topics/10136/plastic-packaging-industry-worldwide/#topicOverview>

Statista. 2023d. Plastic packaging market size worldwide from 2021 to 2027. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 8.10.2023]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/statistics/1343145/global-plastic-films-packaging-market-size/>

Statista. 2023e. Market value of bioplastics worldwide in 2023, with a forecast for 2033. [verkkodokumentti]. Statista Dossier. [viitattu: 26.12.2023]. Saatavissa: <https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/statistics/981762/market-value-bioplastics-worldwide/>

Syvänne, J. 2019. Muovipoli. Mikä ihmeen biohajoava, kompostoituva ja biopohjainen muovi? [verkkójulkaisu]. [viitattu 9.11.2023]. Saatavissa: <https://www.muovipoli.fi/new-plastics-center-npc/biomateriaalitietoa/mika-ihmeen-biohajoava-kompostoituva-ja-biopohjainen-muovi/>

Valtioneuvosto. 2023. Muovisaaste on koko maailman yhteinen ongelma mutta yhdistävätkö myös ratkaisut neuvotteluissa? [verkkójulkaisu]. [viitattu 15.10.2023]. Saatavissa: <https://valtioneuvosto.fi/-/1410903/muovisaaste-on-koko-maailman-yhteinen-ongelma-mutta-yhdistavatko-myos-ratkaisut-neuvotteluissa->

Walker, T.R, Fequet, L. 2023. Current trends of unsustainable plastic production and micro(nano)plastic pollution. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Vol. 160. 0165-993