

Analiza nekih fizikalno-kemijskih parametra kvalitete bagremovog i cvjetnog meda - sezona 2018.

Erjavec, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:839660>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**ANALIZA NEKIH FIZIKALNO-
KEMIJSKIH PARAMETRA
KVALITETE BAGREMOVOG I
CVJETNOG MEDA
- SEZONA 2018.**

Rad je izrađen u Laboratoriju za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji na Zavodu za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom dr. sc. Nade Vahčić, red. prof. u trajnom zvanju Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Zahvaljujem na podršci i pomoći Valentini Hohnjec i Renati Petrović, ing., djelatnicama Zavoda na kojem je ovaj rad rađen te prof. dr. sc. Nadi Vahčić na vodstvu, savjetima i susretljivosti.

Hvala mojoj obitelji na podršci tijekom studiranja i što su mi omogućili da završim ovaj studij. Također, hvala mojim prijateljima koji su bili uz mene.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda
Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

ANALIZA NEKIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETRA KVALITETE BAGREMOVOG I CVJETNOG MEDA - SEZONA 2018.

Filip Erjavec, 1123/USH

Sažetak: U ovom radu analizirani su uzorci bagremovog i cvjetnog meda s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije. Fizikalno-kemijskom analizom dobiveni su slijedeći rezultati: prosječni maseni udio vode iznosio je 16,34% za bagrem i 17,04% za cvjetni med, električna provodnost od 0,15 mS/cm za bagrem i 0,43 mS/cm za cvjetni med, kiselost od 11,32 mmol/kg za bagremov i 18,85 mmol/kg za cvjetni med. Prosječni maseni udio reducirajućih šećera iznosio je 66,5% u bagremovom i 66,46% u cvjetnom medu, prosječni maseni udio saharoze u bagremovom medu iznosio je 2,67%, a u cvjetnom medu 1,87%. Maseni udio hidroksimetilfurfurala u bagremovom medu iznosio je 1,28%, te 1,50% u cvjetnom medu. Metode za određivanje pojedinih svojstava propisane su od strane Međunarodne komisije za med. Iz dobivenih rezultata vidi se da su svi uzorci u skladu sa Pravilnikom o medu (Pravilnik, 2015) i s drugim sličnim istraživanjima.

Ključne riječi: fizikalno-kemijski sastav, med, bagrem, cvjetni

Rad sadrži: 42 stranice, 8 slika, 4 tablica, 47 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: Valentina Hohnjec, Renata Petrović, ing.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Draženka Komes
2. prof. dr. sc. Nada Vahčić
3. prof. dr. sc. Ksenija Marković
4. doc. dr. sc. Ivana Rumora Samarin (zamjena)

Datum obrane: 18. srpnja 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Quality Control and Nutrition
Laboratory for Food Quality Control

Scientific area: Biotechnology sciences

Scientific field: Food Technology

ANALYSIS OF SOME PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF QUALITY OF ACACIA AND FLORAL HONEY - SEASON 2018.

Filip Erjavec, 1123/USH

Abstract: In this paper the given samples of acacia and floral honeys from Croatia and Slovenia were analyzed. The following results were obtained by physicochemical analysis: average water mass fraction was 16,34% for acacia honey and 17,04 for floral honey, electric conductivity 0,15 mS /cm for acacia and 0,43 mS /cm for floral honey, acidity of 11,32 mmol/kg for acacia and 18,85 mmol/kg for floral honey. Average value of total reducing sugar mass fraction was 66,5% for acacia honey and 66,46% for floral honey, the average weight of sucrose in acacia honey was 2,67% and 1,87% in floral honey. Average value of hydroxymethylfurfural for acacia honey was 1,28 mg/kg and 1,50% for floral honey. Methods for determining certain properties are prescribed by the International Commission for Honey. From the results obtained it is seen that all samples comply with Croatian Ordinary on honey and with other similar researches.

Keywords: physicochemical analysis, honey, acacia, floral

Thesis contains: 42 pages, 8 figures, 4 tables, 37 references

Original in: croatian

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

Mentor: PhD. Nada Vahčić, Full Professor

Technical support and assistance: Valentina Hohnjec, Renata Petrović, eng.

Reviewers:

1. PhD. Draženka Komes, Full professor
2. PhD. Nada Vahčić, Full professor
3. PhD. Ksenija Marković, Associate professor
4. PhD. Ivana Rumora Samarin, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 18 July 2019

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. DEFINICIJA MEDA.....	2
2.2. POVIJEST MEDA	2
2.3. VRSTE I PODJELA MEDA	3
2.3.1. Nektarni med	4
2.3.2. Medljikovac	7
2.4. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	8
2.4.1. Ugljikohidrati.....	8
2.4.2. Voda.....	9
2.4.3. Enzimi.....	10
2.4.4. Vitamini	10
2.4.5. Mineralne tvari.....	10
2.4.6. Bjelančevine i aminokiseline	11
2.4.7. Organske kiseline.....	11
2.4.8. Fitokemikalije	12
2.4.9. Hidroksimetilfurfural (HMF).....	12
2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA	13
2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA	14
2.6.1. Viskoznost	14
2.6.2. Higroskopnost.....	14
2.6.3. Kristalizacija	15
2.6.4. Optička aktivnost	15
2.6.5. Indeks refrakcije	15
2.6.6. Specifična masa	16
2.6.7. Električna provodnost	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. MATERIJALI.....	17
3.2. METODE RADA	17
3.2.1. Priprema uzorka.....	17
3.2.2. Određivanje udjela vode u medu	18
3.2.3. Određivanje električne provodnosti meda	19
3.2.4. Određivanje kiselosti u medu.....	19
3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera	20
3.2.6. Određivanje udjela saharoze	24
3.2.7. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. MASENI UDIO VODE.....	31
4.2. ELEKTRIČNA PROVODNOST	32
4.3. KISELOST	33

4.4.	MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA	34
4.5.	MASENI UDIO SAHAROZE.....	36
4.6.	MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA	37
5.	ZAKLJUČCI	38
6.	LITERATURA	39

1. UVOD

Med je viskozna, aromatična, slatka namirnica koju je čovjek konzumirao stoljećima zbog nutritivne vrijednosti i medicinskih svojstava. U današnje vrijeme njegova je konzumacija smanjena zbog jeftinijeg rafiniranog šećera, koji je kroz povijest zamijenio med kao sladilo. Unatoč tome, njegova primjena je i danas popularna zbog antiseptičkog, antibakterijskog i antioksidacijskog djelovanja u ljudskom organizmu. Također, široka je primjena u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. U svome složenom kemijskom sastavu med sadrži najviše šećera, ponajviše fruktoze i glukoze, a u manjoj količini tvari poput proteina, enzima, minerala, vitamina, fenolnih spojeva, organskih kiselina i drugih. Vrsta meda i omjer navedenih sastojaka ovise o nektaru biljke s kojeg su ga pčele sakupljale, ali i o geografskom porijeklu, klimatskim uvjetima, zdravlju pčela i mnogim drugim čimbenicima.

Cilj ovog rada je ispitivanje fizikalno kemijskih svojstva u 35 uzoraka bagremovog meda i 35 uzoraka cvjetnog meda. Na temelju dobivenih vrijednosti procijenit će se kvaliteta uzoraka s obzirom na Pravilnik o medu (Pravilnik, 2015). Nadalje, promatrat će se razlike između navedene dvije vrste meda, uniflornog i multiflornog u svim svojstvima. Te će se dobiveni rezultati uspoređivati sa sličnim istraživanjima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA MEDA

Prema Pravilniku o medu koje je donijelo ministarstvo poljoprivrede na temelju članka 71. stavka 1. Zakona o poljoprivredi (NN 30/2015) med se definira kao prirodno sladak proizvod kojeg proizvode 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, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (Pravilnik, 2015).

Codex standard definira med kao prirodno slatku tvar koju proizvode pčele iz nektara biljaka ili izlučevina živih dijelova biljaka, odnosno izlučevina kukaca koji sišu sokove iz živih dijelova biljaka. Pčele sakupljaju sokove, preoblikuju ih dodavanjem vlastitih tvari, zatim ih odlažu, isušuju, pohranjuju i ostavljaju u saću da sazriju (Codex Stan 12-1981).

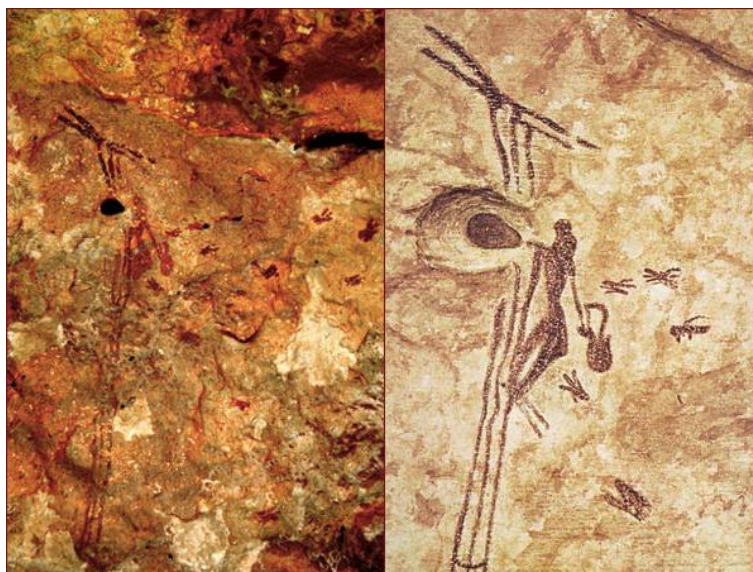
2.2. POVIJEST MEDA

Pčele su se na Zemlji pojavile mnogo ranije od čovjeka. Fosilni ostaci ukazuju da su živjele pčele posve slične današnjima pčelama u tercijarnom razdoblju (prije 10 do 15 milijuna godina) (Kapš, 2013). Unatoč tome, prihvaćeno je mišljenje da evolucija pčela nije mogla početi prije pojave biljki cvjetnica (*Angiospermae*) (Laktić i Šekulja, 2008).

Povjesničari smatraju da su ljudi sakupljali med otprilike kada je i otkrivena vatra, a prvi slikovni zapis na kojem je prizor ljudi koji sakupljaju med potječe iz razdoblja 7000 godina prije Krista, sa područja Valencije iz špilje Cueva de la Araña (slika 1).

Prvi počeci uzgoja pčela su bili na prostorima Dalekog Istoka, dok se o pravom pčelarstvu može govoriti od 2400 godina prije Krista na području tadašnjeg Egipta. Tamo je med bio cijenjen i skup, a koristio se kao zaslađivač i u religijske svrhe.

U staroj Grčkoj med se koristio za uklanjanje brojnih zdravstvenih teškoća i bolesti, zahvaljujući Hipokratu koji je tvrdio da su med, voda i zrak ljekovita sredstva za sve tegobe. U Grčkoj se prvi put počinje i baviti teorijom pčelarstva. Primjerice Aristotel je napisao prvu stručnu knjigu o uzgoju pčela.



Slika 1. Prvi slikovni prikaz sakupljanja meda, Cueva de la Araña (Valencija) (Anonymous, 2009)

Med je bio cijenjen i u srednjem vijeku, tada je korišten kao sladilo jer je šećer imao visoku cijenu i bio je rijedak. U tom razdoblju Germani su med nazivali hranom bogova, koji su zahvaljujući njemu bili mudri, snažni i besmrtni (Rodek, 2006).

2.3. VRSTE I PODJELA MEDA

Prema podrijetlu med se može podijeliti na onaj koji je dobiven iz nektara biljaka pa se naziva cvjetni ili nektarni med te na medljikovac ili medun, koji je dobiven uglavnom iz izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka.

Med se može podijeliti prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:

- 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 dijelovima saća
- 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.

Med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje naziva se pekarski med. On može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015).

2.3.1. Nektarni med

Nektarni med pčele proizvode od nektara, slatke tekućine koje izlučuju biljne žlijezde nektarije. Prema kemijskom sastavu nektar je najvećim dijelom vodena otopina šećera (glukoza, fruktoza, saharoza), a u manjoj količini se mogu naći dušikovi i fosforni spojevi, organske kiseline, oligosaharidi (rafinosa, melebioza), vitamini, minerali, pigmenti, aromatske spojevi, aminokiseline i enzimi. Nektarni med može biti monoflorni ukoliko on sadrži u netopljivom sedimentu minimalno 45% peludnih zrnaca iste biljne vrste. Izuzeci su med od pitomog kestena (*Castanea sativa*) gdje udio peludnih zrnaca u netopivom sedimentu iznosi najmanje 85 %, lucerne (*Medicago sp.*) 30 %, ružmarina (*Rosmarinus officinalis*) 30 %, lipe (*Tilia sp.*) 25 %, kadulje (*Salvia sp.*) 20 %, bagrema (*Robinia pseudoacacia*) 20% i lavande (*Lavandula sp.*) 20 %. Poliflorni med je mješavina meda različitih vrsta, odnosno ako su pčele sakupljale nektar na različitim biljkama (livadni, cvjetni i dr.) (Škenderov i Ivanov, 1986., Laktić, 2008).

- Bagremov med (*Robinia pseudoacacia*) po vrijednosti za pčelarstvo pripada prvo mjesto, a to je zahvaljujući skromnom izboru tla na kojem raste bagrem, od najslabije zemlje do živog pijeska. Zasađen bagrem ima veću krošnju od samonikle bagremove šume, bogatiji je cvijetom, dobiva više sunca, pa se stoga medu bolje od bagrema u šumi. Cvatanja bagrema je u svibnju, on počne cvasti prije listanja, a kad prolista bude manje cvijeta, pa se od njega ne može očekivati jača paša. Cvatanja započinje na nižim i zaštićenijim terenima, a potom na višim, te se odvija od 10 do 12 dana. Ako se koriste visinske razlike, cvatanja se može produžiti na 20 dana i moguće je imati rani i kasni bagrem. Čist bagremov med je gust, vrlo svijetle boje, staklasto proziran, gotovo bezbojan. Slabog je mirisa, a okus podsjeća na sok bagrema, vrlo blag i ugodan. Med

sadrži više fruktoze nego glukoze i zato ostaje vrlo dugo nekristaliziran. Sadrži veću količinu fruktoze od glukoze (Šimić, 1980; Tucak i sur., 2005).

- Kadulja (*Salvia officinalis* L.) poznata po još imenima žalfija, slavulja i kuš, je samonikla biljka oko Sredozemnog mora. Ovo je poslije bagrema najvrijednija pčelinja paša. Za pčelarstvo su važne: livadna kadulja, ljepljiva kadulja i pršljenasta kadulja. Cvatnja traje oko 20 dana, rana kadulja počinje cvasti početkom svibnja. Najprije cvatu kadulje bliže moru, a potom biljke bliže unutrašnjosti i na visinama planina, tamo cvatnja završava oko polovine lipnja. Za dobru pašu je bitno da potkraj cvatnje ne vlada suša tako da se može potjerati više mladica koje će sljedeće proljeće za toliko više izrasti novih mladica ukoliko im bude odgovarajuća vlaga i temperatura. Ukoliko kadulja do cvatnje naraste bujna imat će više cvjetova i bolje će mediti. Med ima miris po cvijetu, ugodnog do blago gorkog okusa i sporo kristalizira u srednje krupne kristale (Tucak i sur., 2016, Šimić, 1980).
- Drača (*Paliurus spina christi* Mill) je bodljikavi žbun visok do 3 metra, ima okruglaste glatke listove i zlatnožute sitne cvjetice. Raste u Dalmaciji na kamenjaru. Cvjeta od svibnja do srpnja, ne podnosi hladno vrijeme, kišu i suh vjetar. Drača je katkad problematična kao medonoša ali u dobrim godinama dnevni prinosi mogu biti veoma dobri, te se kao medonosna biljka nalazi odmah iza kadulje. Med je žute boje, bez mirisa, slatkog i malo oporg okusa, te brzo kristalizira. Ovaj med ne pripada u kvalitetne vrste meda (Laktić i Šekulja, 2008).
- Pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill) raste u samoniklim šumama u Hrvatskoj kod Petrinje, Hrvatske Kostajnice, Zagrebačke gore i Istre. Pitomi kesten počinje cvasti potkraj lipnja i traje oko 10 dana, ali cvatnja se može produžiti do 20 dana. Često je skraćena zbog vrućih dana u srpnju koji mu naškode. Kad kestenov cvijet požuti s medenjem završava. Na početku cvatnje kesten ne zamedi odmah, on najprije daje pelud, a za 5 do 6 dana i nektar. Kesten se zna vrlo dobro zamediti i napuniti košnice ukoliko je vrijeme toplo, bez vjetra i s dovoljno vlage u zraku. Kestenov med je svijetložut, jakog mirisa karakterističnog za biljku, slatkog do trpko-gorkog okusa (Šimić, 1980).
- Lipa (*Tilia* L.) cvate od polovine lipnja do polovine srpnja, daje mnogo nektara i peluda te zbog toga pripada u najmedonosnije biljke. Medenju lipe pogoduju zaštićena staništa u kotlinama gdje zrak stagnira. Potrebni su topli dani s dovoljno vlage uz lagane kiše, ali drvo lipe ima osobinu da se kod promjena temperature i vlažnosti

zraka značajno skuplja i širi pa to može stvoriti probleme kod korištenja košnica kod ove građe. Lipov med ima blagožutu do zelenkastu boju, jakog je mirisa po cvijetu, a ugodnog i slatkog, ali malo gorčeg okusa. Pripada u fine stolne vrste i kristalizira za jedan do dva mjeseca (Šimi, 1980; Umeljić, 2016, Tucak i sur, 2016).

- Ružmarin (*Rosmarinus officinalis* L.) je samonikla biljka koja raste u primorskim krajevima, a posebno ga ima u srednjedalmatinskim otocima. Ružmarin cvate veći dio godine, od rujna do svibnja. Peluda daje malo, ali je vrlo medonosna biljka. Ako u kolovozu nakisne, u jesen cvate. Zimi uglavnom miruje i sprema se za proljetnu cvatnju koja traje preko 40 dana. Pošto su u to doba na moru vjetrovi redoviti, pašu ometaju vjetrovi i zato se ružmarin smatra dobrom, ali nesigurnom pašom. Med ružmarina je proziran, poput ulja, bez mirisa, ugodnog i blagog okusa. Brzo se kristalizira i u čvrstom stanju je potpuno bijel. Pripada boljim vrstama meda (Tucak i sur., 2016; Šimić, 1980).
- Lavanda (*Lavandula spica* L.) ima oko 20 vrsta i raširena na području Sredozemlja i Kanarskih otoka, te za razliku od ružmarina nije samonikla biljka (Tucak i sur., 2016). Lavanda ima karakterističan gust polugrm s puno ogranaka, ljubičastomodri cvjetovi skupljeni su pri vrhu grančica u obliku prividnog klasa. Cvat traje oko 30 dana u lipnju i srpnju. Spada u najmedonosnije biljke, jer ukoliko pred cvatnju dobro nakisne i posluži lijepo vrijeme, može dati 50 kilograma po košnici. Lavandin med je svijetložut, proziran i bistar. Jakog je mirisa koji je karakterističan za biljku pa često nije prihvaćen od strane potrošača, iako se smatra boljom vrstom meda (Persano Oddo i Piro, 2004; Šimić, 1980).
- Suncokret (*Helianthus annuus* L.) je jednogodišnja biljka s jakim korijenom i stablom visokim 2 m. Cvjeta početkom srpnja i cvatnja traje oko 20 dana. Oprašuju ga pčele, prvo mede periferne cvjetove, a potom, za pet do šest dana, središnje. Suncokret je ljetna biljka i pogoduje mu stalno lijepo vrijeme s dovoljno vlage u zraku. Karakteristična boja suncokretovog meda jest jantarnožuta. Slabog mirisa po biljci, slatkog do trpkog okusa. Brzo se kristalizira i nastaju srednje krupni kristali. Karakteristično za ovaj med je da duljim stajanjem kristaliziranom stanju postaje tvrđi od svakog drugog meda (Tucak i sur, 2016; Šimić, 1980).
- Amorfa (*Amorpha fruticosa* L.) poznata je još pod nazivima kineski bagrem ili bagremovac. Biljka ima grm visine do 2 metra, na vrhovima grančica nalaze se tamnocvreni do ljubičasti cvjetovi. Cvate odmah poslije bagrema, početkom lipnja i

traje oko 15 dana. Što se tiče tla, amorfa nije zahtjevna i na području Hrvatske se nalazi u Posavini, šumama uz Savu i uz Cetinu (Laktić i Šekulja, 2008). Zbog svog sastava amorfni med je vrlo cijenjen i tražen, ali amorfa se rijetko zamede, otpilike jednom u deset godina. Ovaj med ima tamnocrvenkastu boju (Šimić, 1980).

- Ako se med dobije od različitih vrsta livadnog cvijeća onda se govori o livadnom medu. U sastavu livadnog meda se može naći med lipe, medljike, korova ili nečeg drugog što cvate u to vrijeme, te zbog toga što potječe od nektara brojnih vrsta, nosi karakteristike dobrog i vrijednog meda. Boja, okus, miris i sklonost kristalizaciji ovisi o vrsti nektara koja prevladava (Šimić, 1980).

2.3.2. Medljikovac

Osim nektara, pčele sakupljaju i medljiku, a to je proizvod kukaca iz reda jednokrila (*Homoptera*). U pčelarstvu se najviše medljikovac koji daju štitaste i lisne uši. Medljika je slatka tvar koja se nalazi na listovima i ostalim djelovima crnogoričnog i bjelogoričnog drveća, no možemo ga naći u na voćkama, ukrasnom bilju i korovima. Lisne i štitaste uši dio hrane iskoriste za svoje potrebe, a višak izlučuju u obliku sitnih kapljica koje se na lišću drveća talože. Najviše suhe tvari medljike (90 - 95%) su ugljikohidrati poput: glukoze, fruktoze, saharoze, maltoze, trehaloze i dr., sadržaj dušika je 0,2 do 1,8% (Laktić i Šekulja, 2008).

Prema podrijetlu medljikovac se dijeli na onaj koji dolazi od crnogoričnog drveća, kao što su smreka, jela, bor i ariš ili od bjelogoričnog drveća, odnosno hrast, bukva, lipa. U odnosu na nektarni med, medljikovac ima veću obojanost, veću količinu ugljikohidrata, naročito melocitoze, više minerala, ima niži pH i manje je sladak od nektarnog meda (Sajko i sur., 1996). Također, razlika između nektarnog meda i medljikovca se može ustanoviti uz pomoć električne vodljivosti. Medljikovac ima veću električnu vodljivost od 1 mS/cm (Laktić i Šekulja, 2008; Sajko i sur., 1996).

- Jelov medljikovac ima visoku cijenu na području zapadne Europe, a u Hrvatskoj ima više od 84 000 ha jelove šume pa je stoga moguće proizvesti veoma mnogo navedenog meda. Tehnologija proizvodnje je vrlo složena, peluda u jelovim šumama bude malo, jer nema biljaka koje bi ga proizvodile (Laktić i Šekulja, 2008). Medljiku luče lisne uši roda *Cinara* od lipnja do kasne jeseni, ovisno o položaju i klimi (Šimić, 1980).

Jelov medljikovac je tamnosive do smeđe boje s zelenom nijansom, ugodnog je okusa i mirisa (Persano Oddo i Piro, 2004)

- Hrastov medljikovac je oporkog okusa i pali u grlu, tamno jantarne je boje s crvenom nijansom, te ima slabi miris po hrastu. Najprostranjenije hrastove šume važne za pčelarstvo se nalaze u Posavini, od Zagreba do Jasenovca, Slavonskom Brodu i Vinkovcima. Hrastove šume su prozirne pa omogućuju da u proljeće u njima raste veliki broj medonosnih biljki (Persano Oddo i Piro, 2004; Šimić, 1980). Najpoznatije vrste su hrast kitnjak, medunac, lužnjak i česvina (Tucak i sur., 2005).
- Smrekov medljikovac karakterizira intenzivan miris po smoli, tamno jantarna boja s crvenkastom nijansom, nema zelenog odsjaja. U Gorskom kotaru se nalaze najveće šume smreke. Tijekom svibnja i lipnja medljiku luče uši roda *Physokermes* (Šimić, 1980).

2.4. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Tisućama godina med se koristio kao sladilo, no razvitkom znanosti razvile su se i nove analitičke metode, a s time se otkrilo da med sadrži i mnoge druge spojeve osim glukoze i fruktoze kako se prije mislilo (Laktić i Šekulja, 2008). Med ima složeni kemijski sastav, a glavni sastojci su: šećeri, enzimi, kiseline, minerali, hormoni, vitamini, aminokiseline, antibakterijske tvari i flavonoidi (Kapš, 2013).

2.4.1. Ugljikohidrati

Glavni sastojak meda su ugljikohidrati, oni ovisno o vrsti meda čine 95 - 99% suhe tvari meda. Oni su zaslužni za energetska vrijednost meda i slatki okus, a utječu na higroskopnost, viskoznost, ljepljivost, gustoću te sklonost kristalizaciji (Barhate i sur., 2013).

Med najviše sadrži monosaharide (jednostavne šećere), fruktoze koje ima oko 40% i glukoze oko 34%. Omjeri šećera u medu različiti su ovisno o vrsti meda ali i o učinkovitosti enzima invertaze koji dopijue u med nektarom i iz pčelinjih žlijezda. Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) med mora sadržavati najmanje 60 g glukoze i fruktoze (reducirajućih šećera)

u 100 g meda, dok medljikovac i mješavine medljikovca i cvjetnog meda moraju imati najmanje 45 g reducirajućih šećera u 100 g meda.

Med sadrži i disaharide, od kojih je najzastupljenija saharoza oko 4%. Od ostalih disaharida prisutni su: maltoza, izomaltoza, nigerioza, turanoza, kobioza, laminoriboza, α -trehaloza i β -trehaloza, gentobioza, maltuloza i izomaltuloza (Sanz i sur., 2004).

Identificirano je i 12 oligosaharida u medu i to su: erloza, panoza, centoza, izopanoza, melecitoza, α - i β - izomaltioziguksa, maltotrioza, 1-kestoza, rafinoza, izomaltotrioza i izomaltopentoza (Sanz i sur., 2004).

2.4.2. Voda

Količina vode u medu utječe na kvalitetu, granulaciju i održivost meda, te se zbog toga smatra jednom od najvažnijih karakteristika meda. Prema Pravilniku o medu (NN 53/15) dopušteno je najviše 20% vode u medu, iznimke su med o vrijeska i pekarski med. Veći postotak vode dovodi do sporije kristalizacije, no može izazvati vrenje i neupotrebljivost za prehranu (Laktić i Šekulja, 2008). Udio vode ovisi o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, vremenu sakupljanja meda (vrcanju), jačini pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi u košnici, botaničkom podrijetlu meda (Škenderov i Ivanov, 1986; Laktić i Šekulja, 2008).

Prema radu Šarića i suradnika (2008) koje je proveden na 254 uzoraka meda, prikazan je prosječan udio vode u hrvatskim medovima (tablica 1.).

Tablica 1. Prosječan udio vode u hrvatskim medovima (Šarić i sur., 2008)

Vrsta meda	Udio vode (%)
Bagrem	14,3 - 19,4
Kadulja	15,5 - 19,0
Kesten	14,7 - 19,0
Livada	14,8 - 19,1
Cvjetni	14,6 - 20,6

2.4.3. Enzimi

Enzimi su jedna najvažnijih tvari u medu zbog uloge u stvaranju meda iz raznih vrsta nektara. Med sadrži invertazu, amilazu, glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime (Škenderov i Ivanov, 1986).

Invertaza potječe iz nekara i većim dijelom od pčele iz slina koje su bogate invertazom. Invertaza hidrolizira saharozu na glukozu i fruktozu, također ona razlaže i neke druge disaharide i trisaharide. Ako je paša bila obilna i ako je invertaza prekratko djelovala, hidroliza saharoze neće biti učinkovita (Laktić i Šekulja, 2008).

Za kontrolu meda značajan je enzim dijastaza. Kvalitetan med mora imati pokazatelj dijastaze 8 jedinica po Gotheu i to je jedan od glavnih pokazatelja prilikom kontrole kvalitete meda i prirodnosti meda. Prema pravilnicima EU Directive 2001/110/EC i Codex Alimentarius Rev. 2 (2001) med mora imati dijastatsku aktivnost jednaku ili veću od 8.

2.4.4. Vitamini

Nektar je izvor vitamina u medu, a još više pelud. Količina vitamina pada ako se med filtrira. Unatoč tome, može se sa sigurnošću reći da med ne može biti izvor vitamina za potrebe čovjeka zbog malih količina (Laktić i Šekulja, 2008). U medu se mogu pronaći vitamin C, vitamini B kompleksa (riboflavin, pantotenska kiselina, piridoksin, biotin, nikotinska kiselina), mala količina vitamina K te E vitamina. Količine ovise o biljci s kojeg je uzet nektar, peludi i uvjetima skladištenja (Tucak i sur., 2004).

2.4.5. Mineralne tvari

Količina mineralnih tvari u med ovisi o izvoru i paši, ali je prisutan širok raspon kemijskih elemenata, iako je njihov sadržaj relativno malen (Laktić i Šekulja, 2008). U tablici 2 je prikazana količina mineralnih tvari u medovima na području Hrvatske.

Tablica 2. Prikaz mineralnih tvari i njihov u udio u medu na području Hrvatske (Bilandžić i sur., 2013)

	Mineralna tvar (mg/kg)						
	kalcij	bakar	željezo	kalij	magnezij	natrij	cink
Bagrem	349,3	18,6	2,77	305,7	8,02	33,9	0,55
Kadulja	173,9	7,85	4,17	769,5	11,6	31,8	0,94
Hrast	486,7	6,19	3,57	2824,4	59,1	35,8	0,89
Lipa	387,8	20,6	4,02	1574,8	25,5	31,9	6,78
Livada	188,9	4,38	3,29	890	26,9	36,1	1,22
Voćni	389,6	19,6	5,17	1191	27,1	35,6	2,95

2.4.6. Bjelančevine i aminokiseline

Med ima oko 18 aminokiselina, ali u malim količinama (0,05 - 0.1%). Izvor bjelančevina u medu može biti nektar, ali i same pčele. Med od medljike ima više bjelančevina od nektarnog meda. Prema količini nekih aminokiselina moguće je prepoznati radi li se o nektarnom medu ili medljici. Neke nektarne vrste sadržavaju manje količine određenih aminokiselina od medljikovca. Najzastupljenija aminokiselina je prolin. U medu, prolin zauzima ukupno 50-85% od svih aminokiselina, a njegov je sadržaj kriterij za procjenu kvalitete meda, te u nekim slučajevima služi i kao kriterij za procjenu zrelosti meda, kao i pokazatelj otkrivanja šećernog patvorenja. Fenilalanin je aminokiselina koja sudjeluje u stvaranju aromatičnih tvari, tako izrazito aromatičan med od kadulje ima visok udio fenilalanina (Bogdanov, 2004; Laktić i Šekulja, 2008).

2.4.7. Organske kiseline

Dio kiselina se u med unosi nektarom, a dio njih nastaje skladištenjem meda. Ukupna kiselost je važan pokazatelj kvalitete meda zbog povezanosti kiselina sa fermentacijskim procesima. Velik broj kiselina se nalazi u obliku estera i tako utječu na okus i miris, te daju baktericidna svojstva zbog snižene pH vrijednosti. Udio organskih kiselina u medu u rasponu je od 0,17 do 1,17%, što je u prosjeku 0,57%. Najzastupljenija je glukonska kiselina, a još su prisutne i mravlja, oksalna, maslačna, octena, mliječna, limunska, vinska, jabučna,

piroglutaminska, jantarna, pirogroždana, α -ketoglutarina, glikolna, te 2,3-fosfogliceratna (Vahčić i Matković, 2009; Kapš, 2013).

2.4.8. Fitokemikalije

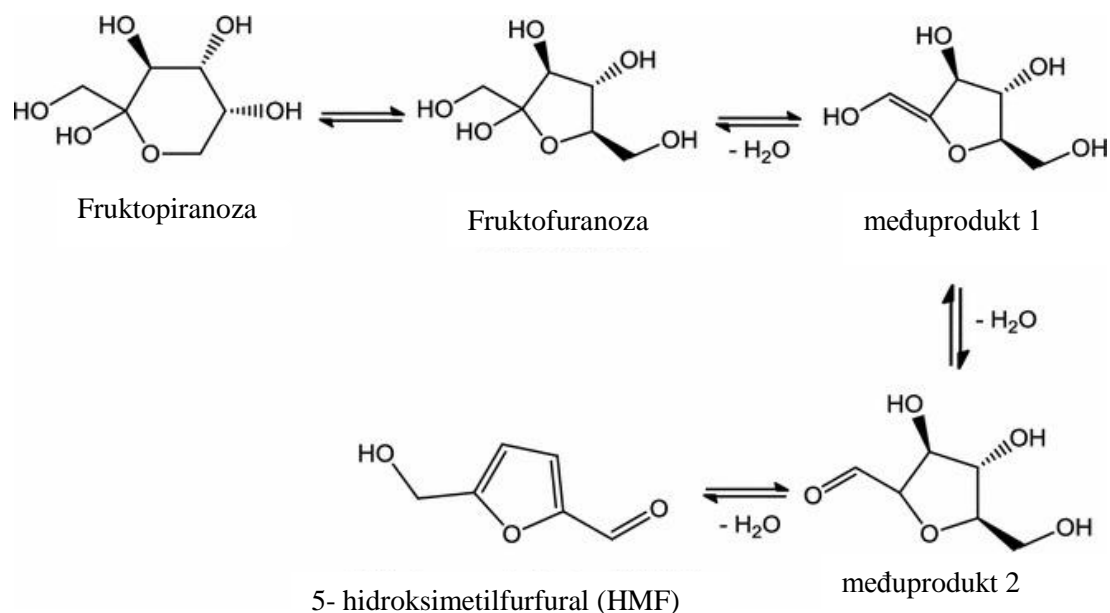
Fitokemikalije su nehranjive tvari, sekundarni metaboliti biljaka i imaju važnost preventivi bolesti u ljudskom organizmu. Med je bogat flavonoidima, a izvor su propolis, pčelinji vosak, nektar i pčelinji prah. Flavonoidi koji potječu od propolisa i/ili pčelinjeg voska su: pinocembrin, pinobanksin, krizin, tektokrizin, galangin, aflavonoidi koji potječu od cvjetnog praha i/ili nektara su: kampferol, kvercetin, liteolin, apigenin i drugi. Kako pčele sakupljaju nektar odnosno medljiku sa mnogo biljaka koje sintetiziraju spojeve s antioksidativnim djelovanjem, tako unose bioaktivne supstance u med. Zato je med namirnica koja je izvor antioksidansa i djeluje preventivno na bolesti poput raka, bolesti srca i krvožilnog sustava, raznih upala, artritisa te usporava procese starenja. Uz to ima i antimikrobno i antibakterijsko djelovanje (Kapš, 2013).

U medu su prisutne i fenolne kiseline, hidroksi-benzojeve, galna i elaginska kiselina, te hidroksi-cinaminske kiseline, kofeinska, ferulna, p-kumarinska i sinapinska kiselina (Kapš, 2013).

2.4.9. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Hidroksimetilfurfural (HMF) je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom glukoze i fruktoze u kiselom mediju ili tijekom Maillardovih reakcija. Koristi se kao indikator zagrijavanja meda i neprikladnog skladištenja meda, jer se kod tih postupaka on mijenja. HMF je prirodno prisutan u medu u vrlo malim količinama (ispod 1 mg/kg), ali kada okolišna temperatura prijeđe 20°C udio hidroksimetilfurfurala brzo raste (Vahčić i Matković, 2009). Pravilnikom o medu (NN 53/15) dozvoljena koncentracija HMF-a je 40 mg/kg, a za medove koji su označeni podrijetlom iz regija tropske klime i mješavina takvih dozvoljeni udio HMF-a je do 80 mg/kg.

Hidroksimetilfurfural nastaje tijekom dviju reakcija: kisele katalize heksoze (razgradnja) i razgradnje 3-deoksiozona, kao što je prikazano na slici 2 (Mahfuza Salapa i sur., 2018).



Slika 2. Prikaz nastajanja hidroksimetilfurfurala u medu (prema Mahfuza Salapa i sur., 2018)

2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Senzorska svojstva meda (boja, okus i miris) ponajviše ovise o biljnom podrijetlu meda, uvjetima prerade i o skladištenju meda. Senzorska analiza meda služi za definiranje kvalitete meda, može ukazati na različita patvorenja meda, poput patvorenja dodavanjem šećera, dobivanje meda hranjenjem pčela sa šećerom ili krivo deklariranje meda.

Boja meda ovisi o osobini cvjetnog praha (peluda), kiselosti i prisutnosti pigmenata koji medu daju boju i njen intezitet. Žuta peludna zrnca daju medu svjetliju boju nego smeđa. Boja ovisi i o nečistoćama i stupnju kristalizacije. Nastali kristali dovode do promjene boje te je kristalizirani med nešto svjetliji. Skladištenjem med postaje tamniji zbog Mailardove reakcije i interakcija fenolnih spojeva (Kapš, 2013).

Mirisne tvari u medu mogu se podijeliti u tri skupine: karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), alkoholi i esteri. Količina ovih spojeva i miris ovise o vrsti meda, odnosno biljci od koje je napravljen. Skladištenjem ili izlaganjem meda višim temperaturama miris nestaje jer su ovi spojevi lako hlapljivi (Škenderov i Ivanov, 1986).

Med može biti slatkog do gorkog okusa. Slatkoća meda ovisi o udjelu i omjeru glukoze, fruktoze, aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina. Fermentiranjem med poprima kiseli okus. Aroma meda potječe od esencijalnih ulja, terpena, aromatičnih aldehida, diacetila,

metilacetilkarbamata, hlapljivih i nehlapljivih kiselina. Kristalizacijom meda aroma slabi, a svježiji med je aromatičniji (Vahčić i Matković, 2009).

2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Fizikalna svojstva meda ovise o kemijskom sastavu meda i u njih ubrajamo kristalizaciju, optičku aktivnost, električnu vodljivost, higroskopnost, viskoznost, indeks refrakcije, te specifičnu masu (Škenderov i Ivanov, 1986). Neki sastojci meda utječu više na neko svojstvo a neki manje, tako na viskoznost, indeks refrakcije i specifičnu masu utječe udjel vode, na električnu vodljivost udjel mineralnih tvari, a na optičku aktivnost udjel pojedinih ugljikohidrata (Kapš, 2013; Lazaridou i sur., 2004).

2.6.1. Viskoznost

Viskoznost i tečnost meda ovisi o količini vode i temperaturi. Med koji ima malo vode teče polako, a ako se sadržaj vode poveća na 15 do 18% tečnost se poveća tri puta. Također, povećanjem temperature sa 20 °C na 32 °C tečnost meda poraste četiri puta. Med iz nektara sakupljen na muškim cvjetovima golosjemenjača je veoma viskozna zbog velikog udjela bjelančevina (1,5 do 1,85%), dok drugi medovi sadrže manju količinu bjelančevina, oko 0,2%. Šumski medovi su viskozni od cvjetnih (Kapš, 2013).

2.6.2. Higroskopnost

Higroskopnost je svojstvo meda da upija vodu iz okoline i da ju zadržava. Ako se med nađe u dodiru s atmosferskom vlagom on će je upiti i tako se razrijediti te će započeti fermentacija. Isto tako će otpuštati vodu ako se nađe u suhom ozračju. Pri temperaturi od 20 °C med apsorbira vodu, dok na temperaturi od 60 °C je otpušta ako je relativna vlažnost zraka ispod 60%.

Glavni uzrok higroskopnosti meda je njegov sastav šećera. Fruktosa, koje ima najviše u medu, veže na sebe puno više vode od glukoze ili saharoze (Kapš, 2013). Ovo svojstvo je bitno za pčelare i potrošače jer čuvanjem meda u vlažnim prostorijama dolazi do povećanja

masenog udjela vode u medu, a time započinje i proces fermentacije (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.6.3. Kristalizacija

Kristalizacija je prirodni proces koji ne utječe na kvalitetu samog meda niti na njegova kemijska svojstva. Svaki med kristalizira, ali u različito vrijeme, neke vrste meda kristaliziraju u saću, neke nakon nekoliko mjeseci, a neke nakon godinu dana. Također nastaju različite veličine kristala. Med je prezasićena otopina glukoze i spontano prelazi u stanje ravnoteže kristalizacijom suviška glukoze u otopini. Glukoza gubi vodu, tvori glukozu monohidrat i prelazi u kristalni oblik, a voda, koja je prije bila vezana na glukozu, postaje slobodna a s time se povećava sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda (Kapš, 2013).

Na kristalizaciju meda presudan utjecaj imaju: količina vode, sadržaj šećera, temperatura i vrijeme čuvanja, prisutnost kristalizacijskih jezgri te sam postupak kojim je med dobiven (Kapš, 2013; Škenderov i Ivanov, 1986).

2.6.4. Optička aktivnost

Med je otopina šećera i zbog toga ima sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti, odnosno optički je aktivan. Fruktaza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo (negativna rotacija), a glukoza, svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (pozitivna rotacija). Ukupna optička aktivnost meda ovisi o koncentracijama svih šećera koje posjeduje u svom sastavu. Određivanje specifične rotacije je korisno za razlikovanje medljike i cvjetnih medova, ali i za klasifikaciju različitih uniflornih medova (Bogdanov i sur., 2004).

2.6.5. Indeks refrakcije

Mjerenjem indeksa refrakcije određuje se udjel suhe tvari odnosno udjel vode u medu. Mjerenje se provodi refraktometrom, najčešće pri temperaturi od 20 °C, a princip rada se temelji na lomu svjetlosti pri prolasku kroz otopinu. Mjerenjem na temperaturi višoj ili nižoj od 20 °C, refrakcijski koeficijent se značajno mijenja (Bogdanov i ur., 1999).

2.6.6. Specifična masa

Omjer mase meda prema masi iste količine vode predstavlja specifičnu masu meda i ovisi prvenstveno o udjelu vode u medu. Također, utjecaj može imati medonosno bilje od kojeg nektar potječe. Jedna litra meda teža je od 1 kg, zato što se u toj litri tekućine nalazi šećer. Što je med gušći, to je litra meda teža i obrnuto. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42 (National Honey Board, 2005).

2.6.7. Električna provodnost

Električna provodnost meda definira se kao provodnost 20%-tne vodene otopine meda pri temperaturi od 20 °C gdje se 20% odnosi na suhu tvar meda. Ovo fizikalno svojstvo ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu, što je udjel veći, veća je i električna provodnost. Ovaj parametar je u rutinskoj kontroli meda zamjenio određivanje udjela pepela (*Codex Alimentarius*, 2001) i služi kao dobar kriterij za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca (Bogdanov i sur., 1999). Prema zakonskoj regulativi, med mora imati električnu provodnost manju od 0,8 mS/cm, odnosno za medljikovac i med od kestena i njihove mješavine najmanje 0,8 mS/cm. Iznimke kojima su dopuštene varijacije u električnoj provodnosti su: planika (*Arbutus unedo*), vrijes (*Erica spp.*), eukaliptus (*Eucalyptus spp.*), lipa (*Tilia spp.*), vrijesak (*Calluna vulgaris*), manuka (*Leptospermum scoparium*), čajevac (*Melaleuca spp.*) (Pravilnik, 2015).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U ovome radu ispitivano je 35 uzoraka bagremovog meda i 35 uzoraka cvjetnog meda poznatog podrijetla sa područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije. Uzorci su uzeti sa međunarodnog natjecanja „Zzzagimed 2018“.

Kod navedenih uzoraka analizirana su sljedeći fizikalno - kemijski parametri:

- maseni udio vode
- električna provodnost
- kiselost
- maseni udio reducirajućih šećera
- maseni udio saharoze
- maseni udio hidroksimetilfurfurala

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzorka

Ovisno o konzistenciji, uzorci za analizu su se pripremali na razne načine:

- granulirani med se priprema tako što se zatvorena posuda s uzorkom stavi u vodenu kupelj i zagrijava na 60 °C pola sata, ukoliko je potrebno, može i na 65 °C. Tijekom zagrijavanja potrebno je miješati staklenim štapićem ili protresati, a potom brzo ohladiti
- med u tekućem stanju potrebno je lagano promješati staklenim štapićem ili se protrese
- ukoliko se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfurala, med se ne zagrijava
- ako med sadržava strane tvari (pčelinji vosak, dijelove pčela ili saće), uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na 45 °C, procijedi se 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. Ukoliko dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60 °C, a ako je potrebno zagrijava se 30

minuta i na temperaturi od 65 °C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, te se brzo ohladi

- ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se ukloni

3.2.2. Određivanje udjela vode u medu

Princip metode

Metoda se temelji na refraktometrijskom određivanju (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene čaše volumena 250 mL
- stakleni štapići za miješanje
- staklene menzure od 50 mL
- tehnička vaga tip 1111, Tehnica, Železniki
- refraktometar Model I., Carl Zeiss (Jena, Njemačka)

Određivanje

Uzorak se priprema na način utvrđen za metodu pripreme uzoraka za analizu. Indeks refrakcije uzorka odredi se 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.

Izračunavanje

Ukoliko 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 električne provodnosti meda

Princip

Određivanje se bazira na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti. Mjeri se električna provodljivost 20%-tne otopine meda pomoću konduktometra (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene čaše volumena 50 mL, 100 mL
- odmjerna tikvica volumena 100 mL
- stakleni štapić za miješanje
- tehnička vaga tip 1111, Tehnica, Železniki
- konduktometar Mettler-Toledo 8603, Mettler-Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)

Priprema uzorka

Potrebno je odvagati 20 g bezvodnog meda, odnosno količina koja odgovara tabličnoj vrijednosti utvrđenoj prema udjelu vode za ispitivani uzorak.

Određivanje

Odvaži se potrebna masa meda u Erlenmeyer tikvicu od 100 mL i miješanjem otopi u deioniziranoj vodi. Nakon što se uzorak otopi ulije se deionizirane vode do oznake na tikvici od 100 mL. Zatim se sonda za mjerenje uroni u tikvicu i izmjeri provodnost. Očitavanje se izvodi pri 20 °C. Pri korekciji za svaki stupanj iznad 20 °C potrebno je oduzeti 3.2% vrijednosti, a za svaki stupanj ispod 20 °C potrebno je dodati 3.2% vrijednosti.

3.2.4. Određivanje kiselosti u medu

Princip

Metoda se temelji na titraciji uzorka otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida uz dodatak fenoftaleina do pojave svijetlo ružičaste boje.

Korištene kemikalije

- otopina natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ (bez karbonata)

- 1%-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu, neutralizirana
- destilirana voda

Aparatura i pribor

- staklene čaše od 50 mL
- menzura volumena 100 mL
- stakleni štapići za miješanje
- aparatura za titraciju
- tehnička vaga tip 1111, Tehnica, Železniki

Određivanje

Potrebno je odvagati 10 g uzorka i otopiti ih u 75 mL deionizirane vode. Nakon čega kreće postupak titracije s otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida (IHC, 2009).

Izračunavanje

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

$$kiselost = 10 \times V \quad [1]$$

pri čemu je:

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

3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera

Princip

Izravno reducirajući šećeri, koji se još naziva prirodni invert, određuju se na osnovu reducirajućih svojstava monosaharida, glukoze i fruktoze. Pod određenim uvjetima oni reduciraju bakrov sulfat (CuSO₄) odnosno Fehlingovu otopinu u bakrov(I) oksid (Cu₂O) koji se odvaja te se može odrediti gravimetrijski (vaganjem) ili titracijski (otapanjem otopinom NH₄Fe(SO₄)₂ te titracijom s KMnO₄). Nakon toga se iz empirijskih tablica očitaju pripadajući udjeli šećera (IHC, 2009).

Korištene kemikalije

- 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 (NaOH) u litri destilirane vode. Otopina se zatim filtrira.

- 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 NaOH/L, a zatim se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije (2 g/L) - standardna otopina.

- Otopina metilenskog modrog bojila

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

- Stipsa (alaun)

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 vode se odlije, a preostala pasta pohrani u boci s brušenim zatvaračem.

Aparatura i pribor

- laboratorijske čaše volumena 100 mL, 250 mL

- plamenik

- azbestna mrežica

- stakleni lijevak

- stakleni štapić za miješanje

- laboratorijska špatula

- odmjerne tikvice volumena 100 mL, 200 mL
- Erlenmeyerova tikvica volumena 100 mL, 300 mL
- porculanski filter
- stakleni filter (po. 4)
- menzura volumena 100 mL
- bireta volumena 50 mL
- vodena kupelj
- odsisna boca
- sisaljka uz vodeni mlaz
- zračna sušnica tip ST-01/02, Instrumentaria, Zagreb
- eksikator
- analitička vaga tip 2615, Tehnica, Zagreb

Priprema uzorka

Postupak I: izvaže se 25 g (W_1) homogeniziranoga meda i prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. Doda se 5 mL stipse i tikvica se nadopuni vodom do oznake, pri temperaturi od 20°C. Otopina se nakon toga filtrira. Nakon toga se otpipetira 10 mL pripremljenog uzorka pod u odmjernu tikvicu od 500 mL i nadopunimo destiliranom vodom do oznake na tikvici (razrijeđena otopina meda).

Postupak II: izvaže se 2 g (W_2) homogeniziranoga meda, prenese u odmjernu tikvicu volumena 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se nadopuni vodom do oznake (otopina meda). Zatim se odmjeri 50 mL otopine meda i njoj dodamo destilirane vode do 100 mL (razrijeđena otopina meda).

Standardizacija Fehlingove otopine

Fehlingova otopina se standardizira tako da se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B, nakon čega se te otopine pomiješaju. Takva pripremljena 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

Dodavanjem određene količine vode prije početka titracije postiže se da je ukupni volumen tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije 35 mL. Pravilnikom za med propisuje se više od 60% reduciranih šećera (računatih kao invertni šećer) zbog čega je potrebno prvo napraviti titraciju kako bi se utvrdio točan volumen vode koji se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom volumenu. Volumen potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog volumena razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji.

5 mL Fehlingove otopine A prenese se u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu od 50 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovučca i 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Pripremljena mješavina zagrijava se do vrenja, pa dvije minute polako vrije i za to vrijeme doda se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završi za tri minute, ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok ne iščezne boja indikatora. Potrošeni volumen razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

Određivanje

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

Izračunavanje

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

- postupak I:
$$C = \frac{25}{W_1} \times \frac{100}{Y_1} \quad [2]$$

- postupak II:
$$C = \frac{25}{W_2} \times \frac{100}{Y_2} \quad [3]$$

pri čemu je:

C - invertni šećer (g)

$W_{1,2}$ - masa uzorka (g)

$Y_{1,2}$ - volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

3.2.6. Određivanje udjela saharoze

Princip

Ugljikohidrati su velike biološke molekule i prema svojim redukcijskim sposobnostima mogu biti izravno reducirajući i oni koji se moraju prvo invertirati tj. hidrolizirati na reducirajuće monosaharide. Nereducirajući šećeri određuju se pomoću Fehlingove otopine (alkalna otopina bakar (II)-sulfat-pentahidrata i kalij-natrij-tartarat-tetrahidrata). Metoda se temelji na određivanju inverzije šećera prije i nakon hidrolize (IHC, 2009).

Korištene kemikalije

- Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reducirajućih 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

Odvaže se 2 g homogeniziranog meda i prenese u odmjernu tikvicu. Zatim se otopi u destiliranoj vodi nakon čega se tikvica nadopuni vodom do volumena 200 mL (otopina meda).

Hidroliza uzorka

U odmjernu tikvicu od 100 mL prenese se 50 mL otopine meda i sadržaju tikvice se doda 25 mL destilirane vode. Takav pripremljeni uzorak zagrijava se do temperature od 65°C u kipućoj vodenoj kupelji. Potom se tikvica izvadi iz kupelji i doda joj se 10 mL solne kiseline. Otopinu hladimo 15 minuta. Nakon toga, podesimo temperaturu na 20°C i neutraliziramo otopinu otopinom 5 mol NaOH/L, uz upotrebu lakmus papira kao indikatora. Ponovno je

ohladimo (20°C) te se tikvica nadopuni vodom do volumena 100 mL (razrijeđena otopina meda).

Određivanje

Određivanje je isto kao i kod određivanje reducirajućih šećera, a odnosi se na prethodnu titraciju i postupak određivanja količine invertnog šećera prije inverzije (IHC, 2009).

Izračunavanje

Prvo se izračunava 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.

3.2.7. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu

Princip

Metoda određivanja udjela hidroksimetilfurfurala 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).

Korištene kemikalije

- 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.

- 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.

- Carrezova otopina I

U 100 mL vode otopi se 15 grama kalij heksacijanoferata (II).

- Carrezova otopina II

30 grama cink acetata otopi se u 100 mL vode.

Izvaži se 10,0 grama meda, otopi u 20 mL vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Zatim se doda 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, a prvih 10 mL filtrata se baci. Ostatak analize se odmah treba dovršiti. U slučaju da su uzorci vrlo bistri, pročišćavanje Carrezovim otopinama nije potrebno.

Aparatura i pribor

- odmjerne tikvice volumena 50 mL i 100 mL

- epruvete

- laboratorijska čaša volumena 50 mL

- filter papir

- kivete promjera 1 cm

- spektrofotometar UV-1280, Shimadzu (Kyoto, Japan)

- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)

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 do 4 minute, kada intenzitet boje dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm (IHC, 2009).

Izračunavanje

$$HMF = \frac{192 \times A \times 10}{m} \quad [4]$$

pri čemu je:

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent eksitincije

A - apsorbancija

m - masa meda

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada je ispitivanje fizikalno - kemijskih parametra i usporedba uniflornog (bagremovog) i multiflornog, odnosno cvjetnog meda. U tablicama 3 (bagremov med) i 4 (cvjetni med) prikazani su dobiveni rezultati po parametrima za svaki uzorak.

Prvotno, određen je maseni udjel vode u uzorcima te su rezultati prikazani na slici 3. Izmjerena je električna provodnost meda (slika 4), te su određene kiseline (slika 5) u uzorcima meda, za dobivene vrijednosti izračunata prosječna vrijednost rezultata i standardna devijacija. Nadalje, u analiziranim uzorcima određen je maseni udjel reducirajućih šećera i maseni udjel saharoze, rezultati su prikazani u slika 6 i slika 7. Na slici 8 je prikaz prosječne vrijednosti za rezultate mjerenja hidroksimetilfurfurala u bagremovom i cvjetnom medu.

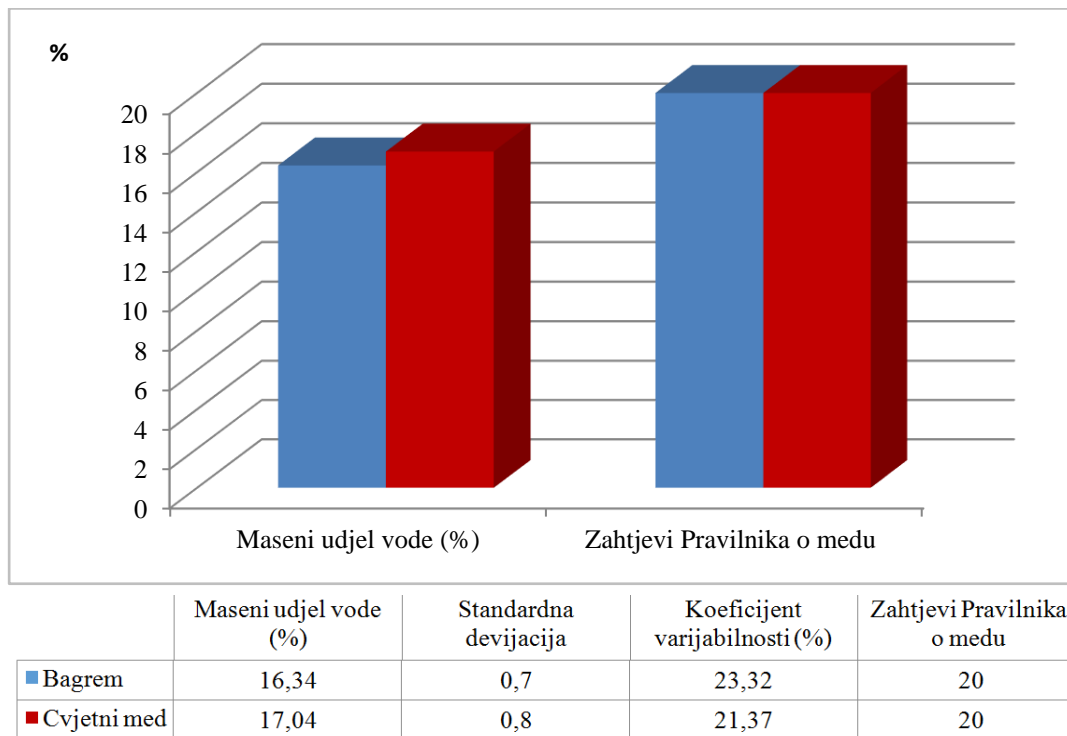
Tablica 3. Prikaz rezultata fizikalno - kemijske analize bagremovog meda

Uzorak (bagrem)	Maseni udjel vode (%)	Električna provodnost (mS/cm)	Kiselost (mmol/kg)	Maseni udjel reducirajućih šećera (%)	Maseni udjel saharoze (%)	Maseni udjel HMF-a (mg/kg)
1	16,16	0,218	22,05	66,36	1,94	2,62
2	17,28	0,108	10,06	65,71	2,98	1,54
3	17,6	0,225	15,26	69,53	1,49	1,90
4	17,32	0,157	15,30	67,20	2,65	1,10
5	15,92	0,184	11,08	64,96	2,87	0,54
6	16,12	0,126	9,37	66,56	2,96	1,20
7	17,24	0,126	11,39	67,08	2,69	1,02
8	16,44	0,110	9,07	67,30	2,37	1,14
9	15,36	0,175	10,66	66,65	2,38	2,37
10	16,64	0,159	11,31	66,77	2,66	0,00
11	16,16	0,151	10,27	63,63	3,62	0,98
12	17	0,137	10,35	70,90	1,87	0,90
13	16	0,166	12,17	61,95	1,61	0,00
14	17,08	0,170	14,14	67,55	2,43	1,29
15	15,04	0,103	7,58	65,92	4,50	0,55
16	15,84	0,117	9,88	63,72	2,39	0,75
17	14,68	0,110	9,27	64,34	4,38	0,71
18	17,28	0,140	12,25	63,88	1,56	1,14
19	16,16	0,158	11,57	68,44	1,75	1,26
20	16,2	0,274	15,15	64,75	1,57	0,45
21	16,97	0,169	11,23	64,37	1,41	0,73
22	16,16	0,138	11,93	62,23	1,94	5,25
23	16,9	0,157	12,07	64,50	1,57	0,00
24	16,64	0,140	11,03	65,34	2,47	0,83
25	16,4	0,146	12,08	63,56	2,97	6,01
26	16,68	0,130	10,16	73,51	3,08	1,76
27	15,92	0,105	9,66	68,41	4,76	1,31
28	16,16	0,136	10,12	66,20	0,96	1,67
29	15,53	0,113	9,00	69,74	2,19	0,00
30	16,04	0,156	12,20	66,50	2,98	0,82
31	15,84	0,166	11,06	77,67	4,52	0,86
32	16,4	0,140	10,13	61,01	1,80	0,77
33	16,97	0,110	7,92	67,83	3,51	1,37
34	15,08	0,101	10,38	66,86	6,14	0,92
35	16,83	0,113	8,96	66,65	2,58	1,15

Tablica 4. Prikaz rezultata fizikalno - kemijske analize cvjetnog meda

Uzorak (cvjetni med)	Maseni udjel vode (%)	Električna provodnost (mS/cm)	Kiselst (mmol/kg)	Maseni udjel reducirajućih šećera (%)	Maseni udjel saharoze (%)	Maseni udjel HMF-a (mg/kg)
1	18,04	0,418	17,14	67,43	1,96	2,95
2	17,44	0,226	14,48	64,34	0,92	1,92
3	18,04	0,426	17,12	60,38	1,85	3,01
4	16,6	0,556	21,23	65,30	1,02	3,53
5	17	0,390	24,94	69,64	1,14	4,65
6	16,97	0,688	24,07	65,74	1,42	4,06
7	15,92	0,482	22,31	64,32	1,77	7,79
8	17,2	0,555	17,36	62,92	1,67	0,00
9	16,48	0,584	21,42	64,59	1,24	1,30
10	16,9	0,389	23,83	68,07	1,14	0,79
11	17,24	0,645	17,83	62,74	2,09	0,86
12	16,4	0,283	14,53	67,58	1,25	0,00
13	16,93	0,621	25,45	65,00	1,20	0,00
14	17,8	0,420	28,86	66,12	1,34	0,40
15	16,93	0,282	14,91	63,10	1,22	0,00
16	17,8	0,379	30,39	60,85	1,33	0,00
17	16,32	0,305	16,38	60,44	0,94	0,00
18	16,56	0,585	16,24	61,36	0,90	0,00
19	16,97	0,530	18,09	61,36	1,50	2,03
20	19,04	0,255	18,96	62,13	2,27	0,35
21	17,36	0,394	14,03	64,60	2,18	0,97
22	17,2	0,247	14,07	68,83	2,83	0,50
23	16,97	0,722	17,51	65,74	2,37	0,00
24	17,04	0,239	16,00	60,32	2,75	1,48
25	18,52	0,195	15,05	68,74	3,39	0,44
26	16,68	0,231	11,90	69,87	3,89	0,34
27	16,76	0,647	11,31	69,61	3,92	0,31
28	15,76	0,493	27,78	75,78	0,66	13,34
29	17,28	0,231	13,81	72,16	2,11	0,00
30	15,64	0,426	20,79	72,05	1,91	0,32
31	17,24	0,280	16,97	71,75	2,07	0,00
32	16,83	0,379	18,01	66,19	2,13	0,00
33	17,76	0,612	30,75	72,19	1,89	0,41
34	15,04	0,682	10,00	70,88	3,26	0,00
35	17,72	0,214	16,22	73,89	2,05	0,64

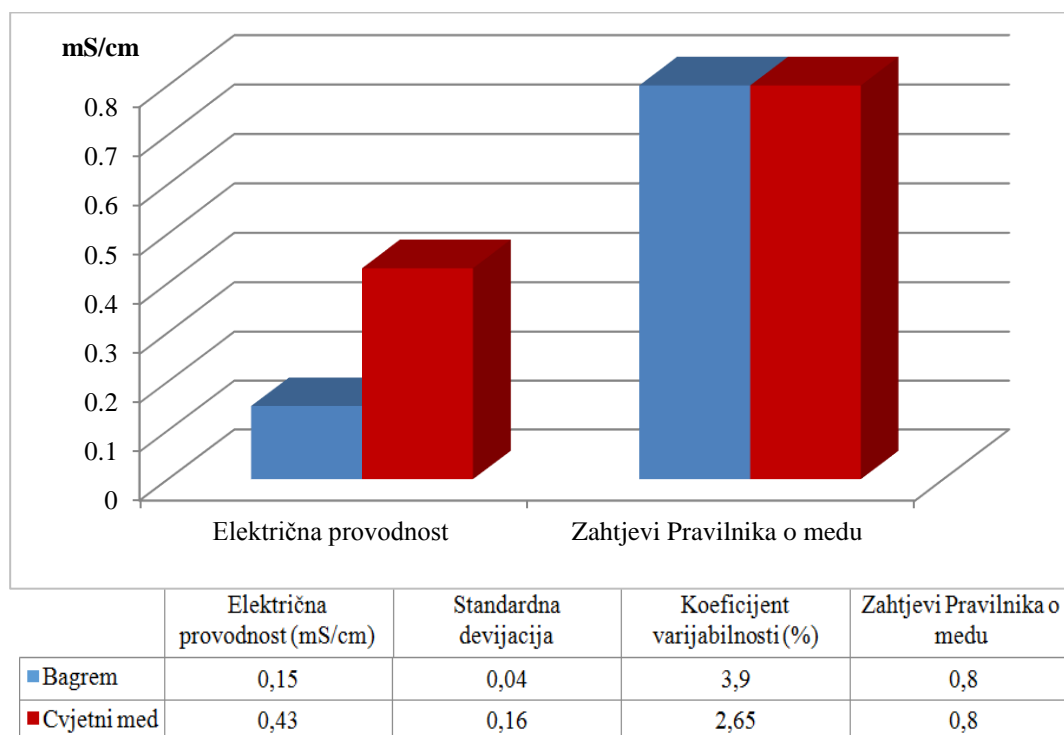
4.1. MASENI UDIO VODE



Slika 3. Prikaz rezultata masenog udjela vode u uzorcima bagremovog i cvjetnog meda

U analiziranim uzorcima maseni udio vode iznosio je za bagremov med 16,34%, te 17,04% za cvjetni med (slika 3). Pravilnikom o medu (53/15) za obje vrste meda gornja granica masenog udjela vode iznosi 20%, stoga se može reći da su sukladni zahtjevima Pravilnika. Slične rezultate za bagremov med dobili su i Uršulin Trstenjak i suradnici (2017) koji su ispitali maseni udio vode u 200 uzoraka bagrema sa područja sjeverne Hrvatske 2009. i 2010. godine, a udio se kretao od 16,78% do 17,01%. Na području Srbije iz 2009. godine udio vode se kretao u nešto većem rasponu od 13,90% do 20,57%, što ukazuje da ovo fizikalno svojstvo uvelike ovisi o klimatskim uvjetima tijekom sezone, procesu prerade kao i o skladištenju meda (Lazarević i sur., 2012). Rezultati ovog rada se poklapaju sa rezultatima Šarića i suradnika iz 2008. godine koji je za cvjetni med na području Hrvatske za udjel vode dobio prosječnu vrijednost od 17,05%, te s istraživanjem provedenim na medu s područja Slovenije kojeg su proveli Bertoncelej i suradnika (2011), gdje je dobivena vrijednost masenog udjela vode od 15,8%.

4.2. ELEKTRIČNA PROVODNOST



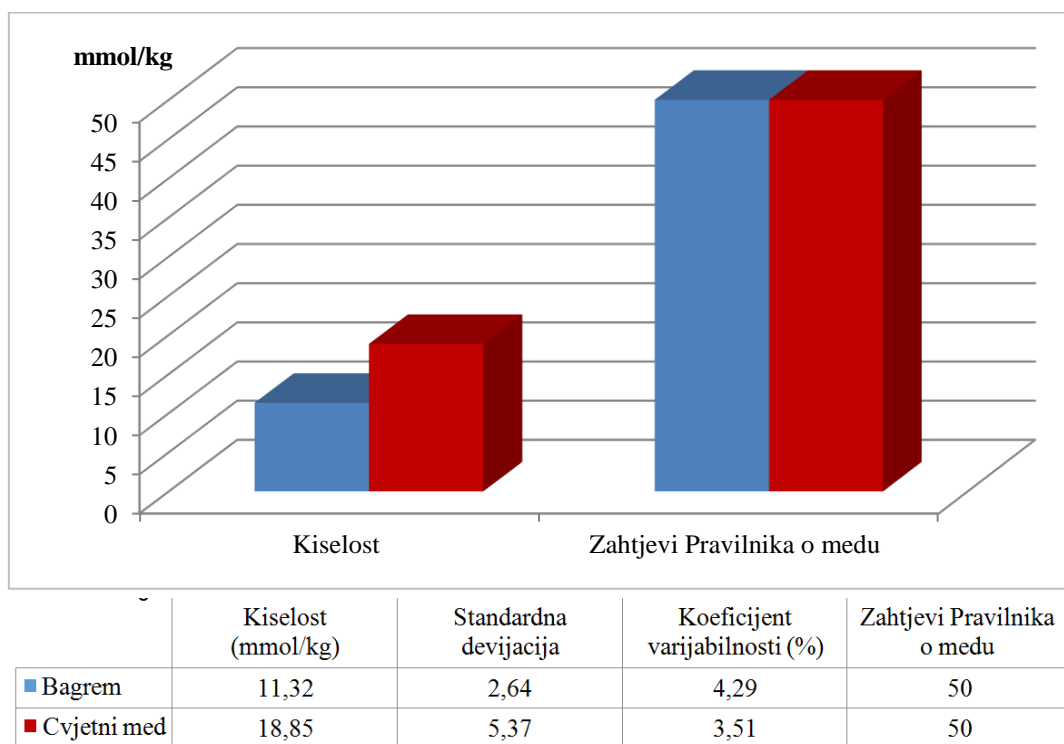
Slika 4. Prikaz rezultata električne provodnosti u bagremovom i cvjetnom medu

Na slici 4 prikazana je električna provodnost bagremovog meda i prosječna vrijednost iznosi $0,15 \pm 0,04$ mS/cm, što je znatno ispod onog što propisuje Pravilnik ($<0,8$). Dobiveni rezultati slažu se sa rezultatima dobivenim u istraživanju Živkov Baloš i suradnika (2018), gdje je prosječna vrijednost električne provodnosti za bagremov med iznosila $0,18 \pm 0,07$. Također, rezultat od $0,16 \pm 0,07$ mS/cm dobiven je 2012. godine u istraživanju Lazarević i suradnika, te $0,15$ mS/cm u istraživanju Šarića i suradnika 2008. godine.

Nadalje, iz slike 4 vidljivo je da je prosječna vrijednost za električnu provodnost cvjetnog meda iznosila $0,43 \pm 0,16$ mS/cm, što je također unutar vrijednosti koju propisuje Pravilnik. Ovakvi su rezultati u skladu s istraživanjem Živkov Baloš i suradnika (2018), koji su dobili prosječnu vrijednost od $0,46 \pm 0,18$. Za razliku od ovih istraživanja, druga ukazuju da električna provodnost cvjetnog meda može varirati, ovisno o sastavu peludnih zrnaca, tako je dobiven rezultat od $0,60 \pm 0,301$ mS/cm u istraživanju Šarića i suradnika (2008), te u istraživanju provedenom na medovina s područja Slovenije $0,55$ mS/cm (Bertoncelj i sur., 2011).

Iz dobivenih rezultata vidljivo je zašto se električna provodnost koristi u rutinskoj analizi pri određivanju vrsta meda, ona je ovisna o količini mineralnih tvari koje dolazi od peludnih zrnaca određene vrste od kojih je med napravljen, također povišena kiselost može biti rezultat prisutnosti kiselina (Kaškokiene i sur., 2010) te soli i proteina (Corbella i Cozzolino, 2005). Kod cvjetnog meda dolazi do većeg razilaženja u rezultatima što je normalno za poliflorni meda, razlog tomu je različit sastav nektara biljaka sa kojeg su pčele sakupljale na različitim područjima.

4.3. KISELOST



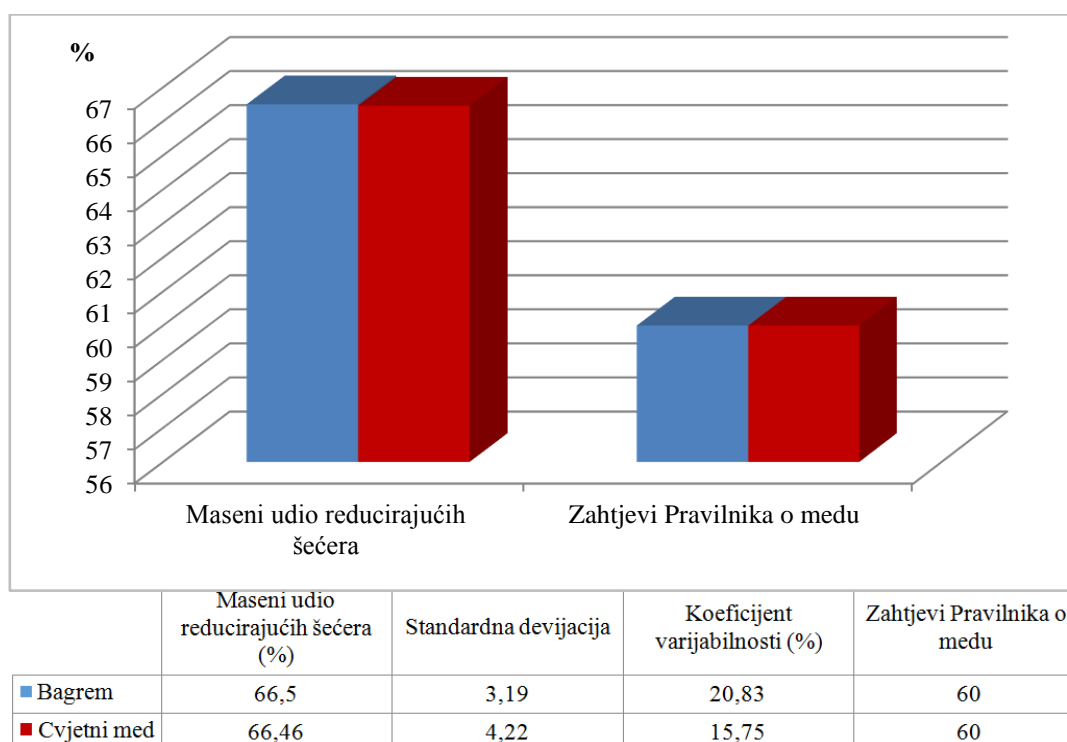
Slika 5. Prikaz rezultata kiselosti u bagremovom i cvjetnom medu

Analizom rezultata za kiselost, uočeno je da bagremov med ($11,32 \pm 2,64$ mmol/kg) ima manju kiselost od cvjetnog meda ($18,85 \pm 5,37$ mmol/kg). Obje vrste meda udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu, odnosno imaju kiselost manju od 50 mmol/kg. U istraživanju kojeg su proveli Vranić i suradnici (2017) na uzorcima meda iz Srbije je također bagremov med imao najnižu kiselost u 2016. godini od 8,23 mmol/kg, dok je cvjetni med imao kiselost od 23,59 mmol/kg. Veća vrijednost kiselosti (23,6%) za cvjetni med zabilježena je i u radu iz

2011. godine provedenom na cvjetnom medu s područja Slovenije (Bertoncelj i sur., 2011). U 2014. godini provedeno je istraživanje slično ovome radu i prosječna vrijednost kiselosti za bagremov med iznosila je $12,08 \pm 3,29$, a za cvjetni med $21,12 \pm 6,60$ (Prica i sur., 2014). Šarić i suradnici su zabilježili rezultat od 7,6 mmol/kg za kiselost bagremovog meda iz 2005. godine. U istom istraživanju dobivena je znatno niža vrijednost od 12,1 mmol/kg od one dobivene u ovome radu za cvjetni med.

Kiselost je važan parametar određivanja organskih kiselina, često povećana koncentracija može biti pokazatelj fermentacije šećera u kiseline i kvarenje meda. Različite vrijednosti kiselosti u navedenim radovima i one dobivene u ovome radu, mogu se objasniti različitim porijeklom peluda u kojem su prisutne organske kiseline i neki anorganski ioni, geografskim porijeklom ali i samoj sezoni.

4.4. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA



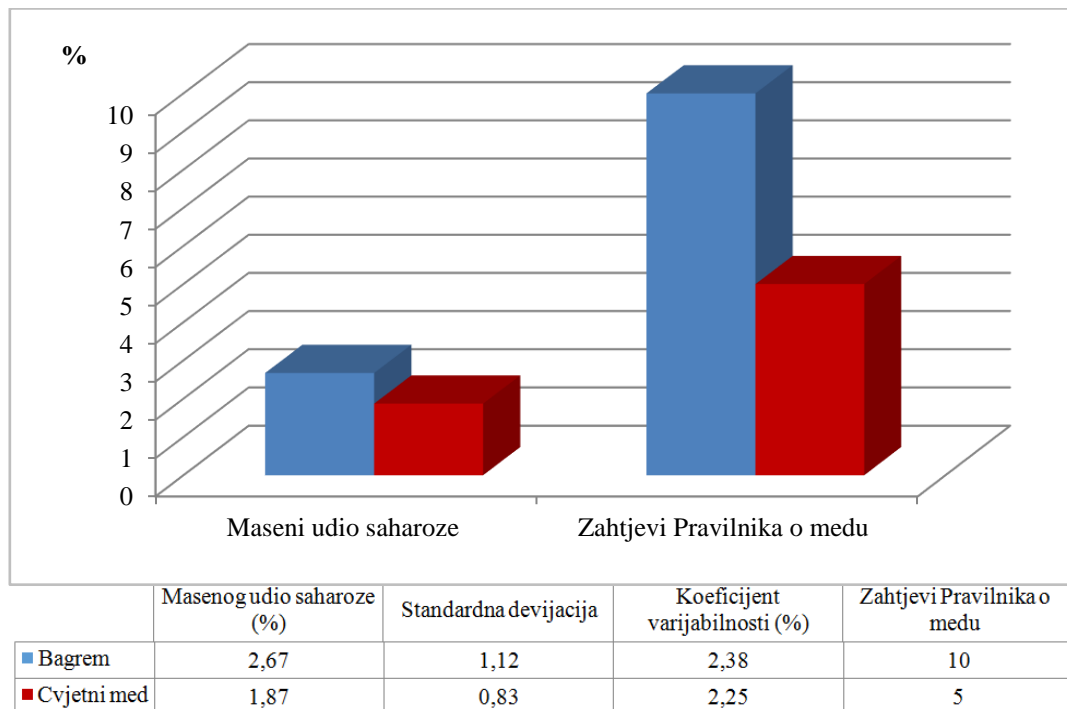
Slika 6. Prikaza rezultata masenog udjela reducirajućih šećera u bagremovom i cvjetnom medu

Prema Pravilniku udio reducirajućih šećera mora biti veći od 60% za bagremov i cvjetni med. Svi analizirani uzorci su zadovoljni ovaj kriterij, iako su kod cvjetnog meda uzorci 3, 16 i 17 imali granične vrijednosti od 60,38%, 60, 85% i 60,44% (tablica 4).

Prosječna vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera za bagrem iznosila je 66,5%, dok za cvjetni med 66,46% (slika 6). Dobiveni rezultati se slažu s istraživanjem Šarića i suradnika (2008) gdje je dobiven maseni udio reducirajućih šećera iznosio 67,4%. U istraživanju provedenom na području Bosne i Hercegovine iz 2017. godine, rezultati udjela reducirajućih šećera za bagremov med su bili značajno viši od dobivenih u ovome radu, 84% i 85% (Prazina i Mahmutović, 2017). Količina i odnos između ugljikohidrata koji se nalaze u medu primarno ovisi o bataničkoj vrsti od koje je med potekao i geografskom podrijetlu, ali i o sastavu i intezitetu lučenja nektara, te o klimatskim uvjetima i fiziološkom stanju pčela. To potvrđuju i rezultati ovog istraživanja gdje se raspon reducirajućih šećera kreće od 61,95% (uzorak 13) do 77,67% (uzorak 31). Do istih zapažanja su došli Uršulin Trstenjak i suradnici (2017) koji su zaključili da bagremov med na području Istre je bogatiji reducirajućim šećerima, prosječna vrijednost od 70,62%, dok bagremov med sa područja istočne i sjeverne Hrvatske ima prosječnu vrijednost od 68%.

Istraživanje koje je proveo Šarić sa suradnicima za cvjetni med za sezonu 2005. godine se slaže s rezultatom ovog istraživanja. Tada je prosječna vrijednost reducirajućih šećera bila 68,7%. Viša vrijednost je zabilježena u 2003. godini, 71,5% i 2004. godini, 71,6 % reducirajućih šećera.

4.5. MASENI UDIO SAHAROZE



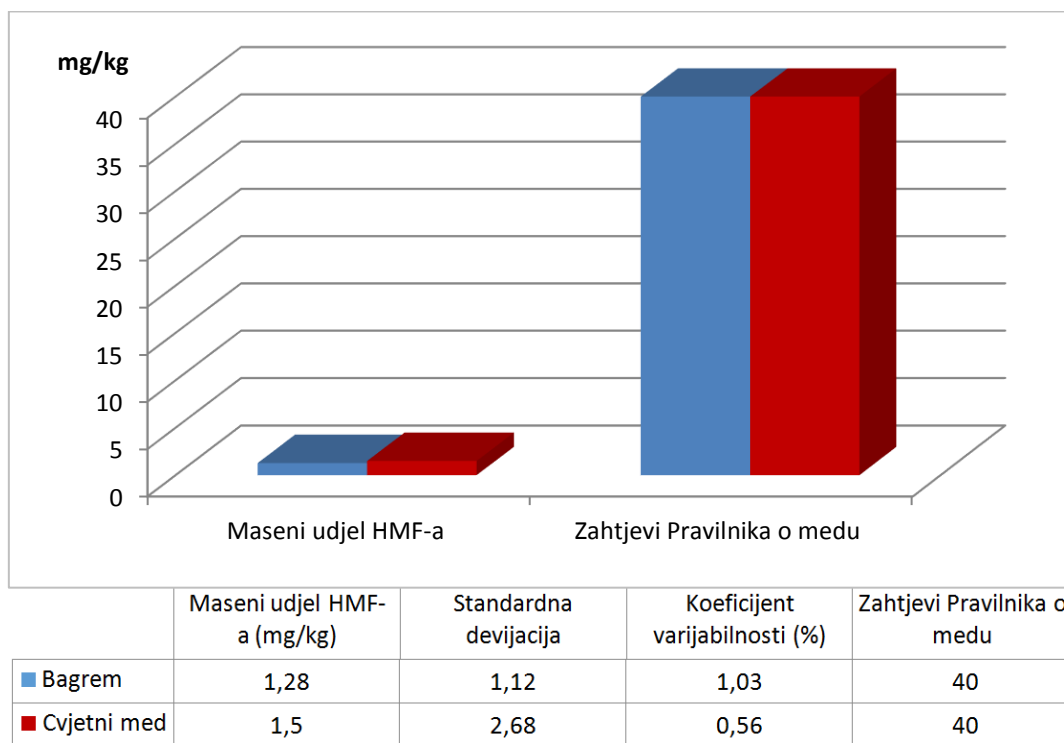
Slika 7. Prikaz rezultata masenog udjela saharoze u bagremovom i cvjetnom medu

Na slici 7 su prikazani rezultati masenog udjela saharoze. Određivanje ovog parametra je bitno jer je njime moguće odrediti patvorenje meda ili lošu praksu prilikom proizvodnje kao što je hranjenje pčela sa šećernim sirupom. Uzorci bagrema imaju prosječnu vrijednost od 2,67% saharoze i svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika. Ovaj rezultat se razlikuje od rezultata dobivenih u drugim radovima koji su se bavili sličnim istraživanjima. U radu Prazine i Mahmutović (2017), maseni udio saharoze u uzorcima bagrema je iznosio 3,6%, a u istraživanju Šarića i suradnika (2008) 2,4%. Veće vrijednosti masenog udjela saharoze zabilježene su u radovima Mărghitaş i suradnika (2009), 4,83% u bagremovom medu na području Rumunjske i Dellivers i suradnika (2004), 5,30% u uzorcima bagremovog meda na području Francuske. U Hrvatskoj su zabilježene i niže vrijednosti saharoze u medu iz 2009. i 2010. godine, gdje se maseni udio kretao 0,49% do 0,62% (Uršulin Trstenjak i sur., 2017).

Prema pravilniku o medu maseni udio saharoze mora biti manji od 5%. Svi uzorci u ovome istraživanju su zadovoljili taj zahtjev, a prosječna vrijednost saharoze je iznosila 1,87%. Sličan rezultat je dobiven u istraživanju na medu iz 2005. godine Šarića i suradnika, 1,5%. Gomes i suradnici (2010) dobili su vrijednost za cvjetni med koja je značajno veća od dobivene u ovome radu, te bi bila na granici da zadovolji zahtjeve našeg Pravilnika. Količina

šećera u tom radu iznosila je 9,7 grama u 100 grama proizvoda. Iz rezultata je vidljivo da u prosjeku bagremov med ima veću udio saharoze od cvjetnog meda.

4.6. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA



Slika 8. Prikaz rezultata masenog udjela hidroksumetilfurfurala u uzorcima bagremovog i cvjetnog meda

Prema zakonskoj regulativi dozvoljena količina hidroksumetilfurfurala u bagremovom i cvjetnom medu iznosi manje od 40 mg/kg. Svi analizirani uzorci su zadovoljni ovaj zahtjev, a prosječne vrijednosti su; za bagremov med 1,28 mg/kg i 1,50 mg/kg za cvjetni med. Veća količina HMF-a zabilježena je u bagremovom medu iz 2009. godine, od 3,56 do 5,92 mg/kg (Uršulin Trstenjak i sur., 2017) i u 2005. godini od 30,5 mg/kg (Šarić i sur., 2008). U radu koji je koristio uzorke cvjetnog meda na području Grčke iz sezone 2015-2016. zabilježen je raspon HMF-a od 2,4 do 51 mg/kg (Pasias i sur., 2017). Uspoređujući s ostalim rezultatima, može se zaključiti da uzorci koji su korišteni u ovome radu su svježi, nije bilo Maillardovih reakcija, te je med bio prikladno skladišten.

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je odrediti kvalitetu meda određivanjem fizikalno-kemijskih parametara i to kod bagremovog i cvjetnog meda s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

1. Svi uzorci bagremovog i cvjetnog meda zadovoljavaju kriterij Pravilnika o medu za maseni udio vode koji mora biti manji od 20%.
2. Električna provodnost bagremovog meda je bila niža (0,15 mS/cm) od cvjetnog (0,43 mS/cm), a svi uzorci obje vrste zadovoljavaju kriterij Pravilnika (<0,8).
3. Pravilnikom o medu propisano je da kiselost ne smije prelaziti 50 mmol/kg i niti jedan uzorak nije imao veću vrijednost od Pravilnikom navedene.
4. Maseni udio reducirajućih šećera u bagremovom medu i cvjetnom medu je sukladan zakonskoj regulativi.
5. Količina saharoze bila je veća u bagremovom medu (2,67%) od cvjetnog meda (1,87%), ali su obje vrste meda imale taj parametar u skladu s Pravilnikom.
6. Svi uzorci su pokazali nisku količinu hidroksimetilfurfurala, što ukazuje da nije bilo neželjenih promjena unutar meda.
7. Prema svim ispitanim fizikalno - kemijskim parametrima, svi uzorci su sukladni zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15) i u skladu su s drugim sličnim istraživanjima.

6. LITERATURA

- Anonymous <<http://valencia-international.com/pre-historic-taste-honey/>> Pristupljeno 29.4.2019.
- 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.
- Bertoncelj, J., Golob, T., Kropf, U., Korošec, M. (2011) Characterisation of Slovenian honeys on the basis of sensory and physicochemical analysis with a chemometric approach. *Int. J. Food Sci. Tech.* **46**, 1661 - 1671.
- Bilandžić, N., Gačić, M., Dokić, M., Sedak, M., Ivanec Šipušić, Đ., Končura, A., Tlak Gajger, I (2013) Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *J. Food Compos. and Anal.* **33**, 132 - 138.
- Bogdanov, S., Lüllmn, C., Martin, P. (1999) Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. *Mitt Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* **90**, 108 - 125.
- Bogdanov, S., Ruoff, K., Oddo, L. (2004) Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review, *Apidologie* **35**, 4 - 17.
- Codex Alimentarius Commission (2001). Revised Codex Standard for Honey, Codex STAN 12-1981, Rev.1 (1987), Rev.2 (2001).
- Corbella, E., Cozzolino, D. (2006) Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics. *LWT-Food Sci. Technol.*, 534-539.
- Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delegue, M. H., Dore, J. C. (2004) Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chem.* **86**, 305 - 312.
- Gomes, S., Dias, L. G., Moreira, L. L., Rodrigues, P., Estevinho, L. (2010) Psysicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. *Food Chem. Tox.* **48**, 544 - 548.
- International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <www.ihc-platform.net> Pristupljeno 20.04.2019.

- Kapš, P. (2013) Liječenje pčelinjim proizvodima - Apiterapija, Geromar, Brestovje.
- Kaškoniene, V., Venskutonis, P.R., Čeksteryte, V. (2010) Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *LWT-Food Sci. Technol.*, 801-807.
- Laktić, Z., Šukelja, D. (2008) *Suvremeno pčelarstvo*, Nakladni zavod Globus, Zagreb.
- Lazarević, K., Petrović, D., Milenković, M., Andrić, F., Tešić, Ž., Milojković Opšenica, D. (2012) Characterization and classification of Serbian honey based on their carbohydrate content. *Food Chem.* **132**, 2060 - 2064.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritsos, N., Sabatini, A. G. (2004) Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *J. Food Eng.* **64**, 9 - 21.
- Mahfuza Shalapa, U., Solayman, Md., Alam, N., Khalil, I., Hua Gan, S. (2018) 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health. *Chemistry Cent. J.* **12**, 35.
- Mărghitaș, L., Dezmirean, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L., Bogdanov, S. (2009) Physico-Chemical and Bioactive Properties of Different Floral Origin Honeys from Romania. *Food Chem.* **112** (4), 863 - 867.
- Miguel, M. G., Antunes, M. D., Faleiro, M. L. (2017) Honey as Complementary Medicine. *Integr. Med. Insights* **12**.
- National Honey Board (2005) Honey's Nutrition and Health Facts. Longmon, Colorado, USA. www.nhb.org, Pristupljeno 29.4.2019.
- Pasias, I., Kiriakou, I. K., Proestos, C. (2017) HMF and diastase activity in honeys: A fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chem.* **229**, 425 - 431.
- Persano Oddo, L., Piro, R. (2004) Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie* **35**: Suppl.1. 38 - 81.
- Pravilnik o medu (2015), *Narodne novine* **53**, Zagreb.

Prazina, N., Mahmutović, O. (2017) Analysis of biochemical composition of honey samples from Bosnia and Herzegovina. *Int. J. Reasearch in Applied, Natural and Social Sciences* **5**, 73 - 78.

Prica, N., Živkov Baloš, M., Jakšić, S., Mihaljev, Ž., Kartalović, B., Babić, J., Savić, S. (2014) Moisture and acidity as indicators of the quality of honey originating from vojvodina region. *Arhiv veterinarske medicine* **7**, 99 - 109.

Rodek, V. (2006) Med - nektar bogova. < <https://www.coolinarika.com/clanak/med-8211-nektar-bogova/>> Pristupljeno 29.4.2019.

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. Chromatogr. A*, 143 - 148.

Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterization and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technol. Biotech.* **46**, 355 - 367.

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

Škenderov, S., Ivanov. C. (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje (preveli Stamenović, B., Ivanova. K., Petrov, J.) Nolit, Beograd.

Tucak, Z., Bačić, T., Horvat, S., Puškadija, Z. (2005) Pčelarstvo III. dopunjeno i prošireno izdanje, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek.

Umeljić, V. (2016) Pčelarstvo, Naklada Uliks, Rijeka.

Uršulin Trstenjak, N., Puntarić, D., Levanić, D., Gvozdić, V. (2017) Pollen, Physicochemical, and Mineral Analysis of Croatian Acacia Honey Samples: Applicability for Identification of Botanical and Geographical Origin. *J. Food Quality*, 1-11.

Vahčić, N., Matković, D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <<http://www.pcelinjak.hr>> Pristupljeno 19.04.2019.

Vranić, D., Petronijević, R., Đinović Stojanović, J., Korićanac, V., Babić Milijašević, J., Milijašević, M. (2017) Physicochemical properties of honey from Serbia in the period 2014-2016. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science - 59th International Meat Industry Conference MEATCON2017, Zlatibor.

Živkov Baloš, M., Popov, N., Vidaković, S., Ljubojević Pelić, D., Pelić, M., Mihaljev, Ž., Jakšić, S. (2018) Electrical conductivity and acidity of honey. *Arhiv veterinarske medicine* **11**, 91 -101.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.


Ime i prezime studenta