

# Kemijska analiza bagremovog meda

---

**Vidaković, Silvija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:906452>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2022-05-16**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Silvija Vidaković**

6619/PT

**KEMIJSKA ANALIZA BAGREMOVOG MEDA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**Modul: Analitika prehrambenih proizvoda**

**Mentor: Prof. dr. sc. Nada Vahčić**

**Zagreb, 2016.**

**Sveučilište u Zagrebu**

**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda**

**Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji**

**KEMIJSKA ANALIZA BAGREMOVOG MEDA**

*Silvija Vidaković, 6619/PT*

**Sažetak:** U ovom radu ispitivani su fizikalno – kemijski parametri u 53 uzorka bagremovog meda. Maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udjeli ukupnih šećera i saharoze te maseni udio hidroksimetilfurfurala su određivani na svim uzorcima. Metode za određivanje pojedinih svojstava propisane su od strane Međunarodne komisije za med. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su sva kemijska svojstva u skladu sa Pravilnikom o medu.

**Ključne riječi:** bagremov med, fizikalno – kemijski parametri meda

**Rad sadrži:** 28 stranica, 1 tablica, 25 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u:** Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** Prof. dr.sc. Nada Vahčić

**Pomoć pri izradi:** Renata Petrović, ing.

Valentina Hohnjec, teh. sur.

**Rad predan:** srpanj, 2016

**University of Zagreb**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**Undergraduate studies Food Technology**

**Department of Food Quality Control**

**Laboratory for Food Quality Control**

**Chemical analysis of acacia honey**

*Silvija Vidaković, 6619/PT*

**Abstract:** The aim of this thesis was to examine physical and chemical parameters in 53 samples of acacia honey. Water mass fraction, acidity, electrical conductivity, content of hydroxymethylfurfural, total reducing sugar mass fraction and sucrose mass fraction were determined for all samples. Methods for determination of certain properties are prescribed by the International Honey Commission. From the results it can be concluded that all the chemical properties are in accordance with Croatian regulations.

**Keywords:** acacia honey, physical and chemical composition of honey

**Thesis contains:** 28 pages, 1 table, 25 references

**Original in:** Croatian

**Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** Ph.D. Nada Vahčić

**Technical support and assistance:** Renata Petrović, Eng.

Valentina Hohnjec, tech. assist.

**Thesis delivered:** July, 2016

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| <b>1. UVOD</b> .....                               | 1  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....                      | 2  |
| <b>2.1. DEFINICIJA MEDA</b> .....                  | 2  |
| <b>2.2. VRSTE I PODJELA MEDA</b> .....             | 2  |
| <b>2.2.1. NEKTARNI MED</b> .....                   | 3  |
| <b>2.2.2. MEDLJKOVAC</b> .....                     | 5  |
| <b>2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA</b> .....             | 6  |
| <b>2.3.1. UGLJIKOHIDRATI</b> .....                 | 6  |
| <b>2.3.2. VODA</b> .....                           | 7  |
| <b>2.3.3. PROTEINI I AMINOKISELINE</b> .....       | 7  |
| <b>2.3.4. VITAMINI</b> .....                       | 8  |
| <b>2.3.5. ENZIMI</b> .....                         | 8  |
| <b>2.3.6. ORGANSKE KISELINE</b> .....              | 8  |
| <b>2.3.7. MINERALNE TVARI</b> .....                | 8  |
| <b>2.3.8. FITOKEMIKALIJE</b> .....                 | 9  |
| <b>2.3.9. HIDROKISMETILFURFURAL (HMF)</b> .....    | 9  |
| <b>2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA</b> .....          | 10 |
| <b>2.4.1. VISKOZNOST</b> .....                     | 10 |
| <b>2.4.2. KRISTALIZACIJA</b> .....                 | 10 |
| <b>2.4.3. HIGROSKOPNOST</b> .....                  | 11 |
| <b>2.4.4. ELEKTRIČNA VODLJIVOST</b> .....          | 11 |
| <b>2.4.5. OPTIČKA AKTIVNOST</b> .....              | 11 |
| <b>2.4.6. SPECIFIČNA TEŽINA</b> .....              | 12 |
| <b>2.4.7. INDEKS REFRAKCIJE</b> .....              | 12 |
| <b>2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA</b> .....          | 12 |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                | 13 |
| <b>3.1. MATERIJALI</b> .....                       | 13 |
| <b>3.2. METODE RADA</b> .....                      | 13 |
| <b>3.2.1. PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU</b> .....     | 13 |
| <b>3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU</b> ..... | 14 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.2.3. | ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA .....                | 14 |
| 3.2.4. | ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI MEDA .....   | 14 |
| 3.2.5. | ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA ..... | 15 |
| 3.2.6. | ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA .....          | 17 |
| 3.2.7. | ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE .....               | 19 |
| 4.     | REZULTATI .....                                 | 21 |
| 5.     | RASPRAVA .....                                  | 23 |
| 6.     | ZAKLJUČAK .....                                 | 25 |
| 7.     | LITERATURA .....                                | 26 |

## 1. UVOD

Povijest meda je stoljećima dio mitova i legendi gdje se spominje kao dar s neba, ali i kao hrana bogova te je duga i bogata kao i povijest pčela, koje su jedan od najstarijih oblika insekata. Med je najstarija hrana i lijek poznat čovjeku. Pripisuju mu se antibakterijska, antiseptička i antioksidacijska svojstva te je jako koristan za zdravlje.

Uglavnom se sastoji od različitih šećera, pretežno fruktoze i glukoze, kao i drugih tvari kao što su organske kiseline, enzimi i krute čestice koje dopijevaju u med tijekom njegova nastajanja. Boja meda može varirati od gotovo bezbojne do tamnosmeđe. Med može biti tekuće ili viskozne konzistencije, djelomično ili potpuno kristaliziran. Aroma može varirati, ali mora potjecati od izvornog bilja.

Cilj ovog rada bio je određivanje fizikalno – kemijskih parametara u 53 uzorka bagremovog meda te usporedba dobivenih vrijednosti sa zahtjevima Pravilnika.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. DEFINICIJA MEDA**

Prema Pravilniku o medu med je sladak, gust, viskozni, tekući ili kristaliziran proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (NN 53/15).

*Codex standard* med definira kao prirodnu slatku tvar koju od nektara biljaka ili izlučevina živih dijelova biljaka, odnosno izlučevina kukaca koji sišu sokove na živim dijelovima biljaka, proizvode pčele medarice (*Apis mellifera*), na način da iste skupljaju, preinačuju dodajući im vlastite specifične tvari, odlažu, isušuju, pohranjuju i ostavljaju u saću da sazriju (Codex stan 12-1981).

### **2.2. VRSTE I PODJELA MEDA**

Prema Pravilniku med se prema podrijetlu dijeli na cvjetni ili nektarni med, koji je dobiven od nektara biljaka, te na medljikovac ili medun, koji je dobiven uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka.

Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja med dijelimo na:

- med u saću - med kojeg skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća
- med sa saćem ili med s dijelovima saća - med koji sadrži jedan ili više proizvoda iz podtočke 1. ove točke
- cijedeni med - med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
- vrcani med - med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla
- prešani med - med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45°C



- filtrirani med - med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi.

Pekarski med je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati strani okus ili miris, ili biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan (Pravilnik o medu, 2015).

### 2.2.1. NEKTARNI MED

Nektarni med pčele proizvode od nektara, slatke tekućine koju izlučuju biljne žlijezde nektarije. Po kemijskom sastavu nektar je vodena otopina brojnih šećera, a najčešće su to saharoza, glukoza i fruktoza. U sastavu nektara mogu se naći i oligosaharidi poput rafinoze, melebioze itd., vitamini, organske kiseline, pigmenti, aromatski spojevi, mineralne tvari, enzimi, dušikovi i fosforni spojevi (Škenderov i Ivanov, 1986).

Razlikujemo dvije vrste nektarnog meda: monoflorni i poliflorni. Ukoliko pčele prilikom skupljanja nektara obilaze biljke iste vrste, dobije se monoflorni med. S druge strane, ako skupljaju nektar na različitim biljkama, dobije se livadni med, voćni med i dr. (poliflorni med).

Najznačajnije vrste nektarnog meda i medonosnog bilja u Republici Hrvatskoj:

- **Bagrem** (*Robinia pseudoacacia*) je kratkotrajna, ali najizdašnija paša u kontinentalnim dijelovima Hrvatske. Ovisno o nadmorskoj visini, cvjeta u drugoj polovici svibnja i početkom lipnja, 10 - 12 dana. Najprije počne mediti na zaštićenijim nižim terenima, a kasnije na višim. Korištenjem visinske razlike ponegdje je moguće dobiti raniju i kasniju bagremovu pašu, u ukupnoj cvatnji do 20 dana. Bagremova paša nerijetko zna podbaciti budući da u vrijeme cvjetanja u kontinentalnim krajevima vremenske prilike često mogu biti nepovoljne (hladno i kišovito ili jako toplo i vjetrovito). U Hrvatskoj se najveće bagremove šume nalaze u Baranji, Podravini i na Moslavačkoj gori. Čisti bagremov med, bez primjesa, vrlo je svijetao, slabog mirisa i ugodnog okusa po biljci. Sporo kristalizira (Šimić, 1980).

- **Kadulja** (*Salvia officinalis*) je višegodišnji drvenasti grm i poslije bagrema je najvrijednija pčelinja paša. U Hrvatskoj je široko raširena na područjima primorskog i dalmatinskog krša te u nekim predjelima Istre. Kaduljin med je svijetložute, malo zelenkaste boje koja može varirati ovisno o prisutnosti peluda vinove loze koja istodobno cvate. Ugodnog je do blago gorkog okusa i ima izraziti miris po cvijetu biljke. Sporo kristalizira u srednje krupne kristale, ali ni tada nije previše tvrd (Persano Oddo i Piro, 2004; Šimić, 1980).
- **Kesten** (*Castanea sativa* Mill.) je jednodomna biljka visokog i razgranatog stabla i raste u samoniklim šumama od kojih su najveće u okolici Petrinje, Hrvatske Kostajnice, Dvora na Uni, Zagreba (Medvednica) i u Istri. Najmedonosnija je voćna vrsta (zbog vrijednih plodova kesten se ubraja u voćke) i jedina koja spada u biljke glavne pčelinje paše. Med je tamne boje, vrlo jakog i oštrog mirisa po samoj biljci. Karakterističnog je trpko - gorkog okusa, zbog kojeg ga mnogi potrošači ne vole. Brzo kristalizira (Šimić, 1980).
- **Lipa** (*Tilia* L.) spada među najmedonosnije biljke. U Hrvatskoj veće površine pod lipom nalaze se na području Bilogore. Lipov med je svijetložut do blago zelenkast, ugodnog, malo gorkastog okusa s izrazitim mirisom po cvijetu. Sporo kristalizira, pa se ostavlja pčelama za ishranu tijekom zime (Šimić, 1980; Janković, 1979).
- **Lavanda** (*Lavandula officinalis* L.) je višegodišnji gust grm s uskim, svijetlim listovima i ljubičasto - modrim cvjetovima skupljenim pri vrhu grančica u obliku prividnog klasa. Lavandin med je svijetložut, bistar i proziran, jakog mirisa po biljci i oštrog okusa zbog čega mnogim potrošačima nije omiljen (Persano Oddo i Piro, 2004).
- **Ružmarin** (*Rosmarinus officinalis* L.) je zimzeleni samonikli grm visine do 2 m, sa vrlo niskim zadebljanim listovima i modrim cvjetovima smještenim u pršljenovima između listova. Kod nas raste na dalmatinskim otocima, ponekad sam, a češće izmiješan s drugim grmljem u makiji. Ružmarinov med je svijetao i proziran poput ulja. Bez mirisa je, ugodnog i blagog okusa i brzo kristalizira u fine sitne kristale. U čvrstom je stanju potpuno bijel (Šimić, 1980).
- **Suncokret** (*Helianthus annuus* L.) je jednogodišnja biljka koja se uzgaja zbog proizvodnje ulja i u Hrvatskoj je najraširenija u Slavoniji. Suncokretov med je jantarnožut, slabog mirisa po biljci, slatkog do malo trpkog okusa. Poslije vrcanja brzo kristalizira (Petrović Jojriš, 1979).

- **Amorfa** (*Amorpha fruticosa* L.) je grm visine do 2 m na čijim vrhovima grančica se nalaze tamnocrveni do ljubičasti cvijetovi. Zove se još kineski bagrem ili bagremac. U Hrvatskoj amorfe dosta ima u šumama pored rijeke Odre, zatim između Novske i Okučana. Amorfin med je tamnocrvenkast, blagog mirisa i okusa.
- **Livadni med** je med od različitog livadnog cvijeća. U njemu se može manje ili više naći i medljike, lipe, unosa s raznih korova ili čega drugoga što cvate u isto vrijeme. Boja i okus kao i sklonost kristalizaciji ovise o biljnoj vrsti koja prevladava u medu. Upravo zbog toga što potječe od nektara mnogo vrsta biljaka, nosi u sebi sve osobine dobrog i vrijednog meda (Šimić, 1980).

### 2.2.2. MEDLJKOVAC

Medljika ili medna rosa je slatka tvar koja se javlja na listovima i ostalim dijelovima crnogoričnog i bjelogoričnog drveća, a proizvod je, tj. izlučevina kukaca iz reda jednakovilaca (*Homoptera*) od kojih su za pčelarstvo najznačajnije lisne i štitaste uši.

Prema podrijetlu medljikovac najčešće potječe od crnogoričnog (jela, smreka, bor, ariš) i bjelogoričnog (hrast, bukva, lipa) drveća. Karakteristike meda medljikovca jesu mali sadržaj peluda i elementi medljike (spore, gljivice i alge). U odnosu na nektarni med, medljikovac ima veću obojanost, veći sadržaj mineralnih tvari, te veću količinu oligosaharida naročito melecitoze. Također je manje sladak od nektarnog meda, ima manje kiselina i pH vrijednost mu je veća (Sajko i sur., 1996).

Najznačajnije vrste medljikovca jesu:

- **Jelov medljikovac** je tamnosive do smeđe boje s tamnozelenom nijansom, ugodna okusa i mirisa. Spada u najcjenjenije medove Europe. Medljiku luče lisne uši iz roda *Cinara* od polovice lipnja do, ovisno o klimi i položaju, kasne jeseni. Najznačajnija područja pod jelom su Gorski Kotar te Velika i Mala Kapela (Persano Oddo i Piro, 2004).
- **Smrekov medljikovac** je tamnojantarne boje sa crvenkastom nijansom, intenzivnog mirisa po smoli. Medljiku luče štitaste uši roda *Physokermes* obično u svibnju i lipnju, dakle prije jelovog. Najveće smrekove šume nalaze se u Gorskom Kotaru (Šimić, 1980).

- **Hrastov medljikovac** je tamno crvene boje, slabog mirisa po hrastu, opornog okusa i pali u grlu. Gust je i rastezljiv, pa se teško vrca iz saća. Kod nas je manje cijenjen, ali je traženi izvozni artikl. Najveće površine pod hrastom su u Slavoniji, Turopolju, te okolici Jasenovca i Siska (Persano Oddo i Piro, 2004).
- **Medljikovac od medljike medećeg cvrčka** (*Metcalfa pruinosa* (Say)) je mutne smeđe boje, ponekad skoro crn. Neki znanstvenici ga svrstavaju u posebnu skupinu budući da se po nekim fizikalno - kemijskim parametrima razlikuje od ostalih medljikovaca. Okusom podsjeća na suho voće i melasu, te iako nema izraženu slatkoću dugo drži okus u ustima. Karakterističan je za Istru (Persano Oddo i Piro, 2004; Lauterer, 2002).

### 2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med predstavlja izvanredno složenu smjesu više od 70 različitih komponenata. Neke od njih u med dodaju pčele, neke vode podrijetlo od medonosne biljke, a neke nastaju tijekom zrenja meda u saću (Krell, 1996).

Najzastupljeniji sastojci su ugljikohidrati, i to većinom fruktoza i glukoza, te voda koji zajedno čine više od 99 % meda. Ostatak čine proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome (hlapljivi spojevi) i razni derivati klorofila. Iako je udio tih tvari u medu vrlo mali (< 1 %) one su uveliko odgovorne, kako za senzorska tako i za nutritivna svojstva meda (Singhal i sur, 1997).

#### 2.3.1. UGLJIKOHIDRATI

Ugljikohidrati su glavni sastojak meda i njihov udio iznosi 73-83 %, što med čini prezasićenom otopinom šećera. Najzastupljeniji su fruktoza i glukoza koje čine prosječno 88-95 % ukupnih ugljikohidrata. Daju medu slatkoću, energetska vrijednost te najviše utječu na njegova fizikalna svojstva kao što su viskoznost, gustoća, ljepljivost, sklonost kristalizaciji te higroskopnost (Barhate i sur., 2003).

Omjer fruktoze i glukoze (F/G) karakterističan je za pojedine vrste meda i u većini je slučajeva veći od 1,0. Omjer fruktoze i glukoze te omjer glukoze i vode u medu su vrlo bitni jer se pomoću njih može odrediti i predvidjeti tendencija kristalizacije meda. Osim dva monosaharida u medu je

identificirano 11 disaharida: saharoza, maltoza, izomaltoza, nigeroza, turanoza, kobioza, laminoriboza,  $\alpha$ - i  $\beta$ - trehaloza, i gentiobioza maltuloza i izomaltuloza melibioza. Također je prisutno i 12 oligosaharida: erloza, melecitoza,  $\alpha$ - i  $\beta$ - izomaltozilglukoza, maltotrioza, 1-kestoza, panoza, centoza, izopanoza i rafinoza te izomaltotetroza i izomaltopentoza (Sanz i sur., 2004).

### **2.3.2. VODA**

Voda je drugi najzastupljeniji sastojak meda i njezin se udio u kreće između 15% i 23 %. Udio vode značajno utječe na neka fizikalna svojstva meda (kristalizaciju, viskoznost, specifičnu težinu), a ovisi o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, snazi pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima pri preradi i čuvanju, kao i o botaničkom podrijetlu meda (Škenderov i Ivanov, 1986).

Zbog higroskopnosti meda, količina vode u njemu nije stalna veličina, već se mijenja za vrijeme čuvanja u ovisnosti o vlažnosti zraka. Može se reći da je udio vode najvažniji parametar kakvoće meda budući da određuje stabilnost meda i otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) tijekom čuvanja (Bogdanov i sur., 1999). Do fermentacije najvjerojatnije neće doći ukoliko je udjel vode ispod 18%.

### **2.3.3. PROTEINI I AMINOKISELINE**

Proteini u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, malih laganih čestica proteina koje lebde u medu, a utječu na formiranje nekih svojstava meda poput stvaranja pjene i zračnih mjehurića, tamnjenje, zamućenje ili kristalizaciju meda. Udjel proteina u medu kreće se od 0% do 1,7 %, a medljikovac sadrži više proteina od nektarnog. Osim vezanih u obliku proteina, med sadrži i slobodne aminokiseline. Iako je udio ukupnih proteina u medu mali, u njemu se nalazi otprilike 18 esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina čiji omjeri variraju ovisno o biljnoj vrsti. Najzastupljenija aminokiselina je prolin. Proteini i aminokiseline u medu mogu biti životinjskog (od pčela) i biljnog (iz peludi) podrijetla (Škenderov i Ivanov, 1986).

#### **2.3.4. VITAMINI**

Iako med sadrži vitamine, zbog malih količina ne smatra se značajnim izvorom za ljudski organizam. Nektar i pelud su glavni izvori vitamina u medu pa zastupljenost pojedinih vitamina ponajviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda. Med sadrži nešto veću količinu vitamina B skupine, vitamine C i K. U nekim vrstama meda mogu se pronaći određene količine vitamina E (livada), te folne kiseline koja je važna za rast i razvoj (Balen, 2003).

#### **2.3.5. ENZIMI**

Jedna od karakteristika po kojoj se med razlikuje od ostalih zaslađivača je i prisustvo enzima. Med sadrži invertazu, diastazu (amilazu), glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime (Škenderov i Ivanov, 1986). Enzimi su vrlo značajne komponente meda budući da se njihova aktivnost smatra pokazateljem kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti te čuvanja meda (White i sur., 1964). Zajedno s proteinima medu daju svojstva koja se umjetnim putem ne mogu proizvesti niti nadomjestiti (Singhal i sur, 1997).

#### **2.3.6. ORGANSKE KISELINE**

Mnoge organske kiseline u medu nalaze se u obliku estera te tako utječu na miris i okus. Udjel organskih kiselina u medu kreće se u rasponu od 0,17% do 1,17 %. Bagremov, kestenov i livadni med karakterizira mala količina organskih kiselina dok tamniji medovi imaju veću kiselost. Najzastupljenija je glukonska kiselina koja u medu nastaje iz glukoze djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Ostale organske kiseline koje su zastupljene: mravlja, octena, maslačna, vinska, limunska, jabučna, mliječna, benzojeva i jantarna (Anupama i sur., 2003).

#### **2.3.7. MINERALNE TVARI**

Med sadrži čitav niz mineralnih tvari od kojih su neke vrlo važne za pravilan rad ljudskog organizma iako su količinski slabo zastupljene (prosječno 0,1-0,2 % u nektarnom medu i do 1,5 % u medljikovcu izraženo kao udjel pepela). Prevladavaju kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u malim količinama prisutni su još i bakar, mangan, krom,

cink, olovo, arsen, titan, selen i dr. Najzastupljeniji je kalij koji zajedno s natrijem, kalcijem i fosforom čini najmanje 50 % ukupnog udjela mineralnih tvari (Škenderov i Ivanov, 1986).

### **2.3.8. FITOKEMIKALIJE**

Fitokemikalije potječu iz biljaka, s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu, a pokazalo se kako mnoge od njih mogu povoljno utjecati na zdravlje čovjeka. Med je bogat flavonoidima, tvarima koje imaju antioksidativni učinak, odnosno štite stanice od oksidacijskog utjecaja slobodnih radikala.

Slobodni radikali su reaktivne molekule koje mijenjaju strukturu drugih molekula što za posljedicu ima oštećenje stanica, koje dalje uzrokuje starenje organizma i zdravstvene probleme.

Antioksidansi smanjuju rizik od oksidativnih oštećenja stanica nastalih djelovanjem slobodnih radikala. Mogu biti enzimski (katalaza, glukoza – oksidaza) i neenzimski (organske kiseline, produkti Maillardovih reakcija, aminokiseline, proteini, flavonoidi, fenoli, vitamin E, vitamin C, karoteonidi). Flavonoidi imaju antioksidativni učinak, djeluju antimikrobno, inhibiraju razne enzime, imaju citotoksični antitumorni učinak te djeluju kao estrogeni. Flavonoidi koji se najčešće nalaze u medu su pinocembrin, apigenin, kamferol, kvercetin, galangin, krisin, pinobanksin, luteolin i hesperitin (Meda i sur., 2005).

### **2.3.9. HIDROKISMETILFURFURAL (HMF)**

Hidroksimetilfurfural je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, a može nastati i u Maillardovim reakcijama. Pojava i udio HMF-a u medu ovise o vrsti meda, njegovoj pH-vrijednosti, udjelu kiselina i vlage, te o izloženosti svjetlosti (Spano i Casula, 2005).

HMF je prirodno prisutan u medu, no njegov udio u svježem medu je iznimno mali i iznosi ispod 1 mg/kg. Međutim, taj udio brzo raste ukoliko je temperatura okoliša iznad 20°C. Usprkos tomu, udio hidroksimetilfurfurala u svježem procijeđenom medu obično ne prelazi 10 mg/kg. Ako je udio iznad te vrijednosti, to može biti znak prekomjernog zagrijavanja prilikom prerade. Dozvoljeni udio hidroksimetilfurfurala u hrvatskim medovima iznosi 40 mg/kg. Unatoč tim odredbama, med koji se prodaje u regijama tropske klime često ima udio HMF-a 80 mg/kg jer su

takvi medovi izloženi visokim vanjskim temperaturama prilikom čuvanja i transporta (IHC, 2009).

## **2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA**

Kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna provodnost, optička svojstva, indeks refrakcije te specifična masa spadaju u fizikalna svojstva meda i usko su povezana s kemijskim sastavom meda. Pojedini sastojci meda utječu na određeno svojstvo ili istovremeno na nekoliko njih (Lazaridou i sur., 2004).

### **2.4.1. VISKOZNOST**

Viskoznost je stupanj likvidnosti, odnosno tekućeg stanja i naročito utječe na postupanje s medom tijekom dorade i skladištenja. Na viskoznost utječe više faktora kao što su sastav meda (ponajviše udjel vode), vrsta meda, temperatura te broj i veličina kristala u medu. Što je veći udjel vode, manja je viskoznost. Porastom temperature pri konstantnom udjelu vode viskoznost meda se smanjuje. Veći udjel di- i trisaharida doprinosi većoj viskoznosti (Assil i sur., 1991).

### **2.4.2. KRISTALIZACIJA**

Med je prezasićena otopina glukoze i spontano prelazi u stanje ravnoteže kristalizacijom suvišne količine glukoze u otopini. Glukoza gubi vodu (postaje glukoza monohidrat) i prelazi u kristalni oblik, a voda, koja je prije bila vezana na glukozu, postaje slobodna tako da se povećava sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda. Zbog toga med postaje skloniji fermentaciji i kvarenju. Fruktosa ostaje u tekućem stanju i čini tanak sloj oko kristala glukoze. Med mijenja boju, postaje svijetliji, više nije proziran, a mijenja i okus.

Iako med kristalizacijom ne gubi ništa od svojih osobina i vrijednosti, zbog odbojnosti potrošača prema kristaliziranom medu ona se nastoji izbjeći. No, na tržištu postoji i kremasti med, gdje je kristalizacija namjerno izazvana. Kontroliranom se kristalizacijom dobiva proizvod fine konzistencije i male granulacije koji se u svijetu upotrebljava čak i češće nego tekući med (Škenderov i Ivanov, 1986).



### **2.4.3. HIGROSKOPNOST**

Higroskopnost je osobina meda da, u ovisnosti o relativnoj vlažnosti zraka i udjelu vode, na sebe privlači ili otpušta vodu. Proces je uvjetovan velikom količinom šećera. Zbog velike viskoznosti meda gibanje apsorbirane vode s površinskih slojeva u unutrašnjost meda vrlo je sporo, tako da se promjene koje nastaju zbog higroskopnosti očituju uglavnom na površini.

Higroskopnost je od velikog značaja, kako za pčelare, tako i za potrošače meda jer čuvanjem u vlažnim prostorijama dolazi do povećanja masenog udjela vode u medu. Posljedica je toga da je med podložniji fermentaciji i kvarenju (Škenderov i Ivanov, 1986).

### **2.4.4. ELEKTRIČNA PROVODNOST**

Električna provodnost je fizikalno svojstvo koje uvelike ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu; što je on veći, veća je i električna provodnost meda. Danas se sve više u rutinskoj kontroli kakvoće meda zbog jednostavnosti i brzine umjesto udjela pepela provodi mjerenje električne provodnosti. Ono služi kao dobar kriterij za određivanje botaničkog podrijetla meda odnosno za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca (Bogdanov i sur., 1999).

Prema Pravilniku nektarni i miješani med moraju imati električnu provodnost manju od 0,8 mS/cm, a medljikovac i med kestena veću od 0,8 mS/cm. Iznimke su medovi eukaliptusa, vrijeska, planike, vrijesa, manuke, čajevca i lipe, zbog prirodno velikih varijacija u električnoj provodnosti.

### **2.4.5. OPTIČKA AKTIVNOST**

Vodena otopina meda je optički aktivna, tj. ima sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. Optička aktivnost je funkcija udjela pojedinih ugljikohidrata u medu. Fruktaza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza, svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno. Nektarni med zbog većeg udjela fruktoze zakreće svjetlost ulijevo, odnosno pokazuje negativnu optičku aktivnost dok medljikovac zbog većeg udjela oligosaharida, ponajviše melecitoze i erloze, zakreće svjetlost udesno, tj. pokazuje pozitivnu optičku aktivnost (Škenderov i Ivanov, 1986).

#### **2.4.6. SPECIFIČNA MASA**

Specifična masa meda predstavlja omjer mase meda prema masi iste količine vode i ovisi prvenstveno o udjelu vode u medu. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42. Medonosno bilje od kojeg potječe nektar može lagano utjecati na specifičnu masu meda (National Honey Board, 2005).

#### **2.4.7. INDEKS REFRAKCIJE**

Udjel vode odnosno topljive suhe tvari u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije. Mjerenje se provodi refraktometrom najčešće pri 20 °C, a dobiveni rezultati se razlikuju ovisno o temperaturi mjerenja (National Honey Board, 2005).

### **2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA**

Boja, okus i miris najvažnija su senzorska svojstva meda i ponajviše ovise o biljnom podrijetlu meda te o uvjetima prerade i čuvanja, a njihova analiza ima značajnu ulogu u definiranju ukupnih svojstava meda. Budući da za neke vrste meda fizikalno – kemijske analize ne podastiru dovoljno karakterističnih vrijednosti, senzorska analiza je neizostavna u procjeni kakvoće meda.

Boja je meda ovisno o botaničkom podrijetlu svijetložuta, žuta, smeđa do tamnosmeđa. Izrazito svijetlom bojom skoro bijelo zelenkastom očituje se bagremov, a tamnosmeđom kestenov med. Boja ostalih medova kreće se između te dvije krajnosti. Nakon kristalizacije med posvijetli, no potamni tijekom čuvanja.

Miris meda, u većini slučajeva ovisi o biljci od koje je dobiven. Mirisne tvari mogu se podijeliti u tri skupine: karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), alkoholi i esteri. U mirisne spojeve spada i hidroksimetilfurfural (HMF). Med sadrži preko 50 spojeva koji mu daju miris.

Aroma meda potječe od omjera glukoze i fruktoze, esencijalnih ulja, terpena, aromatičnih aldehida, diacetila, metilacetilkarbamata, hlapljive i nehlapljive kiseline. Svježi med je aromatičniji (Škenderov i Ivanov, 1986).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJAL**

U ovom radu ispitivana su 53 uzorka bagremovog meda poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske iz 2015. godine. Kod svih je uzoraka provedena analiza sljedećih fizikalno – kemijskih parametara: maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udio hidrokismetilfurfurala, maseni udio prirodnih šećera te maseni udio saharoze.

#### **3.2. METODE RADA**

##### **3.2.1. PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU**

Ovisno o konzistenciji meda, uzorci za analizu pripremaju se na razne načine.

Ako je med u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa štapićem ili se protrese.

Ako je med granuliran, zatvorena posuda s uzorkom stavi se u vodenu kupelj i zagrijava 30 minuta na temperaturi od 60°C, a prema potrebi i na temperaturi od 65°C. U toku zagrijavanja može se promiješati štapićem ili kružno protresti, a zatim brzo prohladiti.

Ako se određuje diastaza ili hidrokismetilfurfurol, med se ne zagrijava.

Ako med sadržava strane tvari, kao što su vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40°C, a zatim procijedi kroz tkaninu, koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.

Ako je med u saću, saće se otvori, procijedi kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60°C, a prema potrebi zagrijava se 30 minuta i na temperaturi od 65°C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo prohladi.

Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se odstrani.

### **3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU**

Uzorak se priprema na način utvrđen za metodu pripreme uzoraka za analizu, a zatim se indeks refrakcije uzorka odredi refraktometrom, pri stalnoj temperaturi od 20°C. Na temelju indeksa refrakcije izračuna se količina vode (% m/m), pomoću tablice za proračun udjela vode u medu. (IHC, 2009).

Ako se indeks ne odredi na temperaturi od 20°C, uzme se u obzir korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20°C :

- temperatura viša od 20°C – dodati 0,00023 za svaki °C,
- temperatura do 20°C – oduzeti 0,00023 za svaki °C.

### **3.2.3. ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA**

Pripremljeni se uzorak titrira, uz fenoftalein, otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida do pojave svijetloružičaste boje (IHC, 2009).

Kiselost se iskazuje u milimolima kiseline/kg i izračunava se prema formuli:

$$\text{kiselost} = 10 \times V$$

gdje je:

V - broj potrošenih ml 0,1 mol (NaOH)/L za neutralizaciju 10 g meda.

### **3.2.4. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI MEDA**

Mjeri se električna provodnost 20%-tne otopine meda pomoću konduktometra. određivanje se bazira na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti.

Konduktometar se standardizira pomoću otopine KCl pri temperaturi od 20°C. Otopi se 20 g meda u destiliranoj vodi, prebaci se u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ulije se 40 mL pripremljene otopine u posudu i stavi u vodenu kupelj termostataranu na 20°C. Elektroda se ispere preostalim dijelom otopine, uroni u posudu s otopinom uzorka i očita se električna provodnost nakon što je postignuto 20°C (IHC, 2009).

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$S_H = K \times G$$

gdje je:

$S_H$  - električna otpornost meda u mS/cm

$K$  - konstanta elektode u  $\text{cm}^{-1}$

$G$  - provodnost u mS

Rezultati se prikazuju s točnošću  $10^{-2}$  mS/cm.

### **3.2.5. ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA**

Metoda određivanja udjela hidrosimetilfurfurala u medu bazira se na originalnoj metodi po Winkleru. Alikvot otopine meda, otopina p-toluidina i barbiturne kiseline se pomiješaju, a boja koja nastaje mjeri se u odnosu na slijepu probu u kivetama promjera 1 cm, na valnoj duljini od 550 nm (IHC, 2009.).

#### **REAGENSI:**

##### **1. Otopina p-toluidina**

10.0 grama p-toluidina otopi se laganim grijanjem u vodenoj kupelji u 50 mL 2-propanola. Prenese se s nekoliko mL 2-propanola u odmjernu tikvicu od 100 mL i pomiješa s 10 mL ledene octene kiseline. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, tikvica se nadopuni 2-propanolom do oznake.

Ostavi se da prije upotrebe odstoji najmanje 24 sata na mračnom mjestu, a baca se nakon 3 dana ili ako dođe do neprikladnog obojenja.

##### **2. Otopina barbiturne kiseline**

500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Polako se otopi zagrijavanjem začepljene tikvice u vodenoj kupelji. Ohladi se na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

3. Carrezova otopina I: 15 grama kalij heksacijanoferata (II) otopi se u 100 mL vode.

4. Carrezova otopina II: 30 grama cink acetata otopi se u 100 mL vode.

#### POSTUPAK:

Izvaže se 10.0 grama meda, otopi u 20 mL vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Doda se 1.0 mL Carrezove otopine I i dobro promiješa. Nakon toga se doda 1.0 mL Carrez II otopine te opet promiješa. Dopuni se vodom do oznake i još jednom promiješa. Kap etanola sprječava moguće pjenjenje. Otopina se filtrira kroz filter papir. Prvih 10 mL filtrata se baci. Ostatak analize se odmah treba dovršiti.

U slučaju da su uzorci vrlo bistri, pročišćavanje Carrezovim otopinama nije potrebno.

#### ODREĐIVANJE:

Otpipetira se po 2.0 mL otopine uzorka u dvije epruvete i u obje se doda 5.0 mL otopine p-toluidina. Doda se 1 mL vode u jednu epruvetu (slijepa proba) i 1 mL otopine barbiturnekiseline u drugu epruvetu uz nježno miješanje. Reagens se treba dodavati bez prekida, a sve se mora završiti za 1 do 2 minute. Nakon 3 – 4 minute, kada intenzitet boje dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm.

#### IZRAČUNAVANJE UDJELA HMF-a:

$$\text{HMF} = (192 \times A \times 10)/m$$

pri čemu je:

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

### 3.2.6. ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

Metoda se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom pomoću otopine reduciranih šećera iz meda, a uz upotrebu metilenskog modrog bojila kao indikatora (IHC, 2009).

#### REAGENSI:

##### 1. Fehlingova otopina

Otopina A: Otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) i tome se doda destilirana voda do jedne litre. Otopina se pripremi 24 sata prije titracije.

Otopina B: Otopi se 346 g kalij-natrijeva tartarata ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) i 100 g natrijeva hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) u litri destilirane vode. Otopina se zatim filtrira.

##### 2. Standardna otopina invertnog šećera (10 g/L vode)

Izvaže se 9,5 g čiste saharoze, doda 5 ml otopine solne kiseline (oko 36,5 %) i destilirane vode do 100 mL. Otopina se može pohraniti nekoliko dana, ovisno o temperaturi: na temperaturi od 12°C do 15°C do sedam dana, a na temperaturi od 20°C do 25°C tri dana. Pripremljenoj otopini doda se vode do jedne litre. Neposredno prije upotrebe odgovarajuća se količina otopine neutralizira 1 mol otopinom  $\text{NaOH/L}$ , a zatim se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije (2 g/L) - standardna otopina.

Napomena: 1%-tna zakiseljena otopina invertnog šećera stabilna je nekoliko mjeseci.

##### 3. Otopina metilenskog modrog bojila

Otopi se 2 g metilenskog modrog bojila u destiliranoj vodi, a zatim se razrijedi vodom do jedne litre.

##### 4. Stipsa (alaun)

Otopina stipse: Pripremi se hladno zasićena otopina [ $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$ ] u vodi. Zatim se uz stalno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna, što se utvrđuje lakmusom. Pusti se da se otopina slegne, provodi se ispiranje vodom, uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate, što se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak se vode odlije, a preostala pasta pohrani u boci s brušenim zatvaračem.

## PRIPREMA UZORKA

- Postupak I. - primjenjiv na med s talogom:

a) Izvaže se 25 g ( $W_1$ ) homogeniziranoga meda i prenese u odmjerenu tikvicu obujma 100 mL, doda se 5 mL stipse i tikvica se dopuni vodom do oznake, pri temperaturi od 20°C, pa se otopina filtrira.

b) U odmjerenu tikvicu obujma 500 mL otpipetira se 10 mL uzorka pod a) i to se razrijedi destiliranom vodom do oznake na tikvici (razrijeđena otopina meda).

- Postupak II. :

a) Izvaže se 2 g homogeniziranoga meda ( $W_2$ ), prenese u odmjerenu tikvicu obujma 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se dopuni vodom do oznake.

b) Odmjeri se 50 mL otopine meda pod a) i doda joj se destilirane vode do 100 mL (razrijeđena otopina meda).

## STANDARDIZACIJA FEHLINGOVE OTOPINE

Fehlingova se otopina standardizira tako što se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i pomiješa s 5 mL Fehlingove otopine B. Ta otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera dodanoga u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g/L).

## PRETHODNA TITRACIJA

Ukupni obujam tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije mora biti 35 mL, a to se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka titracije. S obzirom na to da se Pravilnikom za med propisuje više od 60% reduciranih šećera (računatih kao invertni šećer), potrebno je najprije obaviti titraciju, da bi se utvrdio točan obujam vode što se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom obujmu. Obujam potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog obujma razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji.

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu obujma 250 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovučca i 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Medna se mješavina zagrijava do vrenja, pa dvije minute polako vrije, za koje se vrijeme doda 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završi ukupno za tri minute, ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve



dok ne iščezne boja indikatora. Potrošeni obujam razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

#### ODREĐIVANJE

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu obujma 250 mL te se doda 5 mL Fehlingove otopine B. Zatim se doda (25 mL - "X mL") destilirane vode, malo kamena plovuĉca i iz birete razrijeđena otopina meda, tako da za kompletnu titraciju ostane oko 1,5 mL ("X mL" - 1,5 mL). Zatim se hladna mješavina zagrijava do vrenja i dvije minute održava umjereno vrenje. Za vrijeme vrenja doda se 1,0 mL 0,2%-tne otopine metilenskoga modrog bojila. Titracija se, dodavanjem razrijeđene otopine meda do obezbojenja indikatora, mora završiti ukupno za tri minute. Potrošena koliĉina razrijeđene otopine meda obilježava se s "Y mL".

#### IZRAČUNAVANJE

Invertni šećer izražava se u g/100 g i izračunava prema sljedećoj formuli:

- postupak I.:  $C = 25/W1 \times 1000/Y1$
- postupak II.  $C = 2/W2 \times 1000/Y2$

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

W1,2 - masa uzorka (g)

Y1,2 - volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

Napomena: Radi preciznosti i ponovljivosti rezultata nužno je da se za svaki pokus odredi koliki obujam vode valja dodati da bi ukupan obujam iznosio 35 mL. U zadanoj su tablici dane približne vrijednosti, uz pretpostavku da je početna masa uzorka iznosila 25 g odnosno 2 g.

#### **3.2.7. ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE**

Metoda se temelji na hidrolizi saharoze, redukciji Fehlingove otopine titracijom reduciranim šećerom iz hidrolizata meda uz metilensko modro bojilo (IHC, 2009).

## REAGENSI:

- Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera,
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera,
- solna kiselina C (HCl) = 6,34 mol/L,
- otopina natrijeva hidroksida C (NaOH) = 5 mol/L,
- 2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila (2 g/L).

## PRIPREMA UZORKA

Izvaže se 2 g homogeniziranog meda, prenese u odmjernu tikvicu i otopi u destiliranoj vodi pa se tikvica dopuni vodom do obujma 200 mL.

## HIDROLIZA UZORKA

Otopina meda (50 mL) prenese se u odmjernu tikvicu obujma 100 mL i doda se 25 mL destilirane vode. Toplomjer se zaroni u pripremljeni uzorak, koji se zagrijava do temperature od 65°C u kipućoj vodenoj kupelji. Tikvica se zatim iznese iz kupelji i doda se 10 mL solne kiseline [C(HCl) = 6 mol/L]. Pusti se da se otopina hladi 15 minuta, zatim se temperatura ugodi na 20°C i otopina neutralizira 5 mol otopinom NaOH/L, uz upotrebu lakmusova papira kao indikatora. Ponovno se ohladi (20°C ) te se tikvica dopuni vodom do obujma 100 mL (razrijeđena otopina meda).

## ODREĐIVANJE

Određivanje je identično kao određivanje reducirajućih šećera, a odnosi se na prethodnu titraciju i postupak određivanja količine invertnog šećera prije inverzije.

## IZRAČUNAVANJE

Prvo se obračunava postotak invertnog šećera nakon inverzije, pri čemu se primjenjuje formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

Saharoza se iskazuje u g/100 g meda i izračunava prema formuli:

masa saharoze, g/100 g = (količina invertnog šećera nakon inverzije - količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95.

## 4. REZULTATI

Tablica 1. Rezultati kemijske analize bagremovog meda

| uzorak | maseni udio vode (%) | kiselost (mmol/kg) | električna provodnost (mS/cm) | maseni udio reducirajućih šećera (%) | maseni udio ukupnih šećera (%) | maseni udio saharoze (%) | maseni udio HMF -a (mg/kg) |
|--------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1      | 17,32                | 9,10               | 0,1626                        | 70,57                                | 72,09                          | 1,52                     | 11,136                     |
| 2      | 16,36                | 10,16              | 0,1736                        | 70,57                                | 70,57                          | 0,00                     | 7,296                      |
| 3      | 16,56                | 9,05               | 0,1432                        | 69,27                                | 70,57                          | 1,30                     | 0,000                      |
| 4      | 16,96                | 10,09              | 0,1277                        | 69,27                                | 70,57                          | 1,30                     | 19,392                     |
| 5      | 17,36                | 10,15              | 0,1504                        | 70,45                                | 71,78                          | 1,33                     | 0,000                      |
| 6      | 16,04                | 11,06              | 0,2060                        | 70,25                                | 70,57                          | 0,32                     | 1,728                      |
| 7      | 16,93                | 9,24               | 0,1606                        | 69,08                                | 69,37                          | 0,29                     | 4,416                      |
| 8      | 17,08                | 8,02               | 0,1127                        | 70,57                                | 70,57                          | 0,00                     | 9,984                      |
| 9      | 17,32                | 12,08              | 0,1637                        | 72,94                                | 73,32                          | 0,36                     | 15,552                     |
| 10     | 17,20                | 11,16              | 0,1932                        | 69,08                                | 70,57                          | 1,49                     | 6,720                      |
| 11     | 14,96                | 7,01               | 0,1163                        | 65,96                                | 67,85                          | 1,89                     | 10,560                     |
| 12     | 17,32                | 9,18               | 0,1411                        | 68,13                                | 68,84                          | 0,71                     | 18,624                     |
| 13     | 17,00                | 8,07               | 0,1455                        | 67,57                                | 67,95                          | 0,38                     | 5,568                      |
| 14     | 16,90                | 10,47              | 0,1672                        | 70,45                                | 70,57                          | 0,08                     | 0,000                      |
| 15     | 15,47                | 9,18               | 0,1135                        | 66,85                                | 67,39                          | 0,54                     | 8,448                      |
| 16     | 15,84                | 11,10              | 0,1231                        | 70,57                                | 71,26                          | 0,69                     | 13,824                     |
| 17     | 15,40                | 8,10               | 0,1208                        | 67,30                                | 69,57                          | 2,27                     | 7,872                      |
| 18     | 19,00                | 13,22              | 0,5170                        | 67,67                                | 70,57                          | 2,90                     | 4,800                      |
| 19     | 14,48                | 9,76               | 0,1151                        | 66,31                                | 68,70                          | 2,39                     | 3,264                      |
| 20     | 17,08                | 10,20              | 0,1737                        | 67,76                                | 69,17                          | 1,41                     | 4,608                      |
| 21     | 17,04                | 9,35               | 0,1251                        | 64,19                                | 65,26                          | 1,07                     | 3,648                      |
| 22     | 16,56                | 9,33               | 0,1763                        | 63,10                                | 64,25                          | 1,15                     | 0,576                      |
| 23     | 16,16                | 8,40               | 0,1045                        | 63,75                                | 67,39                          | 3,64                     | 9,408                      |
| 24     | 15,53                | 10,10              | 0,1602                        | 65,61                                | 67,57                          | 1,96                     | 2,112                      |
| 25     | 17,32                | 10,19              | 0,1708                        | 66,31                                | 70,06                          | 3,75                     | 10,944                     |
| 26     | 17,00                | 10,14              | 0,1404                        | 66,31                                | 66,76                          | 0,45                     | 12,480                     |
| 27     | 15,47                | 10,10              | 0,1437                        | 65,61                                | 66,83                          | 1,22                     | 13,632                     |
| 28     | 15,84                | 12,46              | 0,2100                        | 69,66                                | 70,57                          | 0,91                     | 7,872                      |
| 29     | 17,24                | 12,53              | 0,2110                        | 68,23                                | 70,57                          | 2,34                     | 3,072                      |
| 30     | 16,80                | 11,22              | 0,1338                        | 67,67                                | 69,57                          | 1,90                     | 7,680                      |

Tablica 1. Rezultati kemijske analize bagremovog meda (nastavak)

| uzorak                         | maseni udio vode (%) | kiselost (mmol/kg) | električna provodnost (mS/cm) | maseni udio reducirajućih šećera (%) | maseni udio ukupnih šećera (%) | maseni udio saharoze (%) | maseni udio HMF -a (mg/kg) |
|--------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 31                             | 15,72                | 13,21              | 0,1687                        | 69,27                                | 70,57                          | 1,30                     | 1,920                      |
| 32                             | 16,93                | 9,68               | 0,1539                        | 68,60                                | 70,57                          | 1,97                     | 0,000                      |
| 33                             | 15,00                | 9,39               | 0,1119                        | 64,30                                | 65,87                          | 1,57                     | 5,760                      |
| 34                             | 15,00                | 12,28              | 0,2250                        | 68,51                                | 70,55                          | 2,04                     | 15,552                     |
| 35                             | 15,12                | 10,24              | 0,1997                        | 70,57                                | 70,57                          | 0,00                     | 3,456                      |
| 36                             | 17,36                | 10,34              | 0,1880                        | 66,49                                | 67,48                          | 0,99                     | 0,384                      |
| 37                             | 17,00                | 10,36              | 0,2240                        | 71,47                                | 72,94                          | 1,47                     | 0,768                      |
| 38                             | 15,80                | 8,08               | 0,1693                        | 70,57                                | 72,62                          | 2,05                     | 10,944                     |
| 39                             | 14,48                | 9,16               | 0,1663                        | 68,89                                | 70,25                          | 1,36                     | 8,064                      |
| 40                             | 15,44                | 8,05               | 0,1100                        | 65,70                                | 66,76                          | 1,06                     | 14,976                     |
| 41                             | 17,32                | 10,14              | 0,1570                        | 70,57                                | 70,57                          | 0,00                     | 0,384                      |
| 42                             | 15,76                | 10,80              | 0,1660                        | 68,13                                | 70,57                          | 2,44                     | 4,224                      |
| 43                             | 19,28                | 14,12              | 0,1768                        | 65,96                                | 66,58                          | 0,62                     | 13,632                     |
| 44                             | 16,28                | 9,50               | 0,1356                        | 65,44                                | 68,04                          | 2,60                     | 0,000                      |
| 45                             | 14,92                | 8,06               | 0,1120                        | 62,86                                | 67,39                          | 4,53                     | 5,184                      |
| 46                             | 15,00                | 8,04               | 0,1160                        | 67,39                                | 71,37                          | 3,98                     | 15,936                     |
| 47                             | 15,52                | 7,98               | 0,1178                        | 66,49                                | 68,60                          | 2,11                     | 3,072                      |
| 48                             | 16,48                | 10,08              | 0,1329                        | 68,51                                | 70,57                          | 2,06                     | 0,000                      |
| 49                             | 16,16                | 9,00               | 0,1474                        | 70,66                                | 72,09                          | 1,43                     | 3,264                      |
| 50                             | 16,16                | 9,13               | 0,1210                        | 67,57                                | 71,57                          | 4,00                     | 1,344                      |
| 51                             | 14,96                | 11,06              | 0,1485                        | 69,27                                | 70,57                          | 1,30                     | 17,472                     |
| 52                             | 17,16                | 10,03              | 0,2070                        | 69,37                                | 72,09                          | 2,72                     | 2,496                      |
| 53                             | 16,56                | 8,10               | 0,1189                        | 68,32                                | 70,57                          | 2,25                     | 4,032                      |
| prosječna vrijednost           | 16,36                | 9,94               | 0,1599                        | 68,04                                | 69,61                          | 1,57                     | 6,756                      |
| standardna devijacija          | 1,03                 | 1,52               | 0,0596                        | 2,26                                 | 2,03                           | 1,10                     | 5,625                      |
| koeficijent varijabilnosti (%) | 6,31                 | 15,30              | 37,2501                       | 3,33                                 | 2,91                           | 69,98                    | 83,251                     |
| zahtjevi Pravilnika            | <20                  | <40                | <0,8                          | >60                                  | >65                            | <10                      | <40                        |

## 5. RASPRAVA

U tablici su prikazane dobivene vrijednosti za određivana fizikalno – kemijska svojstva bagremovog meda (maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udjeli reducirajućih šećera, ukupnih šećera, saharoze te maseni udio hidrokсимetilfurfurala). Također se u tablici nalaze prosječna vrijednost, standardna devijacija, koeficijant varijabilnosti te zahtjevi Pravilnika o medu.

U analiziranim uzorcima bagremovog meda maseni udio vode je u rasponu od 14,48% do 19,28% što zadovoljava uvjet postavljen Pravilnikom, koji kaže da med smije sadržavati najviše 20% vode. Prosječna vrijednost za maseni udio vode iznosi 16,36%. U istraživanju kojeg su proveli Šarić i suradnici (2008) za medove iz 2003., 2004. i 2005. godine, redom su dobiveni rezultati: 15,4%, 16,3% i 16,1% te je vidljivo da medovi iz 2003. godine imaju nešto manji maseni udio vode, dok u sljedeće dvije godine te 2015. godine nema gotovo nikakvih statističkih razlika između tih medova i medova iz ovog istraživanja.

Vrijednosti kiselosti prema Pravilniku ne smiju prelaziti 50 mmol/kg, što nijedan analizirani uzorak ne prelazi budući da se kiselost kretala između 7,01 i 14,12 mmol/kg. Prosječna vrijednost kiselosti medova iz 2015. godine iznosi 9,94 mmol/kg, dok za medove iz 2003. godine iznosi 8,4 mmol/kg, za medove iz 2004. godine 7,3 mmol/kg, a za one iz 2005. godine 7,6 mmol/kg. Može se zaključiti da postoje statističke razlike u kiselosti medova ovisno o razdoblju u kojem su se provodila istraživanja.

Električna provodnost bagremovih medova iz 2015. godine kretala se između 0,10 i 0,23 mS/cm, a prosječna vrijednost iznosi 0,16 mS/cm. Svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika koji kaže da taj iznos mora biti manji od 0,8 mS/cm. U istraživanju koje su proveli Šarić i suradnici (2008) medovi iz 2003. godine su imali prosječnu vrijednost električne provodnosti 0,20 mS/cm, medovi iz 2004. godine 0,17 mS/cm, a oni iz 2005. godine iznosi 0,15 mS/cm. Iz rezultata je vidljivo da medovi iz 2003. godine pokazuju nešto višu vrijednost električne provodnosti.

U ispitivanim uzorcima bagremovog meda iz 2015. godine maseni udjel reducirajućih šećera iznosio je od 62,86 do 72, 94%, a prosječna vrijednost 68,04%. Za medove koji su analizirani

2003. godine prosječna vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera iznosi 71,5%, za one iz 2004. godine 69,6%, dok za medove iz 2005. godine iznosi 67,4%, te možemo zaključiti da medovi iz 2003. godine pokazuju nešto viši maseni udio reducirajućih šećera.

Vrijednost masenog udjela saharoze za medove iz 2015. godine iznosila je od 0,00% do 4,53%, a prosječni udjel je iznosio 1,57% što je u skladu sa Pravilnikom o medu. Analizirani medovi iz 2003. godine imali su prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 4,3%, medovi iz 2004. godine 4,9%, a medovi iz 2005. godine 2,4%. Možemo zaključiti da postoje razlike u masenom udjelu medova ovisno o razdoblju provođenja istraživanja.

Maseni udio HMF- a u uzorcima bagremovog meda iz 2015. godine je iznosio između 0,00% i 19,39%, dok prosječna vrijednost iznosi 6,76%. Za medove iz 2003. godine čije su analize proveli Šarić i suradnici (2008), prosječna vrijednost iznosila je 7,2%, za medove iz 2004. godine ta vrijednost iznosila je 4,7%, a za medove iz 2005. godine iznosila je 36,5%. Mogu se primjetiti značajne razlike u masenim udjelima.

## 6. ZAKLJUČAK

- Prema Pravilniku o medu, maseni udio vode ne smije biti viši od 20% te svi ispitivani uzorci zadovoljavaju taj uvjet.
- Vrijednosti kiselosti ne smiju prelaziti 50 mmol/kg te nijedan uzorak ne odstupa od Pravilnika o medu.
- Električna provodnost kod sva 53 ispitana uzorka bagremovog meda zadovoljava zahtjev Pravilnika o medu, koji kaže da je najveća dopuštena vrijednost električne provodnosti od ispod 0,8 mS/cm.
- Svi uzorci imaju više od 60 grama reducirajućih šećera na 100 grama meda i u skladu su sa zahtjevima Pravilnika o medu.
- Maseni udio saharoze prema Pravilniku o medu mora biti niži od 10% te ga svi uzorci ispunjavaju.
- Zahtjev Pravilnika o medu o masenom udjelu hidroksimetilfurfurala zadovoljavaju svi uzorci, odnosno svi uzorci imaju udio HMF-a niži od 40 mg/kg.

## 7. LITERATURA

Assil, H., Sterling, R., Sporns, P. (1991) Crystal control in processed liquid honey. *J. Food Sci.* **56**, 1034-1041.

Barhate, R.S., Subramanian, R., Nandini, K.E., Hebbar, H.U. (2003) Processing of honey using polymeric microfiltration and ultrafiltration membranes. *J. Food Eng.* **60**, 49-54.

Bauer, Lj. (1999) Med- pčelarenje i običaji, Pučko otvoreno učilište, Zagreb

Bogdanov, S., Lullmann, C., Martin, P. (1999) Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. *Mitt. Lebensm. Hyg.* **90**, 108-125.

Codex Alimentarius Commission (2001) Revised Codex Standard for Honey, *Codex STAN 12-1981, Rev.1 (1987), Rev.2 (2001)*

Corbet, S.A. (2003) Nectar sugar content: Estimating standing crop and secretion rate in the field. *Apidologie* 34, 1-10.

Honey composition (2007) [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com), Pristupljeno lipanj, 2016.

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, [www.ihc-platform.net](http://www.ihc-platform.net), Pristupljeno lipanj, 2016.

Krell, R. (1996) Value-added products from bee keeping. Ch. 2. FAO Agricultural Services Bulletin No. 124.

Meda, A., Lamien, C.E., Romito, M., Millogo, L., Nacoulma, O.G. (2005) Determination of total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Faso honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chem.* **91**, 571-577.



National HoneyBoard (2005) A Reference Guide to Nature's Sweetener, Colorado, USA. www.honey.com, Pristupljeno ožujak, 2016.

Persano Oddo, L., Piro, R. (2004) Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie* **35**, Suppl.1. 38-81 28

Petrović Jorjiš, N. (1979) Pčele i medicina (preveo Đeranović, A.) Nolit, Beograd

Pine, S.H. (1994) *Organska kemije*, 3. izdanje (preveli Bregovec, I., Rapić. V.), Školska knjiga, Zagreb, str 763.

Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53**, Zagreb (NN 53/2015)

Przybylowski, P., Wilczynska, A. (2001) Honey as an environmental marker. *Food Chem.* **74**, 289-291

Sajko, K., Odak, M., Bubalo, D., Dražić, M., Kezić, N. (1996) Razvrstavanje meda prema biljnom podrijetlu uz pomoć peludne analize i električne provodljivosti. *Hrvatska pčela.* **10**, 193-196.

Sanz, M.L., Sanz, J., Martínez-Castro, I. (2004) Gas chromatographic-mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of disaccharides and trisaccharides in honey, *J. of Chrom. A*, 143-148

Singhal, R.S., Kulkarni, P.P., Rege, D.V. (1997) Handbook of indices of food quality. Wood head Publishing Limited, Cambridge, 358-379.

Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M.I., Piu, P.C., Scanu, R., Tapparo, A., Sanna, G. (2005) An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. *Talante* **68**, 1390-1395

Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterization and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technology and Biotechnology* **46**

Šimić, F. (1980) Naše medonosno bilje, Znanje, Zagreb

Škenderov, S., Ivanov, C. (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje, Nolit, Beograd

Tucak, Z., Bačić, T., Horvat, S., Puškadija, Z. (1999) Pčelarstvo, Poljoprivredni fakultet, Osijek

Vahčić, N., Matković, D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, <[www.pcelinjak.hr](http://www.pcelinjak.hr)>. Pristupljeno veljača, 2016.