

NARAVNI MATERIALI ZA IZDELAVO SQDQBNIH LEPIL ZA LES: MATERIALI ŽIVALSKEGA IZVORA

Natural materials for production of novel adhesives for wood:
Animal substances

Izvleček: Materiali živalskega izvora so bili vse do sredine 20. stoletja pomembna surovina za izdelavo lepil, nato pa so živalska lepila izpodrinila nova in boljša sintetična lepila. Dobre adhezivske lastnosti so materiale živalskega izvora uvrščale med najpomembnejše naravne materiale za izdelavo lepil. Lepila na osnovi materialov živalskega izvora so bila predmet številnih raziskav in poskusov industrijske uporabe. V članku so predstavljeni rezultati teh raziskav in poskusov razvoja lepil za les na osnovi proteinov, pridobljenih iz kosti, kož, krvi ter morskih in ostalih organizmov ter lepil iz kazeina in šelaka. Ključne besede: dihidroksifenilalanin (DOPA), kazein, lepila, proteini, šelak, materiali živalskega izvora

Abstract: Animal substances were important raw material for adhesive production until the middle of the 20th century, when animal adhesives were replaced by new and better synthetic adhesives. Good adhesive properties placed animal materials among the most important natural materials for production of adhesives. Animal adhesives have been a subject of many studies and attempts of industrial applications. Results of these studies and efforts to develop wood adhesives based on proteins derived from hides, bones, blood, sea-water and other organisms and adhesives from casein and shellac are presented in this article.

Keywords: dihydroxyphenylalanin (DOPA), casein, adhesives, proteins, shellac, animal substances

1. UVOD

Lepila, izdelana iz naravnih materialov, so bila v veliki meri zastopana na trgu v prvi polovici 20. stoletja. Pravzaprav so bili naravni materiali, kamor spadajo tudi živalski, do 1940-ih edina možnost za njihovo izdelavo (Pearson, 2003). Lepila na osnovi materialov živalskega izvora (LŽM) so se v tradicionalne namene uporabljala skozi tisočletja. Najstarejše znano LŽM izvira iz obdobja starega Egipta (1500 - 2000 pr. Kr.). Komercialna proizvodnja teh lepil sega v leta okoli 1690 v Anglijo in na Nizozemsko, med 1754 in 1844 je bilo izdanih precej patentov za izdelavo LŽM, prva proizvodnja teh lepil v Ameriki se je pričela

na začetku 19. stoletja. LŽM so se uporabljala v industriji lepljenja lesa, lepilnih trakov, tekstilni industriji, proizvodnji papirja, knjigovezništvu in kot vezivo pri izdelavi vžigaličnih glav. Uporaba materialov živalskega izvora pri izdelavi lepil se je uveljavila zaradi možnosti izdelave viskozni in lepljivih filmov iz vroče vodne raztopine, ki so v končni fazi tvorili čvrst in prožen spoj (Pearson, 2003). Njihova prednost je tudi enostavna priprava in uporaba. Dandanes uporabljamo LŽM v manjših količinah, saj so jih večinoma nadomestila cenejša in kvalitetnejša sintetična lepila. Kljub temu pa zaradi svoje unikatne lastnosti tvorjenja zgoraj omenjenih filmov iz vroče raztopine ostajajo LŽM komercialno zanimiva.

V članku je zbran pregled materialov živalskega izvora, ki so v zgodovini zaznamovali področje lepil. Predstavljene so raziskave lepil na osnovi proteinov, pridobljenih iz kosti, kož in krvi ter lepil iz kazeina in šelaka. Opisano je tudi

* univ. dipl. inž. les., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

† prof. dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

področje, ki je predmet mnogih raziskav v zadnjih letih, in sicer adhezijske sposobnosti proteinov, pridobljenih iz morskih organizmov.

2. LEPILA IZ ŽIVALSKIH PROTEINOV

Proteini so organske molekule, zgrajene iz aminokislin, ki so med seboj povezane s peptidnimi vezmi. Te vezi povezujejo karboksilne in amino skupine sosednjih aminokislin. Zaporedje slednjih predstavlja primarno zgradbo proteina, sekundarno zgradbo proteina pa tvori lokalna ureditev glavne polipeptidne verige. Terciarna zgradba je opredeljena s tridimenzionalno ureditvijo enakih ali različnih sekundarnih elementov (Rédei, 2008).

2.1 PROTEINI IZ KOSTI IN KOŽ

Lepila na osnovi materialov živalskega izvora so v veliki meri izdelana iz živalskih proteinov (2P). Skozi zgodovino so ta lepila največ izdelovali s hidrolizo kolagena, ki ga najdemo v živalskih kosteh in kožah (Pearson, 2003). Kolagen, ki ga sestavlja 18 različnih aminokislin, je najbolj razširjen protein v živalskem kraljestvu, v svojem osnovnem stanju je netopen v vodi (Lodish in sod., 1999). S postopkom kislinske ali bazične obdelave ter povišane temperature kolagen spremenimo v vodotopen protein, kar je osnova za izdelavo kolagenskega lepila. V vodni raztopini se polipeptidne verige linearno razporedijo, molekule pa se med sabo povežejo prek karboksilnih in amino skupin. Zamreženje proteinskih molekul je mogoče z vodikovimi, ionskimi in kovalentnimi vezmi (Pearson, 2003).

Osnovni način izdelave lepil iz kosti in kož vključuje obdelavo s kislino (lepila iz kosti) ali z bazo (lepila iz kož). V močno kisli raztopini je protein pozitivno nabit in deluje kot kation, medtem ko v bazični raztopini deluje kot anion in je negativno nabit. V nadaljevanju s hidrolizo v komorah z visokim parnim tlakom in vročo vodo pridobimo lepilo iz predhodno obdelanih kosti in kož. Omenjena lepila so komercialno dostopna v obliki granul in prahu, so suha, trdna, brez vonja, njihova barva pa variira od svetlo rume do rjave. Topna so zgolj v vodi, ki jo absorbirajo in posledično nabreknejo. Pri segrevanju se gradniki ločijo in tvorijo raztopino, pri ohlajevanju pa se tvori elastični gel. Suhi filmi so brezbarvni, homogeni in nekristalizirani, odlikujeta pa jih visoka prožnost ter natezna trdnost. Občutljivi so na vlago, kar je mogoče izboljšati z dodanimi reagenti, ki zamrežijo proteinske molekule. Mednje spadajo formaldehid, paraformaldehid, heksamini in glioksal (Pearson, 2003). Park in sodelavci (2000) so izboljšali vodo odpornost koncentrata proteinov iz moke, mesa in kosti z 0,05 % dodanega glutaraldehida.

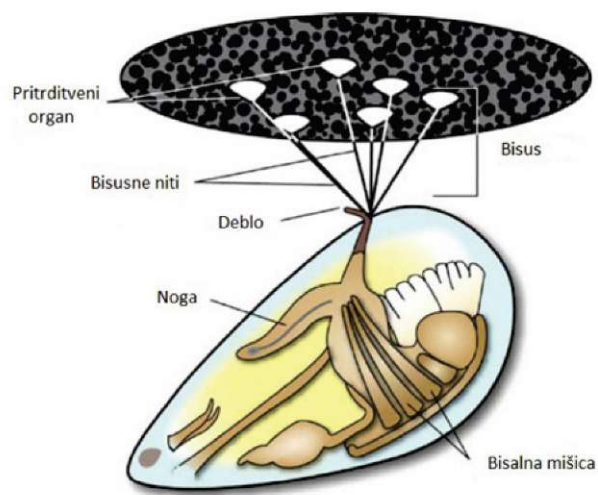
Uporaba lepil na osnovi živalskih kosti in kož je najbolj razširjena v knjigovezništvu, proizvodnji papirja, vžigalic,

lepilnih trakov, brusil, tekstila, usnja in okvirjev za slike ter v manjši meri pri lepljenju lesa. V slednjem primeru so lepila na osnovi živalskih kosti in kož primerna za robno lepljenje, zaključna dela ter lepljenje furnirjev in intarzij. Še vedno se uporabljajo pri izdelavi visokokvalitetnega pohištva in klavirjev. Zanimiva je uporaba teh lepil v glavicah vžigalic, kjer lepilo poleg vezivne funkcije zagotavlja tudi primerno gostoto in gorljivost vžigalic (Pearson, 2003). Eden izmed najnovejših poskusov izdelave in uporabe lepila iz kolagena je uspel južnokorejskemu kirurgu Seok Jung Kimu, ki je izumil poseben kolagen z imenom Car-tifill. Omenjeni kolagen ima v kombinaciji s človekovimi matičnimi celicami sposobnost zlepljenja zlomljenih kosti in samoobnove hrustanca (Daily Mail Reporter, 2009).

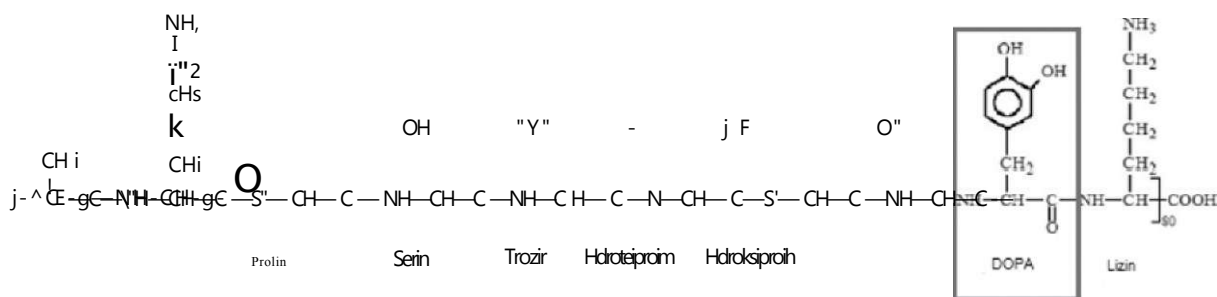
2.2 PROTEINI IZ MORSKIH ORGANIZMOV

Lepila na osnovi materialov živalskega izvora so sredi 20. stoletja izpodrinila cenejša in po lastnostih boljše sintetična lepila. Ta še sedaj ohranjajo dominanten položaj na trgu, vendar pa se zaradi njihove zdravstvene in okoljske oporečnosti zopet pojavlja interes po proizvodnji in uporabi naravnih lepil. Eno najboljših naravnih lepil nastaja v morskih organizmih. Odlična adhezija in vodoodpornost pri pritrditvi morskih živali na razne podlage sta postali izziv za strokovnjake in raziskovalce. Od vseh morskih živali najbolj izstopa adhezija školjk na čeri, ladijske trupe, kamenje in nekatere ostale podlage.

Naravna veziva, ki jih producirajo morski organizmi, so ključnega pomena za interakcijo med organizmom in podlago. Podlaga je lahko biološkega ali nebiološkega izvora, bistveno vlogo pri adheziji pa odigrajo proteini, ki nastajajo v posameznem delu organizma. Mnogi proteini,



Slika 1. Anatomija užitne klapavice (*Mytilus edulis*) (prirejeno po: Silverman in Roberto, 2007)



Slika 2. Ponavljajoča se enota enega izmed proteinov, ki nastaja v nogi užitne klapavice (*Mytilus edulis*), in bistvena komponenta, ki primarno zagotavlja vodoodpornost - 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA) (prirejeno po: Doraiswamy in sod., 2007)

ki nastajajo v školjkah, imajo polifenolno naravo, so nestrupeni, biološko razgradljivi in so okolju prijazni ter industrijsko uporabni. Morske školjke, med njimi užitna klapavica (*Mytilus edulis*), se v vodnem okolju pritrjuje na najrazličnejše površine z izredno močno in vzdržljivo vezjo. Trenutno ne obstaja sintetično lepilo, ki bi v takšnih razmerah lahko konkuriralo temu organskemu vezivu in izkazalo podobno adhezijo na površine kot so steklo, plastične mase, les, beton in teflon (Silverman in Roberto, 2007).

Posamezni proteini, ki so sestavni del organskega veziva, nastajajo v nogi školjke. Tu se skladiščijo in se ob pritrditvi školjke na določeno površino izločajo skozi bisusne niti vse do pritrditvenega organa, s katerim se školjka pritrjuje na podlago (slika 1).

Adhezija med školjko in podlago je odvisna od zamrežitve polimernih verig posameznih proteinov in njihove vodoodpornosti. Alanin, lizin, prolin, serin, tirozin, hidroksiprolin, treonin in 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA) so aminokisljine, ki predstavljajo 90 % vseh aminokisljin, ki sestavljajo proteine užitne klapavice (Waite in sod., 1985). Za vodoodpornost so po vsej verjetnosti primarno odgovorne kateholne skupine DOPA. Proteini, ki jih izloča užitna klapavica, vsebujejo visok delež DOPA (5 mol % - 20 mol %) (Yu in sod., 1999) (slika 2).

Znano je, da školjke izločajo encim katehol oksidazo, ki preoblikuje kateholno skupino DOPA v visoko reaktivno o-kinonsko skupino (slika 3). Ta je bistvenega pomena za zamreženje proteinov in zagotavljanje primerne adhezije (Yu in sod., 1999). O-kinonske skupine lahko namreč reagirajo z amino, alkoholnimi ali tiolnimi skupinami sosednjih verig proteinov in različnih podlag (Lee in sod., 2006; Doraiswamy in sod., 2007).

rajo z amino, alkoholnimi ali tiolnimi skupinami sosednjih verig proteinov in različnih podlag (Lee in sod., 2006; Doraiswamy in sod., 2007).

DOPA je torej bistvena komponenta za interakcijo školjke s kovinskimi in ostalimi podlagami. Tvori namreč povezave s kovinskimi ioni (Fe^{3+} , Mn^{3+}) in zamreženo strukturo kovina-protein (Wilker in sod., 2003; Sever in sod., 2004). Najslabša adhezija je bila dosežena s plastično podlago, najverjetneje zaradi relativne nepolarosti plastičnega materiala. Adhezija na steklo je bila boljše in primerljiva s tisto na kovino, medtem ko je bila adhezija na jeklo primerljiva z adhezijo na aluminij (Yu in Deming, 1998).

Morski črvi cevkarji (*Phragmatopoma californica*) izločajo t.i. »cement«, ki nastaja v njihovem oprsju in ga sestavljajo trije visoko polarni proteini (Zhao in sod., 2005). Tega pomešajo s peskom in lupinicami ostalih organizmov ter izdelajo zaščitne rove, ki služijo kot njihova zaščita pred zunanji dejavniki (plenilci, klimatske razmere ...). Omenjeni cement hitro zlepi različne materiale v morski vodi, pomembno vlogo pri zamreženju pa ima DOPA (Jensen in Morse, 1988; Stewart in sod., 2004).

Polifenolne proteine iz školjk in morskih črvov cevkarjev je mogoče uporabiti v medicinske namene pri operacijskih in zobozdravstvenih posegih ter imobilizaciji celic ter tkiv (Burzio in sod., 1997). Največji problem je njihovo pridobivanje, saj je za 1 gram proteinov potrebnih okoli 10.000 školjk (Doraiswamy in sod., 2007).

2.3 KRVNI PROTEINI

Uporaba naravnih lepil za les na osnovi krvnega albumina je svoj vrhunec dosegla na začetku 1960-ih. Osnovna surovina teh lepil je živalska kri. Sesedeni krvi najprej odstranijo fibrin, nato pa sledi postopek izparevanja pri 60 °C. Pri tem ne sme priti do koagulacije, ker se tako zmanjšajo lepilne lastnosti. Da pridobimo ustrezno lepilnost, se krvni albumin meša z vodo, amonijevim hidroksidom



Slika 3. Oksidacija DOPA (prirejeno po Yu in sod., 1999)

in paraformaldehidom, kakor tudi s kazeinskimi, sojinimi in sintetičnimi lepili. Z albuminskimi lepili lahko lepimo v hladnem ali vročem do 120 °C. Potrebni specifični tlaki so odvisni od vrste lepljenja in se gibljejo od 3 do 30 barov. Lepilni spoj je odporen celo proti vreli vodi, pomanjkljivost teh lepil pa je njihova temna barva. V ZDA so jih uporabljali za izdelavo vezanih plošč (Resnik, 1989). Vezane plošče so že sredi 20. stoletja lepili s fenolno lepilno mešanico, ki je vsebovala do 70 % posušene krvi, uporabo pa je oteževala njena previsoka viskoznost.

Novejše mešanice lepil za les na osnovi krvi vsebujejo krvne proteine. Ti so s hidrolizo pod bazičnimi pogoji pridobljeni iz živalske krvi. V kombinaciji s proteini drugih naravnih produktov (soja, arašidi) in fenol-formaldehidne (FF) smole izkazujejo skoraj enake lastnosti kot komercialno FF lepilo. MDF plošča, zlepljena z lepilno mešanico krvnih proteinov (nad 50 % hidrolizata) in FF smole, je izkazala boljšo upogibno in razslojno trdnost ter višji modul elastičnosti kot tista, zlepljena s komercialnim FF lepilom (Yang in sod., 2006).

2.4. DRUGI ŽIVALSKI PROTEINI

Jiang in sodelavci (2008) so del fenolne komponente v FF lepilu zamenjali s proteini iz perutninskega perja (PPP). Njihova uporaba v lepilih za les ima določene prednosti celo pred sojinimi proteini. Eden izmed PPP je keratin, katerega hidrofoben značaj izboljša odpornost končnega produkta proti vodi in vlagi. Med PPP spada tudi fibrin, ki v primerjavi z globulini v soji lažje hidrolizira, določene komponente, ki sestavljajo PPP, pa delujejo proti plesnim. Izkazalo se je, da PPP v FF lepilni mešanici delujejo kot kopolimer, saj je bila lepilna mešanica pri 30 % zamenjavi fenola s PPP primerljiva s komercialnim FF lepilom.

Raziskave adhezijskega potenciala proteinov so bile opravljene še pri nekaterih drugih živalskih organizmih. Mednje spadajo pajki, ki z izločanjem proteinov izdelujejo različne tipe svil z visoko natezno trdnostjo in raztegljivostjo, ki ni primerljiva z nobenim sintetičnim polimerom (Zhou in sod., 2001). Zanimiva je tudi adhezija proteinov, ki jih izloča tropski kuščar, znan pod imenom Gecko (družina Gekkonidae). Njegova posebej oblikovana noga je namreč poraščena z okoli 500.000 dlačicami, skozi katere se izloča keratin, kombinacija obojega pa mu omogoča plezanje po vertikalnih površinah iz različnih materialov (Autumn in sod., 2000). Proteini obojih navedenih živali so omenjeni zgolj kot zanimivost, saj še niso bili uporabljeni v industriji lepil oziroma lepil za les.

3. KAZEIN

Kazein je glavna beljakovina v mleku prežvekovalcev (npr. v kravjem mleku). Po koagulaciji daje trdno stanje skutu,

sirom in drugim mlečnim izdelkom (Wikipedia, 2009), pridobimo pa ga iz posnetega mleka z uravnavanjem pH na 4,5. Pri tem so lahko uporabljene mineralne kisline ali bakterije, ki laktozo (mlečni sladkor) spremenijo v laktosno kislino (Lambuth, 2003).

Spoznanje o lepilnih lastnostih kazeina v skutu po sirjenju mleka sega stoletja nazaj. Kazein je v kombinaciji s preprosto bazo kot je npr. apno postal pomembno lepilo za pohišstvo, vezivo za barvne pigmente in klej za platna renesančnih slik. Prednost kazeina je njegova vodoodpornost, ki je vse do danes ostala njegova najpomembnejša lastnost. Bistvenega pomena pri izdelavi lepil na osnovi kazeina je dodatek apna. Visok delež apna (nad 30 % suhe teže kazeina) zagotavlja maksimalno vodoodpornost lepilnega spoja, vendar močno zniža življenjsko dobo lepila. Dodatek pod 10 % sicer zagotavlja dolgo življenjsko dobo, vodoodpornost pa je v tem primeru slaba. Večina komercialnih kazeinskih lepilnih mešanic je pripravljena s 15 % do 25 % dodatkom apna. Najboljša sposobnost lepljenja je dosežena s popolno disperzijo proteinskih molekul kazeina v vodi ob prisotnosti močne anorganske baze (NaOH). Viskoznost in trpežnost kazeinskih lepil je mogoče spremeniti z večino proteinskih modifikatorjev kot so zmesi žvepla in kompleksne kovinske soli. Za odpornost proti plesnenju je smiselno dodajati fungicid. Kazeinska lepila zaradi njihove gostote in lepljivosti nanašamo z valjčki, lopatico ali z ekstrudiranjem. Dolg odprti čas (1-2 uri) omogoča kazeinskemu lepilom uporabo v industriji lepljenega lesa, ko je potrebno v stiskalnico vstaviti večje število lesenih elementov. Mogoče je tako vroče kot hladno lepljenje, saj lepilni spoji zadostno utrdijo že z izgubo vode. Njihova ognjeodpornost je še dodatna dobra lastnost za uporabo v konstrukcijskem lameliranem lesu (Lambuth, 2003).

Problem lepljivosti bazično-dispergirane kazeina, ki s hladnim lepljenjem zagotavlja vodoodporne lepilne spoje, so reševali s kombinacijo sojinih in kazeinskih proteinov (KP). Kazeinska lepila namreč ustrezno utrdijo z izgubo vode, lepljivo stanje KP pa ne zagotavlja zadostnega izhajanja vode iz lepilnih spojev. Zadostno izhajanje vode omogočimo z dodatkom sojinih proteinov. Kot posebno dobra lastnost te lepilne mešanice je njena močna adhezija v primeru ognja, ki ne popusti vse dokler lepilni spoj ne zogleni (Lambuth, 2003). Z uporabo kazeina v UF lepilih je bilo dokazano, da vsebnost prostega formaldehida v utrjenih filmih drastično upade. Dodatek 20 % KP ob 65 % vsebnosti suhe snovi (VSS) in temperaturi lepljenja (TL) 110 °C, zniža emisijo prostega formaldehida v primerjavi s čistim UF lepilom (VSS = 65 %, TL = 110 °C) za od 20 % do 50 %, vendar pa se zniža tudi reaktivnost lepilne mešanice (Dutkiewicz, 1984; Lorenz in sod., 1999).

4. SELAK

Šelak je smolnata substanca, ki izvira iz področja Indije, Tajske, Burme in južnega dela Kitajske. Nastaja na vejicah različnih grmov in dreves, smolo pa izločajo parazitske uši, ki jo kasneje vključno z insekti, kuhajo v blagem lugu. Iz tega nato izdelajo rumeno rjav šelak v obliki ploščic ali kock (Limmatvapirat in sod., 2004; Resnik, 1989).

Skozi zgodovino je bil šelak uporabljen kot lepilo, tesnilno sredstvo, izolirni material in premaz v prehrabni in farmacevtski industriji. Šelak tvori odličen film in deluje kot površinska zaščita, problem pa je njegova variabilnost znotraj iste vrste, nizka stabilnost in krhkost. Ker je zgrajen iz poliestrov z obilico karboksilnih in hidroksilnih funkcionalnih skupin, se ta problem rešuje z modifikacijo le-teh (Wang in sod., 2008). Danes se šelak v večji meri uporablja za lake in premaze v farmacevtski industriji, medtem ko se za lepljenje lesa ne uporablja več (Limmatvapirat in sod., 2008; Resnik, 1989).

5. SKLEP

Uporaba materialov živalskega izvora za izdelavo lepil je precej zaznamovala področje lepil in lepil za les do leta 1940, medtem ko v zadnjih 70-ih letih prednjači uporaba komercialnih sintetičnih lepil. Ta so zaradi nižjih cen, boljše kvalitete in možnosti širše uporabe večinoma izpodrinila lepila na osnovi naravnih materialov, kamor spadajo tudi materiali živalskega izvora. Kljub višanju cen nafte in vsebnosti potencialno kancerogenega formaldehida v komercialnih lepilih na osnovi naftnih derivatov pa lepila na osnovi materialov živalskega izvora vseeno nimajo resnih možnosti za množično industrijsko uporabo.

Velika večina lepil iz materialov živalskega izvora je bila izdelana na osnovi proteina - kolagena, ki je pridobljen iz živalskih kosti in kož. Kolagen je najbolj razširjen protein v živalskem svetu in ima adhezijske sposobnosti. Lepilo na osnovi kolagena se je v določeni meri uporabljalo za lepljenje lesa, največ pa so ga porabili v papirni industriji. Še vedno se ga nekaj uporabi v specialne namene pri izdelavi klavirjev in visokokvalitetnega pohištva. Največ raziskav v zadnjih letih je bilo opravljenih na proteinih, pridobljenih iz morskih školjk. Te namreč izločajo proteine, ki vsebujejo izredno pomembno aminokislino - dihidroksifenilalanin (DOPA). Ta je bistvenega pomena za zamreženje aminokislin proteinov in vodoodpornost pri adheziji školjk na podlago. Omenjeni proteini so od vseh materialov živalskega izvora najprimernejši za izdelavo lepil na njihovi osnovi, vendar pa je velik problem pridobivanje proteinov. Za 1 gram proteinov namreč potrebujemo okoli 10.000 školjk, sinteza DOPA pa še ni znana. Precej pomembni proteini za izdelavo lepil so krvni proteini, ki v kombinaciji s komercialnim FF lepilom izkazujejo dobre mehanske lastnosti.

Kazein je beljakovina v mleku prežvekovalcev, iz katerega so izdelovali lepila in jih uporabljali za lepljenje pohištva ter lesenih elementov. Kazeinska lepila odlikuje dolg odprti čas, spoji pa so precej odporni proti ognju.

Zgodovina lepil na osnovi materialov živalskega izvora je dolga in bogata. Spremembe na področju lepil in tehnologije lepljenja so živalska lepila kasneje v veliki meri izrinila iz trga. K temu je precej doprinesla tudi njihova nezadostna vodoodpornost. Od vseh predstavljenih materialov živalskega izvora so verjetno najperspektivnejši proteini iz školjk, vendar pa zaradi praktičnih in ekonomskih razlogov, vse do širše komercialne dostopnosti DOPA, uporaba le-teh v večjih količinah ne bo zaživila.

ZAHVALA

Prispevek je nastal v okviru temeljnega raziskovalnega projekta »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov« (J4-2177), ki ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS.

VIRI

1. **Autumn K., Liang Y. A., Hsieh S. T., Zesch W., Chan W. P., Kenny T. W., Fearing R., Full R. J. (2000)** Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 405: 681-685
2. **Burzio L. O., Burzio V. A., Silva T., Burzio L. A., Pardo J. (1997)** Environmental bioadhesion: themes and applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 8: 309-312
3. **Daily Mail Reporter (2009)** Pioneering stem cell technique stops climber from losing leg. dostopno na: <http://www.dailymail.co.uk/health/article-1236169/Pioneering-stem-cell-technique-stops-climber-losing-leg.html> (31. 12. 2009)
4. **Doraiswamy A., Narayan R. J., Critescu R., Mihailescu I. N., Chrisey D. B. (2007)** Laser processing of natural mussel adhesive protein thin films. *Materials Science and Engineering C*, 27: 409-413
5. **Dutkiewicz J. (1984)** Preparation of cured urea-formaldehyde resins of low formaldehyde emission. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(1): 45-55
6. **Jensen R. A., Morse D. E. (1988)** The bioadhesive of *Phragmatopoma californica* tubes: a silk-like cement containing L-DOPA. *Journal of Comparative Physiology B*, 158: 317-324
7. **Jiang Z., Qin D., Hse C. Y., Kuo M., Luo Z., Wang G., Yu Y. (2008)** Preliminary study on chicken feather protein-based wood adhesives. *Journal of wood chemistry and technology*, 28: 240-246
8. **Lambuth A. L. (2003)** Protein Adhesives for Wood. V: Pizzi A. in Mittal K. L., *Handbook of adhesive technology*. M. Dekker, New York, 999
9. **Lee H., Scherer N. F., Messersmith P. B. (2006)** Single-molecule mechanics of mussel adhesion. *Proceedings of the national academy of sciences of the USA*, 103(35): 12999-13003
10. **Limmatvapirat S., Limmatvapirat C., Lungtana-Anan M., Nunthanid J., Oguchi T., Tozuka Y., Yamamoto K., Puttipatkhachorn S. (2004)** Modification of physicochemical and mechanical properties of shellac by partial hydrolysis. *International Journal of Pharmaceutics*, 278: 41-49
11. **Limmatvapirat S., Panchapornpom D., Limmatvapirat C., Nunthanid J., Lungtana-Anan M., Puttipatkhachorn S. (2008)** Formation of shellac succinate having improved enteric film properties through dry media reaction. *European Journal of*

Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 70: 335-344

12. **Lodish H., Berk A., Matsudaira P., Kaiser C. A., Krieger M., Scott M. P., Zipursky L., Darnell J. (1999)** *Molecular Cell Biology*. W. H. Freeman & Co., New York. dostopna na: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/bookshelf/br.fcgi?book=mcb> (31. 12. 2009)
13. **Lorenz L. F., Conner A. H., Christiansen A. W. (1999)** The effect of soy protein additions on the reactivity and formaldehyde emissions of urea-formaldehyde adhesive resins. *Forest Products Journal*, 49(3): 73-78
14. **Park S. K., Bae D. H., Hettiarachchy N. S. (2000)** Protein concentrate and adhesives from meat and bone meal. *Journal of American Oil Chemist Society*, 77(11): 1223-1227
15. **Pearson C. L. (2003)** *Animal Glues and Adhesives*. V: Pizzi A., Mittal K. L., *Handbook of adhesive technology*. M Dekker, New York, 999
16. **Rédei G. P. (2008)** *Encyclopedia of Genetics, Genomics, Proteomics and Informatics*. Springer Netherlands, 2008: 1572. dostopna na: <http://www.springerlink.com/content/jh1201/?p=cc067671fe2543ea8b146fbb18e9f288&pi=0> (31. 12. 2009)
17. **Resnik J. (1989)** *Lepila in lepljenje lesa*. Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Ljubljana, 103
18. **Sever M. J., Weisser J. T., Monahan J., Srinivasan S., Wilker J. J. (2004)** Metal-mediated cross-linking in the generation of a marine-mussel adhesive. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (43): 448-450
19. **Silverman H. G., Roberto F. F. (2007)** Understanding Marine Mussel Adhesion. *Marine Biotechnology*, 9: 661-681
20. **Stewart R. J., Weaver J. C., Morse D. E., Waite J. H. (2004)** The tube cement of *Phragmatopoma californica*: a solid foam. *Journal of experimental biology*, 26: 4727-4734
21. **Waite J. H., Housley T. J., Tanzer M. L. (1985)** Peptide Repeats in a Mussel Glue Protein: Theme and Variations. *Biochemistry*, 24: 5010-5014
22. **Wang J., Chen L., He Y. (2008)** Preparation of environmental friendly coatings based on natural shellac modified by diamine and its applications for copper protection. *Progress in Organic Coatings*, 62: 307-312
23. **Wikipedia (2009)** Kazein. dostopna na: <http://sl.wikipedia.org/wiki/Kazein> (31. 12. 2009)
24. **Wilker J. J., Sever M. J., Weisser J. T., Monahan J. (2003)** Biomaterials at the beach: Metal-protein interactions in mussel and barnacle adhesives. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96: 67
25. **Yang I., Kuo M., Myers D. J., Pu A. (2006)** Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. *J Wood Sci*, 52: 503-508
26. **Yu M., Deming T. J. (1998)** Synthetic polypeptide mimics of marine adhesives. *Macromolecules*, 31: 4739-4745
27. **Yu M., Hwang J., Deming T. J. (1999)** Role of L-3,4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 5825-5826
28. **Zhao H., Sun C., Stewart R. J., Waite J. H. (2005)** Cement proteins of the tube-building Polychaete *Phragmatopoma californica*. *Journal of biological chemistry*, 280(52): 42938-42944
29. **Zhou Y., Wu S., Conticello V. P. (2001)** Genetically directed synthesis and spectroscopic analysis of a protein polymer derived from a flagelliform silk sequence. *Biomacromolecules*, 2: 111-125

Prepoved prodaje nezakonito posekanega lesa na skupnem trgu

V juliju 2010 so evropski poslanci potrdili zakonodajo, ki prepoveduje prodajo nezakonito posekanega lesa na trgu EU in uvaja ukrepe za boljšo sledljivost lesa ter kazni za kršitelje. Z novimi pravili naj bi zmanjšali nezakonito krčenje gozdov in dali potrošnikom zagotovila o neoporečnosti izdelkov, ki jih kupujejo. Parlament je predhodno doseženi dogovor s Svetom potrdil z 644 glasovi za, 25 proti in 16 vzdržanimi glasovi. Poročevalka o predlogu, poslanka Satu Hassi (Zeleni/EFA, FI) je ob tem dejala: »Evropska zakonodaja o prepovedi prodaje nezakonito posekanega lesa je pomemben korak na mednarodni ravni, saj se nanaša tako na gozdove, ki so jih opustošili nezakoniti poseki, kakor tudi na evropsko tržišče, kjer so naprodaj lesni izdelki. O tako strogih pravilih pa se ne bi mogli dogovoriti brez jasne podpore Parlamenta.«

Z novo zakonodajo bo v EU prepovedano dajanje na trg nezakonito posekanega lesa in iz njega narejenih izdelkov, kar bo preprečilo »pranje« takšnega lesa v Evropi. Različne ocene kažejo, da vsaj petina lesa in izdelkov, uvoženih v Unijo, prihaja iz nezakonitih virov.

Za kaznovanje kršiteljev bodo pristojne države članice, zakonodaja pa predvideva smernice za določanje višine globe, kot so povzročena okoljska škoda, vrednost lesa in izpad davčnih prihodkov. Države se lahko odločijo tudi za kazenski pregon kršiteljev. Za omogočanje sledljivosti skozi dobavne verige bodo morali vsi udeleženci deklarirati, od koga je bil les ali izdelek kupljen in komu je bil prodan naprej. Stroški nezakonitih posekov, bodisi v Uniji ali drugod po svetu, so lahko uničujoči. Degradacija tal, zemeljskih plazovi, izgubljeni prihodki, uničena biološka raznovrstnost ter spremljajoči socialni učinki so le nekatere od posledic krčenja gozdov, ki po nekaterih ocenah predstavlja petino svetovnih emisij toplogrednih plinov.

Svet se sicer neformalno strinja z dopolnili, ki jih je sprejel Parlament, vendar bo moral zakonodajni predlog še formalno potrditi. Nova zakonodaja naj bi se začela izvajati konec leta 2012.

Novica je povzeta iz spletne strani <http://www.europarl.europa.eu>.

Miha Humar in Mitja Piškur