

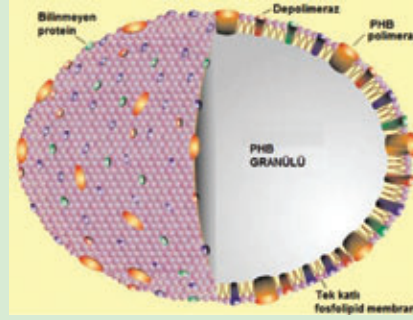
BİYOPLASTİKLER

'Hızla büyüyen insan popülasyonu gezegenimizde büyük miktarlarda biriken ve bozunamayan atıklara neden olmakta. Biriken bu atıkların birçok canlının yaşadığı alanı işgal etmesi, toksik etkiye sebep olması, çevreyi kirletmesi ve benzeri etkilerinden dolayı biosferdeki (yaşam küredeki) yaşam şartları dramatik bir şekilde değişmekte. Bu nedenle özellikle son yıllarda birçok ülke kullanım alanları fazla olan ve sonradan doğada atık sorununa sebep olmayacak malzemelere karşı yeni arayışlara girmiş durumda. Desteklenen birçok özel program ve projeye insan hayatında büyük yeri olan ve sonradan sorun teşkil etmeyecek malzemeler çeşitli organizmalar tarafından sentezlenmekte veya üretilmekte.

Farkında olalım ya da olmayalım plastikler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer ögesi. Çevremize baktığımızda içmek için aldığımız suların pet şişelerinden et ve benzeri ürünlerin steril kalması için kullanılan streç filmlere, her gün karşısına geçtiğimiz televizyon veya bilgisayar ekranlarından göz sağlığımız için kullandığımız lenslere, milyonlarca litre suyun basıncına dayanabilen akvaryumlardan buz pateni pistlerinin alanlarını çevrelemede kullanılan malzemelere kadar günlük hayatta kullandığımız çoğu nesne plastiklerden elde ediliyor. Bu vazgeçilmezliği onlara kazandıran faktörlerse; üreticiye sunduğu dayanıklılık, ucuzluk, kolay işlenebilirlik, yalıtıcılık, nakliyede rahatlık ve geri kazanımın yanı sıra tüketiciye sunduğu çok yönlülük. Bu özelliklerinden dolayı plastikler, kağıt, karton, cam, demir, pamuk, keten ve benzeri hammaddelerden üretilen ürünlerin yerlerini almış durumda.

Plastik sözcüğü, 'biçimlendirme' anlamındaki Yunanca 'plastikos' sözcüğünden gelir. Plastik, kalıba dökme ya da herhangi başka bir teknikle kolayca biçimlendirilebilen çeşitli yapay malzemelerin ortak adıdır. Bu tanıma belli nem koşullarında alçı ve kil, belli sıcaklık koşullarında da bağa ve amber giriyor. Kauçuk ve benzer diğer doğal ürünler yukarıda yapılan plastik tanımına girmekle birlikte, modern plastik tanımının dışında tutuluyorlar. Modern tanımıyla plastikler, moleküler ağırlıkları 50.000 - 1.000.000 Da (dalton) arasında değişen yüksek molekül ağırlıklı organik moleküller. Plastikler, temel olarak 3 gruba ayrılırlar. Bunlar; doğal plastikler, yarı sentetik plastikler ve kimyasal yolla elde edilmiş zincirleri içeren tam sentetik plastikler. Plastikler, eritilip tekrar şekil verilebilme özelliklerine göre termosetler ve termoplastikler olarak 2 gruba ayrılırlar. Termosetler polimer zincirleri arasında çapraz bağlara sahip olmalarından dolayı her sıcaklıkta katı olarak bulunurlar. Termoplastikler polimer zincirleri arasında çapraz bağlara sahip olmadıklarından birbiri ardı yapılan ısıtma ve soğutma işlemleriyle istenilen şekle sokulabilirler.

Plastik sanayi yeni gelişen bir sanayi değil. İnsanoğlu bu molekülün farkına ilk olarak 17. yüzyılda vardı. Bu tarihte İngiliz John Osborne doğal bir plastik olan boynuzu ısıtıp kalıplaştırdı. 19. yüzyıla geldiğimiz zaman boynuz endüstrisinin orta sınıf insanlar tarafından keşfedilip hızla geliştiğini görüyoruz. 1847'de tropikal ağaçlardan elde edilen kauçuk ve Gutta percha olağanüstü ilgi gördü. Gutta percha, 1850'li yıllarda telgraf tellerinin kaplanarak korunması amacıyla kullanıldı. İnsan yapımı ilk plastik 1862 yılında Alexander Parkes tarafından pamuk artıklarının nitrik asitle muamelesi sonucu bulundu ve kolayca şekillendirilebilen bu plastiğe Parkesin adı verildi. Parkesin kullanılarak takılar, bıçak sapları, kutular ve daha birçok ürün üretilti. 1870 yılında John Wesley Hyatt, ticari bakımdan ilk başarılı plastik olan ve bilardo topları, fotoğraf filmi gibi birçok üründe kullanılan Seluloidi üretti. Seluloid filmin geliştirilmesiyle nesnelerin gerçek zamanlı hareketini yakalamak mümkün olmuştur. 1907 yılına ge-



Şekil-1. Tek hücrelerdeki PHB granülü

lindiğinde Belçikalı bir kimyager olan Leo Baekeland tümüyle sentetik olan ilk plastiği üretti. 1922 yılında Hermann Staudinger, kauçukla çalışmalar yaparken plastiklerin binlerce molekülün birleşmesi ile elde edilen zincirlerden oluştuğunu ortaya çıkardı. Hermann'ın bu buluşu bize plastiklerin birbirine eklenme özelliği gösteren moleküllerin, bir düzen içerisinde sıralanarak eklenmesi ile oluşturulan organik kimyasal maddelerden yani polimerlerden meydana geldiği fikrini verdi. Bu buluş, plastik endüstrisinin yönünü değiştirdi ve birçok yeni plastik üretiminin önünü açtı. Yapay ilk lif olan naylon, 1920'lerde keşfedilmiş olmasına rağmen önce 1940'lara kadar fark edilememiştir. II. Dünya Savaşı plastik endüstrisinin gelişmesinde büyük rol oynadı ve bu dönemde uzun lifler haline getirilebilen naylon, paraşüt üretiminden döşeme sektörüne kadar birçok alanda kullanıldı. Müzik endüstrisinin kaset ve CD üretimine geçmediği yıllarda, kayıtların depolandığı plakların üretiminde kullanılan polivinil klorür üretimine 1950'lerde başlandı ve bu madde plak sanayi tarafından büyük ilgi gördü. Plastiklerin otomotiv sektörüne girmesi 1956 yılına rastlar. Bu tarihte Citroen DS modelinin tavanı, cam elyaf ile

güçlendirilmiş doymamış polyesterden üretilti. Bu tarihten sonra birçok plastik otomotiv sanayisinde boy gösteren popüler bir ürün oldu.

Özellikle II. Dünya Savaşı yıllarında metallerin savaş malzemesi olarak kullanılması, birçok endüstride hammadde ihtiyacını ortaya çıkardı ve o tarihlerde bu boşluğu plastikler doldurdu. O günden bu güne plastik endüstrisi hızlı bir büyüme gösterdi. Plastiklerin kömür ve selüloz gibi doğal kaynaklardan üretilmelerinin yanında, asıl plastik hammaddesi petrol. Bu nedenle ki, günümüzde plastik endüstrisi petrokimya sanayisinin bir alt sektörü olarak ele alınır.

Özellikle son yıllarda plastik ürünlerin kullanıldıktan sonra atılmaları, çevre kirliliği açısından büyük sorunlardan biri haline geldi. Her yıl on binlerce ton plastik çevreye atılır ve atılan bu plastikler doğada birikir. Plastiklerin doğada parçalanma sürelerinin uzun yıllar alması (Bazı plastiklerin doğada 700 yıl bozunmadan kalabildiği rapor ediliyor) ve toksik madde birikimine neden olmaları, plastiklerin büyük bir kısmının üretiminde tükenebilir bir kaynak olan petrolün kullanımı, araştırmacıları ve mühendisleri yeni kaynaklar aramaya yöneltti. 1970'li yıllardaki petrol krizi sonucu petrol fiyatlarında görülen artış petrol kökenli plastiklere alternatif aranması gerekliliğini daha da artırdı ve 1976 yılında bakterilerin fermentasyonu ile üretilen bakteriyel kökenli plastiklerle (PHB) ilgili araştırmalar başladı.

Petrol kaynaklı plastiklerin neden olduğu çevre kirliliğine alternatif olarak görülen biyoplastikler veya mikrobiyal plastikler (poli-B-hidroksialkanatlar-PHA), normal plastik özelliği gösteren mikrobiyal kaynaklı polimerler. Çeşitli tipleri bulunan PHA'lar aktif mikrobiyal polyessterler. PHA'ların en yaygın ve kapsamlı çalışılan tipiye poli-B-hidroksibütiratlar (PHB). Mikrobiyal kaynaklı plastiklere ilginin doğmasına neden olan PHA olarak bu sınıf gösterilir. PHB'ye ilk kez 1920'li yıllarda *Bacillus Megaterium* bakterisinde rastlanıldı. Sonraki 30 yıl içinde PHB'ye olan ilgi artmış ve 1958'de Macrea ve Wilkinson *Bacillus* içindeki PHB'nin sentez ve parçalanma mekanizmalarını araştırmışlardır. Yapılan birçok araştırma, biyoparçalanabilir ve termoplastik bir madde olan PHB'nin petrokimyasal plastiklerin yerini alması içindi. Bu çalışmalar sonucu 1960'lı yıllarda biyoplastiklerin ilk ticari üretimi, 1970'li yıllarda da ilk endüstriyel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yıllarda İngiliz Imperial Kimya Endüstrisi birçok bakteri türünü PHB üreticisi olarak incelemiş ve hücre kuru ağırlığının %90'unda PHB biriktiren *Alcaligenes eutrophus* bakteri türünü kullanmaya başlamıştır. Sonraki yıllarda PHB'nin farklı bakteriler türlerindeki fiziksel-kimyasal özellikleri, moleküler ağırlığı, metabolizması, iç ve dış parçalanma özellikleri incelendi ve endüstri için en uygun olan türler bulunmaya çalışıldı.

PHB'ler prokaryotlarda (tek hücrelerde) hücre içi depo maddesi olarak sentezlenip biriktirilirler. Bu moleküller zarla çevrili hücre içi depo maddesi olup, tekrarlanan ve hidrofobik (suyu sevmeyen) birimlerden oluşan polimerlerdir. PHB granülleri (şekil-1) hücrede çapları 100-800 nm arasında değişen genellikle küre şeklindeki yapılardır ve ancak faz kontrast veya elektron mikroskobu (EM) kullanıldığında görülebilirler. Bu granüller 2-4 nm kalınlığında bir zarla çevrilidirler ve granüllerin %98'i PHB, %2'si ise proteinlerdir.

PHB'in UV ışınlarına dirençli oluşu fiziksel parçalanmaya, su ve havaya geçirgen olmayışı da hidrolitik parçalanmaya (suyla parçalanma) direnç sağladığından bu polimerin kullanım alanını genişletmekte. PHB'in kullanım alanlarının bu kadar çok olmasında, bu polimerin biyolojik parçalanabilirliği, biyolojik uyum yeteneği ve toksik olmayışı da etkili.

PHB'in biyolojik parçalanabilirliği özellikle bir kez kullanılıp atılan maddelerin üretiminde büyük kolaylık sağlar. Bunun yanı sıra PHB'in bir başka önemli özelliği doğada ve insan vücudunda toksik ürünler meydana getirilmeden parçalanabilmesi. PHB, aerobik (oksijenli) ortamda parçalandığında parçalanma ürünleri su ve karbondioksit, anaerobik (oksijensiz) ortamdaki parçalanma ürünü ise metan.

PHB'in doğada parçalanması birkaç aydan birkaç yıla kadar uzayabilir. Bu uzunluk polimerin içindeki katkı maddesiyle doğru orantılı. PHB'nin doğadaki bu parçalanmasında birçok faktör rol oynar. Bunlar; mikroorganizmalar ve yüksek yapılı organizmalar gibi biyolojik faktörler, hidroliz (su ile parçalanma) ve oksidasyon (elektronların bir atom ya da molekülden ayrılması) gibi kimyasal faktörler ve güneş ışığı, ısılanma, mekanik aşınma gibi fiziksel faktörler.

PHB'lerin parçalanmasında doğada birçok mikroorganizma görev alır. Bu tip canlılar bakteri, fungus (mantar), alg veya küf gibi mikroorganizmalar olabilir ve toprak, bataklık, göl ve deniz suları, hava gibi aerobik ve anaerobik ortamlarda bulunabilirler. PHB'yi parçalayabilen canlılarda PHB depolimeraz enzimi bulunur ve bu enzimler PHA veya PHB'leri küçük yapı birimlerine parçalayabilirler. Bu parçalanma olayı canlıların bu enzimi yapılarında bulundurmalarının yanı sıra; parçalanacak maddenin biyoparçalanma oranına, kalınlığına, yüzey özelliklerine, ortamdaki ısıya ve mikrobiyal yoğunluğa da bağlı.

PHB'nin bir diğer önemli özelliği, yenilenebilir kaynaklara dayalı üretilebilmesi. Bu molekülün fermentatif olarak üretimi, şekerler ve yağ asitleri gibi ürünlerin karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmesine bağlı. Bilinen bir gerçek var ki; glukoz, sukroz gibi şekerlerle yağ asitleri tarımsal kaynaklı ürünler. Bu ürünler bitkilerde karbondioksit ve sudan meydana gelirler. Bu ürünlerin PHB'ye çevriminden sonra, yıkım ürünleri de yine karbondioksit ve su olacaktır. Sonuçta PHB'ler yenilenebilir bir özellik göstermekte ve azalmakta olan fosil kay-

Mikroorganizma	Biyoplastik tipi	Karbon kaynağı	Biyoplastik İçeriği (%w/n)
Bacillus megaterium QMB1551	PHB	Glukoz	%20
Methylobacterium rhodesianum MB 1267	PHB	Fruktoz/Metanol	%30
Pseudomonas aeruginosa	PHA	Öforbiya/Hint Yağı	%20-30
P. oleovorans	PHB	Glukonat/Oktanat	%50-68
Klebsiella aerogenes recombinants	PHB	Melas	%65
P. putida	PHA	Oleik asit	%19

Tablo-1. Çeşitli mikroorganizmalardaki biyoplastik üretimi

naklardan elde edilen plastiklere karşı üretilmesi ve kullanılması daha mantıklı bir ürün olarak karşımıza çıkmakta.

PHB, kolay şekil alma ve parçalanabilme özellikleri nedeniyle en çok paketlenme endüstrisinde kullanılıyor. Üretilen paket filmleri, mükemmel denebilecek bir gaz bariyeri özelliği gösteriyor. Sahip olduğu bu gaz bariyer özelliğiyle düşük oksijen geçirgenliği sağlayan PHB filmleri, paketlenme endüstrisinde sıklıkla tercih ediliyor.

Tarımda da son yıllarda bakteri kaynaklı polimerler kullanılmaya başlandı. Bu polimerler özellikle toprakta parçalanma gerektiren uygulamalar için çok uygun. Buna benzer uygulamalar ekin sulamasında kullanılan PHA' dan yapılmış oluklarda görülüyor. Böyle bir durumda hasat mevsiminin sonunda bunların tarladan toplanmasına gerek kalmayacak. Ayrıca, bu tip plastikler tohum kapsüllendirilmesinde, fide taşımacılığı sırasında örneklerin korunmasında, gübre ya da pestisitlerin kontrollü salınımında plastik kılıflar olarak kullanılabilir. Örneğin; kış mevsiminde buğdayı topraktaki bir zararlıdan korumak için, bu zararlıya karşı üretilen bir insektisit PHB granülü içinde sonbaharda buğdayla birlikte toprağa verilir. Belli bir zaman periyodundan sonra bu biyoplastik toprakta parçalanacak ve içinde taşıdığı insektisit kış mevsiminde aktif olan zararlıyı zararsız hale getirecek.

PHB ve onun kopolimerlerinin çeşitli alanlarda birçok kullanımı olmasının yanında en ilginç uygulamalara tıpta, eczacılıkta ve medikal endüstrisinde rastlanıyor. Biyoyumlu PHB monomerleri insan vücudunda doğal bir metabolit olması nedeniyle, polimer vücutta sadece çok hafif bir immünolojik cevap oluşmasına neden olur. Bu özelliğinden dolayı son yıllarda yapılan araştırmalarda PHB, ilaçların kontrollü salınımında kullanılmaya başlanmış bulunuyor. Bunun yanı sıra, insan vücudunun PHB yi parçalayan PHB depolimeraz enzimini içermemesinden dolayı PHB'ler, cerrahi dikişler, iğneler, protezler ve yapay kan damarları gibi cerrahi malzemelerin yapımında kullanılmakta. PHB' nin hastanelerde cerrahi sargılar ve eldivenler için yağlayıcı madde olarak veya ince toz formunda kullanımı da ilginç. PHB teknolojisinin yeni kullanımlarında biri de, su geçirmez bir tüp formunda düzenlenen çok ince fibrillerden meydana gelen kan damarı veya vasküler aşı şeklinde kullanımı. Bu şekilde kullanılan aşılarda, vücut içinde gelişen yeni dokular için geçici bir yapı iskelesi olarak rol alabilir ve sonuçta doğal do-

kular tarafından tamamen eski haline gelebilirler. Böylece vücudun doğrudan tepkisini alan sentetik damarlardaki engelleme ve pıhtı oluşum problemleri tamamen yok olur.

Tüm mikroorganizmalar gibi biyoplastik üretiminden sorumlu mikroorganizmalar da üremek için substrat adı verilen besin maddelerine ihtiyaç duyarlar. Mikrobiyal kaynaklı ürünlerin üretiminde mikroorganizmalar için kullanılan substratlar bazen üretimi sınırlayıcı faktörlerden biri haline gelebilirler. Buna örnek olarak PHB oluşumu verilebilir. PHB oluşumunda mikroorganizma için kullanılan glukoz, sukroz gibi şekerler maliyeti yükselttiğinden üretilen PHB' nin fiyatı da oldukça yüksek olmaktadır. Bu yüksek maliyeti düşürmek için bilimadamları ve mühendisler, genetik materyali değiştirilmiş türlerin üzerinde çalışmalarını yanı sıra, mikroorganizmalar için farklı ve ucuz kaynakları kullanarak yüksek düzeyde PHB verimi sağlayan türler üzerinde çalışmalar yapıyorlar.

Düşük maliyetli PHA veya PHB üretmek için melas, ksiloz, arpa atık suyu, soya atık suyu veya peynir altı suyunun kullanımı bilim adamları tarafından araştırılıyor. Melas, mikroorganizmalar için karbon kaynağı olmasının yanı sıra, içerdiği vitamin ve minerallerle büyüme faktörü olarak da rol oynamakta. Örneğin, şeker pancarı melası gibi bir karbon kaynağında *Azotobacter vinelandii* UWD'nin yüksek PHB verimine sahip olduğu görülmüş bulunuyor. İyi bir polimer üreticisi olarak bilinen *Azotobacter vinelandii* UWD, belirtilen şeker pancarı melasında üretildiğinde, glukozla üretilen PHB' nin maliyetinin üçte birine mal olduğu görüldü. Bir başka örnek peynir altı suları için veriliyor. Rekombinant (genetik materyali değiştirilmiş) *E. coli* bakterisi kullanılarak peynir altı sulu ortamda yüksek verimde PHB üretildiği belirlendi.

Biyoteknolojide dikkat edilen husus yüksek verim ve düşük maliyettir. Bu nedenle biyoplastik üretiminde bilim insanları yüksek verimde PHA/PHB üreten mikroorganizmaların yanında bu canlıların üretiminde kullanılacak ucuz besin kaynaklarını da araştırıyorlar. Yapılan birkaç çalışma Tablo-1'de görünüyor.

Alper Türkoğlu

Kaynaklar
Luengo, J.M., Garcia, B., Sandoval, A., Naharro, G. ve Olivera, E. R. Bioplastics from microorganisms. Current Opinion in Microbiology 2003, 6; 251-260
Kıralp, S., Özkoç, G., Erdoğan, S., Çamurlu, P., Baydemir, T., Doğan, M. Modern Çiğün Malzemesi Plastikler. ODTU Yayıncılık.
Yılmaz, M., Beyatlı, Y. Biyoplastik: Poli-Hidroksibütirat (PHB). Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi 2003, 9; 1-33