

Ispitivanje kakvoće meda od bagrema i kestena fizikalno-kemijskim analizama sezona 2023

Tudjina, Ana

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:159:593658>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, prosinac 2024.

Ana Tudjina

**ISPITIVANJE KAKVOĆE MEDA OD
BAGREMA I KESTENA FIZIKALNO-
KEMIJSKIM ANALIZAMA – SEZONA 2023**

Rad je izrađen u Laboratoriju za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji na Zavodu za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Krpan.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Upravljanje sigurnošću hrane

ISPITIVANJE KAKVOĆE MEDA OD BAGREMA I KESTENA FIZIKALNO-KEMIJSKIM ANALIZAMA –
SEZONA 2023

Ana Tadjina, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058216102

Sažetak: Ovaj diplomski rad bavi se fizikalno-kemijskom analizom meda od bagrema (*Robinia pseudoacacia*) i kestena (*Castanea sativa*) prikupljenih tijekom natjecanja "Zzzagimed 2023" u organizaciji Pčelarskog društva Zagreb i Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta. Med je široko rasprostranjena namirnica što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara biljaka, biljnih sekreta ili izlučevina kukaca koji se hrane biljkama. Cilj rada bio je odrediti ključne fizikalno-kemijske parametre meda od bagrema i kestena, kao što su sadržaj vode, kiselost, električna provodnost, udio reducirajućih šećera i saharoze te razina HMF-a (hidroksimetilfurfurala). Analizirano je 37 uzoraka meda od bagrema i 10 uzoraka meda od kestena. Rezultati rada doprinose razumijevanju specifičnih karakteristika ovih vrsta meda, pružajući bolji uvid u njihovu kvalitetu i autentičnost.

Ključne riječi: med od bagrema, med od kestena, fizikalno-kemijska svojstva

Rad sadrži: 42 stranice, 13 slika, 03 tablice, 31 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: prof. dr. sc. Marina Krpan

Pomoć pri izradi: prof.dr.sc. Nada Vahčić, Renata Petrović, ing., Valentina Hohnjec, teh.sur.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Ksenija Marković (predsjednik)
2. prof. dr. sc. Marina Krpan (mentor)
3. prof. dr. sc. Ines Panjkota Krbavčić (član)
4. izv.prof.dr.sc. Ivana Rumora Samarin (zamjenski član)

Datum obrane: 18. prosinca 2024.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

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

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Safety Management

ASSESSING THE QUALITY OF ACACIA AND CHESTNUT HONEY THROUGH PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS – SEASON 2023

Ana Tadjina, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058216102

Abstract: This thesis focuses on the physicochemical analysis of acacia (*Robinia pseudoacacia*) and chestnut (*Castanea sativa*) honey collected during the "Zzzagimed 2023" competition organized by the Zagreb Beekeeping Society and the Faculty of Food Technology and Biotechnology. Honey is a widely consumed food produced by honeybees (*Apis mellifera*) from plant nectar, plant secretions, or insect excretions derived from plants. The aim of this research was to determine key physicochemical parameters of acacia and chestnut honey, such as water content, acidity, electrical conductivity, levels of reducing sugars and sucrose, and HMF (hydroxymethylfurfural) content. A total of 37 samples of acacia honey and 10 samples of chestnut honey were analyzed. The results contribute to the understanding of the specific characteristics of these types of honey, providing greater insight into their quality and authenticity.

Keywords: acacia honey, chestnut honey, physicochemical properties

Thesis contains: 42 pages, 13 figures, 03 tables, 31 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: Marina Krpan, PhD, Full professor

Technical support and assistance: Nada Vahčić, PhD, Full professor, Renata Petrović, Eng. Valentina Hohnjec, tech. assist.

Reviewers:

1. Ksenija Marković, PhD, Full professor (president)
2. Marina Krpan, PhD, Full professor (mentor)
3. Ines Panjkota Krbavčić, PhD, Full professor (member)
4. Ivana Rumora Samarin, PhD, Associate professor (substitute)

Thesis defended: December 18th, 2024

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. DEFINICIJA I ZNAČAJ MEDA	2
2.2. PČELE I PČELARSTVO	3
2.3. PODJELA MEDA	4
2.4. MED OD BAGREMA I KESTENA	4
2.5. KEMIJSKI SASTAV MEDA	5
2.5.1. Ugljikohidrati	5
2.5.2. Voda	6
2.5.3. Proteini.....	6
2.5.4. Enzimi.....	7
2.5.5. Organske kiseline	7
2.5.6. Vitamini i minerali.....	8
2.5.7. Fenolni spojevi.....	8
2.5.8. Hidroksimetilfurfural (HMF)	8
2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA	9
2.6.1. Električna provodnost.....	9
2.6.2. Optička aktivnost.....	10
2.6.4. Kristalizacija.....	10
2.6.5. Viskoznost	11
2.6.6. Higroskopsnost.....	11
2.6.7. Boja, okus i miris meda.....	11
2.7. ZDRAVSTVENI ASPEKTI MEDA	12
2.8. SIGURNOST MEDA	12
2.8.1. Patvorenje meda.....	12
2.8.2. Kontaminacija meda.....	13
2.9. ZAKONODAVSTVO I STANDARDI KVALITETE MEDA	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. MATERIJALI I METODE RADA	16
3.1.1. Priprema uzroka za analizu.....	16
3.1.2. Određivanje udjela vode	17
3.1.3. Određivanje kiselosti.....	17
3.1.4. Određivanje električne provodnosti	18
3.1.5. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala.....	19
3.1.6. Određivanje udjela reducirajućih šećera.....	21
3.1.7. Određivanje udjela saharoze.....	24

4. REZULTATI I RASPRAVA	26
5. ZAKLJUČCI.....	39
6. LITERATURA	40

1. UVOD

Med je jedan od najstarijih prirodnih proizvoda koji se koristi u ljudskoj prehrani zbog svoje nutritivne vrijednosti i biološke aktivnosti. Zbog velike trgovine medom unutar Europske unije, uvedena je posebna regulativa koja osigurava njegovu kvalitetu propisujući standarde sastava. Ipak, krivotvorenje meda tijekom proizvodnje ostaje razlog za zabrinutost potrošača (Morariu i sur., 2024).

Fizikalno-kemijska analiza meda omogućava bolji uvid u njegov sastav i kvalitetu, a različite vrste meda imaju specifične karakteristike ovisno o biljnom izvoru. Dvije značajne vrste meda na našem tržištu su med od bagrema (*Robinia pseudoacacia*) i med od kestena (*Castanea sativa*), koje se razlikuju po okusu, boji, aromi i kemijskom sastavu.

Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da fizikalno-kemijski sastav meda uvelike ovisi o botaničkom podrijetlu, pčelama koje sakupljaju nektar, zemljopisnom podrijetlu i klimatskim uvjetima te o sazrijevanju, obradi i skladištenju meda. Ključni parametri koji se analiziraju u fizikalno-kemijskoj analizi meda uključuju sadržaj vode, pH, električnu vodljivost, prisutnost specifičnih šećera, HMF (hidroksimetilfurfural) te aktivnost enzima poput dijastaze i invertaze. Ove karakteristike su važne jer ukazuju na zrelost, autentičnost i potencijalnu promjenu kvalitete meda tijekom skladištenja (Mohammed, 2022).

S obzirom na sve veći interes potrošača za prirodnim proizvodima, analiza različitih vrsta meda važna je kako bi se razumjele njihove specifične karakteristike. Ovaj rad ima za cilj usporediti fizikalno-kemijske parametre meda od bagrema i meda od kestena sa kriterijima Pravilnika o medu (2015), te pridonijeti dosadašnjim saznanjima o njihovim razlikama i kvaliteti, čime se omogućava bolja kontrola kvalitete i autentičnost ovih proizvoda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I ZNAČAJ MEDA

Prema Pravilniku o medu (2015) Ministarstva poljoprivrede, definicija meda glasi "Med jest prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja."

Med se sastoji od različitih šećera, pretežno fruktoze i glukoze, te drugih tvari poput organskih kiselina, enzima i čestica koje nastaju tijekom stvaranja meda. Boja meda se kreće od gotovo bezbojne do tamnosmeđe, a njegova konzistencija može biti tekuća, viskozna, djelomično ili potpuno kristalizirana. Aroma meda može varirati, ali uvijek mora potjecati od izvornog bilja (Pravilnik o medu, 2015).

Med se koristi od davnina kao zaslađivač, zbog ugodne arome i okusa. Stare civilizacije redovito su konzumirale med zbog njegovih dobrobiti, uključujući liječenje srčanih i probavnih tegoba. Zbog toga je med postao jedan od ključnih tretmana u prirodnoj medicini (Morariu i sur., 2024).

Kroz povijest, uporaba meda zabilježena je oko 3000. g. pr. Kr. Korišten je u Indiji od strane slavnog kirurga Sushruta i mnogo je hvaljen u Vedama, svetim hinduističkim knjigama. U Rimu, prve zapise ocjenjivanja meda prema biljnom izvoru zapisivao je Columella, a najbolji je bio od majčine dušice. Pitagora, u Staroj Grčkoj oko 530. g. pr. Kr., je navodno pripisivao svoj dugi život zahvaljujući stalnoj konzumaciji meda (Crane i Kirk Visscher, 2009).

Pčelarstvo je postojalo i u starom Egiptu. Med se koristio kao prehrambeni proizvod i lijek, a pčele su smatrane svetim insektima. Med je imao posebnu ulogu u vjerskim obredima i bio je posvećen bogovima. Konzumacija meda bila je rezervirana za više slojeve društva kao simbol besmrtnosti i preporoda (Đukić i Stubičar, 2022).

Kao nekvarljiva namirnica, med se koristio u razdobljima oskudice hrane. Uz to, med je u mnogim regijama služio za proizvodnju alkoholnog pića, odnosno medovine. Medovina se dobiva fermentacijom meda. U Africi se proizvodilo i "medeno pivo" dobiveno kratkotrajnom fermentacijom meda (Crane i Kirk Visscher, 2009).

2.2. PČELE I PČELARSTVO

Pčelarstvo je grana poljoprivrede koja se bavi uzgojem pčela. Pčelinji proizvodi su med, pelud, vosak, propolis te matična mliječ. Osim pčelinjih proizvoda, važna uloga pčela je oprašivanje biljaka gdje sudjeluju u povećanju vrijednosti biljne proizvodnje. Također, oprašivanjem samoniklog bilja pridonose očuvanju ukupne biološke raznolikosti (Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske, n.d.).

Pčelarstvo u Hrvatskoj ima dugu tradiciju zahvaljujući povoljnim uvjetima za proizvodnju meda i drugih pčelinjih proizvoda. Usprkos tomu, smatra se da je današnje pčelarstvo u Hrvatskoj nedovoljno razvijeno. Pčelarstvo čini svega 1 % ukupne strukture stočarske proizvodnje. Većina pčelinjih zajednica smještena je u panonskoj regiji, dok je druga po zastupljenosti mediteranska regija. U Hrvatskoj se godišnje proizvede približno 5000 tona meda, dok je potrošnja meda po stanovniku vrlo niska što pruža mogućnost izvoza meda.

Autohtona pasmina pčela na području Republike Hrvatske je siva pčela (*Apis mellifera carnica* Pollman) te postoje tri prepoznatljiva ekotipa sive pčele: panonski, gorski i mediteranski. Uzgajanje drugih vrsta pčela zakonom je zabranjeno kako bi se očuvala autohtonost pčela (Svečnjak i sur., 2008).

Pčele su eusocijalni kukci budući da im je glavna karakteristika podjela rada u zajednici izvan koje nijedna pčela ne može samostalno opstati. Oprašujući biljke, pčele sakupljaju pelud, nektar i smolaste tvari koje koriste za tvorbu raznih proizvoda od kojih je najvažniji med (Pavliček i sur., 2022).

Pčele navedene tvari unose u saće. Saće se sastoji od brojnih heksagonalnih prizmatičnih voštanih stanica. Uz utjecaj pčelinjih enzima, smjesa se taloži, dehidrira i pohranjuje dok ne sazri u med (Manickavasagam i sur., 2024).

Osim samog sakupljanja meda, pčele imaju ulogu u stvaranju mikrobiološkog sastava meda budući da je pčelinja mikrobiota prvi izvor mikroorganizama u nastanku meda. Pčelinja crijevna mikrobiota sastavljena je od 27 % gram-pozitivnih bakterija (*Bacillus*, *Bacteridium*, *Clostridium* i *Streptococcus* spp.), 70 % gram-negativnih bakterija (*Cit-robacter*, *Enterobacter*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*, *Proteus* i *Pseudomonas*) i 1 % kvasaca (Morariu i sur., 2024).

2.3. PODJELA MEDA

Prema Pravilniku o medu (2015) Ministarstva poljoprivrede, med se može klasificirati prema podrijetlu i prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

1. Prema podrijetlu, med se dijeli na:

- cvjetni ili nektarni med koji je proizveden od nektara biljaka
- medljikovac ili medun koji je proizveden uglavnom od izlučevina kukaca, koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka.

2. Podjela prema načinu proizvodnje:

- med u saću je proizvod kojeg sakupljaju pčele i skladište u izgrađenom saću ili u satnoj osnovi koja je izgrađena isključivo od pčelinjeg voska i prodaje se u poklopljenom saću ili u sekcijama tog saća
- med sa saćem ili med s dijelovima saća
- cijedeni med, nastaje ocjeđivanjem saća
- vrcani med, nastaje vrcanjem saća
- prešani med, dobiva se metodom prešanja saća sa ili bez korištenja topline, ali temperaturom koja ne prelazi 45 °C
- Filtrirani med, prošao proces filtracije tijekom kojeg se uklanjaju strane anorganske ili organske tvari, ali i dovodi do značajnog uklanjanja peludi

Također, med se može podijeliti na monoflorni ili uniflorni med i poliflorni med. Monoflorni med potječe od cvjetova jedne vrste bilja u propisanoj količini (Manickavasagam i sur., 2024).

2.4. MED OD BAGREMA I KESTENA

Obični bagrem ili akacija (*Robinia pseudacacia* L.) je listopadno drvo iz porodice mahunarki (*Fabaceae*) porijeklom iz sjeveroistoka Sjedinjenih Američkih Država, a uzgaja se i u Europi. Naraste do 30 metara visine s rijetkom, razgranatom krošnjom. Bagrem cvate 10-15

dana u svibnju s mirisnim cvjetovima skupljenim u duge viseće grozdove. Oprašivanje vrše kukci, a nakon oprašivanja stvaraju se plodovi.

Bagrem se smatra vrhunskom medonosnom biljkom. Bagremov med je svijetao i staklasto proziran, slabog mirisa i blagog okusa. Konzistencija meda je tekuća. Vrlo je kvalitetan i dugo se drži u nekristaliziranom stanju jer ima visok sadržaj fruktoze (Persano Oddo i Piro, 2004; Plantea, 2015a).

Pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill.) je listopadno stablo iz porodice bukvi (*Fagaceae*) koje raste u mnogim europskim zemljama. Naraste preko 30 metara visine tvoreći široku, gustu i bogatu krošnju. Cvate tijekom 20 dana početkom lipnja. Cvjetovi su jednospolni i jednodomni.

Pitomi kesten predstavlja jedan od najboljih izvora nektara za medonosne pčele i to ga čini odličnom medonosnom biljkom. Boja meda je tamna do vrlo tamna s crvenkastim tonom. Miris je jak, a od okusa se ističe gorčina i intenzivna aroma. Konzistencija meda je tekuća zbog visokog sadržaja vode. Med dugo vremena ostaje u tekućem stanju zbog visokog udjela fruktoze i niskog udjela glukoze (Persano Oddo i Piro, 2004; Plantea, 2015b).

Prema Pravilniku o kakvoći uniflornog meda (2009) Ministarstva poljoprivrede, uniflorni med se može označiti prema određenoj biljnoj vrsti ako u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca iste biljne vrste.

Iznimno tome, neke vrste uniflornog meda imaju posebne zahtjeve. U tu skupinu spadaju kestenov med, kod kojeg je za uniflornost potrebno postići udio od 85 % peludnih zrnaca u topljivom sedimentu te bagremov med, kod kojeg je potrebno postići udio od 20 % peludnih zrnaca u topljivom sedimentu.

2.5. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med sadrži približno 180 različitih spojeva, a većinu tih spojeva čine voda i šećeri. U manjim količinama med sadrži slobodne aminokiseline, proteine, enzime, esencijalne minerale, vitamine i različite fitokemikalije (Cianciosi i sur., 2018).

2.5.1. Ugljikohidrati

Ugljikohidrati su odgovorni za energetska vrijednost meda, viskoznost, higroskopsnost i granulaciju. Monosaharidi predstavljaju oko 75 % ugljikohidrata koji se nalaze u medu. Glukoza i fruktoza su prisutni u najvećim količinama, no mogu se pronaći i druge vrste

ugljikohidrata poput disaharida (maltoza, saharoza, turanoza, izomaltoza, maltuloza) i trisaharida (maltotrioza i melezitoza).

U većini vrsta meda, udio fruktoze veći je od udjela glukoze. Prosječan omjer fruktoze i glukoze je 1,2:1. Kod nekih vrsta, poput meda od uljane repice (*Brassica napus*) i maslačka (*Taraxacum officinale*), udio glukoze veći je od udjela fruktoze. Posljedično tome ovi medovi imaju brzu kristalizaciju budući da glukoza ima nižu topljivost u vodi nego fruktoza (Missio da Silva i sur., 2016).

Dok glukoza i fruktoza moraju biti prisutni u svakom medu u dovoljnoj količini, za saharozu postoji najviša dopuštena količina koja smije biti prisutna. Analiza saharoze omogućuje otkrivanje krivotvorenih medova. Visoki udio saharoze može ukazivati na prerano vrcanje meda, kada saharoza još nije pretvorena u glukozu i fruktozu to jest kada med nije dovoljno zreo. Također, povećana koncentracija saharoze može ukazivati na pretjerano prihranjivanje pčela šećernim pogačama (Pavliček i sur., 2022).

2.5.2. Voda

Udio vode u medu kreće se u rasponu 13-25 %, stoga voda čini drugi najzastupljeniji sastojak meda te je važan kriterij za određivanje kvalitete meda. Udio vode može ukazivati na rok valjanosti i sposobnost da se odupre kvarenju fermentacijom koja je rezultat djelovanja kvasaca. Količina vode ovisi o botaničkom podrijetlu, klimatskim uvjetima, stupnju zrelosti, tehnikama obrade i uvjetima skladištenja. Također, voda utječe na senzorska svojstva meda te ima ulogu u kristalizaciji meda (Pavliček i sur., 2022).

Niži sadržaj vode u medu ubrzava kristalizaciju, a visok sadržaj vlage potiče fermentaciju čime se mijenja kvaliteta meda (Manickavasagam i sur., 2024).

2.5.3. Proteini

U medu su prisutne manje količine proteina. Iako je glavni izvor proteina pelud, sadržaj proteina ovisi i o vrsti pčele koja ga proizvodi. Proteini se u medu uglavnom nalaze u obliku enzima i slobodnih aminokiselina.

Prolin je najzastupljenija aminokiselina u medu, čineći 50-85 % ukupnog sadržaja aminokiselina. Prolin uglavnom potječe iz izlučevina pčelinje slinje prilikom pretvaranja nektara u med. Koristi se kao parametar za ocjenu stupnja sazrijevanja meda. Ostale aminokiseline koje se mogu naći u medu uključuju alanin, fenilalanin, tirozin, glutaminsku kiselinu, izoleucin, leucin i mnoge druge (Missio da Silva i sur., 2016).

2.5.4. Enzimi

Dio proteina prisutnih u medu su enzimi. Najvažniji enzimi su dijestaza, glukoza oksidaza i invertaza.

Dijestaze su amilolitički enzimi, uključujući α -amilaze koje razgrađuju škrob u dekstrin i β -amilaze koje razgrađuju škrob u maltozu. Glukoza oksidaza pretvara glukozu u δ -glukonolakton, koji se zatim hidrolizira u glukonsku kiselinu, glavnu kiselinu u medu, i vodikov peroksid (H_2O_2), koji daje medu antimikrobna svojstva. Invertaza hidrolizira saharozu u glukozu i fruktozu (Missio da Silva i sur., 2016).

Upravo enzimima poput invertaze možemo zahvaliti na slatkom okusu meda jer ljudi percipiraju fruktozu slađom od saharoze (Crane i Kirk Visscher, 2009).

Jedini enzimi koji se koriste za procjenu kvalitete i određivanje podrijetla meda su invertaza i dijestaza. Prema Pravilniku o medu (2015) Ministarstva poljoprivrede, propisana je minimalna potrebna dijestazna aktivnost, dok za minimalnu invertaznu aktivnost ne postoje posebni zahtjevi.

Aktivnost ovih enzima pada tijekom vremena prvenstveno zbog denaturacije uzrokovane promjenom temperature i pH. Posljedice toga mogu biti promjene u okusu, teksturi i promjene u sadržaju saharoze. Stoga, aktivnost dijestaze jedan je od glavnih parametara u određivanju intenziteta zagrijavanja meda (Manickavasagam i sur., 2024).

2.5.5. Organske kiseline

Blagu kiselost medu donose organske kiseline. Iako se u medu nalaze u maloj količini (približno 0,57 %) te kiseline pridonose okusu i stabilnosti meda te njegovoj antimikrobnoj aktivnosti. Najzastupljenija je glukonska kiselina, a zatim asparaginska kiselina, limunska, octena, mravlja, fumarna, galakturonska, malonska, mravlja, acetoglutarna, glukonska, glutaminska, maslačna, glutarna, šikiminska, propionska, pirogroždana glioksilna, 2-hidroksimaslačna, α -hidroksiglutarna, izocitrična, mliječna, jabučna, metilmalonska, kininska, sukcininska, vinska, oksalna i druge (Missio da Silva i sur., 2016).

U slučaju razgradnje organskih kiselina, može doći do smanjenja kiselosti u medu. Zatim zbog smanjenja slobodne kiselosti, povisuje se pH koji potiče rast mikroorganizama. Slobodna kiselost je posljedica fermentacije uz prisutnost osmotolerantnih kvasaca u medu. Jedinice šećera se razgrađuju na ugljikov dioksid i etil alkohol koji se dalje hidrolizira u octenu kiselinu i vodu (Manickavasagam i sur., 2024).

2.5.6. Vitamini i minerali

Sastav minerala u medu ovisi o botaničkom podrijetlu, okolišnim uvjetima i obradi meda. Sadržaj minerala povezan je s bojom i okusom meda gdje medovi s većim udjelom minerala imaju tamniju boju i jači okus. Sadržaj minerala kreće se od 0,04 % u svjetlijim do 0,2 % kod tamnijih medova. Najzastupljeniji mineral u medu je kalij koji čini jednu trećinu ukupnog sadržaja minerala u medu. U manjim količinama zastupljeni su i kalcij, bakar, željezo, magnezij, mangan, fosfor, natrij, cink i selen.

Najzastupljeniji vitamini u medu su vitamin C (askorbinska kiselina) i vitamini B skupine kao što su tiamin (B1), riboflavin (B2), niacin (B3), pantotenska kiselina (B5) i piridoksin (B6). Na sastav vitamina u medu može se utjecati komercijalnim i industrijskim procesima, kao na primjer filtracija i oksidacijskim reakcijama koje provodi glukoza oksidaza (Missio da Silva i sur., 2016).

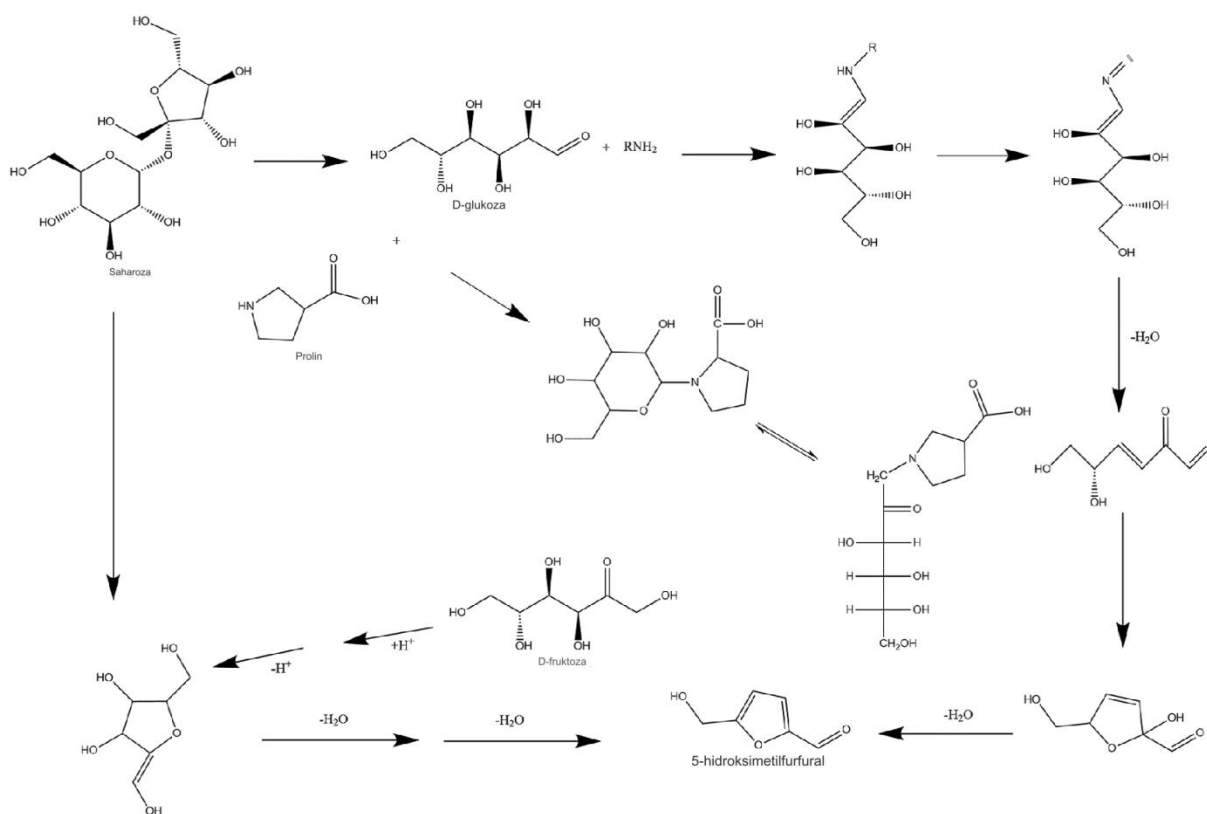
2.5.7. Fenolni spojevi

Jako važni spojevi u medu su fenolni spojevi budući da su oni odgovorni za antioksidativno djelovanje meda odnosno hvatanje slobodnih radikala, stvaranjem stabilnijih spojeva koji su manje toksični za organizam. Sastoje se od aromatskog prstena s jednom ili više hidroksilnih skupina. Fenolni sastav ovisi o cvjetnom podrijetlu, te se može koristiti za klasifikaciju monoflornih sorti. Mogu se podijeliti na flavonoide (flavonole, flavone, flavanole, flavanone, antocijanidine, kalkone i izoflavone) i neflavonoide (fenolna kiselina) (Missio da Silva i sur., 2016).

2.5.8. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Još jedan važan pokazatelj kvalitete meda je hidroksimetilfurfural. Tijekom dugotrajnog skladištenja dolazi do razgradnje monosaharida poput glukoze i fruktoze. Takve reakcije dovode do stvaranja nepoželjnih spojeva 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) kako je prikazano na slici 1 (Manickavasagam i sur., 2024).

Ti spojevi, kod ispitivanja kvalitete meda ukazuju na moguću izloženost visokim temperaturama ili produljeno vrijeme skladištenja. Također, ti spojevi mogu ukazivati na moguće krivotvorenje meda invertnim šećerima. Invertni šećeri se prirodno nalaze u svježem medu u količini od oko 1 mg/kg. Pri temperaturama višim od 20 °C njihova koncentracija raste (Pavliček i sur., 2022).



Slika 1. Pojednostavljeni putevi stvaranja 5-HMF (prema Manickavasagan i sur., 2024)

2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Fizikalna svojstva meda uključuju električnu provodnost, optičku aktivnost, indeks refrakcije, kristalizaciju meda, viskoznost i higroskopnost. Ta svojstva su usko povezana s kemijskim sastavom meda. S obzirom na varijacije u sastavu meda, vrijednosti tih parametara će varirati među različitim vrstama meda.

2.6.1. Električna provodnost

Električna provodnost je parametar koji se koristi za klasifikaciju monofloernih vrsta medova jer daje informacije o botaničkom podrijetlu meda (Pavliček i sur., 2022).

Električna provodnost povezana je sa sadržajem minerala, pepela, organskih kiselina, proteina, i određenih složenih šećera prirodno prisutnih u medu. Što je veći sadržaj ovih komponenti, to je veća električna vodljivost (Manickavasagam i sur., 2024).

2.6.2. Optička aktivnost

Šećeri koji se nalaze u medu pokazuju optičku aktivnost. Kada svjetlost prolazi kroz materijal, ravnina polarizacije se rotira, a ta rotacija je proporcionalna debljini materijala i ovisi o valnoj duljini (Ortiz-Gutiérrez i sur., 2016).

Optička aktivnost je sposobnost vodene otopine meda da zakrene kut polarizirane svjetlosti. Ovaj parametar može se koristiti kao jedan od kriterija za razlikovanje nektara od medljikovca. Nektarni med, zbog većeg udjela fruktoze zakreće kut polarizirane svjetlosti ulijevo, odnosno ima negativnu optičku aktivnost dok medljika, zbog većeg masenog udjela oligosaharida, zakreće kut polarizirane svjetlosti udesno, odnosno ima pozitivnu optičku aktivnost (Šarić i sur., 2008).

2.6.3. Indeks refrakcije

Udio vode u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije. Indeks refrakcije mjeri se refraktometrom koji radi po principu loma svjetlosti. Za određivanje vode potrebno je koristiti posebne tablice budući da se indeks loma meda razlikuje od indeksa loma otopine saharoze pri istoj koncentraciji (National Honey Board, 2005).

2.6.4. Kristalizacija

Fizikalno svojstvo karakteristično za med je kristalizacija. To je prirodna pojava koja se događa spontano tijekom vremena i dovodi do značajnih promjena u strukturi i reološkim karakteristikama meda. Kristalizacija se u različitim vrstama meda događa različitim brzinama u ovisnosti o sastavu meda (sadržaj šećera i vode, prisutnost nečistoća i mikrokristala) i o okolišu (temperatura). Primarni čimbenik koji utječe na brzinu kristalizacije je omjer glukoze i fruktoze koji se često koristi za klasifikaciju meda. Kristalizacija ili granulacija meda često se smatra nepoželjnom kod potrošača zbog senzorskih svojstava, ali i kod proizvođača zbog tehnoloških poteškoća (Tappi i sur., 2021).

Kristalizacija je taloženje suvišne glukoze u obliku kristala gdje glukoza gubi vodu to jest postaje glukoza monohidrat i prelazi u kristalni oblik. Ta slobodna voda povećava udio vode u nekristaliziranim dijelovima meda što potiče fermentaciju i kvarenje, a med mijenja boju (postaje svjetliji i manje proziran) i okus.

Kristalizacija se može spriječiti čuvanjem meda na temperaturi nižoj od 11 °C u zatvorenoj posudi. Optimalna temperatura za kristalizaciju je od 10 do 20 °C (Vahčić i Matković, 2009).

Medovi s visokim udjelom glukoze kristalizirati će se odmah nakon berbe, a medovi s niskim udjelom glukoze, poput meda od kestena, se neće kristalizirati (Ortiz-Gutiérrez i sur., 2016).

2.6.5. Viskoznost

Viskoznost je jedna od temeljnih svojstava meda. Viskoznost utječe na kvalitetu proizvoda stoga je jedna od najznačajnijih fizičkih i senzorskih karakteristika meda. Također, prema viskoznosti se određuje dizajn opreme za preradu meda stoga je jako bitan parametar u prehrambenom inženjerstvu (Yanniotis i sur., 2006).

Na viskoznost utječu sastav meda (udio vode), biljno podrijetlo, temperatura i količina kristala u medu. Porastom temperature i sadržaja vlage viskoznost pada. Osim vode na viskoznost utječe i udio disaharida i trisaharida koji povećavaju viskoznost (Vahčić i Matković, 2009).

2.6.6. Higroskopnost

Higroskopnost je sposobnost meda da upija vlagu izravno iz zraka stoga to svojstvo ovisi o relativnoj vlažnosti zraka. Zbog ove karakteristike med se mora čuvati u zatvorenim posudama kako bi se spriječila fermentacija (Ortiz-Gutiérrez i sur., 2016).

Med će upijati vlagu iz zraka ako je relativna vlažnost zraka iznad 60 % (Crane i Kirk Visscher, 2009).

Taj proces traje do nastanka ravnoteže koja se uspostavlja pri 58 % vlažnosti zraka i 17,4 % vode u medu. Fruktosa je higroskopnija od glukoze i drugih šećera stoga viši udio fruktoze čini med higroskopnijim (Vahčić i Matković, 2009).

2.6.7. Boja, okus i miris meda

Prvo fizikalno svojstvo meda koje primijete potrošači je boja. Boja meda ovisi o biljnom podrijetlu, klimi i uvjetima tla, a sastojci koji određuju boju su ksantofili, aminokiseline, šećeri, karotenoidi, minerali i flavonoidi. Tamni med obično sadrži više minerala, polifenola i dekstrina, a ima i veću kiselost (Aga i sur., 2023).

Okus i aroma monoflornih medova svojstveni su određenoj biljnoj vrsti. Okus se kreće od slatkog do gorkog, a ovisi udjelu fruktoze, glukoze, aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina. Kristalizacijom meda aroma slabi jer se eterična ulja uklapaju u kristale. Miris meda

može oslabiti tijekom skladištenja ili zagrijavanja budući da su mirisne tvari lako hlapljive (Vahčić i Matković, 2009).

2.7. ZDRAVSTVENI ASPEKTI MEDA

Upotreba meda kao antimikrobnog sredstva poznata je od davnina. Monoflorni med ima jači antibakterijski učinak od poliflornog. Također, antimikrobno djelovanje meda zahvaljuje se glukozu oksidazi, H_2O_2 i fenolnim spojevima. Stoga med pomaže u zacjeljivanju rana, sterilizira ih, stimulira rast tkiva i smanjuje edem i stvaranje ožiljaka. Pored toga, med poboljšava mikrobnu ravnotežu crijeva zbog visokog sadržaja oligosaharida koji podržavaju rast prebiotičkih mikroorganizama. Med ima antikancerogeni učinak to jest smatra se da djeluje na različite stadije raka. Med pokazuje blagotvoran učinak na diabetes mellitus tip 1 i tip 2. Poznato je da su neki spojevi prisutni u medu (poput flavonoida i vitamina C) povezani sa smanjenjem rizika od kardiovaskularnih bolesti. Također, polifenoli imaju zaštitni učinak na živčani sustav tako što djeluju protiv reaktivnih kisikovih vrsta koji su neurotoksični. Što se tiče gastrointestinalnog sustava, med ima antimikrobnu aktivnost protiv *Helicobacter pylori* koja je odgovorna za gastroduodenalni ulkus. U narodnoj medicini, med se koristi protiv kašlja te se pokazalo ima zaštitno djelovanje u dišnom sustavu, posebno za astmu. Također, med koriste i sportaši jer može pomoći u smanjenju oksidativnog stresa (Cianciosi i sur., 2018).

2.8. SIGURNOST MEDA

Najčešći problemi, kada pričamo o sigurnosti meda, su ostaci pesticida, antibiotika, kemijska kontaminacija anorganskim tvarima, mikrobna kontaminacija iz tla, nektara, peludi, voska, pčela i pčelara te krivotvoreni med (Seraglio i sur., 2019).

2.8.1. Patvorenje meda

Prema Pravilniku o medu (2015) Ministarstva poljoprivrede, med je namirnica kojoj se ne smije ništa dodavati, uključujući prehrambene aditive i bilo kakve druge dodatke, kako bi zadržala svoja karakteristična svojstva.

Krivotvorenje namirnica je uključivanje stranih tvari, koje nisu prirodno prisutne, često zbog ostvarenja profita. Med je jedan od deset najčešće krivotvorenih prehrambenih

proizvoda u Europi. Također, u bazi podataka o prehrambenim prevarama Sjedinjenih Američkih Država, med se nalazi na trećem mjestu po učestalosti prevara (Morariu i sur., 2024).

Postoje tri vrste krivotvorenja meda: izravno, neizravno i miješanje. Izravno krivotvorenje odnosi se na dodavanje zaslađivača u med nakon proizvodnje kako bi se povećala slatkoća. Neizravno krivotvorenje uključuje hranjenje pčela pesticidima i sintetičkim zaslađivačima što rezultira većim prinom meda u košnicama. Treći način krivotvorenja je kupažiranje gdje se kvalitetan med razrjeđuje jeftinijim, niskokvalitetnim medom (Fakhlaei i sur., 2020).

Med se najčešće krivotvori korištenjem kupovnih sirupa i jeftinih zaslađivača kao što su šećer od šećerne trske, šećer od šećerne repe, glukozni sirup, fruktozni sirup, kukuruzni sirup, invertni sirup i inulinski sirup s visokim udjelom fruktoze. Dodavanjem tih zaslađivača može se otkriti laboratorijskim ispitivanjima jer utječe na njegovu kemijsku i biokemijsku aktivnost (Soares i sur., 2017).

Ipak, pokazalo se da ostatak dodanog šećera ili sirupa može biti količinski jednak onom u čistom medu stoga otkrivanje krivotvorenih medova nije uvijek jednostavan proces (Wang i sur., 2015).

Također, u krivotvorenje meda spada i netočno označavanje botaničkog i geografskog podrijetla meda. Monoflorni med je sklon netočnom označavanju i miješanjem s medom niže vrijednosti i kvalitete (Soares i sur., 2017).

2.8.2. Kontaminacija meda

Kontaminacija meda je prisutnost bilo koje strane tvari koja nije prirodno prisutna u medu ili tvari koja se u medu nalazi iznad prihvatljivih granica. Do kontaminacije meda može doći tijekom proizvodnje, prerade, transporta i skladištenja, a zagađivači mogu potjecati iz okoliša, pčelarske prakse ili vanjskih čimbenika. Med se može kontaminirati pesticidima, antibioticima, mikroorganizmima i teškim metalima (Morariu i sur. 2024).

Jedan od najznačajnijih prijetnji koje potječu od kontaminacije meda su pesticidi. Pesticidi se koriste diljem svijeta kako bi se izbjegle pčelinje bolesti, trebali bi zaštititi usjeve i povećati poljoprivrednu proizvodnju. Pritom, njihova primjena je neregulirana i provodi se bez poštivanja priznatih procedura. Ti kemijski spojevi mogu se bioakumulirati i uzrokovati niz zdravstvenih problema od osipa na koži do neuroloških poremećaja, hormonske neravnoteže i povećanog rizika od određenih vrsta raka (Al-Waili i sur., 2012).

Za liječenje pčelinjih bolesti koriste se antibiotici, zbog kojih često dolazi do nenamjerne kontaminacije meda. Najčešći antibiotici koje koriste pčelari su streptomycin,

eritromicin, linkomicin, sulfonamid i kloramfenikol (Morariu i sur. 2024). Posljedice konzumiranja meda u kojem postoje rezidue antibiotika mogu biti osip na koži, dermatitis, gastrointestinalni simptomi i anafilaksija (Al-Waili i sur., 2012). Kao zabrinjavajuća posljedica za javno zdravlje je pojava bakterija otpornih na antibiotike. Razvoj otpornih sojeva čini vitalne lijekove manje učinkovitim u liječenju bakterijskih infekcija kod ljudi (Bonerba i sur., 2021).

Mikroorganizmi su još jedna opasnost koja se može naći u medu ili saću. Med nije povoljan medij za rast bakterija zbog prirodnih antibakterijskih svojstava i relativno male količine vode. Iako poprilično sigurna namirnica na mikrobiološkoj razini, postoje brojni izvještaji o dječjem botulizmu, odnosno zagađenjem meda s bakterijom *Clostridium botulinum*. Zbog toga, dojenčadi mlađoj od 12 mjeseci je zabranjena konzumacija meda (Morariu i sur. 2024). Prvi izvještaj o botulizmu kod dojenčadi potječe iz 1976. godine. Kod botulizma dojenčadi dolazi do oralnog unosa bakterije. Ono se nastanjuje u debelom crijevu dojenčadi gdje mikroflora još nije dovoljno razvijena. Spore bakterije izlučuju toksine koji mogu uzrokovati paralizu (Cianciosi i sur., 2018).

Med mogu kontaminirati i teški metali kroz različite izvore poput zagađenog tla, vode, zraka i industrijske aktivnosti. Teški metali se mogu akumulirati tijekom vremena i izazvati mutagene i kancerogene zdravstvene probleme. Što se tiče kontaminacije meda teškim metalima, kadmij je metal koji je najčešće nađen u medu. Zatim slijede olovo, bakar, željezo i živa (Morariu i sur. 2024).

2.9. ZAKONODAVSTVO I STANDARDI KVALITETE MEDA

U Europskoj uniji, sastav, kvalitetu i označavanje meda regulira Direktiva 2001/110/EZ Europskog parlamenta i Vijeća (2001). Države članice su ovu direktivu prenijele u svoje zakonodavstvo bez dodatnih nacionalnih odredbi kako bi se izbjegle prepreke slobodnoj distribuciji meda. U Hrvatskoj, standardi kvalitete meda propisani su Pravilnikom o medu (2015) i Pravilnikom o kakvoći uniflornog meda (2009) (Pavliček i sur., 2022).

Prema pravilniku o medu (2015), medu se ne smiju dodavati nikakvi sastojci kada se stavlja na tržište ili koristi u prehrambenim proizvodima. Mora biti što je moguće više čist od tvari koje nisu sastavni dio njegovog prirodnog sastava i ne smije imati strani okus ili miris. Također, med ne smije biti zagrijavan na način koji bi uništio ili značajno inaktivirao prirodne enzime. Sastavni dijelovi karakteristični za med, poput peludi, ne smiju se uklanjati, osim ako je to nužno za uklanjanje stranih anorganskih ili organskih tvari. Također propisan je i kriterij sastava meda namijenjenog za konzumaciju. U Tablici 1 prikazan je kriterij sastava meda od bagrema i kestena.

Tablica 1. Kriterij sastava meda od bagrema i kestena (Pravilnik o medu, 2015.)

	Bagrem	Kesten
Količina fruktoze i glukoze (zbroj)	najmanje 60 g/100 g	najmanje 60 g/100 g
Količina saharoze	najviše 10 g/100 g	najviše 5 g/100 g
Količina vode	najviše 20 %	najviše 20 %
Količina tvari netopljivih u vodi	najviše 0,1 g/100 g	najviše 0,1 g/100 g
Električna vodljivost	najviše 0,8 mS/cm	najmanje 0,8 mS/cm
Slobodne kiseline	najviše 50 mEq kiseline na 1000 g	najviše 50 mEq kiseline na 1000 g
Aktivnost dijastaze (po Schadeu)	najmanje 8	najmanje 8
HMF	najviše 40 mg/kg	najviše 40 mg/kg

Kako bi se utvrdilo ispunjava li proizvod standarde kvalitete prema Pravilniku o medu, u službenoj kontroli koriste se priznate i međunarodno validirane metode, uključujući one odobrene od strane Codex Alimentarius, a testiranja provode službeni laboratoriji (Pravilnik o medu, 2015).

Za određivanje kvalitete meda u zemljama Europske Unije, najčešće se koriste metode koje je propisala Međunarodna komisija za med (IHC, 2009.) kako bi se osigurala usklađenost meda s propisanim kriterijima i zakonodavstvom na tržištu EU. Uobičajeni parametri koji se mjere tijekom fizikalno-kemijske analize meda su voda, električna vodljivost, hidroksimetilfurfural, aktivnost dijastaze, slobodne kiseline, reducirajući šećeri i saharoza (Pavliček i sur., 2022).

Što se tiče označavanja meda, prema Pravilniku o medu (2015.), naziv "med" mogu koristiti samo proizvodi koji odgovaraju definiciji meda te se on mora označiti tim nazivom kada se stavlja na tržište.

Kod označavanja meda obavezno je navesti zemlju ili zemlje u kojima je med prikupljen. Ukoliko med potječe iz više država članica Europske Unije ili treće zemlje, ono se označava s izrazima "mješavina meda iz EU-a", "mješavina meda koji nije iz EU-a" odnosno "mješavina meda iz EU-a i meda koji nije iz EU-a". Uz naziv proizvoda, označavanje se može upotpuniti podacima o cvjetnom ili biljnom podrijetlu, regionalnom, teritorijalnom ili topografskom podrijetlu i/ili posebnim kriterijima kvalitete. Cvjetno ili biljno podrijetlo označava da med u cijelosti ili pretežno potječe od tog izvora te sadrži karakteristična senzorska, mikroskopska, fizikalna i kemijska svojstva. Regionalno, teritorijalno ili topografsko podrijetlo označava da je proizvod u potpunosti tog podrijetla.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

19. međunarodno natjecanje pčelara u kvaliteti meda "Zzzagimed 2023" organiziralo je Pčelarsko društvo Zagreb u suradnji sa Prehrambeno-biotehnološkim fakultetom. Prikupljeno je 146 uzoraka meda s područja Republike Hrvatske te Bosne i Hercegovine. Na uzorcima meda provedene su analize različitih fizikalno-kemijskih parametara, uključujući kiselost, maseni udio vode, maseni udio reducirajućih šećera, električnu provodnost, maseni udio saharoze i maseni udio hidroksimetilfurfurala.

Zadatak ovog diplomskog rada bio je usporediti fizikalno-kemijske parametre bagremovog i kestenovog meda sa kriterijima Pravilnika o medu u sklopu natjecanja "Zzzagimed 2023". Analizirano je 37 uzoraka meda od bagrema i 10 uzoraka meda od kestena.

3.1. MATERIJALI I METODE RADA

3.1.1. Priprema uzroka za analizu

Uzorak za analizu mora biti reprezentativan za cijelu seriju meda. Uzorci se pripremaju na različite načine ovisno o konzistenciji meda na slijedeći način:

- Med u tekućem stanju – med se prije početka analize protrese i/ili izmiješa štapićem.
- Granulirani med – med se stavi u zatvorenu posudu u vodenu kupelj i zagrijava 30 minuta na temperaturi 60-65 °C uz povremeno miješanje ili protresanje. Nakon toga se brzo hladi.

Važno je napomenuti da se med ne smije zagrijavati tijekom određivanja dijastaze ili hidroksimetilfurfurala.

Ako med sadržava strane tvari, na primjer vosak, dijelove pčela ili dijelove saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na 40 °C, a zatim procijedi kroz tkaninu koja se nalazi na zagrijanoj površini.

Ako se med nalazi u saću, saće se otvara i procjeđuje kroz žičano sito s otvorima veličine 0,5 mm x 0,5 mm. Ako kroz sito prođu dijelovi voska i saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na 60-65 °C tijekom 30 minuta, uz povremeno miješanje ili protresanje. Nakon toga se brzo hladi. Ako je med u saću kristaliziran, prvo je potrebno zagrijavati kako bi se vosak otopio, zatim se miješa i hladi, a nakon hlađenja vosak se uklanja. (International Honey Commission, 2009)

3.1.2. Određivanje udjela vode

Određivanje udjela vode provodi se refraktometrijskom metodom. Metoda se temelji na tome da se indeks loma svjetlosti povećava s udjelom krutih tvari. Indeks loma ili indeks refrakcije mjeri se pomoću refraktometra pri stalnoj temperaturi od 20 °C. Na temelju indeksa refrakcije, uz pomoć specijalno izrađene tablice, odredi se udio vode (% m/m).

U slučaju da se mjerenje ne izvodi na temperaturi od 20 °C, potrebno je napraviti korekciju temperature kako bi se rezultati sveli na temperaturu od 20 °C. Izračun korekcije temperature:

- ako je temperatura viša od 20 °C, za svaki °C dodaje se 0,00023
- ako je temperatura niža od 20 °C, za svaki °C oduzima se 0,00023 (International Honey Commission, 2009)

Za ovu analizu potrebno je koristiti refraktometar, stakleni štapić i 96 % etanol kao reagens.

3.1.3. Određivanje kiselosti

Određivanje kiselosti meda provodi se titracijskom metodom. Titracija se provodi pomoću otopine natrijevog hidroksida (NaOH) koncentracije 0,1 mol/L. U reakciju se dodaje fenolftalein kao indikator. Titracija se nastavlja sve dok med ne poprimi svijetlo ružičastu boju što označava završetak postupka. (International Honey Commission, 2009)

Aparatura i pribor:

- čašice za odvagu meda
- stakleni štapić
- Erlenmeyerova tikvica volumena 100 mL
- staklena menzura volumena 100 mL
- bireta
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki

Reagensi:

- 1) otopina natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ (bez karbonata), Gram – mol d.o.o.Zagreb, Hrvatska)
- 2) 1 %-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu (neutralizirana)

3) destilirana voda bez CO₂ dobivena kuhanjem, a zatim ohlađena

Postupak:

Izvaže se 10 g uzorka. Uzorak je potrebno otopiti u 75 mL destilirane vode pomoću staklenog štapića. Nakon toga, u uzorak se doda nekoliko kapi fenolftaleina za indicaciju boje. Pripremljeni uzorak se titrira s otopinom natrijevog hidroksida. Na kraju titracije boja mora biti postojana najmanje 10 sekundi.

Za uzorke tamnije boje izvaže se manja količina. Alternativno, uzorak se može titrirati do pH 8,3 uz pomoć pH-metra. (International Honey Commission, 2009)

Izračun:

Kiselost se izračunava prema sljedećoj formuli, a iskazuje se u milimolima kiseline/kg:

$$Kiselost = 10 \cdot V \quad [1]$$

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

3.1.4. Određivanje električne provodnosti

Određivanje električne provodnosti meda provodi se konduktometrijskom metodom. Temelji se na mjerenju električne otpornosti pomoću konduktometra i na činjenici da je električna otpornost obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti. (International Honey Commission, 2009)

Aparatura i pribor:

- plastične čašice za odvagu uzorka
- staklene laboratorijske čaše volumena 100 mL
- odmjerne tikvice volumena 100 mL
- stakleni štapić
- konduktometar Mettler – Toledo 8603, Mettler – Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)
- tehnička vaga ET 1111, Tehnica, Železniki

Postupak:

U plastičnu čašicu odvažuje se 20 g uzorka. Uzorak se otopi u destiliranoj vodi miješanjem pomoću staklenog štapića. Zatim se otopina kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL te se do oznake nadopuni destiliranom vodom. Takva otopina se prebaci u staklenu čašu u koju se stavlja elektroda konduktometra kako bi se izmjerila provodnost. Nakon svakog mjerenja elektroda se ispiru destiliranom vodom i briše. Budući da se ova analiza provodi pri konstantnoj temperaturi od 20 °C potrebno je uračunati korekciju temperature koja iznosi:

- za temperature iznad 20 °C, za svaki °C oduzme se 3,2 % vrijednosti
- za temperature ispod 20 °C, za svaki °C dodaje se 3,2 % vrijednosti (International Honey Commission, 2009)

Izračun:

Formula po kojoj se računa električna provodnost meda glasi:

$$SH = K \cdot G \quad [2]$$

SH – električna provodnost otopine meda u mS/cm

K – konstanta ćelije u cm^{-1}

G – provodnost u mS

Rezultati se izražavaju sa točnošću 0,01 mS/cm.

3.1.5. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala

Za potrebe ove analize korištena je fotometrijska metoda po Winkleru. Ova metoda koristi reakciju hidroksimetilfurfurala s barbiturnom kiselinom i p-toluidinom, a mjerenje se provodi spektrofotometrijski na valnoj duljini od 550 nm. (International Honey Commission, 2009)

Aparatura i pribor:

- spektrofotometar UV-1280, Shimadzu (Kyoto, Japan)
- kivete promjera 1 cm
- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)

- odmjerne tikvice od 50 i 100 mL
- staklena laboratorijska čaša od 50 mL
- Erlenmeyerove tikvice
- stalak za epruvete

Reagensi:

1) Otopina barbiturne kiseline:

Izvaže se 500 mg barbiturne kiseline. Kiseline se sa 70 mL vode prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL. Nakon toga sve se stavi u vodenu kupelj, zatim se ohladi i nadopuni vodom do oznake.

2) Otopina *p*-toluidina:

Izvaže se 10 g *p*-toluidina. Zatim se otapa u približno 50 mL 2-propanola postupnim zagrijavanjem u vodenoj kupelji. Nakon toga otopina se prenese uz nekoliko mL 2-propanola u odmjernu tikvicu od 100 mL i doda se 10 mL ledene octene kiseline. Kada se tikvica ohladi, nadopuni se 2-propanolom do oznake. Otopina se čuva na tamnom mjestu, a prije upotrebe treba stajati najmanje 24 sata.

3) Carrez otopina I:

U odmjernu tikvicu od 100 mL otopi se 15 g kalij heksacijanoferata (II) $[K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O]$ u destiliranoj vodi i nadopuni do oznake.

4) Carrez otopina II:

U odmjernu tikvicu od 100 mL otopi se 30 g cink acetata $[Zn(CH_3CO_2)_2 \times 2H_2O]$ u destiliranoj vodi i nadopuni do oznake.

Postupak:

Priprema uzorka provodi se bez zagrijavanja. 10 g uzorka izvaže se i otopi u 20 mL destilirane vode. Zatim se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. U otopinu se prvo doda 1 mL Carrez otopine I i dobro promiješa. Zatim se doda 1 mL Carrez otopine II, dobro promiješa i nadopuni vodom do oznake. Ukoliko se otopina zapijeni može se dodati kap etanola za suzbijanje pjene.

Otopina se filtrira kroz filter papir te se prvih 10 mL filtrata se odbacuje. Nakon toga, pripreme se dvije epruvete. Iz otopine uzorka pipetira se po 2,0 mL filtrata i doda u svaku od dvije pripremljene epruvete. Zatim se doda 5,0 mL *p*-toluidinske otopine. U jednu od epruvetu dodaje se 1,0 mL vode, a u drugu 1,0 mL otopine barbiturne kiseline i dobro se promiješa.

Epruveta u kojoj je voda predstavlja slijepu probu. Reagens se treba dodavati kontinuirano, u periodu od 1-2 minute.

Maksimalni intenzitet boje postiže se nakon 3-4 minute. Uzorak se prebaci u kivetu od 1 cm kako bi se očitala apsorbancija na 550 nm. (International Honey Commission, 2009)

Izračun:

Količina hidroksimetilfurfurala izračunava se prema formuli:

$$\text{HMF} = \frac{192 \cdot A \cdot 10}{m} \quad [3]$$

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđenja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda u g

3.1.6. Određivanje udjela reducirajućih šećera

Metoda za određivanje udjela reducirajućih šećera zasniva se na procesu redukcije Fehlingove otopine, koja se provodi titracijom koristeći otopinu reducirajućih šećera prisutnih u medu. Kao indikator u ovom postupku koristi se metilensko modro bojilo, koje omogućava precizno određivanje krajnje točke titracije. (International Honey Commission, 2009)

Aparatura i pribor:

- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- laboratorijske čaše, 100 i 250 mL
- menzura, 100 mL
- bireta
- stakleni lijevci
- stakleni filter
- porculanski filter
- odmjerne tikvice, 100 i 300 mL
- Erlenmeyerove tikvice, 100 i 200 mL
- plamenik
- azbestna mrežica
- eksikator

- vodena kupelj, Inko Zagreb
- zračna sušnica tip ST – 01/02, Instrumentaria (Zagreb, Hrvatska)

Reagensi:

1) Fehlingova otopina

Otopina A: Otopinu je potrebno pripremi 24 sata prije titracije. 69,28 g bakrenog sulfata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) se otopi u destiliranoj vodi i napuni se do jedne litre.

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

2) Standardna otopina invertnog šećera ($\gamma = 10$ g/L vode)

Za pripremu standardne otopine potrebno je izvagati 9,5 g čiste saharoze koja se zatim pomiješa sa 5 mL klorovodične kiseline (oko 36,5 %). Otopina se nadopuni destiliranom vodom do volumena od 100 mL. Otopinu je potrebno pohrani nekoliko dana, ovisno o temperaturi. Ako je temperatura od 12 °C do 15 °C, može stajati do sedam dana, ako je temperatura od 20 °C do 25 °C može stajati 3 dana. Nakon stajanja, otopina se nadopuni vodom do volumena od jedne litre. Zatim slijedi neutralizacija odgovarajućeg volumena otopine s 1 mol/L otopinom NaOH. Za dobivanje standardne otopine potrebno je još razrijediti dobivenu otopinu na koncentraciju od 2 g/L.

3) Otopina metilenskog modrog bojila

2 g metilenskog modrog bojila potrebno je otopiti u destiliranoj vodi, a zatim razrijediti vodom do volumena od jedne litre.

4) Stipsa (alaun)

Prvo se pripremi hladno zasićena otopina $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ u vodi. Uz neprestano miješanje staklenim štapićem, postupno se dodaje amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna. Alkalnost otopine provjerava se lakmus papirom. Zatim se otopina ostavlja da miruje kako bi se talog slegnuo. Nakon toga se ispire vodom, pri čemu se tekućina dekantira sve dok voda ne pokazuje tek blago pozitivnu reakciju na sulfite, što se provjerava dodavanjem barijeva klorida. Višak vode se uklanja, a dobivena pasta sprema u posudu s čvrstim zatvaračem.

Postupak:

Nakon što se precizno izvaga 2 g homogeniziranog meda (W), prenosi se u odmjernu tikvicu od 200 mL uz pomoć staklenog štapića, gdje se otapa u vodi. Tikvica se zatim dopunjava vodom do oznake.

Zatim se 50 mL ove otopine meda pipetom prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL i dodaje se destilirana voda kako bi se dobila razrijeđena otopina meda.

Nakon toga slijedi standardizacija Fehlingove otopine. Pipetira se 5 mL Fehlingove otopine A, koja se pomiješa s 5 mL Fehlingove otopine B. Ova smjesa treba potpuno reagirati s 0,050 g invertnih šećera, koji se dodaju u obliku standardne otopine invertnih šećera ($\gamma = 2$ g/L) u volumenu od 25 mL.

U svrhu prethodne titracije, 5 mL Fehlingove otopine A odmjeri se pipetom i prenese u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL. Potom se doda 5 mL Fehlingove otopine B, nakon čega se dodaje 7 mL destilirane vode. U smjesu se ubaci mala količina plovuća. Zatim se iz birete postupno dodaje 15 mL razrijeđene otopine meda. Ova smjesa se zagrijava do vrenja i održava na toj temperaturi dvije minute. Tijekom vrenja dodaje se 1,0 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila kao indikatora. Titracija se nastavlja dodavanjem razrijeđene otopine meda dok indikator potpuno ne izgubi boju. Cijeli postupak treba biti dovršen u 3 minute, a količina potrošene otopine meda bilježi se kao "X mL".

Slijedi određivanje otopine. 5 mL Fehlingove otopine A prenosi se u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL, nakon čega se dodaje 5 mL Fehlingove otopine B. Potom se ulije (25 mL - "X mL") destilirane vode, uz dodatak male količine plovuća. Iz birete se postepeno dodaje razrijeđena otopina meda tako da nakon završene titracije ostane približno 1,5 mL ("X mL" - 1,5 mL). Dobivena hladna mješavina zagrijava se do vrenja i održava na umjerenom vrenju dvije minute. Tijekom vrenja dodaje se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završava unutar tri minute dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok se ne obezboji. Količina potrošene razrijeđene otopine meda bilježi se kao "Y mL". (International Honey Commission, 2009)

Izračun:

Postotak invertnog šećera izračunava se prema formulama:

$$C = \frac{2}{W} \cdot \frac{1000}{Y} \quad [4]$$

C - invertni šećer, u g

W - masa uzetog uzorka, u g

Y - obujam razrijeđene otopine meda, potrošenoga za određivanje, u mL

3.1.7. Određivanje udjela saharoze

Određivanje udjela saharoze u medu provodi se titracijskom metodom. Metoda se temelji na hidrolizi saharoze, nakon čega se provodi titracija Fehlingove otopine reducirajućim šećerima. Kao indikator promjene boje koristi se metilensko modro bojilo. (International Honey Commission, 2009)

Reagensi:

- 1) Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
- 2) standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
- 3) klorovodična kiselina $c(\text{HCl}) = 6,34 \text{ mol/L}$, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
- 4) otopina natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- 5) 2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila, Kemika d.d. (Zagreb, Hrvatska)

Postupak:

Priprema uzorka kreće sa vaganjem 2 g homogeniziranog meda. Masa se prenese u odmjernu tikvicu i otopi u destiliranoj vodi. Zatim se tikvica nadopuni vodom do volumena 200 mL.

Zatim slijedi hidroliza uzorka. 50 mL pripremljene otopine meda prenese se u odmjernu tikvicu volumena 100 mL, a zatim se doda 25 mL destilirane vode. Uzorak se zagrijava u kipućoj vodenoj kupelji dok ne postigne temperaturu od 65 °C. Temperatura se mjeri toplomjerom uronjenim u otopinu uzorka. Nakon toga, tikvica se izvadi iz kupelji i doda se 10 mL klorovodične kiseline [$c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$]. Otopina se ostavi da se hladi 15 minuta. Kada se temperatura spusti na 20 °C, otopina se neutralizira s 5 mol/L otopinom natrijevog hidroksida uz pomoć lakmus papira koji služi kao indikator. Na kraju, otopina se ponovno ohladi na 20 °C i dopuni destiliranom vodom do volumena od 100 mL, čime se dobije razrijeđena otopina meda.

Nakon što smo dobili razrijeđenu otopinu meda, slijedi određivanje. Postupak se provodi na sličan način kao kod analize reducirajućih šećera, što uključuje prethodnu titraciju i mjerenje količine invertnog šećera prije nego što dođe do procesa inverzije. (International Honey Commission, 2009)

Izračun:

Najprije se izračunava postotak invertnog šećera nakon inverzije koristeći formulu koja se primjenjuje za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije. Količina saharoze izražava se u g/100 g meda i izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$\text{Maseni udio saharoze } \left[\frac{\text{g}}{100 \text{ g}} \right] =$$
$$(\text{količina invertnog šećera nakon inverzije} - \text{količina invertnog šećera prije inverzije}) \cdot 0,95 \quad [5]$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

Na 19. Međunarodnom natjecanju pčelara u ocjeni kvalitete meda – Zzzagimed 2023., provedena je detaljna analiza fizikalno-kemijskih svojstava meda. Analizirano je ukupno 37 uzorka meda od bagrema i 10 uzoraka meda od kestena.

Rezultati sadrže dobivene vrijednosti za ključne fizikalno-kemijske parametre ovih vrsta meda, uključujući maseni udio vode, kiselost, električnu provodnost, te maseni udio saharoze, reducirajućih šećera i hidroksimetilfurfurala.

U nastavku su prikazane tablice koje predstavljaju statističku obradu rezultata analize uzoraka meda. Tablica 2 predstavlja statističku obradu rezultata meda od bagrema, a Tablica 3 predstavlja statističku obradu rezultata meda od kestena.

Grafički prikazi na slikama 2, 3, 4, 5, 6 i 7 predstavljaju rezultate za svaki od analiziranih parametara kod meda od bagrema. Grafički prikazi na slikama 8, 9, 10, 11, 12 i 13 predstavljaju rezultate za svaki od analiziranih parametara kod meda od kestena. Na grafičkim prikazima su također označene standardne vrijednosti iz Pravilnika o medu kako bi se omogućila usporedba s propisanim granicama i osigurala precizna procjena kvalitete svakog uzorka.

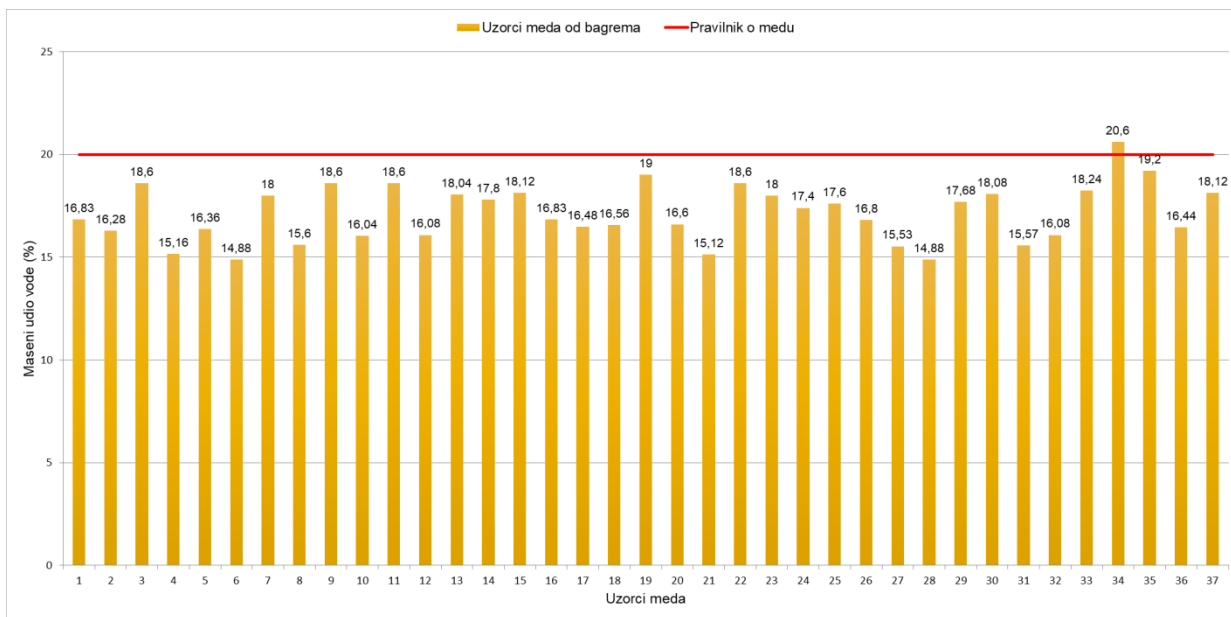
Tablica 2. Statistički parametri rezultata fizikalno-kemijske analize bagremovog meda

	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol/kg)	Električna provodnost (mS/cm)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Maseni udio HMF (mg/kg)
Broj uzoraka	37	37	37	37	37	37
Prosječna vrijednost	17,15	15,57	0,164	72,83	2,40	4,10
Minimalna vrijednost	14,88	9,00	0,105	55,28	0,95	1,19
Maksimalna vrijednost	20,60	32,00	0,240	78,87	8,67	26,46
Standardna devijacija	1,37	5,58	0,037	3,97	1,30	5,77
Varijanca	1,88	31,09	0,001	15,78	1,69	33,29
Koeficijent varijabilnosti	8,01	35,81	22,811	5,45	54,13	140,87

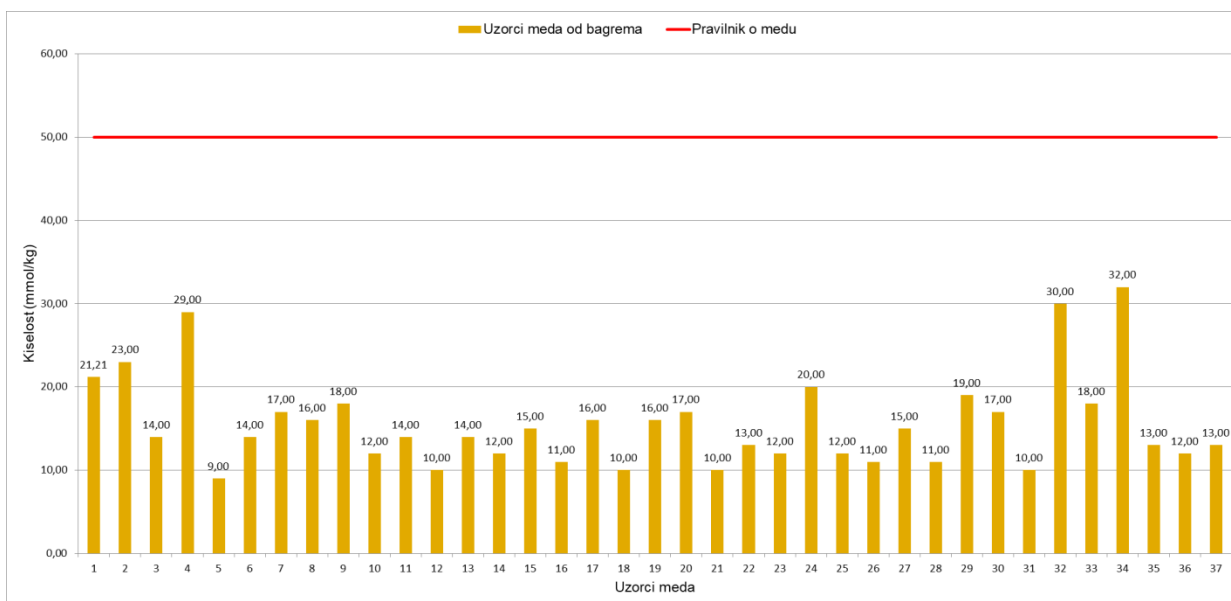
Tablica 3. Statistički parametri rezultata fizikalno-kemijske analize kestenovog meda

	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol/kg)	Električna provodnost (mS/cm)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Maseni udio HMF (mg/kg)
Broj uzoraka	10	10	10	10	10	10
Prosječna vrijednost	17,41	22,00	1,143	70,10	1,72	1,12
Minimalna vrijednost	16,08	17,00	0,981	56,79	1,38	0,49
Maksimalna vrijednost	19,80	34,00	1,299	75,66	1,97	2,38
Standardna devijacija	1,40	5,23	0,122	6,36	0,24	0,58
Varijanca	1,95	27,33	0,015	40,51	0,06	0,33
Koeficijent varijabilnosti	8,03	23,76	10,653	9,08	14,09	51,48

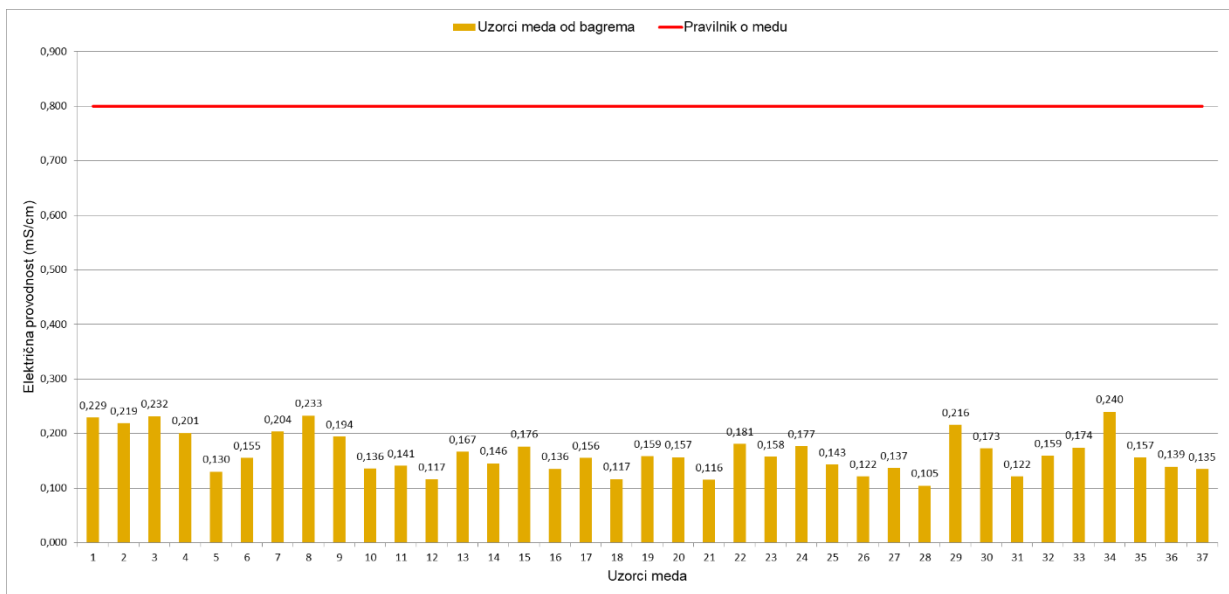
Za prikaz rezultata u tablici 2 i 3 korištena je statistička analiza provedena u Excelu za med od bagrema i kestena. Analiza pokazuje da je maseni udio vode u oba tipa meda stabilan, s niskim koeficijentima varijabilnosti (8,01 % za bagrem i 8,03 % za kesten), što ukazuje na homogenu raspodjelu. Međutim, kiselost pokazuje veću varijabilnost, osobito kod bagremovog meda, kod kojeg je koeficijent varijabilnosti 35,81 %. Također, za električnu provodnost veću varijabilnost ima bagremov med (22,811 %) u usporedbi s medom od kestena (10,653 %), što se može pripisati razlikama u botaničkom podrijetlu. Kod masenog udjela reducirajućih šećera bagremov med pokazuje veću konzistenciju, to jest koeficijent varijabilnosti od 5,45 %, dok je saharoza izrazito varijabilna s koeficijentom varijabilnosti od 54,13 %. Najveća nestabilnost uočena je kod HMF-a za bagrem čiji koeficijent varijabilnosti iznosi čak 140,87 %.



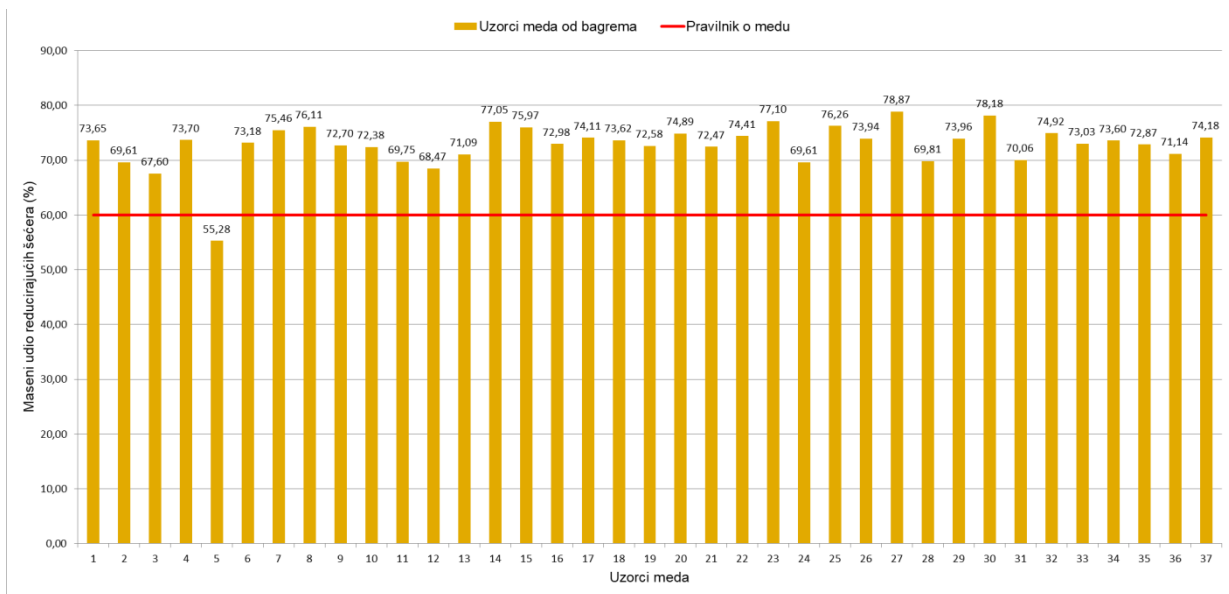
Slika 2. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima masenog udjela vode (%) u medu od bagrema



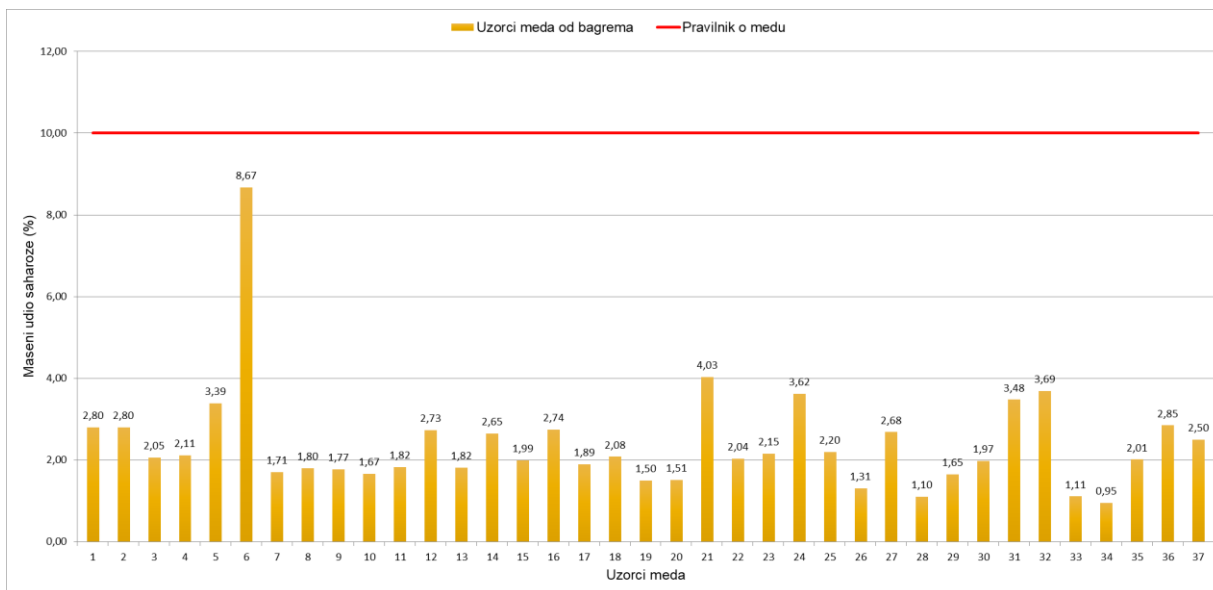
Slika 3. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima kiselosti (mmol/kg) u medu od bagrema



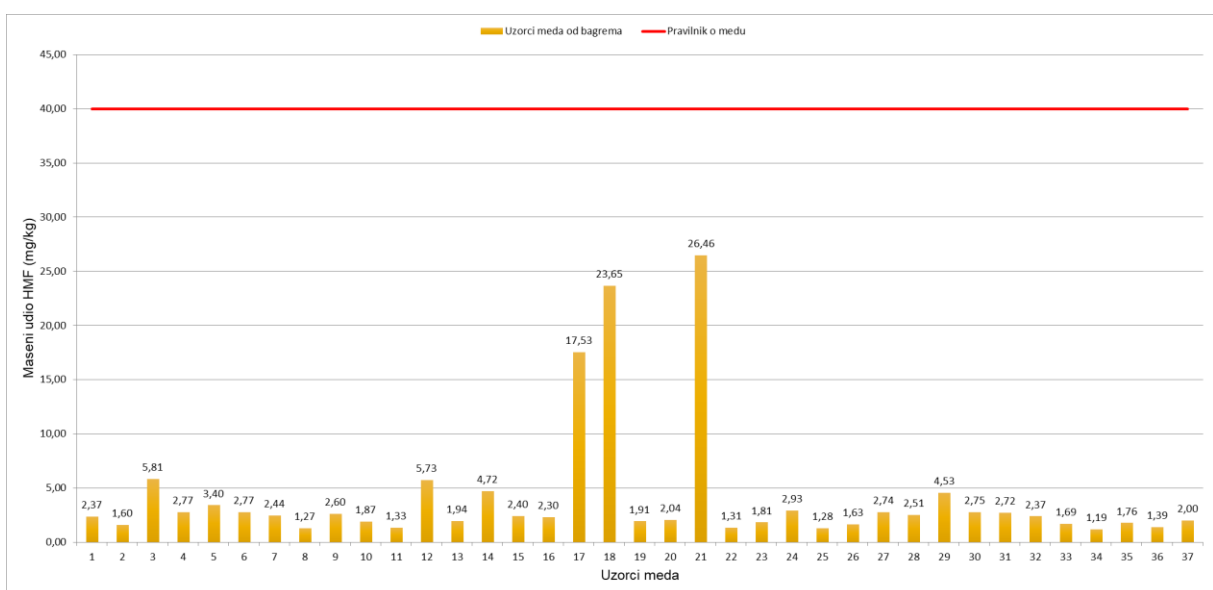
Slika 4. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima električne provodnosti (mS/cm) u medu od bagrema



Slika 5. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima reducirajućih šećera (%) u medu od bagrema



Slika 6. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima saharoze (%) u medu od bagrema



Slika 7. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima HMF-a (mg/kg) u medu od bagrema

Slika 2 predstavlja graf sa masenim udjelima vode 37 ispitanih uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, maseni udio vode mora biti manji od 20 %. Maseni udjeli vode kod ispitanih uzoraka meda od bagrema variraju od 14,88 % do 20,6 % s prosječnom vrijednošću od 17,15 %. Rezultati pokazuju da uzorak broj 34 ne zadovoljava zahtjev u Pravilniku koji se odnosi na maseni udio vode jer njegov maseni udio vode iznosi 20,6 %.

Razlog tomu mogu biti vremenski uvjeti tijekom sezone, stupanj zrelosti meda u košnici, tehnike obrade i uvjeti skladištenja, a previsok udio vode potiče fermentaciju i može ubrzati kvarenje meda (Pavliček i sur., 2022).

U razdoblju od 2019. do 2021. godine Pavliček i sur. (2022) analizirali su različite vrste meda s područja Republike Hrvatske. Ispitali su 30 uzoraka bagremovog meda i dobili rezultate za maseni udio vode koji se kretao u rasponu od 15,3 % do 19,6 %, dok je prosječna vrijednost iznosila 17,2 %.

Nešto niže vrijednosti za maseni udio vode pokazane su u istraživanju Denžić Lugomer i sur. (2017). Ispitivanje se provodilo na 83 uzoraka meda od bagrema u razdoblju od 2012. do 2016. godine prikupljenih na teritoriju Republike Hrvatske, a rezultati se kreću u rasponu od 14,1 % do 18,2 % s prosječnom vrijednošću od 16,4 %.

Slično tomu, Čalopek i sur. (2016) analizirali su različite vrste meda, među kojima su 24 uzorka meda od bagrema prikupljenih tijekom 2011. godine na području Republike Hrvatske. Raspon masenog udjela vode kreće se od 14,8 % do 18,6 % s prosječnom vrijednošću od 16,1 %.

Slika 3 predstavlja rezultate kiselosti analiziranih uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, kiselost meda od bagrema mora biti manja od 50 mmol/kg. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 9 mmol/kg do 32 mmol/kg s prosječnom vrijednošću od 15,57 mmol/kg. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu.

Veliki raspon rezultata kiselosti meda od bagrema dobili su i Pavliček i sur. (2022). Rezultati se nalaze u rasponu od 4 mmol/kg do 25 mmol/kg s prosječnom vrijednošću od 12,4 mmol/kg.

Manji raspon kiselosti dobili su Čalopek i sur. (2016). U tom istraživanju prikazan je raspon kiselosti meda koji se kreće se od 7 mmol/kg do 12 mmol/kg s prosječnom vrijednošću od 8,88 mmol/kg.

Slika 4 predstavlja graf sa rezultatima električne provodnosti uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, električna provodnost meda od bagrema mora biti manja od 0,8 mS/cm. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 0,105 mS/cm do 0,240 mS/cm s prosječnom vrijednošću od 0,164 mS/cm. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika

o medu.

Vrlo sličnu prosječnu vrijednost električne provodnosti meda od bagrema dobili su Čalopek i sur. (2016) i Pavliček i sur. (2022) u svojim istraživanjima. Međutim, u istraživanju kojeg su provodili Pavliček i sur. (2022) raspon rezultata je veći i kreće se od 0,07 mS/cm do 0,33 mS/cm.

Također, veći raspon električne provodnosti dobili su i Denžić Lugomer i sur. (2017), a on iznosi od 0,10 mS/cm do 0,51 mS/cm uz prosječnu vrijednost od 0,22 mS/cm.

Sva navedena istraživanja pokazuju najnižu prosječnu vrijednost za električnu provodnost meda od bagrema u usporedbi sa ostalim ispitanim vrstama meda.

Slika 5 predstavlja masene udjele reducirajućih šećera analiziranih uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, maseni udio reducirajućih šećera meda od bagrema mora biti veći od 60 %. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 55,28 % do 78,87 % s prosječnom vrijednošću od 72,83 %. Uzorak broj 5 odstupa od zahtjeva Pravilnika o medu. Niži sadržaj reducirajućih šećera može ukazivati na krivotvorenje meda.

Slične rezultate dobili su Pavliček i sur. (2022) u rasponu od 62,8 % do 83,2 % s prosječnom vrijednošću od 73,3 % i Čalopek i sur. (2016) čiji su rezultati u rasponu od 66,9 % do 74,0 % s prosječnom vrijednošću od 70,6 %. Svi uzorci navedenih istraživanja odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu.

Slika 6 predstavlja graf sa masenim udjelima saharoze uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, maseni udio saharoze meda od bagrema mora biti manji od 10 %. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 0,95 % do 8,67 % s prosječnom vrijednošću od 2,40 %. Svi ispitanii uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu. Uzorak broj 6 ima značajno višu vrijednost saharoze od ostalih uzoraka.

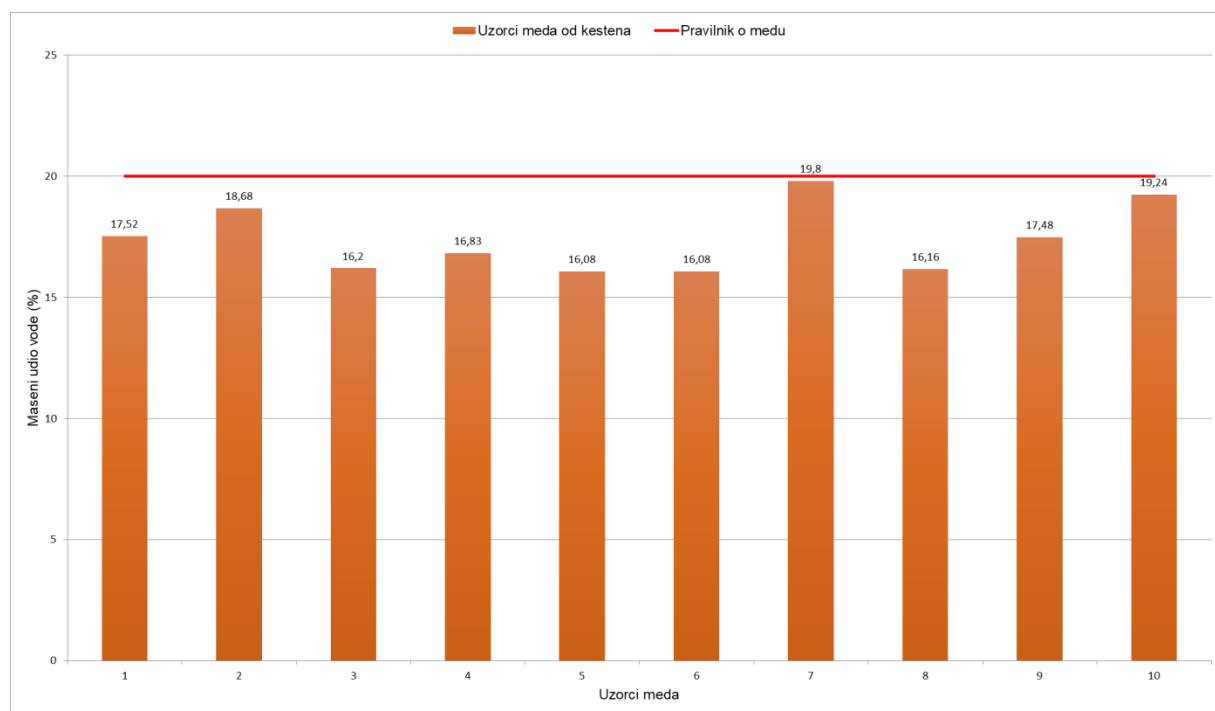
Pavliček i sur. (2022) navode rezultate širokom rasponu, od < 0,5 % do 9,5 % s prosječnom vrijednošću od 2,90 %. Nešto nižu prosječnu vrijednost navode Čalopek i sur. (2016) od 1,55 % s rasponom od 0,05 % do 4,59 %.

Slika 7 predstavlja masene udjele HMF-a analiziranih uzoraka meda od bagrema. Prema Pravilniku o medu, maseni udio HMF-a meda od bagrema mora biti manji od 40 mg/kg. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 1,19 mg/kg do 26,46 mg/kg s prosječnom vrijednošću od 4,10 mg/kg. Svi ispitanii uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu. Uzorci 17, 18 i 21 imaju nešto više vrijednosti HMF-a od ostalih uzoraka (17,53 mg/kg; 23,56 mg/kg; 26,46 mg/kg). Mogući razlozi za povišene vrijednosti HMF-a su zagrijavanje meda, predugo i nepravilno skladištenje i krivotvorenje meda (Šarić i sur., 2008).

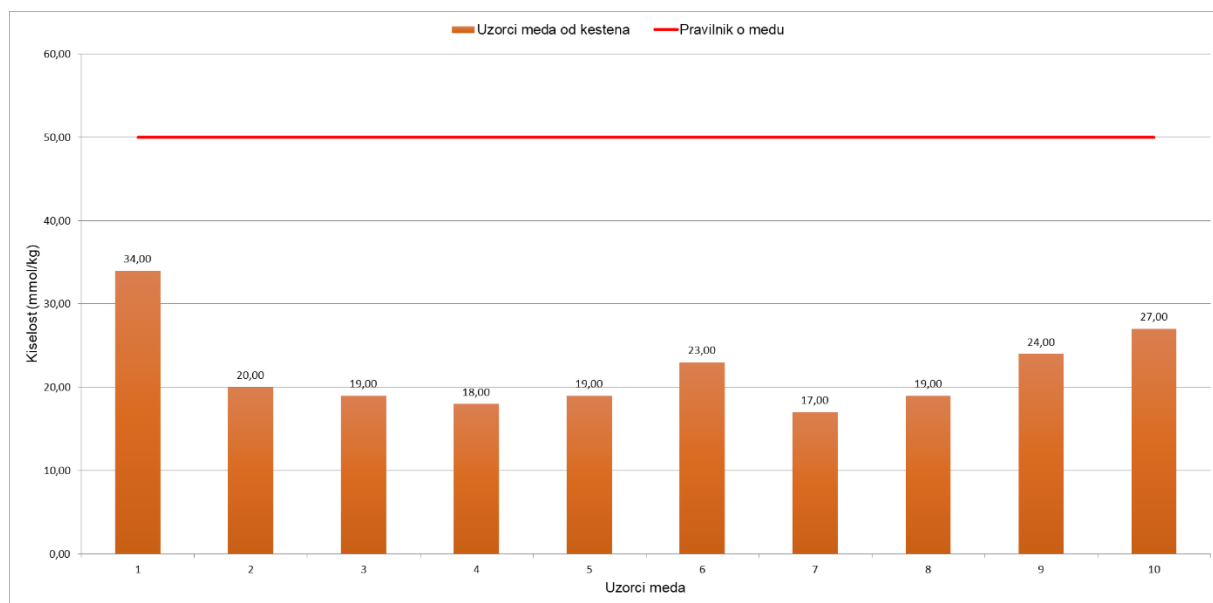
Analizom HMF-a u medu od bagrema Denžić Lugomer i sur. (2017) dobili su rezultate s prosječnom vrijednošću od 2,5 mg/kg, dok Čalopek i sur. (2016) navode prosječnu vrijednost od 6,22 mg/kg.

Najveći raspon rezultata HMF-a u bagremovom medu dobivaju Pavliček i sur. (2022). Raspon se kreće od 1,2 mg/kg do 96,6 mg/kg s prosječnom vrijednošću od 23,8 mg/kg. U tom istraživanju 5 od 30 uzoraka meda od bagrema nisu u skladu sa standardima Pravilnika o medu te navode da je HMF najčešći uzrok nesukladnosti uzoraka.

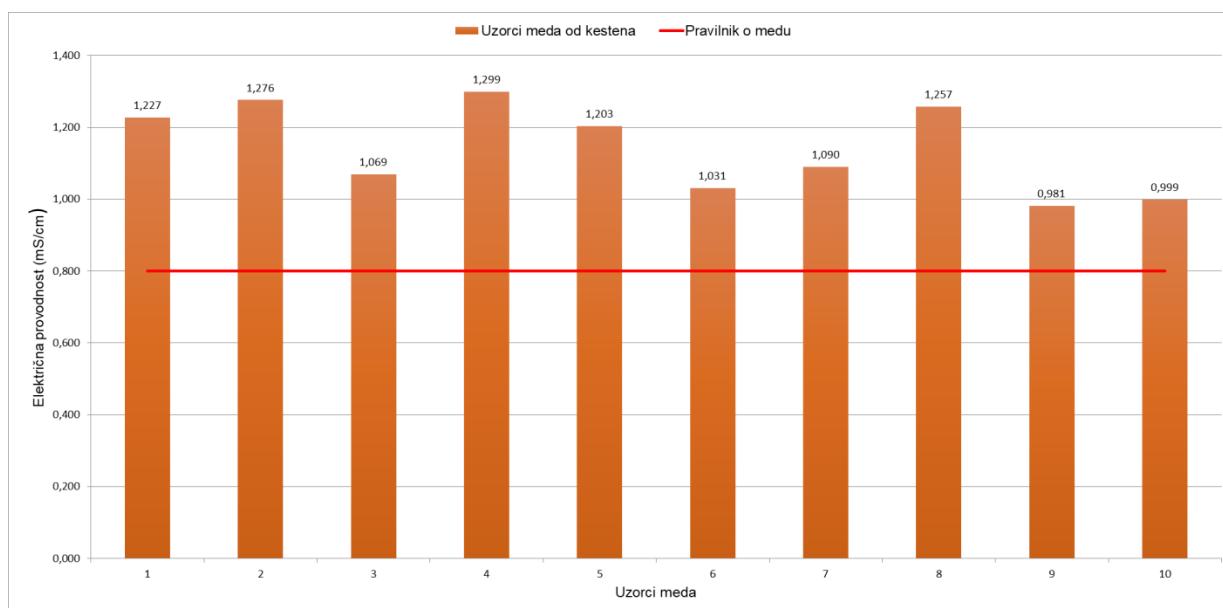
Ukupno 2 uzorka meda od bagrema odstupaju od zahtjeva Pravilnika o medu. Preostalih 35 uzorka odnosno 94,6 % u skladu je s Pravilnikom o medu.



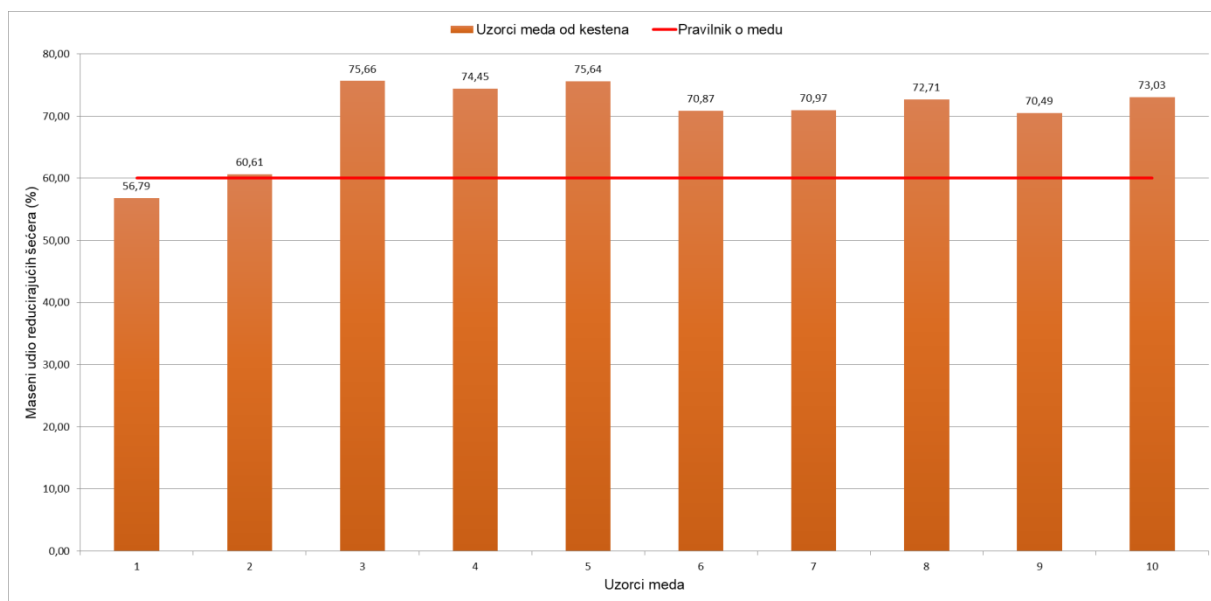
Slika 8. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima masenog udjela vode (%) u medu od kestena



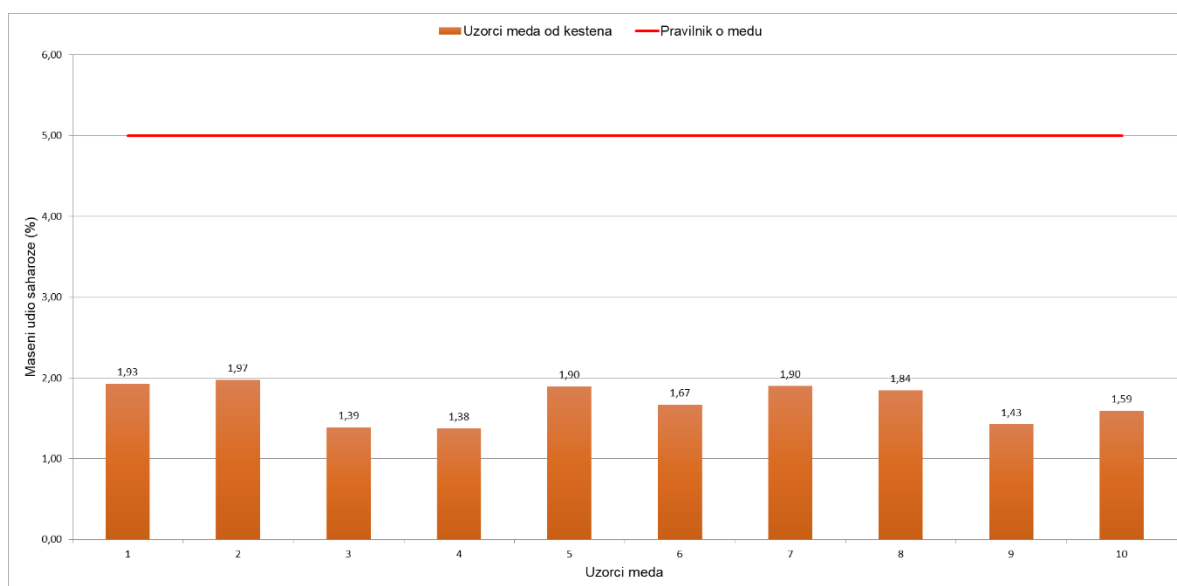
Slika 9. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima kiselosti (mmol/kg) u medu od kestena



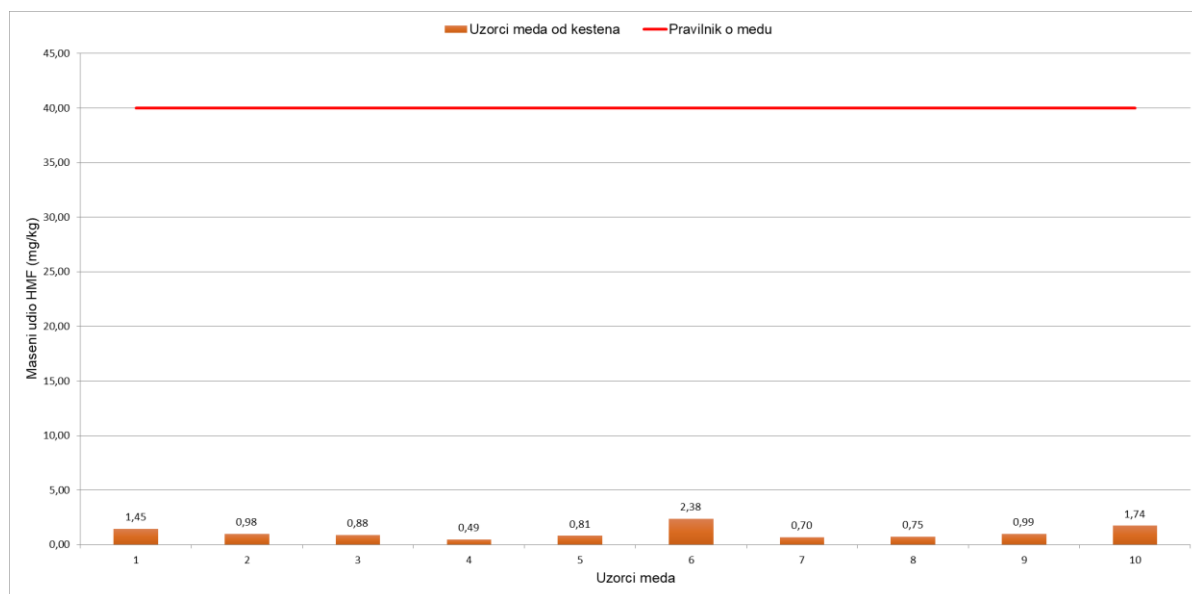
Slika 10. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima električne provodnosti (mS/cm) u medu od kestena



Slika 11. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima reducirajućih šećera (%) u medu od kestena



Slika 12. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima saharoze (%) u medu od kestena



Slika 13. Usporedba zahtjeva iz Pravilnika o medu s izmjerenim vrijednostima HMF-a (mg/kg) u medu od kestena

Slika 8 predstavlja graf koji sadrži masene udjele vode 10 ispitanih uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, maseni udio vode meda od kestena mora biti manji od 20 %. Maseni udjeli vode kod ispitanih uzoraka variraju od 16,08 % do 19,80 % s prosječnom vrijednošću od 17,41 %. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu. Rezultati meda od kestena za maseni udio vode su vrlo slični rezultatima meda od bagrema.

Tijekom istraživanja Pavliček i sur. (2022) ispitano je 10 uzoraka meda od kestena. Rezultati istraživanja pokazuju prosječnu vrijednost za maseni udio vode od 18,1 %.

Istraživanje Denžić Lugomer i sur. (2017) provedeno je na 40 ispitanih uzoraka, a pokazuje prosječnu vrijednost od 16,6 %.

Čalopek i sur. (2016) su u svom istraživanju ispitili 40 uzoraka meda od kestena. Za maseni udio vode prikazan je raspon od 14,8 % do 19,8 % s prosječnom vrijednošću od 16,8 %.

Slika 9 predstavlja rezultate kiselosti analiziranih uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, kiselost meda od kestena mora biti manja od 50 mmol/kg. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 17 mmol/kg do 34 mmol/kg s prosječnom vrijednošću od 22 mmol/kg. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu. Za usporedbu sa medom od bagrema, vrijednost kiselosti za med od kestena je značajno viša što je očekivano jer udio slobodnih kiselina raste porastom pepela u medu.

Vrlo slične rezultate dobili su Pavliček i sur. (2022) sa rasponom od 16,5 mmol/kg do 27 mmol/kg i prosječnom vrijednošću od 20,8 mmol/kg.

Čalopek i sur. (2016) su u svom istraživanju dobili su raspon kiselosti od 7,0 mmol/kg do 31,0 mmol/kg i prosječnu vrijednost od 12,4 mmol/kg.

Slika 10 predstavlja graf sa rezultatima električne provodnosti uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, električna provodnost meda od kestena mora biti veća od 0,8 mS/cm. To nam govori da med od kestena sadrži više mineralnih tvari od ostalih nektarnih medova te se njegova električna provodnost može usporediti sa električnom provodnosti medne rose (Šarić i sur., 2008). Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 0,981 mS/cm do 1,299 mS/cm s prosječnom vrijednošću od 0,143 mS/cm. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu.

Sva prethodno navedena istraživanja pokazuju više vrijednosti za električnu provodnost u usporedbi sa drugim vrstama meda, ali i veći raspon rezultata električne provodnosti za med od kestena u usporedbi sa rezultatima ovog istraživanja.

Najsličnije rezultate dobili su Pavliček i sur. (2022) u rasponu do 0,56 mS/cm do 1,43 mS/cm s prosječnom vrijednošću od 1,06 mS/cm.

Slika 11 predstavlja masene udjele reducirajućih šećera analiziranih uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, maseni udio reducirajućih šećera meda od kestena mora biti veći od 60 %. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 56,79 % do 75,66 % s prosječnom vrijednošću od 70,12 %. Uzorak broj 1 odstupa od zahtjeva Pravilnika o medu, dok je uzorak broj 2 vrlo blizu granice određene Pravilnikom. Kao i kod bagremovog meda, niži sadržaj reducirajućih šećera može ukazivati na krivotvorenje meda. Rezultati meda od kestena za maseni udio reducirajućih šećera su vrlo slični rezultatima meda od bagrema.

Slične rezultate dobili su Čalopek i sur. (2016) čija prosječna vrijednost za reducirajuće šećere meda od kestena iznosi 70,6 % s rasponom od 66,8 % do 74,0 %.

Također, približne rezultate dobili su Pavliček i sur. (2022). Prosječna vrijednost rezultata za reducirajuće šećere u medu od kestena iznosi 72,5 % s rasponom od 66,5 % do 80,1 %. Svi su uzorci u oba istraživanja značajno iznad granice te odgovaraju zahtjevima Pravilnika.

Slika 12 predstavlja graf sa masenim udjelima saharoze uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, maseni udio saharoze meda od kestena mora biti manji od 5 %. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 1,38 % do 1,97 % s prosječnom vrijednošću od 1,70 %. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu.

Pavliček i sur. (2022) prikazuju širok raspon vrijednosti saharoze od < 0,5 % do 4,63 %. Čalopek i sur. (2016) također prikazuju širok raspon od 0,05 % do 6,30 % te navode da 2

od 40 uzoraka meda od kestena ne zadovoljavaju standarde propisane Pravilnikom o medu.

Slika 13 predstavlja masene udjele HMF-a analiziranih uzoraka meda od kestena. Prema Pravilniku o medu, maseni udio HMF-a meda od kestena mora biti manji od 40 mg/kg. Rezultati ispitanih uzoraka kreću se od 0,49 mg/kg do 2,38 mg/kg s prosječnom vrijednošću od 1,12 mg/kg. Svi ispitani uzorci odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu. Za usporedbu sa medom od bagrema, možemo reći da med od kestena pokazuje manju prosječnu vrijednost HMF-a od bagremovog meda.

Analizom HMF-a u medu od bagrema Denžić Lugomer i sur. (2017) dobili su rezultate s prosječnom vrijednošću od 1,8 mg/kg, dok Čalopek i sur. (2016) navode prosječnu vrijednost od 5,40 mg/kg. Pavliček i sur. (2022). prikazuju rezultate u rasponu od 0,7 mg/kg do 30,8 mg/kg s prosječnom vrijednošću od 9,3 mg/kg.

Ukupno 1 uzorak meda od kestena odstupa od zahtjeva Pravilnika o medu. Preostalih 9 uzorka odnosno 90 % u skladu je s Pravilnikom.

5. ZAKLJUČCI

Iz analize fizikalno-kemijskih svojstava 37 uzorka meda od bagrema i 10 uzoraka meda od kestena, dostavljenih za 19. Međunarodnog natjecanja pčelara u kvaliteti meda - Zzzagimed 2023, moguće je donijeti sljedeće zaključke:

1. Jedan uzorak meda od bagrema nije ispunio zahtjeve Pravilnika o medu vezane za maseni udio vode, dok su svi uzorci meda od kestena u potpunosti zadovoljili propisane standarde.
2. Svi uzorci meda od bagrema i meda od kestena zadovoljili su propisane standarde za kiselost i električnu provodnost s time da med od kestena pokazuje više vrijednosti za kiselost i električnu provodnost od meda od bagrema.
3. Po jedan uzorak meda od bagrema i meda od kestena nisu zadovoljili zahtjev propisan Pravilnikom o medu za maseni udio reducirajućih šećera.
4. Svi uzorci meda od bagrema i meda od kestena zadovoljili su propisane standarde za maseni udio saharoze.
5. Iako su unutar propisanih granica Pravilnika o medu, tri uzorka meda od bagrema odskoču od ostalih vrijednosti za HMF.
6. Ukupni rezultati fizikalno-kemijskih analiza provedenih na medu od bagrema ukazuju da je 35 uzoraka (odnosno 94,6 %) u skladu s Pravilnikom o medu.
7. Ukupni rezultati fizikalno-kemijskih analiza provedenih na medu od kestena ukazuju da je 9 uzoraka (odnosno 90 %) u skladu s Pravilnikom o medu.

6. LITERATURA

Aga MB, Sharma V, Dar AH, Dash KK, Singh A, Shams R i sur. (2023) Comprehensive review on functional and nutraceutical properties of honey. *eFood* **4**, e71. <https://doi.org/10.1002/efd2.71>

Al-Waili N, Salom K, Al-Ghamdi A, Ansari MJ (2012) Antibiotic, pesticide, and microbial contaminants of honey: Human health hazards. *Sci. World J.* **2012**. <https://doi.org/10.1100/2012/930849>

Bonerba E, Panseri S, Arioli F, Nobile M, Terio V, di Cesare F i sur. (2021) Determination of antibiotic residues in honey in relation to different potential sources and relevance for food inspection. *Food Chem.* **334**. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127575>

Cianciosi D, Forbes-Hernández TY, Afrin S, Gasparri M, Reboredo-Rodríguez P, Manna PP i sur. (2018) Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules* **23**. <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>

Crane E, Kirk Visscher P (2009) Honey. In *Encyclopedia of Insects*, 2. izd., Elsevier Inc., str. 459–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374144-8.00130-2>

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

Denžić Lugomer M, Pavliček D, Kiš M, Končurat A, Majnarić D (2017) Procjena kakvoće različitih hrvatskih vrsta meda u periodu od 2012. do 2016. *Vet. Stan.* **48**, 93 – 99.

Đukić Z, Stubičar R (2022) Bees and bee products and their uses in ancient Egypt (Summary). *Ekon. Ekohist.* **18**.

Fakhlai R, Selamat J, Khatib A, Razi AFA, Sukor R, Ahmad S i sur. (2020) The toxic impact of honey adulteration: A review. *Foods* **9**. <https://doi.org/10.3390/foods9111538>

IHC (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. <http://www.ihc-platform.net> Pristupljeno 10. kolovoza 2024.

Manickavasagam G, Saaid M, Lim V (2024) Impact of prolonged storage on quality assessment properties and constituents of honey: A systematic review. *J. Food Sci.* **89**, 811–833. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16921>

Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske (n.d.) Pčelarstvo. <https://stocarstvo.mps.hr/pcelarstvo/>. Pristupljeno: 9. rujna 2024.

- Missio da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Costa ACO, Fett R (2016) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.* **196**, 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
- Mohammed MEA (2022) Factors Affecting the Physicochemical Properties and Chemical Composition of Bee's Honey. *Food Rev. Int.* **38**, 1330–1341. <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1810701>
- Morariu ID, Avasilcai L, Vieriu M, Lupu VV, Ioniuc I, Morariu BA i sur. (2024) A Comprehensive Narrative Review on the Hazards of Bee Honey Adulteration and Contamination. *J. Food Qual.* **2024**, <https://doi.org/10.1155/2024/3512676>
- National Honey Board (2005) A Reference Guide to Nature's Sweetener, Colorado, USA. www.honey.com Pristupljeno 28. rujna 2024.
- Ortiz-Gutiérrez M, Olivares-Pérez A, Salgado-Verduzco MA, Ibarra-Torres JC (2016) Measurement of optical activity of honey bee. *Practical Hologr. XXX: Mater. Appl.* **9771**, <https://doi.org/10.1117/12.2211365>
- Pavliček D, Furmeg S, Tkalec VJ, Lugomer MD, Novosel T (2022) Quality control of honey from the Croatian market in the period 2019-2021. *Vet. Stan.* **53**, 513–523. <https://doi.org/10.46419/vs.53.5.15>
- Persano Oddo L, Piro R (2004) Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie* **35**, 38–81. <https://doi.org/10.1051/apido:2004049>
- Plantea (2015a) Bagrem. <https://www.plantea.com.hr/bagrem/> Pristupljeno: 9. rujna 2024.
- Plantea (2015b) Pitomi kesten. <https://www.plantea.com.hr/pitomi-kesten/> Pristupljeno: 9. rujna 2024.
- Pravilnik (2009) Pravilnik o kakvoći uniflornog meda. Narodne novine **122**, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_122_3018.html Pristupljeno 15. srpnja 2024.
- Pravilnik (2015) Pravilnik o medu. Narodne novine **53**, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html Pristupljeno 15. srpnja 2024.
- Seraglio SKT, Silva B, Bergamo G, Brugnerotto P, Gonzaga LV, Fett R i sur. (2019) An overview of physicochemical characteristics and health-promoting properties of honeydew honey. *Food Res. Int.* **119**, 44–66. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.028>

Soares S, Amaral JS, Oliveira MBPP, Mafra I (2017) A Comprehensive Review on the Main Honey Authentication Issues: Production and Origin. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **16**, 1072–1100. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12278>

Svečnjak L, Hegić G, Kezić J, Turšić M, Dražić MM, Bubalo D i sur. (2008) The state of beekeeping in Croatia. *J. Cent. Eur. Agric.* **9**, 475-476.

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

Tappi S, Glicerina V, Ragni L, Dettori A, Romani S, Rocculi P (2021) Physical and structural properties of honey crystallized by static and dynamic processes. *J. Food Eng.* **292**. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110316>

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <http://www.pcelinjak.hr> Pristupljeno 22. kolovoza 2024.

Wang S, Guo Q, Wang L, Lin L, Shi H, Cao H i sur. (2015) Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. *Food Chem.* **172**, 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.044>

Yanniotis S, Skaltsi S, Karaburnioti S (2006) Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *J. Food Eng.* **72**, 372 – 377. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Ana Tadjina 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