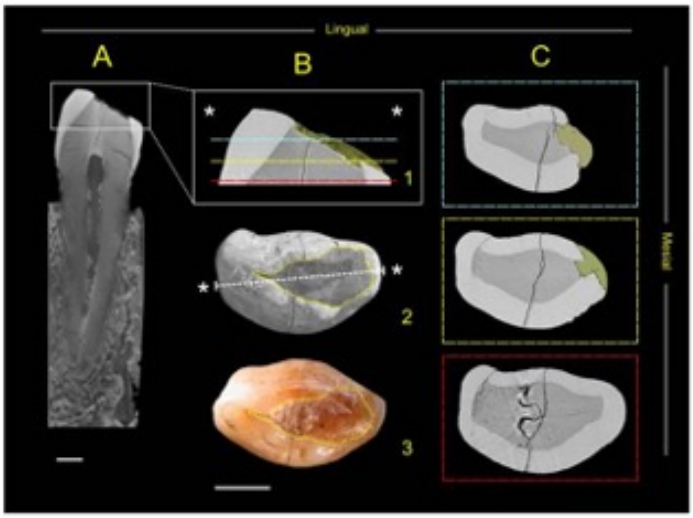
crea
Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria
Centro di Ricerca Agricoltura e Ambiente

La cera: composizione, adulterazione e residui chimici

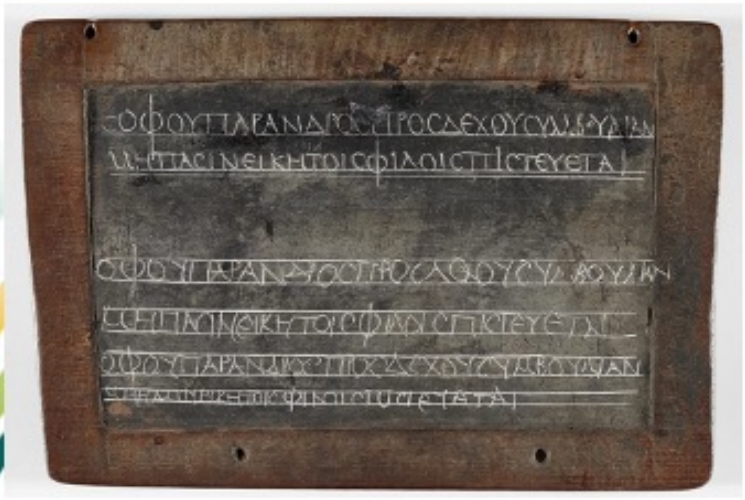
roberto.colombo@crea.gov.it

Beeswax as Dental Filling on a Neolithic Human Tooth doi:10.1371/journal.pone.004490404

Federico Bernardini, [1,*] Claudio Tuniz, [1,2] Alfredo Coppa, [3] Lucia Mancini, [4] Diego Dreossi, [4] Diane Eichert, [4] Gianluca Turco, [5] Matteo Biasotto, [5] Filippo Terrasi, [6] Nicola De Cesare, [7] Quan Hua, [8] and Vladimir Levchenko



Tecnica della fusione a cera persa



«Dovresti accettare solo il consiglio di un uomo saggio»
«Non puoi fidarti di tutti i tuoi amici»

Utilizzi della cera d'api al di fuori dell'apicoltura

il 70% della cera immessa sul mercato e destinato al settore cosmetico, a quello farmaceutico e in campo alimentare:

- ingrediente di creme, unguenti, pomate, cerette
- eccipiente di farmaci
- additivo in gomme da masticare, caramelle, bevande

Nome in codice: E901

il 30% della produzione è impiegata in ambito non alimentare

- ceri liturgici e candele artistiche (15-20%)
- lubrificanti industriali
- prodotti per la pulizia
- elettronica

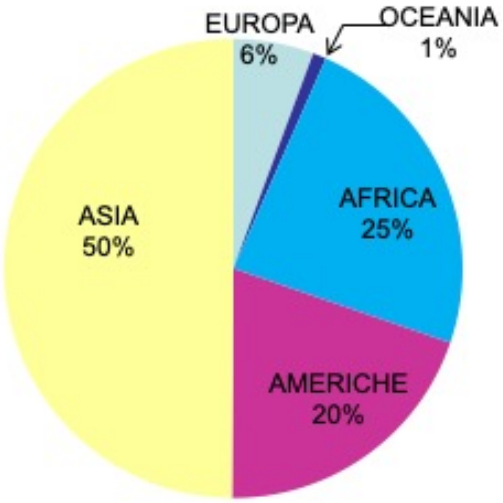

Nutrition Facts
GLEE Gum
made with:
XYLITOL
FOR DENTAL HEALTH &
CHICLE
FOR RAINFOREST
INGREDIENTS: XYLITOL, GUM BASE (CONTAINS NATURAL CHICLE), GUM ARABIC, GLYCERINE, NATURAL FLAVOR
BEESWAX
Lip Smacking Fun Colors
Made in Taiwan
BEES WAX
Lubricating Compound
SHOE GEAR
HIGH COUNTRY
BEESWAX
WATERPROOFER
Protects & Conditions

Mercato mondiale

Produzione mondiale (dati FAO)

66˙000 tonnellate

Produzione di cera in Italia (dati FAO)		
Produzione	90	tonnellate (0,14% del mercato mondiale)
Importazioni	513	tonnellate
Esportazione	66	tonnellate



Prezzo della cera d'api

I dati ufficiali tengono conto solo della cera oggetto di scambi commerciali tracciabili.

È molto difficile valutare il prezzo medio della cera in quanto sul mercato mondiale vi sono diverse tipologie di cera e i prezzi sono differenti anche in ragione dei paesi di provenienza.

Nel rapporto dell'agenzia pubblica olandese CBI del 2015 il prezzo all'ingrosso della cera di media qualità è stimato in 5 € al kg e il prezzo sale a 7-8 € al kg per un prodotto a ridotto contenuto di residui.

Cera per apicoltura biologica può superare i 20 € al kg

I prodotti impiegati per "tagliare" la cera costano circa 1,5 € al kg

Requisiti di qualità della cera d'api

Per l'apicoltura:
ad esclusione della cera impiegata in ''apicoltura biologica'' non sono previsti criteri di qualità particolari in quanto è considerata un sottoprodotto di origine animale che non è destinato al consumo umano

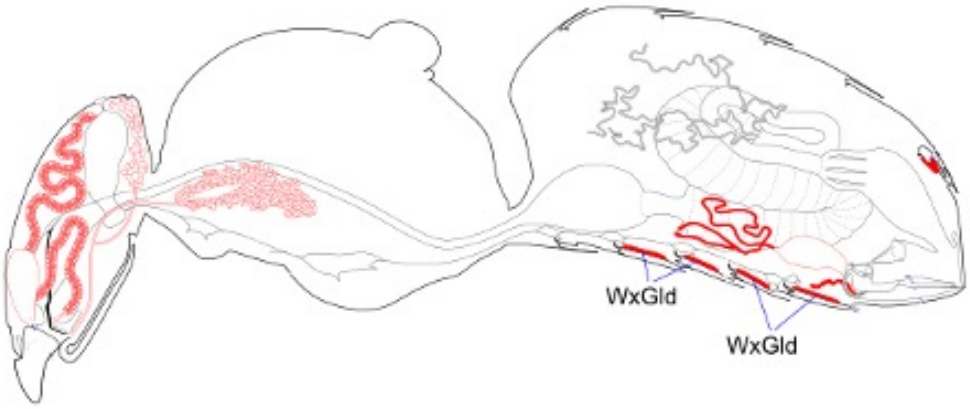
Cera d'api destinata al consumo umano come materiale a contatto con alimenti o come additivo alimentare:
si applica il regolamento (CE) n. 178/2002, che stabilisce i principi ei requisiti generali della legislazione alimentare

Cera d'api destinata all'uso come prodotto farmaceutico:
la Farmacopea Europea è il riferimento per il controllo di qualità dei medicinali. Dalla 5° edizione contiene monografie e metodi per l'analisi della cera d'api gialla e della cera d'api bianca.

Parametri chimico-fisici della cera d'api

Farmacopea	Punto di fusione	n° di acidità	n° di esteri	n° di saponificazione	esteri/acidi
Stati Uniti	62-65°	17-24	72-79		
Giappone	60-67	17-22		80-100	
India	61-65	5-15	75-95	87-104	5-19
Cina	62-67	13-23		85-100	
Europa	61-66	17-22	70-80	87-102	

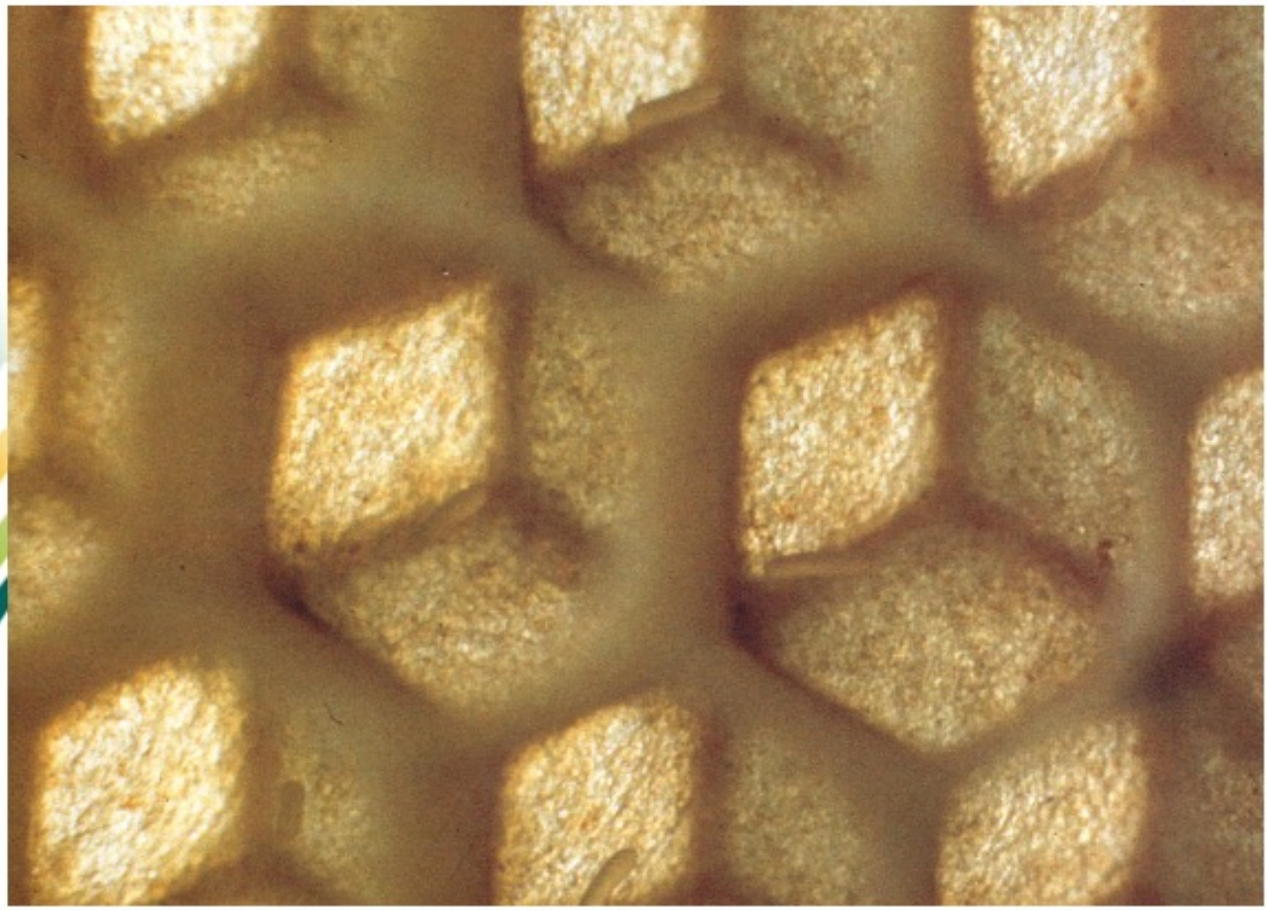

5423777



È il prodotto del metabolismo dell'ape a partire da molecole semplici come il glucosio, attraverso la sua scomposizione in Acetil-CoA (che è la base per la sintesi di praticamente tutte le sostanze grasse del mondo animale e vegetale

4 coppie di ghiandole sotto gli urosterni.
La cera fuoriesce in forma fluida e si rapprende immediatamente in lamelle

Occorrono circa 7 kg di miele per produrre un kg di cera

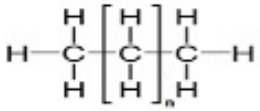


cera gialla
(Flava)

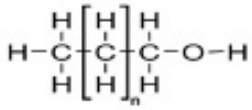
cera sbiancata
(Alba)

Composizione della cera d'api

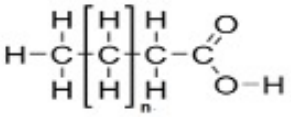
10-20% di IDROCARBURI - catene lineari da 23 fino a 35 atomi di carbonio. Molecole prevalentemente sature (alcani), ma sono presenti anche idrocarburi insaturi (alcheni). La particolarità degli idrocarburi presenti della cera d'api è di avere un numero **dispari** di atomi di carbonio.0



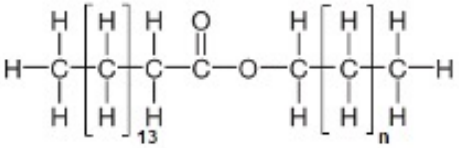
circa 1% di ALCOLI - hanno da 24 a 34 atomi di carbonio, sono simili agli idrocarburi ma portano un gruppo ossidrilico (OH) al posto di un idrogeno.



10-15% di ACIDI LIBERI - hanno da 20 a 34 atomi di carbonio, strutturalmente simili agli alcoli ma sull'ultimo carbonio, oltre al gruppo ossidrilico, hanno un atomo di ossigeno. L'acido palmitico e l'acido oleico sono quasi assenti nella cera d'api.



70-80% di ESTERI - principalmente monoesteri dell'acido palmitico (esteri saturi) e dell'acido oleico (esteri insaturi) ma sono presenti degli idrossi monoesteri e idrossi diesteri. Gli esteri della cera d'api hanno catene da 38 fino a 64 atomi di carbonio.



Circa 8% di sostanze non identificate e non presenti nelle scaglie. Parte di queste sostanze deriva da impurità o residui della lavorazione.

?

Caratteristiche fisiche della cera d'api

Densità	0,958-0,970
Temperatura alla quale la cera diventa plastica	32°C
Punto di fusione	61-66°C
Punto di solidificazione	60-63°C
Punto di incendio	242-250°C
Indice di rifrazione a 75°C	1,4398-1,14451
Resistenza elettrica a 22°C	da 5x10^12 ohm/m a 20x10^12 ohm/m
Costante dielettrica	da 2,4 a 3,3

caratteristiche fisiche della cera d'api (Crane, 1990)

Altre cere

ozokerite

paraffina

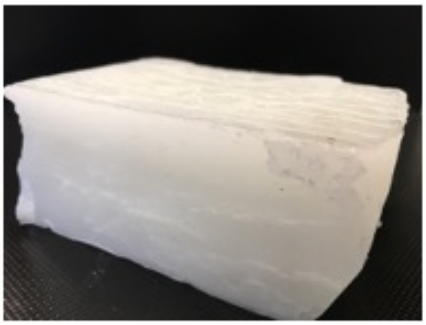
carnauba

spermaceti

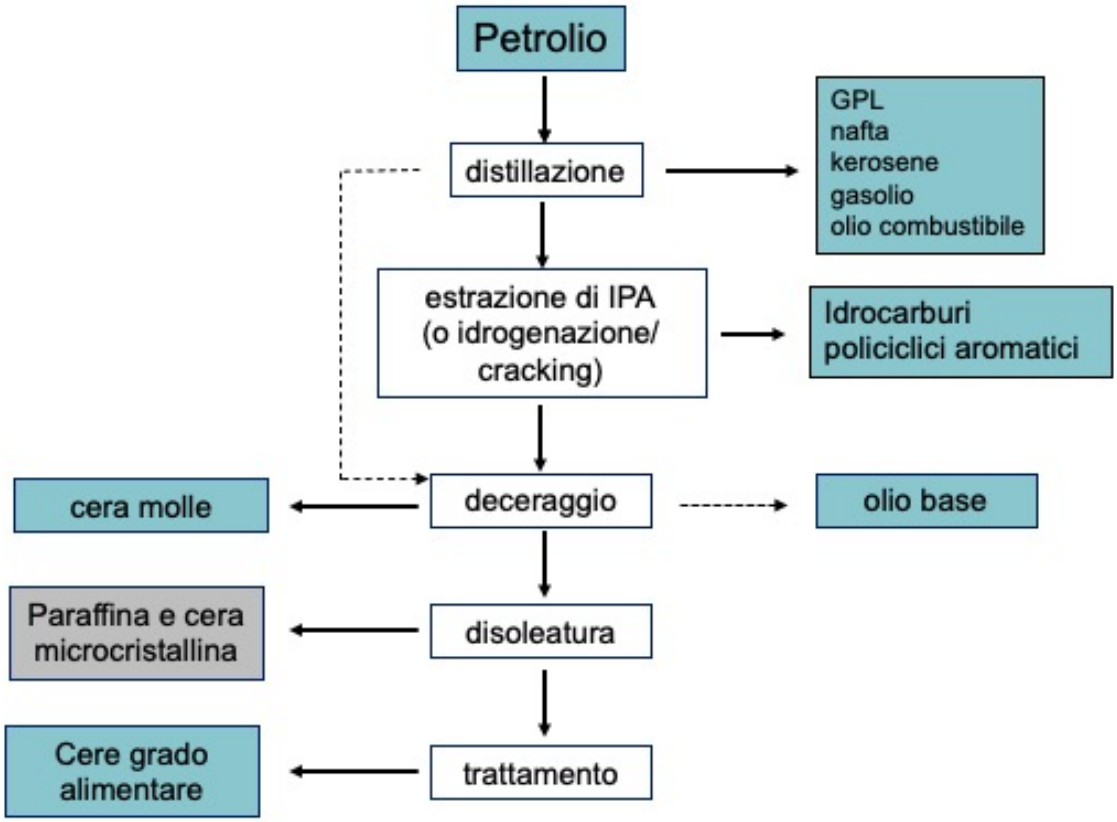
cera cinese

gomma lacca

Paraffina



Produzione della paraffina

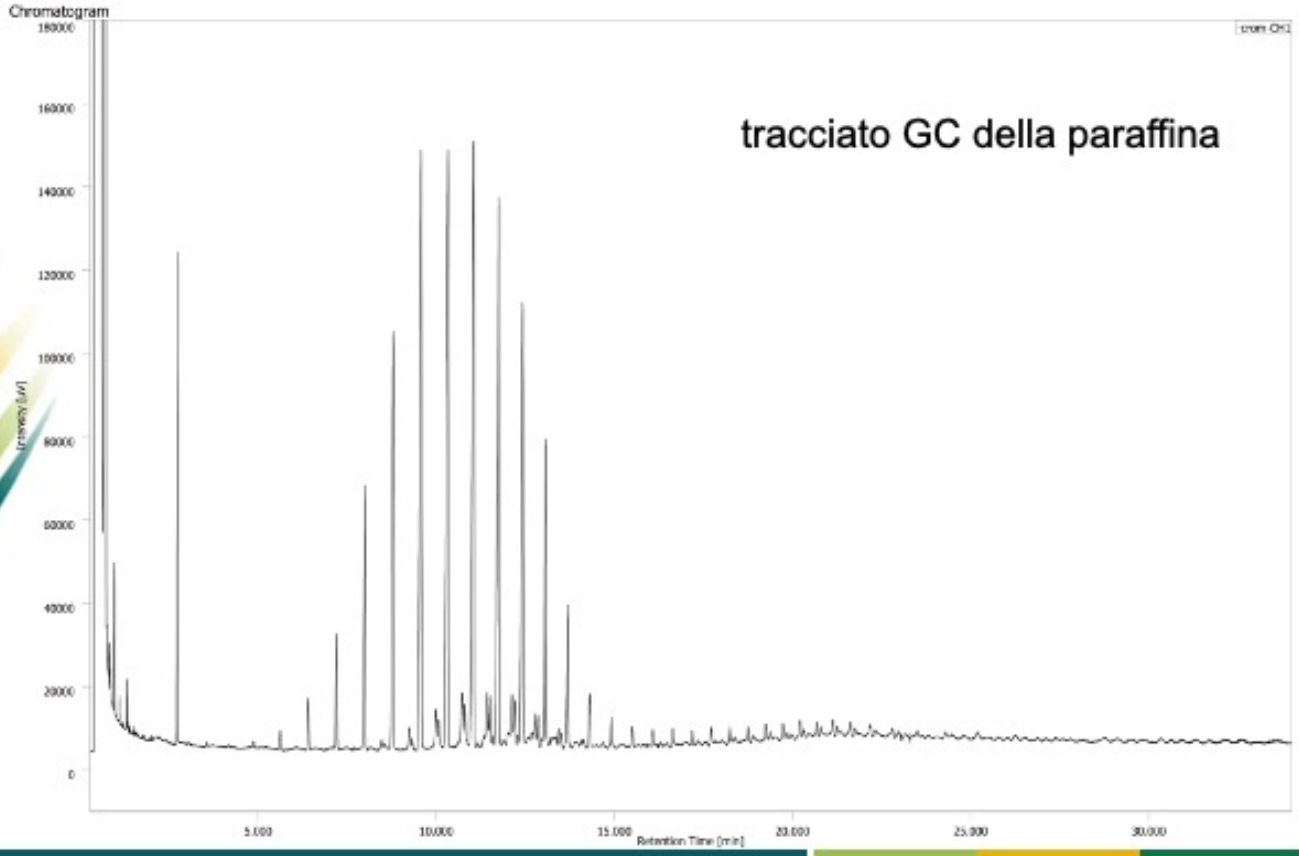


Cere

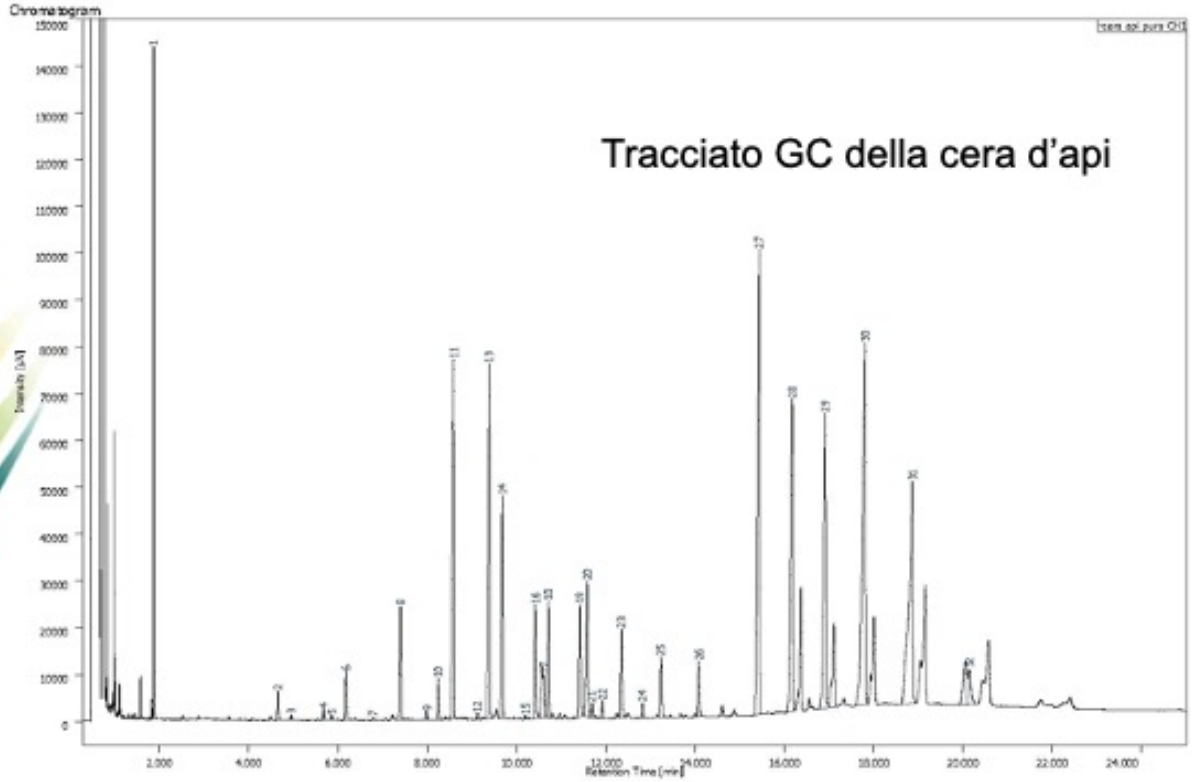
ADULTERAZIONE:

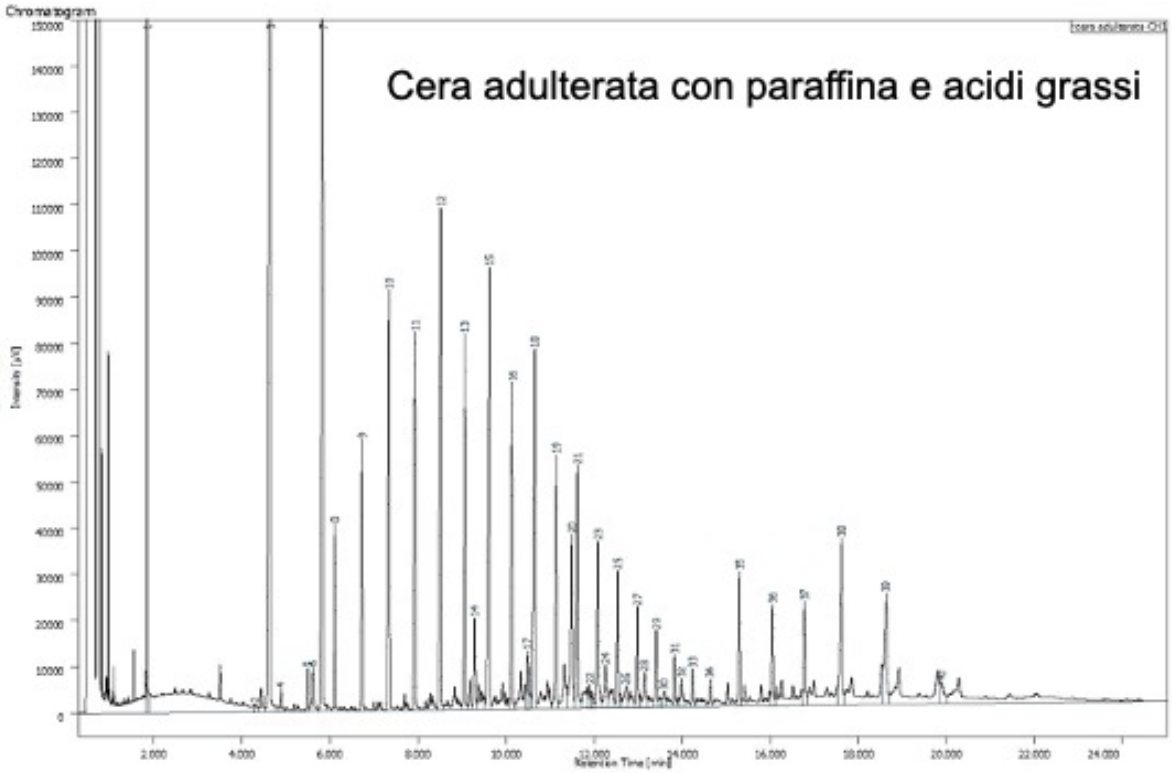
atto che determina modificazioni nella composizione analitica del prodotto mediante l'aggiunta o sottrazione di alcuni componenti

Paraffina


Chromatogram
tracciato GC della paraffina
Intensity [uV]
Retention Time [min]
5.000
10.000
15.000
20.000
25.000
30.000

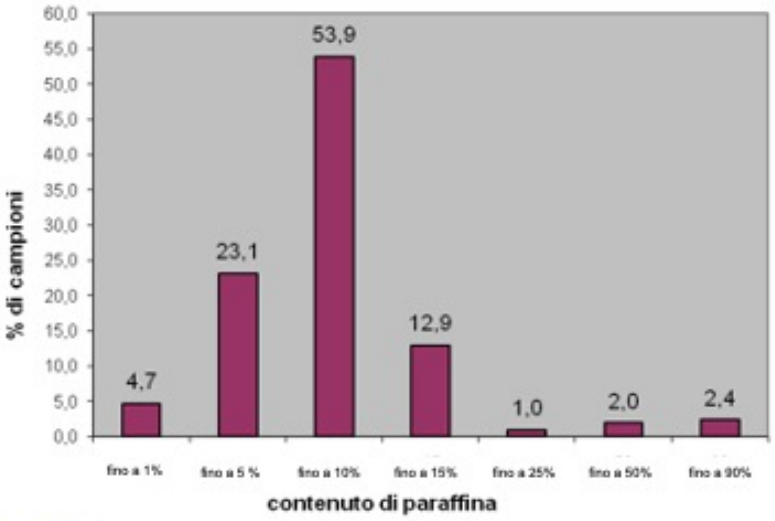
crom x rob cera api pura 17/02/2016 16:53:49




Chromatogram
cera adulterata (2)
Cera adulterata con paraffina e acidi grassi
Intensità [uV]
Retention Time [min]

Effetti della paraffina

- abbandono del nido
- rifiuto da parte delle api di costruire i fogli cerei
- deformazioni e crollo dei favi



- meno del 5% di cera ha un contenuto trascurabile di paraffina
- il 23% della cera ha una contaminazione «fisiologica»
- oltre il 50% ha un problema di natura «commerciale»
- circa il 13% della cera contiene paraffina in quantità «pericolosa»
- il 5% della cera non è idonea per usi apistici

Stearina

Stearina

In chimica, il termine “stearina” o “tristearina” corrisponde al glicerolo tristearato (n. CAS 555-43-1), cioè il trigliceride in cui tutti e tre gli idrossili di glicerolo sono esterificati con acido stearico,

ma può anche essere il nome comune di acido stearico o una miscela di acido stearico e acido palmitico.

Per «stearina» si intende anche la frazione solida ottenuta per cristallizzazione da grassi o oli di origine animale o vegetale.

Effect of stearin and paraffin adulteration of beeswax on brood survival

Apidologie (2021) 52:432–446
Magdalena CHEC et all., 2021
DOI: 10.1007/s13592-020-00833-7

Effect of contamination and adulteration of wax foundations on the brood development of honeybee

Apidologie (2020) 51:642–651
Abdulrahim T. ALKASSAB1, et all., 2020
DOI: 10.1007/s13592-020-00749-2

Field trial: effect of the addition of a mixture of stearic and palmitic acid (called stearin) to beeswax on the development of the worker bee brood

Final report: ILVO, Melle, 1-14
Reybroeck, W. 2017

Questi studi recenti hanno dimostrato che i fogli cerei adulterati con un minimo del 5% e del 7,5% rispettivamente di acido stearico e acido palmitico hanno influito sullo sviluppo della covata provocando una mortalità delle larve superiore al 45%.

Con fogli cerei adulterati con il 10% di miscele di acidi grassi aggiunti il tasso di mortalità è salito a circa l'80%.

Pertanto, si è concluso che i fogli cerei realizzati con acidi stearico e palmitico sono inappropriati per l'uso in apicoltura

TECHNICAL REPORT

APPROVED: 4 May 2020

doi:10.2903/sp.efsa.2020.EN-1859

Risk assessment of beeswax adulterated with paraffin and/or stearin/stearic acid when used in apiculture and as food (honeycomb)

European Food Safety Authority (EFSA)

Effetti della stearina

Pesticidi

Residui:

quantità misurabili di principi attivi, metaboliti o prodotti di degradazione di sostanze chimiche e di farmaci veterinari, utilizzati per proteggere le piante e gli animali da malattie e organismi nocivi

per esercitare la loro azione i pesticidi sono progettati per penetrare lo strato lipidico, per questo motivo la cera è in grado di:

- assorbirli
- accumularli anno dopo anno e
- conservarli nel tempo

qualunque sostanza si introduce nell’alveare in parte finirà per legarsi alla cera

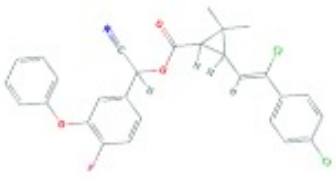
Problemi del "FAI DA TE"

trattamenti effettuati con prodotti destinati ad altre specie animali o fitofarmaci per i quali non esistono informazioni per l'impiego sulle api (posologia, via e modalità di somministrazione, tempi di sospensione, etc.) ad esempio materiali imbevute di:

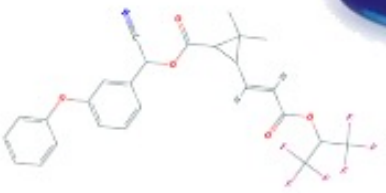
- amitraz (Taktic® …)
- clorphenvinfos (Birlane® e Supona® …)
- fluvalinate (Maverik® e Klartan® …)
- acrinatrina (Rufast® …)
- coumaphos (Asuntol® …)
- trichlorfon (Neguvon® …)
- tetradifon (Tedion® …)

propargite (p.a non ammesso in Europa)
Mitex, Omite, Comite, etc.

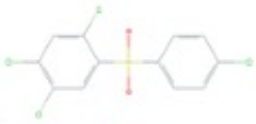
flumetrina
Bayvarol (autorizzato su api)
Bayticol (vietato su api)



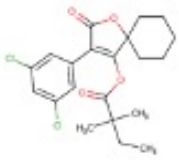
acrinatrina
Rufast (vietato su api)



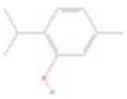
tetradifon
Tedion (vietato su api)



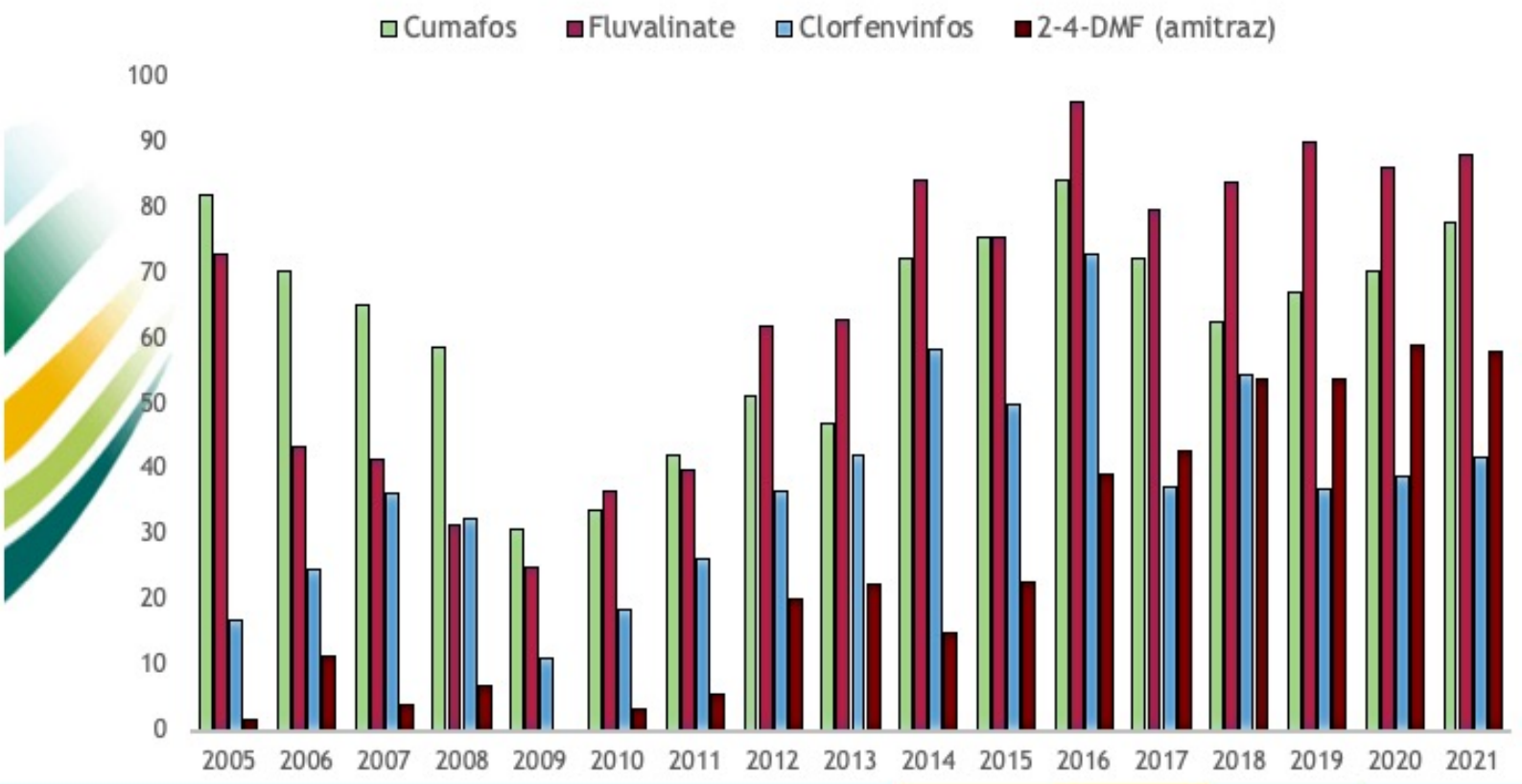
spirodiclofen
Envidor (vietato su api)

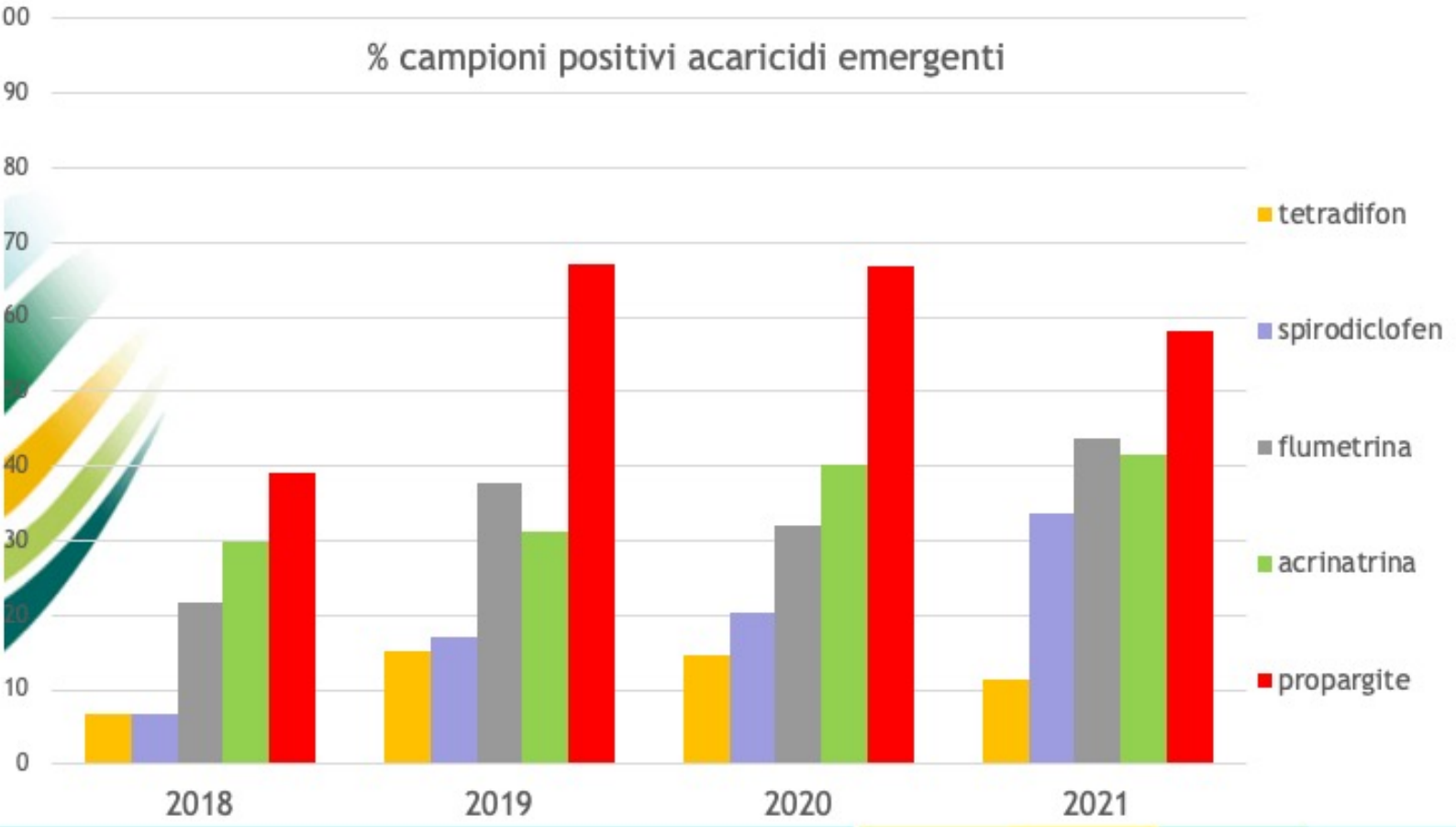


timolo
Thymovar (autorizzato su api)
Apilife var (autorizzato su api)
Apiguard (autorizzato su api)



% DI CAMPIONI POSITIVI




% campioni positivi acaricidi emergenti
00
90
80
70
60
40
30
10
0
2018
2019
2020
2021
tetradifon
spirodiclofen
flumetrina
acrinatrina
propargite

Tarmicidi

1,4-diclorobenzene (PDCB)

Naftalene

A seguito dell'allarme lanciato negli anni 90 e l'abbandono di questa pratica, in 15 anni i residui si sono abbassati al di sotto dei 10ppb

Residui tollerati nella cera bio

Il metodo di produzione di apicoltura biologica, non prevede l'utilizzo di **acaricidi**; tuttavia, data l'elevata persistenza degli acaricidi nella cera, occorre definire una quantità massima di residui. La persistenza degli acaricidi nella cera è stata oggetto di studio da parte di un gruppo di lavoro coordinato dall'Istituto Nazionale di Apicoltura di Bologna, che ha portato alla definizione dei limiti temporanei riportati in tabella.

PRODOTTI	**Quantità di Residui di acaricidi [mg/kg]**
Miele, Propoli e Pappa reale	≤ 0,010
Cera [12]	Somma dei residui totali dei 6 principi attivi[13] (coumaphos, fluvalinate, Clorfenvinphos, cimiazolo, amitraz, flumetrina): ≤ 0,30, con le seguenti limitazioni: Coumaphos: ≤ 0,20 Fluvalinate: ≤ 0,10 Clorfenvinphos ≤ 0,010 Flumetrina ≤0,20

[10] Residui inferiori al limite di rilevabilità del metodo analitico;

[11] Residui inferiori al limite di rilevabilità del metodo analitico.

[12] Tutta la cera (da nido e da melario) deve risultare conforme ai limiti critici su definiti.

[13] Considerato che sempre più si utilizza cera proveniente da paesi terzi (Sudafrica e Australia) è necessario ampliare la ricerca con altri principi attivi utilizzati in tali paesi.

Inquinamento della cera - pesticidi

Per il momento gli esperti escludono il rischio d'inquinamento del miele **a valori prossimi al limite di legge** .

Certo è che la presenza di residui (anche se inferiori al limite legale) viola quell'idea d'integrità del miele tanto reclamata dai consumatori.

Inquinamento della cera – antibatterici

- ancora troppe poche informazioni
- rischi reali per la salute
- conseguenze assai gravi anche a seguito di passaggio minimo nel miele poiché gli antibiotici devono essere assenti.

la capacità della cera d'api di assorbire i pesticidi (sia quelli agricoli, sia quelli introdotti nell'alveare dall'apicoltore), garantisce, entro certi limiti, l'assenza di contaminazione del miele

TIMOLO NEL MIELE

Se dovesse continuare l'utilizzo intensivo dei preparati a base di timolo, nel prossimo futuro dovrà essere affrontato il problema del passaggio del timolo dalla cera al miele e, per la prima volta, una forma d'inquinamento potrebbe essere determinata anche con un approccio sensoriale.

- valore soglia per assaggiatori addestrati 0,6 mg/kg
- valore percepibile anche da persone non addestrate 1,1 – 1,5 mg/kg

La cera d'api

- è il primo e più naturale contenitore del miele.
- ha tutte le caratteristiche per assicurare una conservazione prolungata