

Analiza fizikalno-kemijskih svojstava određenih uniflornih vrsta meda - sezona 2024

Demo, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2025

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:159:228541>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2025.

Luka Demo

**ANALIZA FIZIKALNO-KEMIJSKIH
SVOJSTAVA ODREĐENIH UNIFLORNIH
VRSTA MEDA – SEZONA 2024.**

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.

ZAHVALA

Od srca bi se htio zahvaliti mojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Krpan na iznimnoj susretljivosti, stručnosti i savjetima, koji su mi uvelike olakšali i pomogli pri izradi diplomskog rada. Vaše mentorstvo učinilo je izradu diplomskog rada jednim prelijepim iskustvom na kraju studiranja.

Htio bi se zahvaliti i gđi. Valentini Hohnjec na ogromnoj pomoći, savjetima i divnoj atmosferi prilikom rada u laboratoriju.

Veliko hvala svim kolegama i prijateljima, a najviše svim mojim "Gorilama" koji su mi uljepšali ove studentske dane i koji su studiranje na PBF-u pretvorili u jedno nezaboravno iskustvo, kojeg ću se uvijek rado sjećati.

Hvala svoj mojoj obitelji, mojim stričevima, strini, nećakinji, baki, djedu, tetki i ujaku na svemu što su učinili za mene tokom ovih godina studiranja. Hvala bratu Marku na svojoj pomoći i podršci, ali posebno Hvala mojim roditeljima na strpljenju, razumijevanju i vjerovanju u mene. Učinili ste sve u svojoj moći da savladam sve životne prepreke i da studiram bezbrižno.

Najdražoj Lauri, predivnoj djevojci, najboljoj mami i omiljenoj osobi, neizmjereno hvala na svojoj ljubavi, podršci, razumijevanju i vjerovanju u mene. Motivirala si me i davala mi snage da pređem sve prepreke i riješim sve probleme. Bila si mi i uvijek češ biti stup oslonca kad god je teško i na tome ti od srca Hvala. Tvoja ljubav, požrtvornost i predanost uvijek će mi dati snagu za sve izazove u životu.

Hvala i posebnoj maloj osobi, mojoj Katarini, koja je postala veliki dio moga života i koja me dodatno potaknula i motivirala da budem bolji i da neprestano želim i tražim više.

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: Prehrambeno inženjerstvo

ANALIZA FIZIKALNO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA ODREĐENIH UNIFLORNIH VRSTA MEDA –
SEZONA 2024

Luka Demo, univ. bacc. ing. techn. aliment./0058209452

Sažetak: Med je kompleksan prehrambeni proizvod kojeg pčele (*Apis mellifera*) proizvode od biljnog nektara ili sekreta dijelova biljaka i kukaca, a vrijednost mu proizlazi iz nutritivnog sastava i ljekovitih svojstava. Med se ističe svojim antibakterijskim, antioksidativnim, antivirusnim pa čak i antikancerogenim svojstvima. Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi i analizirati fizikalno-kemijska svojstva sveukupno 57 uzoraka meda, od čega je 47 uzoraka bagremovog meda i 10 uzoraka lipovog meda te usporediti rezultate sa zahtjevima navedenim u Pravilniku o medu. Uzorci su prikupljeni u sklopu natjecanja „Zzzagimed 2024“, a u svim uzorcima mjereni su: maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, udio reducirajućih šećera i saharoze te udio hidroksimetilfurfurala. Rezultati analiza pokazali su da gotovo svi uzorci udovoljavaju standardima propisanim Pravilnikom.

Ključne riječi: fizikalno-kemijska svojstva, kvaliteta, bagremov med, lipov med

Rad sadrži: 43 stranice, 7 slika, 4 tablice, 36 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

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: 20. veljače 2025.

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 Engineering

ANALYSIS OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED UNIFLORAL HONEY TYPES –
SEASON 2024

Luka Demo, univ. bacc. ing. techn. aliment./ 0058209452

Abstract: Honey is a complex food product produced by bees (*Apis mellifera*) from plant nectar or secretions of plant parts and insects. Its value arises from its nutritional composition and medicinal properties. Honey is distinguished by its antibacterial, antioxidant, antiviral, and even anticancer properties. The aim of this study was to determine and analyze the physicochemical properties of a total of 57 honey samples, including 47 samples of acacia honey and 10 samples of linden honey, and to compare the results with the requirements stated in the Honey Regulation. The samples were collected as part of the "Zzzagimed 2024" competition, and the following parameters were measured in all samples: moisture content, electrical conductivity, acidity, the content of reducing sugars and sucrose, and the hydroxymethylfurfural (HMF) content. The analysis results showed that almost all samples comply with the standards prescribed by the Honey Regulation.

Keywords: physicochemical parameters, quality, accaia honey, lime honey

Thesis contains: 43 pages, 7 figures, 4 tables, 36 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

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: February 20th, 2025

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. DEFINICIJA MEDA | 2 |
| 2.2. NASTANAK MEDA | 2 |
| 2.3. VRSTE MEDA | 3 |
| 2.3.1. Nektarni ili cvjetni med | 3 |
| 2.4. POKAZATELJI KAKVOĆE MEDA | 5 |
| 2.5. KEMIJSKI SASTAV MEDA | 6 |
| 2.5.1. Ugljikohidrati..... | 7 |
| 2.5.2. Voda..... | 7 |
| 2.5.3. Proteini i aminokiseline | 8 |
| 2.5.4. Organske kiseline | 8 |
| 2.5.5. Vitamini i minerali | 9 |
| 2.5.6. Antioksidansi | 9 |
| 2.5.7. HMF (hidroksimetilfurfural) | 10 |
| 2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA | 10 |
| 2.6.1. Viskoznost..... | 11 |
| 2.6.2. Gustoća (specifična masa) | 11 |
| 2.6.3. Kristalizacija..... | 11 |
| 2.6.4. Električna provodnost | 12 |
| 2.6.5. Higroskopnost | 13 |
| 2.6.6. Optička aktivnost..... | 13 |
| 2.6.7. Indeks refrakcije | 13 |
| 2.7. PATVORENJE MEDA | 13 |
| 2.8. NUTRITIVNA VRIJEDNOST I FIZIOLOŠKO DJELOVANJE MEDA | 14 |
| 2.9. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. MATERIJALI | 16 |
| 3.2. METODE RADA | 16 |
| 3.2.1. Priprema uzorka meda za analizu | 16 |
| 3.2.2. Određivanje masenog udjela vode u medu | 17 |
| 3.2.3. Određivanje električne provodnosti meda | 18 |
| 3.2.4. Određivanje kiselosti meda | 20 |
| 3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze u medu | 21 |
| 3.2.6. Određivanje masenog udjela hidroksimetilfurfurala | 23 |
| 3.2.7. Obrada podataka | 25 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 26 |

| | |
|--------------------|----|
| 5. ZAKLJUČAK..... | 39 |
| 6. LITERATURA..... | 40 |

1. UVOD

Med je prirodna tvar koju proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) iz nektara cvjetova, a radi se o slatkoj, aromatičnoj i viskoznoj tekućini. Koristi se kao hrana i medicinski proizvod od najranijih vremena. Med je složena smjesa s velikim varijacijama u sastavu i karakteristikama, koje ovise o njegovom geografskom i botaničkom podrijetlu. Njegova glavna obilježja određena su cvjetnim izvorom nektara koji skupljaju pčele. Sastav i kvaliteta meda također ovise o različitim okolišnim čimbenicima tijekom proizvodnje, poput vremenskih uvjeta, vlažnosti unutar košnice, stanja nektara te načina ekstrakcije i skladištenja. Sastav meda mijenja se ovisno o prehrani pčela. Utvrđeno je da med sadrži više od 180 različitih tvari te se smatra važnim dijelom tradicionalne medicine. Med ima brojne primjene i koristi se diljem svijeta u prehrambenim sustavima, religijskim i magijskim obredima te u humanoj i veterinarskoj medicini. Također, med je vrlo važna energetska hrana i koristi se kao sastojak u stotinama prehrambenih proizvoda, osobito u žitaricama i pekarskim proizvodima, zahvaljujući svojoj slatkoći, boji i aromi (Tafere, 2021).

Fizikalno-kemijski parametri meda, poput sadržaja vode, kiselosti, električne provodnosti te udjela šećera i hidrosimetilfurfurala, ključni su za procjenu njegove kvalitete. Oni ne određuju samo nutritivnu vrijednost meda, već i njegovu stabilnost i trajnost. Zbog toga je kontrola kvalitete meda od iznimne važnosti kako bi se osigurao proizvod visoke vrijednosti za potrošače. Osim što omogućuje održavanje standarda u proizvodnji, ona igra ključnu ulogu u sprječavanju krivotvorenja i osiguravanju da med na tržištu ispunjava propisane kriterije sigurnosti i autentičnosti. Kontrola kvalitete meda na tržištu obuhvaća provjeru njegove autentičnosti iz dva aspekta: s aspekta proizvodnog procesa te u pogledu ispravnosti označavanja vrste i/ili geografskog podrijetla. Kvalitativni zahtjevi koje med mora ispuniti propisani su međunarodnim standardima i nacionalnim zakonodavstvom svake zemlje (Bogdanov i Martin, 2002).

Cilj ovog rada bio je analizirati fizikalno-kemijske parametre 57 uzoraka dviju vrsta meda (bagremovog i lipovog) u svrhu natjecanja "Zzzagimed 2024", s naglaskom na kontrolu kvalitete uzoraka. Istraživanje je provedeno upotrebom standardiziranih metoda koje omogućuju precizno određivanje fizikalno-kemijskih parametara. Kvaliteta uzoraka meda kontrolirana je određivanjem masenog udjela vode, električne provodnosti, kiselosti meda, masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze, kao i masenog udjela hidrosimetilfurfurala. Dobivene vrijednosti uspoređene su s parametrima zadanim u Pravilniku o medu (NN 53/15) te s rezultatima iz sličnih prijašnjih istraživanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA MEDA

Prema trenutno važećem Pravilniku o medu (NN 53/2015), u prilogu 1. med se definira kao prirodno sladak proizvod kojeg proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (Pravilnik, 2015).

Codex standard definira med kao prirodno slatku tvar koju pčele medarice (*Apis mellifera*) proizvode od nektara biljaka ili izlučevina živih dijelova biljaka tj. izlučevina kukaca koji sišu sokove na živim dijelovima biljaka, na način da iste skupljaju, preinačuju tako što im dodaju vlastite specifične tvari, odlažu, isušuju, pohranjuju i ostavljaju u saću da sazriju (Codex Alimentarius, 2022).

2.2. NASTANAK MEDA

Med proizvode medonosne pčele od sakupljenog nektara kojeg za razliku od zrelog meda čini 80 % voda. Nektar je vrlo rijedak i proziran, a zbog visokog udjela vode manje je sladak od meda. Pčele pomoću enzima hidroliziraju složene šećere iz nektara u jednostavne, što med čini lakše probavljivim od saharoze. Pčele nakon sakupljanja nektara uz pomoć enzima invertaze, kemijski mijenjaju njegov sastav. Enzim invertazu proizvode žlijezde slinovnice pčela, a ona ubrzava pretvorbu saharoze na jednake dijelove glukoze i fruktoze. Enzim amilaza ubrzava razgradnju amiloze na glukozu. Glukoza oksidaza sudjeluje u razgradnji glukoze na jednostavnije komponente koje utječu na pH i stabilnost meda. Katalaze razlažu vodikov peroksid na vodu i kisik, iako se smatra kako prisustvo vodikovog peroksida ima utjecaj na trajnost meda zbog manjeg udjela vode u medu i zbog niže pH vrijednosti. Pčele nektar prenose u košnice, gdje ga prerađuju dok se količina vode u nektaru ne smanji na 20 %. Nakon toga pčele nektar odlažu u ćelije tj. stanice i dehidriraju ga do udjela vode između 17 i 18 % (Riddle, 2016).

2.3. VRSTE MEDA

Med možemo podijeliti prema podrijetlu ili prema načinu proizvodnje. Prema podrijetlu, razlikujemo cvjetni ili nektarni med i medljikovac ili medun. Cvjetni med je vrsta meda dobivena od nektara biljaka, a medljikovac tj. medun je vrsta meda dobivena uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) ili od sekreta živih dijelova biljaka. Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja razlikuju se: med u saću, med sa saćem ili dijelovima saća, cijedeni med, vrcani med, prešani med, filtrirani med. Med u saću pčele skladište u stanicama svježeg saća ili u satnim osnovama koje su izgrađene isključivo od pčelinjeg voska. Na tržištu ga možemo naći u obliku cijelog saća ili u dijelovima. Med sa saćem ili s dijelovima saća sadrži jedan ili više dijelova meda u saću. Cijedeni med dobiva se cijedenjem otklopljenog saća bez legla. Vrcani med dobiva se centrifugiranjem tj. vrcanjem otklopljenog saća bez legla. Prešani med dobiva se prešanjem saća bez legla. Prešanje se može provesti bez ili uz zagrijavanje do temperature od 45 °C. Filtrirani med je med sa značajno manje peludi, što se postiže uklanjanjem stranih organskih ili anorganskih tvari. Posebnu vrstu meda čini med za industrijsku uporabu. To je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se kasnije prerađuje. Takav med može: imati strani okus ili miris, ili prevrio ili u stanju vrenja, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015).

2.3.1. Nektarni ili cvjetni med

Nektarni ili cvjetni med proizvodi se od nektara. Po kemijskom sastavu nektar možemo definirati kao vodenu otopinu različitih šećera s ponajviše saharoze, glukoze i fruktoze, a radi se o slatkoj tekućini koju izlučuju biljne žlijezde nektarije. Nektarije dijelimo na cvjetne i izvancvjetne ovisno o mjestu gdje se nalaze. Na količinu izlučenog nektara utječu dvije vrste čimbenika: unutarnji i vanjski. Unutarnji čimbenici su povezani s biljkom kao što su: veličina, uzrast, faza razvitka cvijeta, veličina površine nektarije, položaj cvijeta na biljci, biljna vrsta i sorta i sl. Vanjske čimbenike čine: temperatura, vlažnost zraka, zemljišni uvjeti, količina vjetra, dužina dana i dr. (Škenderov i Ivanov, 1986; Sajko i sur., 1996). Odnos pojedinih šećera u nektaru ovisi o vrsti biljke, klimatskim i zemljišnim uvjetima. Osim šećera nektar sadrži i dušikove i fosforne spojeve, organske kiseline, vitamine, različite pigmente, aromatske spojeve, mineralne tvari, enzime poput invertaze i kisele fosfataze te aminokiseline. (Škenderov i Ivanov, 1986; Corbet, 2003).

Nektarni med dijeli se na sortni tj. monoflorni i cvjetni tj. poliflorni med. Cvjetni ili poliflorni med je vrsta meda koja je nastala od više biljnih vrsta, a dok je sortni ili uniflorni med u kojem udio peludnih zrnaca određene biljne vrste ima svojstven okus i miris označene medonosne

biljke i on mora odgovarati najmanjem utvrđenom udjelu peludnih zrnaca pojedine biljne vrste u netopljivom sedimentu. Najmanji udio peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu za pojedine biljne vrste iznosi:

- bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.) – 20 %
- lipa (*Tilia* sp.) – 25 %
- suncokret (*Helianthus annuus* L.) – 40 %
- lucerna (*Medicago sativa*) – 30 %
- kadulja / žalfija (*Salvia officinalis* L.) – 15 %
- pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill.) – 85 %
- vrijes (*Calluna vulgaris* Hull.) – 20 %
- ružmarin (*Rusmarinus officinalis* L.) – 30 %
- lavanda (*Lavandula* sp. L.) – 20 %
- drača (*Paliurus spina-christi* Mill.) – 20 %

Za ostale biljne vrste, udio peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu mora iznositi više od 45 % da se smatra sortnim tj. uniflornim (Mujić i sur., 2014)

2.3.1.1. Lipov i bagremov med

U ovom potpoglavlju opisane su medonosne biljke i vrste meda od kojih su dobiveni uzorci koji su se analizirali u ovom znanstvenom radu, a radi se o različitim uzorcima 2 vrste uniflornog meda: bagremovom i lipovom medu različitih domaćih proizvođača.

Drvo lipe je veoma često u mješovitim šumama i pripada najmedonosnijim biljkama. Najznačajnije odnosno najzastupljenije vrste lipe u Hrvatskoj su: sitnolisna lipa (*Tilia parvifolia* Ehrh.), krupnolisna lipa (*Tilia grandifolia* Ehrh.) i srebrnolisna lipa (*Tilia argentea* Desf.). (Šimić, 1980). Lipa je veoma korisna za proizvodnju meda iz razloga što različite vrste lipe imaju različito vrijeme cvjetanja i čime se produžuje njena korisnost. Velikolisna lipa počinje cvjetati sredinom, a sitnolisna pred kraj lipnja. Prosječno trajanje cvjetanja svake vrste iznosi oko 12 do 18 dana. Iako se drveće lipe smatra općenito jednim od najboljih biljnih vrsta za proizvodnju nektara, veliki broja lipa na jednom području ne mora značiti veliki (bogat) prinos meda. To je zbog različitih faktora koji mogu utjecati na proizvodnju nektara poput temperature, vlažnosti, izloženosti suncu, kretanja zraka i uvjeta tla. Niske ili promjenjive temperature kao i intenzivne oborine tijekom sezone cvjetanja obično rezultiraju oskudnošću nektara lipe budući da cvjetovi lipe imaju izložene nektarije koje lako presuše uslijed puhanja vjetra ili mogu biti oprane kišom (Was i sur., 2011).

Pčele s velikolisnih i malolisnih lipa sakupljaju samo cvjetni prah zbog toga što vjetar i sunce isuše nektar prije nego ga pčele pokupe budući da su čašice lipovog cvijeta plitke. Lipa može poslužiti kao izvor nektara samo ako raste zaštićena od vjetra i sa dovoljnom količinom vlage u tlu, kao što je to kod srebrnolisne lipe koja cvjeta kasnije i kad zamedu ima obilnu pašu kao i bagrem. Na području Hrvatske, veće površine pod lipom nalaze se u Bilogori. Lipov med je svijetlo žute do blago zelenkaste boje, ugodnog i malo gorkastog okusa, s izrazitim mirisom po cvijetu. Smatra se da je ljekovit. Sporo kristalizira, počinje kristalizirati u srednje čvrste kristale tek nakon dva do tri mjeseca (Šimić, 1980).

Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) je vrsta drva koja počinje cvjetati u drugoj polovici svibnja i početkom lipnja, ovisno o nadmorskoj visini. Cvjetanje traje oko 10 do 12 dana. Prvo počinje mediti na nižim, zaštićenijim terenima, a kasnije na višim. Korištenjem razlika u nadmorskoj visini period paše bagrem može se produžiti, što ukupno može trajati i do 20 dana. Bagremova paša često zna biti slaba jer su u vrijeme cvjetanja u kontinentalnim krajevima vremenski uvjeti često nepovoljni (hladno i kišovito ili jako toplo i vjetrovito). Najveće bagremove šume u Hrvatskoj nalaze se u Baranji, Podravini i na Moslavačkoj gori. Čisti bagremov med, bez ikakvih drugih primjesa, vrlo je svijetle boje, staklasto proziran, praktički bezbojan. Slabog je mirisa, vrlo je blag i ugodan, po okusu malo podsjeća na sok od bagrema. Zreo bagremov med je gust, na niskoj temperaturi je ljepljiv i isteže se poput tijesta. Ova vrsta meda rijetko kristalizira, sadrži više voćnog nego groždanog šećera pa je vrlo dugo u tekućem stanju (zna ostati tekuć i po godinu dana). Često u bagremovom medu bude primjesa drugih vrsta, najčešće voćnog meda (Šimić, 1980).

2.4. POKAZATELJI KAKVOĆE MEDA

Prema prilogu 2. Pravilnika o medu (NN 53/2015) med se sastoji od različitih šećera, uglavnom fruktoze i glukoze, ali i drugih tvari kao što su organske kiseline, enzimi i krute čestice koje dospijevaju u med tijekom njegovog nastajanja. Boja meda varira od skoro bezbojne do tamnosmeđe boje. Med može biti tekuć ili viskoznan, djelomično ili u potpunosti kristaliziran. Aroma meda može varirati, ali mora biti podrijetlom od izvornog bilja. Pri stavljanju na tržište med ne smije imati nikakve dodane sastojke, uključujući prehrambene aditive. Mora biti, koliko je moguće, bez organskih i anorganskih tvari stranih njegovom sastavu. Što se tiče ukupnih šećera u medu, količina fruktoze i glukoze mora iznositi minimalno 60 % za cvjetni med odnosno minimalno 45 % za medljikovac. Maksimalna količina saharoze je najviše 5 g/100 g uz pojedine iznimke poput bagrema, agruma, eukaliptusa gdje je maksimalna dopuštena količina 10 g/100 g i lavande 15 g/100 g. Najveća dopuštena količina vode u medu je 20 %, za vriješak 23 %, a

za med za industrijsku uporabu od vrieska 25 %. Med također ne smije imati više od 0,1 % tvari netopljivih u vodi, osim ako se ne radi o prešanom medu gdje je dopušteno do 0,5 %. Električna provodnost ne bi smjela biti viša od 0,8 mS/cm, odnosno mora biti najmanje 0,8 mS/cm kod medljikovca i meda od kestena. Iznimke čine lipa, vriesak, eukaliptus, planika, čajevac i manuka. Jedan od pokazatelja kakvoće su i slobodne kiseline. U medu smije biti najviše 50 mEq kiseline na 1000 g, odnosno 80 mEq kiseline na 1000 g ako se radi o medu za industrijsku uporabu. Još jedan važan faktor je hidroksimetilfurfural (HMF), čija razina ne smije prelaziti 40 mg/kg, osim kod medova s označenim podrijetlom iz regija tropske klime za koje je maksimalna vrijednost HMF-a 80 mg/kg (Pravilnik, 2015).

2.5. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med je namirnica koja sadrži oko 200 različitih spojeva, a sastoji se ponajviše od šećera, vode i drugih tvari kao što su proteini (točnije enzimi), organske kiseline, vitamini (posebice vitamin B6, tiamin, niacin, riboflavin i pantotenska kiselina), mineralne tvari (kalcij, bakar, željezo, magnezij, mangan, fosfor, kalij, natrij i cink), pigmenti, fenolni spojevi, veliki broj različitih hlapljivih spojeva i čvrste čestice dobivene tijekom skupljanja meda (da Silva i sur., 2016). U tablici 1. prikazan je prosječan kemijski sastav meda prema različitim istraživanjima (Mujić i sur., 2014).

Tablica 1. Prosječan kemijski sastav meda prema različitim istraživanjima (Mujić i sur., 2014)

| Sastojak | NHB (2005) | Krell, 1996. | Bogdanov (1999) |
|------------------------------|------------|--------------|-----------------|
| Voda (g) | 17,2 | 17,2 | 17,2 |
| Energija (cal) | 304 | | |
| Ukupno ugljikohidrata | | | |
| Fruktoza (g) | 38,38 | 38,2 | 38,19 |
| Glukoza (g) | 30,31 | 31,3 | 31,28 |
| Maltoza (g) | - | 7,2 | 7,31 |
| Saharoza (g) | 1,31 | 1,3 | 0,7 |
| Ostali ugljikohidrati | | 1,5 | |
| Dijetalna vlakna (g) | 0,2 | | |
| Ukupno masti (g) | 0,0 | 0 | |
| Kolesterol (g) | - | 0 | 0 |
| Ukupno proteina (mg) | 168,6 | 0,041 (N) | 0,3 |
| Pepeo (g) | 0,169 | 0,169 | 0,17 |
| Vitamini (mg) | 2,68 | | |
| Minerali (mg) | 68,66 | | 0,2 |

NHB – Nacionalni odbor za med (*engl. National Honey Board*)

2.5.1. Ugljikohidrati

Monosaharidi fruktoza i glukoza čine oko 75 % ukupnih šećera koji su prisutni u medu uz 10 - 15 % disaharida i jako male količine drugih šećera. Šećeri su odgovorni za svojstva meda poput energetske vrijednosti, viskoznosti, higroskopnosti i granulacije. Sami sastav šećera u medu uglavnom ovisi o botaničkom i geografskom podrijetlu meda, a na njega utječu klima, obrada i skladištenje. Koncentracije fruktoze i glukoze, kao i njihov međusobni omjer korisni su pokazatelji za klasifikaciju monofloernih medova. U gotovo svim vrstama meda najveća je koncentracija fruktoze, uz iznimke poput uljane repice i maslačka gdje udio glukoze može biti veći od udjela fruktoze, što dovodi do brze kristalizacije tih vrsta meda. Od disaharida, u medu se mogu pronaći saharoza, maltoza, turanoza, izomaltoza i maltuloza, a od trisaharida maltotrioza te melecitoza (da Silva i sur., 2016).

Glukoza i fruktoza medu daju slatkoću. S obzirom da je fruktoza najzastupljenija i ima visoku slatkoću, ona čini med 1,5 puta slađim od konzumnog šećera. Udio šećera je uz udio vode važan faktor za fermentaciju meda, jer otprilike 95 % šećera u medu može fermentirati. Ukoliko se med pravilno skladišti, a ima udio šećera viši od 83 % i udio vode ispod 17,1 % neće doći do fermentacije (Mujić i sur., 2014).

2.5.2. Voda

Udio vode u medu bitan je parametar kvalitete koji određuje sposobnost meda za očuvanjem svježine i sprječavanjem kvarenja uslijed fermentacije kvasca. Sirovi med može sadržavati manje od 14 % vode, a što je manji udio vode, to je veća percipirana vrijednost meda. Med dobre kvalitete trebao bi se obrađivati s udjelom vode manjim od 20 %. Med s udjelom vode većim od 20 % nije poželjan, jer može početi fermentirati i izgubiti svoju svježinu. Nepasterizirani med fermentira jer je u njemu prisutan divlji kvasac. Međutim, zbog visoke koncentracije šećera u medu, manja je vjerojatnost da će takvi kvasci izazvati fermentaciju ako je udio vode u medu nizak (Tafere, 2021).

Fermentacija meda uzrokovana je djelovanjem osmotolerantnih kvasaca na fruktozu i glukožu, što rezultira stvaranjem etilnog alkohola i ugljikovog dioksida. Alkohol se u prisutnosti kisika može razgraditi na octenu kiselinu i vodu, što će rezultirati kiselim okusom fermentiranog meda. Ključni čimbenik koji je povezan s kvarenjem meda uslijed fermentacije je upravo udio vode, ali aktivitet vode je taj koji kontrolira sam rast mikroorganizama. Aktivitet vode je glavni faktor u sprječavanju tj. ograničavanju rasta mikroorganizama. Poznavanje aktiviteta vode u medu također je potrebno i za predviđanje izmjene vlage meda s okolinom. Udio vode u medu

rezultat je faktora koji utječu na zrenje uključujući faktore poput vremenskih uvjeta i početne količine vode tj. vlage u nektaru. Isto tako, udio vode u medu može se promijeniti i nakon vađenja meda, ovisno o uvjetima skladištenja zbog izmjene vode s okolinom. Udio vode u medu određuje se refraktometrom, koji iako ne daje točan udio vode, predstavlja vrlo jednostavnu i ponovljivu metodu koja se uspješno koristi u rutinskim kontrolama meda (Chirife i sur., 2006).

2.5.3. Proteini i aminokiseline

Aminokiseline čine 1 % sastava meda, a njihov relativni omjer ovisi o podrijetlu meda (nektar ili medljika). Najzastupljenija aminokiselina u medu i peludu je prolin. Osim prolina, druge najčešće aminokiseline prisutne u medu su glutaminska kiselina, alanin, fenilalanin, tirozin, leucin i izoleucin. U medu prolin čini 50 do 85 % ukupnih aminokiselina, a potječe uglavnom iz sekreta slinovnica pčela. Koristi se za procjenu zrelosti meda, a u nekim slučajevima za otkrivanje krivotvorenja meda dodatkom šećera (da Silva i sur., 2016).

Aminokiseline sudjeluju u Maillard-ovim reakcijama s reducirajućim šećerima i tvore smeđe obojane produkte koji uzrokuju posmeđivanje meda prilikom skladištenja ili zagrijavanja (Vahčić i Matković, 2009). Mali dio proteina prisutnih u medu čine enzimi poput invertaze (α -glukozidaze), dijastaze, glukoza-oksidaze, katalaze i kisele fosfataze. Ovi enzimi potječu iz više različitih izvora, uključujući nektar kao i izlučevine žlijezda slinovnica i ždrijelnih žlijezda pčela. Dijastaze su skupina enzima koje razgrađuju škrob, a uključuju α - i β -amilazu. Vrlo niska aktivnost dijastaze ukazuje na to da je med bio izložen nepovoljnim visokim temperaturama (Sak-Bosnar i Sakač, 2012).

2.5.4. Organske kiseline

Kiseline su također sastavni dio meda. Neke od organskih kiselina prisutne u medu su: asparaginska, maslačna, limunska, octena, mravlja, fumarinska, glukonska, glutaminska kiselina itd. Najdominantnija kiselina je glukonska. Do njene prisutnosti u medu dolazi razgradnjom šećera djelovanjem enzima glukoza-oksidaze, koji pčele dodaju u med tijekom sazrijevanja. Koncentracije limunske uz glukonsku kiselinu koriste se kao pouzdani parametar za razlikovanje cvjetnog meda od medljikovca (da Silva i sur., 2016). Iako organske kiseline čine samo mali udio tvari u medu (manje od 0,5 %), značajno doprinose njegovim organoleptičkim svojstvima, poput boje i okusa, ali i fizikalno-kemijskim svojstvima, poput pH, ukupne kiselosti i električne provodnosti. Zajedno s drugim tvarima, organske kiseline mogu poslužiti kao pokazatelji fermentacije meda, a osim toga djeluju antibakterijski i antioksidacijski (Mato i sur., 2007).

2.5.5. Vitamini i minerali

Med sadrži različite vitamine, ali u manjim količinama pa se ne smatra značajnim izvorom vitamina za ljudski organizam. Zastupljenost pojedinih vitamina najviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda, budući da su nektar, a pogotovo pelud glavni izvori. Med sadrži veću količinu vitamina B skupine (tiamina-B₁, riboflavina-B₂, nikotinamida-B₃, piroksidina-B₆, pantotenske kiseline-B₅, biotina-B₈ i folne kiseline-B₉), zatim vitamin C te vitamin K. Najveće koncentracije vitamina C se nalaze u medu u saću jer se inače tijekom manipulacije meda gubi. Neka istraživanja pokazala su kako se u medu mogu pronaći i određene količine vitamina E, A i K. Ako se med filtrira, pri čemu dolazi do uklanjanja peludi, količina vitamina u medu znatno će se smanjiti (Vahčić i Matković, 2009).

Udio minerala u medu kreće se od 0,04 % u svjetlijim vrstama meda do 0,2 % u tamnim vrstama meda. Med odražava kemijske komponente biljaka s kojih pčele skupljaju hranu, s toga udio minerala prisutnih u medu ovisi o vrsti tla na kojem su biljke i nektar uzgojeni pa može ukazivati na botaničko podrijetlo određenog meda. Najzastupljeniji element u medu je kalij i čini trećinu ukupne količine minerala u medu. U manjim količinama meda sadrži i natrij, željezo, bakar, silicij, mangan, kalcij i magnezij. Minerali, za razliku od vitamina i aminokiselina, nisu podložni razgradnji uslijed izloženosti toplini, svjetlosti, oksidacijskim tvarima, ekstremnim pH vrijednostima ili drugim čimbenicima koji mogu utjecati na organske hranjive tvari (da Silva i sur., 2016).

2.5.6. Antioksidansi

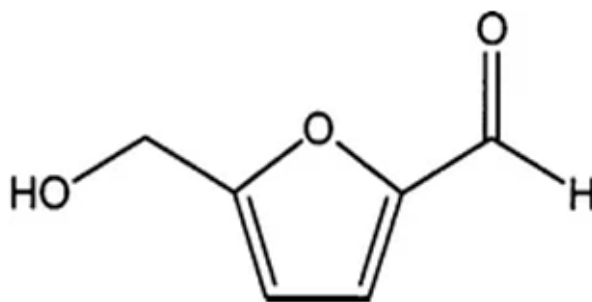
Postoje 2 vrste antioksidansa u medu :enzimski i neenzimski. Enzimski antioksidansi su spojevi poput katalaze i glukoza-oksidade, dok neenzimskim antioksidansima pripadaju organske kiseline, različiti produkti Maillardovih reakcija, aminokiseline, proteini, flavonoidi, fenoli, vitamin E, vitamin C, karotenoidi. Kao izvor neenzimskih antioksidansa služe brojne fitokemikalije prisutne u medu, a njihova količina ovisi o botaničkom podrijetlu meda. Zagrijavanjem se antioksidativna aktivnost meda značajno smanjuje, zbog činjenice da se pri povišenoj temperaturi ne razgrađuju samo vitamini već i druge antioksidativne čestice (Vahčić i Matković, 2009).

Izvor fenolnih spojeva u medu su uglavnom cvjetni nektar i propolis. Mogu se podijeliti u tri skupine: flavonoid aglikoni, benzojeva kiselina i njezini esteri te cimetna kiselina i njezini esteri. Sadržaj flavonoida u medu varira od 60 – 460 µg / 100 g i udio znatno raste u suhim sezonama (Mujčić i sur., 2014). Najčešći flavonoidi u medu su pinocembrin, apigenin, kamferol,

kvercetin, galangin, krisin, pinobanksin, luteolin i hesperitin. Od drugih fenola najviše se ističu galna kiselina, kumarinska, kafeinska, elaginska i ferulična kiselina te njihovi esteri. (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.7. HMF (hidroksimetilfurfural)

Hidroksimetilfurfural (HMF) je heterociklički organski spoj sa šest ugljikovih atoma koji sadrži funkcionalne skupine aldehida i alkohola (hidroksimetil). Struktura prstena temelji se na furanskim jedinicama, dok su dvije funkcionalne skupine (formil i hidroksimetil) povezane na drugom i petom mjestu, što je prikazano na slici 1. Hidroksimetilfurfural je čvrsta, žuta tvar s niskom točkom taljenja, ali vrlo visokom topljivošću u vodi. Nastaje kao produkt razgradnje fruktoze koji se sporo i prirodno stvara tijekom skladištenja meda, a do njegovog znatnog nastajanja dolazi pro zagrijavanju meda. Količina HMF-a u medu koristi se za procjenu količine zagrijavanja kojem je med bio izložen, a što je vrijednost HMF-a viša, smatra se da je kvaliteta meda niža (Tafere, 2021). HMF može nastati i u Maillardovim reakcijama te ne samo dehidracijom fruktoze, već i glukoze u kiselom mediju. HMF se dalje razlaže na levulinsku i mravlju kiselinu. Udio HMF-a u svježem medu je iznimno mali i iznosi ispod 1 mg / kg, ali se značajno povećava ukoliko je temperatura okoliša iznad 20 °C. Unatoč tomu udio HMF-a u svježem medu uglavnom ne prelazi 10 mg / kg, a izrazito visoke razine HMF-a mogu biti pokazatelj krivotvorenja meda (Vahčić i Matković, 2009).



Slika 1. Strukturna formula HMF-a (Tafere, 2021)

2.6. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Med ima brojna fizikalna svojstva koja se usko povezuju s kemijskim svojstvima. U fizikalna svojstva meda ubrajamo kristalizaciju, viskoznost, optička svojstva, električnu provodnost, higroskopnost, indeks refrakcije i specifičnu masu. Brojni čimbenici poput temperature, udjela vode, vrste biljki iz kojih se dobiva med utječu na fizikalna svojstva meda,

a utjecaja mogu imati i pojedini sastojci meda i to istovremeno na nekoliko njih. Zbog toga su određeni fizikalni parametri različiti i specifični za pojedine vrste meda (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.6.1. Viskoznost

Viskoznost (stupanj likvidnosti tj. tekućeg stanja) predstavlja jedno od osnovnih svojstava meda i diktira postupanje s medom tijekom dorade i skladištenja. Na viskoznost utječu sastav meda (najviše od svega udio vode), temperatura, veličina kristala u medu i medonosno bilje od kojeg potiče nektar. Što je udio vode u medu veći, manja je njegova viskoznost. Viskoznost se smanjuje i povećanjem temperature pri konstantnom udjelu vode, a uzrok tome je smanjenje hidrodinamičkih sila i manje molekularnog trenja. Od komponenti meda, osim vode, na viskoznost utječe i sastav ugljikohidrata, gdje veći udio di- i trisaharida doprinosi većoj viskoznosti. Temperatura, uz udio vode, ima najviše utjecaja na viskoznost meda. Porastom temperature viskoznost meda se smanjuje, a taj utjecaj najviše dolazi do izražaja na temperaturi nižoj od 15 °C (Vahčić i Matković, 2009).

2.6.2. Gustoća (specifična masa)

Druga važna fizikalna karakteristika meda je gustoća. Gustoća meda izražava se kao specifična masa meda i ovisi o udjelu vode u medu (Mujić i sur., 2014). Specifična masa meda predstavlja omjer mase meda i mase iste količine vode (Vahčić i Matković, 2009). Veći udio vode u medu rezultira manjom gustoćom meda i uzrokuje izdvajanje takvog meda na površinu tanka u kojem se skladišti u odnosu na med s manjim udjelom vode, koji je gušći odnosno ima veću specifičnu masu. Med ne smije imati manju gustoću od 1,390 g/m³ određenu pri 20 °C, a određivanje se izvodi jednom od standardnih metoda, najoptimalnije piknometrijski (Mujić i sur., 2014).

2.6.3. Kristalizacija

Med kao i svaka prezasićena otopina, kristalizira. Budući da se radi o prezasićenoj otopini glukoze, kristalizacijom suvišne količine glukoze, med spontano prelazi u ravnotežno stanje. Glukoza gubi vodu, postaje glukoza monohidrat i prelazi u kristalni oblik. Sva voda koja je prije bila vezana, postaje slobodna i time se povećava udio vode u nekristaliziranim dijelovima meda (Škenderov i Ivanov, 1986). Kvasci u takvim dijelovima meda uzrokuju fermentaciju, budući da imaju dovoljno vode i šećera. Zbog toga med koji kristalizira može fermentirati brže nego nekristalizirani med. Na sam proces kristalizacije može utjecati i temperatura. Med je

najbolje skladištiti pri temperaturi iznad 10 °C (Riddle, 2016). Med pohranjen na vrlo niskim temperaturama (primjerice -20 °C) stvara fine kristale, dok skladištenje na temperaturi oko sobne (npr. 20 °C) rezultira formiranjem grubljih zrnaca. Pohrana na umjerenim temperaturama, između 4 i 10 °C dovodi do stvaranja kristala miješanih veličina, dok niže temperature uzrokuju nastanak manjih kristala, zbog ograničene pokretljivosti molekula. Proces kristalizacije ne mijenja ni kemijsku ni nutritivnu vrijednost meda, ali se smatra manje poželjnim, pa se za usporavanje kristalizacije med zagrijava. Što je viša temperatura zagrijavanja, moguće je dulje držati kristalizaciju pod kontrolom, no takav proces utječe na okus meda i na sadržaj enzima u medu (Krishnan i sur., 2021).

Sam proces kristalizacije nije uvijek neželjen. Na tržištu postoji i kremasti med, koji nastaje namjerno izazvanom i kontroliranom kristalizacijom. Dok se prirodnom kristalizacijom stvaraju zrnati kristali, kontrolirana kristalizacija proizvodi glatki i kremasti proizvod (Riddle, 2016). Kontrolirana kristalizacija pomaže u dobivanju proizvoda bolje kvalitete i dužeg roka trajanja te u poboljšanju senzorskih i fizičkih svojstava uobičajenog meda (Krishnan i sur., 2021).

2.6.4. Električna provodnost

Električna provodnost je fizikalno svojstvo meda koje se vrlo često koristi u rutinskoj kontroli kvalitete meda. Smatra se veoma dobrim kriterijem za procjenu botaničkog podrijetla i čistoće meda. Med, između ostalog, sadrži tvari poput organskih kiselina i minerala, koje u vodenoj otopini imaju sposobnost disocijacije u ione ili provođenja električne energije (Kropf i sur., 2008). Sama električna provodnost meda definira se kao vodljivost 20 %-tne otopine meda u vodi pri 20 °C, gdje se 20 % odnosi na suhu tvar meda (IHC, 2009).

Mjerenje električne provodnosti neizravno ukazuje na sadržaj pepela u medu, a pepeo u medu daje naznaku o zagađenju okoliša i time ukazuje na geografsko podrijetlo meda. Električna provodnost meda povezana je s koncentracijom mineralnih soli, organskih kiselina i proteina te se pokazala korisnom metodom za razlikovanje meda različitog cvjetnog podrijetla. Ostali čimbenici, poput izvora peludi te vremena skladištenja, također mogu utjecati na električnu provodnost meda. Visoke vrijednosti električne provodnosti ne moraju nužno odgovarati većim količinama pepela u medu. Precizna i točna klasifikacija meda mora se provoditi mjerenjem električne provodnosti u odnosu na optičku rotaciju i mikroskopsku analizu meda (Živkov Baloš i sur., 2018).

2.6.5. Higroskopnost

Visoki udio šećera (uglavnom fruktoze) čini med izrazito higroskopnom tvari. Ovisno o temperaturi, udjelu vlage u zraku i relativnoj vlažnosti, med će apsorbirati ili zadržavati vlagu iz okoline. To svojstvo treba uzeti u obzir prilikom pakiranja, skladištenja i industrijske upotrebe meda. Apsorbiranjem vlage, med postaje razrijeđen i time podložniji fermentaciji. Svojstvo higroskopnosti meda je poželjno u proizvodnji određenih proizvoda u koje se med ugrađuje, posebice onih koji su izloženi zagrijavanju, jer će pomoći u očuvanju mekoće i sprječavanju isušivanja pečenih proizvoda (Machado de-Melo i sur., 2017).

2.6.6. Optička aktivnost

Med ima sposobnost rotacije ravnine polarizirane svjetlosti zahvaljujući svojem sastavu ugljikohidrata. Svaki šećer ima specifičan kut rotacije polarizirane svjetlosti. Neki šećeri, poput fruktoze, rotiraju kut polarizirane svjetlosti ulijevo, što daje negativnu vrijednost optičke rotacije. Drugi šećeri, poput glukoze, svjetlost rotiraju udesno, što daje pozitivnu optičku aktivnost. Ukupna vrijednost optičke rotacije ovisi o koncentraciji različitih šećera u medu (Machado de-Melo i sur., 2017). Istraživanja su pokazala da med s višim udjelom fruktoze ima negativnu specifičnu rotaciju, dok med s višim udjelom glukoze i saharoze ima pozitivnu specifičnu rotaciju (Juszczak i sur., 2009). Zbog većeg udjela fruktoze, nektarni med zakreće svjetlost ulijevo, dok medljikovac, zbog nižeg udjela fruktoze i većeg udjela oligosaharida, zakreće svjetlost udesno (Nanda i sur., 2003).

2.6.7. Indeks refrakcije

Mjerenjem indeksa refrakcije određuje se udio vode odnosno udio topljive suhe tvari u medu. Mjerenje se provodi uređajem koji se naziva refraktometar i radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Mjerenje se obično provodi pri 20 °C, a dobiveni rezultati mogu se razlikovati ovisno o temperaturi mjerenja. Za određivanje udjela vode odnosno topljive suhe tvari u medu moraju se koristiti posebne tablice, budući da se indeksi refrakcije meda razlikuju od izmjerenog indeksa refrakcije za otopinu saharoze iste koncentracije (Vahčić i Matković, 2009).

2.7. PATVORENJE MEDA

Patvorenje hrane podrazumijeva namjerno mijenjanje sastava proizvoda dodavanjem jeftinijih ili manje kvalitetnih sastojaka kako bi se povećala privlačnost i ekonomska isplativost. Med je jedan od najčešće patvorenih prehrambenih proizvoda, pri čemu mu se često dodaju

razni sastojci radi poboljšanja izgleda i okusa (Jaafar i sur., 2020). Patvorenje meda može biti direktno ili indirektno. Direktni način podrazumijeva da se tvari dodaju direktno u med. Do indirektnog patvorenja dolazi kada se pčele hrane tvarima koje izazivaju patvorenje. Takve tvari su industrijski šećeri, a do indirektnog patvorenja dolazi hranjenjem pčela u fazi kada su legla prirodno prisutna. Takvu vrstu patvorenja veoma je teško otkriti. Direktno patvorenje meda provodi se dodavanjem saharoznih sirupa proizvedenih od šećerne repe, sirupa s visokim udjelom saharoze, sladnog sirupa ili dodavanjem industrijskog šećera (glukoze i fruktoze) te sirupa dobivenih iz škroba toplinskom, enzimskom ili kiselinskom obradom (Pećanac i sur., 2023).

Patvorenje meda nije samo problem za pčelare, već predstavlja ozbiljan rizik za zdravlje potrošača. Unos meda obogaćenog šećerima i aditivima može uzrokovati porast razine šećera u krvi, povećavajući rizik od razvoja dijabetesa tipa II, poremećaja lipida u krvi i hipertenzije. Osim zdravstvenih posljedica, patvoreni med donosi i ekonomske izazove. Njegova prisutnost na tržištu narušava povjerenje potrošača u kvalitetu proizvoda, dok pčelari koji ulažu trud u proizvodnju visokokvalitetnog meda, pridržavajući se strogih standarda, nailaze na poteškoće jer potrošači često ne mogu razlikovati autentičan med od patvorenog (Fakhlaei i sur., 2020).

2.8. NUTRITIVNA VRIJEDNOST I FIZIOLOŠKO DJELOVANJE MEDA

Med je cijenjen kako zbog svoje nutritivne vrijednosti, tako i zbog uloge prirodnog zaslađivača. Budući da njegov sastav čine uglavnom ugljikohidrati, prvenstveno fruktoza i glukoza, oni su ti koji osiguravaju većinu njegove energetske vrijednosti. Sa 100 grama meda unosi se oko 1283 kJ (306 kcal), što ga čini odličnim izvorom brze energije. S obzirom na glikemijski indeks, med se smatra zdravijom alternativom u usporedbi sa saharozom. Glavni monosaharid u medu, fruktoza, ima glikemijski indeks od 19, dok je glikemijski indeks saharoze 68. Istraživanja su pokazala negativnu povezanost između glikemijskog indeksa meda i udjela fruktoze, što ukazuje na to da medovi bogati fruktozom mogu imati potencijalnu ulogu u prevenciji određenih bolesti (Machado de-Melo i sur., 2017).

Flavonoidi i fenolne kiseline prisutni u medu imaju značajnu ulogu u očuvanju ljudskog zdravlja zahvaljujući svojim snažnim antioksidativnim i protuupalnim svojstvima. Ove komponente doprinose antimikrobnim svojstvima meda te njegovom potencijalnom antikancerogenom djelovanju protiv različitih vrsta tumora, utječući na molekularne mehanizme povezane s proliferacijom stanica (Hasam i sur., 2020).

Jedan od najranije uočenih pozitivnih učinaka meda je inhibitorno djelovanje na mikroorganizme. Med djeluje baktericidno i bakteriostatski na široki spektar bakterija, od kojih su mnoge i patogene. Inhibicijskom djelovanju meda podliježu čak i bakterije koje su razvile otpornost tj. rezistentnost na antibiotike, ali i različite vrste kvasaca, plijesni i virusa. Faktori odgovorni za antimikrobnu aktivnost meda su: visoki osmotski tlak, niska pH vrijednost i posebice vodikov peroksid koji nastaje enzimskom razgradnjom glukoze tijekom zrenja meda (Bogdanov i sur., 2008).

2.9. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Najvažnija senzorska svojstva meda čine boja, okus i miris, a najviše ovise o biljnom podrijetlu meda kao i o uvjetima prerade i čuvanja. Njihova analiza ima značajnu ulogu u definiranju ukupnih svojstava meda. Na sveukupnu senzorsku procjenu utječe grijanje meda te dulje skladištenje pri višim temperaturama, a rezultati senzorskog ocjenjivanja mogu ukazati i na patvorenje meda, npr. patvorenje dodatkom šećera ili deklariranjem neodgovarajuće vrste meda obzirom na botaničko podrijetlo (Piana i sur., 2004).

Boja je prvi važan atribut meda i kao takva je vrlo važna za komercijalizaciju. Važan je parametar u kvaliteti, prihvaćanju i preferencijama potrošača. Isto tako, boja je jedan od parametara koji najviše varira, a uglavnom je određena botaničkim podrijetlom meda. Ovisi o udjelu pepela, temperaturi na kojoj med ostaje u košnici i vremenu skladištenja (da Silva i sur., 2016). Boja u tekućem medu varira od jasne i bezbojne do tamne ambre ili crne boje. Boja ovisi i o kemijskom sastavu meda, pogotovo o sastavu ugljikohidrata te pojedinih minerala kao što su: bakar, željezo i mangan (Mujić i sur., 2014).

Okus, miris i aroma meda definiraju biljke iz kojih je dobiven nektar. Medonosna biljka sa svojim aromatičnim tvarima te tvarima okusa i mirisa, oblikuje ta senzorska svojstva u medu, kao i gustoću te boju meda. Monoflorni medovi poput repice, bagrema, kestena, lipe, kadulje, vrijeska i sl. uvijek imaju okus koji je karakterističan za biljku od koje je med proizveden. Okus i miris meda međusobno su povezani. Za miris su odgovorne hlapljive komponente (karbonilni spojevi, alkoholi, esteri), a za okus sastojci meda poput ugljikohidrata, aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina. Raspon okusa proteže se od slatkog do gorkog, a ako je med fermentirao, može imati i kiselkasti okus. Nosioci arome su esencijalna ulja, terpeni, aromatični aldehidi i kiseline, a neke aromatične tvari mogu potjecati i od samih pčela (Mujić i sur., 2014).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Zadatak eksperimentalnog dijela ovog rada bio je provesti analizu različitih uzoraka meda, a cilj je bio određivanje njihovih fizikalno-kemijskih parametara. Izvršene analize obuhvaćaju mjerenje masenog udjela vode (%), kiselosti (mmol/kg), električne provodnosti (mS/cm), masenog udjela reducirajućih šećera tj. ukupnog udjela fruktoze i glukoze (%), masenog udjela saharoze (%) i masenog udjela HMF-a odnosno hidroksimetilfurfurala (mg/kg). Ispitivanje je provedeno na uzorcima prikupljenim u sklopu projekta „20. Međunarodno ocjenjivanje meda Zzzagimed 2024“.

Natjecanje je organiziralo Pčelarsko društvo Zagreb, u suradnji s Prehrambeno-biotehnološkim fakultetom u Zagrebu. Svi uzorci meda, dopremljeni su s staklenkama volumena 370 mL zatvorenim metalnim poklopcima (Salopek, 2024).

Pri izradi ovog diplomskog rada, analizirano je 57 različitih uzoraka dvije vrste meda – lipa (10 uzoraka) i bagrem (47 uzoraka). Svi korišteni uzorci prikupljeni su tijekom 2024. godine.

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzorka meda za analizu

Uzorci meda pripremaju se za analizu prema njihovoj konzistenciji. Tekući uzorak meda, prije početka analize nježno se miješa štapićem ili se protrese.

Kod uzoraka granuliranog meda, provodi se zagrijavanje uzorka 30 minuta na 60 - 65 °C. Zatvorena posuda s uzorkom stavlja se u vodenu kupelj. Zagrijavanje se provodi uz povremeno miješanje štapićem ili kružno protresanje, a nakon zagrijavanja slijedi brzo hlađenje.

Ako se određuju dijastaza ili hidroksimetilfurfural, uzorci meda se ne zagrijavaju jer može dovesti do pogrešnih rezultata analize.

Med koji sadrži strane tvari poput voska, dijelova pčela ili saća, zagrijava se u vodenoj kupelji na temperaturi od 40 °C, a potom se procjeđuje kroz tkaninu zagrijanu toplom vodom. Za uzorke meda koji se nalaze u saću, potrebno je otvoriti saće i procijediti med kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i/ili voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na 60 - 65 °C 30 minuta i zatim se promiješa štapićem ili se protrese te se potom brzo ohladi.

Ako se radi o granuliranom medu u saću, takav se uzorak zagrijava kako bi se otopio vosak, med se promiješa i ohladi, a nakon toga se ukloni vosak (IHC, 2009).

3.2.2. Određivanje masenog udjela vode u medu

Princip:

Princip određivanja masenog udjela vode u medu temelji se na refraktometrijskom određivanju. Udio vode u medu (% m/m) je vrijednost koja se određuje refraktometrom. Mjeri se pri konstantnoj temperaturi od 20 °C, a dobiva se iz indeksa refrakcije meda pomoću standardne tablice (Tablica 2.).

Ako se mjerenje indeksa refrakcije izvodi pri temperaturi različitoj od 20 °C, potrebna je temperaturna korekcija. ZA temperaturu višu od 20 °C izmjerenoj vrijednosti dodaje se vrijednost od 0,00023 za svaki °C, a za temperaturu nižu od 20 °C izmjerenoj vrijednosti oduzima se vrijednost od 0,00023 za svaki °C (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- stakleni štapić
- refraktometar Model I, Carl Zeiss (Jena, Njemačka)

Reagensi:

- etanol, 96 %, Gram- mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- destilirana voda

Postupak:

Uzorak se najprije priprema prema postupku opisanom u potpoglavlju 3.2.1. priprema uzorka meda za analizu. Pripremljeni uzorak nanosi se ravnomjerno na površinu prizme refraktometra, koja je prethodno očišćena 96 %-tnim etanolom i osušena. Nakon nanošenja uzorka, refraktometar se zatvori i očitava se indeks refrakcije. Prema izmjerenom indeksu refrakcije meda, iz tablice se očitava odgovarajući maseni udio vode.

Tablica 2. Tablica za očitavanje masenog udjela vode u medu (IHC, 2009).

| Udio vode (g/100 g) | Indeks refrakcije (20 °C) | Udio vode (g/100 g) | Indeks refrakcije (20 °C) | Udio vode (g/100 g) | Indeks refrakcije (20 °C) |
|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 13,0 | 1,5044 | 17,2 | 1,4935 | 21,4 | 1,4830 |
| 13,2 | 1,5038 | 17,4 | 1,4930 | 21,6 | 1,4825 |
| 13,4 | 1,5033 | 17,6 | 1,4925 | 21,8 | 1,4820 |
| 13,6 | 1,5028 | 17,8 | 1,4920 | 22,0 | 1,4815 |
| 13,8 | 1,5023 | 18,0 | 1,4915 | 22,2 | 1,4810 |
| 14,0 | 1,5018 | 18,2 | 1,4910 | 22,4 | 1,4805 |
| 14,2 | 1,5012 | 18,4 | 1,4905 | 22,6 | 1,4800 |
| 14,4 | 1,5007 | 18,6 | 1,4900 | 22,8 | 1,4795 |
| 14,6 | 1,5002 | 18,8 | 1,4895 | 23,0 | 1,4790 |
| 14,8 | 1,4997 | 19,0 | 1,4890 | 23,2 | 1,4785 |
| 15,0 | 1,4992 | 19,2 | 1,4885 | 23,4 | 1,4780 |
| 15,2 | 1,4987 | 19,4 | 1,4880 | 23,6 | 1,4775 |
| 15,4 | 1,4982 | 19,6 | 1,4875 | 23,8 | 1,4770 |
| 15,6 | 1,4976 | 19,8 | 1,4870 | 24,0 | 1,4765 |
| 15,8 | 1,4971 | 20,0 | 1,4865 | 24,2 | 1,4760 |
| 16,0 | 1,4966 | 20,2 | 1,4860 | 24,4 | 1,4755 |
| 16,2 | 1,4961 | 20,4 | 1,4855 | 24,6 | 1,4750 |
| 16,4 | 1,4956 | 20,6 | 1,4850 | 24,8 | 1,4745 |
| 16,6 | 1,4951 | 20,8 | 1,4845 | 25,0 | 1,4740 |
| 16,8 | 1,4946 | 21,0 | 1,4840 | | |
| 17,0 | 1,4940 | 21,2 | 1,4835 | | |

3.2.3. Određivanje električne provodnosti meda

Princip:

Određivanje električne provodnosti tj. vodljivosti temelji se na mjerenju električne otpornosti, koja je obrnuto proporcionalna električnoj vodljivosti. Mjerenje se provodi konduktometrom, a dobiveni rezultati izražavaju se u mS/cm (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- plastične čaše za odvagu uzoraka
- stakleni štapić

- staklena čaša
- odmjerna tikvica volumena 100 mL
- staklena menzura volumena 100 mL
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehtnica, Železniki
- konduktometar Mettler-Toledo 8603, Mettler- Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)

Reagensi:

- destilirana voda

Postupak:

Uzorak se najprije priprema prema postupku opisanom u potpoglavlju 3.2.1. priprema uzorka meda za analizu. Potrebna masa meda odvaže se u plastičnu čašu za odvagavanje pomoću analitičke vage. Odvagani uzorak se otapa u 100 mL destilirane vode na način da se med otapa u manjim količinama destilirane vode i kvantitativno prenosi u odmjernu tikvicu od 100 mL, koja se po završetku postupka nadopuni destiliranom vodom do oznake. Tikvica se protrese kako bi se otopina uzorka homogenizirala te se potom dio otopine izlije u staklenu čašu. Sonda za mjerenje električne vodljivosti uroni se u čašu s uzorkom i izmjeri se električna provodnost pri 20 °C. U slučaju da konduktometar nema automatsku kompenzaciju temperature, a temperatura mjerenja je viša ili niža od 20 °C, provodi se korekcija temperature. Ako je temperatura vodene otopine uzorka viša od 20 °C, dobivenoj vrijednosti oduzima se 3,2 % očitane vrijednosti za svaki stupanj iznad 20 °C. Ako je temperatura vodene otopine uzorka niža od 20 °C, dobivenoj vrijednosti dodaje se 3,2 % očitane vrijednosti za svaki stupanj ispod 20 °C (IHC, 2009).

Električna provodnost izračunava se prema sljedećoj formuli:

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

gdje je:

SH - električna provodnost meda (mS/cm)

K - konstanta elektrode (cm⁻¹)

G – provodnost (mS).

3.2.4. Određivanje kiselosti meda

Princip:

Određivanje stupnja kiselosti u medu temelji se na volumetrijskoj metodi, odnosno na titriranju uzoraka meda otopinom 0,1 M NaOH od postizanja pH vrijednosti 8,3 (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- plastične čaše za odvagu uzoraka
- stakleni štapić
- staklena čaša
- staklena menzura volumena 100 mL
- magnet
- magnetska miješalica
- bireta
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehtnica, Železniki
- pH metar Mettler-Toledo S220, Mettler- Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)

Reagensi:

- otopina natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M (mol/L)}$ bez karbonata, $F=1,0000$
- destilirana voda

Postupak:

Uzorak se najprije priprema prema postupku opisanom u potpoglavlju 3.2.1. priprema uzorka meda za analizu. 10 g pripremljenog uzorka odvažuje se u plastičnu čašu pomoću analitičke vage. Odvažani uzorak otapa se u 75 mL destilirane vode na način da se med otapa u manjim količinama destilirane vode i kvantitativno prenosi u staklenu čašu, koja se po završetku postupka dobro izmiješa sa staklenim štapićem. Otopljeni uzorak se stavlja na magnetsku miješalicu i uranja se pH metar. Uzorak se titrira s 0,1 M otopinom natrijeva hidroksida do postizanja pH vrijednosti 8,3. Očitavanje je potrebno napraviti unutar 120 s od početka titracije odnosno unutar 2 min od početka dodavanja NaOH (IHC, 2009).

Kiselost se izražava u miliekvivalentima kiseline/kg meda i izračunava se prema formuli:

$$Kiselost = V (NaOH) \times 10 \quad [2]$$

gdje je :

V – volumen utrošenog NaOH (mL) za postizanje pH vrijednosti 8,3 u uzorku meda

3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze u medu

Princip:

Udio šećera u medu određuje se pomoću HPLC-a (tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti) s RI detekcijom, a metoda se provodi nakon filtracije otopine. Identifikacija pikova temelji se na vremenu zadržavanja, a kvantifikacija se vrši prema metodi vanjskog standarda na temelju površina ili visine pikova (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- bočice za uzorke za HPLC
- ultrazvučna kupelj, Elmasonic S 40 H, Elma Schmidbauer GmbH (Singen, Njemačka)
- odmjerne tikvice od 100 mL
- pipete volumena 25 mL
- membranski filter za vodene otopine, veličine pora 0,45 µm
- filter nosač za membranske filtere sa špricom
- HPLC sustav (Agilent Technologies 1260 Infinity, Santa Clara, CA, USA) s analitičkom kolonom (Cosmosil, Sugar –D, 4,6 ID x 250 mm, Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan) uz RI detektor (RID 1260, Agilent, Santa Clara, CA, USA)

Reagensi:

- metanol, HPLC razreda čistoće (BDH Prolabo, Lutterworth, UK)
- acetonitril, HPLC razreda čistoće (BDH Prolabo, Lutterworth, UK)

- otopina eluenta za HPLC: otopina acetonitrila i vode omjera 80:20, degazirana
- standardne tvari - fruktoza, glukoza i saharoza
- destilirana voda

Postupak:

1. Priprema otopina standarda:

U odmjernu tikvicu od 100 mL otpipetira se 25 mL metanola. Potom se u 40 mL vode otopi odgovarajuća količina šećera (fruktoza – 2,000 g, glukoza – 1,500 g, saharoza – 0,250 g) i kvantitativno se prenese u odmjernu tikvicu te do oznake nadopuni destiliranom vodom. Otopine standarda se, pomoću šprice i unaprijed postavljenog membranskog filtera, prenese u HPLC bočice za uzorke. Standardne otopine, čuvane u hladnjaku na 4 °C, stabilne su četiri tjedna i šest mjeseci ako su čuvane na -18 °C (IHC, 2009).

2. Priprema otopine uzorka:

Uzorak se najprije priprema prema postupku opisanom u potpoglavlju 3.2.1. priprema uzoraka meda za analizu. Nakon toga se 5 g meda izvaže u čašu i otopi u 40 mL destilirane vode. 25 mL metanola otpipetira se u odmjernu tikvicu i nadopuni se destiliranom vodom do oznake. Otopina uzorka se kvantitativno prenese preko membranskog filtera u HPLC bočicu te se pohrani kao i standardne otopine.

3. HPLC

Ako se koristi prethodno navedena kolona, sljedeći uvjeti osiguravaju zadovoljavajuće razdvajanje:

- brzina protoka – 1,3 mL/min
- mobilna faza – acetonitril (80:20, v/v)
- temperatura kolone i detektora – 30 °C
- volumen standarda – 10 µL
- volumen uzorka – 10 µL

4. Izračun i rezultati

Šećer u medu su identificirani i kvantificirani usporedbom rezultata (retencijsko vrijeme i površina pika) otopina standarda i otopina uzoraka.

Maseni udio reducirajućeg šećera (W , g/100 g) za metodu s vanjskim standardom se izračunava prema formuli:

$$W = \frac{A1 \times V1 \times m1 \times 100}{A2 \times v2 \times m0} \quad [3]$$

gdje je:

A1 - površina pika šećera koji se analizira u otopini uzorka

A2 - površina pika šećera koji se analizira u standardnoj otopini

V1 - volumen otopine uzorka (mL)

V2 - volumen standardne otopine (mL)

m1 - masa šećera (g) u volumenu standardne otopine

m0 - masa uzorka (g)

3.2.6. Određivanje masenog udjela hidroksimetilfurfurala

Princip:

Udio 5-(hidroksimetil)-furan-2-karbaldehida tj. hidroksimetilfurfurala (HMF) određuje se u bistroj, filtriranoj, vodenoj otopini meda primjenom HPLC metode uz UV/VIS-PDA (*engl. photo diode array*) detekciju. Pikovi se identificiraju na temelju zadržavanja, a kvantifikacija se provodi prema metodi vanjskog standarda. Rezultati se izražavaju kao mg/kg, a analiza je provedena metodama opisanim u radu Jeuringa i Kuppersa (1980) i propisima Međunarodne komisije za med (*engl. The International Honey Commission, IHC, 2009*).

Aparatura i pribor:

- stakleni lijevci
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- automatske pipete
- odmjerne tikvice volumena 50 i 100 mL
- staklene epruvete

- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- staklena laboratorijska čaša volumena 50 mL
- membranski filter (Chromafil Xtra filter, PET-45/25 0,45 μm)

Reagensi:

- metanol, HPLC grade (BDH Prolabo, Lutterworth, UK)
- standard 5-(hidroksimetil)-furan-2-karbaldehid (HMF) (Merck)
- destilirana voda

Postupak:

1. Priprema otopina standarda HMF-a:

Pripremaju se vodene otopine standarda HMF-a u koncentracijama 1, 2, 5 i 10 mg/L. Otopine trebaju biti pripremljene na dan korištenja.

2. Priprema otopine uzorka:

Uzorak se najprije priprema prema postupku opisanom u potpoglavlju 3.2.1. priprema uzoraka meda za analizu. 10 g pripremljenog uzorka odvaže se u čašu od 50 mL. Uzorak se otopi u približno 25 mL destilirane vode i kvantitativno se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, koja se po završetku postupka nadopuni destiliranom vodom do oznake. Kako bi se dobio uzorak spreman za kromatografiju, otopina se filtrira kroz membranski filter s veličinom pora od 0,45 μm u vialu za injektiranje.

3. HPLC

Za uspješno razdvajanje koriste se sljedeći kromatografski uvjeti:

- kolona: Luna 5u (C18, 100 A, 250 x 4,6 mm) (Phenomenex, USA)
- pokretna faza: voda: metanol (90/10, v/v), degazirana
- detektor: UV-VIS/DAD (λ 285 nm)
- brzina protoka – 1,0 mL/min.
- volumen standarda – 20 μL
- volumen uzorka – 20 μL

4. Izračun i rezultati

Identifikacija HMF-a provedena je usporedbom vremena zadržavanja razdvojenih spojeva (tR) s vremenom zadržavanja standarda te usporedbom karakterističnog UV/VIS spektra na 285 nm. Kvantitativne vrijednosti HMF-a izračunate su iz jednadžbe baždarnog pravca standarda HMF-a.

Dobivena jednadžba pravca glasi:

$$y = 155,03x \quad R^2=0,99 \quad [4]$$

gdje je:

y - apsorbancija pri 285 nm

x - koncentracija HMF-a (mg/L)

R² – koeficijent determinacije

Koncentracije HMF-a izražene su u mg/kg kao srednja vrijednost dvaju mjerenja.

5. Usporedba rezultata s drugim metodama

Za niske dobivene vrijednosti HMF-a (do otprilike 5 mg/kg), rezultati su slični rezultatima dobivenim White metodom, ali su niži od vrijednosti dobivenih *p*-toludin metodom. Kod dobivenih viših vrijednosti HMF-a (20-40 mg/kg), rezultati sve tri metode se međusobno znatno ne razlikuju.

3.2.7. Obrada podataka

Rezultati dobiveni analizom svih fizikalno-kemijskih parametara za sve uzorke meda obrađeni su statistički korištenjem programa Microsoft Excel pa su tako izračunati prosječna vrijednost, standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti i varijanca što je prikazano u tablicama 3 i 4.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati određivanja fizikalno-kemijskih parametara (maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera – zbroj fruktoze i glukoze, maseni udio saharoze i maseni udio hidrokсимetilfurfurala) različitih uzoraka meda, prikupljeni u sklopu projekta „Zzzagimed 2024“ koji je proveden u suradnji s Prehrambenom-biotehnoškim fakultetom. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima objavljenim u relevantnoj znanstvenoj literaturi te su interpretirani u odnosu na postojeći standard prema Pravilniku o medu iz 2015. godine. Rezultati svih analiza prikazani su u tablicama 3 i 4 te su statistički obrađeni te grafički prikazani prema određenom mjerenom parametru. Tablica 3 prikazuje vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara svih uzoraka bagremovog meda, dok su u tablici 4 prikazane vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara svih uzoraka lipovog meda.

Tablica 3. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara uzoraka bagremovog meda (n=47)

| Broj uzorka | Maseni udio vode (%) | Električna provodnost (mS/cm) | Kiselost (mEq kis./kg) | Maseni udio reducirajućih šećera (%) | Maseni udio saharoze (%) | Maseni udio HMF-a (mg/kg) |
|-------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 5 | 16,64 | 0,1366 | 12,00 | 65,98 | 0,78 | 6,05 |
| 6 | 16,90 | 0,1697 | 14,00 | 69,45 | 1,80 | 3,71 |
| 9 | 15,53 | 0,2630 | 18,00 | 69,87 | 0,50 | 5,58 |
| 14 | 16,56 | 0,1686 | 14,00 | 74,45 | 2,99 | 2,61 |
| 18 | 17,36 | 0,1784 | 13,00 | 61,42 | 1,64 | 1,60 |
| 25 | 17,24 | 0,2120 | 17,00 | 67,13 | 2,12 | 4,22 |
| 26 | 16,83 | 0,3290 | 20,00 | 71,38 | 0,95 | 5,07 |
| 30 | 17,20 | 0,1890 | 19,00 | 61,25 | 0,43 | 11,58 |
| 32 | 16,04 | 0,2130 | 15,00 | 69,54 | 2,27 | 2,47 |
| 40 | 16,72 | 0,1223 | 11,00 | 65,28 | 1,48 | 6,90 |
| 45 | 17,32 | 0,1524 | 13,00 | 68,43 | 0,09 | 1,39 |
| 48 | 17,96 | 0,1420 | 13,00 | 66,66 | 2,27 | 2,85 |
| 49 | 16,28 | 0,2000 | 19,00 | 65,76 | 0,56 | 8,88 |
| 50 | 16,68 | 0,2460 | 16,00 | 74,31 | 3,20 | 6,74 |
| 52 | 16,83 | 0,2050 | 17,00 | 66,57 | 0,96 | 1,67 |
| 53 | 16,64 | 0,2590 | 18,00 | 68,79 | 0,94 | 11,54 |
| 55 | 17,24 | 0,1371 | 13,00 | 68,76 | 0,14 | 3,70 |
| 59 | 16,76 | 0,1829 | 17,00 | 64,72 | 1,34 | 4,08 |
| 71 | 16,00 | 0,1830 | 15,00 | 80,08 | 3,79 | 2,72 |
| 74 | 18,56 | 0,2590 | 21,00 | 58,57 | 2,14 | 13,38 |
| 76 | 16,80 | 0,2540 | 18,00 | 61,42 | 0,46 | 10,77 |

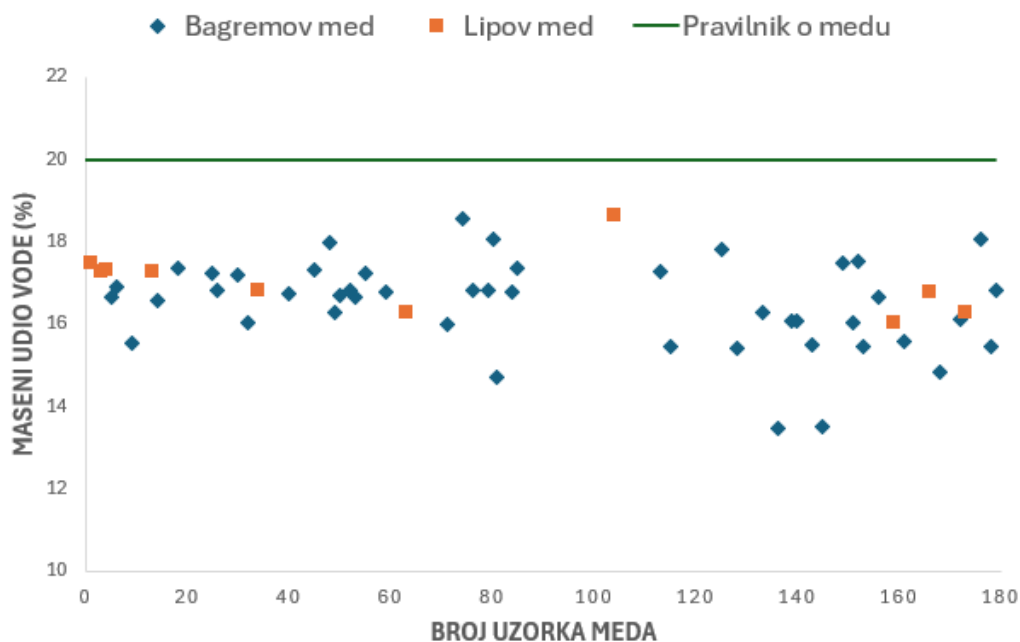
Tablica 3. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara uzoraka bagremovog meda (n=47)

– nastavak

| Broj uzorka | Maseni udio vode (%) | Električna provodnost (mS/cm) | Kiselost (mEq kis./kg) | Maseni udio reducirajućih šećera (%) | Maseni udio saharoze (%) | Maseni udio HMF-a (mg/kg) |
|--------------------------------|----------------------|--|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 79 | 16,83 | 0,1749 | 15,00 | 63,49 | 1,81 | 6,57 |
| 80 | 18,04 | 0,2050 | 22,00 | 61,64 | 0,45 | 3,17 |
| 81 | 14,72 | 0,1542 | 13,00 | 67,80 | 1,19 | 0,51 |
| 84 | 16,76 | 0,2180 | 16,00 | 63,13 | 1,54 | 4,26 |
| 85 | 17,36 | 0,2400 | 17,00 | 61,02 | 0,76 | 3,12 |
| 113 | 17,28 | 0,3550 | 19,00 | 69,02 | 1,04 | 4,54 |
| 115 | 15,43 | 0,2060 | 19,00 | 68,39 | 1,60 | 2,15 |
| 125 | 17,80 | 0,1686 | 18,00 | 70,33 | 0,59 | 5,74 |
| 128 | 15,40 | 0,1485 | 11,00 | 80,70 | 1,05 | 1,33 |
| 133 | 16,28 | 0,1760 | 19,00 | 70,29 | 0,47 | 2,39 |
| 136 | 13,48 | 0,1134 | 11,00 | 62,90 | 0,60 | 11,10 |
| 139 | 16,08 | 0,1569 | 15,00 | 66,09 | 0,78 | 3,94 |
| 140 | 16,08 | 0,1729 | 13,00 | 66,02 | 2,15 | 2,50 |
| 143 | 15,48 | 0,1501 | 12,00 | 71,64 | 5,90 | 2,47 |
| 145 | 13,52 | 0,1367 | 11,00 | 63,74 | 0,79 | 6,67 |
| 149 | 17,48 | 0,2100 | 17,00 | 76,21 | 0,43 | 8,17 |
| 151 | 16,04 | 0,1542 | 15,00 | 67,58 | 1,38 | 2,26 |
| 152 | 17,52 | 0,2360 | 17,00 | 65,75 | 0,89 | 2,33 |
| 153 | 15,43 | 0,1684 | 15,00 | 69,91 | 2,37 | 0,79 |
| 156 | 16,64 | 0,1980 | 15,00 | 67,23 | 0,44 | 2,13 |
| 161 | 15,57 | 0,1684 | 15,00 | 73,49 | 2,55 | 3,84 |
| 168 | 14,84 | 0,1400 | 12,00 | 63,83 | 0,69 | 3,16 |
| 172 | 16,12 | 0,1674 | 14,00 | 69,13 | 1,09 | 1,52 |
| 176 | 18,04 | 0,1940 | 13,00 | 64,16 | 2,35 | 1,84 |
| 178 | 15,47 | 0,1410 | 15,00 | 66,81 | 1,90 | 2,06 |
| 179 | 16,83 | 0,1458 | 14,00 | 75,68 | 1,09 | 2,35 |
| Srednja vrijednost | 16,49 | 0,1894 | 15,45 | 67,78 | 1,42 | 4,43 |
| Standardna devijacija | 1,107 | 0,050 | 2,819 | 4,826 | 1,080 | 3,184 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 6,715 | 26,574 | 18,251 | 7,119 | 76,065 | 71,810 |
| Varijanca | 1,225 | 0,003 | 7,948 | 23,286 | 1,167 | 10,137 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | $\sigma \leq 0,800$, $\sigma \geq 0,800$ | <50,00 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Tablica 4. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara uzoraka lipovog meda (n=10)

| Broj uzorka | Maseni udio vode (%) | Električna provodnost (mS/cm) | Kiselost (mEq kis./kg) | Maseni udio reducirajućih šećera (%) | Maseni udio saharoze (%) | Maseni udio HMF-a (mg/kg) |
|--------------------------------|----------------------|--|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 17,48 | 0,7720 | 23,00 | 65,16 | 1,47 | 0,74 |
| 3 | 17,28 | 0,5420 | 17,00 | 68,17 | 1,63 | 4,75 |
| 4 | 17,32 | 0,5430 | 17,00 | 61,19 | 0,25 | 7,23 |
| 13 | 17,28 | 0,6360 | 23,00 | 64,70 | 0,92 | 2,15 |
| 34 | 16,80 | 0,6760 | 12,00 | 67,44 | 1,01 | 3,46 |
| 63 | 16,28 | 0,9670 | 15,00 | 52,89 | 0,84 | 0,62 |
| 104 | 18,64 | 0,7990 | 52,00 | 66,04 | 0,48 | 8,85 |
| 159 | 16,04 | 1,0230 | 18,00 | 66,43 | 0,59 | 5,35 |
| 166 | 16,76 | 0,7060 | 11,00 | 66,92 | 0,59 | 8,99 |
| 173 | 16,28 | 0,6820 | 17,00 | 61,27 | 2,50 | 3,42 |
| Srednja vrijednost | 17,02 | 0,7300 | 20,50 | 64,02 | 1,03 | 4,56 |
| Standardna devijacija | 0,762 | 0,161 | 11,740 | 4,575 | 0,671 | 3,059 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 4,481 | 21,916 | 57,269 | 7,147 | 65,293 | 67,135 |
| Varijanca | 0,581 | 0,026 | 137,833 | 20,934 | 0,450 | 9,355 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | $\sigma \leq 0,800$, $\sigma \geq 0,800$ | <50,00 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |



Slika 2. Maseni udio vode u uzorcima bagremovog i lipovog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

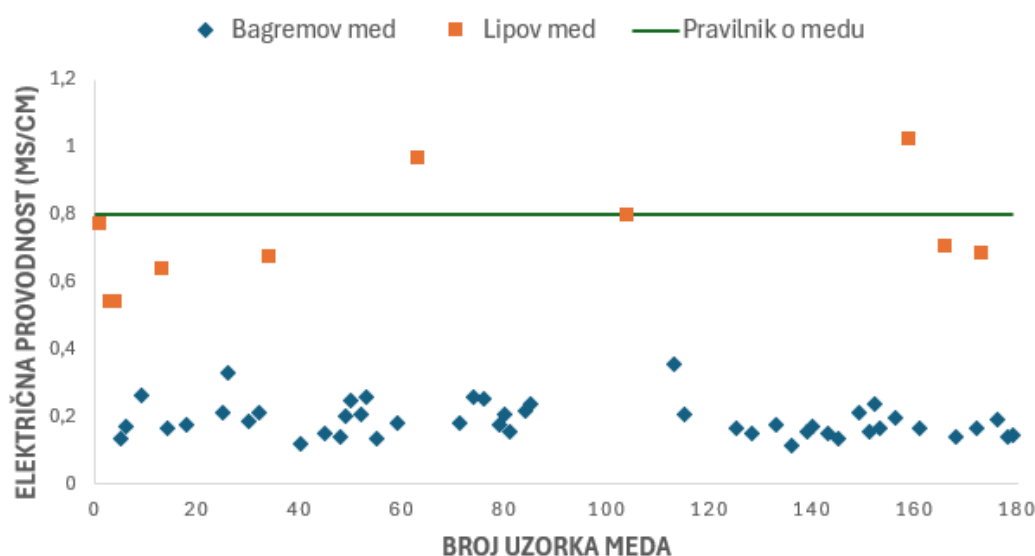
Prema podacima prikazanim u tablici 3 možemo vidjeti kako se maseni udio vode u uzorcima bagremovog meda kreće u vrijednostima između 13,48 % i 18,56 % s prosječnom vrijednošću od 16,49 %. Na grafu sa slike 2 vidimo kako najmanju vrijednost masenog udjela vode kod uzoraka bagremovog meda ima uzorak broj 136 čiji udio vode u medu iznosi 13,48 %, a najveći udio pokazao je uzorak broj 74 sa 18,56 %. Standardna devijacija za maseni udio vode u uzorcima bagremovog meda iznosi 1,107, varijanca 1,225, a dok je koeficijent varijabilnosti izračunom ispao 6,715 %. U tablici 4 prikazani su maseni udjeli vode u uzorcima lipovog meda. Maseni udio vode u uzorcima lipovog meda iznosi od 16,04 % do 18,64 % sa srednjom vrijednošću od 17,02 %. Uzorak broj 159 je uzorak lipovog meda s najmanjim udjelom vode, a najveći je izmjeren kod uzorka broj 104. Standardna devijacija je 0,762, varijanca 0,581, a koeficijent varijabilnosti za uzroke lipovog meda je 4,481 %. Prema prilogu 2. Pravilnika o medu (NN 53/15), najviša dopuštena količina vode u medu iznosi 20 %. Uspoređujući sve analizirane uzorke bagremovog i lipovog meda, možemo vidjeti kako je uzorak s najvišim udjelom vode uzorak broj 104, a radi se o uzorku lipovog meda, dok je uzorak s najmanjim udjelom vode, uzorak broj 136 koji pripada bagremovom medu. Promatrajući grafički prikaz sa slike 2 i podatke iz tablica 3 i 4, vidljivo je kako od 57 ispitivanih uzoraka, svi odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu, budući da su im vrijednosti masenog udjela vode ispod 20 %.

U istraživanju objavljenom 2017. godine, Uršulin–Trstenjak i sur. analizirali su kemijsko-fizikalne parametre 200 uzoraka bagremovih medova s područja istočne i sjeverozapadne Hrvatske te Istre prikupljene tijekom 2009. i 2010. godine. Dobiveni rezultati bili su svi u skladu sa zahtjevima iz Pravilnika o medu, a pokazali su vrijednosti slične vrijednostima dobivenim ovim istraživanjem s nešto višom minimalnom dobivenom vrijednošću i nešto nižom maksimalno dobivenom vrijednošću, dok je prosjek bio sličan. Vrijednosti masenog udjela vode kretale su se između 16,78 % i 17,01 %, s prosječnom vrijednošću od 16,91 %.

Čalopek i sur. (2016) su 2011. godine analizirali 131 uzorak 8 različitih vrsta meda, između kojih je analizirano i 24 uzorka bagremovog meda i 6 uzoraka lipovog meda. Uzorci bagremovog meda imali su srednju vrijednost udjela vode od 16,1 %, dok je raspon udjela vode bio od 14,8 do 18,6 %. Uzorci lipovog meda imali su udio vode između 15,5 i 17,8 %, a srednja vrijednost iznosila je 16,3 %. Rezultati dobiveni u istraživanju podudaraju se s rezultatima koji su dobiveni prilikom izrade ovog rada, za uzorke bagremovog meda, kao i za uzorke lipovog meda, s time da je maksimalno dobivena vrijednost za uzorke lipovog meda nešto niža od maksimalne vrijednosti dobivene prilikom analiziranja uzoraka prikupljenih u sklopu projekta „Zzzagimed 2024“.

Denžić Lugomer i sur. (2017) su u razdoblju između 2012. i 2016. godine analizirali 227 uzoraka različitih vrsta meda između čega i 15 uzoraka lipovog meda. Svi uzorci lipovog meda bili su unutar zahtjeva Pravilnika o medu, a vrijednosti masenog udjela vode kretale su se između 15,3 % i 19,3 % uz srednju vrijednost od 16,7 %. Vrijednosti uzoraka koje su analizirali Denžić Lugomer i sur. (2017), su slične vrijednostima koje su dobivene u ovome radu. Denžić Lugomer i sur. (2017), dobili su malo nižu minimalnu vrijednost te malo višu maksimalnu vrijednost masenog udjela vode, dok je prosječna vrijednost masenog udjela vode lipovog meda nešto veća kod uzoraka koji su analizirani u ovome radu.

Usporedbom rezultata dobivenih u ovome radu, u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2024“ i rezultata iz ostalih navedenih istraživanja možemo zaključiti kako se maseni udio vode u bagremovim i lipovim medovima znatno ne mijenja tijekom godina te kako uzorci tih vrsta meda redovno zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu.



Slika 3. Električna provodnost u uzorcima bagremovog i lipovog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

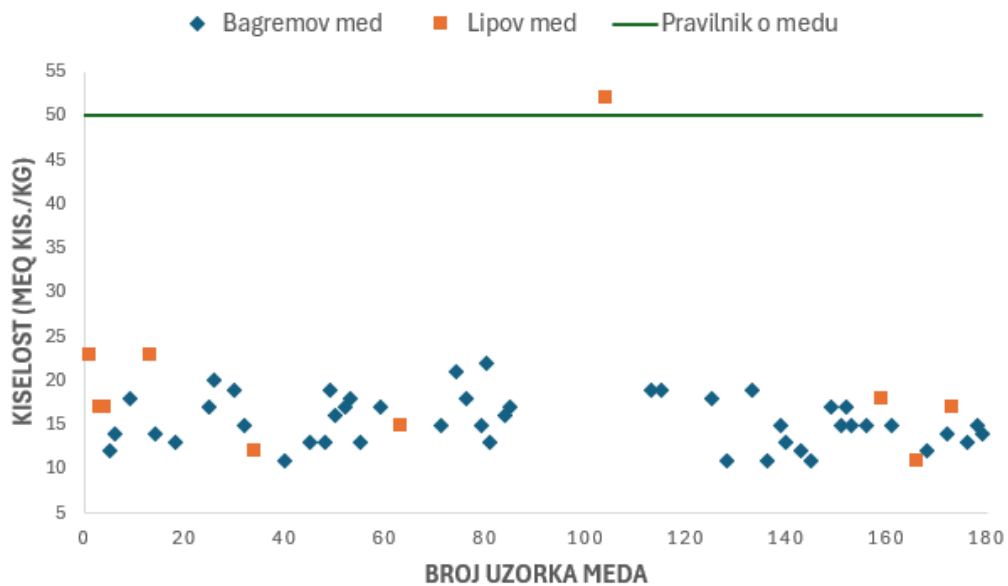
Na slici 3 možemo vidjeti kako je električna vodljivost tj. provodnost uzoraka bagremovog meda sukladna zahtjevima Pravilnika o medu. Svi uzorci bagremovog meda imaju električnu provodnost manju od 0,800 mS/cm kako je zadano Pravilnikom. Električna provodnost uzoraka bagremovog meda kreće se između 0,1134 mS/cm i 0,3550 mS/cm, a prosječna vrijednost iznosi 0,1894 mS/cm. Standardna devijacija iznosi 0,050, varijanca 0,003, a koeficijent varijabilnosti je 2,574 %. Električna provodnost uzoraka lipovog meda varira od 0,5420 mS/cm

do 1,0230 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,7346 mS/cm. Standardna devijacija za uzorke lipovog meda iznosi 0,161, varijanca 0,026 i koeficijent varijabilnosti 21,916 %. Prema prilogu 2 Pravilnika o medu, lipov med nema definirane zahtjeve za električnu provodnost, budući da je naveden pod kategoriju iznimki, stoga niti jedan uzorak nije u neskladu sa zahtjevima Pravilnika. Uzorak broj 136 je uzorak bagremovog meda s najmanjom izmjerenom električnom provodnosti, dok je kod uzoraka lipovog meda najmanja električna provodnost izmjerena kod uzorka broj 3. Minimalna vrijednost električne provodnosti uzorka bagremovog meda, broj 136 je ujedno i najmanja vrijednost električne provodnosti ako promatramo usporedno bagremov i lipov med. Najviša vrijednost električne provodnosti za uzorke bagremovog meda, zabilježena je za uzorak broj 113, što je i najveća izmjerena električna provodnost pri usporedbi uzoraka bagremovog i lipovog meda, a dok je za uzorke lipovog meda uzorak broj 159 pokazao najveću električnu provodnost. Iz dobivenih rezultata, njihovog prosjeka te promatranjem grafa na slici 3, možemo zaključiti kako je električna provodnost veća za uzorke lipovog meda u odnosu na uzorke bagremovog meda.

Denžić Lugomer i sur. (2017) su u svome istraživanju dobili vrijednosti električne provodnosti između 0,10-0,51 mS/cm za uzorke bagrema, s prosjekom od 0,22 mS/cm i 0,47-0,96 mS/cm za uzorke lipe, s prosječnom vrijednošću od 0,69 mS/cm. Rezultati su približni onima dobivenim na uzorcima prikupljenim u sklopu natjecanja „Zzzagimed 2024“. Maksimalna vrijednost uzoraka bagrema nešto je viša od maksimalne vrijednosti uzoraka prikupljenih za natjecanje, dok su uzorci lipovog meda pokazali približno iste vrijednosti.

U istraživanju koje su proveli Čalopek i sur. (2016) uzorci bagrema pokazali su električnu provodnost između 0,11 i 0,23 mS/cm za bagrem i 0,61 i 1,09 mS/cm za lipu. Uzorci lipovog meda imali su srednju vrijednost električne provodnosti 0,80 mS/cm, a uzorci bagremovog meda 0,16 mS/cm. Uzorci bagremovog meda pokazali su prosječno jednake vrijednosti kao i uzorci prikupljeni u ovome istraživanju uzoraka iz 2024. godine, s malo nižom maksimalnom vrijednošću električne provodnosti. Uzorci lipovog meda pokazali su slične vrijednosti kao i uzorci iz ovog istraživanja, uz višu prosječnu vrijednost električne provodnosti.

Usporedbom rezultata s rezultatima različitih istraživanja, možemo zaključiti kako su dobiveni rezultati električne provodnosti za bagremov i lipov med veoma slični, te kako rezultati prikupljeni za natjecanje iz 2024. godine ni po čemu ne odstupaju od uobičajenoga.



Slika 4. Kiselost u uzorcima bagremovog i lipovog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

Rezultati prikazani na slici 4 pokazuju dobivene vrijednosti kiselosti uzoraka bagremovog i lipovog meda. Prema tim podacima možemo vidjeti kako svi uzorci bagremovog meda, kao i lipovog meda odgovaraju zadanim vrijednostima prema Pravilniku o medu, osim uzorka lipovog meda broj 104. Kiselost uzorka broj 104 iznosi 52,00 mEq kis./kg, što prelazi maksimalnu dozvoljenu količinu prema Pravilniku od 50,00 mEq kis./kg. Kiselost uzoraka bagremovog meda iznosi od 11,00 do 22,00 mEq kis./kg, a uzoraka lipovog meda između 11,00 i 52,00 mEq kis./kg. Prosječna vrijednost kiselosti za uzorke lipovog meda iznosi 20,50 mEq kis./kg, dok je srednja vrijednost za uzorke bagremovog meda 15,45 mEq kis./kg. Dobivena standardna devijacija i varijanca za uzorke bagremovog meda iznose 2,819 odnosno 7,948, dok je koeficijent varijabilnosti 18,251 %. Za uzorke lipovog meda standardna devijacija je 11,740, varijanca 137,833, a koeficijent varijabilnosti iznosi 57,269. Minimalna vrijednost kiselosti u obje vrste meda iznosi 11,00 mEq kis./kg, a takve vrijednosti zabilježene su kod uzoraka bagremovog meda broj 40, 128, 136 i 145 te kod uzorka lipovog meda broj 166. Maksimalna vrijednost kiselosti, izuzevši vrijednost uzorka lipovog meda broj 104, čija kiselost nije u skladu s Pravilnikom o medu, za uzorke lipovog meda iznosi 23,00 mEq kis./kg te je izmjerena kod uzorka broj 1 i 13. Najveća kiselost kod uzoraka bagremovog meda iznosi 22,00 mEq kis./kg i zabilježena je kod uzorka broj 80. Ako usporedimo prosječne vrijednosti kiselosti uzoraka bagremovog i lipovog meda možemo zaključiti kako je kiselost lipovih medova veća u odnosu na bagremove medove, čak i ako izuzmemo uzorak lipovog meda broj 104 čija kiselost iznosi 52,00 mEq kis./kg.

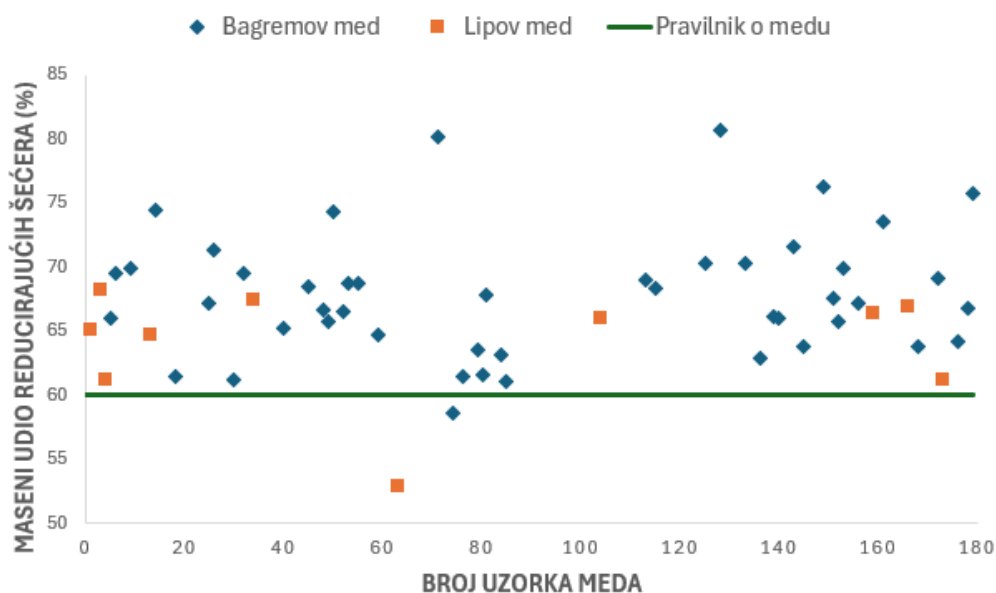
U istraživanju koje su proveli Šarić i sur. (2008), analizirano je 254 uzorka meda iz 2003., 2004. i 2005. godine. Uzorci bagremovog meda iz 2003. godine pokazali su kiselost između 6,1-12,0 mmol/kg, prosječne vrijednosti 8,4 mmol/kg. Uzorci iz 2004. godine pokazali su vrijednosti između 5,0 i 15,1 mmol/kg uz prosjek od 7,3 mmol/kg, a uzorci iz 2005. godine pokazali su kiselost od 5,0 do 13,1 mmol/kg uz srednju vrijednost kiselosti od 7,6 mmol/kg. Ako te rezultate usporedimo s rezultatima uzoraka bagremovog meda iz ovog istraživanja, možemo vidjeti su vrijednosti kiselosti i srednja vrijednost kiselosti uzoraka iz ovog istraživanja veće u odnosu na uzorke iz 2003., 2004. i 2005. godine. Razlog tome može biti korištenje drugačijih metoda određivanja kiselosti u medu.

Uršulin–Trstenjak i sur. (2017) također su zabilježili manje vrijednosti kiselosti uzoraka bagremovog meda, u odnosu na uzorke analizirane u sklopu natjecanja „Zzzagimed 2024“. Ti uzorci pokazali su kiselost od 10,45 mEq kis./kg do 11,02 mEq kis./kg, a prosječna vrijednost kiselosti je iznosila 10,65 mEq kis./kg. U oba istraživanja korištena je ista metoda za određivanje kiselosti meda.

Izmjerene vrijednosti kiselosti uzoraka lipovog meda, u istraživanju koje su proveli Čalopek i sur. (2016), iznose 7,0-17,0 mmol/kg, a srednja vrijednost je 12,0 mmol/kg. Te vrijednosti niže su u odnosu na vrijednosti uzoraka lipovog meda iz ovog istraživanja gdje srednja vrijednost kiselosti iznosi 20,5 mEq kis./kg.

S druge strane, u istraživanju iz 2011. godine, Was i sur. dobili su vrijednosti kiselosti uzoraka lipovog meda između 12,9 mval/kg i 45,6 mval/kg, sa prosjekom od 21,6 mval/kg. Takvi rezultati približno odgovaraju rezultatima kiselosti dobivenim na uzorcima iz ovog istraživanja.

Ako usporedimo dobivene rezultate kiselosti uzoraka bagremovog meda s rezultatima različitih istraživanja vide se manja odstupanja u vrijednostima. No bez obzira, svi rezultati su u unutar uobičajenih granica. Kod rezultata kiselosti za uzorke lipovog meda, vrijednosti se nešto razlikuju ili se podudaraju ovisno o znanstvenome radu s kojim se uspoređuje. Razlog tome može biti upravo i činjenica da lipov med nema jasno definirane vrijednosti kiselosti pa stoga pripada u iznimke unutar Pravilnika o medu.



Slika 5. Maseni udio reducirajućih šećera u uzorcima bagremovog i lipovog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

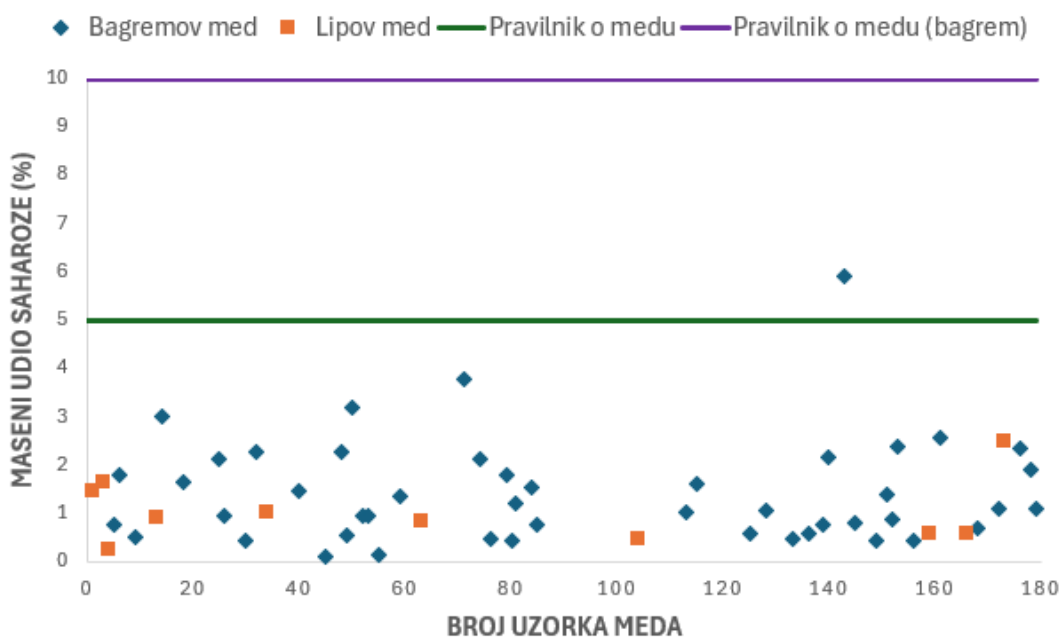
Na grafu slike 5 prikazani su maseni udjeli reducirajućih šećera analiziranih uzoraka bagremovog i lipovog meda u odnosu na minimalni udio zadan Pravilnikom o medu. Proučavajući graf i vrijednosti u tablicama 3 i 4, možemo vidjeti kako uzorak bagremovog meda broj 74 i uzorak lipovog meda broj 63 imaju maseni udio reducirajućih šećera 58,57 % odnosno 52,89 % i time ne udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu, gdje je kao minimalni udio reducirajućih šećera navedeno 60%. Svi ostali uzorci lipovog i bagremovog meda su unutar zadane vrijednosti. Srednja vrijednost udjela reducirajućih šećera u uzorcima bagremovog meda je 67,78 %, najmanja izmjerena vrijednost je 58,57 % za uzorak broj 74, a najveći udio reducirajućih šećera iznosi 80,70 % kod uzorka broj 128. Standardna devijacija iznosi 4,826, varijanca 23,286, a koeficijent varijabilnosti iznosi 7,119 %. Prosječni maseni udio reducirajućih šećera u uzorcima lipovog meda je 64,02 %, najmanji maseni udio ima uzorak broj 63, koji iznosi 52,89 %, dok je najveći maseni udio reducirajućih šećera izmjeren kod uzorka broj 3, a iznosi 68,17 %. Usporedno, najviši maseni udio reducirajućih šećera ima uzorak bagremovog meda broj 128 (80,70 %), dok najniži maseni udio ima uzorak lipovog meda broj 63 (52,89%). Gledajući srednje vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera, uzorci bagremovog i lipovog meda imaju približno sličan maseni udio, gdje je razlika u svega 3 %.

Prema Čalopek i sur. (2016) uzorci lipovog meda imaju maseni udio reducirajućih šećera između 69,7-74,3 g/100 g, gdje je prosječna vrijednost 71,4 g/100 g, dok su uzorci bagremovog

meda pokazali raspon od 66,9 g/100 g do 74,0 g/100 g uz srednju vrijednost od 71,1 g/100 g. Takvi rezultati pokazuju malo više vrijednosti u odnosu na maseni udio reducirajućih šećera uzoraka analiziranih u ovome radu.

Vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera, slične vrijednostima za uzorke bagremovog meda dobivenim u ovom radu, zabilježili su Uršulin–Trstenjak i sur. (2017). Uzorci bagrema imali su maseni udio reducirajućih šećera u rasponu od 68,46-70,62 g/100 g, a srednja vrijednost je bila 69,33 g/100 g.

Skoro svi dobiveni rezultati pokazuju visok sadržaj prirodnih šećera, što je karakteristično za kvalitetan med. Rezultati također korespondiraju rezultatima navedenim u drugim istraživanjima vezanim za uzorke bagremovog i lipovog meda.



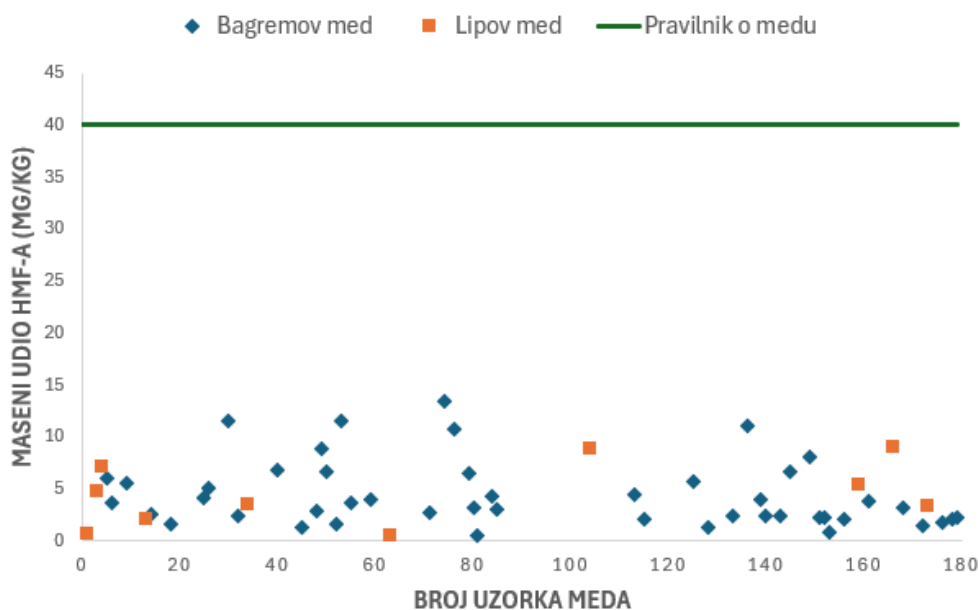
Slika 6. Maseni udio saharoze u uzorcima bagremovog i lipovog šećera u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

U prilogu 2 Pravilnika o medu navedeno je kako maseni udio saharoze ne smije biti viši od 5 g/100 g (5 %) ili 10 g/100 g (10 %) za medove bagrema, lucerne, slatkovine, eukaliptusa i agruma. Zbog različitih zahtjeva Pravilnika o medu za masenim udjelom saharoze, graf na slici 6 ima označene 2 granice y vrijednosti za razliku od ostalih grafova priloženih u ovome radu. Iz

rezultata prikazanih na grafu slike 6, možemo vidjeti kako svi uzorci udovoljavaju parametrima Pravilnika o medu. Uzorak bagremovog meda broj 143 ima najveći maseni udio saharoze koji iznosi 5,90 %, što je ujedno i najveća zabilježena vrijednost među svim uzorcima. Najveći maseni udio saharoze za uzorke lipovog meda ima uzorak broj 173, u kojem udio saharoze iznosi 2,50 %. Najmanji maseni udio saharoze od uzoraka lipovog meda ima uzorak broj 4 s masenim udjelom od 0,25 %. Najmanji maseni udio saharoze za uzorke bagremovog meda iznosi 0,09 %, što je zabilježeno kod uzorka broj 45. Srednja vrijednost masenog udjela saharoze za uzorke bagremovog meda iznosi 1,42 %, raspon rezultata je između 0,09 % i 5,90 %, standardna devijacija iznosi 1,080, varijanca 1,167, a koeficijent varijabilnosti 76,065 %. Uzorci lipovog meda imaju srednju vrijednost masenog udjela saharoze 1,028 %, a vrijednosti se kreću od 0,25 % do 2,50 %. Standardna devijacija iznosi 0,671, varijanca iznosi 0,450, dok je koeficijent varijabilnosti 65,293 %.

U istraživanju koje je provela Osvald (2023) na uzorcima meda iz sezone 2022. godine vrijednost masenog udjela saharoze za uzorke bagremovog meda iznosila je 0,69 % do 6,01 % s prosječnom vrijednošću 3,26 %. Prema Šariću i sur. (2008) analizirani uzorci bagremovog meda iz 2003. godine imali su prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 4,3 %. Uzorci iz 2004. godine 4,9 %, a uzorci iz 2005. godine 2,5 %. U radu Jakupak (2024) za uzorke lipovog meda sakupljene 2023. godine, dobivene su vrijednosti masenog udjela saharoze između 1,08 % i 2,54 %, a srednja vrijednost iznosila je 1,90 %. Was i sur. (2011) zabilježili su vrijednosti masenog udjela saharoze u lipovom medu između 0,5 % i 5,9 %.

Prema dobivenim podacima iz tablica 3 i 4 te podacima različitih istraživanja uočavaju se razlike vrijednosti masenog udjela saharoze u uzorcima bagremovog i lipovog meda ovisno o godini provođenja analize. Analizirani uzorci iz 2024. godine u skladu su sa zahtjevima Pravilnika o medu te iz toga možemo zaključiti kako uzorci bagremovog i lipovog meda nisu patvoreni dodavanjem šećera u med ili dohranom pčela saharozom.



Slika 7. Maseni udio HMF-a u uzorcima bagremovog i lipovog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu (NN 53/15)

Koncentracija HMF-a ovisi o vrsti meda, njegovoj pH vrijednosti, izloženosti svjetlosti te o udjelu kiselina i vode. Vrijednost HMF-a raste ukoliko je temperatura okoliša viša od 20 °C, a u svježem procijeđenom medu ta vrijednost obično ne prelazi 10,00 mg/kg. Ukoliko se izmjeri vrijednost HMF-a viša od 10,00 mg/kg, to može biti indikator prekomjernog zagrijavanja meda (Mujić i sur., 2014).

Prema Pravilniku o medu dopuštene su koncentracije HMF-a do 40,00 mg/kg, osim za med za industrijsku uporabu i medove podrijetlom iz regija tropske klime. Za medove koji imaju takvo označeno podrijetlo maksimalne vrijednosti HMF-a iznose 80,00 mg/kg.

Prema grafu slike 7 vidljivo je kako vrijednosti HMF-a za obje vrste meda (bagrem i lipa) ne prelaze 15,00 mg/kg. Dakle svi uzorci smatraju se sukladnim zahtjevima Pravilnika o medu. Najveću vrijednost HMF-a (13,38 mg/ kg) ima uzorak bagremovog meda broj 74, a najmanju vrijednost HMF-a ima uzorak broj 81 (0,51 mg/kg). Kod uzoraka lipovog meda raspon vrijednosti HMF-a je od 0,62 do 8,99 mg/kg. Srednja vrijednost HMF-a za uzorke lipovog meda iznosi 4,56 mg/kg, a za uzorke bagremovog meda 4,43 mg/kg. Standardna devijacija za uzorke bagrema iznosi 3,184, varijanca 10,137, a koeficijent varijabilnosti je 71,810 %. Kod uzoraka lipe, standardna devijacija je 3,059, varijanca iznosi 9,355, dok je koeficijent varijabilnosti 67,135 %. Ako usporedimo prosječne vrijednosti HMF-a u uzorcima bagremovog i lipovog meda, možemo vidjeti kako su vrijednosti podjednake. Ipak uzorci bagrema pokazuju nekoliko uzoraka s vrijednostima HMF-a višim od 10,00 mg/kg, kao što su uzorci broj 30, 53, 74, 76,

136. Uzrok tome može biti prekomjerno zagrijavanje meda tijekom prerade ili neadekvatno skladištenje na visokim temperaturama koje je dovelo do stvaranja nešto viših koncentracija HMF-a. Svi uzorci lipovog meda imaju vrijednosti HMF-a ispod 10,00 mg/kg.

Kiš i sur. (2018) izmjerili su vrijednosti HMF-a u uzorcima lipovog meda između 0,09 mg/kg i 9,5 mg/kg, a srednja vrijednost iznosila je 2,52 mg/kg. Rezultati istraživanja koje su proveli Čalopek i sur. (2016) pokazali su kako se vrijednosti HMF-a u lipovom medu kreću od 0,38 mg/kg do čak 30,34 mg/kg s prosječnom vrijednošću 9,51 mg/kg. Srednja vrijednost HMF-a za uzorke bagrema, prema Denžić Lugomer i sur. (2017) u uzorcima meda prikupljenim od 2012. do 2016. godine, iznosi 2,52 mg/kg, odnosno 2,3 mg/kg za uzorke lipovog meda. Nešto višu srednju vrijednost HMF-a u uzorcima bagrema dobili su i Uršulin–Trstenjak i sur. (2017), u čijem je istraživanju prosječna vrijednost HMF-a iznosila 4,34 mg/kg. Prosječna vrijednost HMF-a razlikuje se ovisno o godini prikupljenih uzoraka, kod istraživanja koje su proveli Šarić i sur. (2008). Bagremov med iz sezone 2003. godine imao je srednju vrijednost HMF-a 7,2 mg/kg, med iz sezone 2004. godine 4,7 mg/kg, a med iz sezone 2005. godine čak 36,5 mg/kg.

Različite vrijednosti HMF-a u uzorcima bagremovog i lipovog meda, ukazuju na razlike u načinu i vremenu čuvanja meda, ali i u svježini meda. Uzorci meda s jako malim masenim udjelom HMF-a su svježiji i nisu podvrgnuti zagrijavanju. Osim toga do razlika u količini HMF-a između uzoraka može doći i zbog različitog udjela kiselina, vlage, razlika u pH vrijednosti te zbog različite izloženosti svjetlosti. Unatoč tome, svi uzorci prikupljeni u ovome istraživanju pokazuju uobičajene vrijednosti HMF-a koje odgovaraju parametrima zadanim Pravilnikom o medu.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog istraživanja i analize fizikalno-kemijskih parametara 47 uzoraka bagremovog i 10 uzoraka lipovog meda u sklopu natjecanja „20. Međunarodno ocjenjivanje meda Zzzagimed 2024“ može se zaključiti sljedeće:

1. Maseni udio vode za sve uzorke bagremovog meda te za sve uzorke lipovog meda odgovara zahtjevima Pravilnika o medu, koji propisuje kako maseni udio vode ne smije biti veći od 20 %.
2. Električna provodnost svih uzoraka bagremovog i lipovog meda u skladu je sa zahtjevima Pravilnika o medu, prema kojem električna provodnost bagremovog meda mora biti manja od 0,8 mS/cm, dok za lipov meda nije definirana maksimalna kao ni minimalna vrijednost, ali se podrazumijeva da slijedi zahtjeve za nektarni med.
3. Među svim analiziranim uzorcima bagremovog i lipovog meda, jedino uzorak lipovog meda broj 104 ne odgovara zahtjevima Pravilnika o medu, u kojem je navedeno kako kiselost meda ne smije biti viša od 50 mEq kis./kg.
4. Zahtjeve Pravilnika o medu vezane za maseni udio reducirajućih šećera, prema kojem minimalni udio reducirajućih šećera mora iznositi 60 %, nisu ispunili uzorak lipovog meda broj 63 te uzorak bagremovog meda broj 74. Svi ostali uzorci lipovog i bagremovog meda ispunjavaju zahtjeve Pravilnika o medu.
5. Svi uzorci lipovog meda i bagremovog meda imaju maseni udio saharoze unutar zahtjeva Pravilnika o medu, u kojem je kao maksimalna vrijednost masenog udjela saharoze za lipov med postavljena granica od 5 %, dok za bagremov med maksimalni udio saharoze iznosi 10 %.
6. Prema Pravilniku o medu maseni udio HMF-a mora biti niži od 40 mg/kg, ako se ne radio o medovima tropskog podrijetla. Svi analizirani uzorci bagremovog i lipovog meda pokazali su vrijednosti HMF-a manje od 15 mg/kg, što je daleko manje od granične vrijednosti od 40 mg/kg, čime svi zadovoljavaju parametre iz Pravilnika.

6. LITERATURA

Bogdanov S, Jurendic T, Sieber R, Gallmann P (2008) Honey for nutrition and health: A review. *J Am Coll Nutr*, **27**, 677-689. <https://doi.org/10.1080/07315724.2008.10719745>

Bogdanov S, Martin P (2002) Honey authenticity: a review. *Mitt Lebensm Hyg*, **93**, 232-254.

Chirife J, Zamora MC, Motto A (2006) The correlation between water activity and % moisture in honey: Fundamental aspects and application to Argentine honeys. *J Food Eng*, **72**, 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.009>

Codex Alimentarius Commission (2022) *Revidirani Codex standard za med, Codex STAN 12-1981, Rev.1 (1987), Rev.2 (2001). Izmijenjen 2019., 2022.* Dostupno na: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?Ink=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B12-1981%252Fcxs_012e.pdf Pristupljeno: 13. siječnja 2025.

Corbet SA, (2003) Nectar sugar content: Estimating standing crop and secretion rate in the field. *Apidologie*, **34**, 1-10. <https://DOI:10.1051/apido:2002049>

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

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>

Denžić Lugomer M, Pavliček D, Kiš M, Končurat A, Majnarić D (2017) Quality assessment of different types of Croatian honey between 2012 and 2016. *Vet Stanica*, **48**, 93 – 99.

Fakhlaei 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/foods9111538>

Hasam S, Qarizada D, Azizi M (2020) A review: Honey and its nutritional composition. *Asian J Res Biochem*, **7**, 34-43. <https://doi.org/10.9734/ajrb/2020/v7i330142>

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. <http://www.ihc-platform.net/> Pristupljeno 04. siječnja 2025.

Jaafar M, Othman M, Yaacob M, Talip B, Ilyas M, Ngajikin N, Fauzi N (2020) A Review on Honey Adulteration and the Available Detection Approaches. *Int J Integr Eng*, **12**, 125-131. <https://doi.org/10.30880/ijie.00.00.0000.00.0000>

Jakupek D (2024) Analiza fizikalno-kemijskih svojstava različitih vrsta meda – sezona 2023. (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Juszczak L, Socha R, Roznowski J, Fortuna T, Nalepka K (2008) Physicochemical properties and quality parameters of herb honeys. *Food Chem*, **113**, 538-542. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.098>

Kiš M, Furmeg S, Jaki Tkalec V, Zadavec M, Denžić Lugomer M, Končurat A, Benić M, Pavliček D (2018) Characterisation of Croatian honey by physicochemical and microbiological parameters with mold identification. *J Food Saf*, **38**, <https://doi.org/10.1111/jfs.12492>

Krishnan R, Mohammed T, Kumar,GS, Arunima (2021) Honey crystallization: Mechanism, evaluation and application. *J Pharma Innov*, **10**, 222-231. <https://doi.org/10.22271/tpi.2021.v10.i5Sd.6213>

Kropf U, Jamnik M, Bertonec J, Golob T (2008) Linear regression model of the ash mass fraction and electrical conductivity for Slovenian honey. *Food Technol Biotechnol*, **46**, 335-340.

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

Mato I, Huidobro JF, Simal-Lozano J, Sancho MT (2007) Analytical methods for the determination of organic acids in honey. *Crit Rev Anal Chem*, **36**, 3-11. <https://doi.org/10.1080/10408340500451957>

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

Nanda V, Sarkar BC, Sharma HK, Bawa AS (2003) Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *J Food Compos Anal* **16**, 613-619. [https://doi.org/10.1016/S0889-1575\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0889-1575(03)00062-0)

Osvald E (2023) Analiza fizikalno-kemijskih parametara bagremovog meda – sezona 2022. (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Pravilnik (2015) Pravilnik o medu. Narodne novine 53, Zagreb. https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html. Pristupljeno 29. studenog 2024. Pristupljeno: 13. siječnja 2025.

Piana ML, Persano Oddo L, Bentabol A, Bruneau E, Bogdanov S, Guyot Declerck C (2004) Sensory analysis applied to honey: state of art. *Apidologie* **35**, 26-37. <https://DOI:10.1051/apido:2004048>

Riddle S (2016) The Chemistry of Honey, <https://www.beekeeping.com/the-chemistry-of-honey/> Pristupljeno 10. prosinca 2024.

Sajko K, Odak M, Bubalo D, Dražić M, Kezić N (1996) Razvrstavanje meda prema biljnom podrijetlu uz pomoć peludne analize i električne provodljivosti. *Hrvatska pčela*. **10**, 193-196.

Sak-Bosnar M, Sakac N (2012) Direct potentiometric determination of diastase activity in honey. *Food Chem*, **135**, 827–831. [10.1016/j.foodchem.2012.05.006](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.006)

Salopek D (2024) Zzzagimed 2024 – Pčelarsko društvo Zagreb. <https://www.pdz.hr/2024/08/27/zzzagimed-2024/> Pristupljeno 15. siječnja 2025.

Šarić G, Matković D, Hruškar M, Vahčić N (2008) Characterization and classification of Croatian honey by physicochemical parameters. *Food Technol Biotechnol* **46**, 355-367.

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

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

Tafere DA (2021) Chemical composition and uses of honey: A review. *J Food Sci Nutr Res* **4**, 194-201. [10.26502/jfsnr.2642-11000072](https://doi.org/10.26502/jfsnr.2642-11000072)

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

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <http://www.pcelinjak.hr> Pristupljeno 02. prosinca 2024.

Waś E, Rybak-Chmielewska H, Szczęśna T, Kachaniuk K, Teper D (2011) Characteristics of Polish unifloral honeys. II. Lime honey (*Tilia* spp.). *J Apic Sci* **55**, 121-128.

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

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Luka Demo 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