

Kvaliteta cvjetnog meda s područja RH - sezona 2022

Jolić, Nevenka

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:159:853845>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023

Nevenka Jolić

**KVALITETA CVJETNOG MEDA S
PODRUČJA RH – SEZONA 2021**

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 prof. dr. sc. Nada Vahčić.

ZAHVALA

Zahvaljujem se na podršci i pomoći prilikom stvaranja ovoga rada Valentini Hohnjec teh.sur. i Renati Petrović, ing., djelatnicama Zavoda gdje je rad rađen te mentorici prof.dr.sc. Nadi Vahčić koja mi je neizmjereno pomogla prilikom pisanja rada svojim savjetima i susretljivošću.

Hvala mojoj obitelji na podršci, mome dečku, rodicama i prijateljima koji su bili uz mene u svim trenucima tijekom školovanja te mi dali vjetar u leđa

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

Diplomski sveučilišni studij: Upravljanje sigurnošću hrane

KVALITETA CVJETNOG MEDA S PODRUČJA RH – SEZONA 2022

Nevenka Jolić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058220801

Sažetak: Med predstavlja visoko vrijedan energetski proizvod koji je bitan u prehrani i zdravlju ljudi. On je vodena prezasićena otopina šećera, uglavnom sastavljena od fruktoze i glukoze, minerala, vitamina i ovisno o vrsti ispaše pčela sadržava i različit postotak peludnih zrna koja su osnovni pokazatelj izvornosti pčelinjeg proizvoda. Kroz povijest med je našao široku primjenu u različitim granama prehrambene industrije, farmacije i medicine. Iz tog razloga potrebno je poznavati fizikalno-kemijske značajke meda zbog kvalitete proizvoda te njegove prehrambene i zdravstvene vrijednosti, stoga je cilj ovoga istraživanja u uzorcima cvjetnog meda bio procijeniti kvalitetu obzirom na Pravilnik.

Ključne riječi: med, fizikalno-kemijske značajke,

Rad sadrži: 41 stranicu, 6 slika, 2 tablice, 39 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

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Draženka Komes (predsjednik)
2. prof. dr. sc. Nada Vahčić (menotr)
3. prof. dr. sc. Ksenija Marković (član)
4. prof. dr. sc. Ines Panjkota Krbavčić (zamjenski član)

Datum obrane: 07. srpnja 2023

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Quality Control
Laboratory for Food Quality Control
Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Safety Management

THE QUALITY OF FLOWER HONEY FROM THE AREA OF THE REPUBLIC OF CROATIA-
SEASON 2022

Nevenka Jolić, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058220801

Abstract: Honey is a highly valuable energy product that is essential in human nutrition and health. It is an aqueous supersaturated sugar solution, mainly composed of fructose and glucose, minerals, vitamins, and depending on the type of bee grazing, it also contains a different percentage of pollen grains, which are the basic indicator of the originality of the bee product. Throughout history, honey has found wide application in various branches of the food industry, pharmacy and medicine. For this reason, it is necessary to know the physical and chemical characteristics of honey due to the quality of the product and its nutritional and health value, so the goal of this research in flower honey samples was to assess the quality with regard to the Ordinance.

Keywords: honey, physical-chemicals characteristics

Thesis contains: 41 pages, 6 figures, 2 tables, 39 references,

Original in: Croatian

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

Mentor: Nada Vahčić, PhD, Full professor

Reviewers:

1. Draženka Komes, PhD, Full professor (president)
2. Nada Vahčić, PhD, Full professor (mentor)
3. Ksenija Marković, PhD, Full professor (member)
4. Ines Panjkota Krbavčić, PhD, Full professor (substitute)

Thesis defended: July 7th, 2023

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Definicija meda.....	2
2.2.1. Nektarni med.....	3
2.2.2. Medljikovac	4
2.3. Kemijski sastav meda	5
2.3.1. Ugljikohidrati.....	6
2.3.2. Voda.....	6
2.3.3. Proteini i aminokiseline	7
2.3.4. Organske kiseline.....	7
2.3.5. Enzimi	8
2.3.6. Hidroksimetilfurfural – HMF.....	8
2.3.7. Minerali i vitamini	9
2.4. Fizikalna svojstva meda.....	9
2.4.1. Kristalizacija	9
2.4.2. Viskoznost.....	10
2.4.3. Električna vodljivost	10
2.4.4. Indeks refrakcije.....	10
2.4.5. Higroskopnost	11
2.4.6. Optička svojstva.....	11
2.4.7. Specifična masa.....	11
2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA	12
2.6. NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA	13
2.7. PATVORENJE MEDA	14
2.8. SKLADIŠTENJE MEDA	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Materijali.....	17
3.2. METODE RADA.....	17
3.2.1. Priprema uzoraka za analizu	17
3.2.2. Određivanje masenog udjela vode u medu	18
3.2.3. Određivanje električne provodnosti u medu	18
3.2.4. Određivanje kiselosti u medu.....	19
3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera u medu	19
3.2.6. Određivanje masenog udjela saharoze u medu	22
3.2.7. Određivanje hidroksimetilfurfurala (HMF) u medu	23
3.2.8. Obrada podataka	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26

4.1. MASENI UDIO VODE	30
4.2. KISELOST.....	31
4.3. ELEKTRIČNA PROVODNOST.....	32
4.4. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA	33
4.5. MASENI UDIO SAHAROZE	34
4.6. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)	35
5. ZAKLJUČAK.....	37
6. LITERATURA	38

1.UVOD

Med je namirnica koja se koristi kao hrana i kao lijek. Iz povijesnih dana znamo kako su ga stare civilizacije cijenile te ga upotrebljavali na razne načine (prehrana, kozmetika, lijekovi). Grci su med smatrali hranom bogova, prikazivali su ga kao proizvod duge i zvijezda. Grčki filozof Aristotel je bio prvi koji je znanstveno proučavao razvoj pčela, te su njegovi spisi bili jedini izvor informacija na tu temu sve do kraja srednjeg vijeka. U mnogim religijama i kulturama, med je predstavljao mnogo više od hrane. Proizvod medonosne pčele vezivao se u svim kulturama svijeta uz sve što je sveto, korisno i ugodno pa je tako pčela našla svoje mjesto u svetim spisima, u Bibliji, u Kur'anu, indijskim Vedama. U jeziku i literaturi, religiji i narodnim vjerovanjima, med je često korišten kao simbol slatkoće. U čast pčelama i medu ispejvane su mnoge ode, pjesme, i ispisano je puno stihova.

Med je najsavršeniji proizvod prirode i sadrži gotovo sve sastojke koji grade ljudski organizam. Tijekom povijesti, med se koristio kao zaslađivač i lijek dok je danas masovna proizvodnja šećera „istisnula“ med i bacila ga u drugi plan. Med i njegovi proizvodi su prirodni proizvodi složenog sastava koji sadrže hranjive i ljekovite tvari te se razlikuje od ostalih industrijskih zaslađivača. Tajna proizvodnje meda je zapravo prirodni proces kod pčela koje ga nose u tijelu i organima za probavu te na taj način dobivamo krajnji produkt. Svi pokušaji miješanja industrijskog proizvedenog meda na kraju su dali loše rezultate. S obzirom na hranjive tvari koje sadrži, med je potrebno skalditišiti pravilno. Nepravilnim načinom skladištenja dolazi do razgradnje bioloških tvari u medu koje utječu na prehranbenu i zdravstvenu vrijednost meda. Med sadrži znatan udio jednostavnih šećera te ga tako ubrajamo u energetske namirnice. Ovisno o udjelu organskih kiselina, proteina i enzima, peludnih zrnaca i sl., razlikovati će se i fizikalno kemijska svojstva meda poput viskoznosti, specifične težine, kristalizacije itd.

Cilj ovog istraživanja bilo je određivanje fizikalno-kemijskih svojstava 43 uzoraka cvjetnog meda iz 2021 godine te procijeniti njihovu kvalitetu s obzirom na Pravilnik unutar svih parametara obzirom na provedeno istraživanje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA MEDA

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med se definira kao prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (lat. *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 stanice saća do sazrijevanja.

2.2. VRSTE I PODJELE MEDA

Med se dijeli na nekoliko osnovnih vrsta:

a) prema podrijetlu:

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

b) 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 med s dijelovima saća: med koji sadrži jedan ili više proizvoda u saću
- cijedeni med: med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla;
- vrcani med: med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla;
- prešani med: med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45 °C
- filtrirani med: med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi.

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

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, ili biti u stanju vrenja ili prevrilo, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015).

2.2.1. Nektarni med

Nektar pčele dobivaju iz nektara, slatke tekućine koju luče biljke nektarije. Prema položaju nektarije dijelimo na nektarske i nenektarske, odnosno cvjetne i izvancvjetne. Na količinu izlučenog nektara utječu dva čimbenika, unutarnji i vanjski. Unutarnji čimbenici su povezani sa biljkom, a to su: veličina, vrsta biljke, sorta, starost i stadij razvoja cvijeta, veličina površine nektarija, položaj cvijeta na biljci itd. Vanjski čimbenici su temperatura i vlažnost zraka, količina zraka odnosno vjetra, duljina dana, stanje tla itd. Nektar je otopina šećera, najzastupljeniji šećeri su glukoza, fruktoza i saharoza, no mogu se naći i oligosaharidi (rafinoza, turanoza, itd.). Osim šećera, nektar može sadržavati i spojeve dušika i fosfora, vitamine, pigmente, organske kiseline, minerale, aromatske spojeve, aminokiseline i enzime. Nektar može biti monofloran i polifloran. Monoflorni med sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu, dok je poliflorni med mješavina meda različitih vrsta. Razlikujemo i miješani med koji je mješavina medljikovca i nektarnog meda (Vahčić i Matković, 2009).

Najznačajnije vrste nektarnog meda u Republici Hrvatskoj su:

Bagremov med - bagrem (lat. *Robinia pseudoacacia L.*) po svojoj vrijednosti zauzima prvo mjesto, cvate u prvoj polovici svibnja. Cvatnja traje između 10 do 12 dana. Za uspješnu cvatnju bagrema bitno je da ne prozebe te da je vrijeme toplo, važna je klima, nadmorska visina i sastav tla. Bagremov med karakterizira svijetla boja, vrlo je blagog i ugodnog mirisa te ima slab okus. Med je gust te sadrži više fruktoze od glukoze (Šimić, 1980).

Kaduljin med - kadulja (lat. *Salvia officinalis*) počinje cvjetati krajem travnja ili početkom svibnja. Cvatnja traje oko 20 dana. Za uspješno medenje važno je toplo vrijeme s dostra vlage u zraku. Baja kaduljinog meda je svijetložuta do zelenkasta. Ima ugodan okus koji je pomalo gorkast (Šimić, 1980).

Livadni med se dobiva od različitih vrsta livadnog cvijeća. Boja i okus meda ovise o podrijetlu biljki koje su prisutne u medu. Livadni med je vrlo cijenjen zbog nektara koji potječe od puno vrsti biljaka. Po boji livadni med varira od svijetle do tamno žute, a i

kristalizira se brže ili sporije, prema biljkama s kojih je sabran. U trgovinama se prodaje pod nazivom cvjetni med (Šimić, 1980).

Lipin med - lipa (lat. *Tilia L.*) cvate od polovine lipnja do polovine srpnja. Za uspješno medenje potrebni su topliji dani sa dovoljnom količinom vlage u zraku. Med od lipe ima blago žutu do zelenkastu boju, ugodnog je i slatkog okusa. Kristalizira se od jednog do dva mjeseca, tvoreći sitne kristale (Šimić, 1980; Janković 1979).

Lavandin med – lavanda (lat. *Lavandula officinalis L.*) cvate u lipnju i u srpnju, a cvatnja traje oko 30 dana. Lavandu ubrajamo u najmedonosnije biljke, ne sadrži pelud ali odlično medi. Med je svijetložute boje, bistar je i proziran, ima jak miris i oštar okus (Šimić, 1980).

Ružmarinov med - ružmarin (lat. *Rosmarinus officinalis L.*) je vrlo medonosna biljka, cvate veći dio godine, od rujna pa sve do svibnja. Med je svijetao, bistar i proziran. Ne sadrži miris, ugodnog je i blagog okusa. U čvrstom stanju je potpuno bijel (Šimić, 1980).

Suncokretov med - suncokret (lat. *Helianthus annuus L.*) je jednogodišnja biljka koja se najviše uzgaja zbog proizvodnje ulja. Cvjeta početkom srpnja, medenju pogoduje vlažan zrak. Med je jantarno žute boje, slatkog do blago trpkog okusa (Petrović Jojriš, 1979).

Amorfin med - amorfa (lat. *Amorpha fruticosa L.*) cvate početkom lipnja te cvatnja traje oko 15 dana. Amorfa rijetko kada zamedi, otprilike deset godina u jednom. Zbog svojeg sastava amorfnu med je vrlo cijenjen, tamocrvene je boje, ugodan za jelo (Šimić, 1980)

Kestenov med – kesten (lat. *Castanea sativa Mill.*) cvate sredinom lipnja te cvatnja pojedinog stabla kestena traje oko 10 dana. Na početku cvatnje kesten ne zamedi odmah, prvo daje pelud te kroz 5 – 6 dana i nektar. Medenju odgovara toplo vrijeme s dovoljno vlage te bez vjetra. Med je tamne boje, vrlo jakog mirisa, slatkog do trpko – gorkog okusa (Šimić, 1980).

2.2.2. Medljikovac

Medljikovac ili medun je med što ga pčele proizvode od medne rose (crnogorice ili bjelogorice). Medna rosa ili medljika je slatka i ljepljiva prevlaka na biljnim listovima koju izlučuju proizvođači medne rose – lisne uši, štitne uši i cvrčci. Mednu rosu koja se nalazi na listovima i iglicama različitog drveća sakupljaju pčele i od nje proizvode medljikovac. Medna

rosa sadrži oko 5 do 18 % suhe tvari pri gustoći 1,0 do 1,3 i kiselosti (pH) 5,1 do 7,9. Sadržaj dušika u suhoj tvari je 0,2 do 1,8 %, a šećera od 90 do 95 % (Kapš, 2013).

Medljikovac prema podrijetlu dijelimo na onaj koji dolazi od crnogoričnog drveća (jela, smreka, bor, ariš) te onaj koji dolazi od bjelogoričnog drveća (bukva, hrast, lipa). Medljikovac se od cvjetnog meda razlučuje metodom električne vodljivosti, koja mora biti veća od $1,00 \text{ ms cm}^{-1}$. U usporedbi s nektarnim medom, med medljikovac ima veću pH vrijednost jer ima više kiselina, manje je sladak nego nektarni med, ima veću obojenost, sadrži više mineralnih tvari i veću količinu oligosaharida (Sajko i sur., 1996).

Najznačajnije vrste medljikovca su:

Hrastov medljikovac – tamnocrvene boje, rastezljiv, gust te se teško vrca iz saća. Slabog mirisa po soku hrasta, oporog je okusa.

Jelov medljikovac – tamnozeleno boje, miris po smoli crnogorici.

Smrekov medljikovac – tamnojantarne boje s crvenkastom nijasnom, ima intezivan miris po smoli (Šimić, 1980).

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Svaki med ima svoj specifičan izgled, okus, miris, teksturu pa tako i kemijski sastav a uzrok tome je različito botaničko porijeklo, različita paša. U medu se nalazi i do 70 različitih komponenti, ne postoje dva uzorka meda koja su u potpunosti identična što ujedno onemogućava industrijsku proizvodnju i patvorenje meda (Batinić i sur., 2014), ali su utvrđene glavne kemijske komponente za većinu vrsta meda kao prosječni sastav meda.

Glavni sastojci meda su šećer (oko 76 %), voda (18 %) i ostale tvari kao što su enzimi, vitamini, organske kiseline, mineralne i aromatične tvari i dr. U medu dominiraju tri vrste šećera a to su fruktoza, glukoza i saharoza. Najzastupljenija komponenta meda su ugljikohidrati, sadrži i male količine proteina. Med može biti tekuće ili viskozne konzistencije, djelomično ili potpuno kristaliziran, aroma može varirati, boja meda može biti bezbojna do tamnosmeđa. Energijska vrijednost meda je 302kcal/100 g (Pravilnik, 2015).

2.3.1. Ugljikohidrati

Glavni sastojci meda su ugljikohidrati koji čine 95-99 % suhe tvari. Šećeri u medu su sastavljeni od monosaharida (fruktoza i glukoza), disaharida (maltoza, saharoza, izomaltoza, trehaloza, entibioza, glutiloza, turanoza, nigerzoza) i oligosaharida (erloza, maltotrioza, kestota, izopanoza, panoza, izomaltibioza). Med možemo nazvati prezasićenom otopinom šećera upravo zbog udjela šećera u iznosu od 73 % - 83 %. Prema Pravilniku (Pravilnik, 2015), udio glukoze i fruktoze mora iznositi najmanje 60 grama u 100 grama meda. Najzastupljenija je fruktoza čiji udio iznosi 33,3 % - 40 % i glukoza sa udjelom od 25,2 % - 35,3 %. Ova dva monosaharida su uzrok slatkoće i energetske vrijednosti. Omjer glukoze i fruktoze varira ovisno o vrsti meda no ipak omjer fruktoze je veći u odnosu na glukozu u većini slučajeva (Vahčić i Matković, 2009).

Ugljikohidrati utječu na određena svojstva meda poput viskoznosti, kristalizacije i higroskopnosti. Većina vrsta meda sadrži više fruktoze nego glukoze (Kristbergsson i sur., 2016). Udio šećera ima važnu ulogu i prilikom fermentacije meda. Naime, za fermentaciju meda važan je i udio vode i količina šećera. Med s udjelom vode ispod 17,1 % i udjelom šećera višim od 83 % neće fermentirati ako se pravilno skladišti. U usporedbi sa nektarom i medljikom, pčelinji med sadrži više šećera te se većina šećera sintetizira pod djelovanjem invertaze i ždrijelnih žlijezda. Medljikin med sadrži više složenih šećera u odnosu na nektarni med (Tucak i sur., 1999).

2.3.2 Voda

Količina vode u medu po zastupljenosti se nalazi na drugom mjestu u odnosu na druge komponente. Sadržaj vode je parametar kvalitete, i važna komponenta u određivanju roka trajanja meda (Bogdanov i sur., 2004). Količina vode prisutna u medu određuje njegovu stabilnost u odnosu na fermentaciju i granulaciju. Grupa autora (Singh i sur., 2018) utvrdili su da med s visokim udjelom vode vrlo rano počinje s fermentacijom. Također utvrdili su i udio vode u medu i on se najčešće kreće između 15 i 23 % .

Aktivitet vode pokazatelj je one količine vode kojom mikroorganizam zaista raspolaže u reakcijama metabolizma. Kako je svim mikroorganizmima potrebna voda za rast i razmnožavanje voda je osnovno otapalo i nužna je za svaku reakciju u živom sustavu, pa stoga udio vode utječe na rast mikroorganizama. Budući da koncentracija otopljenih tvari

uzrokuje osmotski tlak rast mikroorganizama pri niskim a_w - vrijednostima može biti usporeno ili može izostati. Dodatkom velikih koncentracija šećera npr. saharoze smanjuje se a_w - vrijednost otopine (Duraković i sur., 1996). Vrijednosti slobodne vode (aktivitet vode) a_w u medu kreću se u rasponu a_w -vrijednosti 0,5 - 0,65 pri čemu su u medu a_w - vrijednostima < 0,60 mikrobiološki stabilni (Gündoğdu i sur., 2019). Gljive (plijesni, kvasci), najčešće mogu rasti pri nižim a_w – vrijednostima nego ostali mikroorganizmi.

2.3.3. Proteini i aminokiseline

Dušični spojevi u medu prisutni su u tragovima od 0,2 do 0,3 %, a nalaze se u obliku aminokiselina i proteina. U med dospijevaju iz nektara medljike i peluda. Utvrđeno je da se u njemu nalazi oko 18 aminokiselina, od kojih je najzastupljenija aminokiselina prolin koja potječe od pčela i smatra se indikatorom zrelosti meda (Mujić i sur., 2014). Proteini u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, malih laganih čestica proteina koje lebde u medu, utječu na stvaranje pjene i mjehurića, tamnjenje, zamućenje ili kristalizaciju meda (Batinić i sur., 2014). Prilikom dugog skladištenja ili zagrijavanja dolazi do Mallardove reakcije u kojoj se kondenziraju aminokiseline i šećeri te dolazi do tamnjenja meda. Kao indikator patvorenja meda i indikator zrelosti predložen je prolin u većini europskih laboratorija koji odrađuju analize kakvoće meda. Njegova granična vrijednost je 180 mg kg za izvorni nepatvoreni med (Vahčić i Matković, 2009; CA, 2019).

2.3.4. Organske kiseline

Kiseline koje su u većim količinama prisutne u medu su mravlja, maslačna, limunska, oksalna, octena, jabučna, vinska, piroglutaminska, maleinska, mliječna, glukonska, valerijanska, jantarna, benzojeva, pirogroždana, α -ketoglutarina, glikolna i 2,3-fosfogliceratna. Glukonska kiselina je najzastupljenija kiselina koja nastaje iz glukoze u medu djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Udio organskih kiselina iznosi 0,17 % - 1,17 %, pH meda varira između 3,2 i 6,5 (Anupama, 2003). Mnoge organske kiseline nalaze se u medu u obliku estera te one utječu na miris meda. Tamniji medovi imaju veću kiselost (Tucak i sur., 1999).

2.3.5. Enzimi

Enzimi su biološki katalizatori koji ubrzavaju različite kemijske procese pri razlaganju tvari tijekom prerade, u našem slučaju, nektara u med. U medu najzastupljeniji enzimi su invertaza, katalaza, dijastaza i glukoza oksidaza. Enzim dijastaza izabran je za ocjenu kvalitete meda jer je najstabilniji. Dijastaza se zajedno s invertazom koristi za mjerilo svježine meda.

Uloga invertaze je cijepanje glikozidne veze kod saharoze u jednostavnije šećere glukoze i fruktoze. Invertaza djeluje za cijelo vrijeme sazrijevanja meda (Mujić i sur., 2014.). Također, utvrđeno je da med visoke kvalitete mora imati 8 jedinica dijastaze po Gotheu, te je ujedno jedan od pokazatelja (parametara) izvornosti i kvalitete meda. Dijastaza je vrlo važna u analitici meda i jedna je od faktora na temelju kojeg se ocjenjuje kvaliteta meda. Dijastaza i invertaza se u Europi najčešće koriste kao mjerilo svježine meda jer je njihova aktivnost smanjena u starom medu i medu podvrgnutom zagrijavanju (Oddo i sur., 1999).

Pored navedenih, glukoza oksidaza je vrlo važan enzim u procesu nastajanja meda, a izvor su mu ždrijelne žlijezde pčela. Njegova uloga važna je u oksidaciji malih količina glukoze u glukonolakton nakon čega nastaje glukonska kiselina. Ovom reakcijom nastaje vodikov peroksid (baktericidno djelovanje) koji se razgrađuje na vodu i kisik (Mujić i sur., 2014).

2.3.6. Hidroksimetilfurfural – HMF

Hidroksi-2-furaldehid ili hidroksimetilfurfural (HMF) je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, a može nastati i u Maillardovim reakcijama (reakcija ne enzimatskog posmeđivanja). Udio HMF – a je pokazatelj zagrijavanja i neprikladnog skladištenja, dok izrazito visoke razine mogu biti pokazatelj krivotvorenja meda. HMF je prirodno prisutan u medu, a količina u kojoj je prisutan ovisi u kojem stanju i na kojoj temperaturi se med nalazi. Najviša dopuštena granica po Codex Alimentariusu je 40 mg kg⁻¹. Sama pojava i udio hidroksimetilfurfurala ovisi o vrsti meda, pH vrijednosti, postotku vlage, te udjelu kiselina prisutnih u medu (Mujić i sur., 2014).

2.3.7. Minerali i vitamini

Minerali u medu su prisutni u malim količinama, a najzastupljeniji je kalij. Koliko minerala će biti u medu ovisi o botaničkom porijeklu, agroekološkim uvjetima podneblju ispaše i tipu tla (Mujić i sur., 2014). U medu su utvrđene male količine vitamina, ali u njemu postoji čitav niz mineralnih tvari, koje su vrlo važne za pravilan rad ljudskog organizma. Med sadrži čitav niz mineralnih tvari, a prevladavaju kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u malim količinama prisutni su još bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Od svih nabrojanih elemenata, najzastupljeniji je kalij koji čini od 25 % do 50 % ukupnog udjela mineralnih tvari, a zajedno s natrijem, kalcijem i fosforom najmanje 50 % (Hernandez i sur., 2004).

Med sadrži jako malu količinu vitamina i ta količina vitamina nije značajan izvor vitamina za čovjeka. Pelud i nektar glavni su izvori vitamina u medu pa zastupljenost pojedinih vitamina najviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda. U medu nalazimo vitamine B skupine u nešto većoj količini te vitamin C i vitamin K (Vahčić i Matković, 2009).

2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

U fizikalna svojstva meda ubrajamo kristalizaciju, viskoznost, higroskopnost, električnu vodljivost, optička svojstva, indeks refrakcije i specifičnu masu koji su povezani sa kemijskim sastavom meda.

2.4.1. Kristalizacija

Kristalizacija je prirodni proces u kojem se iz tekuće faze stvara kristalna rešetkasta struktura. U svakom otapalu kojem se nalazi bilo koja otopljena tvar iznad njegove zasićenosti će se kristalizirati, što je i zabilježen proces kod meda. Med se kristalizira zbog svoje nezasićene prirode, koju ima zbog glukoze, a ona je glavna komponenta koja kristalizira.

Kristalizacija uključuje četiri koraka koji uključuju stvaranje prezasićenog stanja, nukleaciju-stvaranje strukture kristalne rešetke, rast-povećanje veličine jezgri dok se ne postigne volumen ravnotežne faze, irekristalizacija kristalne strukture (Reshma i sur., 2021). Kristalizacijom meda mijenja se njegova prvobitna tekstura i boja, što se uočava vizualno.

Također, ovisno o vrsti meda, sadržaju glukoze i vode utvrđeno je da se brzina kristalizacije mijenja.

Dekristalizacija meda termičkom obradom uključuje njegovo zagrijavanje u vodenoj kupelji na 35 – 40 °C i održavanje ove temperature 20-30 minuta (Amarieia i sur., 2020). Kod temperatura iznad 27 °C i ispod 10 °C kristalizacija je manje moguća, dok je najpovoljnija temperatura za kristalizaciju meda od 10 do 15 °C (Reshma i sur., 2021).

2.4.2. Viskoznost

Jedno od temeljnih svojstava meda je viskoznost i naročito utječe na postupanje s medom tijekom dorade i skladištenja. Na viskoznost utječe više činitelja kao što su sastav meda (ponajviše udio vode), medonosno bilje od kojeg potječe nektar, temperatura te broj i veličina kristala u medu. Utvrđeno je da veći postotak vode u medu, utječe na brže tečenje meda, a također, na viskoznost utječe i sastav ugljikohidrata (Batinić i sur., 2014).

2.4.3. Električna vodljivost

Električna vodljivost predstavlja parametar koji se sve više koristi u rutinskoj kontroli kvalitete meda, i može se smatrati valjanim kriterijem za određivanje botaničkog podrijetla meda (Šarić i sur., 2008.). Električna vodljivost je fizikalno svojstvo koje uvelike ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu; što je on veći, veća je i električna vodljivost meda (Batinić i sur., 2014).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu koji je namijenjen za konzumaciju mora imati vrijednost električne vodljivosti manju od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$, odnosno ako se radi o medljikovcu i medu od kestena te njihovim mješavinama tada ta vrijednost mora biti najmanje $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$.

2.4.4. Indeks refrakcije

Mjerenje se provodi refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Mjerenje se provodi najčešće pri 20 °C, a dobiveni rezultati se razlikuju ovisno o

temperaturi mjerenja. Udio vode odnosno topljive suhe tvari u medu moguće je odrediti mjerenjem indeksa refrakcije (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.5. Higroskopnost

Higroskopnost je osobina meda da na sebe privlači ili otpušta vodu te je to proces koji je uvjetovan količinom šećera. Higroskopnost može biti dobro i loše svojstvo. Higroskopnost je poželjna za prerađivačke svrhe jer med čuva vlagu i ne dolazi do nepoželjnog sušenja proizvoda dok s druge strane zbog nestabilne vlažnosti dolazi do poteškoća u preradi te mjere i težine postaju nestabilne (Belčić i sur., 1985).

Zbog svoje viskoznosti, sve promjene koje nastaju zbog higroskopnosti događaju se uglavnom na površini. Fruktosa zbog svog visokog udjela čini med higroskopnim te je ona higroskopnija od glukoze i ostalih šećera (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.6. Optička svojstva

Vodena otopina pčelinjeg meda je optički aktivna odnosno ima sposobnost zakretanja polarizirane svjetlosti. Optička aktivnost ovisi o količini pojedinih ugljikohidrata u medu. Nekatni med uglavnom skreće ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo dok medljikovac u desno. Fruktosa zakreće ravninu polarizacije u lijevo, a glukoza, disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi u desno (Bogdanov i sur., 1999).

2.4.7. Specifična masa

Specifična masa predstavlja omjer mase meda prema masi iste količine vode i ovisi prvenstveno o udjelu vode u medu. Specifična masa veća je od 1,42, a medonosno bilje od kojeg potječe nektar može utjecati na specifičnu masu meda (Vahčić i Matković, 2009).

2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Senzorska svojstva meda uključuju boju, aromu, okus, miris i cjelokupni izgled. To su svojstva koja najviše privlače kupce i koja su preusudna pri odabiru meda. Senzorska svojstva meda ovise o podrijetlu meda, uvjetima prerade i skladištenja (Mujić i sur., 2014). Kod monoflornih medova, okus i aroma su svojstveni određenoj biljnoj vrsti dok poliflorni medovi imaju različiti okus, miris i aromu. Rezultati senzorskog ispitivanja meda mogu ukazati na potvrđenje meda s obzirom na njegovo botaničko podrijetlo te kontaminaciju stranim tvarima (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.1. Boja meda

Boja meda može varirati od svijetložute, žute, smeđe do tamnosmeđe i ovisi o botaničkom podrijetlu. Bagremov med ima svijetlu boju, dok kestenov meda ima izrazito tamnosmeđu boju te kod ostalih medova boja se kreće između te dvije krajnosti boja. Livadni med i med od djeteline ima svijetlu boju dok med od lipe ima crvenkastu boju (Škenderov i Ivanov, 1986). Boja meda ovisi o udjelu mineralnih tvari, kiselosti, cvjetnog praha i pigmentata koji medu daju boju. Također, ovisi i o nečistoćama koje su prisutne u nektaru i o njegovom stupnju kristalizacije. Prilikom kristalizacije med je svijetliji jer su glukozni kristali bijele boje, dok do tamnjenja meda dolazi čuvanjem na višim temperaturama (Kapš, 2013).

2.5.2. Okus meda

Dominantni okus meda je slatkoća koja dolazi od glukoze i fruktoze i drugih šećera koji su prisutni u medu te je slatkoća zajednička kod svih medova bez obzira na nektar. Okus meda kreće se od slatkog do gorkog. Gorak okus je svojstven za kestenov med, med trešnje, heljde i višnje. Opor okus karakterističan je za med od vrijeska, oštar okus ima med od mente i kadulje. Okus meda je vrlo bitan kod senzorskog ocjenjivanja jer služi za određivanje vrste meda (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.5.3. Miris meda

Miris meda svojstven je biljci od koje je dobiven. Zagrijavanjem meda i njegovim čuvanjem, miris slabi jer sadrži tvari koje su lako hlapljive. Mirisne tvari svrstavamo u tri skupine: alkoholi i esteri te karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni). U medu je pronađeno više od 50 spojeva koji mu daju miris (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.6. NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA

Antimikrobna svojstva meda proizlaze iz njegove visoke osmolarnosti, kiselosti i prisutnosti raznih inhibirajućih tvari poput vodikovog peroksida, flavonoida i fenolnih kiselina. Med je u stanju inhibirati rast mikroorganizama i gljivica. Kod patogenih bakterijskih vrsta poput *Escherichia coli*, *Salmonella sp.* i *Staphylococcus aureus*, med ima bakteriostatski i baktericidni učinak. Niska aktivnost vode i niska pH vrijednost meda također sprečavaju rast bakterija. Med također posjeduje antioksidativno djelovanje zbog prisutnosti glukoza-oksidadaze, katalaze i askorbinske kiseline. Neka istraživanja sugeriraju da med ima protuupalni učinak, koji se pripisuje sposobnosti meda da sprječava stvaranje slobodnih radikala iz upaljenih tkiva. Antibakterijska svojstva meda također smanjuju upalne procese. Također, istraživanja su pokazala da dnevni unos od 75 g meda može smanjiti razinu ukupnog kolesterola, LDL-kolesterola i triglicerida, te blago povećati udio HDL-kolesterola. Med također značajno povećava frekvenciju srca i razinu glukoze u krvi tijekom vježbanja, stoga može biti koristan izvor ugljikohidrata tijekom sportskih natjecanja.

Dokazana ljekovita svojstva meda:

- Poboljšava metabolizam,
- Potiče mentalnu i fizičku aktivnost,
- Tamne vrste meda pomažu kod slabokrvnosti,
- Jača imunološki sustav, poboljšava otpornost organizma,
- Djeluje antiseptično, koristan za vanjsku primjenu (zacjeljivanje rana, opekotina, liječenje akni itd.),
- Pomaže apsorpciju tvari u organizmu (lijekova, minerala itd.),
- Djeluje kao detoksikacijsko sredstvo na razini cijelog organizma zbog antioksidativnih svojstava,
- Djeluje kao sedativ (Gregurić, 2003).

Med je vrlo hranjiva namirnica, ali sadrži više vode i stoga je siromašniji od običnog šećera. Međutim, med je dvostruko slađi od šećera zbog prisutnosti fruktoze. Za razliku od saharoze, koja se u organizmu razgrađuje na glukozu i fruktozu, med je prirodni invertni šećer koji se

ne mora razgraditi. Zbog toga je med lakše probavljiv i pogodniji za ljudski organizam, posebno za malu djecu s osjetljivom probavom, bolesnike i starije osobe.

Zamjena meda umjesto šećera dokazano povećava zadržavanje kalcija i magnezija iz hrane u organizmu. Med je posebno koristan za sportaše jer pruža brzu energiju i izvrsnu energetska nadopunu. Glukoza iz meda se direktno i lako apsorbira u organizmu, što brzo opskrbljuje tijelo energijom. Unatoč svim prednostima meda, djeci mlađoj od jedne godine se ne preporučuje njegova konzumacija zbog mogućnosti prisutnosti spora koje uzrokuju botulizam. Budući da dojenčad još nema razvijen probavni sustav, on može pružiti pogodno okruženje za rast takvih spora koje mogu stvoriti bakterije koje luče toksine i izazvati botulizam. Kod starije djece i odraslih, probavni sustav je otporniji te spore prisutne u medu u koncentracijama koje se javljaju ne mogu im nanijeti štetu. Med može sadržavati pelud i potencijalni je alergen. Istraživanja pokazuju da alergijske reakcije na med nisu česte. Neki liječnici preporučuju konzumaciju meda kao mjeru prevencije alergija na pelud, budući da tijelo, izloženo malim koncentracijama, može stvarati vlastita antitijela. (Milić, 2006).

2.7. PATVORENJE MEDA

Patvorenje meda visoko fruktoznim sirupom (engl. *high fructose corn syrup*, HFCS) je započelo u 80-ima 20. stoljeća (Croft, 1987). Danas, med je jedna od najčešće patvorenih namirnica. U istraživanju provedenom 2018. godine, u različitim uzorcima meda otkriveni su udjeli fruktoznog sirupa od 10 do 90 % (González i sur., 2018). Analiza se provodi kombinacijom UV/Vis spektroskopije i kemometrijskih metoda (HCA, PCA, LDA). Također, moguće je koristiti C-izotope, plinsku kromatografiju (CG), tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC) i nuklearnu magnetsku rezonanciju (NMR). Niska zastupljenost prolina (najzastupljenija aminokiselina u medu) također je pokazatelj patvorenja meda, a prolin u med dopijeva tijekom prerade nektara, uglavnom od strane pčela (Marušić, 2010).

Fruktozni sirup najčešće se koristi kao jeftini zaslađivač za patvorenje meda, zbog svojih karakteristika. Osim toga, koriste se i šećer, invertni i maltozni sirup. Postoje dokazi o utjecaju dodanih šećera na promjene u metabolizmu i povećan rizik od pretilosti, bolesti srca i dijabetesa. EFSA je 2018. godine iznijela da su prema dosadašnjim istraživanjima moguće zaključiti da visoko fruktozni sirup ima utjecaj na povećanu smrtnost od krvožilnih bolesti

(Stanhope i sur., 2015), inzulinsku rezistenciju i usporen metabolizam (Lin i sur., 2016), te da se rastuća prevalencija pretilosti i dijabetesa u SAD-u može povezati s povećanom konzumacijom ove tvari (Bray i sur., 2004). Med je 100 % prirodna tvar, a regulativa ne dozvoljava dodavanje stranih tvari, stoga je analiza meda od iznimne važnosti za zaštitu i zdravlje potrošača.

Razlikujemo dva osnovna načina patvorenja meda: biološko i kemijsko patvorenje meda.

Biološko patvorenje meda - Pčelari primjenjuju ovu metodu pomoću šećernih sirupa za prehranu pčela. Obično se koriste otopine saharoze, čiste ili obogaćene sintetskim vitaminima i bjelančevinama iz obranog mlijeka u prahu, sojinog brašna ili suhog kvasca (Škenderov i Ivanov, 1986). Pčelama je dopušteno da se hrane u ranom proljeću nakon dugog razdoblja nedostatka izvora nektara kako bi se leglo brže razvijalo. Također, opravdano je kratkotrajno hranjenje pčela u jesen kako bi se poboljšala kvaliteta meda za zimski period mirovanja. Međutim, često se pčele hrane čak i tijekom najintenzivnijeg razdoblja paše i polinacije kako bi se dobile veće količine meda. (Katalinić i sur., 1977). Pčele prerade šećerne otopine i stvaraju tzv. "šećerni med", koji se razlikuje od prirodnog meda po sastavu. Sastav šećernog meda ovisi o koncentraciji šećernog sirupa, trajanju hranjenja i stupnju prerade sirupa. Ono što razlikuje takav šećerni med od prirodnog cvjetnog meda je veći udio saharoze, manje monosaharida i kiselina, te smanjena aktivnost enzima. On nije zajednički proizvod biljaka i pčela, a sadrži manje peluda, bjelančevina, vitamina i mineralnih tvari. Udio vode i hidroksimetilfurfurola nije drugačiji od cvjetnog meda (Škenderov i Ivanov, 1986).

Kemijsko patvorenje meda - Industrijski proizvođači meda često koriste ovu metodu patvorenja. Oni miješaju ili u potpunosti zamjenjuju med sa sirupima ugljikohidrata koji imaju sličan sastav, okus i viskoznost (Kanceljak, 1994). Za tu svrhu koriste proizvode dobivene hidrolizom saharoze i škroba. Često se med falsificira s invertnim sirupom jer je njihov sastav sličan prirodnom medu. Najveće količine invertnog sirupa na tržištu dobivaju se kiselom hidrolizom saharoze. Falsificirani med obično sadrži manje monosaharida, a više saharoze nego prirodni med zbog nepotpune hidrolize saharoze. Također, ima veći udio HMF (hidroksimetilfurfurala) zbog nepovratne dehidracije fruktoze i glukoze, a neadekvatna neutralizacija hidrolizata povećava kiselost falsificiranog meda. Udio peluda, mineralnih tvari i aktivnost enzima obično su manji. Škrobni ili glukozni sirupi su jeftini zaslađivači i lako dostupni za falsificiranje meda (Kanceljak, 1994).

2.8. SKLADIŠTENJE MEDA

Med skladišten u zatvorenoj posudi može ostati stabilan duže vremena. Obično se preporučuje da se koristi unutar 2 godine. Prerađeni med treba čuvati na temperaturi između 18 i 24 °C. Visokim temperaturama med se smije izlagati samo kratko vrijeme kako bi se izbjegle nepoželjne posljedice. Tijekom pregrijavanja meda, heksoze poput glukoze i fruktoze otpuštaju tri molekule vode i nastaje 5-hidroksi-2-furaldehid, poznat kao hidroksimetilfurfural (HMF). Visok udio HMF-a može nastati zbog dugotrajnog zagrijavanja prilikom prerade, dugotrajnog i nepravilnog skladištenja ili dodavanja invertnog šećera u med (Šarić i sur., 2008). Maksimalno dopuštena količina HMF-a u medu je 40 mg kg⁻¹, što je odredila Europska komisija kako bi se potvrdilo da med nije previše star, pregrijan ili falsificiran. HMF služi kao pokazatelj starosti i kvalitete meda. Med se kroz povijest koristio kao konzervans jer može usporiti oksidaciju lipida u mesu te enzimsko smeđenje i gubitak boje voća i povrća zbog izlaganja zraku, svjetlu, visokim temperaturama ili metalima (CA, 2019).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Materijali korišteni u ovome radu su uzorci cvjetnog meda s međunarodnog natjecanja Zzzagimed 2021., pri čemu je za analizu uzeto 43 uzorka cvjetnog meda sa područja Republike Hrvatske te Bosne i Hercegovine.

Kod svih uzoraka analizirani su sljedeći fizikalno kemijski parametri:

- a) maseni udio vode
- b) električna provodnost
- c) kiselost
- d) maseni udio reducirajućih šećera
- e) maseni udio saharoze
- f) maseni udio HMF-a

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzoraka za analizu

Ovisno o konzistenciji meda, uzorci za analizu se pripremaju na nekoliko načina. Ako je med u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa sa štapićem ili se protrese.

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

Ako med sadrži strane tvari kao što su vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40 °C.

Ukoliko se određuje dijastaza ili HMF, med se ne zagrijava.

Ako je med u saću, saće se otvori, procijedi kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj

kupelji na temperaturi od 60 °C, a prema potrebi zagrijava se 30 minuta i na temperaturi od 65 °C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo prohladi.

Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa i ohladi. Nakon hlađenja se vosak ukloni (IHC, 2009).

3.2.2. Određivanje masenog udjela vode u medu

Princip

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

Priprema uzorka

Uzorak se priprema na način utvrđen za metodu pripreme uzorka za analizu, a zatim se indeks refrakcije uzorka odredi refraktometrom pri stalnoj temperaturi od 20 °C. Na temelju indeksa refrakcije izračuna se udio vode (% m/m) pomoću priložene tablice. Ako se indeks ne odredi na temperaturi od 20 °C, uzme se u obzir korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20 °C.

3.2.3. Određivanje električne provodnosti u medu

Princip

Mjeri se električna provodnost meda pomoću konduktometra. Bazira se na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna provodnosti 20 (IHC, 2009).

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 Erlenmeyerovoj tikvici 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

Temelji se na titracijskoj metodi pri čemu uzorak titriramo otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida uz dodatak fenoftaleina do pojave svijetlo ružičaste boje (IHC, 2009).

Određivanje

Potrebno je odvagati 10 g uzorka i otopiti ih u 75 mL deionizirane vode. Nakon čega kreće postupak titracije (IHC, 2009).

Izračunavanje

Ukupna kiselost se računa prema formuli: $pH = 10 \times V$ [1]

Gdje je: V – broj potrošenih mL 0,1 mol (NaOH)/L za neutralizaciju 10 g meda.

3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera u medu

Princip

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

Reagensi

1. Fehlingova otopina

Otopina A: otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ($CuSO_4 \times 5H_2O$) 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 ($C_4H_4KNaO_6 \times 4H_2O$) 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 s 1 mol otopinom NaOH L, a zatim se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije (2 g L) - standardna otopina.

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

3. Otopina metilenskog modrog bojila

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

4. Stipsa (alaun)

Otopina stipse: Pripremi se hladno zasićena otopina $[K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ 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. - primjenjiv na med s talogom:

a) Izvaže se 25 g (W1) homogeniziranoga meda i prenese u odmjerenu tikvicu volumena 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 volumena 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 (W2), prenese u odmjerenu tikvicu volumena 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se dopuni vodom do oznake.

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

Standardizacija Fehlingove otopine

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

Prethodna titracija

Ukupni volumen tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije mora biti 35 mL, a to se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka titracije. S obzirom na to da se Pravilnikom za med propisuje više od 60 % reducirajućih šećera (računatih kao invertni šećer), potrebno je najprije obaviti titraciju, da bi se utvrdio točan volumen vode što se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom obujmu. Volumen potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog obujma razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji. Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovućca 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 % otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završi ukupno 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

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL te se doda 5 mL Fehlingove otopine B. Zatim se doda (25 mL - "X mL") destilirane vode, malo kamena plovućca 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 % 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 šećer izražava se u g/100 g i izračunava prema sljedećoj formuli:

postupak I.: $C = 25/W1 \times 1000/Y1$ [2]

postupak II. $C = 2/W2 \times 1000/Y2$ [3]

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

W1,2 - masa uzorka (g)

Y1,2- volumen razrijeđene otopine meda, potrošenog za određivanje, u mL.

Ponovljivost

Razlika između titracija u dva određivanja obavljena istovremeno ili ubrzo jedno za drugim ne smije iznositi više od 0,1 mL.

3.2.6. Određivanje masenog udjela saharoze u medu

Princip

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

Reagensi

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 % otopina metilenskoga modrog bojila (2 g L).

Priprema uzorka

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

Hidroliza uzorka

Otopina meda (50 mL) prenese se u odmjernu tikvicu volumena 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 volumena 100 mL (razrijeđena otopina meda).

Određivanje

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

Izračunavanje

Prvo se obračunava postotak invertnog šećera nakon inverzije, pri čemu se primjenjuje formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije. Saharoza se iskazuje u g 100 g meda i izračunava prema formuli:

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

$$m = (m_1 - m_2) \times 0,95 \quad [4]$$

3.2.7. Određivanje hidrosimetilfurfurala (HMF) u medu

Princip

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

Reagensi

1. Otopina p-toluidina 10.0 grama p-toluidina otopi se laganim grijanjem u vodenoj kupelji u 50 mL 2-propanola. Prenese se s nekoliko mL 2-propanola u odmjernu tikvicu od 100 mL i pomiješa s 10 mL ledene octene kiseline. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, tikvica se nadopuni 2- propanolom do oznake. Ostavi se da prije upotrebe odstoji najmanje 24 sata na mračnom mjestu, a baca se nakon 3 dana ili ako dođe do neprikladnog obojenja.
2. Otopina barbiturne kiseline 500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Polako se otopi zagrijavanjem začepljene tikvice u vodenoj kupelji. Ohladi se na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.
3. Carrezova otopina I: 15 grama kalij heksacijanoferata (II) otopi se u 100 mL vode.
4. Carrezova otopina II: 30 grama cink acetata otopi se u 100 mL vode.

Postupak

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

Određivanje

Otpipetira se po 2.0 mL otopine uzorka u dvije epruvete i u obje se doda 5.0 mL otopine p-toluidina. Doda se 1 mL vode u jednu epruvetu (slijepa proba) i 1 mL otopine barbiturne kiseline u drugu epruvetu uz nježno miješanje. Reagens se treba dodavati bez prekida, a sve se mora završiti za 1 do 2 minute. Nakon 3 – 4 minute, kada intenzitet boje 22 dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm (IHC, 2009).

Izračunavanje udjela HMF-a

$$\text{HMF} = (192 \times A \times 10)/m \quad [5]$$

pri čemu je: A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

3.2.8. Obrada podataka

Statistička analiza rezultata je provedena u programu Microsoft Excel gdje smo izračunali statističke parametre koji uključuju prosječnu vrijednost, raspon, standardnu devijaciju, te koeficijent varijabilnosti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Analize fizikalno-kemijskih parametara provedene su na ukupno 43 uzorka cvjetnog meda podrijetlom iz Republike Hrvatske i Bosne i Hercegovine. Korišteni su uzorci s međunarodnog natjecanja „Zzzagimed 2021“. Dobivene fizikalno-kemijske vrijednosti su iskazane u tablicama (tablica 1, tablica 2) i obuhvaćaju masene udjele vode, električnu vodljivost, kiselost, masene udjele reducirajućih šećera, masene udjele saharoze te masene udjele HMF-a. Također su prikazani rezultati statističke analize podataka fizikalno-kemijskih parametara koje uključuju minimalnu i maksimalnu vrijednost, raspon, prosječnu vrijednost svakog parametra, standardnu devijaciju, koeficijent varijabilnosti i zahtjeve Pravilnika (Pravilnik, 2015) o medu za navedene parametre.

Tablica 1. Rezultati fizikalno – kemijske analize cvjetnog meda

Oznaka uzorka	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100 g)	Maseni udio saharoze (g/100 g)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)
4	18,60	28,08	0,417	68,32	2,25	11,52
5	18,20	28,94	0,445	68,13	2,12	12,288
9	17,56	35,49	0,392	70,57	0,69	4,416
11	17,40	33,25	0,777	66,49	0,90	3,264
19	16,44	23,40	0,555	70,57	0,80	4,922
20	18,92	30,16	0,831	70,57	1,12	4,224
21	17,32	24,36	0,870	66,85	1,45	0,96
25	16,93	29,06	0,898	70,57	0,90	2,112
26	15,84	20,28	0,580	62,86	0,76	12,48
27	15,68	33,00	0,599	69,08	1,49	9,6
30	15,92	19,09	0,534	73,16	0,87	3,072
32	18,68	23,90	0,290	70,57	1,42	9,024
33	18,52	23,00	0,273	70,57	0,00	5,376
34	15,64	21,87	0,477	70,57	0,00	3,456
35	17,08	23,98	0,417	69,86	0,49	9,6
40	15,76	24,60	0,510	71,26	0,83	11,712
48	15,92	24,38	0,909	61,57	1,35	3,456
56	16,16	24,26	0,539	71,26	0,11	7,68
57	17,32	22,26	0,597	69,37	1,20	4,8
60	16,93	10,00	0,477	70,60	1,39	3,84
66	15,92	28,90	0,831	59,46	3,36	3,456
67	15,84	20,83	0,811	69,08	0,68	1,728
74	18,12	16,91	0,201	66,85	1,29	8,256

Tablica 1. Rezultati fizikalno – kemijske analize cvjetnog meda - *nastavak*

Oznaka uzorka	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100 g)	Maseni udio saharoze (g/100 g)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)
76	16,56	15,79	0,407	70,25	1,12	11,328
77	18,60	21,14	0,680	67,21	0,64	13,44
78	17,56	31,94	0,754	65,96	1,61	7,296
79	17,48	31,46	0,698	65,44	2,41	6,144
84	18,20	29,09	0,488	70,57	0,69	5,184
88	16,93	25,25	0,446	67,76	1,24	11,136
90	18,12	36,14	0,631	68,89	0,87	9,6
91	18,04	26,26	0,369	64,92	0,95	19,968
98	16,24	11,04	0,627	68,89	1,68	2,88
100	17,88	19,80	0,644	68,51	0,96	2,496
102	17,16	26,65	0,659	67,21	1,79	6,144
104	19,88	26,95	0,627	64,25	1,64	3,072
105	17,72	29,75	0,518	67,76	1,08	8,064
106	17,72	10,02	0,558	70,57	0,00	8,832
107	15,00	27,70	0,581	69,66	0,91	12,864
109	14,28	31,77	0,588	70,57	0,00	12,288
113	15,53	16,48	0,599	68,89	1,68	2,304
116	16,16	25,90	0,286	71,68	0,32	7,296
117	14,28	34,34	0,869	62,78	1,22	9,216
119	15,76	22,70	0,670	70,57	0,00	5,568

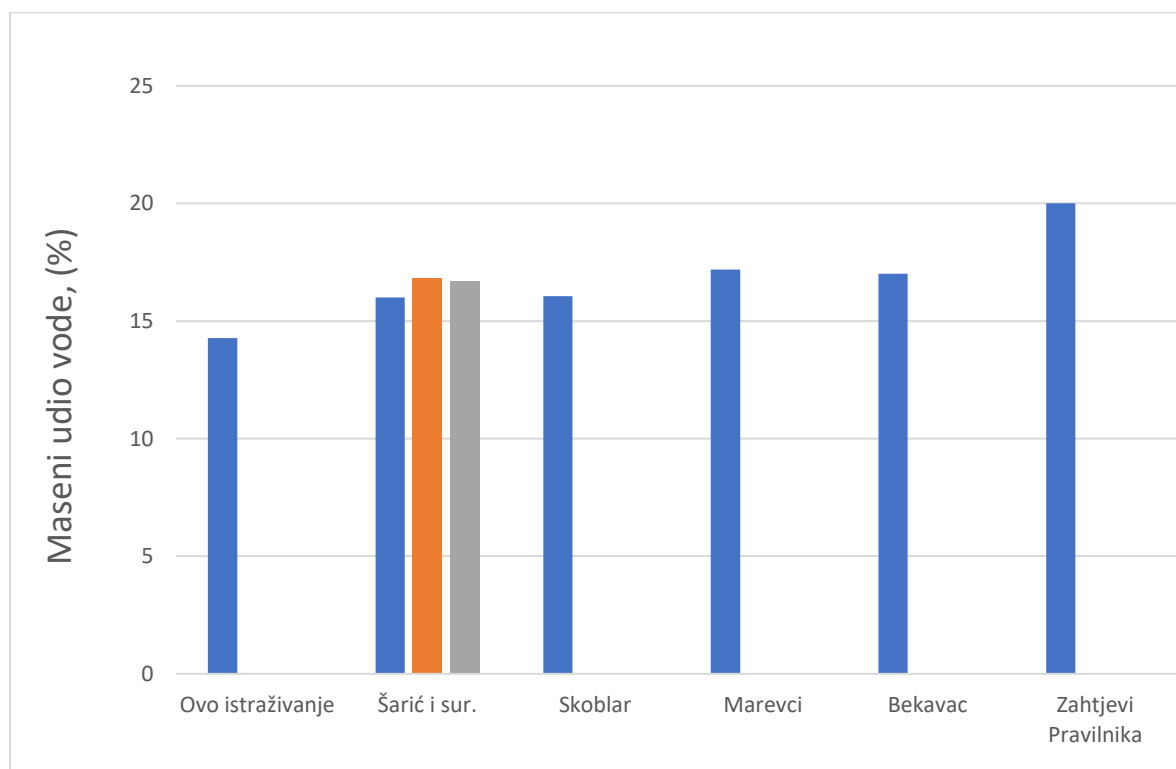
Tablica 2. Rezultati statističke analize fizikalno – kemijskih parametara dobivenih za cvjetni med

Parametar	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100 g)	Maseni udio saharoze (g/100 g)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)
Min.vrijednost	14,28	10,02	0,201	59,46	0,00	0,96
Max.vrijednost	19,88	36,14	0,909	73,16	3,36	19,968
Raspon	14,28-19,88	10,02-36,14	0,201-0,909	59,46-73,16	0,00-3,36	0,96-19,968
Prosječna vrijednost	17,32	24,27	0,45134	62,70	1,115	7,89
Standardna devijacija	1,959	6,57	0,579	31,56	0,876	3,68
Koef. varijabilnosti (%)	11,31	27,07	128,38	50,33	78,56	46,64
Zahtjevi Pravilnika (Pravilnik, 2015)	<20	<50	< 0,8	> 60	<5	<40

4.1. MASENI UDIO VODE

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova maseni udio vode kretao se u rasponu od 14,28 % do 19,88 % sa srednjom vrijednošću masenog udjela vode od 17,32 % (tablica 2). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) najviši dozvoljeni maseni udio vode ne smije iznositi 20 %. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da se vrijednosti masenog udjela cvjetnih medova nalaze unutar dopuštene granice, to jest udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Šarić i sur. (2008) proveli su istraživanje u kojem se može vidjeti da cvjetni medovi iz 2003., 2004. i 2005. godine imaju približno jednaku prosječnu vrijednost za udio vode. Dobiveni prosječni udjeli vode redom za ove spomenute godine iznose: 16 %, 16,8 %, 16,7 %. Također, u istraživanju koje je provela Skoblar (2016) na uzorcima cvjetnog meda, utvrđen je prosječni maseni udio vode od 16,05 %, dok u istraživanju koje je provela Marevci (2018) na uzorcima cvjetnog meda iz Hrvatske, prosječni maseni udio vode u uzorcima cvjetnog meda bio je 17,18 %. U istraživanju koje je provela Bekavac (2020), prosječna vrijednost masenog udjela vode iznosila je 17,01 %. Usporedbom rezultata ovog istraživanja s ostalim istraživanjima (slika 1), zaključuje se da se vrijednosti masenih udjela vode cvjetnih medova značajno ne razlikuju.

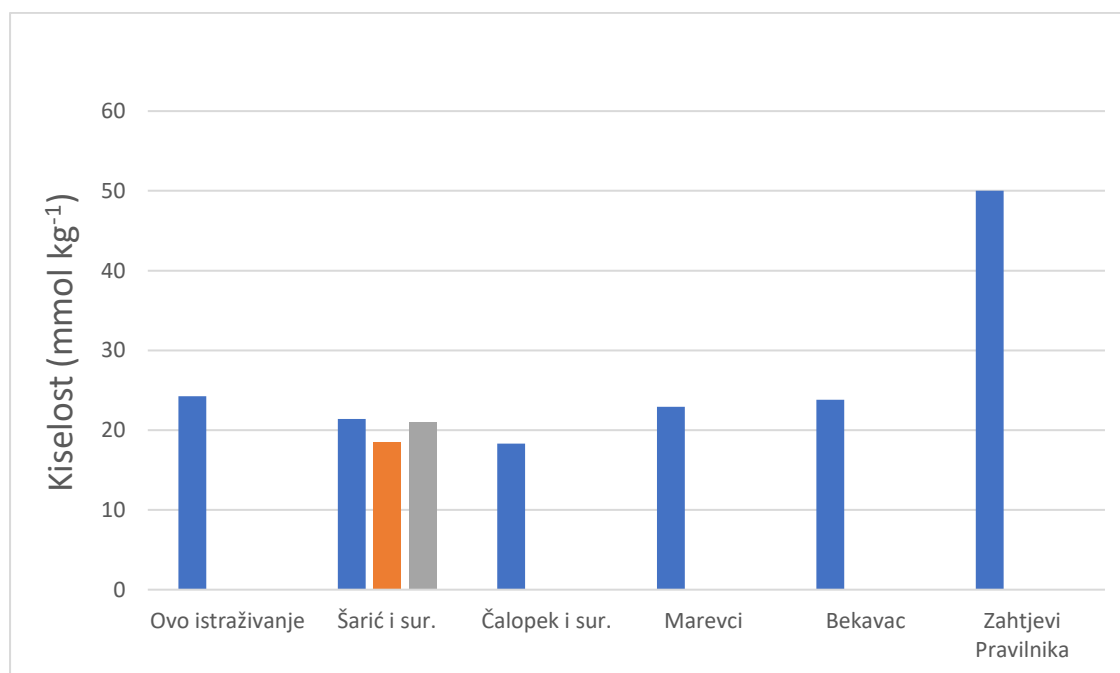


Slika 1. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela vode u cvjetnim medovima iz različitih istraživanja

4.2. KISELOST

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova kiselost se kretala u rasponu od 10,00 mmol kg⁻¹ do 36,14 mmol kg⁻¹, sa srednjom vrijednošću od 24,27 mmol kg⁻¹ (tablica 2). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) kiselost meda ne smije prelaziti vrijednost višu od 50 mmol kg⁻¹. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da se sve vrijednosti kiselosti cvjetnih medova nalaze unutar dopuštene granice, to jest da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Šarić i sur. (2008) su proveli istraživanje u kojem možemo vidjeti da je prosječna kiselost meda iz 2003. godine iznosila 21,4 mmol kg⁻¹, za med iz 2004. godine 18,5 mmol kg⁻¹ i za med iz 2005. godine 21 mmol kg⁻¹. U istraživanju različitih vrsta meda koju je proveo Čalopek i sur. (2016), prosječna vrijednost kiselosti kod uzoraka cvjetnog meda je iznosila 18,3 mmol kg⁻¹. U istraživanju kojeg je provela Marevci (2018), prosječna vrijednost kiselosti iznosila je 22,91 mmol kg⁻¹. Istraživanje koje je provela Bekavac (2020), prosječna vrijednost za kiselost je iznosila 23,82 mmol kg⁻¹. Usporedbom rezultata ovog istraživanja u odnosu na rezultate istraživanja kojeg su proveli Šarić i sur. (2008) te rezultate istraživanja koje je provela Marevci(2018) i Čalopek i sur. (2016) te Bekavac (2020), zaključuje se da je prosječna vrijednost kiselosti u ovom istraživanju veća (slika 2).

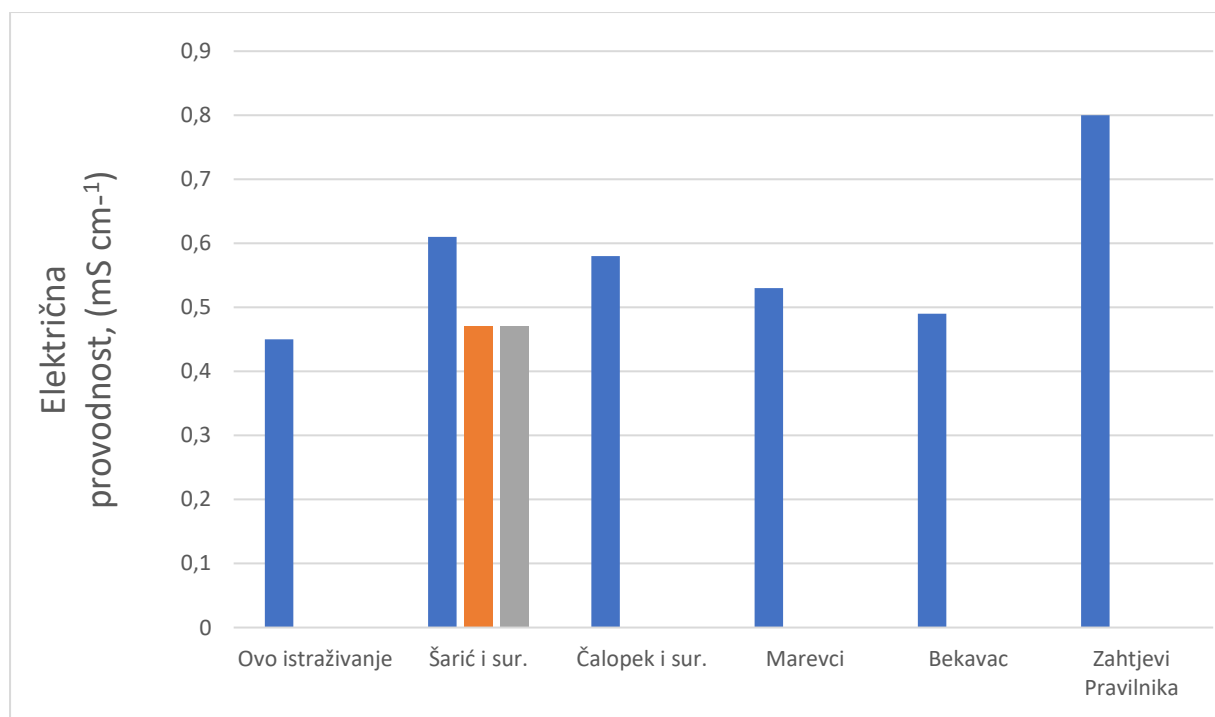


Slika 2. Usporedba vrijednosti prosječne kiselosti u cvjetnim medovima iz različitih istraživanja

4.3. ELEKTRIČNA PROVODNOST

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova električna provodnost se kretala u rasponu od $0,201 \text{ mS cm}^{-1}$ do $0,909 \text{ mS cm}^{-1}$, sa srednjom vrijednošću od $0,45134 \text{ mS cm}^{-1}$ (tablica 2). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) električna provodnost meda ne smije prelaziti vrijednost višu od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Prema rezultatima iz tablice zaključujem da uzorak broj 20, 21, 25, 48, 66, 67 i 117 nisu zadovoljili taj zahtjev.

Prosječna vrijednost električne provodnosti za cvjetne medove, kojeg su proveli Šarić i sur. (2008) za 2003., 2004., 2005. godinu iznosile su: $0,61 \text{ mS cm}^{-1}$, $0,47 \text{ mS cm}^{-1}$ te $0,47 \text{ mS cm}^{-1}$. U analizi koju su proveli Čalopek i sur. (2016), kod cvjetnog meda je prosječna vrijednost električne vodljivosti za 21 uzorak meda iznosila $0,58 \text{ mS cm}^{-1}$. U istraživanju kojeg je provela Marevci (2018), prosječna vrijednost električne vodljivosti iznosila je $0,53 \text{ mS cm}^{-1}$. Istraživanje koje je provela Bekavac (2020), dobivena je prosječna vrijednost $0,49 \text{ mS cm}^{-1}$. Usporedbom rezultata ovog istraživanja u odnosu na ostala istraživanja (slika 3), zaključuje se da su prosječne vrijednosti električne provodnosti vrlo slične s ponekim odstupanjem.

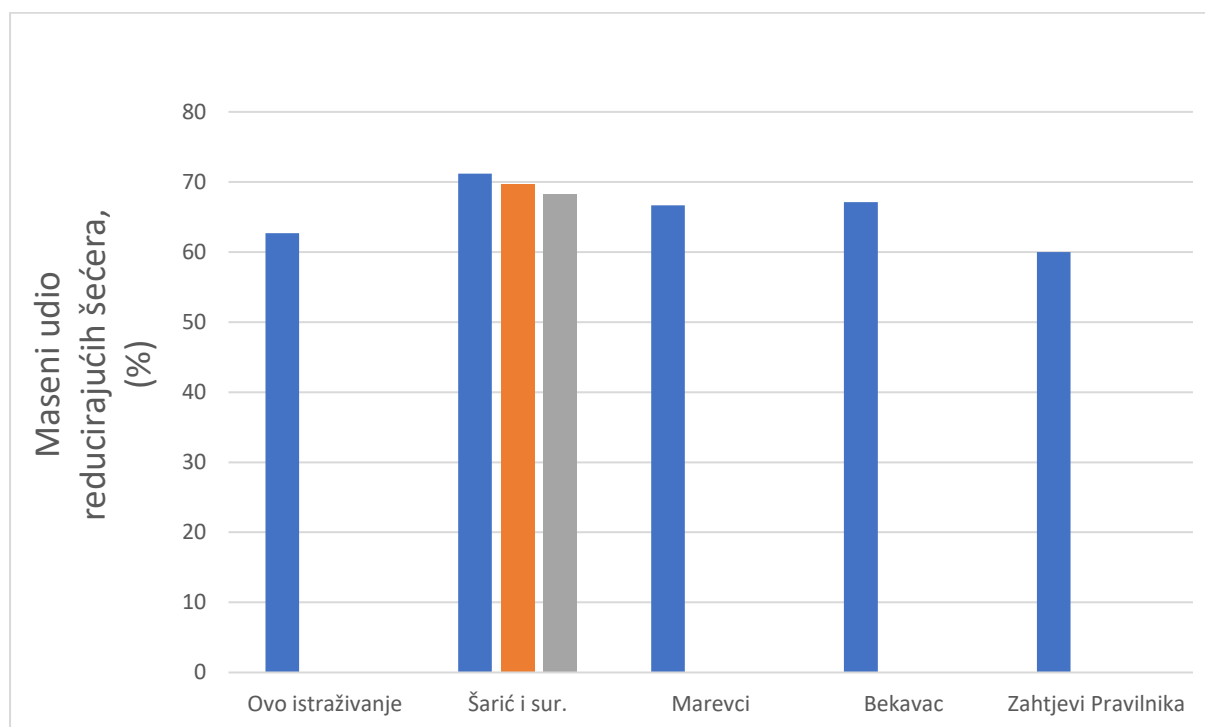


Slika 3. Usporedba vrijednosti prosječne električne vodljivosti cvjetnih medova iz različitih istraživanja

4.4. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova udio reducirajućih šećera se kretao u rasponu od 59,46 % do 73,16 % , sa srednjom vrijednošću od 62,70 % (tablica 2). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) maseni udio reducirajućih šećera cvjetnog meda mora biti veći d 60,00 %. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da jedan uzorak (uzorak 22) ne ispunjava zahtjeve Pravilnika dok svi ostali zadovoljavaju.

U istraživanjima koje su proveli Šarić i sur. (2008), medovi iz 2003. godine imaju prosječnu vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera 71,2 %, medovi iz 2004. godine 69,7 %, a oni iz 2005. godine 68,2 %. U istraživanju kojeg je provela Marevci (2018), prosječna vrijednost za maseni udio reducirajućih šećera iznosila je 66,65 %. Prema istraživanju koje je provela Bekavac (2020) dobivena je prosječna vrijednost za maseni udio reducirajućih šećera od 67,12 %. Usporedbom rezultata ovog istraživanja s ostalim istraživanjima (slika 4), zaključuje se da nema značajnije razlike osim jednog odstupanja i to sa medovima iz 2003. godine u istraživanju koje su proveli Šarić i sur. (2008).

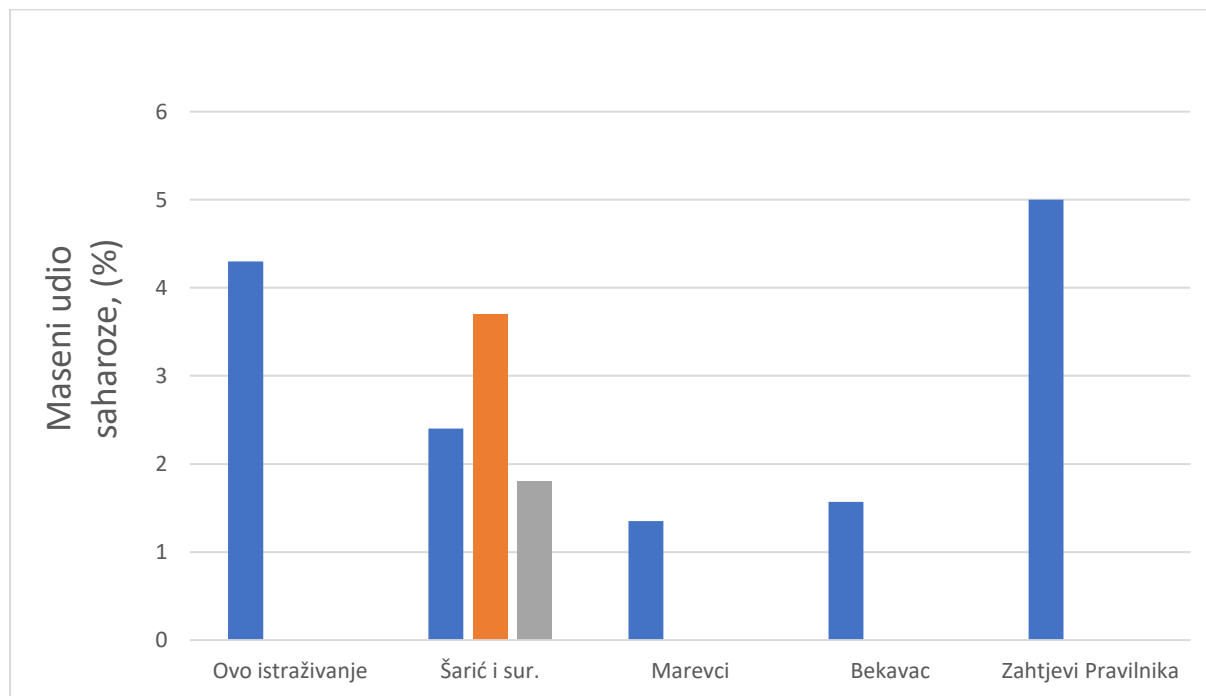


Slika 4. Usporedba vrijednosti prosječnog masenog udjela reducirajućih šećera cvjetnih medova iz različitih istraživanja

4.5. MASENI UDIO SAHAROZE

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova udio saharoze se kretao u rasponu od 0,00 % do 3,36 %, sa srednjom vrijednošću od 1,115 % (tablica 2). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) maseni udio saharoze cvjetnog meda ne smije prelaziti vrijednost višu od 5 % te svi uzorci odgovaraju pravilniku. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da se sve vrijednosti udjela saharoze cvjetnih medova nalaze unutar dopuštene granice, to jest da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Iz istraživanja koje su proveli Šarić i sur. (2008), za cvjetne medove iz 2003., 2004., 2005 prosječna vrijednost udjela saharoze iznosi redom: 2,4 %, 3,7 % i 1,8 %. U istraživanju kojeg je provela Marevci (2018), prosječni udio saharoze u uzorcima cvjetnog meda je bio 1,35 %. Iz istraživanja koje je provela Bekavac (2020), prosječna vrijednost masenog udjela saharoze iznosila je 1,57 %. Usporedbom rezultata ovog istraživanja u odnosu na rezultate ostalih istraživanja (slika 5), zaključuje se da je prosječna vrijednost masenog udjela saharoze manja u odnosu na istraživanja koje su proveli Šarić i sur. (2008) i Marevci (2018) te Bekavac (2020).



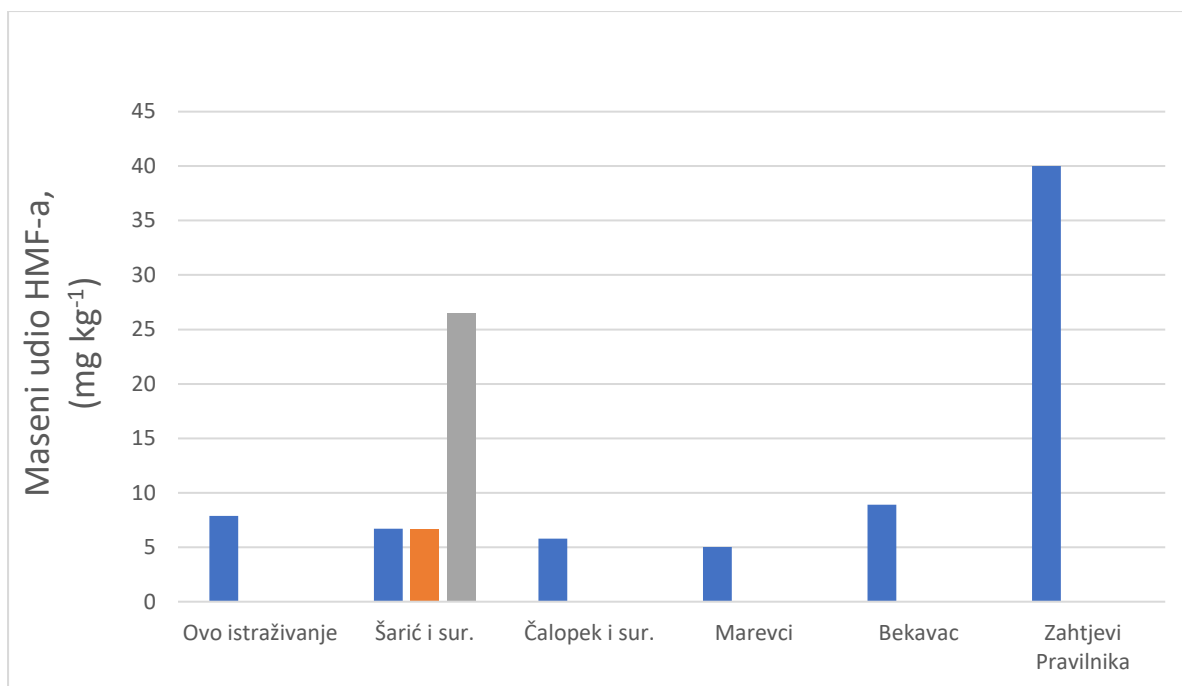
Slika 5. Usporedba vrijednosti prosječnog masenog udjela saharoze cvjetnih medova iz različitih istraživanja

4.6. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)

U analiziranim uzorcima cvjetnih medova maseni udio HMF-a se kretao u rasponu od 0,96 mg kg⁻¹ do 19,968 mg kg⁻¹. Prosječna vrijednosti iznosi 7,89 mg kg⁻¹. Koeficijent varijabilnosti iznosi 46,64 %, zbog velike razlike u rasponu masenih udjela HMF-a.

Šarić i sur. proveli su istraživanje (2008) i prosječna vrijednost masenog udjela HMF-a za medove iz 2003. godine iznosila je 6,7 mg kg⁻¹, za medove iz 2004. godine ta vrijednost iznosila je 6,6 mg kg⁻¹ i za medove iz 2005. godine iznosila je 26,5 mg kg⁻¹. Prosječni udio HMF-a za cvjetne medove je najveći 2005. Vrijednost HMF-a je pokazatelj starosti meda. Prema rezultatima iz tablice zaključujem da nema uzoraka koji ne sadrže HMF, što znači da nije bilo svježih cijedenih medova koje smo koristili za analizu. Uzorci zadovoljavaju uvjete Pravilnika o medu (2015). Prema istraživanju koje je proveo Čalopek i sur. (2016), prosječna vrijednost kod uzoraka cvjetnog meda iznosila je 5,80 mg kg⁻¹. U istraživanju kojeg je provela Marevci (2018), prosječna vrijednost za maseni udio HMF-a iznosila je 5,02 mg kg⁻¹. Prema istraživanju Bekavac (2020), prosječna vrijednost HMF-a cvjetnog meda iznosila je 8,9 mg kg⁻¹.

U ovom istraživanju prosječni udio HMF-a je veći u odnosu na istraživanje 2003. i 2004. godine (Šarić i sur., 2008). U istraživanju iz 2005. godine koje su proveli Šarić i sur. (2008) udio HMF-a je manji u odnosu na ovo istraživanje. Udio HMF-a ovog istraživanja je veći u odnosu na istraživanja koja su proveli Čalopek i sur. (2016) i Marevci (2018). Udio HMF-a u istraživanju koje je provela Bekavac (2020) veći je u odnosu na ovo istraživanje (slika 6).



Slika 6. Usporedba vrijednosti prosječnih udjela HMF-a cvjetnih medova iz različitih istraživanja

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog eksperimentalnog istraživanja fizikalno-kemijskih parametara u 43 uzorka cvjetnog meda iz Republike Hrvatske i s područja Bosne i Hercegovine iz 2021. godine, zaključuje se:

1. Maseni udio vode za sve uzorke odgovara Pravilniku o medu, gdje maseni udio vode ne smije biti veći od 20 %.
2. Električna provodnost prema Pravilniku ne smije prelaziti $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$, no u 7 uzoraka ta vrijednost je veća te ne odgovara zahtjevima Pravilnika. Ostali analizirani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika.
3. Kiselost je za sve uzorke odgovarala zahtjevima Pravilnika kojim se propisuje da kiselost ne smije biti veća od 50 mmol kg^{-1} .
4. Udio reducirajućih šećera je za sve uzorke osim jednog (uzorak 22) bio veći od 60 grama na 100 grama meda i samim tim su zadovoljili zahtjeve Pravilnika, dok je uzorak 22 imao rezultat manji od 60 grama na 100 grama meda te nisu zadovoljeni zahtjevi Pravilnika.
5. Maseni udio saharoze za sve uzorke odgovara zahtjevima Pravilnika prema kojem je udio saharoze manji od 5 %.
6. Maseni udio HMF-a u analiziranim uzorcima se nalazi u dopuštenim vrijednostima te zadovoljava zahtjeve Pravilnika.
7. Dobiveni rezultati su u skladu sa ostalim istraživanjima.

6. LITERATURA

Anupama D, Bhat K K, Sapna V K (2003) Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Res Int* **36**, 183-191. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00135-7).

Amarieia S, Norocelb L, Scripcă L A (2020) An innovative method for preventing honey crystallization, *Food Sci Emerg Technol* **66**, 1466.

<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102481>

Batinić K, Palinić D (2014) Priručnik o medu, Federalni agromediteranski zavod Mostar, Mostar, str. 27 - 37.

Belčić J, Katalinić J, Loc D, Lončarević S, Peradin L, Sulimanović Đ, Šimić F, Tomašec I (1985) Pčelarstvo, Znanje, Zagreb.

Bekavac T (2020) Parametri kvalitete cvjetnog meda – sezona 2020 (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Bogdanov S, Ruoff K, Oddo L P (2004): Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: A review. *Apidologie* **35**, 4 - 17. <https://doi.org/10.1051/apido:2004047>

Bray G A, Nielsen S J, Popkin B M (2004) Consumption of high-fructose corn syrup in beverages may play a role in the epidemic of obesity. *Am J Clin Nutr* **79**, 537-543. <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.4.537>.

Codex Alimentarius (2019) Standard For Honey CXS 12-19811. https://www.fao.org/fao-whocodexalimentarius/shproxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B12-1981%252FCXS_012e.pdf

Croft L R (1987) Stable isotope mass spectrometry in honey analysis. *TrAC* **6**, 206-209. <https://doi:10.11648/j.ijg.20200401.11>

Čalopek B, Marković K, Vahčić N, Bilandžić N (2016) Procjena kakvoće osam različitih vrsta meda. *Veterinarska stanica* **47**, 317 – 325.

[file:///C:/Users/Nevenka/Downloads/veterinarska_stanica_04_2016%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Nevenka/Downloads/veterinarska_stanica_04_2016%20(1).pdf)

Duraković S, Redžepović S (2002) Uvod u opću mikrobiologiju, Kugler, Zagreb.

González F M, Espada-Bellido E, Guillén-Cueto L, Palma M, Barroso C G, Barbero G F (2018) Rapid quantification of honey adulteration by visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics. *Talanta* **188**, 288–292.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.095>

Gregurić V (2003) Med-nektar bogova,

<https://www.plivazdravlje.hr/aktualno/clanak/1808/Med-nektar-bogova.html> Pristupljeno 20. svibnja 2023.

Gündoğdu E, Çakmakçı S, Güngör Ş (2019) An Overview of Honey: Its Composition, Nutritional and Functional Properties. *J Food Sci Eng* **9**, 10 - 14.

<https://doi.org/10.17265/2159-5828/2019.01.003>

Hernandez O M, Fraga J M G, Jimenez A I, Jimenez F, Arias J J (2005) Characterisation of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chem* **93**, 449 – 458.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.036>

IHC (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. IHC- International Honey Commission, <https://ihc-platform.net/> Pristupljeno 20. travnja 2023.

Janković A (1979) Pčelinji proizvodi- hrana i lek, 3. izd., Nolit, Beograd.

Kanceljak N (1994) Patvorenje meda. *Hrvatska pčela* **113**, 160-161.

Kapš P (2013) Liječenje pčelinjim proizvodima - Apiterapija, Geromar d.o.o., Bestovje.

Katalinić J, Belčić J, Loc D, Lončarević S, Peradin L, Šimić F, Tomašec I (1977) Pčelarstvo, Znanje, Zagreb.

Kristbergsson K, Ötles S (2016) Functional properties of Traditional Foods, 3.izd., Springer, Berlin, str. 327.

Lin W T, Chan T F, Huang H L, Lee C Y, Tsai S, Wu P W, Yang Y C, Wang T N, Lee C H (2016) Fructose-Rich Beverage Intake and Central Adiposity, Uric Acid, and Pediatric Insulin Resistance. *J Pediatr* **171**, 90-6. <https://doi.org/10.1016/j.jpeds.2015.12.061>

Marevci A (2018) Kemijski sastav cvjetnog i livadnog meda (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Marušić J (2010) Neki parametri kvalitete Hrvatskog meda (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Milić M (2006) Med, <http://www.gastro.hr>. Pristupljeno 20. svibnja 2023.

Mujić I, Alibabić V, Travljanin D (2014) Prerada meda i drugih pčelinjih proizvoda, Sveučilište u Rijeci, Rijeka.

Oddo L P, Piazza M G, Pulcini P (1999) Invertase activity in honey. *Apidologie* **30**, 57 – 65. <https://doi.org/10.1051/apido:19990107>

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

Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53**, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html Pristupljeno 15. travnja 2023.

Reshma K, Thasniya M, Gopika K, Arunima SH (2021) Honey crystallization: Mechanism, evaluation and application. *Phar Inn J* **10**, 222-231. <https://doi.org/10.22271/tpi.2021.v10.i5Sd.6213>

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.

Singh IS, Singh S (2018) Honey moisture reduction and its quality. *Food Sci Technol* **55**, 3861-3871. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3341-5>

Skoblar M (2016) Kemijski sastav cvjetnog meda (završni rad), Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Stanhope K L, Medici V, Bremer A A, Lee V, Lam H D, Nunez V N, Chen G X, Keim N L, Havel P J (2015) A dose-response study of consuming high- fructose corn syrup-sweetened beverages on lipid/lipoprotein risk factors for cardiovascular disease in young adults. *Am J Clin Nutr* **101**, 1144-1154. <https://doi.org/10.3945/ajcn.114.100461>

Šarić G, Matković D, Hruškar M, Vahčić N (2008) Characterisation and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technol Biotech* **46**, 355- 367. <https://hrcak.srce.hr/30411> Pristupljeno 18. svibnja 2023.

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

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

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

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda.

<https://pdfcoffee.com/kemijske-fizikalne-i-senzorske-karakteristike-meda-pdf-free.html>

Pristupljeno 24.travnja 2023.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, Nevenka Jolić 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.

Vlastoručni potpis