Fizikalno-kemijska analiza meda

Mitrić, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:159:207667

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Luka Mitrić

6737/PT

FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA MEDA

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Analitika prehrambenih proizvoda

Mentor: Prof. dr. sc. *Nada Vahčić*

Zagreb 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda

Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji

Znanstveno područje: biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Fizikalno-kemijska analiza meda

Luka Mitrić, 0058203139

Sažetak: Tema ovog rada bila je odrediti fizikalno-kemijska svojstva u 17 uzoraka meda limuna, metvice, heljde, suncokreta, trušljike, vriska, kadulje, drače, mandarine, amorfe, vrbe i uljane repice. Maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udjeli reducirajućih šećera i saharoze te maseni udio hidroksimetilfurfurala su određivani na svim uzorcima. Metode za određivanje pojedinih svojstava propisane su od strane Međunarodne komisije za med. Iz dobivenih rezultata vidi se da je većina uzoraka u skladu sa Pravilnikom.

Ključne riječi: fizikalno-kemijska svojstva, med

Rad sadrži: 34 stranica, 1 tablica, literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, 10000 Zagreb

Mentor: Red. prof. dr. sc. *Nada Vahčić*

Pomoć pri izradi: *Renata Petrović, ing. , Valentina Hohnjec teh. sur.*

Datum obrane: srpanj, 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Food Quality Control

Laboratory for Food Quality Control

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Physicochemical analysis od honey

Luka Mitrić, 0058203139

Abstract: The topic of this paper was to determine the physicochemical properties in 17 samples of honey. Mass fraction of water, acidity, electrical conductivity, mass fraction of reducing sugars and sucrose, and hydroxymethylfurfural fraction mass were determined on all samples. Methods for determining certain properties are prescribed by the International Commission for Honey. From the results obtained it is seen that most of the samples comply with Croatian Ordinary on honey.

Keywords: honey, physicochemical analysis

Thesis contains: 34 pages, 1 tables, references

Original in: croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Red. prof. dr. sc. *Nada Vahčić*

Technical support and assistance: *Renata Petrović, Eng. , Valentina Hohnjec tech.assist.*

Defence date: july, 2017.

SADRŽAJ

1. **UVOD** 1
2. **TEORIJSKI DIO** 2
   2.1. **DEFINICIJA MEDA** 2
   2.2. **VRSTE I PODJELA MEDA** 3
      2.2.1. **NEKTARNI MED** 3
      2.2.2. **MEDLJIKOVAC** 6
   2.3. **KEMIJSKI SASTAV MEDA** 8
      2.3.1. **UGLJIKOHIDRATI** 10
      2.3.2. **VODA** 10
      2.3.3. **PROTEINI I AMINOKISELINE** 11
      2.3.4. **ORGANSKE KISELINE** 11
      2.3.5. **ENZIMI** 12
      2.3.6. **OSTALI SPOJEVI** 12
      2.3.7. **MAKRO I MIKRO ELEMENTI** 13
   2.4. **FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA** 16
      2.4.1. **VISKOZNOST** 16
      2.4.2. **KRISTALIZACIJA** 17
      2.4.3. **HIGROSKOPNOST** 17
      2.4.4. **ELEKTRIČNA VODLJIVOST** 17
      2.4.5. **OPTIČKA AKTIVNOST** 18
      2.4.6. **INDEKS REFRAKCIJE** 18
      2.4.7. **SPECIFIČNA MASA** 19
   2.5. **SENZORSKA SVOJSTVA MEDA** 19
3. **EKSPERIMENTALNI DIO** 20
   3.1. **MATERIJALI** 20
   3.2. **METODE RADA** 20

3.2.1. **PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU** 20

3.2.2. **ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU** 21

3.2.3. **ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI** 21

3.2.4. **ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA** 22

3.2.5. **ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA U MEDU** 22

3.2.6. **ODREĐIVANJE UDJELA REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA U MEDU** 24

3.2.7. **ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE U MEDU** 27

4. **REZULTATI** 29

5. **RASPRAVA** 30

6. **ZAKLJUČAK** 32

7. **LITERATURA** 33

1.UVOD

Med je u životu ljudi uvijek predstavljao zdravu i dostupnu namirnicu koja se održala usprkos pojavi jeftinijeg industrijskog šećera. U svim narodnim medicinama na svim krajevima svijeta bilježimo brojne recepte s više ili manje meda. Genetski modificirana moderna hrana , pušenje, stres onečišćenost vode i neki lijekovi pogoduju nakupljanju štetnih tvari u organizmu, ali propolis uspješno sprečava pojavu bolesti. Negova je ljekovitost odavno poznata i u narodnoj se medicini med rabio za osnaživanje organizma, prije svega djece i starijih. I znanstvenici mu pripisuju antibakterijska, antiseptička i antioksidacijska svojstva. Med je iznimno koristan za zdravlje, a jača, tvrdi se, funkciju rada srca i krvotoka.

Nažalost, zastupljenost meda u prehrani čovjeka je premala. Naime, med se smatra jednom od najprobavljivijih i najiskoristivih namirnica. S obzirom na to da sadrži znatan udio jednostavnih šećera, med se prvenstveno ubraja u energetske namirnice. Ovisno o udjelu pojedinih tvari (organskih kiselina, manjeg udjela proteina i enzima, peludnih zrnaca, vitamina, mineralnih tvari, aromatskih tvari, i sl.), razlikovat će se i pojedina fizikalno kemijska svojstva meda (viskoznost, specifična težina, kristalizacija, itd.).

Cilj ovog rada biti će određivanje fizikalno- kemijskih parametara u 17 uzoraka meda iz 2016. godine, na temelju dobivenih vrijednosti procijeniti njihovu kvalitetu u odnosu na zahtjeve Pravilnika te utvrditi sličnosti i razlike unutar svakog parametra obzirom na vrstu meda.

2.TEORIJSKI DIO

2.1 Definicija meda

Prema Pravilniku o kakvoći meda i drugih pčelinjih proizvoda med jest prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja. (NN 53/2015: Pravilnik o medu)

Pravo je blago fruktoze i glukoze, a u tragovima se nalazi i maltoza, proteini, aminokiseline, vitamini (A,B,C,D,K) i mineralne tvari (Na, K, Ca, Mg, Co, Ni, Fe). Zbog lake probavljivosti vraća izgubljenu enrgiju, a dugotrajnom primjenom osigurava fizičku izdržljivost i psihičku stabilnost. Negova ga svojstva čine nezaobilaznom namirnicom u zdravoj prehrani.

2.2 Vrste i podjela meda

Prema podrijetlu medonosnih biljaka ili medne rose med se dijeli na:

a) Nektarni med

b) Medljikovac

a) Nektarni med

Nektarni med je pčelinji proizvod od nektara, slatke tekućine iz biljnih žlijezda (nektarija). Nektarije dijelimo na cvjetne i izvancvjetne, ovisno o mjestu gdje se nalaze. Dva čimbenika su ključna za količinu izlučenog nektara, a to su: unutarnji čimbenik, povezan je sa razvojem biljke (veličina,veličina površine nektarije, položaj cvijeta na biljci , uzrast cvijeta i faza rasta tj razvitke cvijeta, te biljna sorta i vrsta) i vanjski čimbenik (temperatura i vlažnost zraka, kvaliteta zemlje, količina vjetra, dužina dana i dr.). Tokom sezone oprašivanja cvijet izlučuje najviše nektara kako bi privukao kukce (oprašivače).

- Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) je kratkotrajna, ali i najveća paša u kontinentalnoj Hrvatskoj. Bagrem najprije medi na zaštićenim nižim terenima, a kasnije na terenima više nadmorske visine. Ukupna cvatnja traje približno 20-ak dana, no korištenjem visinske razlike moguće je u određenim dijelovima Hrvatske dobiti raniju i kasniju bagremovu pašu. Zbog nepovoljnih uvjeta bagremova paša zna često podbaciti (slabo mediti) što se najčešće događa u kontinentalnim krajevima. Bagrem je veoma osjetljiv na temperaturne razlike, te zbog toga u kontinentalnoj Hrvatskoj zbog mraza i niskih temperatura često dolazi do slabe paše. Najveće bagremove šume u Hrvatskoj su u Baranji, Podravini i na Moslovačkoj gori. Čisti bagremov med, bez primjesa, vrlo je svijetao (svjetlo žute do zelenkaste boje), bez intenzivnog mirisa i blagog okusa po biljci. Bagremov med je med koji sporo kristalizira.

- Amorfa (*Amorpha fructicosa L.*) je grm koji može narasti i do 2 metra. Prepoznatljiva je po tamnocrvenim do ljubičastim cvjetovima na vrhovima grančica. Amorfa cvjeta početkom lipnja, oko 15 dana (odmah poslje bagrema). Amorfa u Hrvatskoj se najčešće može pronaći u šumama pored rijeke Odre , između Novske i Okučana (vidljivo sa autoceste), a također i po šumama slavonske posavine, naročito između Stare Gradiške i Jasenovca. Med Amorfe je tamnocrvenkast, te je blagog mirisa i okusa.

- Livadni med je med od različitog livadnog cvijeća. U livadnom medu se često može naći med medljike, lipe, raznih korova i drugih biljaka koje cvatu u isto vrijeme. Okus, sklonost kristalizaciji i boja meda ovise o biljnoj vrsti koja prevladava u medu.

- Suncokret (*Helianthus annuus L.*) cvjeta početkom srpnja i pogoduje mu lijepo i stabilno vrijeme sa dosta vlage. Med je jantarnožut, slatkog do trpkog okusa (kiselkast), te slabog mirisa po biljci. Med suncokreta dosta brzo kristalizira poslje vrcanja.

- Ružmarin (*Rosmarinus officinalis L.*) je zimzeleni grm visine do 2 metra, sa vrlo niskim zadebljanim listovima i modrim cvjetovima. Ružmarin najčešće možemo pronaći na dalmatinskim otocima, najčešće izmješan sa drugim grmljem u makiji. Najviše ga ima na otocima Šolti, Visu, Korčuli, Hvaru, Dugom otoku, Lastovu, u Istri kod Limskog kanala i na Pelješcu. Ružmarin je vrlo medonosna biljka, no daje malo peluda. Cvjeta od rujna do svibnja, a u proljeće cvatnja može trajati i preko 40 dana. Ružmarinov med je proziran i svijetao. Ugodnog i blagog okusa, te brzo kristalizira u fine sitne kristale. U kristaliziranom stanju je u potpunosti bijel.

- Lavanda (*Lavandula officinalis L.*) je višegodišnji gusti grm sa uskim listovima i ljubičasto-modrim cvjetovima pri vrhu grančica u obliku klasa. U Hrvatsku je došla iz Francuske, uglavnom na otok Hvar gdje je vrlo raširena. Prva primejna lavande je proizvodnja eteričnog ulja koje se koristi u kozmetici i farmaceutskoj industriji. Lavanda cvate od lipnja do srpnja, 30-ak dana. Lavandin cvijet je veoma bogat izvor nektara i daje visoke prinose meda. Smatra se najsigurnijom pčelinjom ispašom zbog tih visokih prinosa meda po košnici. Lavanda ima i lošu stranu, a to je da zbog male količine peluda koju cvijet lavande proizvede pčele veoma oslabe i matica prestane nesti. Zbog toga može doći do odumiranja zajednica i financijskih gubitaka, te o tome treba voditi računa. Lavandin med je svjetložut, proziran i bistar, te ima jak miris po biljci i oštrog je okusa.

- Lipa (*Tilia L.*) spada u vrstu biljaka koje su najmedonosnije. Postoji više različitih vrsta lipe, a kod nas su najzastupljenije: sitnolisna lipa (*Tilia parvifolia Ehrh.*), krupnolisna lipa (*Tilia grandifolia Ehrh.*) i srebrnolisna lipa (*Tilia argentea Desf.*). Sitnolisna i krupnolisna lipa cvjetaju krajem lipnja. Problem kod te dvije vrste je u tome da imaju plitke čašice lipovog cvijeta, te ih sunce i vjetar jako brzo isuše, zato pčele ne mogu

pokupiti nektar. Lipa može biti izvor nekatara (meda) samo ako raste u područjima zaštičenim od vjetra i sa dosta vlage u tlu. Za razliku od prve dvje spomenute vrste lipe, srebrnolisna lipa je vrsta koja cvate kasnije i oblino medi baš kao bagrem. U Hrvatskoj najveće površine pod lipom su na području Bilogore. Lipov med je svjetlo žut do blago zelenkast, gorkastog okusa s izraženim mirisom po cvijetu. Jako sporo kristalizira pa se najčešće ostavlja pčelama za prihranjivanje tokom zime.

- Kesten (*Castanea sativa Mill.*) je jednodomna biljka visokog i razgranatog stabla i raste u okolici Petrinje, Dvora na Uni, Hrvatske Kostajnice, Istri i Zagrebu (Medvednica). Kesten je biljka koja spada u najmedonosnije voćne vrste, te samim time spada u najveće i glavne paše. Kesten cvate približno 10-ak dana u drugoj polovici lipnja. Medenju cvijeta kestena pogoduje toplo i vlažno vrijeme, te bez vjetra. Sa muških cvjetova pčele skupljaju pelud, a sa ženskih skupljaju nektar. Zbog velikog prinosa peluda kesten se smatra najbogatijim izvorom peluda od svih medonosnih biljaka. Med kestena je tamno smeđe-crvenkaste boje, jakog okusa i mirisa po samoj biljci. Okus meda okarakteriziran je gorčinom i trpkošću, te ga veliki broj ljudi ne preferira. Ovaj med brzo kristalizira.

- Kadulja (*Salvia officinalis*) je višegodišnji drvenasti grm sa uskim srebrnkasto-zelenim listovima. Smatra se da je kaduljina paša najvrijednija pčelinja paša poslje bagremove. U Hrvatskoj kadulju možemo pronaći na području primorskog i dalmatinskog krša te u predjelima Istre. Prostori najveće koncentracije kadulje su područje od Dubrovnika do Metkovića, Biokovo, Mosor te na otocima Braču, Čiovu, Kornatima, Pagu, Cresu i Dugom otoku. Rana kadulja počinje cvasti krajem travnja i početkom svibnja, u unutrašnjosti i na višim predjelima cvatnja počinje malo kasnije no cvate sve do polovice lipnja. Cvjet kadulje najbolje medi pri toplim i vlažnim uvjetima, no niske temperature, vjetar i suša joj mogu veoma naškoditi. Med kadulje je svjetložute boje, ugodnog je i blago gorkog okusa, te se u mirisu meda jasno razazna miris cvijeta biljke. Med sporo kristalizira, te samo kristali su srednje krupni.

Nektarni med može biti monoflorni i poliflorni.

Monoflorni med je onaj koji u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca iste biljne vrste s izuzecima pitomog kestena (*Castanea sativa*) gdje udjel peludnih zrnaca u netopivom sedimentu iznosi najmanje 85 %, lucerne (*Medicago sp.*) 30 %, ružmarina

(*Rosmarinus officinalis*) 30 %, lipe (*Tilia sp.*) 25 %, kadulje (*Salvia sp.*) 20 %, bagrema (*Robinia pseudacacia*) 20% i lavande (*Lavandula sp.*) 20 %. (Vahčić i Matković, 2009)

b) Med medljikovac

Med medljikovac ili medun je med dobiven uglavnom od izlučevina kukaca (Hemiptera) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka. Kukci na biljkama sišu sok kroz tanko i dugačko rilo. Rilo im služi kako bi došli do sitastih cijevi u biljci kojima kolaju biljni sokovi. Biljni sok je manje ili više prerađen od strane kukaca, te ga zatim izlučuju kroz analni otvor u obliku sitnih kapljica medljike. Sok sadrži 10 – 30 % suhe tvari od čega 5-20% otpada na ugljikohidrate , a ostatak čine pepeo, bjelančevine, organske kiseline, vitamini i enzimi. Donedavno se smatralo da uši iz biljnog soka iskorištavaju samo dušikove spojeve (bjelančevine),a da ugljikohidrati nisu promjenjeni u izlučevini, no utvrđeno je da količina dušika u soku je jednaka količini dušika u medljici. Jedina razlika je u tome da se spektar ugljikohidrata, prilikom prolaska kroz probavni sustav kukca, promjenio djelovanjem izlučenih enzima. Medljika sadrži 5-18% suhe tvari od čega su 90-95% ugljikohidrati, no u usporedbi sa nektarom iz cvijeta biljaka šećerni spekatar medljike je kompleksniji, te sadrži veći udio oligosaharida. Vrste polisaharaida i njihov udio u medljici ovisi o vrsti biljke pa isto tako i o vrsti kukca koji je preradio sok iz biljke u medljiku. Medljika sadrži određenu količinu aminokiselina, od kojih se neke ne nalaze u soku biljke, organske kiseline, mineralne tvari te enzime. Pašu medljike možemo imati samo uz prisutnosti biljnih uši, samim time po broju i rasprostranjenosti uši možemo planirati kvaliteu paše meda medljikovca (Vahčić i Matković, 2009).

Najznačajnije vrste medljikovca jesu:

- Jelov medljikovac je tamnosive do smeđe boje s tamnozelenom nijansom, ugodna okusa i mirisa. Spada u najcjenjenije medove Europe. Medljiku luče lisne uši iz roda *Cinara* od polovice lipnja do, ovisno o klimi i položaju, kasne jeseni. Najznačajnija područja pod jelom su Gorski Kotar i Velika i Mala Kapela.

- Smrekov medljikovac je tamnojantarne boje sa crvenkastom nijansom, intenzivnog mirisa po smoli. Medljiku luče štitaste uši roda *Physokermes* obično u svibnju i lipnju, dakle prije jelovog. Najveće smrekove šume nalaze se u Gorskom Kotaru.

- Hrastov medljikovac je tamno crvene boje, slabog mirisa po hrastu, opornog okusa i pali u grlu. Gust je i rastezljiv, pa se teško vrca iz saća. U nas je manje cijenjen, ali je

traženi izvozni artikl. Najveće površine pod hrastom su u Slavoniji, Turopolju, te okolici Jasenovca i Siska.

- Medljikovac od medljike medećeg cvrčka (*Metcalfa pruinosa* (Say)) je mutne smeđe boje, ponekad skoro crn. Neki znanstvenici ga svrstavaju u posebnu skupinu budući da se po nekim fizikalno - kemijskim parametrima razlikuje od ostalih medljikovaca. Okusom podsjeća na suho voće i melasu, te iako nema izraženu slatkoću dugo zadržava okus u ustima. Karakterističan je za Istru.

Na područjima Hrvatske med medljikovac nema veliku vrijednost zbog toga što se nektarni med smatra kvalitetnijim i vrijednijim medom, ali se zato izvozi i postiže dobru cijenu u državama kao što su: Austrija, Njemačka i Švicarska. U tim zemljama med medljikovac je najcjenjenija vrsta meda.

Prema načinu proizvodnje i obliku u kojem se stavlja u promet razlikuju se:

- med u saću- med kojeg skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća;
- med sa saćem ili med s dijelovima saća - med koji sadrži jedan ili više proizvoda iz podtočke 1. ove točke
- cijeđeni med - med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
- vrcani med - med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla
- prešani med - med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45°C
- filtrirani med - med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi (NN 201553/: Pravilnik o medu)

2.3. Kemijski sastav meda

Glavni sastojci meda su šećer (oko 76%), voda (oko 18%) i ostale tvari (organske kiseline, enzimi, vitamini, mineralne i aromatične tvari i dr.). Osnovnu karakteristiku medu daje šećer, a ostali dijelovi koji se u medu nalaze u manjim količinama presudni su za razliku između vrsta meda (boja, aroma, ukus).

Šećer u medu sastoji se od tri vrste šećera:

- Fruktoza – ima je najviše u medu, oko 41%
- Glukoza – ima je oko 34%
- Saharoza – ima je najmanje u medu, oko 1-2%

Prehrambena vrijednost meda je vrlo značajna. Jedna žlica meda (21 g) sadrži:

- energetska vrijednost: 64 kcal
- proteini: 0,06g
- ugljikohidrati: 17,3g
- ukupne masti: 0,0g
- prehrambena vlakna: 0,042g

Tablica 1.: Prosječni kemijski sastav meda (Vahčić i Matković, 2009)

Sastav	**Prosječna količina u g/100g**
voda	17,1
ukupni šećeri	82,4
fruktoza	38,5
glukoza	31,0
maltoza	7,2
saharoza	1,5
ostali šećeri	4,0
dijetalna vlakna	0,2
ukupne masti	0
kolesterol	0
ukupni proteini	0,3
pepeo	0,2
Vitamini	mg
B_2	0,04
B_3	0,12
B_5	0,07
B_6	0,02
folat	0,002
askorbinska kiselina	0,5
Mineralne tvari	mg
Ca	6,00
P	4,00
Na	4,00
K	52,00
Fe	0,42
Zn	0,22
Mg	2,00
Se	0,80

2.3.1 Ugljikohidrati

Glavni sastojci meda su ugljikohidrati i oni čine 95-99% suhe tvari (ovisno o vrsti meda). Različitim znanstvenim metodama utvrđeno je da su šećeri u medu sastavljeni od:

1.monosaharida – fruktoza i glukoza
2.disaharida – maltoza, saharoza, izomaltoza, maltuloza, izomaltuloza, trehaloza, laminarbiroza, entibioza, glutiloza, turanoza, nigeroza
3. oligosaharida – erloza, maltotrioza, kestoza, melcitoza, izopanoza, panoza, izomaltobioza

Njihov udio iznosi od 73% do 83% meda, zbog čega med možemo nazvati prezasićenom otopinom šećera. Najzastupljeniji su fruktoza s udjelom 33,3% - 40,0% te glukoza s udjelom 25,2% - 35,3%. Prema hrvatskom Pravilniku, zajednički udio glukoze i fruktoze u 100 grama meda mora iznositi najmanje 60 grama za nektarni med, odnosno 45 grama za medljikovac i mješavine mediljikovca i nektarnog meda.

Ta dva monosaharida su uzrok slatkoće, energetske vrijednosti te najviše utječu na fizikalna svojstva kao što su viskoznost, gustoća, ljepljivost, sklonost kristaliziciji te mikrobiološka aktivnost. (Barhate, 2003) Ovisno o vrsti meda njihov omjer varira, no ipak je u većini slučajeva omjer fruktoze nešto veći u odnosu na glukozu. Med uljane repice i maslačka su jedne od rijetkih vrsta sa većim udjelom glukoze. Omjer ta dva monosaharida (glukoza i fruktoza) im je izuzetno bitan, jer se pomoću njih može odrediti i predvidjeti tendencija kristalizacije meda. Zbog toga što je slatkoća D-fruktoze 1.5 puta veća od slatkoće saharoze sama slatkoća meda će time biti veća od kupovnog konzumnog šećera (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.2 Voda

Nakon ugljikohidrata voda je drugi najznačajniji sastojak meda Ovisno o vrsti meda udio vode varira, a u prosjeku iznosi 15-20% ukupne mase meda. Količina vode koja je prisutna u medu utječe na njegovu viskoznost, težinu i kristaliziranje. Med sa većom koncentracijom tj. udjelom vode kasnije kristalizira, no ima veću šansu da dođe do vrenja i kvarenja meda. Ako

med sadrži manje od 17.1% vode neće doći do fermentacije i kvarenja. Kako je med hidroskopna namirnica, tako količina vode u medu nije stalna. (Vahčić i Matković, 2009)

2.3.3 Organske kiseline

Med sadrži čitav niz organskih kiselina. U većim količinama prisutne su mravlja, maslačna, octena, limunska, oksalna, vinska, jabučna, piroglutaminska, mliječna, maleinska, glukonska, valerijanska, jantarna, benzojeva, pirogrožđana, α-ketoglutarna, glikolna i 2,3-fosfogliceratna. Najzastupljenija organska kiselina je glukonska, koja nastaje iz glukoze u medu, enzimskim djelovanjem glukoza oksidaze. Udio organskih kiselina kreće se u rasponu 0,17 - 1,17%, a prosječno iznosi 0,57%. Na okus i miris meda veliki utjecaj imaju esteri u medu koji su zapravo organske kiseline. pH meda varira između 3,2 i 6,5. Bagremov, livadni i kestenov med karakterizira mala količina organskih kiselina, dok tamniji medovi imaju veću kiselost. Ako med ima visoku kiselost to ukazuje na fermentaciju meda, što u konačnici rezultira pretvorbom alkohola (produkt fermentacije) u organsku kiselinu. (Anupama, 2003) Prema hrvatskom Pravilniku određena je maksimalna količina slobodnih kiselina od 50 mEq na 1000 grama meda (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.4 Proteini i aminokiseline

Podrijetlo proteina i aminokiselina u medu može biti životinjsko (od pčela) i biljno (iz peludi). Proteini u medu se mogu nalaziti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida koji utječu na neka svojstva meda poput stvaranja pjene, zračnih mjehurića, tamnjenje, zamućenje ili kristalizacija meda. Prilikom dugog skladištenja ili zagrijavanja može doći do Maillardove reakcije, odnosno kondenzacije aminokiselina i šećera koja se očituje tamnjenjem meda. Udio proteina u medu je 0 - 1,7%, s time da medljikovac sadrži veći udio proteina od nektarnog. Iako je udio aminokiselina u medu poprilično mali, on sadrži oko 9 esencijalnih (fenilalanin, histidin, izoleucin, leucin, lizin, metionin, treonin, triptofan i vanilin) te 9 neesencijalnih aminokiselina (arginin, asparaginska kiselina, serin, glutaminska kiselina, glicin, alanin, cistein i tirozin). Najzastupljenija aminokiselina je prolin, koji čini 80 - 90% svih aminokiselina, a njegov udio je predložen kao jedan od indikatora zrelosti te, u nekim slučajevima, kao indikator patvorenja meda. U većini europskih laboratorija za analizu kakvoće meda prihvaćena je granična vrijednost za udio prolina 180 mg/kg za izvorni nepatvoreni med. S obzirom da značajan dio slobodnih aminokiselina u medu potječe od pčela, imamo velike razlike u aminokiselinskom sastavu unutar jedne vrste meda, što

otežava određivanje botaničkog podrijetla meda koristeći kvantitativnu i kvalitativnu analizu aminokiselinskog sastava (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.5 Enzimi

Enzimi su vrlo značajne komponente meda, s obzirom da je njihova aktivnost pokazatelj kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti. Skupa s proteinima daju medu svojstva koja se ne mogu proizvesti niti nadomjestiti umjetnim putem. Od enzima u medu su prisutni invertaza, amilaza, glukoza oksidaza, katalaza, kisela fosfataza, peroksidaza, polifenol oksidaza, esteraza, inulaza i proteolitički enzimi. Podrijetlo enzima može biti direktno od pčela koje one dodaju u med prilikom prerade nektara, dok ostali potječu iz peludi, nektara ili iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Invertaza ima glavnu ulogu u biokemijskim procesima prilikom prerade nektara, kao i kod promjene na ugljikohidratima tijekom čuvanja meda. Njena aktivnost se smatra mjerilom svježine i stupnja zagrijavanja meda. Promjene na ugljikohidratima se prvenstveno odnose na hidrolizu saharoze na glukozu i fruktozu, kao i na stvaranje viših šećera transglukozidaznim reakcijama. Značajno je njeno djelovanje prilikom dozrijevanja, a svoju aktivnost zadržava i prilikom skladištenja. Unatoč konstantnoj aktivnosti invertaze, saharoza u medu nikada u potpunosti ne nestaje. Razlog tome je mogućnost invertaze da sintetizira saharozu, pa dolazi do uspostave ravnoteže između razgradnje i sinteze saharoze. Aktivnost dijastaze prema hrvatskom Pravilniku mora iznositi najmanje 8 dijastaznih jedinica, dok za vrste meda s niskom prirodnom količinom enzima iznosi najmanje 3dijastazne jedinice (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.6 Ostali spojevi

Iako med sadrži vitamine, zbog malih količina ne smatra se značajnim izvorom vitamina za ljudski organizam. Pelud je glavni izvor vitamina u medu, a zastupljenost pojedinog vitamina ovisi o botaničkom podrijetlu meda. Sadrži nešto veću količinu vitamina C, K te vitamina skupine B. Fitokemikalije su izuzetno važna skupina spojeva zbog svog povoljnog utjecaja na ljudski organizam. Potječu iz biljaka s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu. U grupu fitokemikalija spadaju antioksidansi i flavanoidi. Antioksidansi smanjuju rizik oksidativnih 8 oštećenja stanica koji nastaju djelovanjem slobodnih radikala; oni uzrokuju oštećenja stanica i zdravstvene probleme. Bitni su i kod očuvanja meda jer svojim djelovanjem sprječavaju kvarenja uzrokovana oksidativnim promjenama uslijed djelovanja svjetlosti, topline i nekih

metala. Flavanoidi se također nalaze u grupi fitokemikalija sa antioksidativnim učinkom. Nalaze se u biljkama i vezani su uz proces fotosinteze. Uz antioksidativnu aktivnost, djeluju i antimikrobno, inhibiraju razne enzime, imaju citotoksični antitumorni učinak te djeluju kao estrogeni. Osim flavanoida, med sadrži i druge fenole, od kojih se najviše ističu fenolne kiseline poput galne, kumarinske, kafeinske, elaginske, ferulične te njihovi esteri. Hidroksimetilfurfural je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, a može nastati i u Maillardovim reakcijama. Pokazatelj je zagrijavanja i neprikladno skladištenog meda, a izrazito visoke mogu biti pokazatelj krivotvorenja meda. Hrvatskim Pravilnikom je određena maksimalna količina hidroksimetilfurfurala od 40 mg/kg, odnosno 80 mg/kg za medove s označenim podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.7 Makro i mikroelementi

Mineralne tvari spadaju u skupinu makro i mikro elemenata. Nihov udio u u nektarnom medu iznosi 0,1% - 0,2% te do 1,5% u medljikovcu izraženo kao udio pepela. Pravilnikom je određena električna vodljivost meda i to najmanje 0.8 mS/cm za medljikovac i med od kestena i njihove mješavine, dok je za ostale vrste meda i njihove mješavine najveća dopuštena električna vodljivost 0.8 mS/cm. Iznimke su planika (Arbutus unedo), vrijes (Erica spp.), eukaliptus (Eucalyptus spp.), lipa (Tilia spp.), vrijesak (Calluna vulgaris), manuka (Leptospermum scoparium), čajevac (Melaleuca spp.) (NN 53/2015: Pravilnik o medu).

Med sadrži čitav niz mineralnih tvari koje, iako se u medu nalaze u malom udjelu, imaju značajnu ulogu u pravilnom radu ljudskog organizma. Prevladavaju kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u malim količinama prisutni su još bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Najzastupljeniji je kalij, koji čini od 25% do 50% ukupnog udjela mineralnih tvari, a zajedno sa natrijem, kalcijem i fosforom najmanje 50% (Hernandez, 2004).

Povećan udio pepela može biti znak patvorenja meda šećernom melasom. Udio mineralnih tvari prvenstveno ovisi o botaničkom podrijetlu i klimatskim uvijetima, ali i značajno ovisi o tipu zemlje na kojoj raste biljka od koje med potječe. (Pohl, 2009) Tamniji tipovi meda generalno su bogatiji mineralnim tvarima. Bagremov i suncokretov med karakterizira manji udio pepela, dok se veće količine mogu naći kod livadnog i kestenovog meda te medljikovca (Muñoz-Palmero, 2005).

2.4. Fizikalna svojstva meda

U fizikalna svojstva meda ubrajaju se kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna vodljivost, optička svojstva, indeks refrakcije te specifična masa i usko su povezana sa kemijskim sastavom meda. Zbog razlika u sastavu meda normalno je očekivati da će vrijednosti ovih parametara pojedinih vrsta meda biti specifične i različite (Škenderov i Ivanov, 1986). Pojedini sastojci meda utječu na određeno svojstvo ili istovremeno na nekoliko njih. Tako, na primjer, o udjelu vode ovisi viskoznost, indeks refrakcije i specifična masa. Optička aktivnost je povezana sa sastavom i udjelom pojedinih ugljikohidrata, a električna vodljivost ovisi prije svega o udjelu mineralnih tvari (Lazaridou i sur, 2004).

2.4.1. Viskoznost

Viskoznost je stupanj likvidnosti, odnosno tekućeg stanja i naročito utječe na postupanje s medom tijekom dorade i skladištenja. Na viskoznost utječe više faktora kao što su sastav meda (ponajviše udjel vode), vrsta meda, temperatura te broj i veličina kristala u medu. Što je veći udjel vode, manja je viskoznost. Porastom temperature pri konstantnom udjelu vode viskoznost meda se smanjuje. Veći udjel di- i trisaharida doprinosi većoj viskoznosti (Assil i sur., 1991).

Uz udjel vode najviše utjecaja na viskoznost ima temperatura (Lazaridou i sur, 2004). Porastom temperature viskoznost se meda smanjuje, a taj utjecaj najizraženiji je na temperaturi ispod 15 ºC. Kao i kod drugih šećerom bogatih tekućina (koncentrati voćnih skova i šećerni sirupi) i kod meda se ovisnost viskoznosti o temperaturi može izraziti Arrheniusovom jednadžbom:

$\mu=\mu o\exp(Ea/RT)$

gdje je:

μ - viskoznost (Pa s),

μo - konstanta, Ea energija aktivacije (J/g mol)

R - opća plinska konstanta (8,14 J/kg K)

T - temperatura (K).

2.4.2. Kristalizacija

Med je prezasićena otopina glukoze i spontano prelazi u stanje ravnoteže kristalizacijom suvišne količine glukoze u otopini. Glukoza gubi vodu (postaje glukoza monohidrat) i prelazi u kristalni oblik, a voda, koja je prije bila vezana na glukozu, postaje slobodna tako da se povećava sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda. Zbog toga med postaje skloniji fermentaciji i kvarenju. Fruktoza ostaje u tekućem stanju i čini tanak sloj oko kristala glukoze. Med mijenja boju, postaje svjetliji, više nije proziran, a mijenja i okus. Iako med kristalizacijom ne gubi ništa od svojih osobina i vrijednosti, zbog odbojnosti potrošača prema kristaliziranom medu ona se nastoji izbjeći. Čuvanjem meda na temperaturi nižoj od 11 °C, dobro zatvorenog da ne dođe do apsorpcije vode može se spriječiti kristalizacija. Također ako je omjer glukoze i vode manji od 1,7 med neće kristalizirati odnosno kad taj omjer prijeđe 2,1 med brzo kristalizira. Proces pasterizacije odgađa kristalizaciju meda. Tako med koji je pasteriziran na temperaturi od 77ºC kroz 5 minuta nije kristalizirao na sobnoj temperaturi više od 2 godine (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.4.3. Higroskopnost

Higroskopnost je osobina meda da, u ovisnosti o relativnoj vlažnosti zraka i udjelu vode, na sebe privlači ili otpušta vodu. Proces je uvjetovan velikom količinom šećera. Zbog velike viskoznosti meda gibanje apsorbirane vode s površinskih slojeva u unutrašnjost meda vrlo je sporo, tako da se promjene koje nastaju zbog higroskopnosti očituju uglavnom na površini.
Visok udjel fruktoza čini med higroskopnim. Fruktoza je higroskopnija od glukoze i drugih šećera (Vahčić i Matković, 2009).
Higroskopnost je od velikog značaja, kako za pčelare, tako i za potrošače meda jer čuvanjem u vlažnim prostorijama dolazi do povećanja masenog udjela vode u medu. Posljedica je toga da je med podložniji fermentaciji i kvarenju (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.4.4. Električna vodljivost

Električna vodljivost je fizikalno svojstvo koje uvelike ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu; što je on veći, veća je i električna vodljivost meda. Budući da postoji linearan odnos između udjela pepela i električne vodljivosti:

$C=0,14+1,74A$

gdje je

C - električna vodljivost u mS/cm

A - udjel pepela u g/100 g

Danas se sve više u rutinskoj kontroli kakvoće meda zbog jednostavnosti i brzine umjesto udjela pepela provodi mjerenje električne vodljivosti. Ono služi kao dobar kriterij za određivanje botaničkog podrijetla meda odnosno za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca. Prema zakonskoj regulativi, kako hrvatskoj tako i europskoj, nektarni i miješani med moraju imati električnu vodljivost manju od 0,8 mS/cm, a medljikovac i med kestena veću od 0,8 mS/cm. Iznimke su medovi eukaliptusa, vrijeska i lipe, zbog prirodno velikih varijacija u električnoj vodljivosti (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.4.5. Optička aktivnost

Vodena otopina pčelinjeg meda je optički aktivna, tj. ima sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. Optička aktivnost je funkcija udjela pojedinih ugljikohidrata u medu. Fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza, svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (3). Nektarni med zbog većeg udjela fruktoze zakreće svjetlost ulijevo, odnosno pokazuje negativnu optičku aktivnost dok medljikovac zbog većeg udjela oligosaharida, ponajviše melecitoze i erloze, zakreće svjetlost udesno, tj. pokazuje pozitivnu optičku aktivnost. Stoga se mjerenje specifičnog kuta rotacije u nekim zemljama (Grčka, Italija i Velika Britanija) koristi za razlikovanje nektrarnog meda od medljikovca (Bogdanov i sur., 1999).

2.4.6. Indeks refrakcije

Udjel vode odnosno topljive suhe tvari u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije. Mjerenje se provodi refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti pri prolazku kroz otopinu. Mjerenje se provodi najčešće pri 20°C, a dobiveni rezultati se razlikuju ovisno o temperaturi mjerenja. Budući da se indeksi refrakcije meda razlikuje od onog izmjerenog za

otopinu saharoze iste koncentracije moraju se koristiti posebne tablice za tu svrhu (Bogdanov i sur., 1999).

2.4.7. Specifična masa

Specifična masa meda predstavlja omjer mase meda prema masi iste količine vode i ovisi prvenstveno o udjelu vode u medu. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42. Medonosno bilje od kojeg potječe nektar može lagano utjecati na specifičnu masu meda (National Honey Board, 2005).

2.5. Senzorska svojstva meda

Boja, okus i miris najvažnija su senzorska svojstva meda i ponajviše ovise o biljnom podrijetlu meda te o uvjetima prerade i čuvanja, a njihova analiza ima značajnu ulogu u definiranju ukupnih svojstava meda. Budući da za neke vrste meda fizikalno – kemijske analize ne podastiru dovoljno karakterističnih vrijednosti, senzorska analiza je neizostavna u procjeni kakvoće meda.

Boja je meda ovisno o botaničkom podrijetlu svijetložuta, žuta, smeđa do tamnosmeđa. Izrazito svijetlom bojom skoro bijelo zelenkastom očituje se bagremov, a tamnosmeđom kestenov med. Boja ostalih medova kreće se između te dvije krajnosti. Nakon kristalizacije med posvijetli, no potamni tijekom čuvanja.

Miris meda, u većini slučajeva ovisi o biljci od koje je dobiven. Mirisne tvari mogu se podijeliti u tri skupine: karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), alkoholi i esteri. U mirisne spojeve spada i hidroksimetilfurfural (HMF). Med sadrži preko 50 spojeva koji mu daju miris.

Aroma meda potječe od omjera glukoze i fruktoze, esencijalnih ulja, terpena, aromatičnih aldehida, diacetila, metilacetilkarbamata, hlapljive i nehlapljive kiseline. Svježi med je aromatičniji (Škenderov i Ivanov, 1986).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Kao ispitivani materijal u ovom radu koristili smo uzorke sa međunarodnog natjecanja Zzzagimed 2016. pri čemu je za analizu ispitivano 17 uzoraka poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije iz 2016. godine. Unutar 17 uzoraka bilo je 12 vrsta meda:

- 17 uzoraka različitih vrsta meda (limun, metvica, heljda, suncokret, trušljika, vrisak, kadulja, drača, mandarina, amorfa, vrba, uljana repica)

Kod svih navedenih uzoraka analizirana su sljedeća fizikalno kemijska svojstva:

- Maseni udio vode
- Električna provodnost
- Kiselost
- Maseni udio hidrokimetilfurfurala
- Maseni udio redurajućih šećera
- Maseni udio saharoze

3.2. METODE RADA

3.2.1. PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU

Ovisno o konzistenciji meda, uzorci za analizu pripremaju se na razne načine.

Ako je med u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa štapićem ili se protrese.

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

Ako se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfurol, med se ne zagrijava.

Ako med sadržava strane tvari, kao što su vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40°C, a zatim procijedi kroz tkaninu, koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.

Ako je med u saću, saće se otvori, procijedi kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60°C , a prema potrebi zagrijava se 30 minuta i na temperaturi od 65°C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo prohladi.

Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se odstrani.

3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU

PRINCIP

Temelji se na refraktometrijskom određivanju

ODREĐIVANJE

Uzorak se priprema na način utvrđen za metodu pripreme uzoraka za analizu, a zatim se indeks refrakcije uzorka odredi refraktometrom, pri stalnoj temperaturi od 20°C. Na temelju indeksa refrakcije izračuna se količina vode (% m/m), pomoću tablice za proračun udjela vode u medu (IHC, 2009).

IZRAČUNAVANJE

Ako se indeks ne odredi na temperaturi od 20°C, uzme se u obzir korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20°C ,temperatura viša od 20°C – dodati 0,00023 za svaki °C, temperatura do 20°C – oduzeti 0,00023 za svaki °C.

3.2.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI MEDA

PRINCIP

Mjeri se električna provodnost meda pomoću konduktometra. Bazira se na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna provodnosti

PRIPREMA UZORKA

Potrebno je odvagati 20 g bezvodnog meda, odnosno količina koja odgovara tabličnoj vrijednosti utvrđenoj prema udjelu vode za ispitivani uzorak.

ODREĐIVANJE

Odvaže se potrebna masa meda u Erlenmeyer tikvicu od 100 ml i miješanjem otopi u deioniziranoj vodi. Nakon što se uzorak otopi ulije se deionizirane vode do oznake na tikvici od 100 ml. Zatim se sonda za mjerenje uroni u tikvicu i izmjeri provodnost. Očitanje se izvodi pri 20 °C. Pri korekciji za svaki stupanj iznad 20 °C potrebno je oduzeti 3.2% vrijednosti , a za svaki stupanj ispod 20 °C potrebno je dodati 3.2% vrijednosti (IHC, 2009).

3.2.4. ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA

PRINCIP

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

ODREĐIVANJE

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

IZRAČUNAVANJE

Ukupna kiselost se računa prema formuli:

Kiselost = 10 x V

Gdje je:

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

3.2.5. ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA U MEDU

PRINCIP

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

REAGENSI:

1. Otopina p-toluidina

10.0 grama p-toluidina otopi se laganim grijanjem u vodenoj kupelji u 50 mL 2-propanola. Prenese se s nekoliko mL 2-propanola u odmjernu tikvicu od 100 mL i pomiješa s 10 mL ledene octene kiseline. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, tikvica se nadopuni 2-propanolom do oznake. Ostavi se da prije upotrebe odstoji najmanje 24 sata na mračnom mjestu, a baca se nakon 3 dana ili ako dođe do neprikladnog obojenja.

2. Otopina barbiturne kiseline

500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Polako se otopi zagrijavanjem začepljene tikvice u vodenoj kupelji. Ohladi se na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

3. Carrrezova otopina I:

15 grama kalij heksacijanoferata (II) otopi se u 100 mL vode.

4. Carrezova otopina II:

30 grama cink acetata otopi se u 100 mL vode.

POSTUPAK:

Izvaže se 10.0 grama meda, otopi u 20 mL vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Doda se 1.0 mL Carrezove otopine I i dobro promiješa. Nakon toga se doda 1.0 mL

Carrez II otopine te opet promiješa. Dopuni se vodom do oznake i još jednom promiješa. Kap etanola sprječava moguće pjenjenje. Otopina se filtrira kroz filter papir. Prvih 10 mL filtrata se baci. Ostatak analize se odmah treba dovršiti. U slučaju da su uzorci vrlo bistri, pročišćavanje Carrezovim otopinama nije potrebno.

ODREĐIVANJE:

Otpipetira se po 2.0 mL otopine uzorka u dvije epruvete i u obje se doda 5.0 mL otopine p-toluidina. Doda se 1 mL vode u jednu epruvetu (slijepa proba) i 1 mL otopine barbiturnekiseline u drugu epruvetu uz nježno miješanje. Reagens se treba dodavati bez prekida, a sve se mora završiti za 1 do 2 minute. Nakon 3 – 4 minute, kada intenzitet boje

dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm (IHC, 2009).

IZRAČUNAVANJE UDJELA HMF-a:

HMF = (192 x A x 10)/m

pri čemu je:

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanje i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

3.2.6. ODREĐIVANJE UDJELA REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA U MEDU

PRINCIP

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

REAGENSI:

1. Fehlingova otopina

Otopina A: Otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ($CuSO4 \times 5H2O$) i tome se doda destilirana voda do jedne litre. Otopina se pripremi 24 sata prije titracije.

Otopina B: Otopi se 346 g kalijnatrijeva tartarata ($C4H4KNaO6 \times 4H2O$) i 100 g natrijeva hidroksida (NaOH) u litri destilirane vode. Otopina se zatim filtrira.

2. Standardna otopina invertnog šećera (10 g/L vode)

Izvaže se 9,5 g čiste saharoze, doda 5 ml otopine solne kiseline (oko 36,5 %) i destilirane vode do 100 mL. Otopina se može pohraniti nekoliko dana, ovisno o temperaturi: na temperaturi od 12°C do 15°C do sedam dana, a na temperaturi od 20°C do 25°C tri dana. Pripremljenoj otopini doda se vode do jedne litre. Neposredno prije upotrebe odgovarajuća se količina otopine neutralizira 1 mol otopinom NaOH/L, a zatim se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije (2 g/L) - standardna otopina.

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

3. Otopina metilenskog modrog bojila

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

4. Stipsa (alaun)

Otopina stipse: Pripremi se hladno zasićena otopina [K2SO4Al2 (SO4)3 x 24H2O] u vodi. Zatim se uz stalno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna, što se utvrđuje lakmusom. Pusti se da se otopina slegne, provodi se ispiranje vodom, uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate, što se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak se vode odlije, a preostala pasta pohrani u boci s brušenim zatvaračem.

PRIPREMA UZORKA

Postupak I. - primjenjiv na med s talogom:

a) Izvaže se 25 g (W1) homogeniziranoga meda i prenese u odmjerenu tikvicu obujma 100 mL, doda se 5 mL stipse i tikvica se dopuni vodom do oznake, pri temperaturi od 20°C, pa se otopina filtrira.

b) U odmjerenu tikvicu obujma 500 mL otpipetira se 10 mL uzorka pod a) i to se razrijedi destiliranom vodom do oznake na tikvici (razrijeđena otopina meda).

Postupak II. :

a) Izvaže se 2 g homogeniziranoga meda (W2), prenese u odmjerenu tikvicu obujma 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se dopuni vodom do oznake.

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

STANDARDIZACIJA FEHLINGOVE OTOPINE

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

PRETHODNA TITRACIJA

Ukupni obujam tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije mora biti 35 mL, a to se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka titracije. S obzirom na to da se Pravilnikom za med propisuje više od 60% reduciranih šećera (računatih kao invertni šećer), potrebno je najprije obaviti titraciju, da bi se utvrdio točan obujam vode što se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom obujmu. Obujam potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog obujma razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji. Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu obujma 250 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovućca i 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Medna se mješavina zagrijava do vrenja, pa dvije minute polako vrije, za koje se vrijeme doda 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završi ukupno za tri minute, ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok ne iščezne boja indikatora. Potrošeni obujam razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

ODREĐIVANJE

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu obujma 250 mL te se doda 5 mL Fehlingove otopine B. Zatim se doda (25 mL - "X mL") destilirane vode, malo kamena plovućca i iz birete razrijeđena otopina meda, tako da za kompletnu titraciju ostane oko 1,5 mL ("X mL" -1,5 mL). Zatim se hladna mješavina zagrijava do vrenja i dvije minute održava umjereno vrenje. Za vrijeme vrenja doda se 1,0 mL 0,2%-tne otopine metilenskoga modrog bojila. Titracija se, dodavanjem razrijeđene otopine meda do obezbojenja indikatora, mora završiti ukupno za tri minute. Potrošena količina razrijeđene otopine meda obilježava se s "Y mL".

IZRAČUNAVANJE

Invertni šećer izražava se u g/100 g i izračunava prema sljedećoj formuli:

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

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

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

W1,2 - masa uzorka (g)

Y1,2 - volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

Napomena: Radi preciznosti i ponovljivosti rezultata nužno je da se za svaki pokus odredi koliki obujam vode valja dodati da bi ukupan obujam iznosio 35 mL. U zadanoj su tablici dane približne vrijednosti, uz pretpostavku da je početna masa uzorka iznosila 25 g odnosno 2 g.

3.2.7. ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE U MEDU

PRINCIP

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

REAGENSI:

Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera,

standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera,

solna kiselina C (HCl) = 6,34 mol/L,

otopina natrijeva hidroksida C (NaOH) = 5 mol/L,

2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila (2 g/L).

PRIPREMA UZORKA

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

HIDROLIZA UZORKA

Otopina meda (50 mL) prenese se u odmjernu tikvicu obujma 100 mL i doda se 25 mL

destilirane vode. Toplomjer se zaroni u pripremljeni uzorak, koji se zagrijava do temperature od65°C u kipućoj vodenoj kupelji. Tikvica se zatim iznese iz kupelji i doda se 10 mL solne kiseline[C(HCl) = 6 mol/L]. Pusti se da se otopina hladi 15 minuta, zatim se temperatura ugodi na 20°C i otopina neutralizira 5 mol otopinom NaOH/L, uz upotrebu lakmusova papira kao indikatora. Ponovno se ohladi (20°C) te se tikvica dopuni vodom do obujma 100 mL (razrijeđena otopina meda).

ODREĐIVANJE

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

IZRAČUNAVANJE

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

Saharoza se iskazuje u g/100 g meda i izračunava prema formuli:

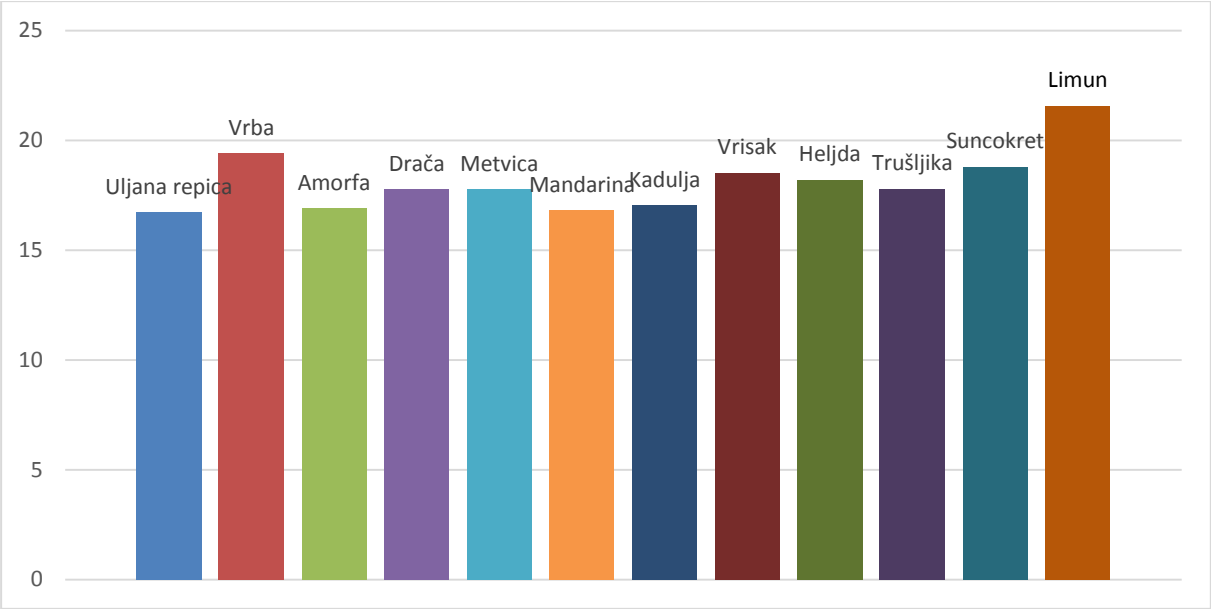
masa saharoze, g/100 g = (količina invertnog šećera nakon inverzije - količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U tablici su prikazane dobivene vrijednosti za određivanje fizikalno – kemijske parametre (maseni udio vode, električna provodljivost, kiselost, maseni udio hidroksimetilfurfurala, maseni udio reducirajućih šećera, te maseni udio saharoze) meda limuna, metvice, heljde, suncokreta, trušljike, vrisaka, kadulje, drače, mandarine, amorfe, vrbe i uljane repice.

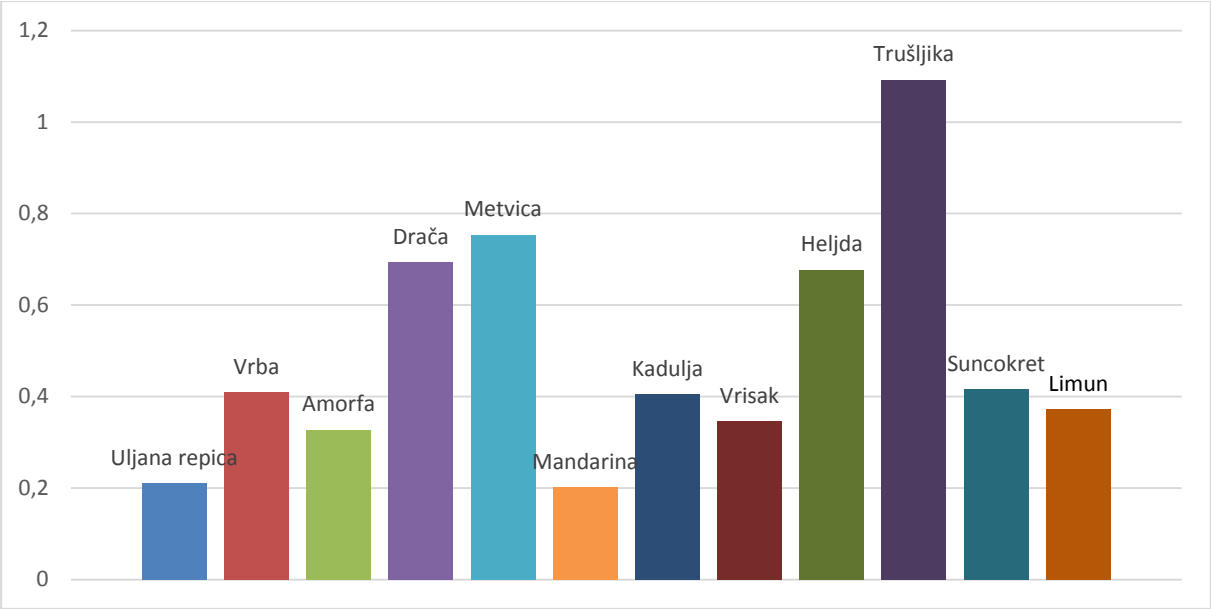
Tablica 2. Rezultati fizikalno-kemijske analize različitih vrsta meda

Vrste meda	Maseni udjel vode (%)	Električna provodnost (mS/cm)	Kiselost (mmol/kg)	Maseni udio HMF (mg/kg)	Maseni udjel reducirajućih šećera (%)	Maseni udjel saharoze (%)
1. Uljana repica	16,72	0,2100	15,03	0,00	70,03	0,68
2. Vrba	19,4	0,4090	15,89	0,83	59,65	0,59
3. Amorfa	16,9	0,3270	24,87	0,00	66,64	1,01
4. Drača	17,76	0,6930	11,05	0,00	62,41	2,23
5. Metvica	17,76	1,1130	33,83	0,25	62,89	1,19
6. Mandarina	16,80	0,2010	14,21	3,74	67,71	1,53
7. Kadulja	17,04	0,4040	31,43	8,59	65,73	1,25
8. Vrisak	18,52	0,3460	27,54	1,71	65,88	1,01
9. Heljda	18,20	0,7140	29,97	0,61	65,30	2,71
10. Trušljika	17,80	1,0920	34,40	0,61	62,32	0,93
11. Metvica	17,12	0,6190	35,70	2,01	68,77	0,65
12. Suncokret	18,80	0,4160	24,46	0,25	70,40	0,28
13. Metvica	16,72	0,8020	34,71	0,18	65,03	0,84
14. Heljda	18,24	0,6390	30,21	0,18	65,84	1,16
15. Metvica	16,60	0,6480	28,06	2,57	68,67	0,67
16. Metvica	18,80	0,5840	32,38	0,21	67,83	0,62
17. Limun	21,56	0,3720	22,20	14,22	65,04	0,96



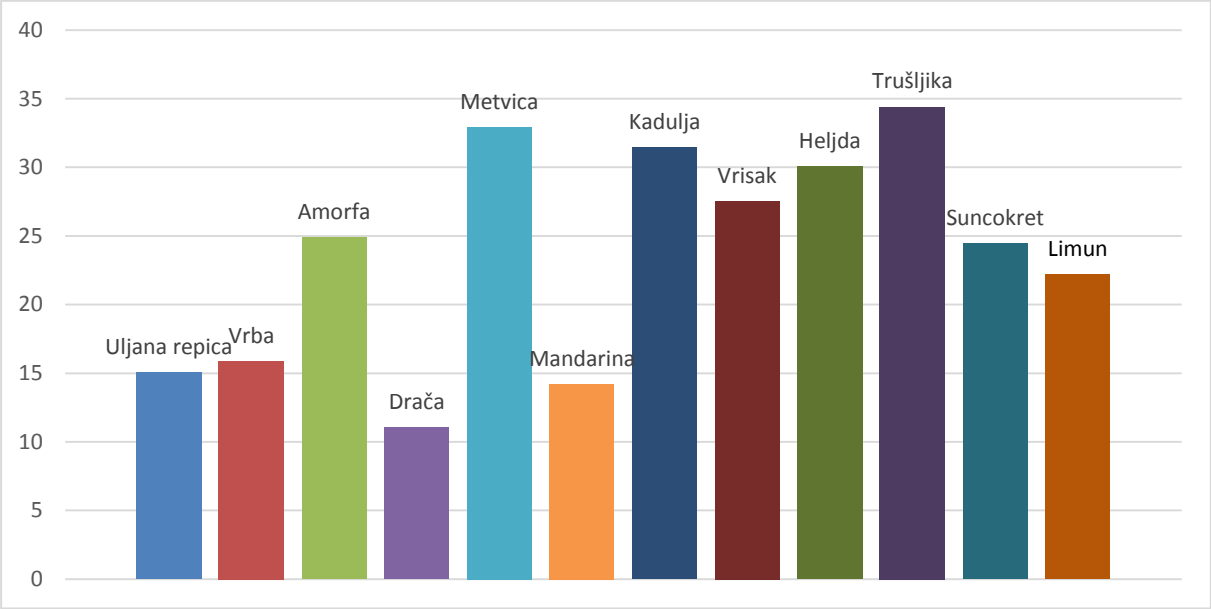
Slika 1. Maseni udio vode(%) u svim istraživanim uzorcima

U analiziranim uzorcima meda maseni udjel vode kretao u rasponu od 16,60% kod uzorka meda metvice, do 21,56% kod uzorka meda limuna. Sukladno sa zahtjevima Pravilnika samo jedan ispitivani uzorak prelazi ograničenje od 20% masenog udjela vode i to je uzorak meda Limuna (Citrusa). Po pravilniku o medu med citrusa nebi trebao prelaziti 18.2% vode, te time možemo zaključiti da je kvaliteta meda toga uzorka upitna.



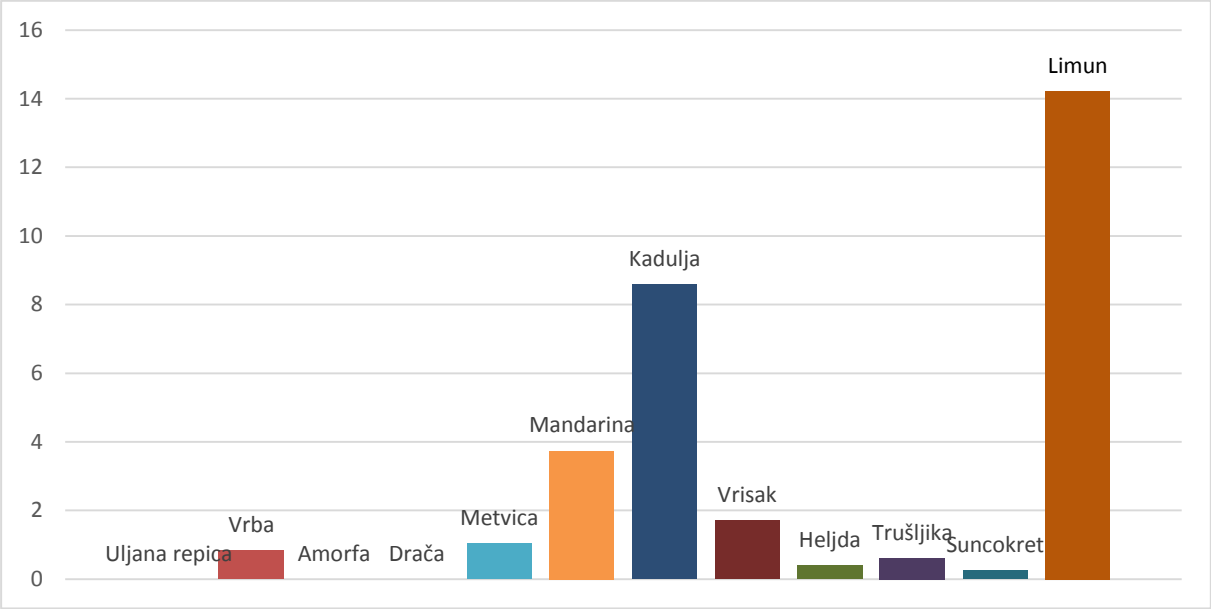
Slika 2. Električna provodljivost meda (mS/cm) u svim istraživnim uzorcima

Vrijednost električne provodnosti za medove koje smo analizirali mora biti manja od 0,8 mS/cm prema Pravilniku o medu. Kod ovih uzoraka dva su imala višu električnu vodljivost od prihvatljive (0,8 mS/cm), a jedan je bio na granici sa 0,802 mS/cm. Najnižu vrijednost električne provodljivosti imao je uzorak meda mandarine sa 0,201 mS/cm, dok je najviša vrijednost bila izmjerena kod meda metvice sa 1,1130 mS/cm.



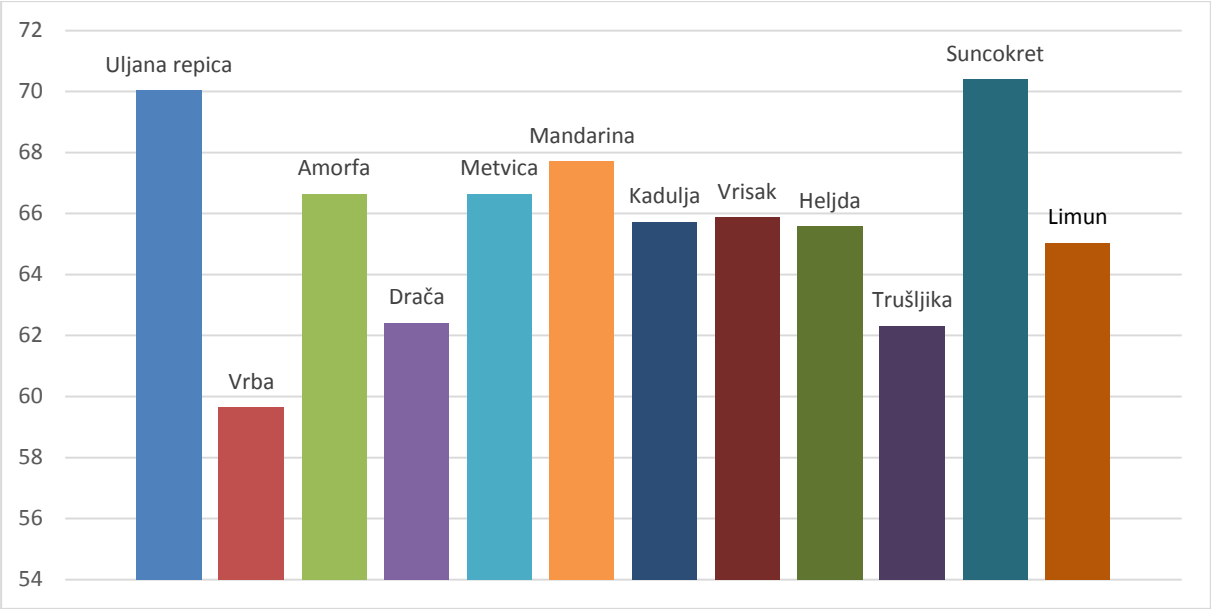
Slika 3. Kiselost meda (mmol/kg) u svim istraživnim uzorcima

Kiselost svih ispitivanih uzoraka se kreće ispod granice od 50 mmol/kg propisane Pravilnikom o medu. Najvišu vrijednost imao je uzorak meda metvice sa 35,70 mmol/kg, a najmanju vrijednost je imao uzorak meda drače.



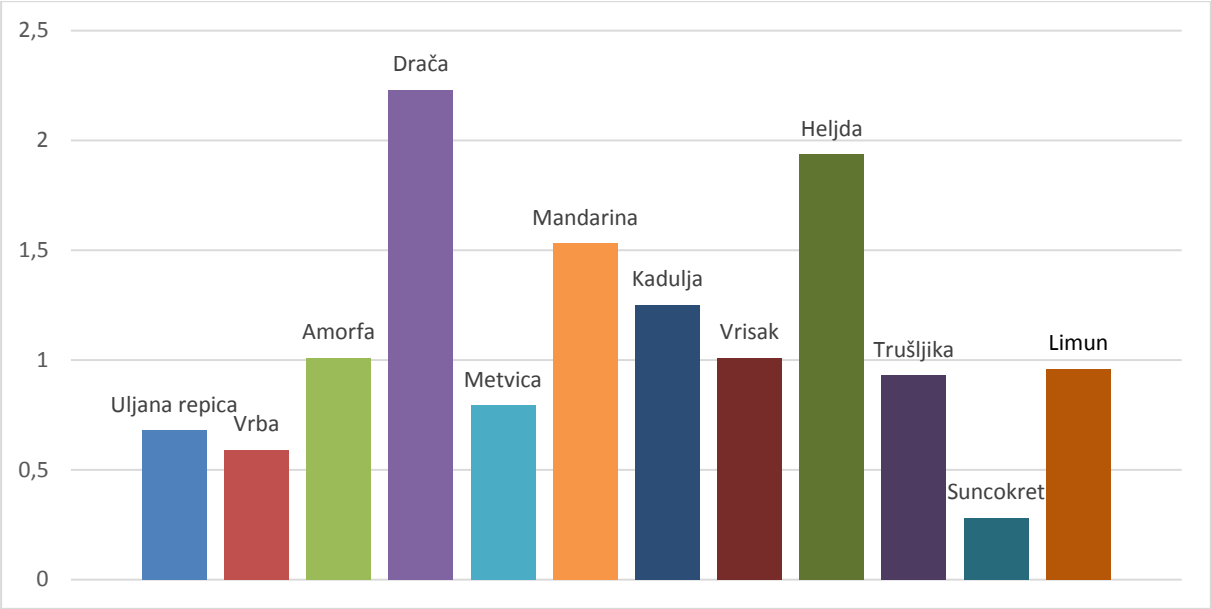
Slika 4. Maseni udio HMF-a (mg/kg) u svim istraživnim uzorcima

Maseni udio HMF-a kretao se od 0,00 mg/kg do 14.22 mg/kg. Prema Pravilniku o medu udio HMF-a mora biti manji od 40 mg/kg što su zadovoljili svi uzorci.



Slika 5. Maseni udio reducirajućih šećera (%) u svim istraživanim uzorcima

Maseni udio reducirajućih šećera nije zadovoljio samo jedan uzorak meda vrbe s izmjerenom vrijednošću od 59,65%, koji je imao manje od propisane granice od minimalno 60 grama reducirajućih šećera na 100 grama uzorka prema Pravilniku o medu. Najviša izmjerena vrijednost iznosila je 70,40% kod uzorka meda suncokreta.



Slika 6. Maseni udio saharoze (%) u svim istraživanim uzorcima

Udio saharoze u medu prema Pravilniku o medu mora biti manji od 5 % , osim kod meda agruma gdje udio saharoze ne smije prelaziti 10%. Svi ispitivani uzorci su u skladu sa Pravilnikom o medu. Najnižu vrijednost je imao med suncokreta sa 0,28% , a najviša vrijednost iznosila je 2,71% koja pripada uzorku meda heljde.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bilo je odrediti kvalitetu meda određivanjem fizikalno-kemijskih parametara kod razlicitih vrsta meda s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

Velika većina ispitivanih uzoraka je u skladu s Pravilnikom o medu, dok nekolicina pokazuje odstupanja u odrđenim parametrima.

Jedan uzorak ne zadovoljava uvjet masenog udjela vode, što znači da prelazi propisanu granicu od 20 % vode u uzorku meda prema Pravilniku o medu.

Dva uzorka ne zadovoljavaju uvjet o električnoj provodljivosti, odnosno iznad su propisane granice od 0,8 mS/cm prema Pravilniku o medu.

Samo jedan uzorak ne zadovoljava uvjet o udjelu reducirajućih šećera, odnosno ispod je propisane granice od 60 grama reducirajućih šećera na 100 grama meda prema Pravilniku o medu.

6. LITERATURA

Anupama, D., Bhat, K.K., Sapna, V.K. (2003) Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International* **36**: 183-191.

Assil, H., Sterling, R., Sporns, P. (1991) Crystal control in processed liquid honey. *Journal of Food Science* **56**: 1034-1041.

Barhate, R. S., Subramanian, R., Nandini, K. E., Hebbar, H. U. (2003) Processing of honey using polymeric microfiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Food Engineering*. **60**: 49-54.

Bogdanov, S., Lüllmnn, C., Martin, P. (1999) Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. *Mitteilungen Aus Dem Gebiete Der Lebensmittel-untersuchung Un Hygiene.* **90**: 108-125.

Hernandez, O.M., Fraga, J.M.G., Jimenez, A.I., Jimenez, F., Arias, J.J. (2004) Characterisation of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry* **43**: 261-271.

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <www.ihc-platform.net>, Pristupljeno svibanj, 2017.

Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritsos, N., Sabatini, A. G. (2004) Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering* **64**: 9-21.

Munoz, E., Palmero, S. (2005): Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology*. Food Chemistry* 52, 313-319.

National Honey Board (2005) Honey's Nutrition and Health Facts. Longmon, Colorado, USA. www.nhb.org, Pristupljeno svibanj, 2017.

Škenderov, S., Ivanov. C. (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje (preveli Stamenović, B., Ivanova. K., Petrov, J.) Nolit, Beograd.

Vahčić, N., Matković, D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, <www.pcelinjak.hr>. Pristupljeno svibanj, 2017.

Pravilnik o medu (2015), Zagreb, *Narodne novine*, broj **53** (NN 53/15).

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Luka Mitrić

ime i prezime studenta