

# Detekcija patvorenja meda agavinim i javorovim sirupom primjenom blisko infracrvene spektroskopije

---

Stulić, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:634319>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024. godina

Matea Stulić

**DETEKCIJA PATVORENJA MEDA  
AGAVINIM I JAVOROVIM SIRUPOM  
PRIMJENOM BLISKO INFRACRVENE  
SPEKTROSKOPIJE**

Rad je izrađen u Laboratoriju za mjerenje, regulaciju i automatizaciju na Zavodu za procesno inženjerstvo Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Tamare Jurina.

## ZAHVALA

*Zahvaljujem se od srca svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Tamari Jurina na uloženom vremenu i trudu za izradu ovog rada, kao i na svim savjetima, pruženom znanju, pristupačnosti i strpljenju. Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za procesno inženjerstvo na prijateljskom i ugodnom okruženju prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebna zahvala pripada teti Tonki i tetku Tomi koji su mi omogućili da se osjećam kao kod kuće tijekom cijelog razdoblja studiranja, kao i rođacima Mariji, Katji, Filipu, Matiji i Antoniji, prijateljicama Dariji, Marti i Ivoni na svim zajednički provedenim trenucima. Za kraj, najveću zahvalu zaslužuje moja obitelj na neizmjernej ljubavi, razumijevanju i potpori svakoga dana.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za procesno inženjerstvo  
Laboratorij za mjerenje, regulaciju i automatizaciju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Nutricionizam

Diplomski sveučilišni studij: Nutricionizam

DETEKCIJA PATVORENJA MEDA AGAVINIM I JAVOROVIM SIRUPOM PRIMJENOM BLISKO  
INFRACRvene SPEKTROSKOPIJE

Matea Stulić, univ. bacc. nutr.  
0058215750

**Sažetak:** U okviru ovog rada analizirana su fizikalna svojstva 15 uzoraka meda bagrema s različitim udjelima komponenata za patvorenje (agava ili javor). Primijenjena je blisko infracrvena spektroskopija, u kombinaciji s kemometrijskim metodama, za razvijanje modela u svrhu predviđanja udjela dodane patvorine. Rezultati fizikalnih svojstava pokazuju da su uzorci izvornih medova u skladu s Pravilnikom o medu, osim udjela vode, a dodatak patvorine lako se može detektirati mjerenjem električne vodljivosti. Na temelju izračunatih vrijednosti koeficijenata determinacije i RMSE vrijednosti za predikciju, validaciju i kalibraciju može se zaključiti kako svi razvijeni modeli parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata nisu prikladni za primjenu na uzorcima koji nisu uključeni u model. Razvijene umjetne neuronske mreže osiguravaju dobro slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije uz  $R^2 \geq 0,9435$  i niske pogreške modela  $RMSE \leq 0,0057$ , za patvorine s javorom, stoga se mogu primijeniti za predviđanje udjela dodane patvorine na temelju snimljenih NIR spektara.

**Ključne riječi:** blisko infracrvena spektroskopija, kemometrija, patvorenje, med, umjetne neuronske mreže

**Rad sadrži:** 66 stranica, 8 slika, 25 tablica, 78 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Tamara Jurina

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. izv. prof. dr. sc. Ana Jurinjak Tušek (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Tamara Jurina (mentor)
3. izv. prof. dr. sc. Maja Benković (član)
4. izv. prof. dr. sc. Irena Keser (zamjenski član)

**Datum obrane:** 26. rujna 2024.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Department of Process Engineering  
Laboratory for Measurement, Control and Automatisation

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Nutrition

**Graduate university study programme:** Nutrition

DETECTION OF HONEY ADULTERATION WITH AGAVE AND MAPLE SYRUP USING NEAR  
INFRARED SPECTROSCOPY

Matea Stulić, univ. bacc. nutr.  
0058215750

**Abstract:** The physical properties of 15 samples of acacia honey with different amounts of adulterant (agave or maple) were analysed. Near infrared spectroscopy, in combination with chemometrics, was applied for developing models to predict the amount of added adulterant. The results of physical properties showed that the original honey samples comply with the Regulations, except for the water content, and the addition of adulterants can be detected by measuring electrical conductivity. Based on the determination coefficients and RMSE for prediction, validation and calibration, it can be concluded that all developed partial least squares models are not suitable for samples not included in the model. The developed artificial neural networks provided good agreement between experimental and model predicted values at the level of learning, testing and validation, with  $R^2 \geq 0,9435$  and  $RMSE \leq 0,0057$  for adulterants with maple, therefore they can be applied to predict the amount of added adulterant based on the recorded NIR spectra.

**Keywords:** near infrared spectroscopy, chemometrics, adulteration, honey, artificial neural networks

**Thesis contains:** 66 pages, 8 figures, 25 tables, 78 references

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** Tamara Jurina, PhD, Associate professor

**Reviewers:**

1. Ana Jurinjak Tušek, PhD, Associate professor (president)
2. Tamara Jurina, PhD, Associate professor (mentor)
3. Maja Benković, PhD, Associate professor (member)
4. Irena Keser, PhD, Associate professor (substitute)

**Thesis defended:** September 26<sup>th</sup>, 2024

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA</b> .....	<b>2</b>
2.2.1. Ugljikohidrati .....	3
2.2.2. Voda .....	3
2.2.3. Proteini i aminokiseline .....	3
2.2.4. Organske kiseline .....	4
2.2.5. Vitamini i mineralne tvari.....	4
2.2.6. Polifenolni spojevi.....	4
2.2.7. Hidroksimetilfurfural .....	5
<b>2.3. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA</b> .....	<b>5</b>
2.3.1. Viskoznost .....	5
2.3.2. Kristalizacija.....	6
2.3.3. Higroskopnost.....	6
2.3.4. Električna vodljivost .....	6
2.3.5. Optička aktivnost .....	6
2.3.6. Indeks refrakcije .....	7
<b>2.4. PATVORENJE MEDA</b> .....	<b>7</b>
2.4.1. Metode detekcije patvorenja meda .....	8
<b>2.5. BLISKO INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA</b> .....	<b>9</b>
2.5.1. Osnovne značajke blisko infracrvene spektroskopije .....	9
2.5.2. Detekcija patvorenja hrane primjenom blisko infracrvene spektroskopije.....	10
2.5.3. Kemometrija .....	11
2.5.3.1. <i>Analiza glavnih komponenata</i> .....	12
2.5.3.2. <i>Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata</i> .....	13
2.5.3.3. <i>Umjetne neuronske mreže</i> .....	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>15</b>
3.1.1. Uzorci meda .....	15
3.1.2. Komponente za patvorenje .....	15
3.1.3. Aparatura i pribor .....	15
<b>3.2. METODE RADA</b> .....	<b>16</b>
3.2.1. Priprema uzoraka čistih medova i patvorina sa sirupom agave i javora za analizu fizikalnih svojstava.....	16
3.2.2. Patvorenje meda agavinim i javorovim sirupom .....	16



3.2.3. Određivanje pH vrijednosti u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama.....	16
3.2.4. Određivanje vodljivosti i ukupnih otopljenih tvari u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama .....	16
3.2.5. Određivanje udjela pepela u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama.....	17
3.2.6. Određivanje boje u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama .....	17
3.2.7. Određivanje udjela vode i suhe tvari (°Brix) u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama .....	18
3.2.8. Blisko infracrvena spektroskopija (engl. <i>Near Infrared Spectroscopy</i> , NIRs) .....	18
3.2.9. Obrada dobivenih podataka.....	18
3.2.9.1. <i>Analiza glavnih komponenata (engl. Principal Component Analysis, PCA) ...</i>	19
3.2.9.2. <i>Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. Partial Least Squares, PLS) .....</i>	19
3.2.9.3. <i>Modeli umjetnih neuronskih mreža (engl. Artificial Neural Networks, ANNs) za predviđanje udjela patvorine na temelju snimljenih NIR spektara.....</i>	19
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1. FIZIKALNA SVOJSTVA IZVORNIH MEDOVA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2. FIZIKALNA SVOJSTVA PATVORINA MEDA S AGAVINIM I JAVOROVIM SIRUPOM .....</b>	<b>22</b>
<b>4.3. BLISKO INFRACRVENI SPEKTRI ČISTIH IZVORNIH MEDOVA, SIRUPA AGAVE I JAVORA TE PRIPREMLJENIH PATVORINA .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. PARCIJALNA REGRESIJA METODOM NAJMANJIH KVADRATA ZA OPIS UDJELA PATVORINA U ČISTIM IZVORNIM MEDOVIMA .....</b>	<b>47</b>
<b>4.5. MODELI UMJETNIH NEURONSKIH MREŽA ZA OPIS UDJELA PATVORINA U ČISTIM IZVORNIM MEDOVIMA .....</b>	<b>50</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>57</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>59</b>

# 1. UVOD

Patvorenje prehrambenih namirnica postaje sve prisutnija pojava na tržištu što doprinosi smanjenju kvalitete proizvoda te narušava povjerenje potrošača u sigurnost hrane. Med je jedna od najčešće patvorenih namirnica, prvenstveno zbog kemijskog sastava i cijene, unatoč postojanju zakonske regulative. Kao komponente za patvorenje meda koriste se različiti jeftini šećerni sirupi sličnog sastava kao i med, ali manje nutritivne vrijednosti. Uobičajene patvorine u medu ne bi trebale imati negativan učinak na ljudsko zdravlje, no prisutnost sastojaka koji nisu navedeni na deklaraciji mogu predstavljati potencijalnu opasnost za osobe s alergijama. Posljedično, lažno deklariranje meda, odnosno njegove vrste i sastava dovodi potrošače u zabludu koji zatim gube povjerenje u proizvođače meda. Detekcija patvorenja i utvrđivanje autentičnosti proizvoda ima neizmjernu važnost kako bi se osigurala kontrola kvalitete namirnica i zaštita potrošača od potencijalno štetnih sastojaka, uz sprječavanje ekonomske prevare. Danas su dostupne brojne metode koje se koriste u svrhu detekcije patvorenja, a kao jedna od njih istaknula se blisko infracrvena spektroskopija (engl. *Near Infrared Spectroscopy*, NIRs). NIR spektroskopija ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji kao brza, jednostavna i neinvazivna metoda zbog čega se koristi u analizi namirnica. Uz to, NIR spektroskopija ne zahtjeva dugotrajnu pripremu uzorka i upotrebu kemikalija što smanjuje količinu nastalog otpada, zbog čega se ova metoda može smatrati ekološki prihvatljivom i održivom. NIR spektroskopija se primjenjuje u kombinaciji s kemometrijskim metodama kako bi se provela precizna kvalitativna i kvantitativna analiza dobivenih podataka. Napredak tehnologije omogućio je razvoj i uporabu prijenosnih NIR uređaja koji se mogu koristiti unutar cijelog procesa proizvodnog lanca u stvarnom vremenu, čime se olakšava kontrola autentičnosti i kvalitete.

Stoga će se u ovom radu provesti analiza fizikalnih svojstava (udio vode, udio šećera (°Brix), pH vrijednost, električna vodljivost (S), ukupne otopljene tvari (engl. *Total Dissolved Solids*, TDS), udio pepela i boja) 15 uzoraka izvornih medova (bagrem) te patvorina meda (agavin i javorov sirup) s različitim udjelima komponenata za patvorenje (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %). Također, ispitat će se mogućnost primjene NIR spektroskopije, kao metode za detekciju patvorenja meda korištenjem tri različita NIR instrumenta. Na temelju dobivenih NIR spektara provest će se analiza glavnih komponenata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA), parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares*, PLS) i umjetne neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Networks*, ANNs) u svrhu razvijanja modela za predviđanje prisustva patvorine u medu.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA

Med je prema Pravilniku definiran kao prirodno sladak proizvod kojeg medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (Pravilnik, 2015).

Osnovna podjela meda temelji se na podrijetlu i načinu proizvodnje i/ili prezentiranja. Prema podrijetlu med se dijeli na:

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

Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja med se dijeli na:

- med u saću (med kojeg skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća)
- med sa saćem ili med s dijelovima saća
- cijedeni med (dobiven ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla)
- vrcani med (dobiven vrcanjem otklopljenog saća bez legla)
- prešani med (dobiven prešanjem saća bez legla ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45 °C)
- filtrirani 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 zatim prerađuje i može imati strani okus ili miris, biti u stanu vrenja ili prevrio ili biti pregrijan (Longin, 2019; Pravilnik, 2015).

### 2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med sadrži oko 200 različitih spojeva, od čega su najzastupljeniji ugljikohidrati i voda, dok su u manjoj količini prisutni proteini, aminokiseline, enzimi, organske kiseline, vitamini,

mineralne tvari, hlapljivi spojevi i širok raspon fenolnih spojeva (Rammeh i sur., 2021; Machado De-Melo i sur., 2017). Na sastav meda utječu brojni čimbenici kao što su botaničko i zemljopisno podrijetlo, klimatski uvjeti, kao i uvjeti prerade i skladištenja. Prisutnost spojeva u različitim omjerima pridonosi raznolikosti senzorskih i fizikalnih svojstava meda, ali ima utjecaj i na rok trajanja (Machado De-Melo i sur., 2017).

### **2.2.1. Ugljikohidrati**

Prirodna slatkoća meda potječe od visokog udjela ugljikohidrata koji su najzastupljeniji sastojak u medu, od kojih monosaharidi fruktoza i glukoza čine približno 70 % udjela ukupnih ugljikohidrata. Fruktoza i glukoza nastaju za vrijeme sazrijevanja meda djelovanjem pčelinjeg enzima invertaze koja dovodi do enzimske hidrolize saharoze iz cvjetnog nektara. Ostali ugljikohidrati poput disaharida i trisaharida prisutni su u udjelu od 10-15 %, a nastaju iz monosaharida tijekom sazrijevanja meda zbog transglikozilacijske aktivnosti invertaze i pod utjecajem mikrobnih i enzimskih reakcija insekata koji skupljaju nektar (Seraglio i sur., 2021). Budući da različiti medovi imaju različitu zastupljenost ugljikohidrata, određivanje ugljikohidrata u medu može se upotrijebiti kao metoda za klasifikaciju uniflornih vrsta medova. Sadržaj ugljikohidrata se također koristi i za razlikovanje cvjetnog meda i medljikovca jer medljikovac ima manji udio monosaharida, a veći udio trisaharida (melezitoza, erloza, rafinoza, maltotrioza) i oligosaharida u odnosu na cvjetni med (Machado De-Melo i sur., 2017).

### **2.2.2. Voda**

Voda je, s udjelom od 15-21 %, drugi po zastupljenosti sastojak u medu i njen sadržaj može se razlikovati ovisno o botaničkom podrijetlu meda, stupnju postignute zrelosti u košnici, načinu obrade i uvjetima skladištenja. Količina vode u medu može porasti tijekom izlaganja različitim postupcima prerade, kao i zbog neodgovarajućih uvjeta skladištenja jer je med higroskopan i upija vlagu prisutnu u atmosferi (da Silva i sur., 2016). Udio vode je važan parametar kvalitete meda zato što količina vode u medu određuje stabilnost prema procesu fermentacije i kristalizacije. Med s većim sadržajem vode brže fermentira i kristalizira u odnosu na onaj s manjim sadržajem vode tijekom vremena. Kako bi se to pokušalo spriječiti, preporuka je med izložiti indirektnoj toplinskoj obradi u svrhu sprječavanja neželjenog procesa fermentacije (Singh i Singh, 2018).

### **2.2.3. Proteini i aminokiseline**

Ukupni sadržaj proteina i aminokiselina u medu vrlo je malen i u prosjeku iznosi 0,1-3 %. Prisutnost proteina i aminokiselina u medu može biti iz životinjskog izvora, odnosno iz žlijezda

slinovnica i ždrijela pčele, dok su biljni izvori nektar i pelud, zbog čega se njihova količina i sastav često koriste u svrhu otkrivanja patvorenja meda (da Silva i sur., 2016; Flanjak i sur., 2016). Identificirana je prisutnost 26 aminokiselina u medu, a glavna aminokiselina je prolin (80-90 % od ukupnog udjela aminokiselina). Količina prolina se može koristiti kao pokazatelj zrelosti meda i mogućeg patvorenja. U medu su prisutni i enzimi, a njihov glavni izvor je nektar i/ili pelud, dok vrlo mala količina nastaje djelovanjem kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Osjetljivi su na svjetlost i toplinu zbog čega se mogu koristiti kao parametar kvalitete i indikator obrade i skladištenja. Najvažniji enzimi u medu su invertaza, diastaza, glukoza oksidaza, katalaza i kisela fosfataza (Flanjak i sur., 2016).

#### **2.2.4. Organske kiseline**

Organske kiseline prisutne su u manje od 0,5 % ukupnog udjela otopljene tvari, ali imaju važnu ulogu u oblikovanju svojstava poput okusa, mirisa, boje, kao i u očuvanju meda jer otežavaju rast i razvoj mikroorganizama. Potječu izravno iz nektara ili medljikovca, a većina nastaje djelovanjem enzima koje izlučuju pčele tijekom razdoblja sazrijevanja i skladištenja meda. Više od 30 različitih organskih kiselina prisutno je u medu, a najviše je zastupljena glukonska kiselina koja nastaje u reakciji s enzimom glukoza oksidaza, a osim nje prisutne su i primjerice octena, maslačna, limunska, mravlja, jabučna, oksalna, pirogroždana i vinska kiselina (Machado De-Melo i sur., 2017).

#### **2.2.5. Vitamini i mineralne tvari**

U medu je prisutna vrlo mala količina vitamina i mineralnih tvari koja ovisi o botaničkom podrijetlu, okolišnim uvjetima i načinu obrade. Od vitamina najviše su zastupljeni vitamini B skupine kao tiamin (B1), riboflavin (B2), niacin (B3), pantotenska kiselina (B5) i piridoksin (B6) te askorbinska kiselina (vitamin C). Vitamini B skupine potječu iz peludi, a na njihovu količinu, kao i na količinu vitamina C, utječu procesi prerade kao što su filtracija i oksidacijske reakcije uzrokovane djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Mineralne tvari prisutne u medu su kalij, kalcij, bakar, željezo, magnezij, mangan, fosfor, a mogu se pronaći i natrij, cink i selen (Cianciosi i sur., 2018), a njihov udio ovisi o klimatskim uvjetima, kemijskom sastavu tla i nektara, kao i tehnici pčelarenja (Machado De-Melo i sur., 2017).

#### **2.2.6. Polifenolni spojevi**

Polifenoli su heterogena skupina kemijskih spojeva koji se mogu podijeliti na dvije osnovne skupine, flavonoide (flavonole, flavone, flavanole, flavanone, antocijanidine, halkone i izoflavone) i neflavonoide (fenolne kiseline). Nastaju kao sekundarni produkti biljnog

metabolizma i sadrže više fenolnih skupina povezanih s više ili manje složenim strukturama. Prisutnost polifenola u medu ovisi o cvjetnom podrijetlu i može se koristiti u svrhu klasifikacije i autentifikacije, posebice kod uniflornih vrsta meda. Sadržaj polifenolnih spojeva ima blagotvornu ulogu u očuvanju ljudskog zdravlja zbog visokog antioksidacijskog i protuupalnog djelovanja (Cianciosi i sur., 2018). U medu je utvrđena prisutnost flavonola kao miricetin, kemferol, kvercetin, izoramnetin, pinobanksin, rutin i galin, flavona kao genkvanin, luteolin, apigenin, tricetin, krizin i flavanona kao pinocembrin i pinostrobin (Hossen i sur., 2017).

### **2.2.7. Hidroksimetilfurfural**

Hidroksimetilfurfural (HMF) je furanski spoj koji nastaje razgradnjom monosaharida ili Maillardovom reakcijom ukoliko se med izlaže povišenoj temperaturi ili dugo skladišti (da Silva i sur., 2016). Smatra se parametrom svježine meda jer je odsutan ili prisutan u tragovima u sastavu svježeg meda. Koncentracija HMF-a značajno raste tijekom obrade meda zagrijavanjem, patvorenjem s komercijalnim šećerima ili zbog skladištenja. Na sadržaj HMF-a utječe i pH vrijednost, vrsta pčele, botaničko podrijetlo, a visoka kiselost, sadržaj vlage i šećera (pretežito fruktoze), aminokiselina (alanin) i mineralnih tvari (magnezij, mangan, željezo i cink) ubrzava proizvodnju HMF-a (Machado De-Melo i sur., 2017).

## **2.1. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA**

Fizikalna svojstva meda su pod utjecajem kemijskog sastava te ovise o metodama obrade, pakiranja i skladištenja meda. U fizikalna svojstva ubrajamo kristalizaciju, viskoznost, higroskopnost, električnu vodljivost, optička svojstva, površinsku napetost i boju (Pavlova i sur., 2018).

### **2.3.1. Viskoznost**

Viskoznost je svojstvo tekućine koje uključuje opiranje tečenju i ljepljivost te predstavlja važnu tehničku karakteristiku tijekom proizvodnje meda (Mujić i sur., 2014). Čimbenici koji utječu na viskoznost meda su botaničko podrijetlo, kemijski sastav, omjer fruktoze i glukoze (ukoliko med sadrži više fruktoze, upijat će više vode i za posljedicu će imati manju viskoznost i gustoću), kristalizacija i temperatura. Porastom temperature i udjela vode, a smanjenjem udjela polisaharida, dolazi do smanjenja viskoznosti meda (Machado De-Melo i sur., 2017; Mujić i sur., 2014).

### **2.3.2. Kristalizacija**

Kristalizacija (granulacija) je prirodni proces koji se spontano odvija tijekom skladištenja i uzrokuje strukturne i reološke promjene u medu. Intenzitet kristalizacije ovisi o više čimbenika, uključujući sastav (sadržaj šećera i vode, prisutnost nečistoća i mikrokristala) i okolišne uvjete (temperatura i izloženost toplini tijekom obrade). Potrošači i proizvođači meda smatraju kristalizaciju nepoželjnom jer dovodi do promjena u teksturi što med čini manje privlačnim, ali i uzrokuje probleme s rukovanjem. Iako kristalizacija ne utječe na svojstva kvalitete meda, utječe na subjektivni doživljaj potrošača o kvaliteti jer se općenito preferira med koji je tekući i proziran (Tappi i sur., 2020).

### **2.3.3. Higroskopnost**

Med je higroskopan proizvod zato što je sklon apsorpciji i zadržavanju vlage zbog velike količine fruktoze koja je higroskopnija od glukoze i drugih šećera. Potrebno ga je skladištiti u odgovarajućim uvjetima jer zbog higroskopnosti dolazi do povećanja sadržaja vode u medu, a to dovodi do bržeg kvarenja i fermentacije (Mujić i sur., 2014). Čimbenici koji utječu na higroskopnost meda su temperatura, sastav vlage i relativna vlažnost zraka (Machado De-Melo i sur., 2017).

### **2.3.4. Električna vodljivost**

Električna vodljivost predstavlja sposobnost materijala za provođenje električne struje te u medu ovisi o sadržaju i alkalnosti pepela (Machado De-Melo i sur., 2017). Vodljivost je pod utjecajem koncentracije mineralnih tvari, organskih kiselina i proteina zbog čega se mjerenje električne vodljivosti često koristi za rutinsku kontrolu kvalitete meda. Također, smatra se korisnim kriterijem za određivanje botaničkog podrijetla i čistoće meda. Med svjetlije boje obično ima nižu vodljivost u odnosu na med tamnije boje (Baloš i sur., 2018).

### **2.3.5. Optička aktivnost**

Med posjeduje svojstvo rotacije ravnine polarizirane svjetlosti zbog sastava ugljikohidrata. Svaki šećer ima specifičan kut rotacije polarizirane svjetlosti (specifična rotacija). Ukoliko šećer rotira ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, tada ima negativnu optičku rotacijsku vrijednost (šećer poput fruktoze), a ukoliko šećer rotira ravninu polarizirane svjetlosti udesno, tada ima pozitivnu optičku rotacijsku vrijednost (šećer poput glukoze). Nektarni medovi su češće zbog većeg udjela fruktoze lijevo rotirajući, a medljikovac i druge vrste medova desno rotirajući zbog manjeg udjela fruktoze, a većeg udjela oligosaharida (Machado De-Melo i sur., 2017).

### 2.3.6. Indeks refrakcije

Udio vode u medu određuje se neizravnom metodom koja se temelji na procjeni sadržaja topljive suhe tvari mjerenjem indeksa refrakcije s refraktometrom pri 20 °C. Ukoliko se indeks refrakcije ne odredi na temperaturi od 20 °C, u obzir se uzima korekcija temperature iz odgovarajuće tablice. Metoda je jednostavna, brza i lako ponovljiva zbog čega se koristi u rutinskoj kontroli meda (Mujčić i sur., 2014; Sanchez i sur., 2010).

## 2.4. PATVORENJE MEDA

Posljednjih nekoliko godina zabilježen je porast potrošnje meda, ali i smanjenje brojnosti pčela, što za posljedicu ima porast cijene visokokvalitetnog meda (Aliaño-González i sur., 2020). Tržišna vrijednost meda veća je u odnosu na ostale često korištene zaslađivače u prehrambenoj industriji (šećer od trske, šećer od repe, javorov sirup, agavin sirup, kukuruzni sirup, visokofruktozni kukuruzni sirup, visokofruktozni inulinski sirup). Med je zbog toga postao privlačan i isplativ proizvod za patvorenje, odnosno miješanje s jeftinim industrijskim zaslađivačima, koji imaju sličan sastav ugljikohidrata što otežava njihovu identifikaciju (Amiry i sur., 2017).

Autentičnost meda može biti promatrana kroz dva različita aspekta, kroz autentičnost vezanu uz proizvodnju, prikupljanje i obradu meda (dodavanje šećernih sirupa, neodgovarajuće rukovanje i skladištenje, miješanje s jeftinim medovima) i autentičnost vezanu uz zemljopisno i botaničko podrijetlo (Geana i Ciucure, 2019).

Patvorenje ima utjecaj na pčelarstvo, a stoga i cjelokupan ekosustav, budući da su pčele glavni oprašivači biljaka i doprinose očuvanju biološke raznolikosti (Wu i sur., 2017). Također, patvorenje dodatkom različitih šećernih sirupa uzrokuje promjene fizikalnih svojstava (električna vodljivost i udio pepela) i/ili enzimske aktivnosti, kao i kemijskog sastava meda, uključujući promjene u udjelu fruktoze, glukoze, saharoze, maltoze, omjera fruktoze/glukoze, prolina i hidrosimetilfurfurala u usporedbi s uzorcima čistog meda (Geana i Ciucure, 2019).

Prema propisima Europske unije, med je isključivo čist proizvod, što znači da se dodavanje ili uklanjanje bilo koje tvari u sastav meda smatra ilegalnom radnjom. Unatoč postojanju zakonske regulative, danas je med postao jedna od najčešće patvorenih namirnica. Patvorenje negativno utječe na industriju proizvodnje meda i tržište smanjujući povjerenje potrošača u kvalitetu meda (Fakhlaei i sur., 2020). Uz to, predstavlja ekonomsku prevaru za kupce, ali potrebno je naglasiti kako uobičajeno korištene tvari za patvorenje, odnosno šećeri, ne bi trebali imati ozbiljnije posljedice na ljudsko zdravlje, no sigurnosna pitanja vezana uz moguće prisustvo alergena potrebno je pažljivo razmotriti (Aliaño-González i sur., 2020).



Patvorenje meda može se provesti na tri različita načina, odnosno izravno, neizravno ili metodom miješanja. Izravno patvorenje provodi se izravnim dodavanjem šećernih sirupa u med. Neizravno patvorenje predstavlja hranjenje pčela tijekom faze prikupljanja nektara s medom, kemikalijama ili industrijskim šećernim pripravcima kako bi se povećao prinos meda u košnicama. Miješanje medova označava dodavanje jeftinijeg meda slabije kvalitete i nutritivne vrijednosti s čistim i kvalitetnim medom te kao metoda patvorenja postaje sve raširenija (Fakhlai i sur., 2020).

#### **2.4.1. Metode detekcije patvorenja meda**

Metode detekcije za ispitivanje autentičnosti meda postaju prioritet u njegovoj sigurnosti. Uporaba odgovarajućih metoda trebala bi omogućiti razlikovanje čistog od patvorenog meda kako bi se pomoglo u reguliranju tržišta i zaštititi prava potrošača (Fakhlai i sur., 2020).

Tradicionalno se botaničko podrijetlo i autentičnost meda određuje provedbom senzorske i melisopalinološke analize, kao i analize arome i karakterističnih komponenata. Metode se temelje na tome što na klasifikaciju podrijetla meda utječu boja, aroma, sadržaj peludi, način obrade, skladištenja te sastav. Međutim, ove metode su skupe, zahtjevne, dugotrajne i zahtijevaju educirano osoblje (Gan i sur., 2016).

Danas su dostupne različite analitičke tehnike za otkrivanje patvorenja meda, poput spektroskopskih, kromatografskih, izotopskih i elektrokemijskih metoda. Spektroskopske metode su brze, neinvazivne, ne zahtijevaju posebnu pripremu uzorka i potrošnju velikih količina kemikalija (Trifković i sur., 2017). Za analizu i kontrolu kvalitete meda često se koristi blisko infracrvena spektroskopija koja ima potencijal prepoznavanja niskih koncentracija dodanih patvorina u med. Ramanova spektroskopija se upotrebljava za razlikovanje tvari za patvorenje neovisno o njihovom cvjetnom podrijetlu. Također, primjenjuje se i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom s prigušenom ukupnom refleksijom s kojom je moguće dobivanje specifičnih informacija o različitim parametrima na izravan, pouzdan i brz način (Mehryar i Esmaili, 2011). Kromatografske metode omogućuju odvajanje i kvantificiranje komponenata slične kemijske strukture u složenim matricama poput hrane. Kromatografski otisak prsta (engl. *fingerprint*) koristi se kao test za utvrđivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda. Uobičajena kromatografska metoda za analizu patvorenja meda je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, koja predstavlja metodu za određivanje aminokiselina i fenolnih spojeva čiji se sadržaj koristi za procjenu autentičnosti. Uz nju, primjenjuje se i tankoslojna kromatografija visoke djelotvornosti koja je brza, jeftina i istovremeno omogućuje odvajanje više uzoraka (Trifković i sur., 2017). Analiza omjera stabilnosti izotopa ugljika je primjer izotopske metode koja se temelji na omjeru izotopa  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Omjer izotopa različit je u C4 ili CAM biljkama (npr. šećerna trska) u usporedbi s C3 biljkama (većina cvjetnica s kojih pčele skupljaju nektar).

Potrebno je istaknuti kako je ova izotopska metoda prikladna samo za otkrivanje patvorenja meda s C4, ali ne i s C3 biljkama (Mehryar i Esmaili, 2011). Elektrokemijske metode su brze, jednostavne i jeftine te pružaju informacije o redoks potencijalu sastavnica meda. Od njih se za analizu meda mogu koristiti elektroforeza (SDS-PAGE), ali češći izbor je kapilarna elektroforeza za odvajanje i identifikaciju ugljikohidrata, aminokiselina, organskih kiselina i polifenolnih spojeva u medu (Trifković i sur., 2017).

## **2.5. BLISKO INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA**

### **2.5.1. Osnovne značajke blisko infracrvene spektroskopije**

Blisko infracrvena spektroskopija (engl. *Near Infrared Spectroscopy*, NIRs) vrsta je vibracijske spektroskopije koja se temelji na apsorpciji elektromagnetskog zračenja unutar raspona valnih duljina od 750-2500 nm, što predstavlja valne brojeve od  $13,300-4000\text{ cm}^{-1}$ , odnosno energiju fotona u energetsom rasponu od  $2,65 \cdot 10^{-19}$  -  $7,69 \cdot 10^{-20}$  J (Pasquini, 2003). Kada zračenje prođe kroz uzorak, zračenje se reflektira, apsorbiraju ga kemijske veze i/ili se prenosi, što rezultira energetske promjenama zračenja koje odražavaju neke osobine kemijskih veza, a time i karakteristike analiziranog uzorka (Qu i sur., 2015). Mjerenje interakcija između elektromagnetskog zračenja i uzorka rezultira spektrom s karakterističnim apsorpcijskim vrpama koje su široke i preklapaju se. Osnova vibracijske spektroskopije pruža teoriju potrebnu za tumačenje dobivenih spektara. Apsorpcijske vrpce u NIR spektru predstavljaju veze koje sadrže vodikov atom, kao što su C-H, N-H, O-H i S-H veze, prisutne u većini organskih spojeva (dos Santos i sur., 2013). Intenzitet NIR vrpce ovisi o promjeni dipolnog momenta i anharmoničnosti veze. Atom vodika je najlakši, stoga je i najviše izložen vibracijama i najvećim odstupanjima od harmoničnog ponašanja, pa glavne vrpce prisutne u NIR području odgovaraju vezama između vodika i drugih lakih atoma, a vrpce za veze kao što su C=O, C-C i C-Cl su mnogo slabije ili ih čak nema (Blanco i Villarroya, 2002).

Glavne prednosti NIR spektroskopije naspram ostalih metoda su te što nije potrebna prethodna obrada uzorka i unutar uzorka se ne događaju promjene što omogućuje njegovo ponovno korištenje poslije mjerenja. Dobivanje NIR spektara je brzo, odnosno spektar se može dobiti za samo nekoliko sekundi, a samo s jednim spektrom moguće je istovremeno analizirati fizikalna i kemijska svojstva (Lourenço i sur., 2012). Također, karakteristike NIR spektroskopije su nedestruktivnost i neinvazivnost, visoka propusnost svjetlosti kroz uzorak tijekom mjerenja, kao i široka mogućnost primjene (Pasquini, 2003).

Pojava prijenosnih i minijaturnih NIR spektrometara unaprijedila je primjenu ove metode za direktnu analizu na licu mjesta i na terenu. Prijenosni NIR uređaj osigurava rezultate usporedive

s laboratorijskim stacionarnim uređajima i u kvalitativnom i kvantitativnom smislu. Težina je osnovna karakteristika prijenosnih instrumenata te u usporedbi s Raman i MIR (engl. *Mid-Infrared Spectroscopy*) prijenosnim spektrometrom od 1 kg, NIR prijenosni spektrometar je lakši i ima masu 100 g, a uskoro se predviđa integracija uređaja u mobilne telefone (Gullifa i sur., 2023). U budućnosti bi se stoga omogućio pouzdan i siguran rad NIR spektrometara integriranih s mobilnim telefonima što bi omogućilo primjenu od strane needuciranog osoblja i običnih potrošača (Beć i sur., 2022).

### 2.5.2. Detekcija patvorenja hrane primjenom blisko infracrvene spektroskopije

Sigurnost hrane jedna je od ključnih briga potrošača i privlači veliku društvenu pozornost. Posljedično, dolazi do razvoja brzih i preciznih tehnika za procjenu i kontrolu sigurnosti hrane. NIR spektroskopija istaknula se kao nedestruktivna i praktičan način analize zbog jednostavnosti, brzine, neinvazivnosti i minimalnih zahtjeva za pripremu uzorka za mjerenje (Qu i sur., 2015). Omogućuje provedbu kvalitativne i kvantitativne analize različitih uzoraka iz raznih područja prehrambene, farmaceutske i poljoprivredne industrije. Uzevši u obzir i prednosti poput omjera cijene i učinkovitosti te održivosti (nema uporabe kemijskih reagensa za provedbu analize) stvara sinergiju s razvojem novih tehnologija, odnosno smanjenjem dimenzija NIR spektrometra. S pojavom prijenosnih spektrometara kao uređaja smanjenih dimenzija dolazi do veće uporabe NIR spektroskopije u prehrambenoj i poljoprivrednoj industriji zbog mogućnosti njihove primjene na licu mjesta (Beć i sur., 2022). Danas je dostupna izravna primjena prenosivog NIR spektrometra u lancu opskrbe i distribucije hrane za analizu uzorka, za razliku od uzorka koji se obrađuje u laboratoriju pomoću stacionarnog spektrometra. Prenosivost uređaja sada potiče uporabu NIR spektrometra u ispitivanju tijekom cijelog proizvodnog procesa, odnosno od sirovine do konačnog proizvoda (Wang i sur., 2022).

U istraživanju Du i sur. (2021), u ulje kamelije (*Camellia Oleifera Abel*), dodano je suncokretovo ulje, kukuruzno ulje i ulje uljane repice u rasponu od 5-90 % njihova udjela s ciljem patvorenja. Primjenjena je *in situ* NIR spektroskopija, u kombinaciji s odgovarajućim kemometrijskim metodama. Diskriminantna analiza uspješno je identificirala vrste dodanih jeftinih ulja u ulje kamelije s točnošću od 96,7 %. Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares*, PLS) pokazala se kao pouzdanom tehnikom prilikom kvantificiranja dodanih adulteranata u ulje kamelije, s  $R^2$  vrijednošću većom od 0,995 te RMSEC (engl. *Root Mean Square Error of Calibration*) i RMSEP (engl. *Root Mean Square Error of Prediction*) vrijednostima nižima od 6,79 odn. 4,98.

Cantarelli i sur. (2020) ispitali su uporabu NIR spektroskopije u patvorenju cimeta. Pravi cimet (*Cinnamom verum*) se zbog visoke cijene patvori s jeftinijim kineskim cimetom (*Cinnamom caccia*) koji sadrži visoki udio hepatotoksičnog kumarina od 1 %, u odnosu na nisku

koncentraciju kumarina od 0,04 % u pravom cimetu. NIR spektroskopija, u kombinaciji s diskriminantnom analizom metodom parcijalnih najmanjih kvadrata te probabilističkom analizom neuronskih mreža, pokazala je odlične rezultate u razlikovanju pravog od kineskog cimeta i pripremljenih patvorina, a osim toga, prednost je i mogućnost razlikovanja uzoraka cimeta s visokim postotkom kumarina.

Wang i sur. (2022) opisali su primjenu prijenosnog NIR spektrometra u patvorenju brašna od kvinoje koje se, zbog sve veće potražnje, patvori s drugim jeftinijim brašnima. Istraživanje je pokazalo kako prijenosni NIR spektrometar zajedno s multivarijatnom analizom predstavlja pouzdan alat za otkrivanje i kvantificiranje količine dodanog pšeničnog brašna u brašno od kvinoje uz koeficijent determinacije ( $R^2$ ) od 0,94.

Maslinovo ulje jedna je od najčešće patvorenih namirnica zbog svoje nutritivne i ekonomske vrijednosti. U svom radu, Borghi i sur. (2020) ispitivali su primjenu prijenosnog NIR spektrometra (microNIR) u svrhu detekcije patvorenja ekstra djevičanskog maslinovog ulja s nekoliko biljnih ulja (suncokretovo, sojino, kukuruzno i ulje uljane repice) u različitim udjelima. Primjena multivarijatne obrade podataka omogućila je identifikaciju, klasifikaciju i kvantifikaciju sadržaja dodanih biljnih ulja što omogućuje uspješno predviđanje patvorenja u komercijalnim maslinovim uljima.

U svojoj studiji Quelal-Vásconez i sur. (2018) koristili su NIR spektroskopiju kao metodu za otkrivanje patvorenja kakaa u prahu s brašnom rogača. Nakon provedene kvalitativne i kvantitativne analize podataka utvrđena je mogućnost prepoznavanja i razlikovanja čistog kakaa u prahu od brašna rogača i pripremljenih patvorina. Primjenom ove tehnike može se osigurati bolja kvaliteta proizvoda s kakaom te ujedno izbjeći složene i destruktivne analize.

Utvrđivanje autentičnosti i otkrivanje patvorenja je važno, ne samo zbog kontrole kvalitete, točnog označavanja i sprečavanja ekonomske prevare, već i za zaštitu potrošača od mogućih štetnih sastojaka (Wang i sur., 2020). Iz gore navedenih istraživanja može se zaključiti kako je NIR spektroskopija brza, jednostavna i učinkovita metoda za identifikaciju patvorenja u različitim namirnicama. Primjena NIR-a smatra se ekološki prihvatljivom jer nema potrebe za korištenjem kemikalija i otapala za pripremu uzorka. Kombinacija s multivarijatnom analizom podataka pruža ponovljivost i preciznost dobivenih rezultata. Ističe se potreba za daljnjim razvojem NIR spektroskopije, posebice korištenja prijenosnih NIR uređaja kako bi se analiza provela izravno na licu mjesta, u realnom vremenu.

### **2.5.3. Kemometrija**

Kemometrija je grana znanosti koja se definira kao kemijska disciplina koja primjenjuje matematičke, statističke i druge metode za dizajn i odabir optimalnih postupaka mjerenja i provođenja eksperimenata uz pružanje maksimalno relevantnih informacija analizom

prikupljenih podataka (Kumar, 2021). Kemometrijske metode imaju ključnu ulogu u dobivanju informacija u NIR spektroskopiji. NIR spektri se sastoje od slabih i širokih apsorpcijskih vrpca, odnosno svaki snimljeni spektar sadrži veliku količinu podataka i različita preklapanja, stoga ih je nepohodno obraditi u svrhu dobivanja rezultata (Valinger i sur., 2021; dos Santos i sur., 2013). Postoji nekoliko drugih čimbenika koji povećavaju složenost analize spektara poput apsorpcijske vrpce vode, efekta raspršenja, instrumentalnog šuma i složenosti uzorka. Multivarijatna analiza zajedno sa spektroskopskom metodom predstavlja osnovu kemometrije za odgovarajuću analizu informacija sadržanih u NIR spektrima (dos Santos i sur., 2013).

Statističke metode koje se koriste u kemometriji su:

- analiza glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA)
- hijerarhijska klaster analiza (engl. *Hierarchical Clustering Analysis*, HCA)
- kanonička analiza varijacija (engl. *Canonical Variates Analysis*, CVA)
- parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares*, PLS)
- linearna diskriminantna analiza (engl. *Linear Discriminant Analysis*, LDA)
- diskriminantna analiza metodom parcijalnih najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares Discriminant Analysis*, PLS-DA)
- ortogonalna parcijalna diskriminantna analiza najmanjih kvadrata (engl. *Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis*, OPLS-DA)
- umjetna neuronska mreža (engl. *Artificial Neural Network*, ANN) (Esteki i sur., 2019).

#### 2.5.3.1. Analiza glavnih komponentata

Analiza glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) jedna je od najčešće korištenih kemometrijskih metoda za smanjenje i pojednostavljenje skupova podataka (Kumar, 2021). U istraživanjima su veliki skupovi podataka česti i teško ih je protumačiti, a primjenom analize glavnih komponentata smanjuje se njihova dimenzionalnost i povećava mogućnost interpretacije, a istovremeno smanjuje gubitak informacija (Jolliffe i Cadima, 2016).

Uloge PCA analize su višestruke te uključuju:

- analizu i grupiranje podataka bez postavljenog fizičkog modela, odnosno smanjenje dimenzionalnosti dobivenih skupova podataka
- uvođenje glavnih komponentata (engl. *Principal Components*, PC) pomoću kojih je omogućen prikaz velike količine podataka u svrhu smanjenja dimenzionalnosti, uz pojednostavljenje interpretacije podataka, pri čemu prva glavna komponenta (PC1) opisuje najveću varijaciju u podacima, a preostale varijacije su opisane drugim glavnim komponentama (PC2, PC3...) (Jednačak i Novak, 2013).

PCA analiza može se vizualno prikazati unutar koordinatnog sustava u kojem se glavne komponente nazivaju faktorski bodovi (engl. *factor scores*). Faktorski bodovi su u koordinatnom sustavu prikazani kao točke, tako da udaljenost između njih odražava sličnosti, odnosno različitosti, to jest faktorski bodovi za spektre koji se razlikuju su prikazani odvojeno, a spektri koji su slični nalaze se blizu, što omogućuje njihovo grupiranje (Abdi i sur., 2013; Jednačak i Novak, 2013).

#### 2.5.3.2. *Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata*

Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares*, PLS) je multivarijatna statistička metoda za modeliranje odnosa između nezavisnih varijabli ( $X$ ) i zavisnih varijabli ( $Y$ ). Svrha PLS analize je pronaći komponente u ulaznoj matrici ( $X$ ) koja opisuje kolike su moguće relevantne varijacije u ulaznim varijablama koje istovremeno imaju maksimalnu korelaciju s ciljanom vrijednošću u  $Y$ , a pritom pokušavajući izbjeći irelevantne varijacije. Primjenom PLS analize se modelira i  $X$  i  $Y$  varijabla kako bi se pronašle latentne varijable u  $X$  koje će predvidjeti latentnu varijablu u  $Y$  (Berrueta i sur., 2007). U kemometriji se PLS koristi za razvoj kalibracijskog modela za analizu velikog skupa podataka, na brz i pouzdan način. PLS obrađuje informacije s prediktorima (npr. spektri) i prediktivnom varijablom (npr. koncentracija) i pronalazi skup koji objašnjava najveću povezanu varijancu s njima te osigurava najveću varijancu, kao i maksimalnu korelaciju. Velika prednost povezana s korištenjem PLS modela je ta što PLS daje podjednaku važnost i prediktorima i prediktivnim varijablama što često nije slučaj u tradicionalnim metodama za oblikovanje kalibracijskih modela (Kumar, 2017).

#### 2.5.3.3. *Umjetne neuronske mreže*

Umjetne neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Networks*, ANNs) predstavljaju matematički prikaz ljudske neuronske mreže, odražavajući sposobnost učenja i generalizacije. Iz tog razloga, umjetne neuronske mreže pripadaju području umjetne inteligencije. U posljednje vrijeme imaju sve veću primjenu u istraživanjima jer mogu modelirati izrazito nelinearne sustave u kojima je odnos među varijablama nepoznat ili vrlo složen (Amato i sur., 2013). Umjetne neuronske mreže sadrže međusobno povezane elemente koji se nazivaju neuroni, odnosno čvorovi koji su raspoređeni u paralelnoj strukturi. Neuroni su unutar umjetne neuronske mreže raspoređeni u ulaznom sloju koji sadrži po jedan neuron za svaku pojedinačnu nezavisnu varijablu ( $X$ ), zatim sadrži jedan ili više skrivenih slojeva unutar kojih se podaci analiziraju i obrađuju te izlazni sloj s jednim neuronom za svaku zavisnu varijablu ( $Y$ ). Dakle, podaci se iz

ulaznog sloja šire kroz umjetnu neuronsku mrežu preko sinapsi, koje su povezane s težinskim koeficijentima (engl. *weights*) (Berrueta i sur., 2007). ANNs modeli značajno ovise o količini podataka, stoga se ne preporuča koristiti relativno male količine podataka kao ulazne veličine. Korisni podaci mogu se izgubiti što zatim uzrokuje slabije rezultate predviđanja. Osim toga, podjela podataka u skupove za učenje, provjeru i testiranje je važan korak u procesu modeliranja, a odabir odgovarajućeg algoritma za kalibraciju parametara modela je ključan kako bi umjetna neuronska mreža mogla aproksimirati složeni nelinearni ulazno – izlazni odnos (Chen i sur., 2020).

U svrhu razvoja modela umjetne neuronske mreže eksperimentalni podaci se dijele u tri skupa; skup za učenje, skup za provjeru i skup za testiranje (validiranje). Podaci iz skupa za učenje stavljaju se u mrežu, nakon čega se težinski koeficijenti kontinuirano računaju kako bi se pogreška mreže pokušala minimizirati. Na kraju jedne iteracije, odnosno na kraju svakog ponavljanja provedenog procesa, mreža predviđa vrijednosti na skupu za provjeru. Proces se ponavlja sve dok pogreška na skupu provjere ne bude manja od specifičnog odstupanja, odnosno sve dok se ne postigne maksimalan broj iteracija. Za konačnu provjeru modela koristi se treći skup podataka, skup za testiranje. Ukoliko sposobnost predviđanja s tim skupom nije zadovoljavajuća, onda se struktura oblikovanog modela može promijeniti izmjenom broja neurona u skrivenom sloju, promjenom broja prošlih vrijednosti ulaza i/ili izlaza ili promjenom aktivacijske funkcije (Ujević Andrijić i Bolf, 2019). Karakteristike neuronskih mreža omogućuju identifikaciju dinamike nelinearnih procesa, što posljedično dovodi do njihove široke primjene. Potrebno je istaknuti kako je umjetne neuronske mreže moguće primijeniti u okviru već poznatih metoda nelinearnog vođenja te iako su danas razvijene različite vrste drugih mreža, najčešće se upotrebljavaju višeslojne unaprijedne, odnosno perceptronske mreže (Bolf i Jerbić, 2006).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

##### **3.1.1. Uzorci meda**

U svrhu ispitivanja patvorenja meda korišteno je 15 uzoraka bagremovog meda doniranih od strane članova Pčelarske udruge Krapina s područja Hrvatskog Zagorja. Uzorci bagremovog meda potječu iz 2018. godine te su skladišteni u staklenim posudama na suhom i tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi.

##### **3.1.2. Komponente za patvorenje**

Kao komponente za patvorenje meda korišteni su agavin sirup (Natur\*pur, Spar, Meksiko) i javorov sirup (Natur\*pur, Spar, Kanada), kupljeni u trgovačkom lancu Interspar, Zagreb.

##### **3.1.3. Aparatura i pribor**

Aparatura:

- Analitička vaga (Kern&Sohn GmbH, Balingen, Njemačka)
- Vorteks (BiosanVortex V1 Plus, Riga, Latvija)
- pH metar (Metrohm, Zofingen, Švicarska)
- Konduktometar (Seven Compact, Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska)
- Refraktometar (ATC, Eustisa, SAD)
- Kolorimetar PCE-CSM3 (PCE Instruments, Hong Kong, Kina)
- NIR spektrometar (NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  Control Development Inc., SAD)
- NIR spektrometar (AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD)
- Prijenosni NIR spektrometar (NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan)

Pribor:

- Laboratorijska čaša volumena 100 mL
- Falcon epruveta volumena 15 mL
- NIR kiveta volumena 5 mL
- Pipeta
- Drvena žličica
- Metalna špatula
- Boca štrcaljka



## 3.2. METODE RADA

### 3.2.1. Priprema uzoraka čistih medova i patvorina sa sirupom agave i javora za analizu fizikalnih svojstava

Kako bi se provela analiza fizikalnih svojstava (pH, vodljivost, ukupne otopljene tvari), uzorci čistih medova, sirupa agave i javora i patvorina pripremaju se otapanjem  $m = 2$  g uzorka u  $V = 8$  mL destilirane vode pri sobnoj temperaturi. Nakon pripreme vodenih otopina uzoraka, svaki pojedinačni uzorak je miješan pomoću vorteksa (BiosanVortex V1 Plus, Riga, Latvija) kako bi se osigurala homogenost ispitivanih uzoraka.

### 3.2.2. Patvorenje meda agavinim i javorovim sirupom

Patvorine meda pripremljene su miješanjem uzoraka bagremovog meda s komponentom za patvorenje (agavin ili javorov sirup) u masenim udjelima od 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 100 %, pri čemu 0 % predstavlja izvorni uzorak bagremovog meda, a 100 % predstavlja komponentu za patvorenje (agavin ili javorov sirup). Svi uzorci su izvagani na analitičkoj vagi (Kern&Sohn GmbH, Balingen, Njemačka) na način da je u Falcon epruvetu (15 mL) dodana odgovarajuća odvaga izvornog meda te odgovarajuća odvaga agavinog ili javorovog sirupa. Nakon dodatka patvorine u izvorne uzorke bagremovog meda, uzorci su miješani s drvenim štapićem kako bi se osigurala homogenost uzoraka. Pripremljeni uzorci su čuvani pri sobnoj temperaturi prije provođenja daljnjih analiza.

### 3.2.3. Određivanje pH vrijednosti u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama

pH vrijednosti pripremljenih vodenih otopina izvornih medova, sirupa agave i javora i pripremljenih patvorina izmjerene su pH metrom (Metrohm, Zofingen, Švicarska). Mjerenje pH vrijednosti provedeno je uranjanjem sonde pH metra u vodene otopine uzoraka. Svako mjerenje je provedeno u tri paralele, a dobiveni rezultati su prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija.

### 3.2.4. Određivanje vodljivosti i ukupnih otopljenih tvari u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama

Vodljivosti i ukupne otopljene tvari (engl. *Total Dissolved Solids*, TDS) u uzorcima izvornih medova, sirupa agave i javora i pripremljenih patvorina meda sa sirupom agave ili javora izmjerene su konduktometrom (Seven Compact, Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska). Mjerenje vodljivosti i ukupnih otopljenih tvari provedeno je uranjanjem sonde konduktometra u

vodene otopine uzoraka nakon čega su očitane dobivene vrijednosti. Svako mjerenje je provedeno u tri paralele te su dobiveni rezultati prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija.

### 3.2.5. Određivanje udjela pepela u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama

Udio pepela u uzorcima izvornih medova, sirupa agave i javora te pripremljenim patvorinama dobiven je preko vrijednosti električne vodljivosti izražene kao  $\text{mS/cm}^{-1}$ . Udio pepela je izračunat preko formule (jednadžba 1) (Bogdanov i sur., 1999):

$$\% \text{pepela} = \frac{\text{vodljivost} \cdot 0,14}{1,74} \quad [1]$$

### 3.2.6. Određivanje boje u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama

Boja uzoraka izvornih medova i pripremljenih patvorina određena je kolorimetrom PCE-CSM3 (PCE Instruments, Hong Kong, Kina). Kolorimetrija upotrebljava CIELAB sustav boja koji predstavlja kvantitativni odnos boja na tri osi pri čemu  $L^*$  označava svjetlinu, dok su  $a^*$  i  $b^*$  koordinate boje. U koordinatnom sustavu boja,  $L^*$  se nalazi na okomitoj osi s vrijednostima od 0 (crno) do 100 (bijelo). Vrijednost  $a^*$  predstavlja crveno-zelenu komponentu boje, odnosno pozitivne vrijednosti  $a^*$  označavaju crvenu boju, a negativne vrijednosti zelenu boju. Vrijednost  $b^*$  predstavlja žuto-plavu komponentu boje, odnosno pozitivne  $b^*$  vrijednosti označavaju žutu boju, a negativne plavu boju. Udaljenost od središnje osi je Chroma ( $C^*$ ), što predstavlja zasićenost boje, a kut na osi kromatičnosti je Hue ( $h^*$ ), odnosno ton boje (Ly i sur., 2020). Kako bi se izračunala promjena boje određena je ukupna promjena boje ( $\Delta E$ ).  $\Delta E$  predstavlja vrijednost koja opisuje promjenu boje patvorenih uzoraka u odnosu na boju čistih izvornih uzoraka meda, a dobivena je iz formule (jednadžba 2) (Mokrzycki i Tatol, 2011):

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad [2]$$

U formuli za promjenu boje ( $\Delta E$ ) vrijednosti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  predstavljaju patvorene uzorke meda, a vrijednosti  $L_0$ ,  $a_0$  i  $b_0$  predstavljaju uzorke čistih izvornih medova. Promjena između dvije boje, u ovom slučaju između boje patvorenog meda i boje čistog izvornog meda, može se odrediti prema dobivenoj vrijednosti  $\Delta E$ :  $\Delta E$  od 0 do 1 (promatrač ne vidi razliku),  $\Delta E$  od 1 do 2 (razliku primjećuje samo iskusni promatrač),  $\Delta E$  od 2 do 3,5 (razliku uočava i neiskusni promatrač),  $\Delta E$  od 3,5 do 5 (razlika boja je jasno vidljiva),  $\Delta E$  veći od 5 (promatrač vidi dvije različite boje) (Mokrzycki i Tatol, 2011).

### 3.2.7. Određivanje udjela vode i suhe tvari (°Brix) u uzorcima izvornih medova i pripremljenim patvorinama

Udio vode i suhe tvari u uzorcima medova, sirupa agave i javora te pripremljenih patvorina određen je refraktometrijskom metodom pomoću refraktometra (ATC, Eustisa, SAD). Refraktometrijska metoda je mjerna tehnika temeljena na određivanju indeksa loma svjetlosti. Mala količina uzorka meda (izvornih čistih medova i pripremljenih patvorina meda sa sirupom agave ili javora) nanosena je na odgovarajuće mjesto na refraktometru. Nakon toga, refraktometar je usmjeren prema izvoru svjetlosti te je očitana udio vode s jedne skale, a stupnjevi Brixa (udio suhe tvari) s druge skale.

### 3.2.8. Blisko infracrvena spektroskopija (engl. *Near Infrared Spectroscopy*, NIRs)

Kontinuirani NIR spektri izvornih medova, sirupa agave i javora te pripremljenih patvorina snimani su korištenjem tri NIR instrumenata:

1. NIR spektrometar (NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  Control Development Inc., SAD) koji snima absorbance u rasponu valnih duljina  $\lambda = 904 - 1699$  nm. Spektri su analizirani primjenom programskog paketa Control Development Spec 32 (Control Development Inc., SAD).
2. NIR spektrometar (AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD) koji snima absorbance u rasponu valnih duljina  $\lambda = 1000 - 2500$  nm. Spektri su analizirani primjenom programskog paketa Avasoft (Avantes, SAD).
3. Prijenosni NIR spektrometar (NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan) koji snima absorbance u rasponu valnih duljina  $\lambda = 900 - 1700$  nm. Spektri su analizirani primjenom programskog paketa ISC-NIRScan (InnoSpectra, Tajvan).

NIR spektri svakog uzorka snimani su tri puta, a iz dobivenih vrijednosti izračunata je srednja vrijednost.

### 3.2.9. Obrada dobivenih podataka

Za analizu dobivenih podataka korišten je MS Excel 2013 (Microsoft Corporation, Redmond, SAD) te računalni programi Statistica 14.0 (TIBCO® Statistica, SAD) i The Unscrambler® X 10.4 (CAMO software, Oslo, Norveška). U MS Excelu 2013 uneseni su svi izmjereni podaci te su izračunati srednja vrijednost i standardna devijacija za dobivene eksperimentalne podatke. Pomoću programa Statistica 14.0 provedena je analiza glavnih komponenata te razvoj umjetnih neuronskih mreža dok je The Unscrambler® X 10.4 korišten za provođenje parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata.

### 3.2.9.1. Analiza glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis, PCA*)

Provedena je analiza glavnih komponentata, na temelju izračunatih srednjih vrijednosti kontinuiranih izvornih NIR spektara, snimljenih u rasponu  $\lambda = 904\text{--}1699$  nm,  $\lambda = 1000\text{--}2500$  nm te  $\lambda = 900\text{--}1700$  nm za uzorke: a) izvornih medova i komponentata za patvorenje; b) patvorina s agavinim sirupom; c) patvorina s javorovim sirupom. Cilj PCA analize je redukcija broja izvornih varijabli na mali broj indeksa koji su linearna kombinacija izvornih varijabli odn. glavnih komponentata koje pokazuju skrivene povezanosti i međuodnose podataka (Jolliffe i Cadima, 2016).

### 3.2.9.2. Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares, PLS*)

U svrhu predikcije udjela patvorine u uzorcima čistih medova, primijenjeni su PLS modeli na temelju izvornih NIR spektara uzoraka čistih medova, patvorenih uzoraka i komponentata za patvorenje. Za kalibraciju, validaciju i predikciju modela korištene su valne duljine NIR spektara snimljene u rasponu od: a)  $\lambda = 904\text{--}1699$  nm, b)  $\lambda = 1000\text{--}2500$  nm i c)  $\lambda = 900\text{--}1700$  nm. Za razvoj PLS modela korišten je set od 604 eksperimentalnih podataka: obuhvaćeno je 15 uzoraka čistih medova, 135 patvorina te jedan adulterant. Četiri paralele svakog uzorka obuhvaćene su tijekom razvoja PLS modela. Nadalje, 604 podataka podijeljeno je na set podataka za kalibraciju i validaciju (317) te set podataka za predikciju (287). Set podataka za kalibraciju i validaciju modela podijeljen je u omjeru 2:1.

Prikladnost primijenjenih PLS modela ocijenjena je na temelju izračunatih vrijednosti koeficijenata determinacije ( $R^2$ ) za kalibraciju, validaciju i predikciju te pripadajuće vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (engl. *Root Mean Squared Error, RMSE*), standardne pogreške predikcije (eng. *Standard Error of Prediction, SEP*) te omjera standardne devijacije i standardne pogreške predikcije (engl. *Residual Prediction Deviation, RPD*).  $R^2$  vrijednosti kreću se u rasponu od 0 do 1; što je  $R^2$  bliže jedinici, to je bolje slaganje nezavisne (NIR spektri) i zavisne varijable (udio patvorine) odn. model uspješno opisuje eksperimentalne podatke (Gajdoš Kljusurić i sur., 2017).

### 3.2.9.3. Modeli umjetnih neuronskih mreža (engl. *Artificial Neural Networks, ANNs*) za predviđanje udjela patvorine na temelju snimljenih NIR spektara

U ovom radu kao ulazne veličine za razvoj neuronskih mreža odabrane su koordinate prvih 10 odn. 15 faktora iz PCA analize za patvorene uzorke. S obzirom da se kod NIR instrumenta koji snima absorbance u rasponu valnih duljina od 1000 nm do 2500 nm, pri  $\lambda = 1900$  nm –

2500 nm javljaju šumovi apsorpcijskih spektara, za razvoj neuronskih mreža upotrebljen je raspon  $\lambda = 1000 - 1900$  nm. U skladu s novoizabranim valnim područjem, ponovo je provedena PCA analiza čiji su faktori dalje korišteni u razvoju ANN modela. Izlazna veličina bila je udio dodane patvorine (0 – 100 %). Za razvoj neuronskih mreža, kod uzoraka snimljenih u rasponu  $\lambda = 904-1699$  nm i  $\lambda = 900 - 1700$  nm korištena je matrica podataka dimenzija 164 x 11 : 164 reda predstavljaju uzorke 16 izvornih medova, 144 patvorenih uzoraka te 4 uzorka čiste patvorine. Deset kolona uključuje prvih 10 faktora PCA analize dok jedna kolona uključuje udio dodane patvorine. Za razvoj neuronskih mreža, kod uzoraka snimljenih u rasponu  $\lambda = 1000-1900$  nm, korištena je matrica podataka dimenzija 164 x 16 : 164 reda predstavljaju uzorke 16 izvornih medova, 144 patvorenih uzoraka te 4 uzorka čiste patvorine. Petnaest kolona uključuje prvih 15 faktora PCA analize dok jedna kolona uključuje udio dodane patvorine. Eksperimentalni podaci nasumično su podijeljeni u omjeru 70:15:15, odn. 60:20:20 (ovisno o vrsti patvorine) za učenje, testiranje i validaciju predloženog modela.

Kao algoritam učenja upotrijebljen je algoritam povratnog prostiranja izlazne pogreške (engl. *Back - Propagation Algorithm*) implementiran u korištenom programskom paketu Statistica 14.0 (TIBCO® Statistica, SAD). Odabir optimalne neuronske mreže proveden je na temelju srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSE) i linearnog korelacijskog koeficijenta ( $R^2$ ) određenih između eksperimentalnih vrijednosti te modelom predviđenih vrijednosti.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Osnovni cilj ovog istraživanja je primjena blisko infracrvene spektroskopije u detekciji patvorenja meda s odabranom komponentom za patvorenje (agavin (A) ili javorov (J) sirup) te analiza fizikalnih svojstava izvornih uzoraka, patvorenih uzoraka te patvorina. U tu svrhu korištena su tri NIR spektrometra, dva stacionarna i prijenosni NIR uređaj. Od fizikalnih svojstava određeni su udio vode, udio šećera (°Brix), pH vrijednost, električna vodljivost (S), ukupne otopljene tvari (TDS), udio pepela i boja ( $\Delta E$ ,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Chroma i Hue). Dobiveni rezultati fizikalnih svojstava izvornog meda prikazani su u tablici 1, a patvorenih uzoraka s agavinim ili javorovim sirupom u tablicama 2-16. Slike 1 i 2 prikazuju povezanost udjela dodane patvorine s vodljivošću, dok su na slikama 3, 4 i 5 prikazani apsorpcijski spektri snimljeni pomoću tri NIR spektrometra. Zatim, provedena je kemometrijska analiza dobivenih rezultata ispitivanja analizom glavnih komponenata (PCA), parcijalnom regresijom metodom najmanjih kvadrata (PLS) i razvijene su umjetne neuronske mreže (ANN). Rezultati PCA analize prikazani su na slikama 6, 7 i 8, dok su rezultati PLS regresije prikazani u tablicama 17, 18 i 19. Dobiveni modeli umjetnih neuronskih mreža prikazani su u tablicama 20, 21, 22, 23, 24 i 25.

### 4.1. FIZIKALNA SVOJSTVA IZVORNIH MEDOVA

U ovom radu ispitivana su fizikalna svojstva (udio vode, udio šećera, pH vrijednost, električna vodljivost, ukupne otopljene tvari, udio pepela i boja) 15 uzoraka bagremovih medova iz 2018. godine s područja Hrvatskog zagorja (tablica 1). Pravilnik o medu nalaže kako udio vode u medu ne smije biti viši od 20 % (Pravilnik, 2015). Promatranjem rezultata prikazanih u tablici može se primjetiti kako je udio vode u medu u rasponu od 18 % (uzorak 5) do 22,5 % (uzorak 1 i 9), a udio šećera u rasponu od 76,5 °Brix (uzorci 1, 12, 13, 14 i 15) do 80,5 °Brix (uzorak 5). Može se zaključiti kako udio vode u medu kod većine uzoraka nije u skladu s Pravilnikom, a to se može povezati s vremenskim razdobljem skladištenja. Da Silva i sur. (2020) su u svom istraživanju analizirali fizikalno-kemijska svojstva meda poslije dužeg razdoblja skladištenja te su također zabilježili povišeni udio vode što smatraju posljedicom različitih metaboličkih reakcija koje se odvijaju u medu tijekom skladištenja. Također, med je higroskopan i upija vlagu prisutnu u zraku što bi moglo upućivati na neodgovarajuće uvjete skladištenja. Provedenom analizom dobivene pH vrijednosti izvornih medova su u rasponu od  $3,83 \pm 0,00$  do  $4,11 \pm 0,03$ . Vrijednost pH je povezana sa stabilnošću i rokom trajanja meda te se smatra korisnim indikatorom za moguću mikrobnu kontaminaciju. Uobičajene pH vrijednosti meda su između 3,5 i 5,5 te ovise o udjelu organskih kiselina, posebice glukonske kiseline i anorganskih iona poput fosfata i klorida (Pita-Calvo i Vázquez, 2017). Prema Pravilniku o medu

električna vodljivost mora biti manja od  $S = 800 \mu\text{S cm}^{-1}$  i može se vidjeti kako je za ispitivane uzorke izvornih medova vodljivost u rasponu od  $27,4 \pm 1,4 \mu\text{S cm}^{-1}$  (uzorak 3) do  $55,4 \pm 2,6 \mu\text{S cm}^{-1}$  (uzorak 1), iz čega proizlazi kako su dobivene vrijednosti u skladu s Pravilnikom (Pravilnik, 2015). Električna vodljivost je povezana s udjelom mineralnih tvari, organskih kiselina i proteina te pokazuje najveću varijabilnost među fizikalno-kemijskim svojstvima meda ovisno o botaničkom podrijetlu. Danas je mjerenje električne vodljivosti dio rutinske kontrole za identifikaciju i klasifikaciju meda. Budući da je vodljivost povezana s udjelom mineralnih tvari, povezana je i s udjelom pepela, to jest, što je veći udio pepela u medu, to je veća vodljivost (Majewska i sur., 2019). Vezano uz analizu boje, med bagrema pripada skupini svjetlih medova, ali u dobivenim rezultatima uočene su niže vrijednosti za  $L^*$  (svjetlinu) u rasponu od  $37,29 \pm 0,00$  (uzorak 4) do  $44,54 \pm 0,01$  (uzorak 10) što bi se moglo povezati s promjenom boje koja je izazvana uvjetima skladištenja. Smanjenje svjetline meda s vremenom uočeno je i u istraživanju kod Da Silva i sur. (2020), a promjena svjetline meda povezana je s kemijskim sastavom meda i temperaturom tijekom skladištenja.

**Tablica 1.** Fizikalna svojstva izvornih bagremovih medova

Uzorak	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Hue	Chroma
1	22,5	76,5	4,01±0,02	55,4±2,6	27,1±0,9	0,0045±0,0002	44,03±0,08	0,69±0,05	3,05±0,10	77,35±0,38	3,12±0,11
2	19	79,5	4,03±0,01	46,8±2,0	22,93±0,81	0,0038±0,0002	43,91±0,01	0,70±0,02	3,81±0,01	79,54±0,18	3,87±0,01
3	21,5	77,5	3,93±0,03	27,4±1,4	14,60±0,65	0,0022±0,0001	40,30±0,00	0,83±0,02	3,75±0,01	77,47±0,19	3,84±0,00
4	20,5	79	3,83±0,00	44,9±1,8	22,03±0,65	0,0036±0,0001	37,29±0,00	1,07±0,01	2,90±0,02	69,66±0,19	3,09±0,01
5	18	80,5	4,11±0,03	41,3±1,3	20,33±0,25	0,0033±0,0001	38,54±0,01	0,97±0,01	2,91±0,01	71,51±0,18	3,07±0,00
6	21,5	77	3,94±0,03	42,8±2,5	20,93±0,81	0,0034±0,0002	43,95±0,01	0,38±0,01	3,42±0,01	83,67±0,16	3,44±0,01
7	20,5	77,5	3,96±0,04	49,4±1,9	24,30±0,75	0,0040±0,0002	43,58±0,01	0,42±0,01	2,72±0,01	81,22±0,28	2,75±0,01
8	19,5	78,5	3,84±0,01	40,9±6,5	18,67±0,09	0,0033±0,0005	43,94±0,01	0,65±0,01	3,84±0,01	80,47±0,02	3,90±0,01
9	22,5	77	3,99±0,04	44,8±1,9	22,00±0,75	0,0036±0,0002	42,52±0,00	1,16±0,01	3,90±0,01	73,49±0,08	4,06±0,01
10	20,5	77,5	4,02±0,03	43,2±2,3	21,00±0,56	0,0035±0,0002	44,54±0,01	0,12±0,01	2,80±0,01	87,57±0,26	2,80±0,01
11	19,5	79	4,02±0,03	47,8±1,1	23,70±0,50	0,0038±0,0001	43,24±0,01	0,42±0,01	4,19±0,01	84,29±0,06	4,21±0,01
12	22	76,5	3,97±0,04	44,8±1,8	22,00±0,66	0,0036±0,0001	43,73±0,00	0,09±0,01	2,87±0,01	88,19±0,16	2,88±0,01
13	21,5	76,5	3,84±0,02	43,3±3,3	20,77±0,31	0,0035±0,0003	42,81±0,01	0,71±0,01	4,42±0,01	80,92±0,09	4,48±0,01
14	22	76,5	4,03±0,03	43,3±2,8	20,80±0,79	0,0035±0,0002	43,02±0,00	0,72±0,00	3,86±0,02	79,42±0,06	3,92±0,01
15	22	76,5	3,89±0,01	37,7±1,2	18,62±0,26	0,0030±0,0001	42,66±0,02	0,61±0,01	4,10±0,01	81,51±0,11	4,15±0,01

## 4.2. FIZIKALNA SVOJSTVA PATVORINA MEDA S AGAVINIM I JAVOROVIM SIRUPOM

Dobiveni rezultati nakon provedene analize fizikalnih svojstava izvornih bagremovih medova patvorenih s agavinim ili javorovim sirupom prikazani su u tablicama 2-16. Analiza je provedena pripremom patvorina meda tako što su uzorci čistog izvornog bagremovog meda miješani s komponentom za patvorenje, odnosno agavinim ili javorovim sirupom u odgovarajućim masenim udjelima od 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 100 %, pri čemu se 0 % odnosi na čisti uzorak meda, a 100 % na čistu komponentu za patvorenje. Svi pripremljeni uzorci su čuvani na sobnoj temperaturi prije provođenja analize.

Pregledom rezultata prikazanih u tablicama 2-16 može se uočiti kako u svim ispitivanim uzorcima patvorina meda i s agavinim i s javorovim sirupom dolazi do porasta udjela vode, odnosno smanjenja udjela šećera ( $^{\circ}\text{Brix}$ ). Udio vode u patvorinama s agavinim sirupom je u rasponu od 18 % (uzorak 5, tablica 6) do 26,5 % (npr. uzorak 2, tablica 3), a udjeli šećera su u rasponu od 71  $^{\circ}\text{Brix}$  (uzorak 1, tablica 2) do 80,5  $^{\circ}\text{Brix}$  (uzorak 5, tablica 6). Kod patvorina s javorovim sirupom zabilježen je raspon udjela vode od 19 % (uzorak 2, tablica 3) do 38,5 % (npr. uzorak 6, tablica 7), a udjeli šećera su u rasponu od 61,5  $^{\circ}\text{Brix}$  (uzorak 6, tablica 7) do 79,5  $^{\circ}\text{Brix}$  (uzorak 2, tablica 3). Ciursa i Oroian (2021) ispitivali su svojstva bagremovog meda patvorenog s različitim komponentama, uključujući agavin i javorov sirup te su dobili slične rezultate, odnosno zabilježili su porast udjela vode, posebice kod meda patvorenog s javorovim sirupom. Dodatak obje patvorine uzrokuje porast pH vrijednosti, pri čemu je porast pH izraženiji kod patvorina meda s dodatkom javorovog sirupa kod kojih je raspon pH od  $3,93 \pm 0,03$  (uzorak 3, tablica 4) do  $6,46 \pm 0,02$  (uzorak 14, tablica 15). Kod patvorina meda s agavinim sirupom je raspon pH vrijednosti od  $3,64 \pm 0,01$  (uzorak 13, tablica 14) do  $4,42 \pm 0,01$  (uzorak 11, tablica 12). Tijekom ispitivanja fizikalnih svojstava, istaknula se povezanost između udjela dodane patvorine i električne vodljivosti. Može se uočiti kako se porastom udjela agavinog sirupa smanjuje električna vodljivost, dok porastom udjela javorovog sirupa dolazi do povećanja električne vodljivosti (slika 1 i 2). Analizom dobivenih vrijednosti vidljiva je linearna zavisnost između udjela dodanog agavinog sirupa i promjene električne vodljivosti te eksponencijalna zavisnost između udjela dodanog javorovog sirupa i promjene električne vodljivosti. Za obje komponente korištene za patvorenje uzoraka meda (agavin i javorov sirup) dobiven je visoki koeficijent determinacije ( $R^2 > 0,9$ ), koji ukazuje na postojanje čvrste veze između promatranih vrijednosti. Oroian i sur. (2023) ispitivali su fizikalno-kemijska svojstva patvorenog lipovog meda te su također zabilježili slične rezultate vezane uz električnu vodljivost, odnosno smanjenje električne vodljivosti dodatkom agavinog sirupa, a povećanje električne vodljivosti dodatkom javorovog sirupa. Mjerenje električne vodljivosti stoga bi moglo imati korisnu ulogu u otkrivanju patvorenja meda, kao jednostavna, brza i lako ponovljiva metoda. Udio ukupnih otopljenih tvari mijenja se ovisno o dodatku komponentata za patvorenje, odnosno dodatkom agavinog sirupa dolazi do smanjenja udjela ukupnih otopljenih tvari, a dodatkom javorovog sirupa dolazi do povećanja udjela ukupnih otopljenih tvari (tablice 2-16). Udio pepela je izračunat prema formuli [1] i budući da ovisi o električnoj vodljivosti, s porastom udjela agavinog sirupa dolazi do smanjenja udjela pepela, a porastom udjela javorovog sirupa dolazi do povećanja udjela pepela. Promatranjem boje poslije dodatka komponentata za patvorenje može se zaključiti kako njihov dodatak dovodi do promjene, odnosno najveća promjena boje ( $\Delta E$ ) kod agavinog sirupa iznosi  $6,08 \pm 0,01$  (uzorak 4, tablica 5), a kod javorovog sirupa  $5,70 \pm 0,01$  (uzorak 2, tablica 3), stoga u tim uzorcima promatrač vidi različitu boju u odnosu na boju uzorka izvornog meda.



Promjene  $a^*$ ,  $b^*$ , Hue i Chroma vrijednosti kod patvorina s agavinim sirupom se razlikuju među patvorenim uzorcima meda, dok se kod patvorina meda s javorovim sirupom može uočiti kako kod svih uzoraka dolazi do porasta  $a^*$ , smanjenja  $b^*$  osim kod uzorka 12 (tablica 13), smanjenja Hue i smanjenja Chroma vrijednosti osim kod uzorka 12 (tablica 13).

**Tablica 2. Fizikalna svojstva 1. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 1	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>1</b>	<b>22,5</b>	<b>76,5</b>	<b>4,01±0,02</b>	<b>55,4±2,6</b>	<b>27,1±0,9</b>	<b>0,0045±0,0002</b>	<b>44,03±0,08</b>	/	<b>0,69±0,05</b>	<b>3,05±0,10</b>	<b>77,35±0,38</b>	<b>3,12±0,11</b>
1-A-10 %	22	76	3,78±0,02	37,4±0,3	18,88±0,07	0,0030±0,0000	43,00±0,01	2,00±0,05	1,36±0,46	4,58±0,00	76,57±0,08	4,71±0,00
1-A-20 %	22,5	75	3,82±0,03	36,8±0,1	18,48±0,04	0,0030±0,0000	42,07±0,01	2,75±0,14	0,96±0,01	4,96±0,01	78,99±0,06	5,05±0,01
1-A-30 %	25,5	74,5	3,84±0,04	36,3±0,2	18,18±0,01	0,0029±0,0000	42,21±0,02	2,32±0,14	0,83±0,01	4,47±0,01	79,51±0,06	4,54±0,01
1-A-40 %	24	74	3,87±0,01	36,0±0,2	18,16±0,04	0,0029±0,0000	42,28±0,01	2,32±0,14	0,77±0,00	4,58±0,02	80,46±0,03	4,64±0,01
1-A-50 %	24,5	73,5	3,88±0,01	29,3±0,6	14,52±0,16	0,0024±0,0001	42,68±0,01	2,08±0,14	0,74±0,01	4,63±0,02	80,95±0,11	4,69±0,01
1-A-60 %	25	73	3,90±0,02	27,9±0,5	13,82±0,11	0,0022±0,0000	42,28±0,01	1,97±0,12	0,60±0,01	3,93±0,01	81,38±0,15	3,98±0,00
1-A-70 %	25,5	72,5	3,93±0,03	26,4±0,1	13,18±0,02	0,0021±0,0000	42,86±0,01	1,71±0,13	0,55±0,01	4,28±0,01	82,68±0,08	4,31±0,01
1-A-80 %	26	72	3,99±0,03	25,2±0,6	12,45±0,11	0,0020±0,0001	41,61±0,00	2,87±0,13	0,43±0,01	4,39±0,02	84,37±0,09	4,41±0,02
1-A-90 %	26,5	71	4,15±0,02	23,1±0,6	11,39±0,10	0,0019±0,0000	41,36±0,12	2,85±0,22	0,37±0,01	3,99±0,01	84,74±0,17	4,01±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
1-J-10 %	23,5	75	4,24±0,02	55,8±1,1	27,5±0,4	0,0045±0,0001	42,54±0,04	1,70±0,14	1,24±0,02	3,63±0,02	71,15±0,30	3,84±0,01
1-J-20 %	25	73	4,54±0,02	63,2±0,9	31,3±0,2	0,0051±0,0001	42,99±0,01	1,30±0,14	1,27±0,00	3,56±0,02	70,35±0,11	3,78±0,02
1-J-30 %	26	72	4,75±0,02	80,9±0,8	40,6±0,3	0,0065±0,0001	42,43±0,03	1,90±0,13	1,55±0,00	3,59±0,01	66,69±0,05	3,91±0,01
1-J-40 %	29,5	70,5	4,99±0,01	97,1±1,4	48,7±0,8	0,0078±0,0001	42,77±0,0	1,94±0,10	1,48±0,01	3,12±0,01	64,63±0,13	3,46±0,01
1-J-50 %	31	69	5,22±0,02	123,4±2,5	62,0±1,2	0,0099±0,0002	42,51±0,04	1,73±0,33	1,48±0,02	3,04±0,15	64,09±0,5	3,38±0,14
1-J-60 %	32	68	5,45±0,01	151,4±3,1	76,3±1,3	0,0122±0,0002	43,80±0,01	0,99±0,07	1,06±0,01	2,17±0,02	63,99±0,26	2,42±0,01
1-J-70 %	33,5	66,5	5,67±0,01	192,6±3,7	96,8±1,7	0,0155±0,0003	42,59±0,00	1,77±0,06	1,54±0,01	2,49±0,01	58,18±0,27	2,93±0,01
1-J-80 %	35	65	5,92±0,02	229,7±4,0	115,8±2,6	0,0185±0,0003	42,56±0,00	1,91±0,01	1,16±0,01	1,93±0,01	58,95±0,13	2,25±0,01
1-J-90 %	36,5	63,5	6,30±0,04	279,3±9,7	142,0±5,3	0,0225±0,0008	42,85±0,00	1,84±0,01	1,36±0,01	1,81±0,00	53,08±0,23	2,26±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 3. Fizikalna svojstva 2. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 2	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>2</b>	<b>19</b>	<b>79,5</b>	<b>4,03±0,01</b>	<b>46,8±2,0</b>	<b>22,93±0,81</b>	<b>0,0038±0,0002</b>	<b>43,91±0,01</b>	/	<b>0,70±0,02</b>	<b>3,81±0,01</b>	<b>79,54±0,18</b>	<b>3,87±0,01</b>
2-A-10 %	19,5	78,5	3,78±0,01	35,4±0,1	17,79±0,04	0,0029±0,0000	42,25±0,00	1,81±0,01	0,80±0,01	4,53±0,01	80,05±0,11	4,59±0,01
2-A-20 %	20,5	77,5	3,83±0,01	34,9±0,1	17,54±0,01	0,0028±0,0000	42,64±0,01	1,38±0,01	0,65±0,01	4,35±0,02	81,46±0,18	4,40±0,01
2-A-30 %	21,5	77	3,85±0,01	31,0±3,2	15,30±1,4	0,0025±0,0003	42,60±0,00	1,54±0,01	0,60±0,01	4,62±0,01	82,53±0,05	4,66±0,00
2-A-40 %	22,5	76	3,89±0,01	28,5±0,6	14,09±0,12	0,0023±0,0001	42,93±0,04	1,05±0,04	0,49±0,02	4,10±0,02	83,17±0,30	4,13±0,02
2-A-50 %	23,5	75	3,91±0,03	27,4±0,3	13,62±0,08	0,0022±0,0000	42,92±0,06	1,03±0,06	0,44±0,02	3,83±0,01	83,43±0,24	3,86±0,01
2-A-60 %	24	74,5	3,94±0,01	26,4±0,3	13,16±0,07	0,0021±0,0000	42,79±0,01	1,27±0,00	0,50±0,01	4,36±0,01	83,39±0,10	4,39±0,01
2-A-70 %	25	73,5	3,99±0,01	25,0±0,6	12,36±0,09	0,0020±0,0000	43,16±0,01	0,79±0,01	0,45±0,01	3,76±0,01	83,18±0,13	3,78±0,01
2-A-80 %	25,5	72,5	4,02±0,02	24,2±0,6	11,94±0,09	0,0019±0,0000	43,52±0,01	0,58±0,01	0,31±0,01	3,76±0,01	85,14±0,19	3,67±0,01
2-A-90 %	26,5	72	4,13±0,01	23,0±0,6	11,37±0,12	0,0019±0,0000	43,23±0,01	0,78±0,02	0,35±0,01	3,71±0,01	84,66±0,13	3,73±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
2-J-10 %	19	79,5	4,46±0,01	51,8±0,9	25,6±0,2	0,0042±0,0001	43,15±0,01	0,90±0,01	1,73±0,01	3,49±0,02	72,94±0,26	3,65±0,02
2-J-20 %	21	77	4,81±0,01	62,4±0,1	31,2±0,3	0,0050±0,0000	43,51±0,02	0,77±0,02	1,80±0,01	3,28±0,01	71,59±0,03	3,46±0,01
2-J-30 %	23,5	75	5,07±0,01	93,0±0,8	46,6±0,6	0,0075±0,0001	42,93±0,00	1,37±0,01	1,63±0,01	3,27±0,01	67,33±0,18	3,55±0,01
2-J-40 %	26	72	5,22±0,01	109,3±1,1	54,6±0,8	0,0088±0,0001	39,75±0,22	4,33±0,22	1,55±0,01	2,78±0,03	64,21±0,28	3,08±0,03
2-J-50 %	29,5	70,5	5,46±0,01	142,0±4,1	71,3±2,2	0,0114±0,0003	39,19±0,11	4,90±0,10	1,65±0,01	2,85±0,01	59,96±0,24	3,30±0,01
2-J-60 %	31,5	68,5	5,67±0,01	165,1±2,4	82,8±1,4	0,0133±0,0002	39,62±0,03	4,46±0,02	1,34±0,01	2,90±0,01	61,88±0,16	3,29±0,01
2-J-70 %	33,5	66,5	5,82±0,01	203,7±3,5	102,7±1,7	0,0164±0,0003	39,37±0,01	4,79±0,01	1,36±0,01	2,58±0,00	57,70±0,16	3,05±0,01
2-J-80 %	34,5	65,5	5,97±0,02	233,0±4,0	117,5±2,2	0,0187±0,0003	38,38±0,01	5,70±0,01	1,09±0,00	2,50±0,02	54,20±0,13	3,08±0,01
2-J-90 %	36,5	63,5	6,24±0,02	271,0±2,6	136,2±2,2	0,0218±0,0002	38,91±0,01	5,35±0,00	1,07±0,01	2,19±0,01	51,86±0,13	2,80±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 4. Fizikalna svojstva 3. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 3	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>3</b>	<b>21,5</b>	<b>77,5</b>	<b>3,93±0,03</b>	<b>27,4±1,4</b>	<b>14,60±0,65</b>	<b>0,0022±0,0001</b>	<b>40,30±0,00</b>	/	<b>0,83±0,02</b>	<b>3,75±0,01</b>	<b>77,47±0,19</b>	<b>3,84±0,00</b>
3-A-10 %	21	77	3,73±0,03	59,5±2,8	28,83±0,68	0,0048±0,0002	43,26±0,01	3,00±0,01	0,42±0,01	3,88±0,01	83,77±0,17	3,90±0,01
3-A-20 %	22	76	3,72±0,02	67,5±6,2	33,17±2,93	0,0054±0,0005	43,31±0,01	3,05±0,01	0,41±0,01	3,94±0,01	84,01±0,16	3,96±0,01
3-A-30 %	23	75,5	3,75±0,02	50,9±1,5	25,07±0,60	0,0041±0,0001	43,27±0,02	3,03±0,02	0,40±0,01	4,15±0,02	84,44±0,14	4,17±0,02
3-A-40 %	23,5	75	3,77±0,01	45,8±1,2	22,63±0,45	0,0037±0,0001	43,03±0,10	2,81±0,09	0,39±0,01	4,25±0,03	84,74±0,11	4,27±0,03
3-A-50 %	24	74,5	3,80±0,02	41,5±0,9	20,57±0,31	0,0033±0,0001	43,24±0,00	3,00±0,00	0,36±0,01	4,07±0,01	85,02±0,10	4,08±0,01
3-A-60 %	24,5	73,5	3,83±0,02	39,1±1,1	19,25±0,17	0,0031±0,0001	43,01±0,00	2,75±0,00	0,35±0,02	3,74±0,01	84,68±0,24	3,75±0,01
3-A-70 %	25	73	3,88±0,02	37,2±1,0	18,34±0,17	0,0030±0,0001	42,95±0,00	2,70±0,00	0,35±0,01	3,56±0,01	84,45±0,14	3,58±0,01
3-A-80 %	26	72,5	3,94±0,02	31,8±2,3	15,70±0,93	0,0026±0,0002	42,79±0,06	2,54±0,06	0,33±0,02	3,62±0,02	84,83±0,23	3,63±0,02
3-A-90 %	26,5	72	4,18±0,02	27,7±0,8	13,66±0,11	0,0022±0,0001	42,96±0,12	2,76±0,13	0,27±0,02	3,28±0,05	85,34±0,26	3,29±0,05
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
3-J-10 %	21,5	77,5	3,93±0,03	71,0±2,3	36,2±2,1	0,0057±0,0002	41,36±0,46	1,09±0,46	1,02±0,01	3,86±0,01	75,20±0,13	4,00±0,02
3-J-20 %	23,5	75	4,78±0,26	95,5±1,7	47,4±0,5	0,0077±0,0001	40,39±0,01	0,70±0,01	1,41±0,01	4,12±0,02	71,10±0,13	4,36±0,01
3-J-30 %	26	72,5	5,00±0,05	101,1±0,4	50,6±0,3	0,0081±0,0000	40,58±0,17	0,75±0,02	1,49±0,08	3,86±0,17	68,92±0,22	4,14±0,19
3-J-40 %	27	71,5	5,09±0,05	113,0±2,0	56,9±1,0	0,0091±0,0002	40,16±0,00	0,76±0,02	1,55±0,01	3,51±0,02	66,22±0,11	3,84±0,02
3-J-50 %	31,5	69,5	5,29±0,01	140,0±3,0	70,6±1,2	0,0113±0,0002	40,00±0,01	0,86±0,02	1,53±0,01	3,35±0,01	65,43±0,12	3,68±0,01
3-J-60 %	32	68	5,48±0,02	162,3±3,5	81,4±1,9	0,0131±0,0003	40,90±0,00	1,38±0,02	1,21±0,02	2,83±0,01	64,71±0,36	2,83±0,01
3-J-70 %	33,5	66,5	5,60±0,01	196,4±5,9	99,0±2,4	0,0158±0,0005	40,58±0,00	1,16±0,01	1,53±0,01	2,86±0,01	61,84±0,17	3,25±0,00
3-J-80 %	35,5	64,5	5,76±0,02	228,3±5,0	115,4±2,2	0,0184±0,0004	38,23±0,01	2,60±0,02	1,55±0,01	2,30±0,02	56,10±0,25	2,78±0,02
3-J-90 %	36,5	63,5	6,01±0,01	272,3±12,2	139,3±4,1	0,0219±0,0010	38,03±0,01	2,83±0,02	1,71±0,02	2,88±0,01	53,45±0,35	2,88±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 5. Fizikalna svojstva 4. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 4	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>4</b>	<b>20,5</b>	<b>79</b>	<b>3,83±0,00</b>	<b>44,9±1,8</b>	<b>22,03±0,65</b>	<b>0,0036±0,0001</b>	<b>37,29±0,00</b>	/	<b>1,07±0,01</b>	<b>2,90±0,02</b>	<b>69,66±0,19</b>	<b>3,09±0,01</b>
4-A-10 %	19,5	78,5	3,74±0,01	28,5±0,4	14,18±0,09	0,0023±0,0000	41,62±0,00	4,43±0,00	0,76±0,11	3,75±1,73	78,55±0,09	3,83±0,01
4-A-20 %	20,5	77,5	3,77±0,01	28,1±0,2	14,04±0,05	0,0023±0,0000	42,26±0,01	5,00±0,00	0,65±0,02	3,17±0,01	78,33±0,29	3,24±0,01
4-A-30 %	21,5	77	3,80±0,01	27,5±0,2	13,70±0,05	0,0022±0,0000	41,77±0,01	4,55±0,01	0,61±0,01	3,53±0,01	80,15±0,15	3,59±0,01
4-A-40 %	22	76	3,84±0,01	26,5±0,2	13,24±0,05	0,0021±0,0000	43,00±0,00	5,89±0,00	0,55±0,00	4,26±0,01	82,68±0,03	4,29±0,01
4-A-50 %	23,5	75	3,86±0,02	26,4±0,2	13,18±0,11	0,0021±0,0000	42,65±0,01	5,52±0,01	0,55±0,01	4,09±0,01	82,31±0,12	4,13±0,01
4-A-60 %	24	74,5	3,92±0,01	25,8±0,2	12,87±0,06	0,0021±0,0000	42,95±0,01	5,87±0,00	0,53±0,01	4,38±0,01	83,19±0,07	4,42±0,01
4-A-70 %	24,5	73,5	3,95±0,02	25,0±0,2	12,49±0,06	0,0020±0,0000	43,20±0,01	6,08±0,01	0,40±0,01	4,15±0,01	84,46±0,12	4,17±0,01
4-A-80 %	25,5	73	3,99±0,03	23,7±0,3	11,79±0,06	0,0019±0,0000	42,40±0,12	5,19±0,11	0,31±0,01	3,30±0,01	84,58±0,13	3,31±0,01
4-A-90 %	26,5	72	4,24±0,02	20,8±0,2	10,37±0,06	0,0017±0,0000	43,09±0,01	5,91±0,01	0,26±0,01	3,66±0,02	86,01±0,08	3,67±0,02
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
4-J-10 %	21,5	77	4,21±0,02	48,0±1,3	23,6±0,3	0,0039±0,0001	39,33±0,18	2,04±0,18	1,06±0,00	2,91±0,00	70,03±0,04	3,10±0,01
4-J-20 %	23	75,5	4,50±0,01	54,6±0,1	27,2±0,0	0,0044±0,0000	37,94±0,01	1,09±0,01	1,55±0,01	3,62±0,01	66,80±0,12	3,94±0,01
4-J-30 %	25	73,5	4,75±0,01	63,8±0,4	31,9±0,2	0,0051±0,0000	38,78±0,13	1,51±0,13	1,33±0,01	2,80±0,01	64,62±0,03	3,10±0,01
4-J-40 %	26,5	72	5,02±0,01	89,7±1,2	44,9±0,8	0,0072±0,0001	38,85±0,00	1,58±0,00	1,33±0,01	2,80±0,01	64,62±0,03	3,10±0,01
4-J-50 %	27	71	5,23±0,01	108,2±2,2	54,5±1,1	0,0087±0,0002	38,42±0,01	1,20±0,01	1,48±0,01	2,80±0,01	62,14±0,28	3,17±0,00
4-J-60 %	31	69	5,42±0,00	137,6±2,9	69,3±1,2	0,0111±0,0002	38,00±0,02	0,90±0,03	1,53±0,01	2,58±0,02	59,36±0,25	3,00±0,02
4-J-70 %	32	68	5,60±0,01	164,2±3,0	82,8±1,0	0,0132±0,0002	38,08±0,01	1,03±0,01	1,54±0,01	2,42±0,00	57,43±0,07	2,87±0,00
4-J-80 %	34,5	65,5	5,80±0,01	200,7±3,4	101,2±1,5	0,0162±0,0003	38,17±0,01	1,18±0,02	1,61±0,01	2,34±0,01	55,34±0,21	2,84±0,00
4-J-90 %	36	64	6,03±0,01	238,0±6,0	120,5±2,8	0,0191±0,0005	38,09±0,02	1,21±0,03	1,35±0,01	2,44±0,01	56,55±0,16	2,44±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 6. Fizikalna svojstva 5. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 5	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>5</b>	<b>18</b>	<b>80,5</b>	<b>4,11±0,03</b>	<b>41,3±1,3</b>	<b>20,33±0,25</b>	<b>0,0033±0,0001</b>	<b>38,54±0,01</b>	/	<b>0,97±0,01</b>	<b>2,91±0,01</b>	<b>71,51±0,18</b>	<b>3,07±0,00</b>
5-A-10 %	18	80,5	3,81±0,01	28,2±0,3	14,02±0,03	0,0023±0,0000	42,17±0,01	3,93±0,01	0,78±0,02	4,40±0,01	79,87±0,20	4,46±0,01
5-A-20 %	19	79	3,83±0,01	27,7±0,3	13,77±0,06	0,0022±0,0000	41,87±0,01	3,62±0,01	0,73±0,01	4,32±0,01	80,43±0,08	4,38±0,01
5-A-30 %	19,5	78,5	3,84±0,01	26,9±0,1	13,44±0,04	0,0022±0,0000	42,33±0,58	4,12±0,53	0,71±0,01	4,48±0,01	81,04±0,14	4,55±0,04
5-A-40 %	21,5	77	3,87±0,01	26,0±0,1	12,97±0,04	0,0021±0,0000	42,67±0,00	4,35±0,01	0,58±0,01	4,22±0,01	82,23±0,12	4,26±0,01
5-A-50 %	22	76	3,93±0,01	25,7±0,1	12,85±0,03	0,0021±0,0000	43,02±0,01	4,56±0,00	0,52±0,00	4,07±0,01	82,51±0,35	4,10±0,01
5-A-60 %	23,5	75	3,95±0,01	25,1±0,1	12,56±0,03	0,0020±0,0000	42,43±0,01	4,09±0,01	0,54±0,01	4,08±0,01	82,47±0,12	4,12±0,01
5-A-70 %	24,5	74	4,01±0,01	24,1±0,3	11,99±0,09	0,0019±0,0000	42,59±0,00	4,22±0,01	0,47±0,01	3,99±0,01	83,30±0,08	4,01±0,01
5-A-80 %	23,5	73	4,17±0,01	22,9±0,0	11,44±0,01	0,0018±0,0000	42,82±0,07	4,35±0,05	0,30±0,01	3,26±0,06	84,68±0,11	3,27±0,06
5-A-90 %	26	72	4,33±0,03	20,2±0,1	10,08±0,02	0,0016±0,0000	42,41±0,01	3,97±0,00	0,28±0,01	3,49±0,02	84,31±1,56	3,50±0,02
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
5-J-10 %	19,5	79	4,45±0,01	46,4±0,6	23,0±0,1	0,0037±0,0000	38,17±0,00	0,76±0,01	0,93±0,01	2,25±0,01	67,65±0,14	2,44±0,01
5-J-20 %	22	76,5	4,78±0,02	54,1±0,5	26,9±0,1	0,0044±0,0000	40,56±0,01	2,03±0,01	1,04±0,01	2,99±0,01	70,75±0,08	3,17±0,01
5-J-30 %	24	74,5	5,06±0,02	74,4±1,2	37,4±0,5	0,0060±0,0001	40,35±0,01	1,86±0,00	1,27±0,01	3,21±0,01	68,47±0,15	3,45±0,01
5-J-40 %	26	72,5	5,26±0,01	94,7±2,3	47,6±1,1	0,0076±0,0002	40,53±0,01	2,01±0,01	1,21±0,01	2,91±0,02	67,35±0,28	3,15±0,01
5-J-50 %	29,5	70,5	5,55±0,02	129,9±6,2	65,7±2,6	0,0105±0,0005	40,15±0,01	1,66±0,00	1,31±0,00	2,71±0,01	64,14±0,01	3,01±0,01
5-J-60 %	30,5	69,5	5,61±0,02	150,0±4,8	75,8±2,3	0,0121±0,0004	40,06±0,01	1,62±0,01	1,25±0,02	2,46±0,02	63,11±0,37	2,76±0,01
5-J-70 %	33	67	5,82±0,01	187,5±9,1	94,7±4,1	0,0151±0,0007	40,40±0,01	1,96±0,01	1,21±0,01	2,34±0,03	62,74±0,10	2,64±0,02
5-J-80 %	34,5	65,5	5,99±0,01	222,3±3,5	112,0±2,4	0,0179±0,0003	40,58±0,00	2,20±0,01	1,17±0,01	2,12±0,01	61,25±0,19	2,42±0,01
5-J-90 %	36,5	63,5	6,28±0,02	273,3±4,2	137,7±2,8	0,0220±0,0003	39,64±0,06	1,44±0,05	1,46±0,01	2,12±0,01	55,48±0,24	2,57±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 7. Fizikalna svojstva 6. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom**

Uzorak 6	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>6</b>	<b>21,5</b>	<b>77</b>	<b>3,94±0,03</b>	<b>42,8±2,5</b>	<b>20,93±0,81</b>	<b>0,0034±0,0002</b>	<b>43,95±0,01</b>	/	<b>0,38±0,01</b>	<b>3,42±0,01</b>	<b>83,67±0,16</b>	<b>3,44±0,01</b>
6-A-10 %	21	77	3,75±0,01	43,8±1,4	21,53±0,35	0,0035±0,0001	42,04±0,01	2,08±0,01	0,74±0,01	4,15±0,01	79,92±0,07	4,22±0,00
6-A-20 %	22	76	3,78±0,03	39,2±1,0	19,40±0,21	0,0032±0,0001	42,11±0,00	1,94±0,01	0,66±0,01	3,97±0,01	80,52±0,04	4,03±0,01
6-A-30 %	22,5	75,5	3,79±0,01	37,0±0,9	18,33±0,13	0,0030±0,0001	42,65±0,01	1,61±0,01	0,68±0,01	4,32±0,01	81,13±0,08	4,37±0,01
6-A-40 %	23,5	75	3,85±0,02	35,8±0,5	17,83±0,09	0,0029±0,0000	42,34±0,01	1,87±0,01	0,57±0,01	4,34±0,01	82,49±0,14	4,38±0,01
6-A-50 %	24	74,5	3,87±0,02	34,4±0,9	17,03±0,16	0,0028±0,0001	42,79±0,01	1,45±0,02	0,51±0,01	4,27±0,02	83,15±0,04	4,31±0,01
6-A-60 %	25	73,5	3,93±0,01	30,5±2,7	14,54±0,16	0,0025±0,0002	42,53±0,01	1,61±0,01	0,51±0,01	4,16±0,02	84,66±2,72	4,19±0,02
6-A-70 %	25,5	73	3,97±0,01	27,3±0,3	13,65±0,13	0,0022±0,0000	42,77±0,00	1,40±0,01	0,45±0,00	4,16±0,01	83,85±0,08	4,19±0,01
6-A-80 %	26	72,5	4,04±0,03	25,6±0,7	12,60±0,10	0,0021±0,0001	42,65±0,00	1,31±0,01	0,31±0,02	3,56±0,01	84,94±0,27	3,57±0,01
6-A-90 %	26,5	72	4,24±0,04	23,3±0,7	11,46±0,09	0,0019±0,0001	42,42±0,00	1,55±0,00	0,26±0,01	3,26±0,01	85,48±0,07	3,27±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
6-J-10 %	23,5	75	3,94±0,03	50,3±1,2	24,9±0,4	0,0040±0,0001	43,77±0,01	0,82±0,01	0,43±0,01	2,62±0,01	80,63±0,08	2,65±0,01
6-J-20 %	25	73,5	4,36±0,03	64,1±0,6	32,0±0,3	0,0052±0,0000	43,69±0,08	0,60±0,19	0,55±0,10	2,96±0,28	79,55±1,01	3,01±0,29
6-J-30 %	27	71,5	4,73±0,01	83,9±0,7	42,1±0,3	0,0068±0,0001	43,64±0,01	0,68±0,01	0,97±0,01	3,46±0,01	74,25±0,09	3,59±0,01
6-J-40 %	31	69	4,91±0,01	116,9±1,9	58,7±0,9	0,0094±0,0002	42,30±0,01	1,99±0,00	1,41±0,01	3,83±0,01	69,90±0,08	4,08±0,01
6-J-50 %	32	68	5,27±0,02	137,6±2,6	69,1±1,2	0,0111±0,0002	42,26±0,01	1,99±0,01	1,42±0,00	3,53±0,02	68,06±0,12	3,80±0,01
6-J-60 %	33	67	5,38±0,01	161,5±4,7	81,3±2,0	0,0130±0,0004	42,61±0,01	1,74±0,00	1,20±0,01	2,69±0,01	65,95±0,06	2,95±0,02
6-J-70 %	35	65	5,55±0,01	188,2±5,0	94,8±2,0	0,0151±0,0004	42,21±0,01	2,15±0,02	1,50±0,01	2,85±0,01	62,28±0,18	3,22±0,01
6-J-80 %	36,5	63,5	5,72±0,00	224,3±5,0	113,7±1,9	0,0180±0,0004	42,76±0,01	1,95±0,01	1,26±0,00	2,16±0,01	59,70±0,15	2,50±0,01
6-J-90 %	38,5	61,5	5,94±0,02	267,7±9,7	136,3±2,7	0,0215±0,0008	41,96±0,01	2,70±0,02	1,57±0,01	2,06±0,01	52,58±0,26	2,59±0,00
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 8.** Fizikalna svojstva 7. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 7	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>7</b>	<b>20,5</b>	<b>77,5</b>	<b>3,96±0,04</b>	<b>49,4±1,9</b>	<b>24,30±0,75</b>	<b>0,0040±0,0002</b>	<b>43,58±0,01</b>	/	<b>0,42±0,01</b>	<b>2,72±0,01</b>	<b>81,22±0,28</b>	<b>2,75±0,01</b>
7-A-10 %	21,5	77	3,69±0,01	37,4±1,3	18,43±0,12	0,0030±0,0001	42,37±0,01	1,87±0,00	0,70±0,01	4,12±0,01	80,43±0,12	4,18±0,01
7-A-20 %	22,5	76	3,71±0,02	35,9±0,2	18,01±0,02	0,0029±0,0000	42,34±0,01	2,02±0,00	0,64±0,01	4,30±0,00	81,55±0,09	4,35±0,01
7-A-30 %	23	75,5	3,75±0,01	35,2±0,6	17,48±0,06	0,0028±0,0000	42,84±0,01	1,33±0,01	0,54±0,01	3,82±0,01	81,89±0,13	3,86±0,01
7-A-40 %	23,5	75	3,76±0,01	32,6±2,7	16,25±1,37	0,0026±0,0002	42,42±0,01	1,89±0,00	0,57±0,00	4,20±0,01	82,26±0,03	4,23±0,00
7-A-50 %	24	74,5	3,78±0,02	28,8±0,7	14,24±0,13	0,0023±0,0001	42,79±0,01	1,31±0,00	0,44±0,01	3,76±0,01	83,31±0,19	3,79±0,01
7-A-60 %	24,5	73,5	3,80±0,02	27,4±0,4	13,63±0,08	0,0022±0,0000	43,21±0,01	1,19±0,01	0,41±0,01	3,84±0,01	83,96±0,17	3,86±0,01
7-A-70 %	25	73	3,85±0,03	26,3±0,3	13,10±0,08	0,0021±0,0000	43,00±0,00	0,88±0,00	0,38±0,00	3,38±0,01	83,60±0,06	3,40±0,01
7-A-80 %	26	72,5	3,99±0,02	25,8±0,3	12,84±0,08	0,0021±0,0000	43,38±0,01	1,03±0,01	0,32±0,01	3,73±0,01	85,06±0,16	3,75±0,01
7-A-90 %	26,5	72	4,08±0,03	23,0±0,5	11,37±0,14	0,0019±0,0000	43,28±0,02	0,95±0,01	0,30±0,01	3,61±0,00	85,20±0,07	3,62±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
7-J-10 %	24	74,5	4,36±0,03	56,9±1,4	28,1±0,5	0,0046±0,0001	42,99±0,02	1,02±0,00	0,85±0,00	3,43±0,01	76,08±0,09	3,54±0,01
7-J-20 %	25,5	72,5	4,64±0,01	76,6±0,4	38,2±0,0	0,0062±0,0000	43,31±0,17	0,74±0,07	0,95±0,02	3,14±0,00	73,10±0,25	3,28±0,00
7-J-30 %	27	71	4,83±0,01	88,2±0,3	44,2±0,3	0,0071±0,0000	43,82±0,01	0,47±0,00	0,82±0,01	2,65±0,02	72,83±0,33	2,78±0,01
7-J-40 %	30,5	69,5	5,04±0,03	110,4±1,3	55,5±0,6	0,0089±0,0001	42,55±0,01	1,57±0,01	1,50±0,01	3,20±0,01	64,92±0,24	3,54±0,00
7-J-50 %	32,5	67,5	5,24±0,02	135,9±3,6	68,7±1,2	0,0109±0,0003	42,25±0,01	1,71±0,00	1,49±0,01	2,87±0,01	62,52±0,20	3,23±0,00
7-J-60 %	33,5	66,5	5,43±0,03	159,4±5,9	79,9±3,2	0,0128±0,0005	42,17±0,02	1,83±0,01	1,56±0,01	2,92±0,02	61,87±0,20	3,32±0,01
7-J-70 %	35	65	5,53±0,02	185,3±4,5	93,2±1,9	0,0149±0,0004	42,94±0,01	1,04±0,00	1,15±0,01	2,34±0,01	63,75±0,23	2,61±0,01
7-J-80 %	36,5	63,5	5,70±0,06	217,7±2,1	109,0±1,5	0,0175±0,0002	42,40±0,01	1,62±0,01	1,42±0,01	2,24±0,01	57,67±0,14	2,65±0,01
7-J-90 %	38,5	61,5	5,98±0,02	253,0±6,6	128,3±2,5	0,0204±0,0005	42,40±0,12	1,63±0,09	1,42±0,02	2,20±0,01	58,20±1,53	2,62±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 9.** Fizikalna svojstva 8. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 8	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>8</b>	<b>19,5</b>	<b>78,5</b>	<b>3,84±0,01</b>	<b>40,9±6,5</b>	<b>18,67±0,09</b>	<b>0,0033±0,0005</b>	<b>43,94±0,01</b>	/	<b>0,65±0,01</b>	<b>3,84±0,01</b>	<b>80,47±0,02</b>	<b>3,90±0,01</b>
8-A-10 %	20	78,5	3,75±0,01	28,2±0,1	14,07±0,02	0,0023±0,0000	42,69±0,01	1,36±0,01	0,72±0,01	4,37±0,02	80,66±0,12	4,43±0,01
8-A-20 %	21	77,5	3,78±0,01	27,7±0,4	13,73±0,09	0,0022±0,0000	42,79±0,00	1,19±0,01	0,63±0,01	4,14±0,00	81,29±0,17	4,19±0,01
8-A-30 %	21,5	75	3,79±0,02	26,9±0,1	13,40±0,05	0,0022±0,0000	42,76±0,01	1,36±0,00	0,64±0,01	4,51±0,02	81,89±0,09	4,56±0,01
8-A-40 %	22,5	76	3,82±0,01	26,8±0,2	13,38±0,03	0,0022±0,0000	43,11±0,00	1,02±0,01	0,60±0,00	4,44±0,01	82,26±0,01	4,48±0,01
8-A-50 %	23,5	75	3,89±0,02	26,3±0,3	13,08±0,07	0,0021±0,0000	42,83±0,01	1,21±0,01	0,53±0,01	4,31±0,02	82,95±0,10	4,35±0,01
8-A-60 %	24	74,5	3,94±0,01	25,3±0,1	12,64±0,03	0,0020±0,0000	43,44±0,05	0,59±0,05	0,41±0,01	4,03±0,01	84,24±0,09	4,05±0,01
8-A-70 %	24,5	73,5	3,97±0,03	24,6±0,3	12,24±0,08	0,0020±0,0000	42,90±0,01	1,12±0,01	0,40±0,02	3,53±0,01	83,47±0,21	3,55±0,01
8-A-80 %	25,5	73	4,17±0,02	22,6±0,1	11,28±0,03	0,0018±0,0000	43,00±0,01	1,05±0,01	0,36±0,01	3,48±0,01	84,15±0,15	3,50±0,01
8-A-90 %	26	72	4,30±0,02	20,8±0,3	10,35±0,06	0,0017±0,0000	43,32±0,05	0,75±0,03	0,28±0,01	3,66±0,01	85,59±0,09	3,67±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
8-J-10 %	22	76	4,33±0,02	46,0±0,6	22,8±0,2	0,0037±0,0000	43,03±0,01	1,01±0,01	0,98±0,01	3,57±0,01	74,67±0,07	3,70±0,01
8-J-20 %	24	74	4,70±0,02	57,1±0,4	28,4±0,1	0,0046±0,0000	43,22±0,01	0,98±0,02	1,02±0,01	3,29±0,01	72,78±0,13	3,44±0,01
8-J-30 %	25,5	73	5,36±0,05	92,0±2,8	46,4±1,3	0,0074±0,0002	43,10±0,01	1,13±0,01	1,13±0,01	3,22±0,01	70,56±0,10	3,41±0,00
8-J-40 %	29,5	70,5	5,20±0,01	111,8±0,8	56,0±0,6	0,0090±0,0001	42,28±0,00	1,95±0,00	1,36±0,01	3,12±0,01	66,41±0,11	3,40±0,01
8-J-50 %	31,5	68,5	5,42±0,02	133,0±3,2	67,0±1,4	0,0107±0,0003	42,50±0,00	1,86±0,01	1,31±0,01	2,87±0,01	65,37±0,06	3,16±0,01
8-J-60 %	33,5	66,5	5,66±0,02	166,7±3,7	84,0±1,6	0,0134±0,0003	42,06±0,51	2,33±0,42	1,19±0,01	2,61±0,00	65,43±0,15	2,87±0,00
8-J-70 %	34,5	65,5	5,82±0,02	204,0±4,0	102,9±1,9	0,0164±0,0003	42,90±0,01	1,84±0,02	1,30±0,01	2,48±0,01	62,25±0,29	2,80±0,01
8-J-80 %	36	64	6,18±0,03	286,0±2,0	143,5±1,4	0,0230±0,0002	42,00±0,01	2,62±0,01	1,65±0,01	2,41±0,01	55,56±0,30	2,92±0,00
8-J-90 %	37,5	62,5	6,28±0,01	289,0±9,2	147,0±2,8	0,0233±0,0007	43,14±0,01	2,33±0,01	1,15±0,01	1,72±0,01	56,24±0,09	2,06±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 10.** Fizikalna svojstva 9. uzorka i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 9	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>9</b>	<b>22,5</b>	<b>77</b>	<b>3,99±0,04</b>	<b>44,8±1,9</b>	<b>22,00±0,75</b>	<b>0,0036±0,0002</b>	<b>42,52±0,00</b>	/	<b>1,16±0,01</b>	<b>3,90±0,01</b>	<b>73,49±0,08</b>	<b>4,06±0,01</b>
9-A-10 %	21	77	3,79±0,01	36,6±0,6	18,21±0,09	0,0029±0,0001	41,78±0,04	0,86±0,04	1,17±0,01	4,34±0,01	74,98±0,08	4,50±0,01
9-A-20 %	22	76,5	3,81±0,01	30,4±0,5	15,10±0,13	0,0024±0,0000	42,02±0,01	0,75±0,02	1,09±0,01	4,45±0,02	76,26±0,10	4,57±0,01
9-A-30 %	23	75,5	3,84±0,01	29,8±0,5	14,76±0,13	0,0024±0,0000	42,09±0,01	0,89±0,01	1,03±0,01	4,67±0,01	77,55±0,18	4,78±0,01
9-A-40 %	23,5	75	3,85±0,01	28,9±0,2	14,42±0,05	0,0023±0,0000	42,26±0,01	0,81±0,01	0,94±0,00	4,64±0,01	78,53±0,05	4,73±0,01
9-A-50 %	24	74,5	3,88±0,02	28,4±0,2	14,18±0,05	0,0023±0,0000	42,56±0,01	0,70±0,01	0,82±0,01	4,51±0,01	79,65±0,12	4,59±0,01
9-A-60 %	24,5	74	3,90±0,02	27,6±0,3	13,72±0,05	0,0022±0,0000	42,78±0,01	0,79±0,02	0,72±0,00	4,50±0,02	80,88±0,05	4,56±0,02
9-A-70 %	25	73,5	3,93±0,02	26,5±0,8	13,03±0,15	0,0021±0,0001	42,90±0,01	0,72±0,01	0,57±0,01	4,08±0,02	82,07±0,11	4,12±0,02
9-A-80 %	25,5	72,5	4,05±0,02	24,4±0,3	12,15±0,06	0,0020±0,0000	42,96±0,01	0,82±0,01	0,47±0,01	3,97±0,01	83,25±0,08	4,00±0,01
9-A-90 %	26	72	4,28±0,01	23,1±0,6	11,40±0,09	0,0019±0,0000	43,03±0,01	0,99±0,01	0,35±0,01	3,66±0,00	84,58±0,10	3,67±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
9-J-10 %	23	75,5	4,37±0,01	45,4±1,3	22,4±0,5	0,0037±0,0001	43,19±0,01	1,04±0,02	0,99±0,01	3,13±0,01	72,50±0,06	3,28±0,01
9-J-20 %	24,5	74,5	4,75±0,02	53,7±0,6	26,6±0,0	0,0043±0,0000	43,13±0,01	0,96±0,01	1,11±0,01	3,16±0,01	70,59±0,13	3,35±0,01
9-J-30 %	26	72,5	4,97±0,01	63,2±0,7	31,6±0,3	0,0051±0,0001	42,56±0,01	0,93±0,02	1,24±0,01	2,97±0,01	67,34±0,11	3,22±0,01
9-J-40 %	29,5	70,5	5,21±0,01	89,4±1,5	45,0±0,6	0,0072±0,0001	41,82±0,01	0,99±0,00	1,56±0,01	3,32±0,01	64,86±0,12	3,66±0,01
9-J-50 %	30,4	69,5	5,41±0,01	109,3±3,4	55,3±1,5	0,0088±0,0003	42,47±0,00	1,21±0,01	1,21±0,01	2,69±0,01	65,87±0,10	2,95±0,01
9-J-60 %	30	70	5,61±0,01	139,5±3,9	70,4±1,5	0,0112±0,0003	42,34±0,00	1,19±0,02	1,49±0,01	2,77±0,01	61,53±0,34	3,15±0,01
9-J-70 %	33,5	66,5	5,75±0,01	167,2±3,2	84,1±1,7	0,0135±0,0003	42,02±0,01	1,68±0,02	1,44±0,01	2,32±0,02	58,28±0,31	2,73±0,02
9-J-80 %	35	65	6,02±0,01	205,3±5,0	104,0±2,3	0,0165±0,0004	41,77±0,00	1,74±0,01	1,52±0,01	2,37±0,01	57,39±0,07	2,82±0,01
9-J-90 %	37	63	6,28±0,02	250,3±9,3	128,1±3,4	0,0201±0,0007	42,37±0,00	1,94±0,01	1,40±0,01	1,98±0,01	54,75±0,25	2,43±0,00
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 11.** Fizikalna svojstva 10. uzorka i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 10	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>10</b>	<b>20,5</b>	<b>77,5</b>	<b>4,02±0,03</b>	<b>43,2±2,3</b>	<b>21,00±0,56</b>	<b>0,0035±0,0002</b>	<b>44,54±0,01</b>	/	<b>0,12±0,01</b>	<b>2,80±0,01</b>	<b>87,57±0,26</b>	<b>2,80±0,01</b>
10-A-10 %	21	77,5	3,76±0,01	27,2±0,9	13,39±0,15	0,0022±0,0001	42,22±0,01	2,59±0,00	0,47±0,01	3,61±0,01	83,08±0,14	3,93±0,01
10-A-20 %	21,5	76,5	3,74±0,02	26,2±0,4	13,02±0,09	0,0021±0,0000	42,04±0,00	2,75±0,01	0,49±0,01	4,17±0,01	82,91±0,18	3,93±0,01
10-A-30 %	22	76	3,77±0,01	25,5±0,3	12,68±0,08	0,0021±0,0000	42,53±0,00	2,36±0,01	0,38±0,01	3,88±0,09	84,57±0,09	4,03±0,01
10-A-40 %	23	75,5	3,85±0,02	25,3±0,1	12,65±0,02	0,0020±0,0000	42,57±0,00	2,29±0,00	0,39±0,01	3,42±0,01	84,33±0,07	3,96±0,01
10-A-50 %	23,5	75	3,84±0,03	24,3±0,6	12,02±0,13	0,0020±0,0000	42,89±0,01	1,96±0,01	0,30±0,01	3,21±0,01	85,63±0,12	3,86±0,02
10-A-60 %	24,5	73,5	3,89±0,02	24,0±0,1	12,00±0,03	0,0019±0,0000	42,56±0,01	2,13±0,00	0,33±0,01	3,33±0,01	84,73±0,12	3,56±0,01
10-A-70 %	25	73	3,94±0,03	23,5±0,4	11,67±0,09	0,0019±0,0000	43,00±0,00	1,74±0,01	0,29±0,01	2,81±0,02	85,45±0,15	3,61±0,01
10-A-80 %	26	72,5	4,10±0,02	23,0±0,3	11,45±0,05	0,0019±0,0000	42,73±0,01	2,05±0,00	0,33±0,02	2,74±0,01	84,97±0,23	3,76±0,01
10-A-90 %	26,5	72	4,22±0,02	20,5±0,6	10,12±0,11	0,0017±0,0000	43,03±0,01	1,53±0,00	0,25±0,01	2,19±0,02	85,32±0,11	3,05±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
10-J-10%	22,5	75,5	4,58±0,02	55,0±1,5	27,1±0,5	0,0044±0,0001	43,72±0,01	1,24±0,01	0,59±0,00	3,61±0,01	80,70±0,05	3,66±0,02
10-J-20%	24,5	73,5	4,95±0,03	79,0±0,3	39,5±0,3	0,0064±0,0000	42,76±0,02	2,47±0,01	1,17±0,01	4,17±0,01	74,39±0,09	4,32±0,01
10-J-30%	26	72	5,23±0,03	99,8±2,3	50,3±0,8	0,0080±0,0002	42,90±0,14	2,27±0,15	1,27±0,02	3,88±0,09	71,89±0,18	4,08±0,09
10-J-40%	30,5	69,5	5,45±0,01	127,2±2,2	63,8±1,4	0,0104±0,0002	42,28±0,00	2,66±0,01	1,38±0,02	3,42±0,01	67,99±0,18	3,69±0,01
10-J-50%	31,5	68,5	5,65±0,02	151,4±3,9	76,1±1,9	0,0122±0,0003	41,97±0,00	2,90±0,01	1,41±0,01	3,21±0,01	66,26±0,06	3,51±0,01
10-J-60%	33,5	66,5	5,79±0,01	188,8±6,3	95,6±1,9	0,0152±0,0005	42,47±0,00	2,62±0,01	1,65±0,00	3,33±0,01	63,64±0,06	3,71±0,01
10-J-70%	35	65	5,93±0,01	214,7±4,5	108,4±1,8	0,0173±0,0004	41,98±0,00	2,98±0,01	1,64±0,04	2,81±0,02	60,10±0,28	3,24±0,01
10-J-80%	36,5	63,5	6,13±0,01	253,7±9,1	128,7±3,7	0,0204±0,0007	41,40±0,23	3,55±0,19	1,76±0,01	2,74±0,01	57,21±0,12	3,26±0,01
10-J-90%	38	62	6,34±0,04	301,3±6,0	152,5±2,8	0,0242±0,0005	41,50±0,00	3,44±0,01	1,61±0,01	2,19±0,02	53,77±0,22	2,72±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 12.** Fizikalna svojstva 11. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 11	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>11</b>	<b>19,5</b>	<b>79</b>	<b>4,02±0,03</b>	<b>47,8±1,1</b>	<b>23,70±0,50</b>	<b>0,0038±0,0001</b>	<b>43,24±0,01</b>	/	<b>0,42±0,01</b>	<b>4,19±0,01</b>	<b>84,29±0,06</b>	<b>4,21±0,01</b>
11-A-10 %	20	78	3,75±0,01	35,0±0,5	17,44±0,12	0,0028±0,0000	41,56±0,01	1,69±0,00	0,47±0,01	4,33±0,00	83,84±0,06	4,35±0,01
11-A-20 %	20,5	77,5	3,80±0,01	30,7±3,1	14,46±0,12	0,0025±0,0003	41,84±0,01	1,41±0,00	0,42±0,01	4,02±0,01	84,11±0,09	4,04±0,01
11-A-30 %	21,5	77	3,82±0,01	28,2±0,3	14,07±0,07	0,0023±0,0000	42,91±0,01	0,34±0,01	0,43±0,02	4,18±0,01	84,19±0,29	4,20±0,01
11-A-40 %	22,5	76	3,86±0,02	27,0±0,2	13,48±0,12	0,0022±0,0000	42,59±0,01	0,65±0,00	0,39±0,01	4,16±0,01	84,62±0,10	4,17±0,01
11-A-50 %	23,5	75	3,94±0,01	26,5±0,2	13,16±0,07	0,0021±0,0000	42,68±0,02	0,59±0,02	0,36±0,02	4,01±0,01	84,89±0,25	4,02±0,01
11-A-60 %	24	74	4,01±0,02	25,5±0,3	12,65±0,10	0,0020±0,0000	42,84±0,06	0,44±0,05	0,35±0,01	4,02±0,02	85,02±0,15	4,03±0,01
11-A-70 %	25	73	4,10±0,01	25,3±0,3	12,58±0,06	0,0020±0,0000	42,79±0,01	0,60±0,01	0,31±0,01	3,81±0,01	85,42±0,10	3,83±0,02
11-A-80 %	26	72,5	4,22±0,02	24,3±0,7	11,94±0,10	0,0020±0,0001	42,84±0,01	0,99±0,00	0,28±0,01	3,30±0,01	85,11±0,15	3,31±0,00
11-A-90 %	26,5	71,5	4,42±0,01	21,4±0,6	10,53±0,11	0,0017±0,0001	42,49±0,03	1,23±0,01	0,27±0,00	3,22±0,01	85,18±0,03	3,24±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
11-J-10 %	21,5	77	4,58±0,02	55,2±1,6	27,2±0,5	0,0044±0,0001	42,74±0,01	0,67±0,01	0,76±0,01	4,46±0,01	80,37±0,09	4,53±0,01
11-J-20 %	23,5	75	4,95±0,03	81,6±0,7	40,9±0,3	0,0066±0,0001	42,23±0,00	1,30±0,01	1,17±0,02	4,50±0,00	75,47±0,14	4,64±0,01
11-J-30 %	25,5	73	5,23±0,03	102,6±1,5	51,4±0,8	0,0083±0,0001	42,42±0,01	1,17±0,01	1,23±0,01	4,32±0,01	74,13±0,19	4,49±0,01
11-J-40 %	27,5	71	5,45±0,01	130,4±2,3	65,6±1,0	0,0105±0,0002	41,97±0,01	1,66±0,01	1,49±0,02	4,28±0,01	70,84±0,15	4,53±0,01
11-J-50 %	32	68	5,65±0,02	173,9±6,3	87,5±3,3	0,0140±0,0005	41,64±0,00	2,07±0,00	1,49±0,01	3,45±0,00	66,61±0,10	3,76±0,01
11-J-60 %	33	67	5,79±0,01	196,0±3,5	98,6±1,9	0,0158±0,0003	41,37±0,05	2,30±0,05	1,71±0,01	3,85±0,01	66,14±0,14	4,22±0,02
11-J-70 %	35	65	5,93±0,01	238,0±5,6	120,6±2,4	0,0191±0,0004	41,04±0,01	2,75±0,01	1,80±0,01	3,28±0,01	61,27±0,20	3,74±0,01
11-J-80 %	36,5	63,5	6,13±0,01	278,0±9,2	141,7±3,0	0,0224±0,0007	40,88±0,00	2,96±0,01	1,83±0,01	3,10±0,01	59,46±0,17	3,60±0,01
11-J-90 %	37,5	62,5	6,34±0,04	320,7±4,5	161,6±2,2	0,0258±0,0004	40,74±0,00	3,29±0,02	1,75±0,02	2,51±0,01	55,17±0,24	3,06±0,00
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

**Tablica 13.** Fizikalna svojstva 12. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 12	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>12</b>	<b>22</b>	<b>76,5</b>	<b>3,97±0,04</b>	<b>44,8±1,8</b>	<b>22,00±0,66</b>	<b>0,0036±0,0001</b>	<b>43,73±0,00</b>	/	<b>0,09±0,01</b>	<b>2,87±0,01</b>	<b>88,19±0,16</b>	<b>2,88±0,01</b>
12-A-10 %	21,5	76,5	3,67±0,01	34,6±0,8	17,17±0,07	0,0028±0,0001	42,66±0,01	1,08±0,00	0,24±0,01	2,95±0,01	85,36±0,22	2,96±0,01
12-A-20 %	22,5	76	3,75±0,01	34,2±0,2	17,09±0,01	0,0028±0,0000	42,91±0,01	0,89±0,01	0,22±0,02	3,19±0,01	86,02±0,30	3,20±0,01
12-A-30 %	23	75,5	3,69±0,01	30,2±3,0	14,28±0,12	0,0024±0,0002	42,71±0,00	1,14±0,00	0,27±0,01	3,34±0,01	85,27±0,11	3,35±0,01
12-A-40 %	23,5	74,5	3,70±0,02	27,8±0,2	13,90±0,04	0,0022±0,0000	43,02±0,01	0,86±0,01	0,23±0,02	3,35±0,01	86,02±0,27	3,36±0,01
12-A-50 %	24	74	3,77±0,01	27,0±0,2	13,43±0,08	0,0022±0,0000	42,81±0,00	1,02±0,01	0,24±0,01	3,30±0,02	85,90±0,04	3,30±0,02
12-A-60 %	24,5	73,5	3,75±0,02	26,1±0,5	12,91±0,02	0,0021±0,0000	43,08±0,01	0,72±0,01	0,24±0,02	3,14±0,01	85,62±0,32	3,16±0,01
12-A-70 %	25,5	73	3,84±0,02	25,2±0,5	12,46±0,08	0,0020±0,0000	43,27±0,01	0,57±0,00	0,21±0,01	3,19±0,01	86,22±0,10	3,20±0,01
12-A-80 %	26	72,5	4,07±0,01	23,9±0,1	11,95±0,03	0,0019±0,0000	42,85±0,01	0,90±0,01	0,22±0,01	2,95±0,01	85,78±0,09	2,96±0,00
12-A-90 %	26,5	71,5	4,20±0,01	21,8±0,3	10,81±0,06	0,0018±0,0000	42,74±0,01	1,02±0,01	0,24±0,01	3,10±0,01	85,61±0,16	3,11±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
12-J-10 %	23,5	75,5	4,36±0,01	52,1±1,3	25,6±0,3	0,0042±0,0001	42,50±0,01	1,50±0,01	0,48±0,01	3,65±0,01	82,44±0,11	3,68±0,01
12-J-20 %	25	73,5	4,70±0,01	63,5±0,4	31,5±0,2	0,0051±0,0000	42,26±0,01	2,03±0,01	0,80±0,01	4,08±0,01	78,83±0,09	4,16±0,01
12-J-30 %	26	72	5,00±0,01	89,8±2,1	45,3±0,9	0,0072±0,0002	42,05±0,00	1,99±0,00	0,82±0,01	3,65±0,01	77,31±0,18	3,74±0,01
12-J-40 %	27	71	5,24±0,01	110,8±2,2	55,6±1,2	0,0089±0,0002	41,87±0,00	2,66±0,01	1,02±0,01	3,76±0,01	74,83±0,16	3,90±0,02
12-J-50 %	30,5	69,5	5,45±0,01	137,9±2,3	69,3±1,1	0,0111±0,0002	41,08±0,01	3,13±0,01	1,36±0,01	3,98±0,00	71,19±0,07	4,21±0,01
12-J-60 %	31,5	68,5	5,77±0,03	168,9±6,6	84,8±3,6	0,0136±0,0005	40,95±0,01	3,31±0,02	1,61±0,01	3,85±0,02	67,38±0,11	4,18±0,01
12-J-70 %	33	67	5,84±0,03	203,0±3,0	102,2±1,4	0,0163±0,0002	41,51±0,00	2,73±0,01	1,58±0,01	3,44±0,01	65,31±0,10	3,78±0,01
12-J-80 %	34,5	65,5	6,04±0,00	234,3±6,7	118,9±2,2	0,0189±0,0005	41,35±0,00	2,84±0,01	1,62±0,01	3,09±0,01	62,20±0,13	3,49±0,00
12-J-90 %	36	63,5	6,26±0,02	276,3±7,6	140,3±2,2	0,0222±0,0006	40,69±0,01	3,53±0,00	1,88±0,01	2,90±0,01	57,10±0,13	3,45±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>



**Tablica 14.** Fizikalna svojstva 13. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 13	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>13</b>	<b>21,5</b>	<b>76,5</b>	<b>3,84±0,02</b>	<b>43,3±3,3</b>	<b>20,77±0,31</b>	<b>0,0035±0,0003</b>	<b>42,81±0,01</b>	/	<b>0,71±0,01</b>	<b>4,42±0,01</b>	<b>80,92±0,09</b>	<b>4,48±0,01</b>
13-A-10 %	21,5	77	3,64±0,01	28,2±0,2	14,07±0,03	0,0023±0,0000	42,21±0,01	0,66±0,01	0,67±0,01	4,16±0,01	80,87±0,07	4,21±0,01
13-A-20 %	22	76,5	3,65±0,02	27,7±0,3	13,79±0,06	0,0022±0,0000	42,71±0,01	0,17±0,01	0,58±0,00	4,48±0,02	82,66±0,02	4,52±0,01
13-A-30 %	23	75,5	3,66±0,01	27,2±0,1	13,59±0,03	0,0022±0,0000	42,42±0,00	0,42±0,01	0,60±0,01	4,32±0,01	82,13±0,15	4,36±0,00
13-A-40 %	23,5	75	3,64±0,01	26,7±0,2	13,28±0,07	0,0021±0,0000	42,55±0,18	0,35±0,14	0,58±0,01	4,59±0,03	82,76±0,10	4,63±0,03
13-A-50 %	24	74	3,71±0,02	26,1±0,4	12,95±0,06	0,0021±0,0000	42,81±0,01	0,25±0,02	0,50±0,02	4,30±0,06	83,47±0,23	4,36±0,01
13-A-60 %	24,5	73,5	3,73±0,02	25,8±0,2	12,57±0,29	0,0021±0,0000	42,82±0,00	0,62±0,00	0,45±0,01	3,86±0,01	83,35±0,17	3,88±0,01
13-A-70 %	25	73	3,79±0,01	24,5±0,2	12,19±0,07	0,0020±0,0000	43,16±0,00	0,51±0,01	0,44±0,01	4,16±0,01	83,95±0,13	4,19±0,01
13-A-80 %	25,5	72,5	3,86±0,01	23,3±0,3	11,59±0,06	0,0019±0,0000	42,93±0,00	0,69±0,02	0,37±0,00	3,84±0,01	84,47±0,05	3,85±0,01
13-A-90 %	26,5	71,5	4,15±0,02	22,0±0,2	10,92±0,04	0,0018±0,0000	43,12±0,01	0,90±0,01	0,33±0,01	3,67±0,02	84,87±0,17	3,68±0,02
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
13-J-10 %	23,5	75	4,28±0,01	45,6±0,5	22,7±0,2	0,0037±0,0000	42,49±0,00	0,71±0,01	0,84±0,01	3,81±0,00	77,57±0,07	3,90±0,01
13-J-20 %	24,5	74	4,51±0,02	51,2±0,4	25,4±0,1	0,0041±0,0000	42,04±0,01	0,90±0,00	1,15±0,01	4,44±0,01	75,41±0,08	4,58±0,01
13-J-30 %	26,5	72	4,87±0,03	75,3±1,5	37,9±0,5	0,0061±0,0001	42,24±0,01	1,11±0,01	0,97±0,01	3,51±0,02	74,63±0,29	3,64±0,01
13-J-40 %	29,5	70,5	5,14±0,01	92,8±1,6	46,7±0,7	0,0075±0,0001	42,03±0,01	1,22±0,01	1,13±0,01	3,59±0,01	72,53±0,15	3,76±0,01
13-J-50 %	31	69	5,33±0,01	119,1±3,8	60,6±0,6	0,0096±0,0003	41,59±0,01	1,58±0,01	1,48±0,01	3,78±0,01	68,61±0,21	4,06±0,00
13-J-60 %	32	68	5,54±0,01	142,2±4,0	71,7±1,7	0,0114±0,0003	41,54±0,00	1,72±0,02	1,64±0,01	3,74±0,02	66,32±0,21	4,08±0,01
13-J-70 %	33,5	66,5	5,72±0,02	174,8±5,0	87,7±2,8	0,0141±0,0004	41,34±0,00	2,03±0,01	1,66±0,01	3,40±0,01	64,06±0,09	3,78±0,01
13-J-80 %	35	65	5,94±0,01	243,0±4,4	120,5±0,5	0,0196±0,0004	41,25±0,00	2,27±0,02	1,67±0,01	3,10±0,02	61,58±0,20	3,52±0,01
13-J-90 %	37,5	62,5	6,24±0,01	245,3±16,6	126,6±5,0	0,0197±0,0013	41,84±0,00	2,34±0,01	1,32±0,01	2,39±0,00	61,11±0,19	2,73±0,00
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>

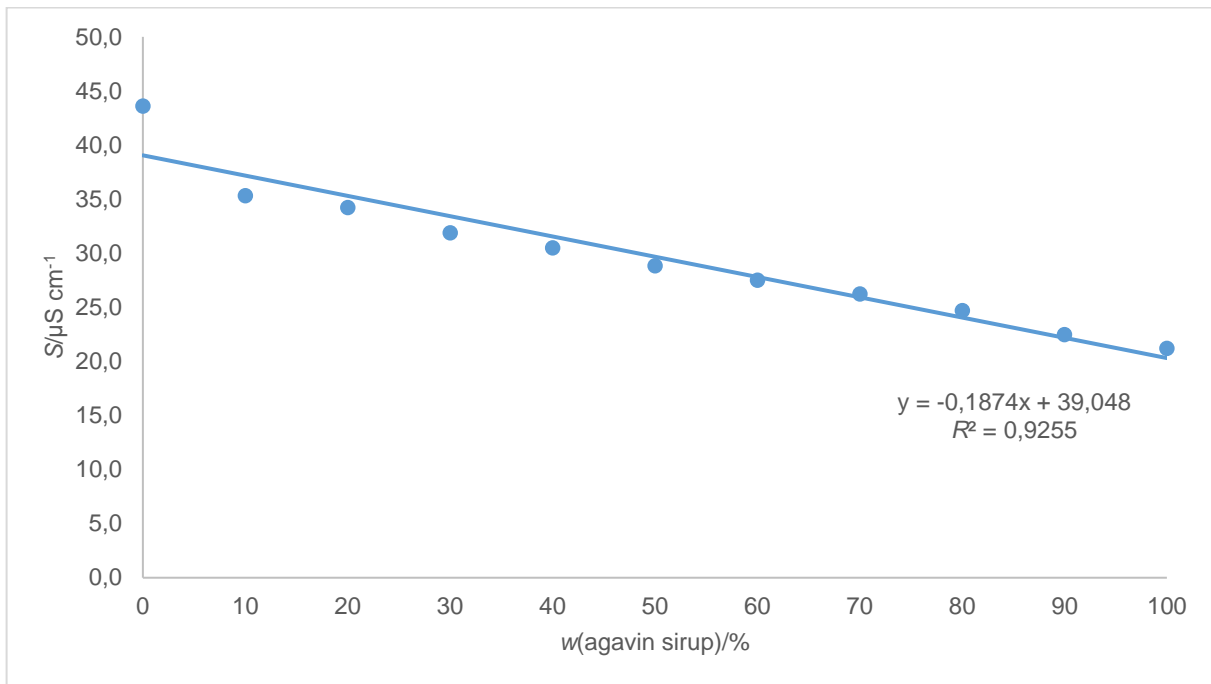
**Tablica 15.** Fizikalna svojstva 14. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 14	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>14</b>	<b>22</b>	<b>76,5</b>	<b>4,03±0,03</b>	<b>43,3±2,8</b>	<b>20,80±0,79</b>	<b>0,0035±0,0002</b>	<b>43,02±0,00</b>	/	<b>0,72±0,00</b>	<b>3,86±0,02</b>	<b>79,42±0,06</b>	<b>3,92±0,01</b>
14-A-10 %	22	76,5	3,77±0,01	41,8±1,1	20,63±0,35	0,0034±0,0001	42,70±0,29	0,59±0,18	0,76±0,02	4,32±0,01	80,00±0,21	4,38±0,01
14-A-20 %	22,5	76	3,78±0,02	39,5±1,0	19,54±0,02	0,0032±0,0001	42,57±0,00	0,65±0,01	0,75±0,01	4,33±0,00	80,17±0,11	4,39±0,01
14-A-30 %	23	75,5	3,82±0,01	38,8±1,2	19,19±0,21	0,0031±0,0001	43,11±0,01	0,53±0,02	0,67±0,01	4,37±0,01	81,36±0,09	4,42±0,01
14-A-40 %	23,5	75	3,89±0,01	37,6±1,0	18,64±0,19	0,0030±0,0001	42,45±0,18	0,68±0,14	0,61±0,00	4,21±0,02	81,73±0,02	4,26±0,01
14-A-50 %	24	74,5	3,88±0,02	35,0±0,3	17,46±0,06	0,0028±0,0000	43,38±0,01	0,54±0,02	0,47±0,01	4,17±0,01	83,54±0,09	4,20±0,01
14-A-60 %	25	73,5	3,90±0,02	31,8±2,1	15,94±1,29	0,0026±0,0002	43,13±0,01	0,29±0,01	0,47±0,01	3,93±0,01	83,20±0,07	3,95±0,01
14-A-70 %	25,5	73	3,90±0,06	28,7±0,8	14,19±0,10	0,0023±0,0001	43,23±0,00	0,39±0,01	0,41±0,01	3,98±0,01	84,04±0,06	4,00±0,01
14-A-80 %	26	72	4,03±0,01	27,3±0,6	13,53±0,09	0,0022±0,0000	43,44±0,00	0,56±0,01	0,35±0,01	3,88±0,01	84,85±0,08	3,90±0,01
14-A-90 %	26,5	71,5	4,24±0,02	24,4±0,5	12,10±0,11	0,0020±0,0000	43,50±0,01	0,70±0,00	0,29±0,01	3,59±0,01	85,36±0,13	3,60±0,00
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
14-J-10 %	23,5	74,5	4,52±0,01	53,2±2,9	25,9±0,7	0,0043±0,0002	42,70±0,00	0,37±0,01	0,88±0,01	3,77±0,02	76,82±0,18	3,88±0,02
14-J-20 %	24	74	4,87±0,02	85,4±1,5	42,4±0,5	0,0069±0,0001	43,09±1,15	1,05±0,39	0,98±0,02	3,37±0,01	73,90±0,25	3,51±0,00
14-J-30 %	26,5	71,5	5,17±0,03	110,7±1,5	55,4±0,8	0,0089±0,0001	42,08±0,00	1,10±0,00	1,28±0,01	3,80±0,00	71,40±0,12	4,01±0,00
14-J-40 %	31	69	5,44±0,01	133,8±2,9	67,2±1,6	0,0108±0,0002	41,87±0,00	1,36±0,00	1,30±0,00	3,42±0,01	69,26±0,03	3,66±0,01
14-J-50 %	32	68	5,66±0,01	166,2±4,3	83,6±2,1	0,0134±0,0003	41,55±0,01	1,73±0,01	1,47±0,01	3,34±0,00	66,24±0,09	3,65±0,00
14-J-60 %	33,5	66,5	5,83±0,01	203,7±3,5	102,6±1,6	0,0164±0,0003	41,72±0,00	1,72±0,01	1,37±0,01	2,93±0,01	64,99±0,21	3,23±0,01
14-J-70 %	34,5	65,5	5,99±0,02	227,0±4,0	114,3±1,8	0,0183±0,0003	41,70±0,00	1,84±0,01	1,48±0,01	2,83±0,01	62,46±0,17	3,19±0,01
14-J-80 %	36,5	63,5	6,20±0,04	273,0±7,5	138,4±3,2	0,0220±0,0006	41,14±0,01	2,43±0,01	1,60±0,01	2,59±0,00	58,28±0,10	3,04±0,00
14-J-90 %	38	62	6,46±0,02	327,0±4,4	164,6±3,1	0,0263±0,0004	40,97±0,01	2,76±0,00	1,54±0,01	2,21±0,01	55,12±0,21	2,69±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>



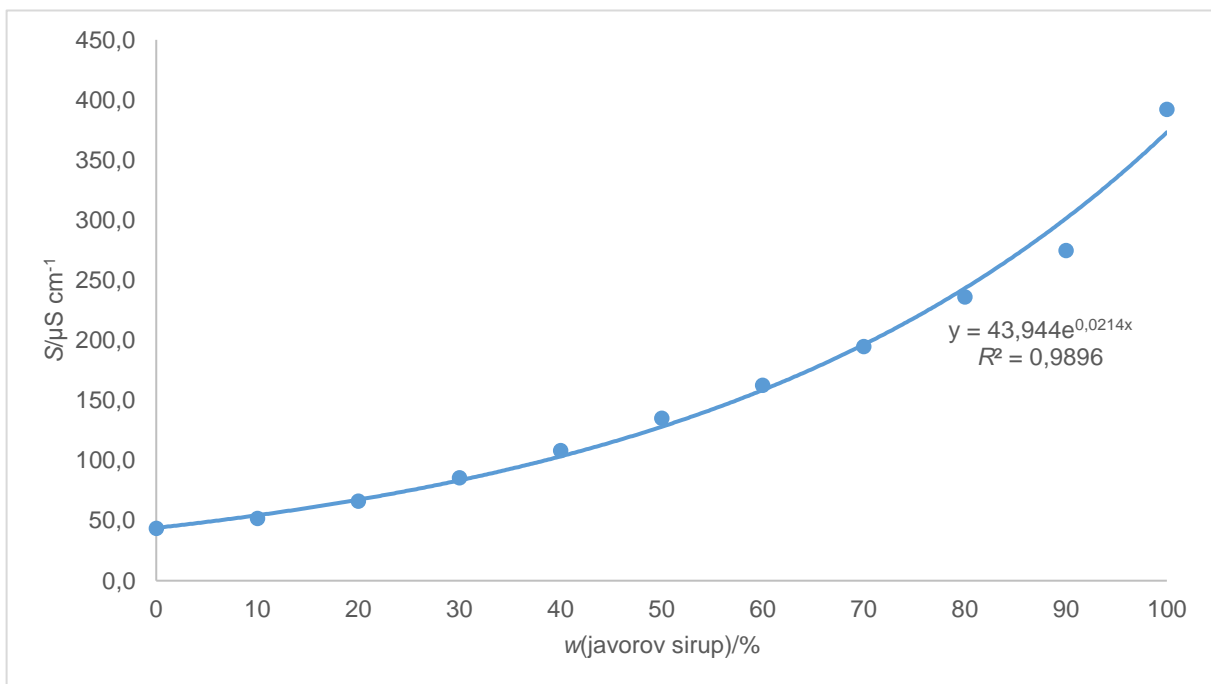
**Tablica 16.** Fizikalna svojstva 15. uzorka meda i pripremljenih patvorina s agavinim (A) i javorovim (J) sirupom

Uzorak 15	udio vode/%	°Brix	pH/-	S/ $\mu$ S cm <sup>-1</sup>	TDS/mg L <sup>-1</sup>	pepeo/%	L*	$\Delta E$	a*	b*	Hue	Chroma
<b>15</b>	<b>22</b>	<b>76,5</b>	<b>3,89±0,01</b>	<b>37,7±1,2</b>	<b>18,62±0,26</b>	<b>0,0030±0,0001</b>	<b>42,66±0,02</b>	/	<b>0,61±0,01</b>	<b>4,10±0,01</b>	<b>81,51±0,11</b>	<b>4,15±0,01</b>
15-A-10 %	22	76,5	3,67±0,01	27,9±1,2	13,65±0,10	0,0022±0,0001	42,50±0,01	0,44±0,02	0,64±0,00	4,51±0,01	81,91±0,04	4,56±0,01
15-A-20 %	22,5	76	3,67±0,00	26,9±0,1	13,39±0,05	0,0022±0,0000	42,84±0,01	0,49±0,02	0,61±0,01	4,56±0,01	82,38±0,07	4,60±0,01
15-A-30 %	23	75	3,68±0,01	26,5±0,2	13,23±0,05	0,0021±0,0000	43,15±0,01	0,67±0,01	0,54±0,01	4,55±0,00	83,22±0,07	4,58±0,00
15-A-40 %	23,5	74,5	3,81±0,01	25,9±0,3	12,91±0,08	0,0021±0,0000	43,39±0,03	0,76±0,03	0,44±0,01	4,20±0,01	84,05±0,04	4,22±0,01
15-A-50 %	24	74	3,80±0,01	25,5±0,2	12,69±0,05	0,0020±0,0000	43,04±0,00	0,43±0,02	0,42±0,02	4,10±0,01	84,18±0,19	4,12±0,01
15-A-60 %	25	73	3,82±0,02	24,3±0,3	12,11±0,07	0,0020±0,0000	43,02±0,00	0,43±0,02	0,40±0,02	4,15±0,01	84,54±0,15	4,17±0,01
15-A-70 %	25,5	73	3,88±0,01	23,8±0,2	11,87±0,03	0,0019±0,0000	42,98±0,01	0,42±0,02	0,36±0,01	4,00±0,01	84,84±0,10	4,02±0,01
15-A-80 %	26	72	3,98±0,02	22,5±0,5	11,13±0,10	0,0018±0,0000	43,01±0,01	0,71±0,01	0,30±0,01	3,57±0,01	85,17±0,12	3,59±0,01
15-A-90 %	26,5	71,5	4,24±0,01	21,9±0,3	10,88±0,06	0,0018±0,0000	43,39±0,01	1,02±0,01	0,25±0,01	3,49±0,01	85,89±0,05	3,50±0,01
<b>A</b>	<b>27</b>	<b>71</b>	<b>6,52±0,08</b>	<b>21,2±0,1</b>	<b>10,60±0,02</b>	<b>0,0017±0,0000</b>	<b>42,93±0,01</b>	/	<b>0,27±0,01</b>	<b>3,52±0,01</b>	<b>85,58±0,09</b>	<b>3,53±0,01</b>
15-J-10 %	23	75	4,35±0,01	43,9±1,1	21,6±0,2	0,0035±0,0001	42,79±0,00	0,23±0,01	0,76±0,01	4,21±0,01	79,71±0,16	4,28±0,01
15-J-20 %	25	73,5	4,71±0,01	51,9±0,2	25,9±0,1	0,0042±0,0000	42,34±0,01	0,70±0,01	1,11±0,01	4,48±0,00	76,03±0,10	4,62±0,01
15-J-30 %	26	72,5	4,97±0,01	66,9±5,7	35,0±2,8	0,0054±0,0005	41,74±0,01	1,11±0,02	1,23±0,01	4,24±0,02	73,82±0,17	4,42±0,02
15-J-40 %	29	71	5,23±0,01	96,4±1,8	48,5±0,8	0,0078±0,0001	41,89±0,01	1,16±0,01	1,46±0,01	4,35±0,01	71,46±0,11	4,59±0,01
15-J-50 %	31,5	68,5	5,47±0,02	122,0±2,6	61,5±1,3	0,0098±0,0002	41,68±0,00	1,37±0,02	1,57±0,01	4,04±0,01	68,69±0,07	4,33±0,01
15-J-60 %	32,5	67,5	5,63±0,02	146,7±3,1	73,9±1,7	0,0118±0,0002	41,52±0,01	1,60±0,02	1,69±0,00	3,79±0,01	65,97±0,06	4,15±0,01
15-J-70 %	34	66	5,79±0,01	178,0±5,9	89,7±2,7	0,0143±0,0005	41,37±0,01	1,84±0,03	1,73±0,01	3,41±0,01	63,05±0,18	3,82±0,01
15-J-80 %	35,5	64,5	5,96±0,01	214,0±6,0	108,3±2,8	0,0172±0,0005	41,25±0,00	2,15±0,12	1,71±0,01	2,90±0,18	60,34±0,09	3,45±0,01
15-J-90 %	37	63	6,22±0,02	258,0±4,6	130,2±2,8	0,0208±0,0004	40,54±0,00	2,76±0,01	1,85±0,01	2,83±0,01	56,82±0,19	3,38±0,01
<b>J</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>6,97±0,06</b>	<b>392,3±9,0</b>	<b>198,53±3,66</b>	<b>0,0316±0,0007</b>	<b>40,40±0,01</b>	/	<b>1,44±0,01</b>	<b>1,74±0,02</b>	<b>50,32±0,35</b>	<b>2,27±0,02</b>



\*obuhvaćeno je svih 15 uzoraka meda

**Slika 1.** Linearna zavisnost udjela dodanog agavinog sirupa i vodljivosti patvorenog meda



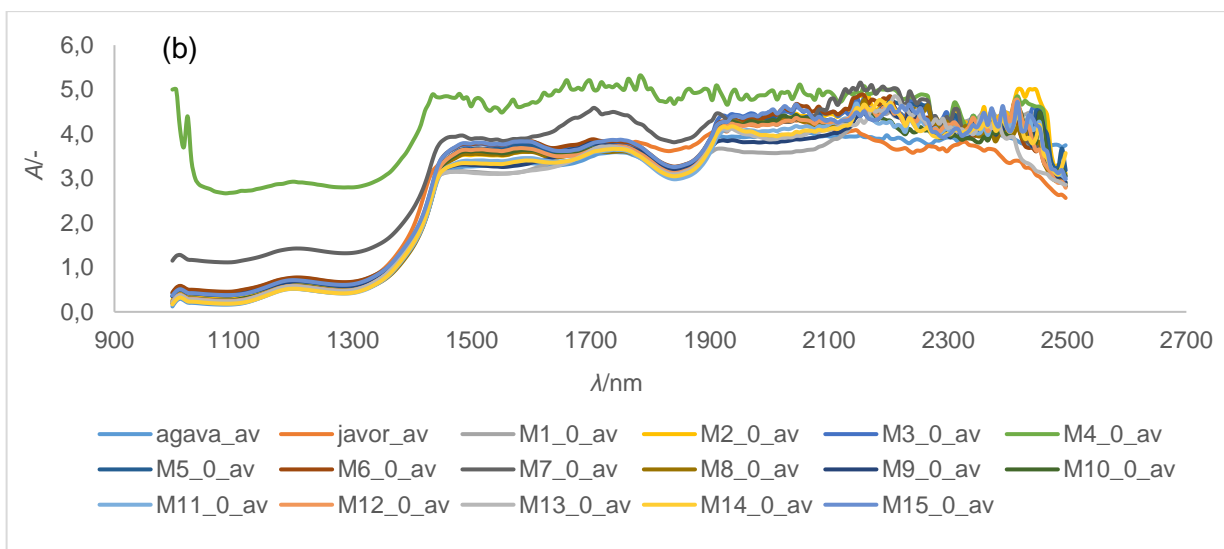
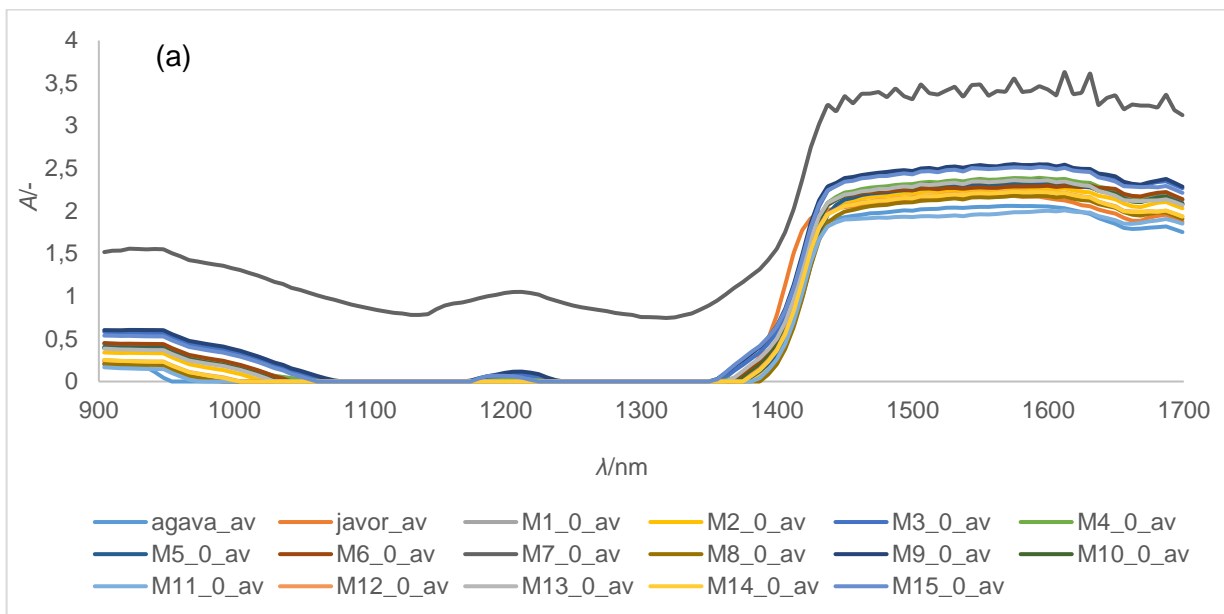
\*obuhvaćeno je svih 15 uzoraka meda

**Slika 2.** Eksponencijalna zavisnost udjela dodanog javorovog sirupa i vodljivosti patvorenog meda

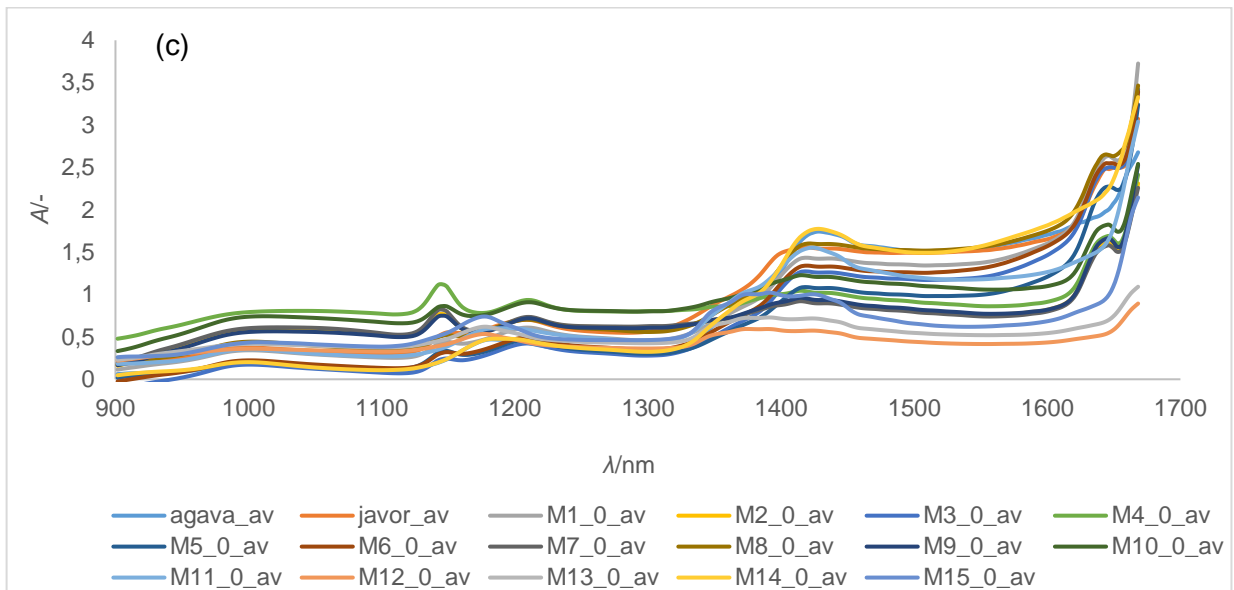
### 4.3. BLISKO INFRACRVENI SPEKTRI ČISTIH IZVORNIH MEDOVA, SIRUPA AGAVE I JAVORA TE PRIPREMLJENIH PATVORINA

Kontinuirani NIR spektri izvornih medova te sirupa agave i javora snimljeni su primjenom tri različita NIR spektrometra, a spektri su prikazani na slici 3. Slika 3a odnosi se na stolni NIR spektrometar koji mjeri apsorbanciju u rasponu od  $\lambda = 904 - 1699$  nm, slika 3b prikazuje stolni NIR spektrometar koji mjeri apsorbanciju u rasponu od  $\lambda = 1000 - 2500$  nm te slika 3c prikazuje prijenosni NIR spektrometar koji mjeri apsorbanciju u rasponu od  $\lambda = 900 - 1700$  nm.

Budući da uzorci ispitivanog meda imaju isto botaničko i zemljopisno podrijetlo, a stoga i sličnosti u kemijskom sastavu te fizikalnim svojstvima, očekivano je kako će dobiveni NIR spektri izvornih medova imati apsorpcijske vrpce koje su međusobno slične. Na slici 3a uočava se kako se med pod rednim brojem 7 izdvojio u odnosu na ostale medove, dok su se na slici 3b izdvojili medovi pod rednim brojevima 4 i 10, a na slici 3c vidljivo je izdvajanje uzorka meda pod rednim brojem 4. Promatrajući sliku 3a uočava se da do porasta apsorpcije dolazi u rasponu valnih duljina od 904 – 1080 nm, zatim u području oko 1200 nm te u rasponu valnih duljina od 1400 – 1699 nm. Pregledom literature prema Metrohm (2013) u području valnih duljina od 950 – 1100 nm pojavljuju se vibracije O-H veze u drugom overtonu, područje valnih duljina od 1100 – 1225 nm odgovara vibracijama C-H veze u drugom overtonu, a područje valnih duljina od 1400 – 1699 nm odnosi se na vibracije O-H i C-H veze u prvom overtonu. Med je prezasićena vodena otopina šećera, stoga je za očekivati da će imati izraženu apsorpcijsku vrpcu na NIR spektru koja odgovara području šećera koji su najzastupljeniji u medu, a to su fruktoza i glukoza. Područje valnih duljina od 1600 – 1800 nm obuhvaća vibracije C-H veze, koje su prisutne u ugljikohidratima, u prvom overtonu, odnosno karakteristična područja su oko 1690, 1730 i 1780 nm te odgovaraju istezanju C-H veze karakteristične za ugljikohidrate, pri čemu se ističe pik oko 1690 nm koji odgovara prisutnoj fruktozi, najzastupljenijem monosaharidu u medu (Bázár i sur., 2016). Slika 3b daje širi prikaz, odnosno daje prikaz apsorpcije zračenja i iza 1700 nm u odnosu na ostala dva spektrometra, sve do 2500 nm. Promatranjem slike 3a i 3b uočava se sličnost u izgledu NIR spektara otprilike sve do 1699 nm, odnosno vidljiv je porast apsorpcije zračenja na valnoj duljini od oko 1400 – 1699 nm što ukazuje na prisutnost vode u ispitivanim uzorcima, dok slika 3b obuhvaća i područje od 1900 – 2500 nm koje je izrazito šumovito i sadrži brojne pikove koji se međusobno preklapaju te prema literaturi oni predstavljaju kombinaciju rastezanja O-H i C-H veze (Metrohm, 2013). Na slici 3c vidljiva je sličnost sa spektrima pod 3a. Slika 3a ukazuje na porast apsorpcije pri 1200 nm, dok je na slici 3c porast apsorpcije vidljiv na valnoj duljini oko 1150 nm; obje slike sadrže vidljiv porast apsorpcije zračenja pri valnoj duljini od oko 1400 – 1699 nm, karakterističan za prisutnost molekula vode.

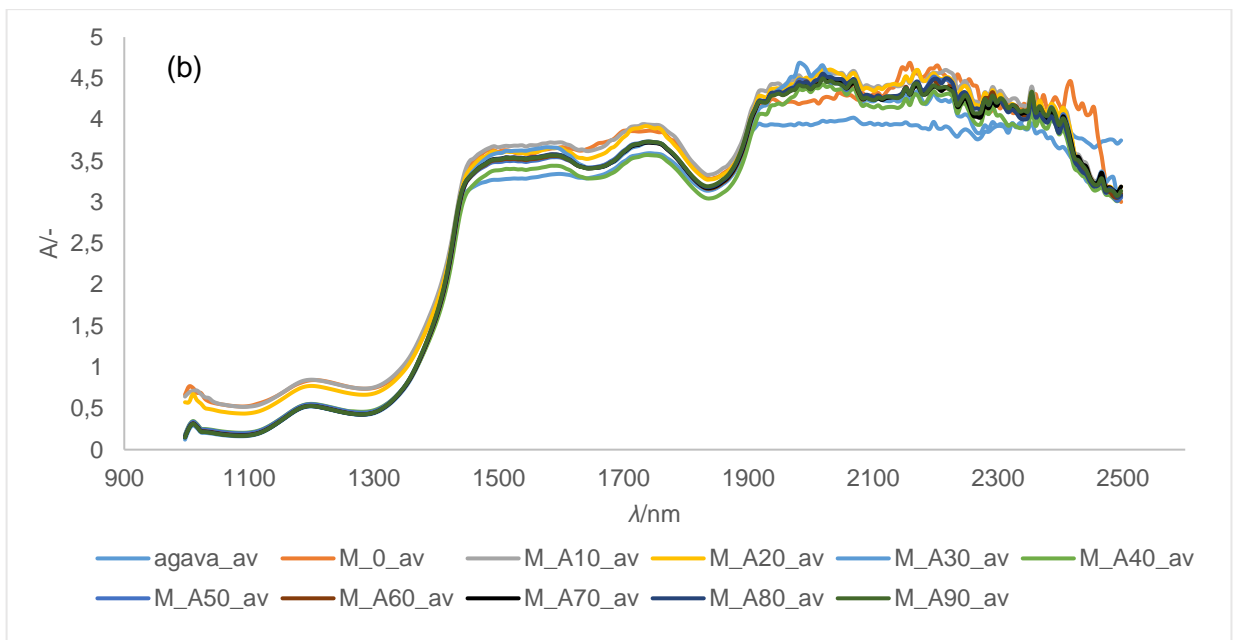
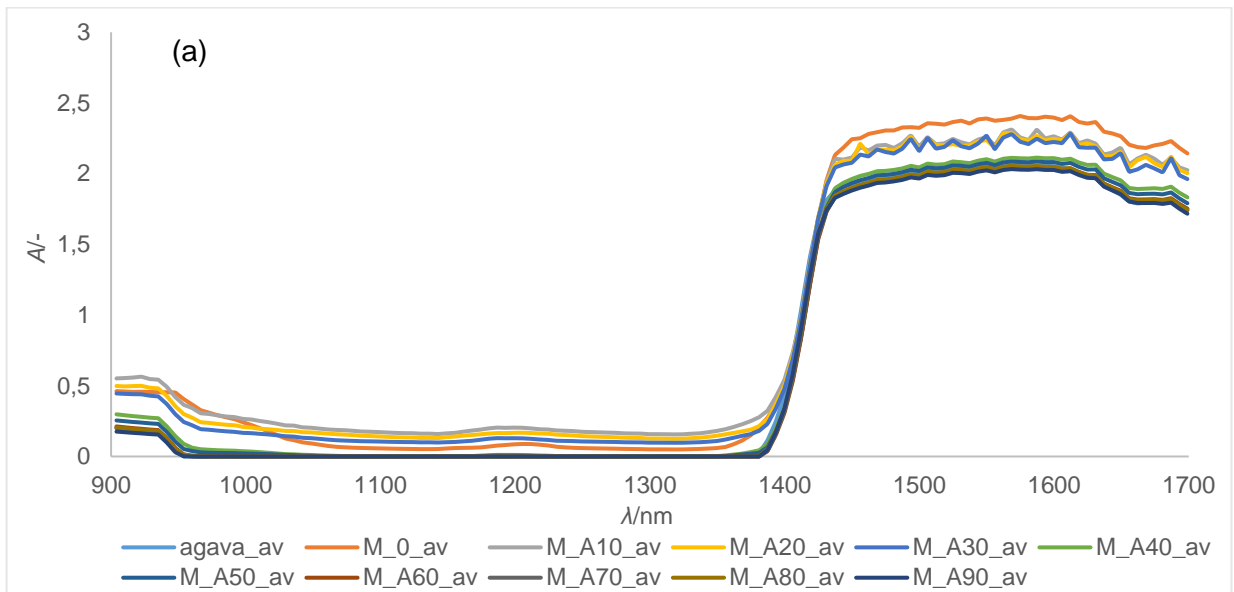


**Slika 3.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara čistih izvornih medova (oznake uzoraka od 1 – 15) i komponenata za patvorenje (agava, javor) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )

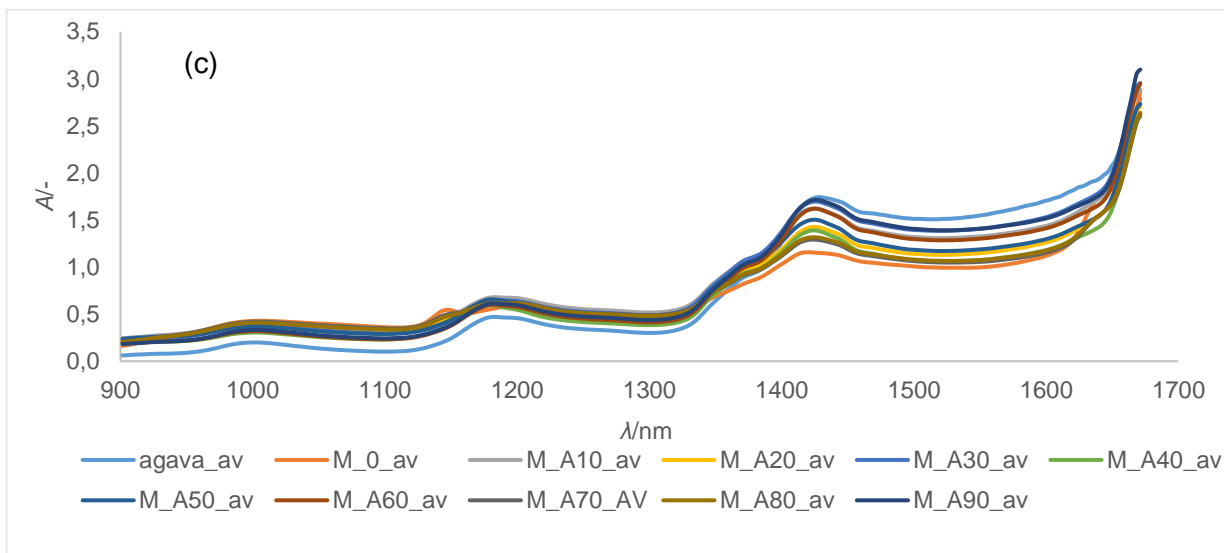


**Slika 3.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara čistih izvornih medova (oznake uzoraka od 1 – 15) i komponenata za patvorenje (agava, javor) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ ) - *nastavak*

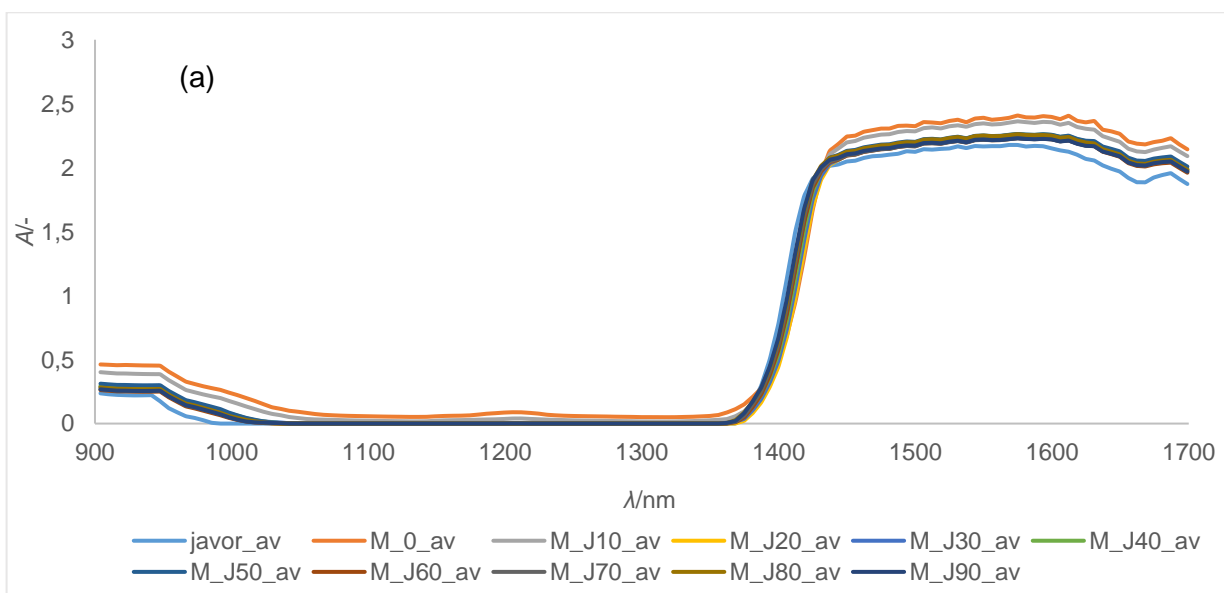
Slika 4 predstavlja NIR spektre pripremljenih patvorina s agavinim sirupom, a slika 5 NIR spektre patvorina s javorovim sirupom. Usporedbom slike 4 i slike 5 vidljivo je kako kontinuirani spektri dijelom prate trend sa slike 3 (čisti izvorni medovi). Na slikama 4 i 5 vidljiv je porast apsorpcije pri valnoj duljini oko 1400 nm, što se može povezati s provedenom analizom fizikalnih svojstava, odnosno s porastom udjela vode u pripremljenim patvorinama meda. Raspon valnih duljina od 1350 nm do 1699 nm odgovara vibracijama O-H veze te je taj raspon poznat i kao vodeni otisak (Yang i sur., 2020).



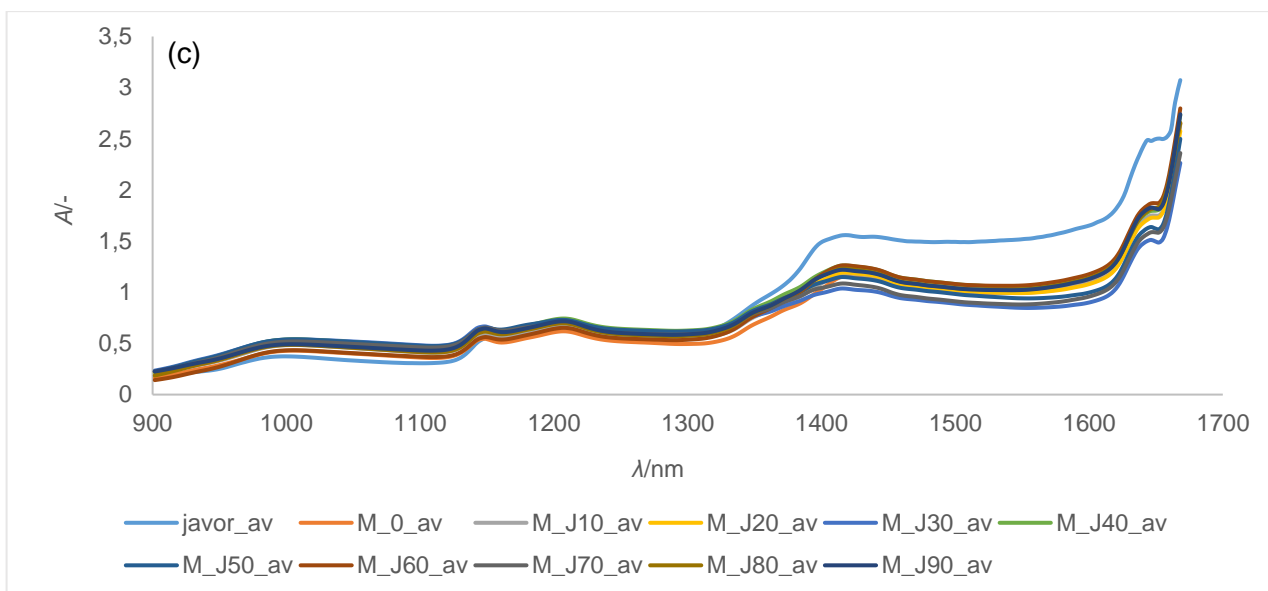
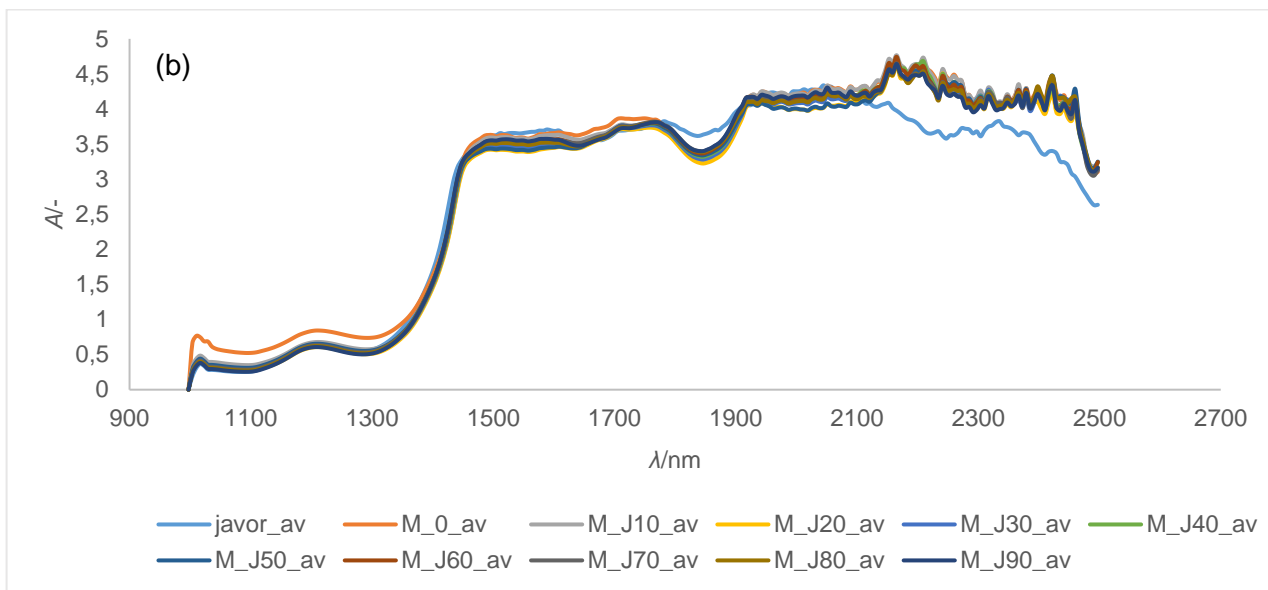
**Slika 4.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara patvorina meda s agavinim sirupom (A) (udio patvorine od 0-100 %) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )



**Slika 4.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara patvorina meda s agavinim sirupom (A) (udio patvorine od 0-100 %) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ ) - *nastavak*



**Slika 5.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara patvorina meda s javorovim sirupom (J) (udio patvorine od 0-100 %) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )



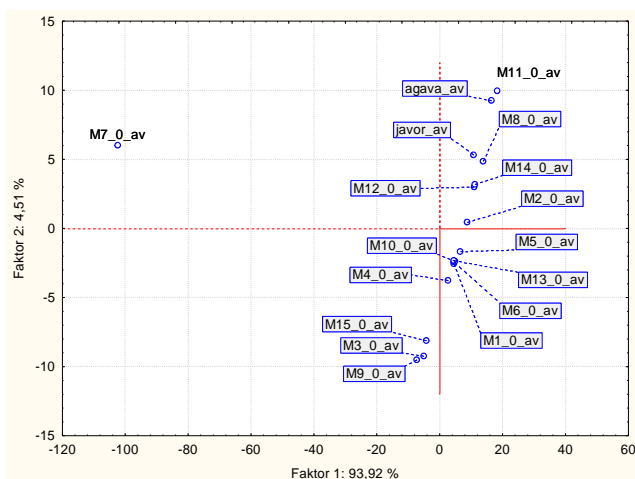
**Slika 5.** Srednje vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara patvorina meda s javorovim sirupom (J) (udio patvorine od 0-100 %) (a) snimljeni NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) snimljeni AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) snimljeni prijenosnim instrumentom NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ ) - *nastavak*



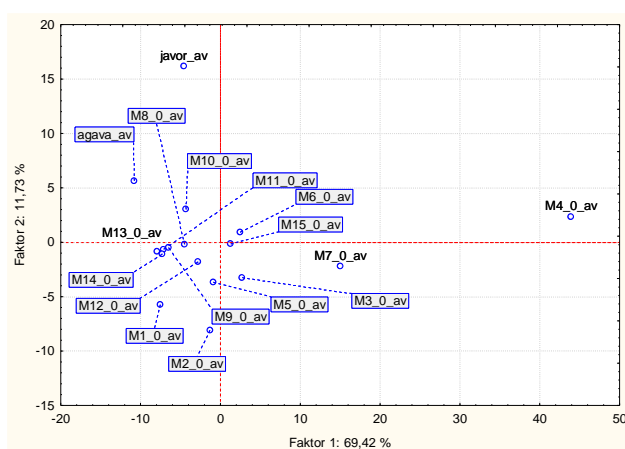
Analizom NIR spektara dobiva se veliki broj podataka iz kojih je zahtjevno dobiti korisne informacije, odnosno interpretacija sadržaja iz apsorpcijskih vrpca je izazovna i dugotrajna. Uzrok tome su široke vrpce i preklapanje apsorpcijskih vrpca na određenim mjestima što onemogućuje preciznu analizu, što je vidljivo i na prethodno prikazanim spektrima na slikama 3, 4 i 5. Zbog toga je neophodno primijeniti odgovarajuću kemometrijsku metodu u svrhu smanjenja dimenzionalnosti podataka kako bi se oni mogli lakše razumjeti. Provedena je analiza glavnih komponenata (PCA) NIR spektara izvornih medova, agave i javora te pripremljenih patvorina meda kako bi se prikupljeni podaci mogli grupirati s obzirom na sličnosti, odnosno razlike. Rezultati PCA analize prikazani su na slikama 6, 7 i 8.

Na slici 6a vidljivo je grupiranje izvornih medova, agavinog i javorovog sirupa (prvi, treći i četvrti kvadrant), izuzev meda pod rednim brojem 7 (drugi kvadrant). Slika 6b prikazuje grupiranje izvornih medova i agavinog sirupa, osim meda pod rednim brojem 4 i javorovog sirupa koji su se izdvojili u prvom i drugom kvadrantu. Izvorni medovi i komponente za patvorenje su na slici 6c grupirani u dvije skupine, jedna skupina sadrži uzorke meda pod rednim brojem 1, 3, 5, 6, 8, 11, 14, te agavin i javorov sirup, a druga skupina obuhvaća uzorke meda pod rednim brojem 2, 7, 9, 12, 13 i 15, dok su se med pod rednim brojem 4 i med pod rednim brojem 10 izdvojili u četvrtom kvadrantu. Prva glavna komponenta objašnjava 93,32 % svih ukupnih interakcija u promatranom skupu podataka, dok druga glavna komponenta doprinosi sa 4,51 % pojašnjenju varijanci u promatranom skupu podataka, stoga se može ukupno pojasniti 98,43 % varijance (zbroj prve i druge glavne komponente) (Slika 6a). Na slici 6b vidljivo je da prva glavna komponenta objašnjava 69,42 % svih interakcija iz promatranog skupa podataka, druga glavna komponenta pridonosi s 11,73 % pojašnjenju varijanci iz promatranog skupa podataka stoga se može ukupno pojasniti 81,15 % varijance u promatranom skupu podataka. Na slici 6c vidljivo je da prva glavna komponenta objašnjava 61,67 % interakcija u promatranom skupu podataka, druga glavna komponenta doprinosi s 32,82 % pojašnjenju varijance u promatranom skupu podataka te se ukupno može pojasniti 94,49 % varijance u promatranom skupu podataka.

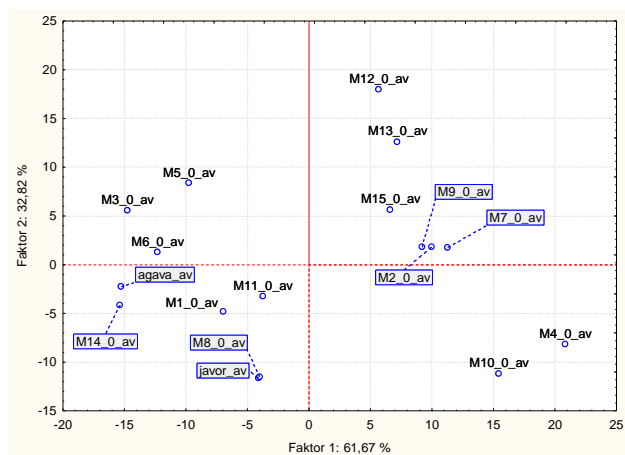
(a)



(b)



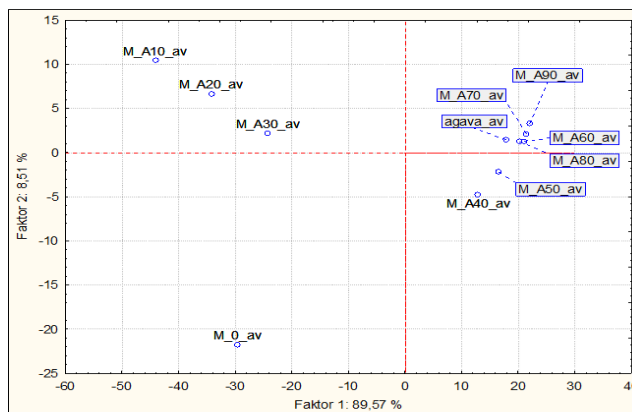
(c)



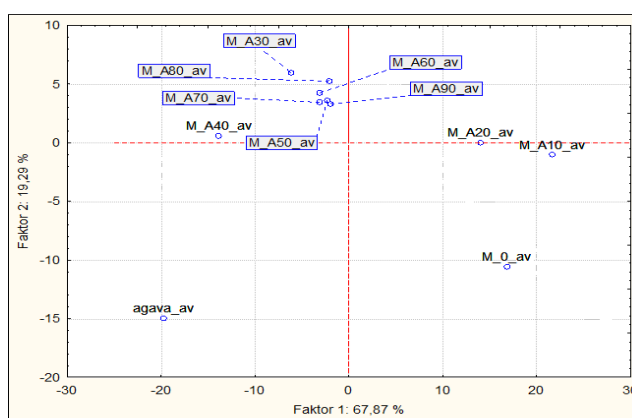
**Slika 6.** Analiza glavnih komponenta izvornih čistih medova i komponentata za patvorenje (agava, javor) dobivenih analizom podataka iz srednjih vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara snimljenih pomoću tri NIR spektrometra (a) NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )

Slika 7 prikazuje PCA analizu NIR spektara za patvorine meda s agavinim sirupom. Na slici 7a vidljiva je podjela uzoraka u tri grupe, odnosno izvorni med je izdvojen u trećem kvadrantu, u drugom kvadrantu su prisutne patvorine s niskim udjelom agavinog sirupa, a patvoreni uzorci s većim udjelom patvorine i sama komponenta za patvorenje su grupirane u prvom i četvrtom kvadrantu. Vidljivo je kako su se patvorine s većim udjelom agavinog sirupa smjestile blizu same komponente patvorenja. Na slici 7b uzorci su grupirani većinom unutar drugog kvadranta, no izvorni med izdvojen je u četvrtom, a agavin sirup u trećem kvadrantu, dok je patvorina s udjelom agavinog sirupa od 10 % u četvrtom kvadrantu, a patvorina s udjelom agavinog sirupa od 20 % na granici između prvog i četvrtog kvadranta. Na slici 7c nije vidljiva jasna grupacija uzoraka, a agavin sirup izdvojen je od ostalih uzoraka i smješten unutar drugog kvadranta. Na slici 7a prva glavna komponenta objašnjava 89,57 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, a druga glavna komponenta doprinosi s 8,51 % pojašnjenja varijanci u promatranom skupu podataka, odnosno ukupno se može pojasniti 98,08 % varijanci u promatranom skupu podataka. Na slici 7b prva glavna komponenta objašnjava 67,87 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, dok druga glavna komponenta doprinosi s 19,29 % pojašnjenja varijanci u promatranom skupu podataka, to jest ukupno se može pojasniti 87,13 % varijanci u promatranom skupu podataka. Na slici 7c vidljivo je da prva glavna komponenta objašnjava 67,35 % svih interakcija u promatranom skupu podataka dok druga glavna komponenta doprinosi s 26,87 % pojašnjenja varijanci u promatranom skupu podataka, odnosno ukupno se može objasniti 94,22 % svih varijanci u promatranom skupu podataka

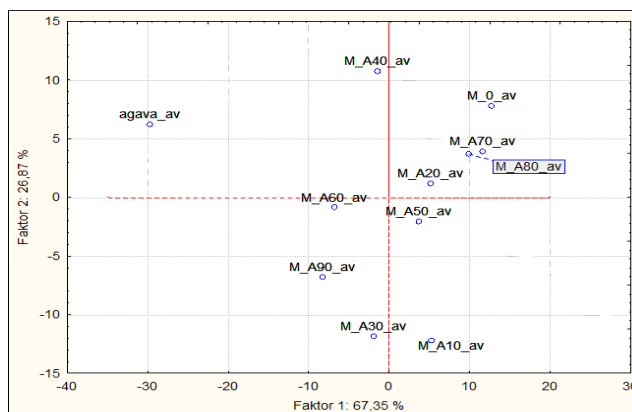
(a)



(b)



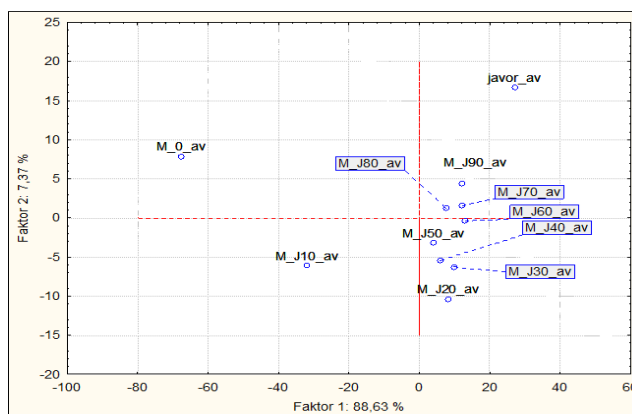
(c)



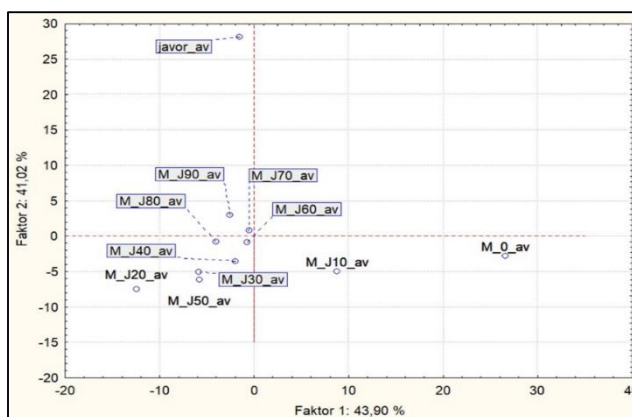
**Slika 7.** Analiza glavnih komponenta patvorina meda s agavinim sirupom (A) (udio patvorine od 0 -100 %) dobivenih analizom podataka iz srednjih vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara snimljenih pomoću tri NIR spektrometra (a) NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )

Slika 8 se odnosi na prikaz PCA analize NIR spektara za patvorine meda s javorovim sirupom. Na slici 8a vidljivo je grupiranje većine uzoraka unutar prvog i četvrtog kvadranta, pri čemu je javorov sirup udaljeniji u odnosu na grupirane uzorke te smješten unutar prvog kvadranta, dok su se izvorni med i med s najnižim udjelom dodane patvorine (10 %) izdvojili u odnosu na grupirane uzorke, pri čemu je izvorni med smješten u drugom kvadrantu, a med s 10 % patvorine u trećem kvadrantu. Na slici 8b uočava se grupiranje patvorenih uzoraka unutar drugog i trećeg kvadranta, a uzorak s 10 % udjela dodane patvorine blizu je grupirane skupine, ali unutar četvrtog kvadranta. Javorov sirup i izvorni med su udaljeni u odnosu na grupirane uzorke, odnosno javorov sirup nalazi se izdvojen unutar drugog kvadranta, a izvorni med je u četvrtom kvadrantu. Na slici 8c patvoreni uzorci su smješteni u blizini, izuzev javorovog sirupa i izvornog meda koji su izdvojeni izvan grupe, odnosno javorov sirup nalazi se unutar trećeg kvadranta, a izvorni med je u drugom kvadrantu. Na slici 8a prva glavna komponenta objašnjava 88,63 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, druga glavna komponenta doprinosi sa 7,37 % pojašnjenja varijanci u promatranom skupu podataka, odnosno ukupno se može pojasniti 96 % svih interakcija u promatranom skupu podataka. Na slici 8b prva glavna komponenta objašnjava 43,90 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, druga glavna komponenta pridonosi sa 41,02 % objašnjenja varijanci u promatranom skupu podataka, to jest ukupno se može pojasniti 84,92 % svih interakcija u promatranom skupu podataka. Na slici 8c prva glavna komponenta objašnjava 68,55 % svih interakcija u promatranom skupu podataka, druga glavna komponenta pridonosi s pojašnjenjem 29,90 % varijanci u promatranom skupu podataka, odnosno ukupno se može pojasniti 98,45 % svih interakcija u promatranom skupu podataka.

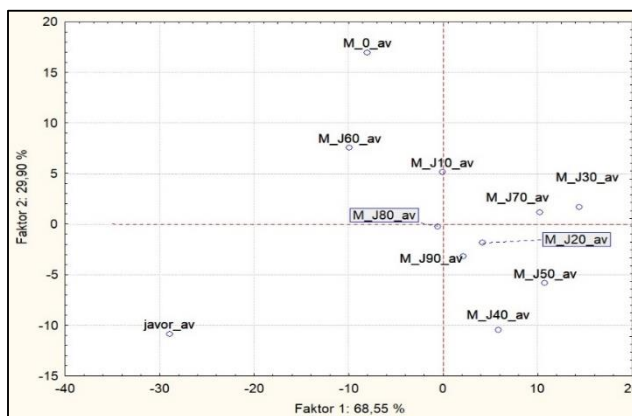
(a)



(b)



(c)



**Slika 8.** Analiza glavnih komponenata patvorina meda s javorovim sirupom (J) (udio patvorine od 0 - 100 %) dobivenih analizom podataka iz srednjih vrijednosti (average; av) izvornih NIR spektara snimljenih pomoću tri NIR spektrometra (a) NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$ , Control Development Inc., SAD ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ) (b) AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) (c) NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ )

U literaturi se mogu pronaći razni primjeri u kojima se koristi PCA metoda u kombinaciji s NIR spektroskopijom kako bi se pronašle međusobne sličnosti i razlike između analiziranih uzoraka. Bodor i sur. (2023) ispitivali su učinkovitost NIR spektroskopije u svrhu detekcije patvorenja različitih vrsta mađarskih medova s niskim koncentracijama komponenata za patvorenje (visokofruktozni kukuruzni sirup, rižin sirup, glukozno-fruktozni sirup). Udio patvorina u uzorcima meda iznosio je 3, 5 i 10 %. Dobiveni podaci obrađeni su analizom glavnih komponenata s linearnom diskriminantnom analizom (PCA-LDA). Rezultati PCA-LDA analize pokazali su visoku točnost u grupiranju izvornih medova, komponenata za patvorenje i patvorenih medova. Na temelju rezultata može se uočiti kako preciznost dobivenih rezultata ovisi o vrsti meda i komponente za patvorenje te kako NIR spektroskopija u kombinaciji s kemometrijskim metodama može detektirati i niske udjele patvorine u medu. Benković i sur. (2022) proveli su istraživanje u kojem su patvorili 15 uzoraka izvornog bagremovog meda s glukoznim sirupom u koncentracijama od 10 do 90 % udjela patvorine te je detekcija patvorenja provedena primjenom NIR spektroskopije, u kombinaciji s PCA metodom. Budući da je patvoreno 15 različitih uzoraka meda, nije bilo moguće razlikovati količinu dodane patvorine u svim uzorcima. Kako bi se prevladao taj nedostatak, izračunati su prosječni spektri za svaki pojedini udio komponente za patvorenje nakon čega je uočeno specifično grupiranje uzoraka s obzirom na povećanje udjela patvorine te se može primijetiti kako dodatak od samo 10 % udjela patvorine već ima utjecaj na položaj uzorka u PCA dijagramu.

#### 4.4. PARCIJALNA REGRESIJA METODOM NAJMANJIH KVADRATA ZA OPIS UDJELA PATVORINA U ČISTIM IZVORNIM MEDOVIMA

U ovom radu primijenjena je metoda parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata (PLS) s ciljem razvijanja modela za predviđanje udjela dodane komponente za patvorenje (agavin ili javorov sirup) u med na osnovu snimljenih NIR spektara čistih uzoraka meda, pripremljenih patvorina meda te samih patvorina. Brojni znanstveni radovi sadrže opis uporabe PLS modela oblikovanih pomoću snimljenih NIR spektara. Genisheva i sur. (2018) primijenili su blisko infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FT-NIR), u kombinaciji s PLS modelom, za karakterizaciju hlapljivih spojeva u vinu, dok su Rossi i Lozano (2020) ispitivali kombinaciju NIR spektroskopije s PLS modelom za određivanje parametara kvalitete čaja biljke mate (*Ilex paraguariensis*). Dos Santos Pereira i sur. (2020) koristili su NIR spektroskopiju i PLS modele za detekciju patvorenja kozjeg mlijeka s kravljim mlijekom uz istovremeno određivanje sadržaja masti i proteina.

U okviru ovog rada za dobivanje PLS modela upotrijebljeni su NIR spektri snimljeni pomoću tri NIR spektrometra bez prethodnog postupka predprocesiranja snimljenih spektara. Vjerodostojnost razvijenih PLS modela procijenjena je vrijednostima koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) za kalibraciju, validaciju i predikciju, korijenom srednjeg kvadratnog odstupanja za kalibraciju, validaciju i predikciju (RMSE), standardnom pogreškom predikcije (SEP) i omjerom standardne devijacije i standardne pogreške predikcije (RPD). Vrijednosti koeficijenta determinacije su u rasponu od 0 do 1, odnosno što je vrijednost bliže jedinici, to je model reprezentativniji, a što je vrijednost korijena srednjeg kvadratnog odstupanja manja, to je model bolji (Bodor i sur., 2023). Kako bi se model smatrao reprezentativnim, vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju trebaju biti što bliže jedinici, dok vrijednosti RMSE za kalibraciju, validaciju i predikciju trebaju biti što manje i blizu jedna drugoj kako bi se pogreške svele na minimum kako bi razvijeni model bio prikladan i pouzdan za predviđanje (Uncu i Ozen, 2019). Dok vrijednost RMSE za predikciju mjeri prosječnu točnost predikcije, SEP predstavlja mjeru za preciznost predikcije, odnosno predstavlja izraz pogreške koja se očekuje kada se kalibracijski model koristi za predikciju novih uzoraka (Faber i Rajkó, 2007). RPD pruža detaljnije informacije o robusnosti i valjanosti modela, te što je RPD vrijednost veća, to je model pouzdaniji (Bodor i sur., 2023). Prema Mouazen i Al-Waalan (2014) RPD vrijednost manja ili jednaka od 1,5 ukazuje na lošu točnost, od 1,5 do 2 predstavlja umjerenu točnost, od 2 do 2,5 upućuje na dobru točnost, od 2,5 do 3 predstavlja vrlo dobru točnost, a ako je iznad ili jednaka od 3 ukazuje na izvrsnu točnost predviđanja modela.



U tablici 17 prikazani su razvijeni PLS modeli na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 904 - 1699$  nm u kojima patvorine s agavinim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 0,6008 do 0,8054, dok su RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 12,4929 do 18,7117, SEP iznosi 15,8196, a RPD 1,83. PLS modeli za patvorine s javorovim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu 0,8965 do 0,9161, a RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 8,2307 do 9,5578, SEP iznosi 9,3747, a RPD 3,04. Iz rezultata, može se uočiti kako je PLS model za patvorine s javorovim sirupom reprezentativniji jer ima vrijednosti  $R^2$  bliže jedinici i  $RPD > 3$ , što ukazuje na prikladnost za kvantitativnu primjenu za predviđanje udjela patvorine.

**Tablica 17.** PLS modeli za opis udjela dodane agave i javora u medu na temelju NIR spektara snimljeni NIR spektrometrom (NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu$ m Control Development Inc, SAD)

Patvorine s agavinim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,8054	0,6008	0,7058	12,4929	18,7117	15,8026	15,8196	1,83
Patvorine s javorovim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,9161	0,9034	0,8965	8,2307	9,2274	9,5578	9,3747	3,04

\*obuhvaćeno je svih 15 uzoraka meda prilikom razvijanja modela

U tablici 18 prikazani su razvijeni PLS modeli na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 1000 - 2500$  nm u kojima patvorine s agavinim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 0,4771 do 0,8283, dok su RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 12,0591 do 25,5573, SEP iznosi 25,4419, a RPD 1,13. PLS modeli za patvorine s javorovim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 0,7701 do 0,8818, a RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 10,3503 do 14,8341, SEP iznosi 13,2729, a RPD 2,09. Pregledom dobivenih rezultata može se primijetiti kako je PLS model razvijen za patvorine s javorovim sirupom nešto pouzdaniji u odnosu na razvijeni PLS model za patvorine s agavinim sirupom, odnosno ima više vrijednosti  $R^2$  i RPD koje upućuju na dobru točnost predviđanja modela.

**Tablica 18.** PLS modeli za opis udjela dodane agave i javora u medu na temelju NIR spektara snimljeni NIR spektrometrom (AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO, Avantes, SAD)

Patvorine s agavinim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,8283	0,5915	0,4711	12,0591	18,2894	25,5573	25,4419	1,13
Patvorine s javorovim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,8818	0,7701	0,7902	10,3503	14,8341	13,5582	13,2729	2,09

\*obuhvaćeno je svih 15 uzoraka meda prilikom razvijanja modela

U tablici 19 prikazani su razvijeni PLS modeli na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 900 - 1700$  nm u kojima patvorine s agavinim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 0,2408 do 0,3629, dok su RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 23,4494 do 26,0972, SEP iznosi 25,0143, a RPD 1,15. PLS modeli za patvorine s javorovim sirupom imaju vrijednosti  $R^2$  za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 0,4039 do 0,5259, a RMSE vrijednosti za kalibraciju, validaciju i predikciju u rasponu od 20,3071 do 22,1957, SEP iznosi 20,4147, a RPD 1,39. Iz rezultata je vidljivo kako razvijeni PLS modeli za patvorine s agavinim i s javorovim sirupom nisu reprezentativni u svrhu kvantitativnog predviđanja udjela dodane patvorine s obzirom na niske vrijednosti  $R^2$  i RPD.

**Tablica 19.** PLS modeli za opis udjela dodane agave i javora u medu na temelju NIR spektara snimljeni NIR spektrometrom (NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan)

Patvorine s agavinim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,3629	0,2665	0,2408	23,4494	26,0972	24,9873	25,0143	1,15
Patvorine s javorovim sirupom							
$R^2_{\text{kalibracija}}$	$R^2_{\text{validacija}}$	$R^2_{\text{predikcija}}$	RMSE <sub>kalibracija</sub>	RMSE <sub>validacija</sub>	RMSE <sub>predikcija</sub>	SEP	RPD
0,5259	0,4039	0,4897	20,3071	22,1957	20,5197	20,4147	1,39

\*obuhvaćeno je svih 15 uzoraka meda prilikom razvijanja modela

Primjena PLS modela za analizu prikupljenih NIR spektara opisana je u brojnim primjerima u literaturi. Raypah i sur. (2022) ispitivali su uspješnost Vis-NIR spektroskopije za identifikaciju, klasifikaciju i kvantifikaciju meda patvorenog s različitim udjelima (10-90 %) destilirane vode, jabučnog octa i visokofruktoznog sirupa. Na temelju prikupljenih spektara razvijeni su PLS modeli za kvantifikaciju udjela dodane patvorine, pri čemu je izdvojen opći PLS model s  $R^2_{\text{val}} = 0,96$  i  $\text{RMSE} = 5,88$ . Yang i sur. (2020) patvorili su manuka med s različitim komponentama za patvorenje (kukuruzni sirup, visokofruktozni kukuruzni sirup, rižin sirup, sirup od šećerne repe i sirup od šećerne trske) u udjelima od 10-50 % dodane patvorine. Na temelju snimljenih sirovih NIR spektara razvijeni su PLS modeli:  $R^2$  za kalibraciju iznosio je 0,9871, a  $R^2$  za predikciju 0,9853, dok je RMSE za kalibraciju iznosio 0,9871, a RMSE za predikciju 0,9853. Aliaño-González i sur. (2019) opisali su primjenu Vis-NIR spektroskopije s kemometrijskim metodama analize u svrhu detekcije patvorenja meda s rižinim sirupom, fruktoznim sirupom, invertnim šećerom i smeđim šećerom od šećerne trske u udjelima od 5-50 % dodane patvorine. Razvijeni PLS modeli za svaku pojedinačnu patvorinu imali su  $R^2$  za sve modele veći od 0,98, a RMSE za kalibraciju i predikciju manji od 3. Također, razvijen je i opći PLS model koji je obuhvaćao sve patvorene uzorke pri čemu je  $R^2$  iznosio 0,964, a RMSE za kalibraciju i validaciju 3,20, odnosno 3,89, iz čega se zaključuje kako su oba PLS modela zadovoljavajuća za predviđanje udjela dodane patvorine.

#### 4.5. MODELI UMJETNIH NEURONSKIH MREŽA ZA OPIS UDJELA PATVORINA U ČISTIM IZVORNIM MEDOVIMA

Umjetne neuronske mreže imaju ulogu u rješavanju složenih problema u prehrambenoj industriji, gdje drugi modeli ne uspijevaju ponuditi rješenje. Primjenjuju se u modeliranju i optimiranju različitih procesa pripreme hrane, kao i za predviđanje fizikalnih, kemijskih, funkcionalnih i senzorskih svojstava prehrambenih proizvoda tijekom skladištenja te za predviđanje roka trajanja proizvoda pod određenim uvjetima skladištenja (Bhagya Raj i Dash, 2020). Također, ANN modeli smatraju se učinkovitim alatom u analizi sigurnosti i kvalitete hrane. U tom području dokazana je njihova sposobnost u rješavanju zadataka vezanih uz kontrolu i simulaciju procesa sigurnosti i kvalitete hrane (Nayak i sur., 2020).

U okviru ovog rada pripremljeno je 135 uzoraka patvorina s agavinim sirupom te 135 uzoraka patvorina s javorovim sirupom. Za svaki uzorak su snimljeni NIR spektri u tri paralele. Za dobivanje NIR spektara korištena su tri NIR uređaja (dva stolna i jedan prijenosni). U svrhu modeliranja udjela patvorina u čistim izvornim medovima razvijene su višeslojne perceptronske neuronske mreže. Kao ulazne veličine za razvoj neuronske mreže odabrane su koordinate faktora analize glavnih komponenata NIR spektara koji doprinose ukupnoj varijanci s više od 99 %, dok je izlazna veličina bila udio patvorina (0 – 100 %; agavin odn. javorov sirup) u čistim izvornim medovima (uzeto je u obzir svih 15 uzoraka bagremovog meda). Prilikom razvijanja ANN modela, obuhvaćeno je svih 15 uzoraka čistih medova; srednje vrijednosti njihovih apsorbancija su uprosječene te je konstruirana matrica podataka sadržavala 164 reda: uzorke 16 izvornih medova, 144 patvorenih uzoraka te 4 uzorka čiste patvorine.

S obzirom da se kod stolnog NIR instrumenta ( $\lambda = 1000 - 2500$  nm) pri valnoj duljini od 1900 nm pa nadalje javljaju šumovi apsorpcijskih spektara, za razvoj neuronskih mreža upotrebljeno je područje valnih duljina u rasponu od 1000 nm do 1900 nm. Stoga je za novoizabrani raspon valnih duljina, ponovo provedena PCA analiza čiji su faktori dalje korišteni u razvoju ANN modela.

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodane agave na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 904 - 1699$  nm prikazane su u tablici 20. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 70:15:15, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 4 do 13. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,7982$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0238$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela

patvorine izabrana je mreža MLP 10-7-1. Mrežu karakteriziraju 10 neurona u ulaznom sloju, 7 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju s logističkom funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te eksponencijalnom funkcijom kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,9670$ ,  $R^2 = 0,9487$ , odnosno  $R^2 = 0,9467$ .

**Tablica 20.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine agavinog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 904 - 1699$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 10-11-1	0,9597	0,9528	0,9523	0,0034	0,0039	0,0050	Eksponencijalna funkcija	Eksponencijalna funkcija
MLP 10-7-1	0,9516	0,9388	0,7982	0,0041	0,0051	0,0183	Funkcija identiteta	Logistička funkcija
MLP 10-7-1	0,9632	0,9551	0,8404	0,0031	0,0039	0,0238	Tanh	Tanh
MLP 10-11-1	0,9616	0,9537	0,9216	0,0032	0,0039	0,0077	Tanh	Eksponencijalna funkcija
<b>MLP 10-7-1</b>	<b>0,9670</b>	<b>0,9487</b>	<b>0,9467</b>	<b>0,0028</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0055</b>	<b>Logistička funkcija</b>	<b>Eksponencijalna funkcija</b>

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodanog javora na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 904 - 1699$  nm prikazane su u tablici 21. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 60:20:20, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 4 do 13. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,9435$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0057$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela patvorine izabrana je mreža MLP 10-5-1. Mrežu karakterizira 10 neurona u ulaznom sloju, 5 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju s Tanh funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te logističkom funkcijom kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,9740$ ,  $R^2 = 0,9594$  odnosno  $R^2 = 0,9546$ .

**Tablica 21.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine javorovog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 904 - 1699$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 10-8-1	0,9754	0,9595	0,9560	0,0021	0,0033	0,0043	Funkcija identiteta	Logistička funkcija
MLP 10-11-1	0,9749	0,9604	0,9580	0,0021	0,0032	0,0042	Tanh	Logistička funkcija
MLP 10-9-1	0,9754	0,9605	0,9557	0,0021	0,0032	0,0044	Tanh	Logistička funkcija
<b>MLP 10-5-1</b>	<b>0,9740</b>	<b>0,9594</b>	<b>0,9546</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,0034</b>	<b>0,0044</b>	<b>Tanh</b>	<b>Logistička funkcija</b>
MLP 10-4-1	0,9751	0,9575	0,9435	0,0021	0,0035	0,0057	Logistička funkcija	Funkcija identiteta

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodane agave na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 1000 - 1900$  nm prikazane su u tablici 22. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 70:15:15, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 5 do 16. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,8791$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0156$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela patvorine izabrana je mreža MLP 15-12-1. Mrežu karakteriziraju 15 neurona u ulaznom sloju, 12 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju s Tanh funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te funkcijom identiteta kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,9142$ ,  $R^2 = 0,9089$ , odnosno  $R^2 = 0,9065$ .

**Tablica 22.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine agavinog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 1000 - 1900$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 15-12-1	0,9276	0,9008	0,8843	0,0071	0,0099	0,0149	Funkcija identiteta	Logistička funkcija
<b>MLP 15-12-1</b>	<b>0,9142</b>	<b>0,9089</b>	<b>0,9065</b>	<b>0,0072</b>	<b>0,0078</b>	<b>0,0111</b>	<b>Tanh</b>	<b>Funkcija identiteta</b>
MLP 15-12-1	0,8972	0,8919	0,8809	0,0088	0,0091	0,0140	Tanh	Tanh
MLP 15-16-1	0,9259	0,8907	0,8822	0,0078	0,0110	0,0156	Funkcija identiteta	Logistička funkcija
MLP 15-10-1	0,92574	0,9011	0,8791	0,0072	0,0097	0,0150	Funkcija identiteta	Logistička funkcija

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodanog javora na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 1000 - 1900$  nm prikazane su u tablici 23. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 60:20:20, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 5 do 16. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,9579$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0053$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela patvorine izabrana je mreža MLP 15-6-1. Mrežu karakterizira 15 neurona u ulaznom sloju, 6 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju sa eksponencijalnom funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te Tanh funkcijom kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,9842$ ,  $R^2 = 0,9759$ , odnosno  $R^2 = 0,9628$ .

**Tablica 23.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine javorovog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 1000 - 1900$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 15-9-1	0,9823	0,9746	0,9700	0,0015	0,0021	0,0035	Funkcija identiteta	Logistička funkcija
MLP 15-7-1	0,9856	0,9775	0,9579	0,0012	0,0019	0,0053	Eksponecijalna funkcija	Funkcija identiteta
<b>MLP 15-6-1</b>	<b>0,9842</b>	<b>0,9759</b>	<b>0,9628</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,0021</b>	<b>0,0048</b>	<b>Eksponecijalna funkcija</b>	<b>Tanh</b>
MLP 15-6-1	0,9860	0,9743	0,9592	0,0012	0,0020	0,0053	Tanh	Logistička funkcija
MLP 15-6-1	0,9823	0,9746	0,9703	0,0015	0,0021	0,0034	Funkcija identiteta	Logistička funkcija

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodane agave na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 900 - 1700$  nm prikazane su u tablici 24. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 70:15:15, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 4 do 13. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,6756$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0275$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela patvorine izabrana je mreža MLP 10-12-1. Mrežu karakterizira 10 neurona u ulaznom sloju, 12 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju s ekspancijalnom funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te Tanh funkcijom kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,8834$ ,  $R^2 = 0,8810$ , odnosno  $R^2 = 0,7366$ .

**Tablica 24.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine agavinog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 900 - 1700$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 10-12-1	0,8834	0,8810	0,7366	0,0095	0,0115	0,0226	Eksponencijalna funkcija	Tanh
MLP 10-13-1	0,8835	0,8667	0,7579	0,0096	0,0121	0,0211	Eksponencijalna funkcija	Logistička funkcija
MLP 10-11-1	0,8690	0,8693	0,7113	0,0106	0,0105	0,0242	Logistička funkcija	Funkcija identiteta
MLP 10-5-1	0,8709	0,8716	0,6756	0,0104	0,0109	0,0275	Tanh	Funkcija identiteta
MLP 10-11-1	0,8937	0,8846	0,7125	0,0087	0,0108	0,0251	Tanh	Eksponencijalna funkcija

Karakteristike neuronskih mreža koje opisuju udio dodanog javora na temelju NIR spektara patvorenih uzoraka snimljenih pri  $\lambda = 900 - 1700$  nm prikazane su u tablici 25. Podaci su bili raspodijeljeni na učenje, testiranje i validaciju prema omjeru 70:15:15, a broj neurona u skrivenom sloju bio je postavljen u rasponu od 4 do 13. Odabrano je po pet neuronskih mreža koje su imale najviše koeficijente determinacije za učenje, testiranje i validaciju s najmanjim pogreškama. Može se uočiti da odabrane mreže osiguravaju dobro slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije jer su koeficijenti determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje, validacija)  $\geq 0,7667$ , a pogreške modela niske ( $RMSE \leq 0,0222$ ). Kao optimalna mreža za opis udjela patvorine izabrana je mreža MLP 10-4-1. Mrežu karakterizira 10 neurona u ulaznom sloju, 4 neurona u skrivenom sloju te 1 neuron u izlaznom sloju sa eksponencijalnom funkcijom kao skrivenom aktivacijskom funkcijom te eksponencijalnom funkcijom kao izlaznom aktivacijskom funkcijom. Preciznosti učenja, testiranja i validacije za ovaj model iznose  $R^2 = 0,9338$ ,  $R^2 = 0,9028$  odnosno  $R^2 = 0,8594$ .



**Tablica 25.** Neuronske mreže odabrane za opis udjela dodane patvorine javorovog sirupa (0 – 100 %) u 15 uzoraka bagremovog meda na temelju NIR spektara snimljenih pri  $\lambda = 900 - 1700$  nm

Mreža	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije	Pogreška učenja	Pogreška testiranja	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
MLP 10-8-1	0,9438	0,9226	0,8116	0,0047	0,0065	0,0174	Eksponecijalna funkcija	Eksponecijalna funkcija
<b>MLP 10-4-1</b>	<b>0,9338</b>	<b>0,9028</b>	<b>0,8594</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0081</b>	<b>0,0152</b>	<b>Eksponecijalna funkcija</b>	<b>Eksponecijalna funkcija</b>
MLP 10-8-1	0,9564	0,8924	0,8676	0,0037	0,0089	0,0124	Tanh	Tanh
MLP 10-5-1	0,9402	0,9142	0,8006	0,0050	0,0076	0,0180	Tanh	Eksponecijalna funkcija
MLP 10-6-1	0,9582	0,9255	0,7667	0,0035	0,0066	0,0222	Eksponecijalna funkcija	Logistička funkcija

Pregledom literature može se uočiti kako se umjetne neuronske mreže sve češće upotrebljavaju u analizama svojstava meda, posebice u svrhu prepoznavanja meda s obzirom na botaničko ili zemljopisno podrijetlo, što pomaže u preciznijem određivanju autentičnosti i kvalitete meda. Oroian i Ropciuc (2017) razvili su neuronsku mrežu u svrhu klasifikacije meda u odnosu na botaničko podrijetlo, pri čemu su kao ulazne veličine koristili fizikalno-kemijska svojstva i sadržaj fenolnih spojeva. Dobivena neuronska mreža uspješno je klasificirala 94,8 % uzoraka meda te se stoga pokazala uspješnom za određivanje botaničkog podrijetla. U radu Anjos i sur. (2015) opisana je primjena neuronske mreže koja je ispravno klasificirala oko 95 % uzoraka meda prema botaničkom podrijetlu, a kao optimalne ulazne veličine izabrane su električna vodljivost i kolorimetrijski podatci, odnosno vrijednosti parametara  $a^*$  i  $b^*$ .

## 5. ZAKLJUČCI

1. Analiza fizikalnih svojstava 15 uzoraka izvornih medova bagrema pokazala je kako su analizirani uzorci meda u skladu s Pravilnikom o medu, osim udjela vode koji je kod većine uzoraka meda veći od dozvoljenog, što se može povezati s neodgovarajućim uvjetima skladištenja tijekom duljeg vremena.

2. Iz analize fizikalnih svojstava pripremljenih patvorina meda s agavinim i javorovim sirupom, izdvojila se linearna zavisnost između udjela dodanog agavinog sirupa i električne vodljivosti te eksponencijalna zavisnost između udjela dodanog javorovog sirupa i električne vodljivosti koja se temelji na visokom koeficijentu determinacije. Vrijednost  $R^2$  za patvorine s agavinim sirupom iznosi 0,9255, a vrijednost  $R^2$  za patvorine s javorovim sirupom iznosi 0,9896, odnosno porastom udjela agavinog sirupa dolazi do smanjenja vodljivosti, a porastom udjela javorovog sirupa dolazi do povećanja vodljivosti.

3. Na temelju rezultata dobivenih analizom glavnih komponenta (PCA), najuspješnije grupiranje uzoraka čistog meda, komponenta za patvorenje (agava ili javor) i patvorina meda s različitim udjelom dodane patvorine postignuto je na temelju NIR spektara snimljenih instrumentom NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ), u odnosu na ostala dva NIR instrumenta, AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO ( $\lambda = 1000 - 2500 \text{ nm}$ ) i NIR-M-R2, InnoSpectra ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ ).

4. Analizom rezultata dobivenih primjenom parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata uočava se kako su se PLS modeli, razvijeni iz izvornih NIR spektara snimljenih primjenom NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  ( $\lambda = 904 - 1699 \text{ nm}$ ), pokazali reprezentativnim za kvantitativni probir za predviđanje udjela dodane patvorine s javorovim sirupom. Visoke RMSE vrijednosti povezuju se s činjenicom da je prilikom razvijanja PLS modela obuhvaćeno svih 15 uzoraka meda (za određenu patvorinu) koji se međusobno razlikuju po fizikalnim svojstvima te bi upravo ta varijabilnost predstavljala izvor pogrešaka modela. PLS modeli dobiveni na temelju izvornih NIR spektara snimljenih s prijenosnim NIR spektrometrom NIR-M-R2, InnoSpectra ( $\lambda = 900 - 1700 \text{ nm}$ ) pokazali su najlošije rezultate, odnosno nisu prikladni za primjenu na uzorcima koji nisu uključeni u model.

5. Rezultati ukazuju da razvijene umjetne neuronske mreže osiguravaju dobro slaganje eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti na razini učenja, testiranja i validacije. Za patvorine s agavinim i javorovim sirupom dobiveni su visoki koeficijenti

determinacije na sve tri razine (učenje, testiranje i validacija), a pogreške modela su niske. Stoga su primjenom instrumenta NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  ( $\lambda = 904 - 1699$  nm) dobivene vrijednosti  $R^2 \geq 0,7982$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0238$  za patvorine s agavom, a  $R^2 \geq 0,9435$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0057$  za patvorine s javorom; primjenom instrumenta AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO ( $\lambda = 1000 - 1900$  nm) dobivene su vrijednosti  $R^2 \geq 0,8791$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0156$  za patvorine s agavom, a  $R^2 \geq 0,9579$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0053$  za patvorine s javorom, dok su primjenom NIR-M-R2, InnoSpectra ( $\lambda = 900 - 1700$  nm) dobivene vrijednosti  $R^2 \geq 0,6756$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0275$  za patvorine s agavom, a  $R^2 \geq 0,7667$  i  $\text{RMSE} \leq 0,0222$  za patvorine s javorom. Neuronske mreže dobivene na temelju NIR spektara snimljenih s NIR-128-1.7-USB/6.25/50  $\mu\text{m}$  ( $\lambda = 904 - 1699$  nm) i AvaSpec-NIR256-2.5-HSC-EVO ( $\lambda = 1000 - 1900$  nm) pokazale su se kao uspješne u svrhu predviđanja udjela dodane patvorine, dok su neuronske mreže dobivene na temelju NIR spektara snimljenih s prijenosnim NIR spektrometrom NIR-M-R2, InnoSpectra ( $\lambda = 900 - 1700$  nm) pokazale slabiju mogućnost predviđanja udjela dodane patvorine što se može povezati s tim što su neuronske mreže razvijene obuhvaćanjem svih 15 uzoraka meda istovremeno (za određenu patvorinu).

## 6. LITERATURA

Abdi H i LJ Williams, D Valentin (2013) Multiple factor analysis: a principal component analysis for multiable and multiblock data sets. *WIREs Comp Stats* **5**, 149-179. <https://doi.org/10.1002/wics.1246>

Aliaño-González MJ, Ferreiro-González M, Espada-Bellido E, Barbero GF, Palma M (2020) Novel method based on ion mobility spectroscopy for the quantification of adulterants in honeys. *Food Control* **114**, 107236. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107236>

Aliaño-González MJ, Ferreiro-González M, Espada-Bellido E, Palma M, Barbero GF (2019) A screening method based on Visible-NIR spectroscopy for the identification and quantification of different adulterants in high-quality honey. *Talanta* **203**, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.067>

Amato F, López A, Peña-Méndez EM, Vaňhara P, Hampel A, Havel J (2013) Artificial neural networks in medical diagnosis. *J Appl Biomed* **11**, 47–58. <https://doi.org/10.2478/v10136-012-0031-x>

Amiry S, Esmaili M, Alizadeh M (2017) Classification of adulterated honeys by multivariate analysis. *Food Chem* **224**, 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.025>

Anjos O, Iglesias C, Peres F, Martínez J, García Á, Taboada J (2015) Neural networks applied to discriminate botanical origin of honeys. *Food Chem* **175**, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.121>

Bázár G, Romvári R, Szabó A, Somogyi T, Éles V, Tsenkova R (2016) NIR detection of honey adulteration reveals differences in water spectral pattern. *Food Chem* **194**, 873-80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.092>

Beć KB, Grabska J, Huck CW (2022) Miniaturized NIR Spectroscopy in Food Analysis and Quality Control: Promises, Challenges, and Perspectives. *Foods* **11**, 1465. <https://doi.org/10.3390/foods11101465>

Benković M, Jurina T, Longin L, Grbeš F, Valinger D, Jurinjak Tušek A i sur. (2022) Qualitative and Quantitative Detection of Acacia Honey Adulteration with Glucose Syrup Using Near-Infrared Spectroscopy. *Separations* **9**, 312. <https://doi.org/10.3390/separations9100312>

Berrueta LA, Alonso-Salces RM, Héberger K (2007) Supervised pattern recognition in food analysis. *J Chromatogr* **1158**, 196–214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.024>

Bhagya Raj GVS, Dash KK (2020) Comprehensive study on applications of artificial neural network in food process modeling. *Crit Rev Food Sci Nutr* **62**, 2756-2783. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1858398>

Blanco M, Villarroya I (2002) NIR Spectroscopy: A Rapid-Response Analytical Tool. *TrAC Trend Anal Chem* **21**, 240-250. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00404-1)

Bodor Z, Majadi M, Benedek C, Zaukuu JLZ, Veresné Bálint M, Csajbókné Csobod É i sur. (2023) Detection of Low-Level Adulteration of Hungarian Honey Using Near Infrared Spectroscopy. *Chemosensors* **11**, 89. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020089>

Bogdanov S, Lüllmann C, Martin P, von der Ohe W, Russmann H, Vorwohl G i sur. (1999) Honey quality and international regulatory standards: review by the International Honey Commission. *Bee World* **80**, 61–69. <https://doi.org/10.1080/0005772X.1999.11099428>

Bolf N, Jerbić I (2006). Primjena umjetnih neuronskih mreža pri identificiranju i vođenju procesa. *Kem Ind* **55**, 457-468.

Borghetti FT, Santos PC, Santos FD, MHC Nascimento, T Corrêa, M Cesconetto i sur. (2020) Quantification and classification of vegetable oils in extra virgin olive oil samples using a portable near-infrared spectrometer associated with chemometrics. *Microchem J* **159**, 105544. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105544>

Cantarelli MÁ, Moldes CA, Marchevsky EJ, Azcarate SM, Camiña JM (2020) Low-cost analytic method for the identification of Cinnamon adulteration. *Microchem J* **159**, 105513. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105513>

Chen Y, Song L, Liu Y, Yang L, Li D (2020) A Review of the Artificial Neural Network Models for Water Quality Prediction. *Applied Sciences* **10**, 5776. <https://doi.org/10.3390/app10175776>

CiANCIOSI D, Forbes-Hernández TY, Afrin S, GasparriNI M, Reboredo-Rodríguez P, Manna PP i sur. (2018) Phenolic Compounds in Honey and Their Associated Health Benefits: A Review. *Molecules* **23**, 2322. [https://10.3390/molecules23092322](https://doi.org/10.3390/molecules23092322)

Ciursa P, Oroian M (2021) Rheological behavior of honey adulterated with agave, maple, corn, rice and inverted sugar syrups. *Sci Rep* **11**, 23408. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02951-3>

da Silva PM, Gonzaga LV, Biluca FC, Schulz M, Vitali L, Micke GA i sur. (2020) Stability of Brazilian *Apis mellifera* L. honey during prolonged storage: Physicochemical parameters and bioactive compounds. *LWT - Food Sci Technol* **129**, 109521. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109521>

da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Oliveira Costa AC, Fett R (2016) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem* **196**, 309-323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>

dos Santos CAT, Lopo M, Páscoa RNMJ, Lopes JA (2013) A Review on the Applications of Portable Near-Infrared Spectrometers in the Agro-Food Industry. *Appl Spectrosc* **67**, 1215–1233. <https://doi.org/10.1366/13-07228>

dos Santos Pereira EV, de Sousa Fernandes DD, de Araújo MCU, Diniz PHGD, Maciel MIS (2020) Simultaneous determination of goat milk adulteration with cow milk and their fat and protein contents using NIR spectroscopy and PLS algorithms. *LWT – Food Sci Technol* **127**, 109427. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109427>

Du Q, Zhu M, Shi T, Luo X, Gan B, Tang L i sur. (2021) Adulteration detection of corn oil, rapeseed oil and sunflower oil in camellia oil by in situ diffuse reflectance near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Food Control* **121**, 107577. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107577>

Esteki, M, Shahsavari Z, Simal-Gandara J (2019) Gas Chromatographic Fingerprinting Coupled to Chemometrics for Food Authentication. *Food Rev Int* **35**, 384-427. <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1649691>

Faber NM, Rajkó R (2007) How to avoid over-fitting in multivariate calibration--the conventional validation approach and an alternative. *Anal Chim Acta* **595**, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.05.030>

Fakhlai R, Selamat J, Khatib A, Razis AFA, Sukor R, Ahmad S i sur. (2020) The Toxic Impact of Honey Adulteration: A Review. *Foods* **9**, 1538. <https://doi.org/10.3390%2Ffoods9111538>

Flanjak I, Strelec I, Kenjerić D, Primorac L (2016) Croatian produced unifloral honey characterized according to the protein and proline content and enzyme activities. *J Apicult Sci* **60**, 39–48.

Gajdoš Kljusurić J, Valinger D, Jurinjak Tušek A, Benković M, Jurina T (2017) Application of Near Infrared Spectroscopy (NIRs), PCA and PLS models for the analysis of dried medicinal plants. U: Méndez-Vilas A (ured.) Science within Food: Up-to-date Advances on Research and Educational Ideas, Formatex Research Center, Badajoz, str. 28-35.

Gan Z, Yang Y, Li J, Wen X, Zhu M, Jiang Yi sur. (2016) Using sensor and spectral analysis to classify botanical origin and determine adulteration of raw honey. *J Food Eng* **178**, 151–158. <https://doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.01.016>

Geana EI, Ciucure CT (2019) Establishing authenticity of honey via comprehensive Romanian honey analysis. *Food Chem* **306**, 125595. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125595>

Genisheva Z, Quintelas C, Mesquita DP, Ferreira EC, Oliveira JM, Amaral AL (2018) New PLS analysis approach to wine volatile compounds characterization by near infrared spectroscopy (NIR). *Food Chem* **246**,172–178. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.015>

Gullifa G, Barone L, Papa E, Giuffrida A, Materazzi S, Risoluti R (2023) Portable NIR spectroscopy: the route to green analytical chemistry. *Front Chem* **11**,1214825. <https://doi:10.3389/fchem.2023.1214825>.

Hossen MS, Ali MY, Jahurul MHA, Abdel-Daim MM, Gan SH, Khalil MI (2017) Beneficial roles of honey polyphenols againts some human degenerative diseases: A review. *Pharmacol Rep* **69**, 1194-1205. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2017.07.002>

Jednačak T, Novak P (2013) Procesne analitičke tehnike temeljene na vibracijskoj spektroskopiji in-line i primjena u industriji. *Kem Ind* **62**, 71-80.

Jolliffe IT, Cadima J (2016) Principal component analysis: A review and recent developments. *Philos Trans R Soci A: Math Phys Eng Sci* **374**, 2065. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>

Kumar K (2017) Principal component analysis: Most favourite tool in chemometrics. *Reson* **22**, 747–759. <https://doi.org/10.1007/s12045-017-0523-9>

Kumar K (2021) Partial Least Square (PLS) Analysis: Most Favorite Tool in Chemometrics to Build a Calibration Model. *Reson* **26**, 429–442. <https://doi.org/10.1007/s12045-021-1140-1>

Longin L (2019) Primjena blisko infracrvene spektroskopije u detekciji patvorenja meda (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Lourenço ND, Lopes JA, Almeida CF, Sarraguça MC, Pinheiro HM (2012) Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: a review. *Anal Bioanal Chem* **404**, 1211–1237. <https://doi:10.1007/s00216-012-6073-9>

Ly BCK, Dyer EB, Feig JL, Chien AL, Del Bino S (2020) Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *J Invest Dermatol* **140**, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.00>

Machado De-Melo AA, Almeida-Muradian LB, de Sancgo MT, Pascual-Maté A (2017) Composition and properties od *Apis mellifera* honey: A review. *J Apicult Res* **57**, 5-37. <https://doi.org/10.1080/00218839.2017.1338444>

Majewska E, Drużyńska B, Wołosiak R (2019) Determination of the botanical origin of honeybee honeys based on the analysis of their selected physicochemical parameters coupled with chemometric assays. *Food Sci Biotechnol* **28**, 1307-1314. <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00598-5>

Mehryar L, Esmaili M (2011) Honey & Honey Adulteration Detection: A Review. 11th International Congress on Engineering and Food, 1–6.



Metrohm (2013) NIR Spectroscopy: A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes, Metrohm Ltd., Herisau.

Mokrzycki WS, Tatol M (2011) Colour difference  $\Delta E$ -A survey. *Mach Graph Vis* **20**, 383-411.

Mouazen AM, Al-Walaan N (2014) Glucose Adulteration in Saudi Honey with Visible and Near Infrared Spectroscopy. *Int J Food Prop* **17**, 2263-2274. <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.791837>

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

Nayak J, Vakula K, Dinesh P, Naik B, Pelusi D (2020) Intelligent food processing: Journey from artificial neural network to deep learning. *Comput Sci Rev* **38**, 100297. <https://doi.org/10.1016/j.cosrev.2020.100297>

Oroian M, Dranca F, Ropciuc S, Pauliuc D (2023) A comparative study regarding the adulteration detection of honey: Physicochemical parameters vs. impedimetric data. *Curr Res Food Sci* **7**, 100642. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100642>

Oroian, M, Ropciuc S (2017) Honey authentication based on physicochemical parameters and phenolic compounds. *Comput Electron Agric* **138**, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2017.04.020>

Pasquini C (2003) Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J Braz Chem Soc* **14**, 198-219 <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>

Pavlova T, Stamatovska V, Kalevska T, Dimov I, Nakov G (2018) Quality characteristics of honey: A review. *Proc Univ RUSE* **57**, 31–37.

Pita-Calvo C, Vázquez M (2017) Differences between honeydew and blossom honeys: A review. *Trends Food Sci Tech* **59**, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.11.015>

Pravilnik (2015) Pravilnik o medu, Narodne novine 53, Zagreb, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015\\_05\\_53\\_1029.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html) | Pristupljeno 29. lipnja 2024.

Qu JH, Liu D, Cheng JH, Sun DW, Ma J, Pu H i sur. (2015) Applications of Near-infrared Spectroscopy in Food Safety Evaluation and Control: A Review of Recent Research Advances. *Crit Rev Food Sc* **55**, 1939–1954. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.871693>

Quelal-Vásconez MA, Pérez-Esteve É, Arnau-Bonachera A, Barat JM, Talens P (2018) Rapid fraud detection of cocoa powder with carob flour using near infrared spectroscopy. *Food Control* **92**, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.05.001>

Rammeh Y, Akim AM, Hamid HA ,Khazaai H, Fadel A, Zakaria ZA i sur. (2021) Honey and its nutritional and anti-inflammatory value. *BMC Complement Med Ther* **21**, 30. <https://doi.org/10.1186/s12906-020-03170-5>

Raypah ME, Omar AF, Muncan J, Zulkurnain M, Abdul Najib AR (2022) Identification of Stingless Bee Honey Adulteration Using Visible-Near Infrared Spectroscopy Combined with Aquaphotomics. *Molecules* **27**, 2324. <https://doi.org/10.3390/molecules27072324>

Rossi GB, Lozano VA (2020) Simultaneous determination of quality parameters in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) samples by application of near-infrared (NIR) spectroscopy and partial least squares (PLS). *LWT – Food Sci Technol* **126**, 109290. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109290>

Sanchez V, Baeza R, Ciappini C, Zamora MC, Chirife J (2010) Comparison between Karl Fischer and refractometric method for determination of water content in honey. *Food control* **21**, 339-341. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2008.08.022>

Seraglio SKT, Schulz M, Brugnerotto P, Silva B, Gonzaga LV, Fett R i sur. (2021) Quality, composition and health-protective properties of citrus honey: A review. *Food Res Int* **143**, 110268. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110268>

Singh I, Singh S (2018) Honey moisture reduction and its quality. *J Food Sci Technol* **55**, 3861-38771. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3341-5>

Tappi S, Glicerina V, Ragni L, Dettori A, Romani S, Rocculi P (2020) Physical and structural properties of honey crystallized by static and dynamic processes. *J Food Eng* **292**, 110316. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110316>

Trifković J, Andrić F, Ristivojević P, Guzelmeric E, Yesilada E (2017) Analytical Methods in Tracing Honey Authenticity. *JAOAC Int.* **100**, 827-839. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0142>

Ujević Andrijić Ž, Bolf N (2019) Osvježimo znanje: Umjetne neuronske mreže. *Kem Ind* **68**, 219-220.

Uncu O, Ozen B (2019) A comparative study of mid-infrared, UV–Visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils. *Food Control* **105**, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.06.013>

Valinger D, Longin, L, Grbeš F, Benković M, Jurina T, Gajdoš Kljusurić J i sur. (2021) Detection of Honey Adulteration—The Potential of UV-VIS and NIR Spectroscopy Coupled with Multivariate Analysis. *LWT - Food Sci Technol* **145**, 111316. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316>

Wang Z, Wu Q, Kamruzzaman M (2022) Portable NIR spectroscopy and PLS based variable selection for adulteration detection in quinoa flour. *Food Control* **138**, 108970. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108970>

Wu L, Du B, Vander Heyden Y, Chen L, Zhao L, Wang M i sur. (2017) Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – A challenge. *TrAC-Trend Anal Chem* **86**, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>

Yang X, Guang P, Xu G, Zhu S, Chen Z Huang F (2020) Manuka honey adulteration detection based on near-infrared spectroscopy combined with aquaphotomics. *LWT – Food Sci Technol* **132**, 109837. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109837>

Živkov Baloš M, Popov N, Vidaković S, Ljubojević Pelić D, Pelić M, Mihaljev Ž i sur. (2018) Electrical conductivity and acidity od honey. *Arhiv veterinarske medicine* **11**, 91-101. <https://doi.org/10.46784/e-avm.v11i1.20>

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Matea Stulić 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