BIOPLAST

Ain Heinaru

Tartu Ülikooli molekulaar- ja rakubioloogia instituut

PETROPLASTID

Inimene nüüdisaegses ühiskonnas on "kokku kasvanud" plastmassidega. Mõtleme, mis juhtuks kui kõigest meid ümbritsevast kõrvaldaksime plastmassist komponendid? Aparaatidest, masinatest, autodest, riietest! Ilmselt oleks tulemuseks kaasaegse tsivilisatsiooni taasasendumine mõne ajalooliselt küllalt varajase tsivilisatsiooniga.

Valdavalt on plastmassid nn petroplastid, mille valmistamise algkomponendid tulenevad naftast. Siin on aga vähemalt kaks suurt häda. Esiteks, nafta on mittetaastuv tooraine ning teda ei jätku enam väga kauaks. Teiseks, petroplastid ei lagune looduslikes tingimustes, mille tulemusena inimene suudab produtseerida juba nii palju jäätmeid, et nende käitlemine on läinud üleloomulikult kalliks.

BIOPLASTID

Bioplastid on biolagundatavad plastmassid, loodussõbralikud materjalid, mida saadakse taastuvast toormest. Biolagundatavate plastide, lahustite, emulgaatorite ja hapete saamine on nüüdisaegse keemiatööstuse üks olulisemaid arengusuundi. Sisuliselt on tegemist uut tüüpi keemiatööstuse tekkega, mis sageli kombineerub mikrobioloogilise tööstusega, kus mikroobide vahendusel toimub keemiliste produktide (näiteks antibiootikumid, muud ravimid, mikroobne valk, mitmesugused biokeemilised ained jm) tootmine. Uute materjalide mehhano-keemilised omadused ei tohi olla halvemad traditsioonilistest naftakeemial põhinevate toodete omadustest.

Lisanõudeks on veel tootmise keskkonnasõbralikkus ja jätkusuutlikkus. Piimhappe ühe keemilise isomeeri L(+)-piimhappe baasil saadav looduses lagunev polümeer PLA (polylacticacid) ja laia kasutusalaga piimhappe estrid (mittetoksilised ja stratosfääri osoonikihti mitte ohustavad lahustid) vastavad nendele nõuetele. Teise grupi bioplaste moodustavad polüalkanoaadid, näiteks polühüdroksübutüraat. Need ühendid on aga mitte eriti tugevate mehhaaniliste omadustega ja leiavad kasutatamist meditsiinis, näiteks kunstnahana.

LÄHITULEVIKU SUUNDUMUSED PLASTIDE TOOTMISEL

Tulenevalt keskkonnakaitselistest vajadustest on plastikute biodegradeeritavus (bioloogiline lagundatavus) muutunud või just muutumas paljudes riikides tootjatele kehtestatavaks obligatoorseks (seadusega määratud) nõudeks. Ideaalseks bioplastikuks on tehnoloogiliselt varieeritava püsivusega toode, mis on püsiv tarbimisiseloomuga ette määratud ajas ja biodegradeeritav pärast toote kasutust. Samal ajal peab sellise bioplasti tootmine olema siiski ka konkurentsivõimelise hinnaga. Selletüübiliste plastmasside nõuetele vastab kõige paremini piimhappest saadav polüester (PLA). Piimhape on üks keskseimaid looduslikke aineid rakus ja organismis.

Maailmas alustati esimese PLA-d tootva tehase ehitamist USA-s, kus selleks otstarbeks loodi uus kompanii CargillDow (www.cdpoly.com) kahe konglomeraadi, Cargill Incorporated ja Dow Chemicals Inc. võrdsel osalusel. Tehase tootmisvõimsuseks on planeeritud 140 000 t PLA-d aastas ja tehase ehitusmaksumus on orienteeruvalt 300 mln USD.

Teised konkurendid on juba samuti välja ilmunud. Saksamaal on moodustatud konsortsium ja Jaapanis koguni kolm üksust, kes tegelevad analoogse probleemistikuga. Me teame, et nende tegijate peamiseks probleemiks on momendil L-laktaati tootva mikroobitüve mitmed puudulikud omadused, mis teevad piimhappe tootmise liialt kulukaks. Võtmeküsimuseks PLA hinna puhul ongi piimhappe tootmise hind.

PIIMHAPPE SAAMINE KUI VÕTI PLA TOOTMISEKS

Lisaks PLA sünteesile on piimhape kasutatav ka rea teiste toodete saamiseks toiduainete-, farmaatsia-, parfümeeria- ja keemiatööstuses. Toiduainete tootmisel kasutatakse L-piimhapet säilitus- ja maitseainena, piimhappe estreid emulgaatoritena ja vahustusainetena (jäätis, kreemid, majoneesid, ketšup, happendatud produktides äädikhappe asendajana, kohupiima ja juustu saamine ja maitsestamine, dieettoidud metallide paremaks omastamiseks). Piimhappe estrid leiavad lisaks PLA tootmisele rakendamist veel lennuki-, auto-, ja elektroonikatööstuses keskkonnakahjulike kloororgaaniliste ühendite jm asendajatena. Teatavasti ei lagune kloorühendid looduses kergesti ning nad on üldjuhul elusorganismidele väga mürgised. Kloorühendid on nüüdisajal üheks kõige tõsisemaks keskkonna reostusohuks inimesele.

Olmesfääris väärib eraldi rõhutamist lähiajal prognoositav üleminek piimhappe baasil valmistatavatele keskkonnasõbralikele ja vähetoksilistele lahustitele ja detergentidele. Kosmeetikatööstuses on piimhappe ühenditel tähtis roll näiteks nahahooldusvahendite koostise ja organismiläheduse tagamisel. Juba praegusel tasemel kasutamisel on viimastel aastatel piimhappe tootmismahud suurenenud maailmas kuni 15% aastas. Piimhappe e L-laktaadi suuremahuline tööstuslik tootmine muutub majanduslikult mõttekaks vaid mikrobioloogilisel kääritamisel suhkrutest.

PIIMHAPPE TOOTMISVÕIMALUSED

Senini on piimhappe tootmisel maailmas toormena kasutatud valdavalt piiratud kättesaadavusega, kalleid ja tehnoloogiliselt tülikaid toormeid, näiteks vadakut ja melasse. Piimhappe mikroobsel produktsioonil on produtsenttüvedena kasutatud peamiselt laktobatsille, näiteks *Lactobacillus delbrueckii* NCIB 8183. Nimetatud laktobatsill eeldab aga hulgaliselt täiendavate kallihinnaliste kasvufaktorite kasutamist ja madalaid kultiveerimistemperatuure. Seega on tootmisel vajalik mikroobse söötme ja seadmete steriilimine. Kokkuvõttes teeb see tootmise väga kalliks. Meie poolt viljeldava projekti aluseks on TÜ molekulaar- ja rakubioloogia instituudis välja töötatud mikroobitüvi, mis toodab suhkrutest PLA tootmiseks vajalikku L(+)-piimhapet senisega võrreldes majanduslikult tulusamalt.

TARTUS AVASTATUD UUS UNIKAALNE MIKROOB *BACILLUS COAGULANS* SIM-7 DSM 14043

PLA tootmise majanduslik otstarbekus põhineb mikroobitüve ainulaadsetel omadustel võrreldes teiste senituntud mikroobitüvedega. Õigemini sellesse mikroobi on nagu kokku koondatud kõik need kasulikud tunnused, mis esinevad ühel või teisel viisil erinevates mikroobides. Nendeks tunnusteks on:

TERMOTOLERANTSUS e vastupidavus kõrgetele temperatuuridele. Mikroobi optimaalseks kasvutemperatuuriks on 57^{o} C. Sellisel temperatuuril pole võimelised kasvama inimpatogeensed mikroobid ning tehnoloogilises protsessis pole vajalik steriilida eelnevalt ei söödet ega seadmeid, sest nn kõrvalreostust teiste mikroobidega ei toimu. Seetõttu saab tootmistsüklit disainida aseptilisena, millega kaasneb oluline energia kokkuhoid ja sellega alaneb ka toote omahind.

KASVUFAKTORITE madalatasemeline vajadus. Mikroobide kasvuks on vajalikud nii kasvufaktorid kui ka mineraalelemendid. Tavaliselt on mikroobisöötmetes kasvufaktorite allikaks lihaekstrakt või pärmihüdrolüsaat. Mõlemad on tööstusliku tootmise jaoks liialt kallid. See tingib vajaduse kasutada tööstuses just selliseid mikroobe, mille kasvufaktorite nõudlus on tagasihoidlik. ESTAG-i poolt finantseeritavas projektis õnnestus meil hiljuti välja töötada mikroobisöötme koostisest pärmiekstrakti kõrvaldamise viis. Selgus, et seda on võimalik asendada tohutult odavama teravilja idufraktsiooniga. Teravilja komponentidest piisab ka mikroobide kasvuks vajalike mineraalelementide vajaduste rahuldamiseks.

MIKROOBI GLÜKOSIDAASNE AKTIIVSUS JA KÕRGE AFIINSUS GLÜKOOSI SUHTES (saab kasutada kõrgeid glükoosi kontsentratsioone) võimaldab tärklise suhkrustamist koos fermentatsiooniprotsessiga.

Mikroobitüve unikaalsete omaduste hulka kuuluvad ka laktaadi saagise näitajad fermenteeritud suhkrutest, saavutatav laktaadi lõppkontsentratsioon, kultiveerimistsükli kestus perioodilises kultuuris, produktiivsus glükoosi erinevatel kontsentratsioonidel ning produktiivsus fermentatsioonitsüklis. Laktaadi maksimumproduktsioon saavutatakse standardsetes kasvutingimustes 96-tunnises mikroobi kasvatus- ja laktaadi produktsioonitsüklis. Söötme neutraliseeri-

produktist, kuni 85% toorproteiinisisaldusega valgufraktsioon, on kommertsiaalse väärtusega toiduainete-, sööda- ja keemiatööstuses. Seega, teravilja natiivset valku kasutatakse toidulisanditena, valguliste kattekiledena, liimide valmistamiseks ja emulgaatoritena. Need oleks uued, ökoloogiliselt puhtad tooted.

Tera ülejäänud osa moodustab eelkõige kiudmaterjal, mida nimetatakse tavaliselt KLIIKS. Selle kasutamisvõimalused sõltuvad loomasööda vajadustest piirkonnas ja tootja asukohast. Oluliseks küsimuseks on siin transpordikulud.

TÄRKLISE SUHKRUSTAMINE JA ISOSIIRUPID

Senised katsetulemused on näidanud, et mikroobisöödet on otstarbekas valmistada terades sisalduva A-tärklise baasil. Ilmselt tuleks tehnoloogiate valikul leida optimaalne lahend terade kuiv- või märgfraktsioneerimise vahel. Ehkki meie bakteritüvi võimaldaks kasutada tera dekstraanide ja nende osalise hüdrolüüsi teostamist koos mikroobide kasvuga, ei ole see ilmselt optimaalne, sest protsessi juhtimine muutuks sel juhul oluliselt kallimaks. Siiski, tärklise vedeldamise ja suhkrustamise tehnoloogia peab võimaldama maksimaalselt ära kasutada *Bacillus coagulans* SIM-7 DMS 14043 glükosidaasset aktiivsust. Eeldame, et tärklise tootmine võib toimuda suuremas mahus kui PLA tootmiseks vaja. See võimaldaks tootmistsüklisse lülitada uute produktidena isosiirupid. Turu olemasolul on mõttekas arvestada erinevate isosiirupite kui kõrvalpro1 Tf4.118 0 TD0.0014 TcD0.0 ä0 TD0.001ritaa võistga9(s)-5.kf4.1u(i k)-

rakendatav ka muude tööstusjäätmete kõrvaldamisel. Näiteks selle mikroobitüve abil on võimalik puhastada heitvett suhkrutest. Arvutused näitavad, et meie mikroobitüve abil on võimalik toota piimhapet vähemalt 30% odavamalt.

PREPOLÜMERISATSIOONIL LAKTIIDI JA POLÜMERISATSIOONIL PLA SAAMINE

Kogu projekti kontekstis on siin tegemist teise, suhteliselt iseseisva osaga. Valdavalt on siin tootmisprobleemid nn keemilised. Piimhappe polümerisatsiooni osas on teostatud palju uuringuid, paljud tööstuslikud väljatöötlused on autorikaitse all. Seega me palju juurde lisada ilmselt ei saa. Esimeseks võtmeküsimuseks on prepolümerisatsioonil saadava laktiidi saamisviiside ja -võimaluste valik. Eelkõige seostub see vajadusega määrata prepolümerisatsiooni tingimused temperatuuri ja katalüsaatori osas. On vaja teha valik katalüsaatori kustutajate osas etteantud polümerisatsiooniastmega stabiilse polümeeri saamiseks. Eeldame, et PLA polümerisatsiooni läbiviimise optimaalseim võimalus on PLA polümerisatsioon polüetüleenglükooliga. Selle kohta on olemas laboratoorsed tõestused, kuid seda pole veel tööstuslikult rakendatud. Sõltuvalt tehnoloogiate valikust on võimalik toota erineva bioloogilise lagundatavusega plastikut. Piltlikult öeldes viiakse polümeersesse ahelasse sisse nagu "nööbid", kust saab hakata polümeeri lahti harutama, biodegradeerima.

BIOPLASTI PROJEKT JA EESTI

PLA tehase ehitamisega Eestisse saaks oluliselt suurendada põllumeeste tööhõivet ja põllumaa ratsionaalset kasutust. Tekiks juurde oluline hulk uusi töökohti. Sellise tehase ehitamisega kaasneksid aga ka märksa suuremad "kaasnähud". Sisuliselt oleks siin tegemist uuetüübilise kõrgtehnoloogilise tööstusharu tekkega. Sellega peaks kaasnema ka spetsialistide ettevalmistus. Arvame, et siin oleks ka Eesti riigil selged huvid ja loodetav toetuslik suhtumine. Senine PLA projekti realiseerimine teadus- ja rakendusuuringute finantseerimise Keskkonnainvesteeringute Fondi, teaduse sihtfinantseerimise, ESTAG-i projekti ja erafinantseeringutega Eesti firmade poolt on olnud meie jaoks igati positiivne. Projekt on jõudnud staadiumisse, kus on vaja hakata kaasama nii kodumaiseid kui ka välismaiseid firmasid. See töö on käimas ja edukat jätku on võimalik juba prognoosida.

INTELLEKTUAALSE OMANDI KAITSE

Tehnoloogiaprojektid pole ilma intellektuaalse omandi kaitseta kindlasti rakendatavad. Patendi või patentide omamine on siin sisuliselt prerogatiiv. Meie bakteritüvi *Bacillus coagulans* SIM-3 DSM 14043 L(+)-laktaadi tootmiseks fermenteeritavatest suhkrutest on autoriõigusega kaitstud. Lisaks Eestile on meie patenditaotlus hinnatud rahvusvahelise patendi tasemele vastavaks [1]. Tööstusliku tähtsusega mikroobi tuleb kaitsta kaasaegsete meetoditega. Meie mikroobitüvi on deponeeritud Saksamaal asuvas rahvusvahelises mikroorganismide kollektsioonis numbri all DSM 14043. Samas oleme määranud ka mikroobitüve "sõrmejäljed", milleks on 16SrRNA ja glükosidaasi geenide nukleotiidsed järjestused ning muu informatsioon DNA primaarjärjestuste tasemel. Ülalnimetatu autorikaitse õigused on autorid andnud Tartu Ülikoolile.

ÜLIKOOLID JA TEHNOLOOGIAD

Kaasajal on teadus ja tehnoloogiad sageli nii tihedalt seotud, et isegi raske on neid komponente eristada. See on põhjustanud ka erinevaid arvamusi. Omades juba teatud kogemusi tehnoloogilises arendustegevuses leian, et tehnoloogiliste ideede genereerimiseks ja esmaseks uuringuks on vajalik valdavalt ainult teadustöö. Muidu neid ideid lihtsalt ei tekki.

Kui tehnoloogiline idee on aga konkurentsivõimeline, siis saab ja peab ta olema kaitstud patendiga, kusjuures eraldi otsustused tuleb võtta vastu siis, kui tuleb kõne alla vastava patendi kaitse erinevates riikides. See on kallis ja niisama patente kollektsioneerida pole mõtet, st rahvusvaheline kaitse on vajalik juhul, kui vastaval tehnoloogial põhinev toode tekkib. Tehnoloogilise arendustegevusega peavad tegelema kõik ülikoolid, kellel on selleks vastav potentsiaal olemas. See on aja märk.

VIIDATUD KIRJANDUS

1. Simisker, J., Nurk, A., Heinaru, A. Thermophilic microorganism Bacilluis coagulans strain SIM-7 DSM 14043 for the production of L(+)-lactate from fermentable sugars and their mixtures by means of named microorganisms. International Pattent Application number PCT/EE02/0003. International Publication Number WO 02/074934 A1 26.09.2002.