

Prirodne i patvorene podloge za pčelinji vosak

Niko SUČIĆ

Natural and adulterated beeswax foundations

As the world's demand for beeswax products is increasing, the producers are forced to expand and expedite their production, often using low quality adulterated beeswax foundations in the process. These kinds of foundations can be very harmful for the entire beehive and reduce the quality of the wax products, so that appropriate analysis and control should become a priority.

Uvod

Govori li se o pčelama i njihovim proizvodima, uglavnom se misli na med, međutim ne smije se zaboraviti na vosak, koji čovječanstvo upotrebljava od pamtivijeka. Bijela do žuto-smeđa čvrsta organska smjesa pčelama služi za pravljenje saća, heksagonalnih tvorevina u koje se spremaju zalihe hrane (med) i pohranjuje pomladak. Ljudi pak vosak upotrebljavaju za različite svrhe te je on vrlo važna sirovina u mnogim industrijama, od kozmetike i farmacije pa sve do umjetnosti i svjećarstva (slika 1).



SLIKA 1 – Svijeće od prirodnog voska¹

Procjenjuje se da se u današnje doba godišnje proizvede oko 60 tisuća tona prirodnoga pčelinjeg voska, što je još uvijek mnogo manje od potreba tržišta. Stoga se javlja želja za što većom proizvodnjom toga vrijednog produkta pa se pokušava ubrzati pčelinje lučenje voska. Pokazalo se da je to najbolje postići stavljanjem voštanih podloga u košnice. Te podloge mogu biti u potpunosti od prirodnoga pčelinjeg voska, od plastike, ali i patvorine nepoznatog sastava.

Upravo patvorene podloge čine vrlo veliku štetu pčelarima i pčelama jer su takve jeftine podloge prepune nepoželjnih alkana i drugih dodataka i punila koji štete konstrukciji pčelinjaka i često dovode do njegova propadanja i uništenja saća. Budući da još ne postoji univerzalna svjetska regulativa za navedene proizvode, a pčelinji vosak sadržava više od 300 različitih spojeva, potrebno je osmisliti kako uspješno analizirati vosak i voštane podloge te otkriti one patvorene štetnim sastojcima da bi se spriječila njihova uporaba.

Za analizu pčelinjeg voska i njegovih patvorina uglavnom se koriste kromatografske metode, a istražuje se i mogućnost utvrđivanja razlike

između originalnoga pčelinjeg voska i njegovih patvorina razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te infracrvenom spektroskopijom (FTIR). Osim što su te metode brze i učinkovite, daju sliku o tome koje su komponente i u kojim udjelima u određenom uzorku te tako mogu pomoći u razotkrivanju patvorenih podloga.

Pčelinji vosak

Pčelinji vosak je organska tvorevina koja se uglavnom sastoji od estera masnih kiselina i alkohola, parafinskih ugljikovodika (alkana) i slobodnih masnih kiselina, uz razne druge spojeve i nečistoće u tragovima. Na tržištu se obično pojavljuje kao žuti ili bijeli vosak, a prema boji, kvaliteti i svojstvima može se razlikovati nekoliko tipova. Posebno se cijeni bijeli vosak zbog estetskog izgleda te mehaničkih, toplinskih i drugih svojstava.

Pčelinji se vosak dobiva iz pčelinjeg saća (slika 2). Pčele ovu mliječno bijelu tvorevinu proizvode kao građevni materijal za svoje nastambe, koje služe i kao skladište hrane i svojevrsne jaslce za ličinke. Obično se razlikuju tri veća roda pčela: pčele medarice, bumbari i pčele bez žalca (*Meliponini*), od kojih svaka obuhvaća više vrsta.² Svaka od njih izrađuje drukčije nastambe i stvara vosak drukčijeg sastava, a bitne razlike postoje čak među pripadnicima iste vrste, ovisno o podvrsti, geografskom položaju, izvoru hrane i drugim značajkama. Sastav voska također se bitno razlikuje ovisno o njegovoj starosti, tako da je stariji vosak obično tamnije boje zbog raznih nečistoća i degradacije.



SLIKA 2 – Pčele medarice u košnici³

Pčelinji se vosak sastoji od pet glavnih komponenti, čiji omjeri ovise o vrsti pčele, geografskim i klimatskim uvjetima, izvoru hrane, veličini kolonije i sl. Bazu voska (12 – 16 %) čine parafinski lanci s neparnim brojem ugljikovih atoma,⁴ uglavnom od 27 do 33.

Najzastupljeniji su pak linearni monoesteri i hidroksimonoesteri malo duljih lanaca (uglavnom od 40 do 48 atoma ugljika), koji čine 35 – 45 % ukupne mase voska.

Vrlo su bitni i kompleksni esteri hidroksipalmitinske kiseline i diola s drugim masnim kiselinama. Takvih estera ima 15 – 27 %, a udio im je čvrsto vezan uz slobodne masne kiseline (12 – 14 %) i slobodne primarne masne alkohole (oko 1 %).

Iako omjeri komponenti variraju, one su osnovne građevne jedinice svakoga voska. Danas je poznato da pčelinji vosak sadržava ukupno 74 glavne i 210 sporednih komponenti, od kojih mnoge još nisu identificirane.⁵

Svojstva pčelinjeg voska

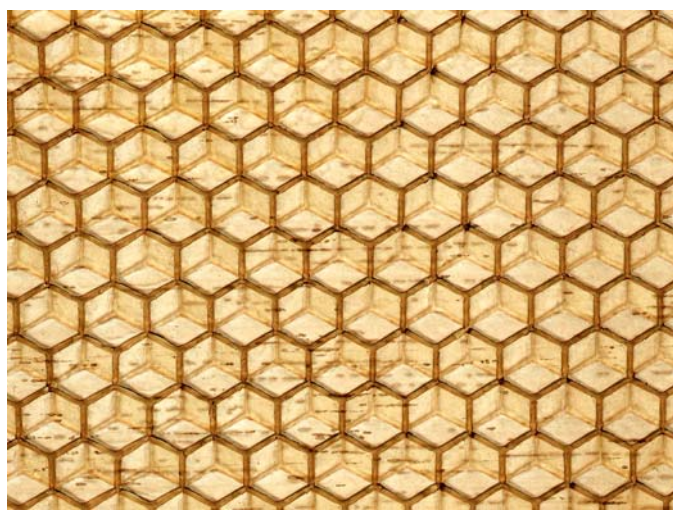
Svojstva pčelinjeg voska također ovise o nizu čimbenika: od vrste pčela pa sve do peluda koji prikupljaju. Zato se ne mogu definirati točna i univerzalna svojstva voskova, jer ne postoje dva jednaka.

Vosak ima kristalnu strukturu, ali kristalnost počinje opadati nakon 3 – 4 mjeseca, dok istodobno rastu tvrdoća i elastičnost. Vosak je iznimno čvrst materijal i to je svojstvo jedan od bitnih faktora pri određivanju njegove kvalitete.⁶ Vrlo je elastičan, čak i pri relativno niskim temperaturama (oko 32 °C), a između 60 i 70 °C počinje se taliti. S obzirom na to da sadržava uistinu velik broj komponenti, teško je odrediti točno talište, jer se neki od sastojaka voska počinju taliti približno pri 40 °C.

Općenito, može se govoriti o dvije glavne vrste komercijalnog voska: žutom i bijelom. Žuti (žuto-smeđi) malo je krhkiji i manje kristalan od bijeloga, a postoje i bitne razlike u njihovim mehaničkim, kemijskim, toplinskim i drugim svojstvima. Svi voskovi netopljivi su u vodi, relativno topljivi u alkoholu i vrlo dobro topljivi u kloroformu, eteru i hlapljivim uljima. Međusobno se razlikuju po talištu, kiselosti, stupnju saponifikacije te udjelu estera, a svaka od tih značajki može pomoći pri analizi, određivanju i identifikaciji promatranog voska.⁷

Umjetne podloge za vosak

Jedno od najvećih postignuća modernog pčelarstva je izum i proizvodnja umjetnih podloga za vosak. Poznate i pod nazivom „baza za saće“, umjetne podloge nude cijeli niz prednosti pred prirodnim procesima izgradnje košnice. Prije svega pčelama pružaju osnovu za izradu saća, čime znatno ubrzavaju rast kolonije, a time i proizvodnju meda (slika 3). Takve podloge obično imaju deblje dno, pa je košnica samim time mnogo izdržljivija i bolje podnosi udarce i temperaturne ekstreme. Umjetna podloga za vosak ožičena je heksagonalnim oblicima koji oponašaju prirodni izgled saća. Između tih se žičanih oblika umeće umjetna podloga, koja može biti načinjena od prirodnog voska, plastike u kombinaciji s voskom ili je potpuno patvorena.



SLIKA 3 – Umjetne podloge od voska⁸

Umjetne podloge od prirodnog voska najrašireniji su oblik podloga, poglavito kod manjih proizvođača, koji ih često i sami proizvode. Većinom je riječ o uporabi starih saća, koja se nekoliko puta čiste i tale dok se ne dobije dovoljno kvalitetan proizvod za prešanje i izradu nove umjetne podloge. Na kvalitetu takvih podloga utječe nekoliko faktora, koji se uglavnom odnose na samu preradu starih saća. Što su saća starija, imaju veći udio n-alkana, što nije dobro za svojstva nove voštane podloge. Sastav starog voska mijenja se i tijekom procesa taljenja te treba biti iznimno oprezan s temperaturama. Ako su previsoke i uzrokuju crnjenje materijala i izgaranje voska, uporabna vrijednost takvog voska u potpunosti je izgub-

ljena. Velik su problem i zaostali akaricidi (sredstva za suzbijanje grinja), koji se običnim taljenjem, dekantiranjem ili centrifugiranjem ne mogu odvojiti od voska te se uz još neke kemikalije prenose svakom novom uporabom voska i time povećavaju svoj udio i akumulaciju.

Umjetne plastične podloge kao osnovu imaju tanak sloj polimera između slojeva prirodnoga pčelinjeg voska (slika 4) ili malo deblji polimerni sloj premazan voskom između kojih je postavljen žičani okvir ili su heksagonalni oblici jednostavno utisnuti u samu podlogu. Danas većina većih svjetskih pčelara upotrebljava ovakve podloge, jer su najjednostavniji i najekonomičniji način stimulacije pčela. Pčele ipak katkad odbijaju izgradnju saća na plastičnim podlogama, jer neke bitne karakteristike (saponifikacija, kiselost, udio estera...) odstupaju od onih pravoga voska, što smeta osjetima pčela.



SLIKA 4 – Umjetne podloge od plastike u kombinaciji s prirodnim pčelinjim voskom⁹

Patvorene umjetne podloge

Dok su umjetne podloge od prirodnog voska ili od plastike i pčelinjeg voska uglavnom sigurne za uporabu i ne izazivaju znatna oštećenja same košnice ili odbijanje pčela, patvorene umjetne podloge vrlo su velik problem za sve pčelare. Patvorine su posljednjih nekoliko desetaka godina sve češće, jer je potražnja za takvim podlogama, a i voskom općenito, veća od ponude. Tržište sekundarnih pčelinjih proizvoda još je dosta neregulirano te nema jasnih normativa za kvalitetu voska i voštanih podloga (pogotovo u slabo razvijenim zemljama Afrike i Azije, koje su i najveći proizvođači voska). Stoga se na tržištu često znaju naći podloge iznimno niske kvalitete, zasićene raznim stranim, štetnim supstratima, što može imati katastrofalne posljedice za zdravlje i produktivnost pčelinje kolonije.

Patvorine su često zasićene nepoznatim alkanima i drugim dodacima. Takve podloge imaju znatno niže talište i slabiju izdržljivost, elastičnost i čvrstoću te ne mogu podnositi teret saća, meda i pčela. Vrlo često ta slabija svojstva uzrokuju uništenje cijele podloge i urušavanje saća, a time i vrlo velike probleme za pčele i pčelare (slika 5). Nije rijedak slučaj da pčele odbijaju izradu saća na patvorenim podlogama.¹⁰

Kako bi se snizila proizvodna cijena i povećao profit proizvođača, patvorene podloge najčešće sadržavaju kompleksne alkane kojih inače nema u strukturi voska. Ako se takvo patvorenje kreće oko 10 % sastava, svojstva takvih podloga još su u granicama normale i podloge se mogu koristiti, iako je propisano (ali ne i službeno normirano) da ukupni udio ugljikovodika ne smije biti veći od 16,5 %. S druge strane, patvorenje veće od 10 % daje proizvod čija su svojstva mnogo slabija od klasičnih voštanih podloga te bi u svakom slučaju trebalo izbjegavati uporabu

takvih materijala. Komercijalni se voskovi među ostalim patvore i jef-tinim kravljim lojem, stearinskom kiselinom i karnauba voskom (biljni vosak dobiven iz palmi).

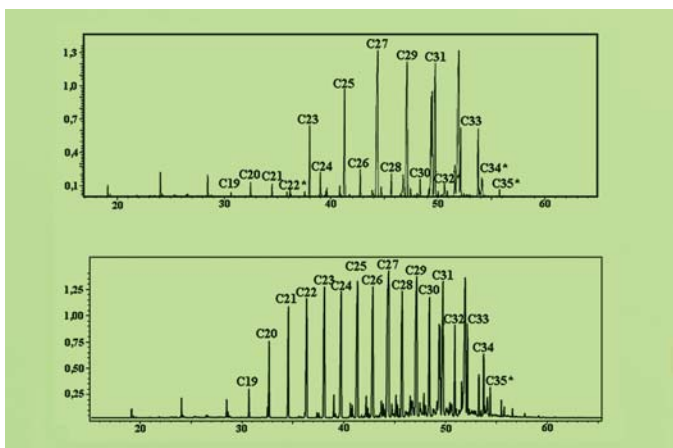


SLIKA 5 – Primjer niskokvalitetne podloge koja se urušila i predstavlja prijetnju za roj¹¹

Metode analize pčelinjeg voska

Za analizu pčelinjeg voska i utvrđivanje mogućeg patvorenja stranim, štetnim supstratima, koristi se cijeli niz dobro poznatih kemijskih metoda, a tehničkim napretkom povećava se brzina analize te njezina točnost i preciznost. Provedeno je mnogo studija radi određivanja najboljih i najkvalitetnijih metoda i parametara određivanja zasićenja štetnim supstratima, poglavito nepogodnim alkanima.⁴

Kao najčešća metoda i danas se koristi plinska kromatografija i kromatografija na stupcu, u kombinaciji s masenim detektorima. Na taj se način određuju alkani u prirodnim i patvorenim voskovima, a usporedbom njihovih kromatograma vidljivo je da prirodni voskovi sadržavaju samo alkane s neparnim brojem ugljikovih atoma, dok patvoreni voskovi sadržavaju i alkane s parnim brojem ugljikovih atoma (slika 6). Dok ove metode vrlo dobro prikazuju ukupnu količinu ugljikovodika u vosku, identifikacija njih i ostalih komponenti ostaje problem. Noviji uređaji za plinsku kromatografiju u kombinaciji s masenim spektrometrom ipak otklanjaju i taj nedostatak te omogućavaju kvalitetnu identifikaciju i određivanje udjela svih ugljikovodika.¹²



SLIKA 6 – Usporedba alkana u prirodnom vosku (gore) i u patvorenim vosku (dolje)⁴

U novije su vrijeme popularne metode razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) te infracrvene spektroskopije (FTIR), kojima se s velikom sigurnošću može odrediti udio patvorine u nekom vosku.¹³ DSC-om se mogu odrediti specifični toplinski kapacitet i njegova promjena, temperature i topline faznih prijelaza (talište), staklište, ali i dobiti podaci o kemijskim reakcijama koji nam itekako pomažu u identifikaciji komponenti neke smjese. Ovisno o temperaturama i entalpijama kristalizacije i taljenja, može se odrediti udio patvorine u samom vosku (patvoreni voskovi imaju niže talište i manju entalpiju taljenja),¹⁴ ali valja napomenuti kako metoda DSC nije dovoljna za točno određivanje sastava voska.

FTIR-om se pak brzo i efikasno određuje koji se štetni dodaci nalaze u vosku jer identificira njihove funkcionalne skupine, premda se ne može odrediti o kojim je točno spojevima riječ. Transmitancija na karakterističnim valnim brojevima voska također se smanjuje povećanjem udjela patvorine, što ovu metodu, u kombinaciji s DSC-om, čini pogodnom za brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu voskova.

LITERATURA

1. www.northernlight.com.au/wp-content/uploads/2013/04/beeswax-candles-giftset-box-of-joy.jpg
2. Buchwald, R., Greenberg, A. R., Breed, M. D.: *A Biomechanical Perspective on Beeswax*, *American Entomologist*, 51(2005), 39-41.
3. www.sigfriedtrent.com/wp-content/uploads/2011/10/1088666441_1369356479-620x413.jpg
4. Was, E., Rybak-Chmielewska, H., Szczesna, T.: *Detection of Beeswax Adulteration with Hydrocarbons Using Gas Chromatography with Mass Detector (GC-MS)*, *First World Honeydew Honey Symposium*, Tzarevo, 1. - 3. 8. 2008., www.ihc-platform.net/ewawax2008.pdf
5. Bogdanov, S.: *Beeswax: Quality Issues Today*, *Bee World*, 85(2004), 46-50.
6. Bogdanov, S.: *Beeswax: Production, Properties, Composition and Control*, *Beeswax Book*, Chapter 2, 2009., www.bee-hexagon.net/en/wax.htm
7. Kuznesof, P. M.: *Beeswax: Chemical and Technical Assessment (CTA)*, 65th JECFA, lipanj 2005., www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/technical-assessments/en/
8. upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ec/Beeswax_foundation.jpg
9. 2.bp.blogspot.com/_O6puPnU141M/S7F28sCAPCI/AAAAAAAAAxw/qfljVhGKxpA/s1600/Bow+in+wax+foundation.JPG
10. *Foundations: Wax or Plastic?* greenroadfarm.com/beekeeping/?page_id=10
11. Goran Macut, privatna komunikacija.
12. Maia, M., Nunes, F. M.: *Authentication of Beeswax by High Temperature Gas Chromatography and Chemometric Analysis*, *Food Chemistry*, 136(2013), 961-968.
13. Miller, R., Dawson, G.: *Characterization of Hydrocarbon Waxes and Polyethylenes by DSC*, *Thermochimica Acta*, 41(1980), 93-105.
14. Sučić, N.: *Razotkrivanje patvorina pčelinjeg voska*, Vježbe iz inženjerstva materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.