

Kemijski sastav cvjetnog meda

Skoblar, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:278336>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij: Prehrambena tehnologija

Matea Skoblar

6639/PT

KEMIJSKI SASTAV CVJETNOG MEDA

ZAVRŠNI RAD

Modul: Kemija i biokemija hrane

Mentor: prof.dr.sc. Ines Panjkota Krbavčić

Zagreb, 2016.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda

Laboratorij za kemiju i biokemiju hrane

KEMIJSKI SASTAV CVJETNOG MEDA

Matea Skoblar, 6639/PT

Sažetak: U ovome radu provjeravali su se fizikalno-kemijski parametri kvalitete cvjetnog meda. Uzeto je 15 uzoraka cvjetnog meda, koji su se prikupljali na području Republike Hrvatske, te su se mjerili udio vode, hidroksimetilfurfurala i udio saharoze, prirodni i ukupni invert, kiselost i provodnost svakoga od njih prema metodama koje je propisala International Honey Commission (IHC). Na temelju dobivenih podataka i usporedbi sa vrijednostima koje su propisane hrvatskim Pravilnikom o medu (NN53/2015) dobivene su informacije o kvaliteti uzoraka, odnosno svakog pojedinog meda. 13 uzoraka od 15 proučavanih se u svim mjerenim parametrima podudara sa pravilnikom, dok vrijednost električne provodnosti kod dva uzorka prelaze dopuštene granice. Razlog varijabilnost između vrijednosti istih parametara uzorka cvjetnog meda može biti u geografskom podrijetlu.

Ključne riječi: cvjetni med, kemijski sastav, fizikalno-kemijska svojstva

Rad sadrži: 24 stranice, 2 tablice, 6 slika, 22 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kaćućeva 23, Zagreb

Mentor: prof.dr. sc. Ines Panjkota Krbavčić

Pomoć pri izradi: ing. Renata Petrović, viši tehnički suradnik

Rad predan: rujna, 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Final work

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Undergraduate studies Food technology

Department of Food Quality Control

Laboratory for Food Chemistry and Biochemistry

CHEMICAL COMPOSITION OF FLORAL HONEY

Matea Skoblar, 6639/PT

Abstract: The aim of this research was to examine the physico-chemical parameters of floral honey. 15 samples of floral honey which were collected on the Croatian territory were taken. Water content, hydroxymethylfurfural content and reducing sugar before and after inversion, acidity and conductivity, according to the methods prescribed by International Honey Commission were determined for each sample. Data from this research were compared with the values prescribed by Croatian Regulations (NN53/2015). Results shows that 13 of 15 studied samples correspond to the regulations, while the value of electrical conductivity of two samples exceeding the permitted limit. The reason of deviation can be geographical origin.

Keywords: floral honey, chemical composition, physico-chemical properties

Thesis contains: 24 pages, 2 tables, 6 figures, 22 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: PhD.Ines Panjkota Krbavčić, Full Professor

Technical support and assistance: Eng. Renata Petrović, Technical Associate

Thesis delivered: September, 2016

SADRŽAJ:

1	UVOD	1
2	GLAVNI ILI TEORIJSKI DIO	2
2.1	ZAKONSKA DEFINICIJA I OPISI	2
2.1.1	UGLJIKOHIDRATI.....	3
2.1.2	VODA	3
2.1.3	PROTEINI I AMINOKISELINE.....	3
2.1.4	ENZIMI.....	3
2.1.5	VITAMINI	4
2.1.6	ORGANSKE KISELINE	4
2.1.7	MINERALNE TVARI	4
2.1.8	FITOKEMIKALIJE	4
2.1.9	HIDROKSIMETILFURFURAL.....	5
2.2	UTJECAJ MEDA NA ZDRAVLJE LJUDI.....	5
3	EKSPERIMENTALNI DIO	6
3.1	PRIPREMA UZORAKA.....	6
3.2	ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU.....	7
3.3	ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI.....	9
3.4	ODREĐIVANJE KISELOSTI	10
3.5	ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA	11
3.6	ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE	13
3.7	ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF).....	14
4	REZULTATI I RASPRAVA	16
5	ZAKLJUČAK	22
6	LITERATURA	23

1 UVOD

Med je svima nama dobro poznat sladak, viskoznan proizvod kojeg pčele proizvode iz cvjetnog nektara. Koristimo ga kao sladilo, koje se koristi bez ikakvog procesiranja. Već je stoljećima prepoznat kao proizvod koji pomaže kod liječenja različitih upala, pa ga se osim kao hranu može koristiti i kao lijek. Osim u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, zbog jedinstvenog kemijskog sastava, njegova uporaba je raširena i u kozmetičkoj industriji. Danas je podložan različitim istraživanjima upravo zbog svojih antibakterijskih i kemijsko-fizikalnih svojstava. Jedina je hrana koja se do sada nije uspjela proizvesti umjetnim putem. Sadrži jednostavne šećere i različite spojeve koji djeluju blagotvorno na zdravlje ljudi.

Cilj ovog rada je bio provesti analizu kvalitete na petnaest uzoraka cvjetnog meda, sa područja Republike Hrvatske. Proučavani su njihovi fizikalno-kemijski parametri kvalitete koji su propisani Hrvatskim pravilnikom o medu NN53/2015, te dobiveni rezultati uspoređeni međusobno između uzoraka i sa pravilnikom kako bi se dobila informacija o njihovoj kvaliteti.

2 GLAVNI ILI TEORIJSKI DIO:

2.1 ZAKONSKA DEFINICIJA I OPISI

„ Med jest sladak, gust, viskozni, tekući ili kristaliziran proizvod. Proizvode ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) od nektara medonosnih biljaka, sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja.“, pravilnik o medu (NN53/2015). Prema standardima Codex Alimentarius-a sastoji se od različitih šećera od kojih dominiraju fruktoza i glukoza. Ne smije sadržavati nikakve dodatke, uključujući aditive, aromu, okus ili mrlju koje nastaju tijekom procesiranja ili skladištenja. Isto tako iz njega se ne smije uklanjati pelud ili sastavne čestice, ne smije se zagrijavati ili obrađivati u tolikoj mjeri da ne dođe do bitne promjene ili smanjenja kvalitete, te se ne smiju upotrebljavati kemijski i biokemijski postupci čime bi se utjecalo na kristalizaciju (Codex Alimentarius, 2001). U svrhu provjere kvalitete meda upotrebljavaju se različiti testovi i analize koje potrošačima daju osjećaj sigurnosti tokom kupnje i konzumiranja ove namirnice. Do promjena u sastavu i svojstvima meda može doći zbog neprikladnog procesiranja ili skladištenja istoga, ali i zbog pokušaja patvorenja. Kako bi se spriječila mogućnost da takav med dođe na police u trgovinama provode se analize koje su provedene i u ovom radu, primjerice analiza udjela vode, električne provodnosti, kiselosti, udjela hidroksimetilfurfurala i mnogobrojne druge. Na kemijski sastav meda i njegovu kvalitetu mogu utjecati različiti čimbenici kao što je geografsko i botaničko podrijetlo. Osnovne vrste meda mogu se podijeliti prema podrijetlu i prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

Pa se prema podrijetlu med dijeli na:

1. Cvjetni ili nektarni med koji se dobiva iz nektara biljaka
2. Medljikovac ili medun koji se dobiva od izlučevina kukaca ili od sekreta živih dijelova biljke.

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

1. Med u saću (pčele skladište med u sviježe izgrađenim saćama bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim od pčelinjeg voska)
2. Med sa saćem ili dijelovima saća
3. Cijedeni med- dobiva se cijedenjem otklopljenog saća bez legala
4. Vrcani med- nastaje centrifugiranjem otklopljenog saća bez legala
5. Filtrirani med-tijekom uklanjanja anorganskih i organskih tvari, uklanja se pelud
6. Prešani med-dobiva se prešanjem saća bez legla ili korištenjem umjereno visoke temperature koje ne smije biti viša od 45°C.
7. Pekarski med- koristi se u industrijske svrhe (Pravilnik, 2015).

Med čini više od 70 različitih komponenti, koje u med dospijevaju od medonosne biljke, pčela ili nastaju tijekom zrenja. Dobiva se od biljnog nektara, odnosno od slatke tekućine koju izlučuju nektarije. Nektarije su biljne žlijezde koje mogu biti cvjetne ili izvancvjetne. Po kemijskom sastavu ne postoje dvije identične vrste meda. Kemijski sastav se razlikuje i unutar jedne vrste i između više različitih vrsta meda (Vahčić i Matković, 2009). Sam kemijski

sastav, kao i boja, okus i aroma meda ovisi o klimatskim uvjetima, geografskom i biljnom podrijetlu, pasmini pčela te o sposobnosti samog pčelara te načinu procesiranja i čuvanja (Escuredo i sur., 2014). Med sadrži oko 15%-23% vode, a većinu sastava suhe tvari meda čine ugljikohidrati, od kojih su u najvećoj mjeri zastupljene fruktoza i glukoza, pa zato med možemo definirati i kao prezasićenu otopinu šećera (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.1 UGLJIKOHIDRATI

Ugljikohidrati čine čak 78-83% meda. Najzastupljeniji ugljikohidrat je fruktoza (33,3%-40,0%) i glukoza (25,2%-35,3%) (Da Silva i sur., 2016). Ugljikohidrati medu daju energetske vrijednosti, slatkoću i utječu na njegove fizikalne karakteristike kao što je viskoznost, gustoća, ljepljivost i sklonost kristalizaciji, mikrobiološku aktivnost i higroskopnost (Vahčić i Matković, 2009). Osim jednostavnih šećera, fruktoze i glukoze med sadrži i 11 disaharida i 12 oligosaharida. Od disaharida najzastupljenija je saharoza čiji udio iznosi 0,4-10,1%, maltoza i izomaltoza, a od oligosaharida najveći udio čini erloza i melecitoza (Da Silva i sur., 2016). Većina ovih ugljikohidrata se ne nalazi u nektaru nego nastaju kao posljedica djelovanja pčelinjih enzima ili organskih kiselina na jednostavne šećere (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.2 VODA

Udio vode u medu iznosi oko 15%-23%. Utječe na njegova fizikalna svojstva, a ovisi o snazi pčelinje zajednice, vlažnosti, temperaturi zraka, pasmini pčela i klimatskim uvjetima. Količina vode u medu određuje stabilnost i otpornost na mikrobiološko kvarenje meda, pa se zato smatra najvažnijim parametrom kvalitete (Vahčić i Matković, 2009). Naime, visok udio vode u medu pogoduje razvoju osmofilnih kvasaca, koji pospješuju fermentaciju meda i na taj način pospješuju kvarenje istoga (Gleiter i sur, 2005).

2.1.3 PROTEINI I AMINOKISELINE

Proteini se u medu nalaze u obliku otopina aminokiselina ili u obliku koloida, odnosno malih lebdećih čestica proteina (Vahčić i Matković, 2009). Proteini i aminokiseline mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla, to jest potječu ili iz peludi ili od pčele (Da Silva i sur., 2016). Zastupljenost proteina u medu kreće se u rasponu od 0-1,7%, što zapravo govori da med nije bogat izvor proteina u prehrani. Osim proteina med sadrži i osamnaest slobodnih esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina. Od slobodnih aminokiselina najveći je udio prolina, i on čini 80%-90% svih aminokiselina u medu. Prolin u med dopijeva zahvaljujući pčelama, tijekom prerade nektara u med. Uzima se kao indikator zrelosti, ali njegov udio nije propisan hrvatskim pravilnikom kao parametar kakvoće (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.4 ENZIMI

Dio enzima potječe od pčela, oni se oslobađaju prilikom prerade nektara u med, a drugi dio potječe iz peluda ili nektara ili pak od kvasaca ili bakterija koji su prisutni u medu. Enzimi se uzimaju kao pokazatelji kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti te čuvanju meda (Vahčić i Matković, 2009) najvažniji enzimi u medu su dijastaza, invertaza, glukoza oksidaza, katalaza. Dijastaza može potjecati iz peludi i nektara (Wang i Li, 2011). Sastoji se od α -amilaze i β -amilaze, te razgrađuje škrob na dekstrine i maltozu. Upotrebljava se kao parametar kvalitete,

točnije, pomoću dijastaze se određuje intenzitet zagrijavanja meda prilikom procesiranja i skladištenja. Zagrijavanjem opada njena aktivnost (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.5 VITAMINI

Vitamini se u medu nalaze u malim količinama, a uglavnom potječu iz peludi ili nektara. Od vitamina u medu se najčešće i u najvećem udjelu pojavljuju vitamini B kompleksa, vitamin C te vitamin K. Vitamina C u medu ima u udjelu od 4-200 mg/100 g, nalazi se u medu u saću, a gubi se tijekom manipulacije meda. U nekim vrstama meda može se čak pronaći i određene količine vitamina E te folne kiseline. Filtrirani med sadrži manje količine vitamina, iz razloga što se tokom filtracije uklanja dio peludi (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.6 ORGANSKE KISELINE

Organske kiseline fermentacijskim procesima utječu na okus i miris, jer se velik broj kiselina nalazi u medu u obliku estera, te na bakteriocidna svojstva meda (Vahčić i Matković, 2009). Također, utječu i na fizikalna svojstva meda, kao što je pH, kiselost i električna provodnost (Wang i Li, 2011). Neke organske kiseline se unose nektarom, a neke nastaju tijekom procesa čuvanja meda. Udio organskih kiselina u medu kreće se od 0,17%-1,17%. Od ukupnog udjela organskih kiselina u medu se u najvećoj mjeri nalazi mravlja kiselina, potom oksalna, maslačna, octena, limunska, vinska (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.7 MINERALNE TVARI

Mineralne tvari su slabo zastupljene svega nekih 0,1%-0,2% u nektarnom medu. U malim količinama nalazi se kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo, aluminij. Udio mineralnih tvari se izražava kao udio pepela. Jednu četvrtinu od polovine svih mineralnih tvari čini kalij, koji zajedno sa natrijem, kalcijem i fosforom čini 50% ukupnog udjela pepela u medu (Vahčić i Matković, 2009). Količina mineralnih tvari, kao i osobine proizvoda ovise o botaničkom podrijetlu i geografskom podrijetlu (Hernández i sur., 2004.), odnosno tlu na kojem su rasle biljke sa kojeg su pčele skupljale med. Povećan udio pepela je znak patvorenja meda sa melasom (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.8 FITOKEMIKALIJE

Fitokemikalije dolaze u med zahvaljujući medonosnoj biljci i imaju povoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. U njih spadaju antioksidansi i flavanoidi. Antioksidansi pak smanjuju rizik od oksidativnih oštećenja u stanicima, na način da neutraliziraju slobodne radikale koji nastaju u stanicima. Flavonoidi iz meda mogu spriječiti posmeđivanje, lipidnu oksidaciju i inhibirati rast patogena u hrani (Bertoncelj i sur., 2007). Djeluju povoljno i na sam med, jer sprječavaju kvarenje koje je uzrokovano oksidativnim promjenama koje nastaju uslijed djelovanja svjetlosti ili topline (Vahčić i Matković, 2009). Antioksidacijska sposobnost meda najviše ovisi o botaničkom podrijetlu, ali i načinu skladištenja i procesiranja meda (Bertoncelj i sur., 2007). Od flavonoida u medu se najčešće nalaze pinocembrin, apigenin, kamferol, kvercetin i galangin. Količina flavonoida u medu iznosi oko 6000 µg/kg. Osim antioksidansa i flavonoida u fitokemikalije koje se nalaze u medu spadaju još i fenolni spojevi kao što su fenolne kiseline od kojih se u najvećoj količini u medu nalaze galna, kumarinska, kafeinska, elaginska te njihovi esteri (Vahčić i Matković, 2009).

2.1.9 HIDROKSIMETILFURFURAL

Hidroksimetilfurfural je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, ali osim na ovaj način može nastati i kao posljedica Maillardovih reakcija (Vahčić i Matković, 2009) i izloženosti toplini (Tornuk i sur., 2013). U medu je prirodno prisutan u količinama manjim od 1 mg/kg. Njegov udio u medu ovisi o vrsti meda, pH, izloženosti svjetlosti te udjelu kiselina i vlage (Vahčić i Matković, 2009). Koristi se kao indikator patvorenja meda (Wang i Li, 2011) i kao pokazatelj neprikladnog procesiranja i skladištenja meda (Vahčić i Matković, 2009).

2.2 UTJECAJ MEDA NA ZDRAVLJE LJUDI

Med se kao lijek upotrebljava već tisućama godina i spominje se u najstarijim medicinskim literaturama (Mandal i Mandal, 2011). Poznata su antiseptička i antibakterijska svojstva meda, kao i to da njegova viskoznost djeluje kao barijera koja sprječava infekciju rana. Antimikrobna svojstva meda se povezuju sa proizvodnjom vodikova peroksida (Mandal i Mandal, 2011). Vodikov peroksid u medu potječe od enzima katalaze (Adamič i sur., 1984). No, postoje i određene vrste meda, kao što je manuka med, koji posjeduje antimikrobna svojstva čak i onda kad nema aktivnosti peroksidaze. Pretpostavlja se da je rast mikroorganizama zaustavljen jer med ima nisku pH vrijednost, a isto tako zbog velikog udjela šećera ima i visoku osmolarnost. Upotrebljava se za tretman liječenja čireva, upale grla i kožnih infekcija koje nastaju kao posljedica opekline ili rana. Zahvaljujući antibakterijskim svojstvima, med ubrzava rast novog tkiva, pa tako utječe na zacjeljivanje rana. Do sada nije prijavljena mikrobna otpornost na med, pa se med smatra jednom od najpodobnijih zamjena za antibiotike u svrhu liječenja infekcija koje su uzrokovane bakterijama otpornim na antibiotike. Zahvaljujući visokom osmotskom djelovanju, u medu ne mogu preživjeti bakterije, pa ne mogu ni razviti rezistentnost ne njega (Gobin i sur., 2014). Danas je na temelju mnogih istraživanja razvijena alternativna medicinska grana, nazvana apiterapija, koja uključuje tretmane na bazi meda i pčelinjih proizvoda u svrhu liječenja bolesti, a između ostalih i različitih bakterijskih infekcija (Mandal i Mandal, 2011). Poznato je da se med upotrebljava kao lijek za bolesno grlo. Zahvaljujući svom kemijskom sastavu osmozom izvlači bakterije i uništava ih (Kromar i Senegačnik, 1984.). Osim svojih antimikrobnih svojstava, med sadrži i različite elemente kao što su željezo, bakar, cink, silicij, mangan, jod, fluor, kobalt i molbiden, koji imaju veliku ulogu u razvoju organizma. Osim ovih mineralnih tvari, med sadrži i jednostavne šećere koji se brže metaboliziraju od saharoze, te na taj način pomaže kod umora i iscrpljenosti, jer organizam razgradnjom monosaharida brže dobiva potrebnu energiju. U medu je također dokazana prisutnost acetilkolina, hormona koji predstavlja kemijski transmitser podražaju u živčanom sustavu (Adamič i sur., 1984).

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 PRIPREMA UZORAKA

Izuzimanje uzoraka i njihova priprema za analizu je različita, ovisno o konzistenciji meda. Pa razlikujemo uzorke u kojima je med u tekućem stanju, ili u granuliranom stanju, ili se nalazi u saću, ili uzorak meda sadrži određene strane tvari kao što je vosak, dijelovi saća ili čak dijelove pčela.

Ako je med u tekućem stanju na početku se polako izmiješa štapićem ili protrese. Ukoliko je med granuliran, zatvorenu posudu s uzorkom se stavlja u vodenu kupelj koja je podešena na temperaturu od 60°C, i zagrijava 30 minuta. Tijekom zagrijavanja uzorak se može kružno protresati ili promiješati štapićem. Nakon zagrijavanja je potrebno uzorak brzo prohladiti.

Kada se med nalazi u saću, saće se otvara i cijedi kroz žičano sito sa kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako tokom cijedenja dio saća ili voska prođe kroz sito, uzorak je potrebno zagrijati na 65°C ili više 30 minuta. Tijekom zagrijavanja se uzorak miješa kružnim pokretima ili promiješa štapićem, nakon čega se brzo prohladi.

Ako uzorak pak sadrži strane tvari voska, dijelova saća ili pčela, on se zagrijava na temperaturu od 40°C u vodenoj kupelji, te cijedi kroz tkaninu postavljenu na ljepilo koje je zagrijano toplom vodom (IHC, 2009).

3.2 ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU

Princip

Metoda se temelji na refraktometrijskom određivanju.

Aparatura i pribor

Uobičajena laboratorijska oprema, te refraktometar.

Izračun

Refraktometrom se određuje indeks refrakcije, pri stalnoj temperaturi od 20°C. Nakon određivanja indeksa refrakcije, računa se količina vode (% m/m). Za taj račun se koriste podaci iz priložene tablice i indeks refrakcije uzorka. Ako se indeks refrakcije odredi na nekoj drugoj temperaturi, umjesto pri 20°C, tada se radi korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20°C. Korekcija temperature se različito izvodi ovisno dali se korigira temperatura viša ili niža od 20°C. Ako se korekcija provodi na temperaturama nižim od 20°C tako da se za svaki °C oduzima 0,00023, a pri temperaturama višim od 20°C se za svaki °C dodaje 0,00023 (IHC,2009).

Tablica 1. Odnos indeksa refrakcije i masenog udjela vode (IHC, 2009)

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

3.3 ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Princip

Električna provodnost 20%-tne otopine meda određuje se konduktometrom. Električna otpornost koja se mjeri konduktometrom je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti.

Standardizacija konduktometra

Provodi se pomoću otopine kalijeva klorida (KCl) pri temperaturi od 20°C.

Postupak

20 g meda se otopi u destiliranoj vodi, prebaci u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni do oznake destiliranom vodom. 40 mL pripremljene otopine ulije se u posudu i stavi u vodenu kupelj temperature 20°C. Elektrode se isperu ostatkom otopine, te se potom uranjaju u otopinu uzorka. Pri 20°C očita se vrijednost električne provodnosti u mS cm^{-1} .

Izračun

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

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

Pri čemu je:

SH – električna otpornost meda u mS/cm (miliSiemens/centimetar)

K – konstanta elektrode u cm^{-1}

G – provodnost u mS

Rezultati se prikazuju s točnošću $10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$ (IHC, 2009)

3.4 ODREĐIVANJE KISELOSTI

Princip

Pripremljeni uzorak titrira se otopinom natrijeva hidroksida (NaOH) koncentracije 0,1 mol/L, uz indikator fenolftalein, do pojave svijetloružičaste boje.

Aparatura i pribor

Uobičajena laboratorijska oprema.

Reagensi

1. Otpina natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/L}$ (bez karbonata)
2. 1%-tna otopina fenolftaleina (m V^{-1}) u etanolu, neutralizirana
3. Destilirana voda bez CO_2 dobivena kuhanjem, a zatim ohlađena

Određivanje

10 g uzorka se otopi u 75 mL destilirane vode, nakon čega se titrira sa 0,1 mol/L otopine natrijeva hidroksida, uz 4-5 kapi fenolftaleina kao indikatora. Po završetku titracije dobivena boja se mora zadržati 10 sekundi. Ako je uzorak tamne boje potrebno je izvagati manje od deset grama uzorka. Uz ovakav način određivanja, moguće je još upotrijebiti pH-metar i uzorak titrirati do pH 8,3.

Izračun

Kiselost se iskazuje u mmol kg^{-1} , a izračuna se prema ovoj formuli:

$$\text{KISELOST}=10 \cdot V \quad [2]$$

Pri čemu je:

V – Volumen $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ natrijevog hidroksida (NaOH) potrošen za neutralizaciju 10 g meda (IHC, 2009).

3.5 ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

Princip

Metoda se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom pomoću otopine reducirajućih šećera iz meda. Kao indikator u ovoj analizi se upotrebljava modro bojilo.

Reagensi

1. Fehlingova otopina:
otopina A: otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), u dobivenu taljevinu se doda destilirana voda do jedne litre. Otopinu je potrebno pripremiti 24 sata prije titracije.
otopina B: otopi se 346 g kalijeva natrijeva tartarata ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$) i 100 g natrijeva hidroksida (NaOH) u litri destilirane vode. Nakon pripreme dobivena otopina se filtrira.
2. Standardna otopina invertnog šećera (10g L^{-1} vode):
nakon što se izvaže 9,5 g čiste saharoze doda se 5 mL otopine klorovodične kiseline (oko 36,5% HCl) i destilirane vode do 100 mL. Otopina se može čuvati nekoliko dana ovisno o temperaturi na kojoj se skladišti: na temperaturi 12°C - 15°C do sedam dana, a na 20°C - 25°C tri dana. Pripremljenoj otopini se doda voda do jedne litre. Točno prije upotrebe otopinu je potrebno neutralizirati sa otopinom natrijeva hidroksida ($c(\text{NaOH}) = 1\text{ mol L}^{-1}$). Nakon neutralizacije otopina se razrjeđuje do masene koncentracije 2 g L^{-1} , što je koncentracija standardne otopine. Napomena: 1%-tna zakiseljena otopina invertnog šećera stabilna je nekoliko mjeseci.
3. Otopina metilenskog modrog bojila:
2 g metilenskog modrog bojila se otopi u destiliranoj vodi, a zatim razrijedi vodom do jedne litre.
4. Stipsa (alaun):
otopina stipse: pripremi se hladno zasićena otopina [$\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$] u vodi. Potom se uz konstantno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid (NH_4OH), sve dok otopina ne postane alkalna, što se provjerava lakmus papirom. Ostavi se neko vrijeme dok se otopina ne slegne, nakon čega se ispire vodom uz dekantiranje, sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate, što se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak vode se odlije, a pasta koja preostane se pohrani u boci sa brušenim zatvaračem.

Postupak

2 g homogeniziranog meda se otopi u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 200 mL, te se tikvica nadopunjuje vodom do oznake. Odmjeri se 50 mL pripremljene otopine meda kojoj se doda do 100 mL destilirane vode, čime se otopina meda razrijedi.

Standardizacija Fehlingove otopine

Otpipetira se 5 mL Fehlingove otopine A i pomiješa s 5 mL Fehlingove otopine B. Ta otopina mora u potpunosti reagirati sa 0,05 g invertnog šećera dodanog u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g L^{-1}).

Određivanje

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena od 250 mL, nakon čega se dodaje 5 mL Fehlingove otopine B. Potom se doda destilirana voda volumena 25 mL- „X mL“, kameni plovučin ili drugo odgovarajuće sredstvo i razrijeđena otopina meda iz birete, tako da za titraciju ostane oko 1,5 mL otopine meda. Potom se hladna mješavina zagrijava do vrenja, te se održava umjereno vrenje dvije minute. Tokom vrenja doda se 1,0 mL 0,2%-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se provodi razrijeđenom otopinom meda do obezbojenja i mora se završiti u tri minute.

Izračun

Invertni šećer se izražava u g/100 g (%), a računa se prema formuli:

$$C = \frac{2}{W} * 1000/Y \quad [3]$$

Gdje je:

C- invertni šećer u g

W- masa uzorka u g

Y- volumen razrijeđene otopine meda, potrošen za određivanje, u mL (IHC,2009).

3.6 ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE

Princip

Određivanje udjela saharoze temelji se na hidrolizi same saharoze, odnosno redukciji Fehlingove otopine titracijom reducirajućih šećera iz hidrolizata meda uz metilensko modro bojilo.

Reagensi

1. Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera,
2. Standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera,
3. Klorovodična kiselina $c(\text{HCl})=6,34 \text{ mol L}^{-1}$,
4. Otopina natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH})=5 \text{ mol L}^{-1}$,
5. 2%-tna otopina metilenskog modrog bojila (2 g L^{-1}).

Priprema uzorka

2 g homogeniziranog meda prenese se u odmjernu tikvicu, te se otopi u destiliranoj vodi. Nakon što se med otopi, tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake (200 mL).

Hidroliza uzorka

50 mL otopine meda prenese se u odmjernu tikvicu volumena 100 mL te se doda 25 mL destilirane vode. Pripremljeni uzorak se stavlja u vodenu kupelj, te se zagrijava do temperature od 65°C (u otopinu tijekom zagrijavanja mora biti uronjen termometar). Nakon što se postigne željena temperatura, tikvica se izvadi iz kupelji i u nju se doda 10 mL klorovodične kiseline, $c(\text{HCl})=6 \text{ mol L}^{-1}$. Otopina se hladi 15 min na sobnoj temperaturi, nakon čega se temperatura otopine podesi na 20°C i neutralizira otopinom natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH})=5 \text{ mol L}^{-1}$, uz lakmus papir kao indikator. Ponovo se ohladi na 20°C te se tikvica do oznake nadopuni vodom.

Određivanje

Postupak određivanja udjela saharoze je isti kao i postupak određivanja udjela reducirajućih šećera, a odnosi se na titraciju i postupak određivanja količine invertnog šećera prije inverzije.

Izračun

Najprije se računa postotak invertnog šećera nakon inverzije, pri čemu se primjenjuje formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

Saharoza se iskazuje u g/100 g meda. A računa se prema formuli:

Masa saharoze (g/100 g)=(količina invertnog šećera nakon inverzije – količina invertnog šećera prije inverzije) * 0,95 [4]

(IHC,2009).

3.7 ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)

Područje primjene

Metoda po Winkleru se može koristiti za sve uzorke meda.

Definicija

Metodom se određuje koncentracija hidroksimetilfurfurala (HMF) koji se nalazi u sastavu meda, te pod određenim uvjetima može reagirati sa barbiturnom kiselinom i *p*-toluidinom.

Princip

Određivanje hidroksimetilfurfurala temelji se na originalnoj metodi po Winkleru. Pomiješaju se alikvoti otopine meda, otopine *p*-toluidina i barbiturne kiseline. Reakcijom dolazi do razvijanja boje, čiji se intenzitet određuje u kivetama promjera 1 cm na valnoj duljini od 550 nm. Obojenje koje nastaje mjeri se u odnosu na slijepu probu.

Postupak

Priprema otopine uzorka:

10 g uzorka se odvaži na tehničkoj vagi u plastičnu posudu, te se otopi u destiliranoj vodi. Dobije se otopina žute boje koja se preko lijevka prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. U

tikvicu koja sadrži uzorak otpipetira se 1 mL otopine Carrez I, koja je žute boje i dobro promiješa, nakon toga se dodaje 1 mL otopine Carrez II, koja je bezbojna, i ponovo dobro promiješa. Otopina u tikvici poprima mliječno-žutu boju. Kako bi spriječili pjenjenje, u otopinu se dodaje kapljica etanola. Tikvica se do oznake nadopuni destiliranom vodom i dobro promiješa. Otopina se filtrira preko filter papira, kako bi se dobio bezbojni filtrat. Prvih 10 mL filtrata se baca, a ostatak analize se odmah mora dovršiti.

Određivanje:

U dvije epruvete se otpipetira 2 mL uzorka, 5 mL otopine *p*-toluidina (otopina je žuto zelene boje). Jedna još epruveta služi kao slijepa proba pa se u nju još otpipetira 1 mL destilirane vode. U drugu epruvetu se otpipetira 1 mL barbiturne kiseline i lagano promiješa. Dodavanje reagensa koji se sastoji o *p*-toluidina i barbiturne kiseline, mora biti gotovo za 1-2 minute. Nakon dodavanja reagensa epruvete stoje na sobnoj temperaturi od 25°C 4 minute. Tokom 4 minute stajanja intenzitet obojenja u epruvetama poprima svoj maksimum. Nakon razvijanja boje u periodu od 4 minute, uzorci se prenose u kivete od 1 cm, te se uz pomoć spektrofotometra očita apsorbancija pri valnoj duljini od 550 nm.

Račun

Udio HMF-a se određuje prema formuli:

$$HMF = \frac{192 \cdot A \cdot 10}{m} \quad [5]$$

Gdje su:

A- Apsorbancija

192- Faktor razrjeđenja i koeficijent apsorbancije

m- Masa meda

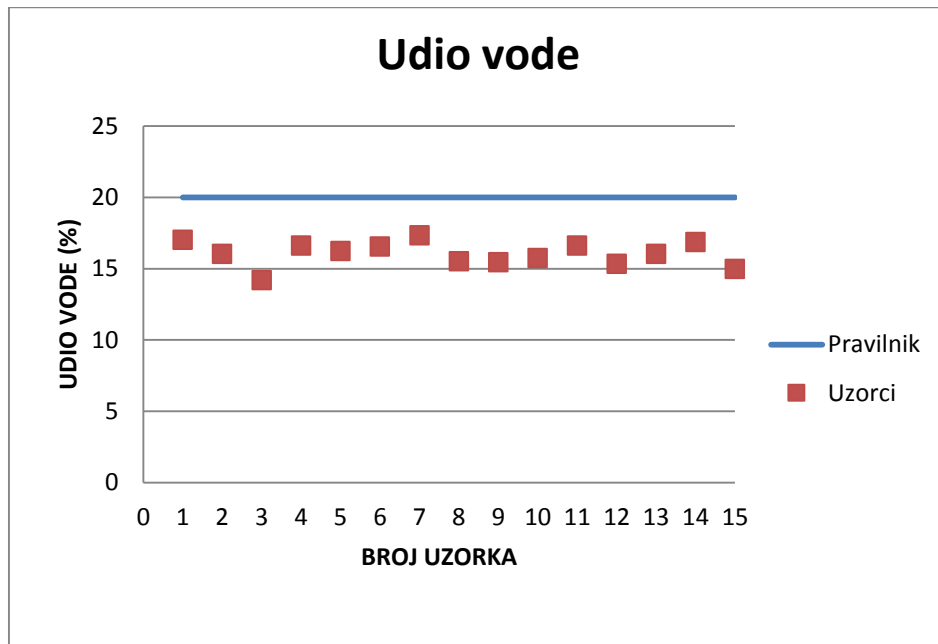
Udio HMF-a se iskazuje u mg kg⁻¹ (IHC,2009).

4 REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 2. Eksperimentalno određeni parametri kvalitete cvjetnog meda (n=15)

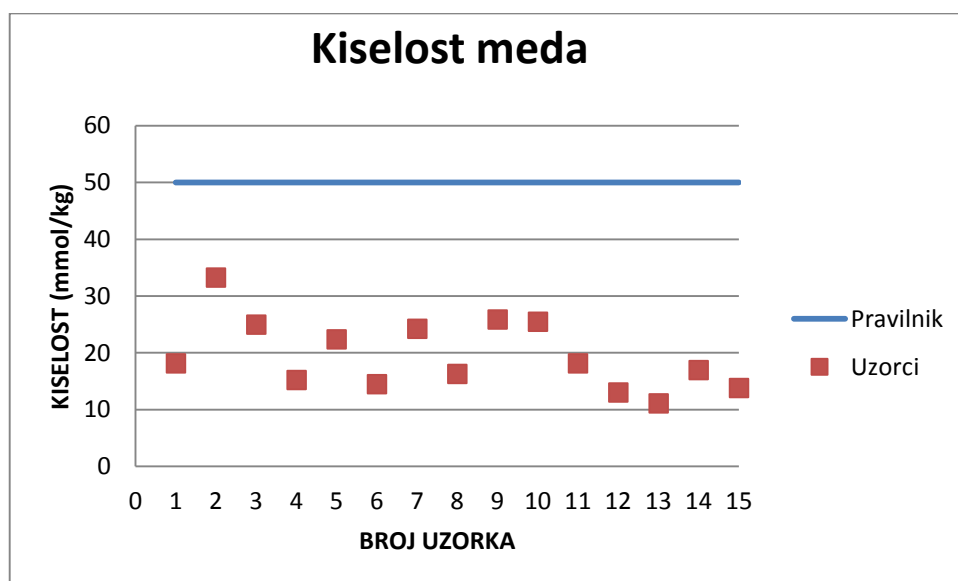
Uzorci	Voda (%)	Kiselost (mmol/kg)	Provodnost (mS/cm)	Prirodni invert (g/100g)	Ukupni invert (g/100g)	Saharoza (g/100g)	HMF (mg/kg)
1	17,04	18,16	0,3640	70,57	70,57	0,00	5,376
2	16,04	33,25	0,6110	73,16	75,92	2,76	17,856
3	14,20	25,00	0,4290	70,57	70,57	0,00	15,168
4	16,64	15,23	0,3090	66,49	67,57	1,08	4,224
5	16,24	22,40	0,8200	62,78	64,00	1,22	5,952
6	16,56	14,48	0,3860	68,13	70,57	2,44	0,000
7	17,36	24,22	0,4850	70,57	70,57	0,00	0,000
8	15,53	16,29	0,3170	65,44	68,37	2,93	7,872
9	15,47	15,90	0,2830	68,32	71,26	2,94	0,000
10	15,76	25,50	0,9550	68,89	72,09	3,20	13,632
11	16,64	18,16	0,4610	70,57	70,57	0,00	17,280
12	15,36	13,00	0,6240	72,51	73,37	0,86	11,520
13	16,04	11,11	0,2170	70,57	70,57	0,00	7,680
14	16,87	16,95	0,5990	71,88	72,94	1,06	6,144
15	15,00	13,80	0,4980	70,57	70,57	0,00	18,240
Srednja vrijednost	16,05	19,563	0,4905	69,402	70,634	1,2206	8,769
Standardna devijacija	0,845	6,185	0,2037	2,796	2,697	1,256	6,584

U ovom radu se analiziralo petnaest različitih uzoraka cvjetnog meda koji su skupljeni na području Republike Hrvatske.



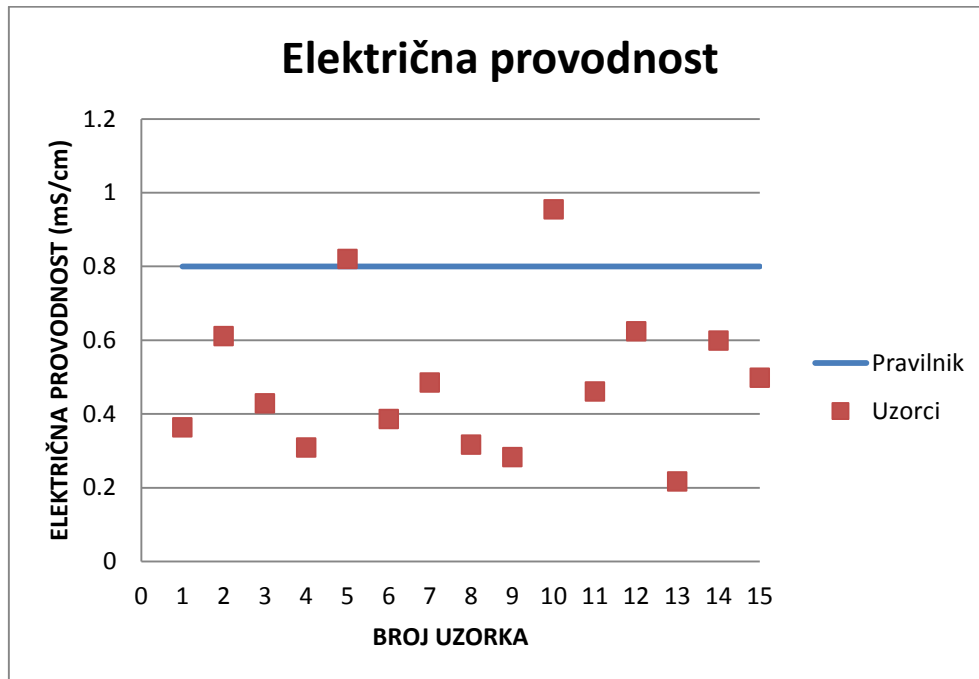
Slika 1. Udio vode u uzorcima cvjetnog meda (n=15)

Iz Slike 1. vidljivo je da se vrijednosti udjela vode u uzorcima meda kreću u intervalu od 14,24%-17,36%. Kao što se vidi interval je uzak i nema većih odstupanja. Srednja vrijednost udjela vode u ovim uzorcima je 16,05% sa standardnom devijacijom od 0,845. Hrvatskim pravilnikom reguliran je maksimalni udio vode koji smije sadržavati cvjetni med, te po njemu cvjetni med ne smije sadržavati više od 20% vode (Pravidnik, 2015). Prema priloženom slikovnom prikazu i tablici 2 vidi se da je udio vode u ovim uzorcima u skladu sa pravilnikom. Prema istraživanju De Rodrigueza i sur. (2002), udio vode ovisi o stupnju zrenja meda u košnici i o sezoni sakupljanja.



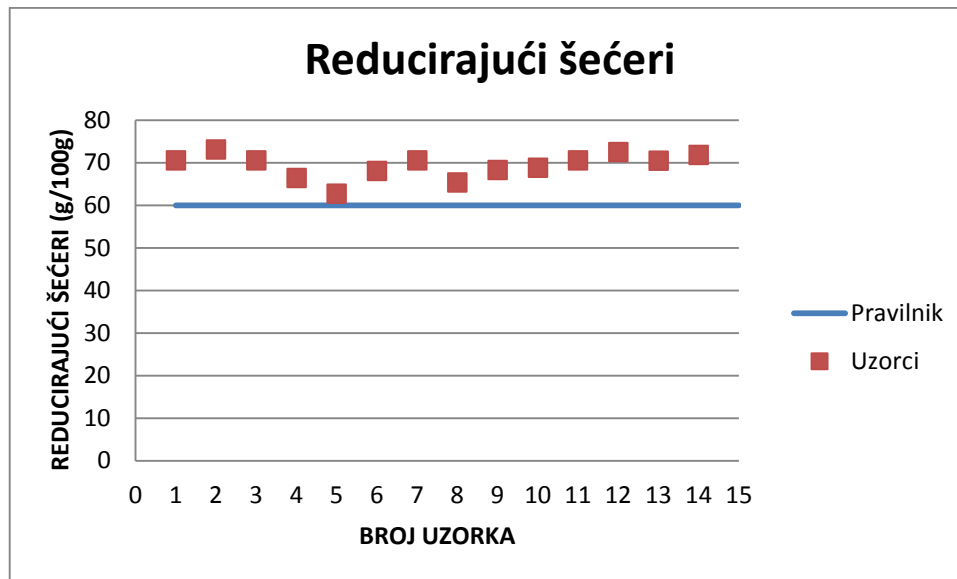
Slika 2. Kiselost cvjetnog meda u usporedbi sa Pravilnikom o medu (n=15)

Potom se određivala kiselost meda. Najnižu kiselost je imao med broj 13, a ona je iznosila 11,11 mmol/kg, a najveću vrijednost je imao med pod brojem 2, a iznosila je 33,25 mmol/kg. Srednja vrijednost kiselosti ovih uzoraka je 19,563 mmol/kg, a standardna devijacija iznosi 6,185. Varijacije u kiselosti meda mogu biti posljedica različitih omjera cvjetnih vrsta u medu (De Rodriguez i sur., 2002). Costa i sur. (1999) smatraju kako povećane vrijednost kiselosti mogu biti uzrokovane klimatskim uvjetima, odnosno vrućom klimom, koja pogoduje razvoju kvasaca, koji kao sekundarne metabolite proizvode organske kiseline. Pravilnikom o medu je određena maksimalna koncentracija slobodnih kiselina u medu koja iznosi 50mEq/ 1000g. Iz Tablica 2. se vidi da je kiselost svih uzoraka u skladu sa pravilnikom.



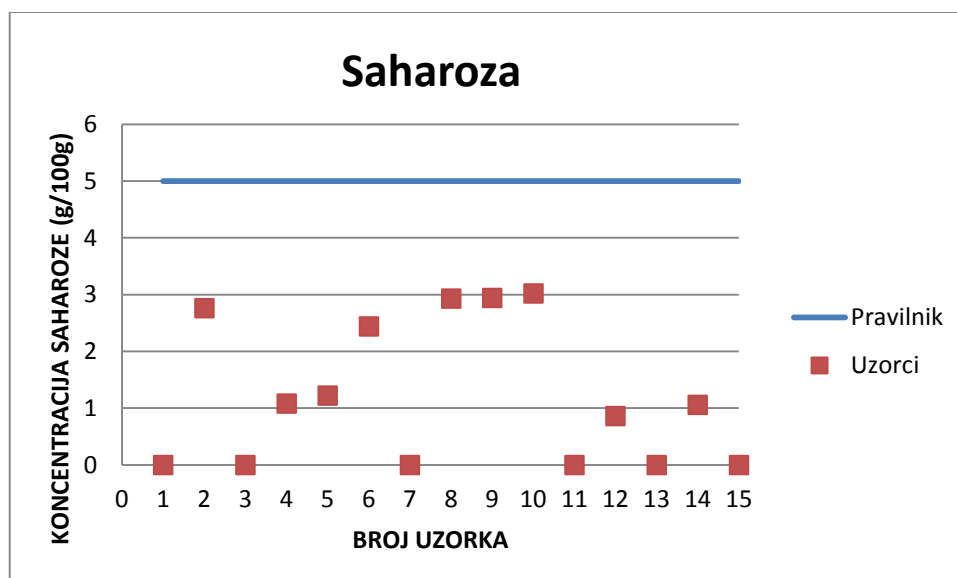
Slika 3. Električna provodnost u uzorcima cvjetnog meda (n=15)

Treća mjerena vrijednost bila je provodnost. Vrijednosti se kreću u intervalu od 0,2170 mS/cm do 0,9550 mS/cm. Hrvatskim pravilnikom je određena maksimalna električna provodnost meda, i ona iznosi 0,8000 mS/cm (Pravilnik, 2015). Iz dobivenih rezultata je vidljivo da med pod brojem 5, ima vrijednost električne provodnosti višu od 0,8000 mS/cm, odnosno njegova provodnost iznosi 0,8200 mS/cm, i med pod brojem 10 koji ima vrijednost od 0,9550 mS/cm, dok se ostali nalaze u dopuštenim granicama. Srednja vrijednost provodnosti uzoraka iznosila je 0,4905 mS/cm, a standardna devijacija 0,2037. Električna provodnost meda je posljedica njegova složenog kemijskog sastava, te može biti povišena zbog visokog udjela mineralnih tvari (Šarić i sur., 2008), kiselina (Kaškoniene i sur., 2010), soli i proteina (Corbella i Cozzolino, 2005). Prema istraživanju provedenom na Urugvajskom medu, uočeno je da vrijednosti električne provodnosti ovise i o medonosnoj biljci (Corbella i Cozzolino, 2005).



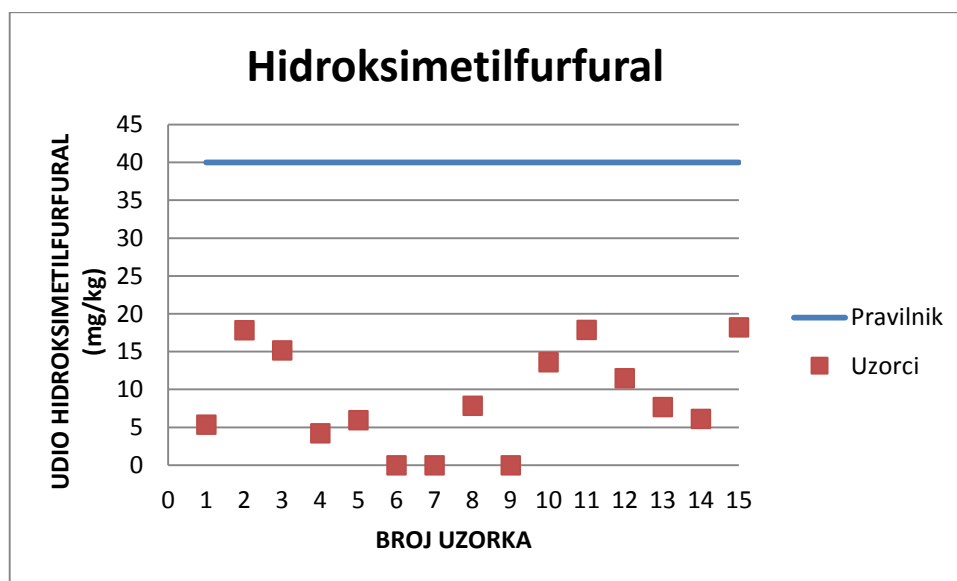
Slika 4. Reducirajući šećeri u uzorcima cvjetnog meda (n=15)

Slijedeći parametri koji su se promatrali u ovom radu bili su prirodni i ukupni invert. Prirodni invert predstavljaju direktno reducirajući šećeri koji se nalaze u medu, kao što je naprimjer glukoza i fruktoza, dok ukupni invert čine prirodni invert i šećeri koji nakon hidrolize reduciraju metalne ione iz Fehlingove otopine. Na temelju dobivenih podataka vidljiva su manja odstupanja u ovisnosti o uzetom uzorku. Raspon vrijednosti prirodnog inverta kreće se od 62,78g /100g - 73,16g /100g. Srednja vrijednost iznosi 69,402g / 100g, a standardna devijacija 2,796. Dok se vrijednosti ukupnog inverta protežu od 64,00g /100g – 75,92g /100g. Srednja vrijednost ukupnog inverta iznosi 70,634g /100g, a standardna devijacija 2,697. Pravilnikom je pak propisano da med na području Republike Hrvatske ne smije sadržavati manje od 60g/100g reducirajućih šećera (Pravilnik, 2015). Kao što se vidi iz predočenog vrijednosti dobivene u ovom radu su veće od propisane i odgovaraju pravilniku.



Slika 5. Udio saharoze u uzorcima cvjetnog meda (n=15)

Osim prirodnog i ukupnog inverta, proučavana je još i koncentracija saharoze, koja je sadržana u dobivenim uzorcima. Prema Hrvatskom pravilniku o medu (NN 53/2015) najviši dopušten udio saharoze sadržan u medu iznosi 5g /100 g. Udio saharoze u ispitivanim uzorcima se nalazi u intervalu od 0,00g /100g- 3,20g /100g, što odgovara uvjetima koji su postavljeni Pravilnikom o medu, kao što pokazuje Slika 5. Srednja vrijednost rezultata udjela saharoze u uzorcima iznosi 1,2206g /100g, a standardna devijacija 1,256. Količina saharoze je dobivena kao razlika između ukupnog i prirodnog inverta. Saharozu u medu je bitna odrednica tijekom provođenja testova kvalitete meda, jer osim što daje određenu slatkoću, to jest, utječe na okus proizvoda, prisutnost visoke koncentracije saharoze ukazuje i na pokušaj patvorenja, odnosno na dodavanje šećera u med ili eventualno hranjenje pčela sa šećerom (Vahčić i Matkovoć, 2009.). Međutim, radom koji su proveli Guler i sur. (2007.), uočeno je da med koji je dobiven hranjenjem pčela sa šećernim sirupom, sadrži manje saharoze od maksimalno dozvoljene Codex Alimentariusom. Smatraju da je manja koncentracija saharoze u medu posljedica djelovanja invertaze. Djelovanjem invertaze dolazi do inverzije saharoze u fruktozu i glukozu. No, rezultati njihova istraživanja su niži od onih pronađenih u drugim literaturama, što se smatra kao posljedica različitog načina hranjenja pčela. Podaci dobiveni provedbom analiza na ovim uzorcima meda ne pokazuju tendenciju patvorenja istoga.



Slika 6. Udio hidroksimetilfurfurala u uzorcima cvjetnog meda (n=15)

Na kraju provedbe analiza za kontrolu kvalitete ovih petnaest uzoraka cvjetnog meda, određivala se koncentracija hidroksimetilfurfurala. U ovoj analizi su se pokazala najveća odstupanja između pojedinih uzoraka. Interval vrijednosti između uzoraka proteže od 0,000-18,240 mg/kg. Pravilnikom je određena maksimalna koncentracija hidroksimetilfurfurala, koji med koji se nalazi na hrvatskim policama, može sadržavati, a ona iznosi 40 mg/kg (Pravilnik, 2015). Kao što se vidi iz Slike 6., vrijednosti dobivene na ovim uzorcima meda su puno niže od maksimalno dozvoljene, te su ovi uzorci u skladu sa pravilnikom. Srednja vrijednost udjela hidroksimetilfurfurala u analiziranim uzorcima iznosi 8,769 mg/kg, a standardna devijacija iznosi 6,584. Hidroksimetilfurfural se također upotrebljava kao indikator patvorenja meda

dodatkom sirupa invertnog šećera, na što uglavnom ukazuju visoke koncentracije HMF-a, pa je on jedan od bitnih pokazatelja kvalitete meda (Vahčić i Matković, 2009). Kasnije je ustanovljeno da se hidrosimetilfurfural u medu prirodno nalazi u maloj količini, a da vrijednosti njegove koncentracije rastu uslijed zagrijavanja ili neprikladnog skladištenja meda (Vahčić i Matković, 2009).

5 ZAKLJUČAK:

Istraživanjem fizikalno-kemijskih parametra kvalitete kao što su: udio vode, udio saharoze, hidroksimetilfurfurala, prirodni i ukupni invert, kiselost i električna provodnost u 15 različitih uzoraka cvjetnog meda koji su prikupljeni na području Republike Hrvatske zaključili smo sljedeće:

- Usporedbom rezultata sa hrvatskim pravilnikom o medu (NN 53/2015) trinaest uzoraka je u svim parametrima odgovaralo kriterijima koji su postavljene pravilnikom, dok su dva uzorka meda imala više vrijednosti električne provodnosti od one dozvoljene.
- Više vrijednosti provodnosti se mogu objasniti sa različitim mineralnim sastavom, koji je posljedica različitog geografskog podrijetla.
- Zahvaljujući dobivenim rezultatima, može se zaključiti, kako med koji je sakupljan na području Republike Hrvatske, ali iz njezinih različitih dijelova, ima slične osobine, i malu varijabilnost između izmjerenih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara, koje su posljedica različitih klimatskih, geografskih i botaničkih uvjeta, ali i sposobnosti samih pčelara.
- Unatoč svemu kvaliteta istraživanih uzoraka cvjetnog meda je zadovoljavajuća.

6 LITERATURA:

1. Adamič, A. O., Vukmirović, V., Koch, V. (1984) Pčelinji proizvodi i njihova uporaba. U: Med-izvor zdravlja i ljepote, (Skr-t-Kos, N., ured.), Centralni zavod za napredak gospodinjstva, Ljubljana, str. 85-114.
2. Anklem, E. (1998) A review of analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chem.*, 549-562.
3. Codex Alimentarius Commission (2001), Revised Codex Standard for Honey, Codex STAN 12-1981
4. Corbella, E., Cozzolino, D. (2006) Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics. *LWT-Food Sci. Technol.*, 534-539.
5. Costa, L. S. M., Albuquerque, M. L. S., Trugo, L. C., Quinteiro, L. M. C., Barth, O. M., Ribeiro, M., De Maria, C.A. B. (1999) Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. *Food Chem.*, 347-352.
6. Da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Oliviera Costa, A. C., Fett, R. (2016) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.*, 309-323.
7. De Rodríguez, G. O., De Ferrer, B. S., Ferrer, A., Rodríguez, B. (2004) Characterization of honey produced in Venezuela. *Food Chem.*, 499-502.
8. Escuredo, O., Dobre, I., Fernández-González, M., Seijo, M. C. (2014) Contribution of botanical origin and sugar composition of honey on the crystallization phenomenon. *Food Chem.*, 84-90.
9. Gleiter, R.A., Horn, H., Isengard, H.-D. (2006) Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. *Food Chem.*, 441-445.
10. Gobin, I., Vučković, D., Lušić, D. (2014) Antibakterijska svojstva meda. *Medicina fluminensis*, 150-157.
11. Guler, A., Bakan, A., Nisbet, C., Yavuz, O. (2007) Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup. *Food Chem.*, 1119-1125.
12. Harmonised methods of the International Honey Commission (2009) Swiss Bee research Centre, Federal Dairy Station, Liebefeld
13. Hernández, O. M., Fraga, J. M.G., Jiménez, A.I., Jiménez, F., Arias, J.J. (2005) Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chem.*, 449-458.

14. Kaškonienė, V., Venskutonis, P.R., Čeksteryte, V. (2010) Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *LWT-Food Sci. Technol.*, 801-807.
15. Kromar, J., Senegačnik, J. (1984) Med i pčelinji proizvodi u medicini. U: Med-izvor zdravlja i ljepote, (Skrš-Kos, N., ured.), Centralni zavod za napredak gospodinjstva, Ljubljana, str. 114-150.
16. Mandal, M. D., Mandal, S. (2011) Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, 154-160.
17. Mertoncej, J., Doberšek, U., Jamnik, M., Golob, T. (2007) Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chem.*, 822-828.
18. Pčelinjak (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, <http://www.pcelinjak.hr/OLD/index.php/Prehrana-i-biotehnologija/kemijske-fizikalne-i-senzorske-znaajke-med.html> . Pristupljeno 22.05.2016.
19. Pravilnik o medu (2015), Zagreb, *Narodne novine* **53**, Zagreb (NN53/2015)
20. Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterization and classification of Croatian honey by physicochemical parameters. *Food Technol. Biotechnol.* **46**, 355-367.
21. Tornuk, F., Karaman, S., Ozturk, I., Toker, O. S., Tastemur, B., Sagdic, O., Dogan, M., Kayacier, A. (2013) Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profiles. *Ind. Crop. Prod.*, 124-131.
22. Wang, J., Li, Q. X. (2011) Chemical composition, characterization, and differentiation of honey botanical and geographical origins. U: *Advances in Food and Nutrition Research*, Volume 62, Elsevier Inc., Waltham, San Diego, London, Amsterdam, Oxford, str. 89-139.