

Kemijski sastav nekih uniflornih medova - sezona 2021

Šimić, Ena

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:159:664833>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**



Repository / Repozitorij:

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



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Nutricionizam**

**Ena Šimić
0108071630**

**KEMIJSKI SASTAV NEKIH UNIFLORNIH MEDOVA
– SEZONA 2021**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Analitika hrane

Mentor: prof. dr. sc. Nada Vahčić

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Nutricionizam

Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda
Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Nutricionizam

Kemijski sastav nekih uniflornih medova – sezona 2021

Ena Šimić, 0108071630

Sažetak: Cilj ovog rada bio je odrediti fizikalno-kemijske parametre 20 uzoraka meda s područja Republike Hrvatske iz 2021. godine i usporediti ih sa zahtjevima Pravilnika o medu (2015). Ispitani su sljedeći fizikalno kemijski parametri: maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze i maseni udio hidrokсимetilfurfurala (HMF) za uzorke meda od bagrema (4), kadulje (4), lipe (4), suncokreta (2), amorfe (1), heljde (1), uljane repice (1), mandarine (1), vrbe (1) i zlatošipke (1). Analiza je provedena metodama koje je propisala Međunarodna komisija za med. Obradom rezultata donesen je zaključak da svi uzorci zadovoljavaju kriterije propisane Pravilnikom o medu.

Ključne riječi: med, kemijski sastav meda, kvaliteta meda

Rad sadrži: 29 stranica, 3 tablice, 19 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Nada Vahčić

Pomoć pri izradi: ing. Renata Petrović, viši teh. sur. i Valentina Hohnjec, teh. sur

Datum obrane: 8. srpnja 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Nutrition

Department of Process engineering
Laboratory for measurement, regulation and control

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Nutrition

Chemical properties of certain unifloral types of honey from the 2021 season

Ena Šimić, 0108071630

Abstract: The aim of this paper was to determine the physico-chemical properties of 20 honey samples collected in the Republic of Croatia in 2021 and compare the obtained values with requirements of Croatian honey regulations. The following physico-chemical parameters were examined: mass fraction of water, acidity, electrical conductivity, mass fraction of reducing sugars, sucrose, and hydroxymethylfurfural, for certain types of honey: black locust (4), sage (4), linden (4), common sunflower (2), desert false indigo (1), buckwheat (1), rapeseed (1), mandarin (1), willow (1), and goldenrod (1). All of the used methods were appointed by the International Honey Commission (IHC). After the conducted analysis, it was concluded that all of the samples meet the requirements of honey regulations.

Keywords: honey, chemical properties of honey, honey quality

Thesis contains: 29 pages, 3 tables, 19 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Nada Vahčić, PhD, Full Professor

Technical support and assistance: Renata Petrović, eng., higher tech. assist.; Valentina Hohnjec, tech. assist.

Thesis defended: July 8, 2022

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. DEFINICIJA I VRSTE MEDA.....	2
2.2. CVJETNI ILI NEKTARNI MED.....	3
2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	6
2.3.1. UGLJIKOHIDRATI.....	6
2.3.2. VODA.....	7
2.3.3. OSTALE KOMPONENTE MEDA.....	7
2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA.....	11
2.4.1. KRISTALIZACIJA.....	11
2.4.2. VISKOZNOST.....	11
2.4.3. HIGROSKOPNOST.....	12
2.4.4. ELEKTRIČNA PROVODNOST.....	12
2.4.5. OPTIČKA AKTIVNOST.....	12
2.4.6. INDEKS REFRAKCIJE.....	13
2.4.7. SPECIFIČNA MASA MEDA.....	13
2.5 ZDRAVSTVENA SVOJSTVA MEDA.....	14

3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. MATERIJALI	15
3.2. METODE	15
3.2.1. PRIPREMA UZORKA	15
3.2.2. ODREĐIVANJE MASENOG UDJELA VODE	16
3.2.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI	16
3.2.4. ODREĐIVANJE KISELOSTI	17
3.2.5. ODREĐIVANJE UDJELA REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA	17
3.2.6. ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE	20
3.2.7. ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)	21
3.2.8. STATISTIČKA ANALIZA	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
5. ZAKLJUČCI	27
6. POPIS LITERATURE	28

1. UVOD

Med se smatra najsavršenijim proizvodom prirode jer se u njemu nalaze gotovo svi sastojci koji grade ljudski organizam. Koristi se od davnina zbog svoje nutritivne vrijednosti i zdravstvenih benefita. Pripisuju mu se antioksidacijska, antimikrobna i antiseptička svojstva.

Med ima složen kemijski sastav koji ovisi o mnogo faktora, tako da bi se moglo reći da nijedan uzorak meda nema isti sastav. Ipak, najzastupljeniji sastojci su šećeri i voda, pa se provode analize parametara kao što su određivanje masenog udjela vode, reducirajućih šećera, saharoze, hidroksimetilfurfurala, određivanje električne provodnosti i kiselosti kako bi se procijenila kvaliteta meda.

Cilj ovog rada bio je određivanje fizikalno – kemijskih parametara 20 uzoraka meda sakupljenih na području Republike Hrvatske iz 2021. godine i usporediti dobivene podatke sa zahtjevima Pravilnika o medu (2015).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I VRSTE MEDA

Prema Pravilniku (2015), „med jest prirodno sladak 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, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja.“

Med se može, prema Pravilniku (2015), podijeliti prema podrijetlu; načinu proizvodnje i/ili prezentiranja i na med za industrijsku uporabu.

Prema podrijetlu može se podijeliti na:

- 1) cvjetni ili nektarni med: med dobiven od nektara biljaka i
- 2) medljikovac ili medun: med dobiven uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka.

Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja dijeli se na:

- 1) 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;
- 2) med sa saćem ili med s dijelovima saća
- 3) cijedeći med: med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla;
- 4) vrcani med: med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla;
- 5) prešani med: med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45 °C;
- 6) filtrirani med: med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi.

Med za industrijsku uporabu je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan. (Pravilnik, 2017; Pravilnik, 2015)

2.2. CVJETNI ILI NEKTARNI MED

Cvjetni ili nektarni med proizvod je kojeg proizvode pčele od nektara medonosnih biljnih vrsta, a može biti uniflorni i multiflorni. Uniflorni med označava se prema određenoj biljnoj vrsti ako u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca iste biljne vrste. Iznimno se može označiti nazivom biljne vrste ako je udio peludnih zrnaca drugačiji, ali med mora posjedovati karakteristična senzorska svojstva za tu biljnu vrstu (miris, okus i boju). Multiflorni med je mješavina unifloernih vrsta meda različitih biljaka (Pravilnik, 2015; Pravilnik, 2009). Navedene su i opisane biljne vrste čiji med je analiziran u ovom radu.

Bagrem

Obični bagrem ili akacija (*Robinia pseudacacia*) listopadno je drvo iz porodica mahunarki (*Fabaceae*). Naraste do 30 m visine, a deblo mu je promjera do 50 cm. Cvjetovi su bijeli, mirisni, nalaze se na kratkoj peteljci, skupljeni su po 15-20 komada u duge, viseće grozdove. Cvate 10-15 dana u svibnju prije listanja. Oprašivanje vrše kukci, a nakon oprašivanja stvaraju se plodovi - viseće plosnate mahune. Bagrem se smatra jednom od najznačajnijih medonosnih biljaka u Europi. Stabla u nizinama i na plodnom zemljištu daju puno više nektara nego stabla u višim predjelima. Najjače luče kada nema vjetra te kada je vrijeme vedro i toplo, a temperatura iznad 16 °C. Bagremov med je svijetao, gotovo bezbojan, slabog mirisa i ugodnog blagog okusa. (Šimić, 1980.)

Kadulja

Ljekovita kadulja (*Salvia officinalis*) višegodišnja je polugrmovita biljka iz porodice usnača (*Lamiaceae*). Stabljike su povijene, razgranate, a dosegnu 70 cm visine. Listovi su jednostavni, svijetlozelene boje, a vjenčić je plave ili ljubičaste boje. Prirodno raste na kamenitim brdima u priobalnom području i na otocima Mediterana, ali zbog izuzetne ljekovite vrijednosti uzgaja se u cijelom svijetu. Med od kadulje je svijetložut, malo zelenkast, ima miris po cvijetu biljke, ukusan je i pomalo gorak. (Bučar, 2018.)

Lipa

Lipa (*Tilia*) rod je listopadnih stabala iz istoimene porodice lipa (*Tiliaceae*). Stabla su visoka do 40 m, listovi su srcoliki, a cvjetovi žuti i mirisni. Najznačajnije vrste lipa u Hrvatskoj su velelisna lipa (*Tilia platyphyllos*), sitnolisna lipa (*Tilia cordata*) i srebrnolisna lipa (*Tilia*

tomentosa). Lipa je značajna medonosna biljka, a najviše luči nektar kada nije izložena vjetru, kad je toplo, a vlažnost visoka. Lipin med je svijetložut do zelenkast, ukusan i pomalo gorak. (Bučar, 2018.)

Suncokret

Suncokret (*Helianthus annuus*) je jednogodišnja zeljasta biljka iz porodice glavočika (*Asteraceae*). Stabljika je uspravna i čvrsta, a cvjetovi su skupljeni u velike glavice promjera i do 40 cm. Suncokret je dobra medonosna biljka, a medenju pogoduje stalno i lijepo vedro vrijeme. Med od suncokreta jantarno je žut, slabog mirisa po biljci i pomalo trpkog okusa. (Šimić, 1980.)

Amorfa

Amorfa (*Amorpha fruticosa*) je listopadni grm iz porodice mahunarki (*Fabaceae*). Obično naraste 1-2 m, grane su šibolike, listovi dugi do 30 cm, a cvjetovi su skupljeni u uspravne metličaste cvatove tamno crvene do ljubičaste boje. Amorfa je cijenjena medonosna biljka, a med je tamno crvenkast i ugodnog okusa. (Šimić, 1980.)

Heljda

Heljda (*Fagopyrum esculentum*) je jednogodišnja zeljasta biljka iz porodice dvornika (*Polygonaceae*). Stabljika naraste do 120 cm visine, a s vremenom postane crvenkaste boje. Cvjetovi su bijele ili roza boje. Med od heljde jako je tamne boje, tamniji od svih drugih cvjetnih medova, a sadrži i najviše vode. Oštrog je mirisa i okusa. (Šimić, 1980.)

Uljana repica

Uljana repica ili vrzina repica (*Brassica napus*) dvogodišnja je zeljasta biljka iz porodice kupusnjača (*Brassicaceae*). Stabljika naraste do 150 cm visine, listovi su dugi do 40 cm, plavozeleni, a cvjetovi žute boje, skupljeni po 20-60 u uspravne grozdaste cvatove. Med uljane repice je svijetložut, a zbog jedinstvenog odnosa šećera (sadrži više glukoze od fruktoze) i velike količine peludi brzo se kristalizira. (Šimić, 1980.)

Mandarina

Mandarina (*Citrus reticulata*) je zimzeleno stablo iz porodice ruta (*Rutaceae*). Naraste do 3 m visine, listovi su tamnozeleni, a cvjetovi mirisni i bijele boje. Plod je okruglast, malo

spljošten, mesnat i sočan, narančaste i tanke kore. Med od mandarine rijetka je vrsta meda, svijetložute je boje i ima voćni i cvjetni miris i okus. (Bučar, 2018.)

Vrba

Vrba iva (*Salix caprea*) listopadni je grm ili niže stablo iz porodice vrba (*Salicaceae*). Naraste do 12 m visine, listovi duguljasti, lice im je tamnozeleno i sjajno, a naličje blijedo i prekriveno dlačicama. Cvjetovi su jednodomni i dvospolni. Cvate oko 10-15 dana u ožujku i travnju, pa se zbog rane cvatnje smatra dobrom biljkom za pčele. Vrbin med je žuto zelene boje i vrlo brzo kristalizira pri čemu mijenja boju u lagano sivkastu. (Bučar, 2018.)

Zlatošipka

Zlatošipka ili zlatnica (*Solidago*) je rod višegodišnjih biljaka iz porodice glavočika (*Asteraceae*). Rod ima oko 120 vrsta, većinom trajnica koje naseljavaju prostrana i sunčana mjesta. Kod nas je najraširenija vrsta *Solidago virgaurea* – obična zlatnica i jedina je autohtona vrsta zlatošipki u Hrvatskoj. Stabljika naraste do 100 cm visine, a cvjeta žutim cvjetovima sakupljenima u metlice. Med zlatošipke laganog je mirisa i okusa i zlatnožute boje. (Šimić, 1980.)

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med ima složeni sastav, a čini ga i do 200 različitih komponenata. (Čalopek i sur., 2016)
Neke komponente u med dodaju pčele, neke su podrijetlom iz biljke od koje je načinjen med, a neke komponente nastaju prilikom zrenja meda u saću. (FAO, 1996)

Najzastupljeniji sastojci meda su ugljikohidrati (većinom fruktoza i glukoza) i voda koji zajedno čine 99 % meda. Ostatak su proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome (hlapljivi spojevi) i razni derivati klorofila. Udio tih tvari u medu je vrlo mali (<1 %), no one znatno doprinose senzorskim i nutritivnim svojstvima meda. (Vahčić i Matković, 2009)

2.3.1. Ugljikohidrati

Ugljikohidrati su glavni sastojak meda i njihov udio je 73-83 %. Monosaharidi koji čine prosječno 88-95 % ugljikohidrata su glukoza i fruktoza, a medu daju slatkoću, energetska vrijednost i najviše utječu na njegova fizikalna svojstva (viskoznost, gustoću, ljepljivost, sklonost kristalizaciji, higroskopnost i mikrobiološku aktivnost). Udio fruktoze u medu je 33,3-40,0 % (prosječno 39,1 %), a glukoze 25,2-35,3 % (prosječno 30,3 %). Omjer fruktoze i glukoze (F/G) karakterističan je za pojedine vrste meda i u većini je slučajeva veći od 1,0. (Šarić, 2011)

Osim dva monosaharida u medu je identificirano 11 disaharida: saharoza, maltoza, izomaltoza, nigerzoza, turanoza, kobioza, laminoriboza, α - i β - trehaloza, gentiobioza, maltuloza i izomaltuloza, melibioza. Također je prisutno i 12 oligosaharida: erloza, melecitoza, α - i β - izomaltozilglukoza, maltotrioza, 1-kestoza, panoza, centoz, izopanoza, rafinoza, izomaltotetroza i izomaltopentoza. (Vahčić i Matković, 2009)

Prema Pravilniku (2015), količina fruktoze i glukoze (zbroj) u cvjetnom medu mora biti najmanje 60 g/100 g, a u medljikovcu, mješavinama mediljkovca i cvjetnog meda najmanje 45 g/100 g meda. Također, med ne smije sadržavati više od 5 g/100 g saharoze, osim ako se radi o medu bagrema (*Robinia pseudoacacia*), lucerne (*Medicago sativa*), biljke *Banksia*

menziesii, slatkovine (*Hedysarum* spp.), eukaliptusa (*Eucalyptus camadulensis*), biljaka *Eucryphia lucida*, *Eucryphia milliganii* i agruma (*Citrus* spp.), koji smiju sadržavati najviše 10 g/100 g saharoze ili o medu lavande (*Lavandula* spp.) i boražine (*Borago officinalis*), koji smiju sadržavati 15 g/100 g saharoze.

2.3.2. Voda

Voda je drugi najzastupljeniji sastojak meda, a njezin udio u medu kreće se između 15 i 23 %. Udio vode ovisi o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, snazi pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima pri preradi i čuvanju i o botaničkom podrijetlu meda. Udio vode značajno utječe na neka fizikalna svojstva meda (kristalizaciju, viskoznost, specifičnu masu). Med ima svojstvo higroskopnosti tako da količina vode u medu nije stalna već se mijenja za vrijeme čuvanja u ovisnosti o vlažnosti zraka. Udio vode smatra se najvažnijim parametrom kakvoće meda jer određuje stabilnost meda i otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) tijekom čuvanja. (Vahčić i Matković, 2009)

Prema Pravilniku (2015), u medu smije biti najviše 20 % vode, uz izuzetak meda od vrijeska (*Calluna vulgaris*) i meda za industrijsku uporabu općenito, koji smiju imati najviše 23 % vode i meda za industrijsku uporabu od vrijeska (*Calluna vulgaris*), koji smije imati najviše 25 % vode.

2.3.3. Ostale komponente meda

Ostale komponente meda, kada se izuzmu ugljikohidrati i voda, čine manje od 1,5 % sastava meda, a to su proteini i aminokiseline, enzimi, organske kiseline, vitamini i mineralne tvari, hidroksimetilfurfural (HMF) i fitokemikalije.

Proteini u medu mogu biti u obliku otopine aminokiselina ili u obliku koloida, a mogu biti podrijetlom iz peludi ili iz žlijezda slinovnica pčela. Udio proteina u medu je od 0 do 1,7 %. Med također sadrži 18 esencijalnih i neesencijalnih slobodnih aminokiselina čiji omjeri ovise o biljnoj vrsti. (Vahčić i Matković, 2009)

Jedna od karakteristika po kojoj se med razlikuje od ostalih zaslađivača je prisustvo enzima. Enzime u med dodaju pčele prilikom prerade nektara, potječu iz peluda, nektara ili kvasaca i

bakterija prisutnih u medu. Med sadrži invertazu, dijestazu (amilaza), glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime. Enzimi i proteini medu daju svojstva koja se umjetnim putem ne mogu proizvesti niti nadomjestiti. (Vahčić i Matković, 2009)

Organske kiseline utječu na miris i okus meda, a najčešće se nalaze u obliku estera. Med ih sadrži prosječno 0,57 %, a najzastupljenija je glukonska kiselina. Ukupna kiselost važan je pokazatelj kakvoće meda, a tamniji medovi imaju veću kiselost. pH vrijednost meda kreće se od 3,2 do 6,5. (Vahčić i Matković, 2009)

Nektar i pelud glavni su izvori vitamina u medu, tako da zastupljenost pojedinih vitamina najviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda. Med sadrži vitamine B skupine, vitamin C i vitamin K. Mineralne tvari su zastupljene prosječno 0,1 – 0,2 % u nektarnom medu, a najzastupljeniji je kalij. Med također sadrži i 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. Tamnije vrste meda bogatije su mineralnim tvarima. (Vahčić i Matković, 2009)

HMF (hidroksimetilfurfural) ciklički je aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju. Udio HMF-a u medu povećava se tijekom zagrijavanja i skladištenja iznad 20 °C, a također ovisi i o vrsti meda, pH vrijednosti, udjelu kiselina i vlage i izloženosti svjetlosti. Visoki udio HMF-a može biti pokazatelj zagrijavanja i neprikladnog skladištenja, a izrazito visok udio (iznad 100 mg/kg) može biti pokazatelj krivotvorenja meda. (Vahčić i Matković, 2009) Prema hrvatskom pravilniku maksimalna dozvoljena količina HMF-a je 40 mg/kg, s iznimkom medova s označenim podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova koji smiju imati najviše 80 mg/kg. (Pravilnik, 2015)

Fitokemikalije mogu imati pozitivan učinak na zdravlje čovjeka, a u medu potječu iz biljaka s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu. Fenolni spojevi su jedna od mnogobrojnih skupina spojeva prisutnih u medu, od kojih veliki broj čine flavonoidi. Flavonoidi su grupa sekundarnih biljnih fenolnih spojeva, a biljci služe kao zaštita od ultraljubičastog zračenja, biljojeda i patogena; kopigmenti privlače insekte i oprašivače i dr. Smatra se da flavonoidi imaju povoljan učinak pri sprječavanju i liječenju oboljenja kao što su tumori, srčano-žilne

bolesti i neurodegenerativni poremećaji. Također inhibiraju rast ili ubijaju mnoge sojeve bakterija, inhibiraju virusne enzime i uništavaju neke patogene protozoe. Količina flavonoida u medu može biti i oko 6000 µg/kg, u peludu oko 0,5 % i u propolisu 10 %. (Šarić, 2011) Flavonoidi koji se najčešće nalaze u medu su pinocembrin, apigenin, kamferol, kvercetin, galangin, krisin, pinobanksin, luteolin i hesperitin. (Vahčić i Matković, 2009)

Flavonoidi u medu imaju antioksidacijski učinak. Antioksidansi smanjuju rizik od oksidativnih oštećenja stanica uzrokovanim djelovanjem slobodnih radikala. Slobodni radikali su molekule koje u svojoj orbitali imaju nespareni elektron zbog čega su vrlo reaktivni i nestabilni, pa mijenjaju strukturu drugih molekula što ima za posljedicu oštećenje stanica. (Vahčić i Matković, 2009)

U Tablici 1. prikazan je kemijski sastav meda na 100 g.

Tablica 1. Kemijski sastav meda na 100 g (Bogdanov i sur., 2008)

Nutrijent	Količina
Energija	300 kcal
Voda	17,2 g
Proteini	0,3 g
Masti	0,0 g
Ugljikohidrati	79,7 g
Fruktoza	38,2 g
Glukoza	31,3 g
Saharoza	0,7 g
Melezitoza	< 0,1 g
Erloza	0,8 g
Oligosaharidi	3,1 g
Natrij (Na)	1,6 - 17 mg
Kalcij (Ca)	3 - 31 mg
Kalij (K)	40 - 3500 mg
Magnezij (Mg)	0,7 - 13 mg
Fosfor (P)	2 - 15 mg
Cink (Zn)	0,05 - 2 mg
Bakar (Cu)	0,02 - 0,6 mg
Željezo (Fe)	0,03 - 4 mg
Mangan (Mn)	0,02 - 2 mg
Krom (Cr)	0,01 - 0,3 mg
Selen (Se)	0,002 - 0,01 mg
Vitamin C	2,2 - 2,5 mg
Vitamin K	0,025 mg
Tiamin (B1)	0,00 - 0,01 mg
Riboflavin (B2)	0,01 - 0,02 mg
Piridoksin (B6)	0,01 - 0,32 mg
Niacin	0,10 - 0,20 mg

Pantotenska kiselina	0,02 - 0,11 mg
----------------------	----------------

2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Fizikalna svojstva meda su kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna provodnost, optička svojstva, indeks refrakcije i specifična masa. Fizikalna svojstva usko su povezana s kemijskim sastavom meda. Sastojci meda utječu na jedno svojstvo ili na više njih, pa je tako za očekivati da će vrijednosti nekih parametara pojedinih vrsta meda biti specifične i različite. (Škenderov i Ivanov, 1986)

2.4.1. Kristalizacija

Med kristalizacijom ne gubi ništa od svojih osobina i vrijednosti, ali zbog odbojnosti potrošača prema kristaliziranom medu ona se nastoji izbjeći. (Vahčić i Matković, 2009)

Med je prezasićena otopina glukoze koja spontano prelazi u stanje ravnoteže kristalizacijom suvišne količine glukoze u otopini. Tako glukoza gubi vodu, postaje glukoza monohidrat i prelazi u kristalni oblik. Voda koja je bila vezana za glukozu postaje slobodna, povećava se sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda, a zbog toga med postaje skloniji kvarenju i fermentaciji. (Vahčić i Matković, 2009)

Kemijski sastav meda – sastav šećera, tvari kao što su minerali, kiseline, proteini, ali i čestice prašine, peludi, saća i dr. utječu na kristalizaciju meda. Kristalizacija ovisi o koncentraciji šećera i omjeru glukoze i fruktoze. Što je više glukoze u odnosu na fruktozu, kristalizacija je brža. Med kristalizira na temperaturama između 10 i 20 °C, a najbolje je čuvati med na temperaturi nižoj od 11 °C, u dobro zatvorenoj posudi da ne dođe do apsorpcije vode i kristalizacije. (NHB, 2005)

2.4.2. Viskoznost

Viskoznost je stupanj tekućeg stanja meda i jedno je od temeljnih svojstava meda. Na viskoznost utječe sastav meda (najviše udio vode), bilje od koje potječe nektar, temperatura i broj i veličina kristala u medu. Što je veći udio vode, manja je viskoznost, a povećanjem temperature pri konstantnom udjelu vode viskoznost također smanjuje. Sastav ugljikohidrata

također utječe na viskoznost, tako da veći udio disaharida i trisaharida doprinosi većoj viskoznosti (Vahčić i Matković, 2009)

2.4.3. Higroskopnost

Higroskopnost je svojstvo privlačenja ili otpuštanja vlage, a ovisi o udjelu šećera i vode u medu i relativnoj vlažnosti zraka. Ovaj proces traje do uspostavljanja ravnoteže (58 % vlažnosti zraka i 17,4 % vode u medu). Fruktaza je higroskopnija od glukoze i drugih šećera, tako da visok udio fruktoze čini med higroskopnim. (Vahčić i Matković, 2009)

Čuvanjem meda u vlažnim prostorijama dolazi do povećanja masenog udjela vode u medu, a to čini med podložnijim fermentaciji i kvarenju, tako da je higroskopnost od velikog značaja i za pčelare i za potrošače. (Škenderov i Ivanov, 1986)

2.4.4. Električna provodnost

Električna provodnost fizikalna je veličina koja opisuje svojstvo neke tvari da provodi električnu struju. Električna provodnost meda ovisi o udjelu mineralnih tvari (pepela) i kiselina u medu, a što je veći njihov udio, veća je i električna provodnost. Mjeri se u milisiemensima po centimetru (mS/cm). (Mujić i sur., 2014). Električna provodnost služi za razlikovanje cvjetnog meda i medljikovca, uz iznimku meda od biljaka: planike (*Arbutus unedo*), vrijesa (*Erica* spp.), eukaliptusa (*Eucalyptus* spp.), lipe (*Tilia* spp.), vrijeska (*Calluna vulgaris*), manuke (*Leptospermum scoparium*) i čajevca (*Melaleuca* spp.). Tako cvjetni (nektarni) med smije imati električnu provodnost najviše 0,8 mS/cm, a medljikovac najmanje 0,8 mS/cm. (Pravilnik, 2015)

2.4.5. Optička aktivnost

Optička aktivnost je sposobnost neke tvari da zakreće ravninu polarizirane svjetlosti, a vodena otopina pčelinjeg meda je optički aktivna zbog nekih ugljikohidrata. Fruktaza zakreće ravninu polarizirane svjetlost ulijevo (pokazuje negativnu optičku aktivnost), a glukoza, svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (pokazuju pozitivnu optičku aktivnost). Tako cvjetni med zakreće polariziranu svjetlost ulijevo zbog većeg udjela fruktoze, a medljikovac

zakreće polariziranu svjetlost udesno zbog većeg udjela oligosaharida, a najviše melecitoze i erloze. (Vahčić i Matković, 2009)

2.4.6. Indeks refrakcije

Mjerenjem indeksa refrakcije određuje se udio vode u medu. Mjeri se refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Mjerenje se provodi pri 20 °C s korekcijama ako indeks refrakcije nije izmjeren pri toj temperaturi, a za izračunavanje udjela vode koriste se posebne tablice. (Vahčić i Matković, 2009)

2.4.7. Specifična masa meda

Specifična masa meda je omjer mase meda i mase iste količine vode, a najviše ovisi o udjelu vode u medu. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42. (Vahčić i Matković, 2009)

2.5 ZDRAVSTVENA SVOJSTVA MEDA

Med ima antimikrobnu, antivirusnu i antiparazitsku aktivnost. Ima bakteriostatski i bakteriocidni učinak protiv mnogo vrsta bakterija, uključujući i mnogo patogenih. Također se pokazalo da med inhibira virus *Rubella*, tri vrste parazita *Leishmania* i *Echinococcus*. Antimikrobni učinak meda posljedica je različitih tvari u medu kao što su enzimi katalaza i glukoza oksidaza, fenoli, flavonoidi ili parametri kao što su nizak pH ili niska aktivnost vode (količina vode kojom mikroorganizam raspolaže u reakcijama metabolizma). (Bogdanov i sur., 2008)

Antioksidativna svojstva meda dolaze od tvari kao što su enzimi glukoza oksidaza i katalaza, vitamini C i E, flavonoidi, fenolne kiseline, derivati karotenoida, organske kiseline i fitokemikalije. Zagrijavanjem se antioksidativna aktivnost meda bitno smanjuje jer se pri povišenoj temperaturi ne razgrađuju samo vitamini, već i druge antioksidativne tvari. (Vahčić i Matković, 2009)

Smatra se da bi med mogao imati zaštitnički utjecaj protiv metaboličkog sindroma. Metabolički sindrom skupina je metaboličkih poremećaja koji se očituju kao inzulinska rezistencija, abdominalna pretilost, visoka razina kolesterola u krvi i povišen krvni tlak. U nekim istraživanjima pokazalo se da med poboljšava metabolizam lipida, poboljšava osjetljivost na inzulin, snižava razinu glukoze u krvi i snižava krvni tlak. (Ramli i sur., 2018).

Pokazalo se i da med brže zacjeljuje manje opekline nego neki uobičajeni tretmani kao što su prekrivanje sterilnom gazom, parafinskom gazom i ostavljanje opekline nepokrivene. (Jull i sur., 2015.)

Medu se pripisuju svojstva kao što su i antimutagena i antitumorska aktivnost, protuupalna svojstva, utjecaj na imunitet, oralno zdravlje, zdravlje probavnog i kardiovaskularnog sustava i dr. Med sadrži komponente koje imaju povoljne učinke na zdravlje, što je poznato od davnina. Ipak, primjena meda u zdravstvene svrhe je ograničena budući da je provedeno malo istraživanja na ljudima o učinku meda na zdravlje. Također, različite vrste meda imaju različit sastav što otežava i istraživanja i terapijsku primjenu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom radu analizirano je ukupno 20 uzoraka meda s područja Republike Hrvatske iz 2021. godine, i to po četiri uzorka meda od bagrema, kadulje i lipe, dva uzorka meda od suncokreta i po jedan uzorak meda od amorfe, heljde, uljane repice, mandarine, vrbe i zlatošipke. Kod svih uzoraka meda provedena je analiza sljedećih fizikalno - kemijskih parametara: maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze i maseni udio hidroksimetilfurfurala (HMF).

Za provedene analize korištena je uobičajena laboratorijska oprema kao što su laboratorijske čaše, Erlenmeyerove tikvice i odmjerne tikvice različitih veličina, lijevak, stakleni štapić, pipeta, bireta, epruvete, vodena kupelj, filter papir, pH indikator, lakmus papir i toplomjer.

Korištene su sljedeće kemikalije: metilensko modro bojilo, fenolftalein, kalijev klorid (KCl), natrijev hidroksid (NaOH), bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), kalij-natrijev tartarat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$), klorovodična kiselina (HCl), saharoza, barbiturna kiselina, p-toluidin, izopropanol, octena kiselina, kalijev heksacijanoferat (II), cinkov acetat i etanol.

Korišten pribor i instrumenti za ispitivanje bili su: analitička vaga (tip 2615, Tehtnica Železniki, Slovenija), refraktometar (Modell I, Carl Zeiss, Njemačka), konduktometar (SevenGo SG3, Mettler Toledo, Švicarska) i UV-VIS spektrofotometar (UV - 1280, Shimadzu, Japan).

3.2. Metode

3.2.1. Priprema uzorka

Ovisno o konzistenciji meda, uzorci za analizu pripremaju se na razne načine. (IHC, 2009)

- 1) Ako je med u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa štapićem ili se protrese.
- 2) 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.

- 3) Ako se određuje dijasstaza ili hidrosimetilfurfural, med se ne zagrijava.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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 masenog udjela vode

Uzorak je pripremljen na način koji je opisan metodom pripreme uzorka meda za analizu, a zatim je indeks refrakcije određen refraktometrom pri temperaturi od 20 °C. Na temelju izmjerenog indeksa refrakcije izračunata je količina vode (% m/m) pomoću tablice za proračun udjela vode u medu.

Ako je indeks refrakcije određen na temperaturi različitoj od 20 °C, u obzir se uzima i korekcija temperature, i to: ako je temperatura viša od 20 °C – dodati 0,00023 za svaki °C, a ako je temperatura do 20 °C – oduzeti 0,00023 za svaki °C. (IHC, 2009)

3.2.3. Određivanje električne provodnosti

Električna provodnost mjeri se pomoću konduktometra. Konduktometar je standardiziran uranjanjem u otopinu KCl pri temperaturi od 20 °C.

Uzorak je pripremljen na način koji je opisan metodom pripreme uzorka meda za analizu. Pripremljena je 20%-tna otopina meda tako da je u maloj količini destilirane vode otopljeno 20 g meda, ta otopina je prebačena u odmjernu tikvicu od 100 mL i tikvica je dopunjena destiliranom vodom do oznake. 40 mL ovako pripremljene otopine stavljeno je u vodenu kupelj na 20 °C. Elektroda konduktometra isprana je preostalim dijelom otopine meda, uronjena u posudu s otopinom uzorka i očitana je električna provodnost. (IHC, 2009)

Električna provodnost uzorka meda izračunata je prema sljedećoj formuli [1]:

$$SH = K \times G [1]$$

gdje je:

SH - električna provodnost uzorka meda (mS/cm)

K - konstanta elektrode (1/cm)

G - provodnost (mS).

Rezultati se prikazuju s točnošću 0,01 mS/cm.

3.2.4. Određivanje kiselosti

Uzorak je pripremljen na način koji je opisan metodom pripreme uzorka meda za analizu. Odvagano je 10,00 g uzorka meda i otopljeno u 75 mL destilirane vode. Tako pripremljen uzorak titriran je, uz indikator fenolftalein, 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 [2]:

$$\text{kiselost} = 10 \times V [2]$$

gdje je:

V - broj potrošenih ml 0,1 mol (NaOH)/L za neutralizaciju 10,00 g meda.

3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera

Metoda se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom s pomoću otopine reduciranih šećera iz meda, 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 (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 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 $[K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \times 24H_2O]$ 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. - primjenljiv 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 (otopina meda).

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 da se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i pomiješa s 5 mL Fehlingove otopine B. Ta otopina mora potpuno reagirati s 0,05 g invertnog

šećera dodanog u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g/L).

Prethodna titracija:

Ukupni obujam tvari koja reagira na kraju reduksijske titracije mora biti 35 mL, a to se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka titracije. S obzirom na to da se Pravilnikom o medu 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 ("X mL") od 25 mL (25 mL - "X mL").

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 plovuća ili drugoga sličnog sredstva 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 plovuća ili drugoga odgovarajućeg sredstva 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 količina razrijeđene otopine meda obilježava se s "Y mL".

Izračunavanje:

Invertni se šećer izražava u g/100 g (%) i izračunava u ovisnosti o načinu pripreme uzoraka (postupak I. ili II.).

Ako se primijeni postupak I., upotrijebit će se formula [3]:

$$C = 25/W_1 \times 1000/Y_1 [3]$$

Ako se primijeni postupak II., upotrijebit će se formula [4]:

$$C = 2/W_2 \times 1000/Y_2 [4]$$

gdje je:

C - invertni šećer (g)

W_1, W_2 - masa uzetog uzorka (g)

Y_1, Y_2 - obujam razrijeđene otopine meda potrošenoga za određivanje (mL).

3.2.6. 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:

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

Priprema uzorka:

Postupak I.

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

Odmjeri se 10 mL te otopine i doda destilirane vode do obujma 250 mL - otopina meda (za određivanje saharoze).

Postupak II.

Izvaže se 2 g (W_2) homogeniziranog meda, prenese u odmjernu tikvicu i otopi u destiliranoj vodi pa se tikvica dopuni vodom do obujma 200 mL (otopina meda).

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 istovjetno s određivanjem reduciranih 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 [5]:

$$\text{masa saharoze, g/100 g} = (\text{količina invertnog šećera nakon inverzije} - \text{količina invertnog šećera prije inverzije}) \times 0,95. [5]$$

3.2.7. Određivanje udjela hidrosimetilfurfurala (HMF)

Metoda se temelji na reakciji hidrosimetilfurfurala s barbiturnom kiselinom i p-toluidinom, pri čemu nastaje ružičasta boja koja se mjeri na valnoj duljini od 550 nm. (IHC, 2009)

Reagensi koji se koriste u određivanju udjela HMF-a:

Otopina barbiturne kiseline pripremljena je tako da je izvagano 500 mg barbiturne kiseline i sa 70 mL vode preneseno u odmjernu tikvicu obujma 100 mL. Tikvica je stavljena u vodenu kupelj da se sadržaj otopi, zatim se ohladi, a tikvica je dopunjena vodom do oznake.

Otopina p-toluidina pripremljena je tako da je izvagano 10 g p-toluidina i postupnim zagrijavanjem u vodenoj kupelji otopljeno u približno 50 mL izopropanola. Sadržaj je prenesen u odmjernu tikvicu obujma 100 mL i dodano je 10 mL ledene octene kiseline. Tikvica je dopunjena izopropanolom do oznake nakon hlađenja. Otopina je čuvana na

tamnom mjestu i nije upotrebljavana najmanje 24 sata.

Carrezova otopina I pripremljena je tako da je 15 grama kalijevog heksacijanoferata (II) otopljeno u vodi i napunjeno vodom do oznake od 100 mL.

Carrezova otopina II pripremljena je tako da je 30 grama cinkovog acetata otopljeno u vodi i napunjeno vodom do oznake od 100 mL.

Uzorak je pripremljen tako da je izvagano 10,00 g meda i otopljeno u 20 mL vode. Otopina je kvantitativno prenesena u odmjernu tikvicu od 50 mL. Dodan je 1 mL Carrezove otopine I, 1 mL Carrezove otopine II i tikvica je dopunjena do oznake. Ako je bilo potrebno, dodana je 1 kap etanola za sprječavanje pjenjenja. Takva otopina filtrirana je kroz filter papir, s tim da je bačeno prvih 10 mL.

Za svaki uzorak pripremljene su dvije epruvete. U svaku je dodano po 2 mL uzorka i 5 mL p-toluidina. U jednu epruvetu dodan je 1 mL vode i ta epruveta služila je kao slijepa proba. U drugu epruvetu dodan je 1 mL otopine barbiturne kiseline. Cijela ova priprema trajala je najviše 1-2 minute. Nakon što je intenzitet boje dosegao svoj maksimum, nakon 3-4 minute, očitana je apsorbancija na 550 nm.

Udio hidroksimetilfurfurala (HMF-a) računa se prema sljedećoj formuli [6]:

$$\text{HMF} = 192 \times A \times 10 / m [6]$$

gdje je:

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

Udio HMF-a izražava se u mg/kg.

3.2.8. Statistička analiza

Statistička analiza dobivenih rezultata provedena je korištenjem Microsoft Excel programa, a statistički parametri koji su izračunati za neke vrste meda su srednja vrijednost, standardna devijacija i koeficijent varijabilnosti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 2. prikazane su dobivene vrijednosti određivanih fizikalno-kemijskih parametara meda od bagrema, kadulje i lipe (maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze i maseni udio HMF-a). Također je navedeno: srednja vrijednost, standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti i zahtjevi Pravilnikab(2015) za navedene parametre.

U Tablici 3. prikazane su dobivene vrijednosti određivanih fizikalno-kemijskih parametara meda od suncokreta, amorfe, heljde, uljane repice, mandarine, vrbe i zlatošipke (maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze i maseni udio HMF-a). Navedeni su i zahtjevi Pravilnika (2015) za navedene parametre.

Maseni udio vode u medu smije biti najviše 20%. U analiziranim uzorcima meda bagrema srednja vrijednost iznosila je 16,86 % sa standardnom devijacijom od 1,14 %. Srednja vrijednost u analiziranim uzorcima kadulje iznosila je 15,94 % sa standardnom devijacijom od 0,67 %. Srednja vrijednost u analiziranim uzorcima lipe iznosila je 16,26 %, a standardna devijacija 0,38 %. Od vrsta meda s po jednim uzorkom najveći udio vode imao je med zlatošipke (17,96 %), a najmanji udio med uljane repice (15,64 %). Izmjerene vrijednosti udjela vode u svim uzorcima zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).

Električna provodnost meda smije iznositi najviše 0,8 mS/cm, uz iznimku (od analiziranih vrsta) meda od lipe. Srednja vrijednost za analizirane uzorke meda od bagrema iznosila je 0,1619 mS/cm, uzorke od kadulje 0,3170 mS/cm, a za uzorke od lipe 0,7145 mS/cm. Za uzorke meda od bagrema, kadulje i lipe standardna devijacija iznosila je 0,0196 mS/cm, 0,0426 mS/cm, odnosno 0,0994 mS/cm. Od vrsta meda zastupljenih s po jednim uzorkom najveća izmjerena električna provodnost izmjerena je kod uzorka meda suncokreta (0,696 mS/cm), a najmanja kod meda amorfe (0,249 mS/cm). Najveća izmjerena vrijednost iznosila je 0,8680 mS/cm kod jednog uzorka lipe, no budući da med lipe spada u iznimke, sve izmjerene vrijednosti električne provodnosti zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).

Najveća dozvoljena vrijednost kiselosti u medu je 50 mmol/kg. Srednja vrijednost za analizirane uzorke meda od bagrema iznosila je 11,60 mmol/kg, za uzorke od kadulje 23,04 mmol/kg, a za uzorke od lipe 27,29 mmol/kg. Za uzorke meda od bagrema, kadulje i lipe

standardna devijacija iznosila je 2,46 mmol/kg, 4,89 mmol/kg, odnosno 3,63 mmol/kg. Od vrsta meda s po jednim uzorkom najveća izmjerena vrijednost kiselosti izmjerena je kod jednog uzorka meda suncokreta (37,70 mmol/kg), a najmanja kod meda heljde (17,10 mmol/kg). Izmjerene vrijednosti kiselosti u svim uzorcima zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).

Med smije sadržavati najmanje 60 g/100g (60 %) reducirajućih šećera, a najviše 5 g/100g (5 %) saharoze. U analiziranim uzorcima meda bagrema srednja vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera iznosila je 69,13 % (standardna devijacija 1,74 %), a saharoze 0,81% (standardna devijacija 0,81 %). U analiziranim uzorcima meda kadulje srednja vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera iznosila je 68,76 % (standardna devijacija 0,91 %), a saharoze 1,28% (standardna devijacija 0,32 %). U analiziranim uzorcima meda lipe srednja vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera iznosila je 68,98 % (standardna devijacija 1,00 %), a saharoze 1,20 % (standardna devijacija 0,37 %). Od vrsta meda s po jednim uzorkom svi uzorci imaju maseni udio reducirajućih šećera viši i od 70 %, osim uzorka meda od mandarine (66,85 %), a od navedenih vrsta najveći maseni udio saharoze ima heljda (1 %). Izmjerene vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera i masenog udjela saharoze u svim uzorcima zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).

Med smije sadržavati najviše 40 mg/kg HMF-a. Srednja vrijednost za analizirane uzorke meda od bagrema iznosila je 7,488 mg/kg, za uzorke od kadulje 6,144 mg/kg, a za uzorke od lipe 11,808 mg/kg. Za uzorke meda od bagrema, kadulje i lipe standardna devijacija iznosila je 5,891 mg/kg, 1,358 mg/kg, odnosno 13,803 mg/kg. Od vrsta meda s po jednim uzorkom najveća izmjerena vrijednost udjela HMF-a izmjerena je kod uzorka meda vrbe (21,120 mg/kg), a najmanja kod meda uljane repice (1,920 mg/kg). Izmjerene vrijednosti HMF-a u svim uzorcima zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).

Tablica 2. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima meda od bagrema, kadulje i lipe

Uzorak	Maseni udio vode (%)	Električna provodnost (mS/cm)	Kiselost (mmol/kg)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)
Bagrem 38	16,93	0,1832	14,04	70,57	0,00	4,800
Bagrem 54	16,16	0,1299	10,02	69,08	1,49	17,664
Bagrem 69	15,68	0,1657	8,39	70,57	0,00	3,840
Bagrem 86	18,68	0,1689	13,93	66,31	1,73	3,648
Srednja vrijednost	16,86	0,1619	11,60	69,13	0,81	7,488
Standardna devijacija	1,14	0,0196	2,46	1,74	0,81	5,891
Koeficijent varijabilnosti (%)	6,76	12,12	21,21	2,52	100,55	78,68
Zahtjev Pravilnika	<20	<0,8	<50	>60	<10	<40
Kadulja 1	16,64	0,3370	28,85	68,51	0,96	6,144
Kadulja 43	16,56	0,3230	26,29	70,25	1,01	4,224
Kadulja 99	15,40	0,3610	20,81	67,76	1,41	6,144
Kadulja 118	15,16	0,2470	16,22	68,51	1,74	8,064
Srednja vrijednost	15,94	0,3170	23,04	68,76	1,28	6,144
Standardna devijacija	0,67	0,0426	4,89	0,91	0,32	1,358
Koeficijent varijabilnosti (%)	4,18	13,45	21,24	1,33	24,82	22,10
Zahtjev Pravilnika	<20	<0,8	<50	>60	<5	<40
Lipa 2	16,64	0,6770	29,20	68,13	0,87	3,648
Lipa 68	15,84	0,5940	32,01	70,57	0,80	4,224
Lipa 111	15,92	0,7190	25,52	69,08	1,49	35,712
Lipa 114	16,64	0,8680	22,42	68,13	1,63	3,648
Srednja vrijednost	16,26	0,7145	27,29	68,98	1,20	11,808
Standardna devijacija	0,38	0,0994	3,63	1,00	0,37	13,803
Koeficijent varijabilnosti (%)	2,34	13,91	13,31	1,45	30,62	116,90
Zahtjev Pravilnika	<20	nema	<50	>60	<5	<40

Tablica 3. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima meda od suncokreta, amorfe, heljde, uljane repice, mandarine, vrbe i zlatošipke

Uzorak	Maseni udio vode (%)	Električna provodnost (mS/cm)	Kiselost (mmol/kg)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)
Suncokret 17	16,24	0,544	30,16	70,57	0,00	5,760
Suncokret 41	16,64	0,696	37,70	70,57	0,69	8,640
Amorfa	16,93	0,249	18,32	70,57	0,49	4,992
Heljda	16,56	0,360	17,10	70,57	1,00	3,648
Uljana repica	15,64	0,365	22,99	72,51	0,81	1,920
Mandarina	16,40	0,382	21,52	66,85	0,72	5,376
Vrba	17,80	0,504	23,81	70,57	0,00	21,120
Zlatošipka	17,96	0,408	31,25	70,45	0,12	4,608
Zahtjev Pravilnika	<20	<0,8	<50	>60	<5	<40

5. ZAKLJUČCI

Nakon analize fizikalno - kemijskih parametara 20 uzoraka meda prikupljenih s područja Republike Hrvatske u 2021. godini mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Prema Pravilniku (2015), količina vode u medu smije biti najviše 20 %. Svi ispitani uzorci zadovoljavaju ovaj kriterij.
2. Električna provodnost meda smije iznositi najviše 0,8 mS/cm, osim nekih iznimaka. Jedan uzorak ima veću vrijednost električne provodnosti, ali vrsta je navedena u iznimkama što znači da svi uzorci zadovoljavaju kriterij Pravilnika (2015).
3. Kiselost meda, prema Pravilniku (2015), ne smije biti veća od 50 mmol/kg, što svi uzorci meda zadovoljavaju.
4. Svi uzorci meda sadrže više od 60 g/100 g reducirajućih šećera i zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika (2015).
5. Pravilnikom (2015) je propisano da med smije sadržavati najviše 5 g/100 g saharoze, što svi uzorci zadovoljavaju.
6. Svi uzorci zadovoljavaju zahtjev Pravilnika (2015) da med smije sadržavati najviše 40 mg/kg HMF-a.

6. POPIS LITERATURE

Bekavac K. (2021) Parametri kvalitete meda od bagrema, lipe i kestena - sezona 2020. (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., Gallmann, P. (2008) Honey for nutrition and health: A Review. *Journal of the American College of Nutrition* **27**, 677–689. <https://doi.org/10.1080/07315724.2008.10719745>

Bučar M. (2018) Medonosne biljke primorske i gorske Hrvatske, Arhitekti Salopek, Petrinja.

Čalopek, B., Marković, K., Vahčić, N., Bilandžić, N. (2016) Procjena kvalitete osam različitih vrsta meda. *Veterinarska stanica: znanstveno-stručni veterinarski časopis* **47**, 317-325.

FAO (1996) Value-added products from beekeeping. FAO - Food and Agriculture Organization. https://www.apiservices.biz/documents/articles-en/value_added_products_from_beekeeping.pdf Pristupljeno 16. lipnja 2022.

IHC (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. IHC – International Honey Commission. <https://www.ihc-platform.net/ihcmethods2009.pdf> Pristupljeno 19. lipnja 2022.

Jull, A.B., Cullum, N., Dumville, J.C., Westby, M.J., Deshpande, S., Walker, N. (2015). Honey as a topical treatment for wounds. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, **3**, 5083. <https://doi.org/10.1002/14651858.CD005083.pub4>

NHB (2005) Honey: A Reference Guide to Nature's Sweetener. NHB - National Honey Board <https://honey.com/images/files/Detailed-Nutrition-Information.pdf> Pristupljeno 18. lipnja 2022.

Popović E. (2020) Parametri kvalitete različitih uzoraka meda (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Pravilnik (2009) Pravilnik o kakvoći uniflornog meda. Narodne novine 122, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_122_3018.html Pristupljeno 11. lipnja 2022.

Pravilnik (2015) Pravilnik o medu. Narodne novine 53, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html Pristupljeno 11. lipnja 2022.

Pravilnik (2017) Pravilnik o izmjenama pravilnika o medu. Narodne novine 47, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_05_47_1107.html Pristupljeno 11. lipnja 2022.

Ramli, N. Z., Chin, K. Y., Zarkasi, K. A., Ahmad, F. (2018). A Review on the Protective Effects of Honey against Metabolic Syndrome. *Nutrients*, **10**, 1009. <https://doi.org/10.3390/nu10081009>

Šarić G. (2011) Flavonoidi u medu – udjel i promjene tijekom skladištenja te njihov utjecaj na antioksidacijska svojstva meda (disertacija), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Šarić G., Marković K., Major N., Krpan M., Uršulin-Trstenjak N., Hruškar M. i sur. (2012) Changes of Antioxidant Activity and Phenolic Content in Acacia and Multifloral Honey During Storage. *Food Technology and Biotechnology* **50**, 434-441. <https://hrcak.srce.hr/94500>

Šarić G., Matković D., Hruškar M., Vahčić N. (2008) Characterisation and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technology and Biotechnology* **46**, 355-367. <https://hrcak.srce.hr/30411>

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

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

Vahčić N., Matković D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <https://pdfcoffee.com/kemijske-fizikalne-i-senzorske-karakteristike-meda-pdf-free.html>
Pristupljeno 13. lipnja 2022.

Izjava o izvornosti

Ja _____Ena Šimić_____ izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Vlastoručni potpis