

Kvaliteta kestenovog meda i medljikovca sezona 2018.

Špoljar, Željka

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:159:272062>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Željka Špoljar

0058205859

**KVALITETA KESTENOVOG MEDA I MEDLJKOVCA –
SEZONA 2018.**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Analitika prehrambenih proizvoda

Mentor: prof. dr. sc. Nada Vahčić

Zagreb, 2019.

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

Kvaliteta raznih vrsta medova

Željka Špoljar, 0058205859

Sažetak: Med je prehrambena namirnica čiji sastav i kvaliteta najviše ovise o geografskom podrijetlu meda, načinu proizvodnje i skladištenja. Analiza kvalitete meda uključuje određivanje fizikalno- kemijskih parametara meda, odnosno, udjela vode u medu, kiselosti, električne provodnosti, udjela reducirajućih šećera, udjela saharoze te udjela hidroksimetilfurfurala.

U ovom radu analizirano je 15 uzoraka medljikovca i 15 uzoraka meda kestena te su rezultati analize ove dvije vrste meda međusobno uspoređeni. Također je provjerena sukladnost uzoraka s Pravilnikom o medu (NN 53/2015), pri čemu su pronađena odstupanja nekolicine uzoraka.

Ključne riječi: fizikalno-kemijski parametri, kvaliteta meda

Rad sadrži: 33 stranice, 7 slika, 2 tablice, x literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici

Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23,

10 000 Zagreb Mentor: prof.dr. sc. Nada Vahčić

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

Datum obrane: srpanj, 2019.

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

Quality evaluation of different types of honey

Željka Špoljar, 0058205859

Abstract: Honey is a nutritional product whose composition and quality depend most on the geographical origin of honey, production and storage. Honey quality analysis involves determining the physico-chemical parameters of honey, that is, the share of water in the honey, acidity, electrical conductivity, the proportion of reducing sugars, the proportion of sucrose and the proportion of hydroxymethylfurfuran.

In this paper, 15 samples of honeydew and 15 chestnut honey samples were analyzed and the results of the analysis of these two types of honey were compared. The conformity of the samples with the Honey Directive (NN 53/2015) was also verified. Deviations of the small amount of samples were found.

Keywords: physico-chemical parameters, honey quality

Thesis contains: 33 pages, 7 figures, 2 tables, x 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: prof.dr. sc. Nada Vahčić

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

Defence date: July, 2019.

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Definicija meda.....	2
2.2. Vrste meda	2
2.2.1. Nektarni med.....	3
2.2.2. Medljikovac ili medun	5
2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA	6
2.3.1. UGLJIKOHIDRATI.....	6
2.3.2. VODA.....	7
2.3.3. ORGANSKE KISELINE	8
2.3.4. MINERALI.....	9
2.3.5. PROTEINI I AMINOKISELINE	9
2.3.6. ENZIMI	9
2.3.7. VITAMINI	10
2.3.8. FITOKEMIKALIJE.....	10
2.3.9. HIDROKSIMETILFURFURAL.....	10
2.3.10. LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA	11
2.3.11. ZNAČAJ MEDA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. MATERIJAL	14
3.2. METODE RADA	15
3.2.1. Priprema uzoraka za analizu.....	15
3.2.2. Određivanje udjela vode u medu	15
3.2.3. Određivanje kiselosti meda	16
3.2.4. Određivanje električne provodnosti meda.....	16
3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu	17
3.2.6. Određivanje udjela saharoze u medu	19
3.2.7. Određivanje udjela hidrokسيمetilfurfurala u medu	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
5. ZAKLJUČAK.....	31
6. LITERATURA.....	32

1. UVOD

Med je prehrambeni proizvod, viskozna i slatka tekućina koju proizvode pčele medarice iz nektara koje sakupljaju u prirodi. Postoje različite vrste meda, ovisno o cvijeću sa kojega se nektar sakuplja, iako nektar može potjecati i iz izlučevina nekih kukaca. Čovjeku je med poznat od davnina o čemu svjedoče dokazi iz pećina koji sežu 7 000 godina unatrag. Med je poznat po svojim ljekovitim svojstvima i održivosti te se uvelike koristi kao zaslađivač, ali i kao prirodni antibiotik.

Kemijski sastav meda u najvećem udjelu čine ugljikohidrati i voda. U skladu s tim podatkom provodi se i analiza kvalitete meda, odnosno maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze, kiselost, maseni udio vode i provodnost meda. Iako u sastav meda ulaze i brojne druge komponente, kao što su bjelančevine, mineralne tvari i vitamini, njihova količina specifična je za svaku vrstu, ali i za svaki pojedini med.

Cilj ovoga rada je odrediti fizikalno-kemijske parametre kvalitete u 15 uzoraka šumskog meda i 15 uzoraka meda kestena te na temelju dobivenih podataka dati procjenu njihove kvalitete sukladno zahtjevima Pravilnika. Usporedbom parametara ovih dviju vrsta meda, također će se utvrditi variranje pojedinog parametra s obzirom na vrstu meda ili sličnosti između različitih vrsta meda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Definicija meda

Med je prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (rod *Apis*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (Pravilnik o medu (NN 53/2015)).

2.2. Vrste meda

Prema Pravilniku (NN 53/2015), med se može podijeliti prema podrijetlu ili prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

Prema podrijetlu med se dijeli na:

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

Podjela prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:

1. 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
2. med sa saćem ili med s dijelovima saća: med koji sadrži jedan ili više proizvoda iz podtočke 1. ove točke
3. cijedeći med: med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
4. vrcani med: med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla;
5. prešani med: med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45°C
6. filtrirani med: med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi.
7. pekarski med: med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja, prevrio ili biti pregrijan.

2.2.1. Nektarni med

Nektarni med je proizvod što ga pčele proizvode od nektara medonosnih biljaka različitih vrsta (lipa, bagrem, kadulja, livadno bilje i dr.). Nektar nastaje u nektarijima, zajedničkom sekretornom tkivu kod biljaka cvjetnjača, kao nagrada kukcima za oprašivanje biljke. Stvara se u svrhu privlačenja kukaca koji tijekom sakupljanja nektara prenose peludna zrnca s prašnika na tučak i tako posreduju u procesu razmnožavanja biljaka (Vesprini i sur., 1999).

Pčele medarice sakupljeni nektar modificiraju djelovanjem enzima svog probavnog sustava te polažu u stanice saće u košnicu gdje nektar gubi vlagu i dobiva gušću strukturu. Voštane stanice saće zatim se hermetički zatvaraju voskom i tako konzerviraju sve do vrcanja meda. Med je spreman za vrcanje kada su saće u košnici popunjene više od 60% (Lončar, 2017).

Kemijski sastav meda direktno ovisi o kemijskom sastavu nektara koji je strogo gledano vodena otopina različitih vrsta šećera među kojima su najzastupljeniji saharoza, glukoza i fruktoza. U tragovima se mogu naći proteini, koji porijeklo vuku uglavnom iz probavnog sustava kukaca (enzimi), vitamini, minerali. Omjeri ovih komponenata u nektaru ovise o klimi, tlu, a ponajviše o vrsti biljke. Cjelokupno gledano, s obzirom na utjecaj velikog broja različitih parametara koji utječu na formiranje kemijskog sastava meda, očekivano su prisutne i velike razlike u sastavu kako kod različitih vrsta meda, tako i unutar meda svake pojedine vrste (White i sur., 1980).

Nije moguće dobiti 100% med određene biljne vrste, budući da pčele uvijek slučajno sakupe određeni udio zalutalih peludnih zrnaca druge biljne vrste. U prirodi postoji oko stotinjak vrsta biljaka koje pčele koriste za proizvodnju meda. Najzastupljenije od njih su:

Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) koji cvjeta u drugoj polovici svibnja i početkom lipnja, od 10 do 12 dana, ovisno o nadmorskoj visini. Niža, zaklonjenija područja cvatu prije od onih na većim nadmorskim visinama jer je biljka osjetljiva na kišu, hladne i vjetrovite ili pak jako tople vremenske prilike. Korištenje visinske razlike omogućuje nam da dobijemo raniju i kasniju bagremovu pašu, u ukupnoj cvatnji do 20 dana. Najveće bagremove šume u Hrvatskoj se nalaze u Baranji, Podravini i na Moslavačkoj gori. Bagremov med je izrazito svijetle žute boje, blagog okusa i mirisa te sporo kristalizira jer sadrži više fruktoze od glukoze.

Kadulja (*Salvia officinalis*) koja je višegodišnji drvenasti grm i poslije bagrema je najvrijednija pčelinja paša. U Hrvatskoj je široko raširena na područjima primorskog i dalmatinskog krša te u nekim predjelima Istre. Cvjetanje ovisi o nadmorskoj visini. Obalna područja cvatu već u travnju dok na većim udaljenostima od mora i većim nadmorskim

visinama traje do polovice lipnja. Kaduljin med je svijetložute, malo zelenkaste boje, ovisno o prisutnosti peludi vinove loze koja istodobno cvate. Ugodnog je do blago gorkog okusa i ima izraziti miris po cvijetu biljke. Sporo kristalizira u srednje krupne kristale, ali ni tada nije previše tvrd.

Kesten (*Castanea sativa Mill.*) koji je jednodomna biljka visokog i razgranatog stabla i raste u samoniklim šumama od kojih su najveće u okolici Petrinje, Hrvatske Kostajnice, Dvora na Uni, Zagreba (Medvednica) i u Istri. Najmedonosnija je voćna vrsta. Cvjeta u drugoj polovici lipnja najčešće oko 10 dana, iako sama cvatnja može potrajati i do 20 dana. Med je izrazito tamne boje, vrlo jakog i oštrog mirisa po samoj biljci. Karakterističnog je trpkog-gorkog okusa zbog kojeg ga mnogi potrošači ne vole. Brzo kristalizira.

Lipa (*Tilia L.*) koja se ubraja među najmedonosnije biljke. U Hrvatskoj se veće površine pod lipom nalaze na području Bilogore. Med lipe je svijetložut do blago zelenkast, ugodnog, malo gorkastog okusa s izrazitim mirisom po cvijetu. Sporo kristalizira pa se ostavlja pčelama za ishranu tijekom zime.

Lavanda (*Lavandula officinalis L.*) koja je višegodišnji gust grm s uskim, svijetlim listovima i ljubičasto-modrim cvjetovima skupljenim pri vrhu grančica u obliku prividnog klasa. Cvate u lipnju i srpnju oko 30 dana. U Hrvatskoj je najrasprostranjenija na otoku Hvaru. Lavandin med je svijetložut, bistar i proziran, jakog mirisa po biljci i oštrog okusa zbog čega mnogim potrošačima nije omiljen.

Ružmarin (*Rosmarinus officinalis L.*) koji je zimzeleni samonikli grm visine do 2 m sa vrlo niskim zadebljanim listovima i modrim cvjetovima. Cvjeta od rujna do svibnja, a u proljeće cvatnja može trajati i preko 40 dana. Kod nas raste na dalmatinskim otocima. Ružmarinov med je svijetao i proziran poput ulja. Bez mirisa je, ugodnog i blagog okusa i brzo kristalizira u fine sitne kristale. U čvrstom je stanju potpuno bijel.

Suncokret (*Helianthus annuus L.*) koji je jednogodišnja biljka koja se pretežito uzgaja zbog proizvodnje ulja i u Hrvatskoj je najraširenija u Slavoniji. Cvjeta od početka srpnja pa sve do listopada. Suncokretov med je jantarnožute boje, slabog mirisa po biljci, slatkog do malo trpkog okusa. Poslije vrcanja brzo kristalizira.

Amorfa (*Amorpha fruticosa L.*) koja je grm visine do 2 m na čijim vrhovima grančica se nalaze tamnocrveni do ljubičasti cvjetovi. Zove se još kineski bagrem ili bagremac. Cvjeta početkom lipnja. U Hrvatskoj amorfe dosta ima u šumama pored rijeke Odre, zatim između Novske i Okučana i u slavonskoj Posavini. Med od amorfe je tamno crvene boje, blagog mirisa i okusa.

Livadni med koji je med od različitog vrsta livadnog cvijeća. U njemu se može naći medljike, lipe ili bilo koje druge biljne vrste koja cvate u isto vrijeme. Boja, okus kao i sklonost kristalizaciji ovise o biljnoj vrsti koja u medu prevladava. Upravo zbog toga što potječe od nektara mnogo vrsta biljaka, nosi u sebi sve osobine dobrog i vrijednog meda (Šimić, 1980) i (Bučar, 2019).

2.2.2. Medljikovac ili medun

Medljikovac je vrsta meda napravljena od medne rose (medljike), slatke izlučevina kukaca iz reda jednakovkralaca (*Homoptera*). Od takvih kukaca za pčelarstvo su najznačajnije lisne i štitaste uši. One sišu nektar iz sitastih cijevi u središtu biljke, probavljaju ga te izlučuju u obliku sitnih kapljica (medljike) na listove crnogoričnog i bjelogoričnog drveća. Prolaskom kroz probavni sustav kukaca, djelovanjem probavnih enzima, mijenja se sastav nektara. Prema mikroskopskoj analizi osobine meda medljikovca su mali sadržaj peluda i elementi medljike (spore, gljivice i alge). U usporedbi s nektarnim medom, med medljikovac ima manje kiselina pa mu je i pH vrijednost veća. Manje je sladak nego nektarni med, ima veću obojanost, sadrži više mineralnih tvari i veću količinu oligosaharida (Sajko i sur., 1996).

Najznačajnije vrste medljikovca su:

Jelov medljikovac je tamnosive do smeđe boje s tamnozelenom nijansom. Ima ugodan okus i miris te spada u najcjenjenije medove u Europi. Lisne uši iz roda *Cinara* luče medljiku od lipnja do kasne jeseni, ovisno o klimi i položaju. Na području Hrvatske najzastupljenija je u Gorskom kotaru, Velikoj i Maloj Kapeli (Persano Oddo i Piro, 2004).

Smrekov medljikovac je tamne jantarne boje s crvenim nijansama, intenzivnog mirisa po smoli. Štitaste uši iz roda *Physokermes* luče medljiku u svibnju i lipnju. U Gorskom kotaru nalaze se najveće šume smreke (Šimić, 1980).

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. Najveće šume hrasta nalaze se u Slavoniji, Turopolju i okolici Jasenovca i Siska (Persano Oddo i Piro, 2004).

Medljikovac od medljike medećeg cvrčka (*Metcalfa pruinosa* (Say)) je mutne smeđe boje, ponekad skoro crn. Ima okus po suhom voću i melasi. Neki znanstvenici ga svrstavaju u posebnu skupinu budući da se po nekim fizikalno-kemijskim parametrima razlikuje od ostalih medljikovaca. Karakterističan je za područje Istre.

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Prema Pravilniku, med se uglavnom sastoji od šećera, glukoze i fruktoze u najvećim postocima. U sastav također ulazi voda, organske kiseline, enzimi te krute čestice. Konzistencija meda može biti viskozna ili tekuća, djelomično ili pak potpuno kristalizirana. Boja meda može varirati od bezbojne do tamnih smeđih nijansi. Aroma meda također može varirati, ali mora potjecati od izvornog bilja.

Pri stavljanju na tržište ili upotrebi u bilo kojem proizvodu namijenjenom konzumaciji, medu je zabranjeno dodavanje stranih sastojaka, što uključuje i prehrambene aditive. Med mora, koliko god je to moguće, biti bez organskih i anorganskih tvari stranih njegovu sastavu te nije dopušteno dodavati nikakve sastojke, niti strane, ali niti sastojke već prisutne u sastavu meda. Ne smije imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja, imati umjetno izmijenjenu kiselost ili biti zagrijavan tako da prirodni enzimi budu uništeni ili u znatnoj mjeri inaktivirani. Također, nije dopušteno uklanjanje karakterističnih sastojaka meda, osim ako je takav postupak nezaobilazan i odvija se u svrhu uklanjanja stranih organskih ili anorganskih tvari. Pelud u med neizbježno dopijeva tijekom njegova nastajanja što ga čini karakterističnim sastojkom meda te uklanjanje peludi nije dopušteno.

Detaljan proces nastanka meda u cijelosti nije do kraja razjašnjen, kao ni njegov sastav te zbog toga njegova industrijska proizvodnja nije moguća. Med je jedinstven, prirodan proizvod što ga proizvode isključivo pčele.

Karakteristični sastojci svakog meda u slijedu sa padajućim postocima su: ugljikohidrati, voda, proteini, enzimi, organske kiseline, mineralne tvari te fitokemikalije.

2.3.1. UGLJIKOHIDRATI

Najveći postotak u medu zauzimaju ugljikohidrati. Udio im iznosi 73-83%, ovisno o vrsti. Ako uzmemo u obzir da je voda drugi najzastupljeniji sastojak meda, možemo zaključiti da je med prezasićena otopina šećera, što daje medu konzervirajuće svojstvo. Ugljikohidrati čine 95-99% suhe tvari.

Najzastupljeniji su fruktoza, prosječnog udjela u medu od 39,1% i glukoza sa prosjekom od 30,3%. Ova dva monosaharida najviše utječu na fizikalna svojstva meda kao što su gustoća, viskoznost, ljepljivost, mikrobiološku aktivnost, higroskopsnost te sklonost kristalizaciji. Prosječan omjer fruktoze i glukoze u medu iznosi 1,2/1. Omjer fruktoze i glukoze, kao i omjer glukoze i vode vrlo su bitni u analizi meda jer se pomoću njih može odrediti tendencija kristalizacije meda. Što je omjer fruktoza/glukoza veći, med teže kristalizira.

Glavni ugljikohidrati koji medu daju slatkoću su fruktoza, glukoza, saharoza i maltoza. Postoje razlike u sastavu šećera između medljikovca i nektarnog meda. Medljikovci imaju

veću koncentraciju oligosaharida i to najvećim dijelom trisaharida (melecitoza i rafinoza), koji se uobičajeno ne nalaze u nektarnom medu. Medljikovci imaju manju koncentraciju monosaharida u odnosu na nektarni med.

U medu je identificirano 11 disaharida i 12 oligosaharida. Većina ovih šećera prisutna je u izuzetno malim količinama i nije prisutna u samom nektaru već nastaje djelovanjem enzima probavnog trakta pčela ili naknadno, kemijskim reakcijama u medu. Iz sastava ugljikohidrata utvrđuje se patvorenje meda. Određivanjem udjela saharoze, koji prema Pravilniku smije iznositi najviše 5%, moguće je utvrditi da li je došlo do direktnog dodavanja saharoze u med ili eventualnog hranjenja pčela saharozom. (Bogdanov i sur., 1999)

2.3.2. VODA

Voda je drugi najzastupljeniji sastojak u medu. Količina vode u medu ključan je parametar vezan za stabilnost meda te zbog toga, prema Pravilniku, smije sadržavati najviše 20% vode. Veća količina vode povezuje se s kristalizacijom i fermentacijom. Naime, u vodenom mediju veća je mikrobiološka aktivnost osmofilnih kvasaca koji razgrađuju šećer, prevode ga u alkohol te potom u octenu kiselinu, što rezultira povećanom kiselošću meda. Niski postotak vlage štiti med od mikrobiološke aktivnosti.

Količina vode ovisi o raznim čimbenicima, biljnom podrijetlu meda, tehnici obrade te o načinu skladištenja. Geografska područja sa višom relativnom vlagom u zraku daju med sa većim postocima vode zbog velike higroskopnosti meda. Ovo vrlo izraženo svojstvo meda da preuzima vlagu upućuje na to da eksperimentalno određena količina vode u medu nije nepromjenjiva, već se može povećati, posebice u slučaju neodgovarajućeg skladištenja.

2.3.3 ORGANSKE KISELINE

Kiseline u medu čine relativno mali udio, oko 0,5%, ali su od izuzetne važnosti za organoleptička svojstva meda. Također se koriste za dokazivanje biljnog i geografskog podrijetla meda. Ukupna kiselost je važan pokazatelj kakvoće meda zbog njegove povezanosti sa fermentacijskim procesima, okusom i mirisom te baktericidnim svojstvima meda.

Organske kiseline imaju sposobnost građenja helata sa metalnim ionima i time poboljšavaju aktivnost drugih antioksidansa u medu, kao što su fenolne komponente. Mnoge se organske kiseline u medu nalaze u obliku estera te uvelike utječu na miris i okus meda.

Organske kiseline većinom nastaju iz šećera preko enzima koje izlučuju pčele. Ostale kiseline nastaju djelovanjem enzima u samom nektaru ili tijekom skladištenja. Najzastupljenija je glukonska kiselina koja u medu nastaje iz glukoze djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Ostale organske kiseline koje su zastupljene: mravlja, octena, maslačna, mliječna, oksalna i jantarna. Osim glukonske kiseline u medu je u većoj količini prisutna i limunska kiselina, a koncentracija tih dviju kiselina koristi se za razlikovanje cvjetnog meda i medljike.

Med je uglavnom kiseo, pH nižeg od 7. pH nektarnog meda je između 3.3 do 4.6 sa iznimkom meda kestena sa nešto višom prosječnom pH vrijednosti od 5 do 6. Medljikovac ima nešto viši pH 4.5-6.5 zahvaljujući većoj količini minerala koje sadrže. Med djeluje kao pufer, odnosno pH meda se ne mijenja dodatkom malih količina kiselina ili baza. Puferski kapacitet rezultat je prisutnih fosfata, karbonata i drugih mineralnih soli. Bagremov, kestenov i livadni med karakterizira mala količina organskih kiselina dok tamniji medovi imaju veću kiselost.

Prema Pravilniku, ukupna količina organskih kiselina ne smije iznositi više od 50 mEq/1000g, odnosno za pekarski med 80 mEq/1000g. Prevelika kiselost uglavnom znači da se u medu neko vrijeme odvijao proces fermentacije, odnosno da određena količina organskih kiselina potječe od enzima razgrađenih šećera (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.4. MINERALI

Mineralne tvari u medu kreću se u rasponu od 0,04% do 0,2%. Istraživanja su pokazala da su tamnije vrste meda bogatije mineralnim tvarima nego svjetlije. Najbogatiji mineralnim tvarima su medljikovac i šumski med (White i Doner, 1980). Najzastupljeniji među mineralima u medu je kalij (25-50%), zatim kalcij, natrij, fosfor, klor, magnezij, sumpor, željezo i aluminij. Udio i sastav mineralnih tvari ovisi o biljnom podrijetlu, sastavu tla i klimatskim uvjetima, stoga je sadržaj mineralnih tvari u medu indikator geografskog te biljnog podrijetla meda, ali i zagađenosti okoliša iz kojeg med potječe.

2.3.5. PROTEINI I AMINOKISELINE

Udio proteina u medu kreće se od 0% do 1,7%. Ovaj raspon posljedica je toga što medljikovac sadrži više proteina od nektarnog. Proteini u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, ovisno o tome da li je njihova većinska struktura hidrofobna ili hidrofilna. Koloidi, male čestice proteina u medu, utječu na neka od svojstava meda poput na formiranje pjene i zračnih mjehurića, tamnjenje, zamućenje ili kristalizaciju meda. Pri zagrijavanju ili dugotrajnom skladištenju, dolazi do reakcije kondenzacije aminokiselina i šećera što se očituje tamnjenjem meda. U medu se nalazi otprilike 18 esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina čiji omjeri variraju ovisno o biljnoj vrsti a najzastupljenija aminokiselina je prolin (80-90% svih aminokiselina). Proteini i aminokiseline u medu mogu biti životinjskog (od pčela) i biljnog (iz peludi) podrijetla (Škenderov i Ivanov, 1986). Značajan dio aminokiselina potječe od pčela zbog čega su prisutne velike razlike u aminokiselinskom sastavu unutar jedne vrste meda što onemogućuje određivanje botaničkog podrijetla meda korištenjem kvantitativne i kvalitativne analize aminokiselinskog sastava.

2.3.6. ENZIMI

Med se razlikuje od ostalih zaslađivača jer sadrži i enzime. Enzimi su složene molekule proteinske građe koje kataliziraju brojne biokemijske reakcije u živim organizmima. U medu su prisutni različiti enzimi: invertaza, amilaza, glukoza oksidaza, katalaza, kisela fosfataza, peroksidaza, polifenol oksidaza, esteraza i proteolitički enzimi (Škenderov i Ivanov, 1986). Enzimi mogu potjecati iz peludi ili od pčela ali i iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Invertaza hidrolizira saharozu iz nektara na fruktozu i glukozu. Njena aktivnost se smatra mjerilom svježine i stupnja zagrijavanja meda.

Glukoza oksidaza katalizira reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu, a kao produkt u ovoj reakciji nastaje vodikov peroksid koji doprinosi antimikrobnim svojstvima meda. Amilaza

je enzim koji razgrađuje škrob i proizvodi dekstrine i maltozu. Katalaza stvara kisik i vodu iz vodikovog peroksida, a u medu se nalazi u vrlo malim količinama (Vahčić i Matković, 2009).

2.3.7. VITAMINI

Vitamine u medu nalazimo u vrlo malim količinama koje ne mogu zadovoljiti potrebe ljudskog organizma. Njihova zastupljenost najviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda, budući da su glavni izvori vitamina u medu nektar i pelud. Ukoliko se med filtrira, uklanja se pelud, čime se količina vitamina znatno gubi. U medu nalazimo vitamine B skupine u nešto značajnijoj količini, vitamin C i vitamin K (Vahčić i Matković, 2009). U nekim vrstama meda možemo pronaći određene količine vitamina E (livada) te folne kiseline (B9).

2.3.8. FITOKEMIKALIJE

Fitokemikalije su skupina spojeva koja imaju pozitivan, ljekovit utjecaj na ljudski organizam, što med čini vrlo cijenjenom namirnicom. Ovi spojevi potječu iz biljaka s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu. U grupu fitokemikalija spadaju antioksidansi i flavanoidi. Antioksidansi su tvari koje vrlo lako oksidiraju te tako štite stanice od oksidacijskog djelovanja slobodnih radikala, molekula koje izazivaju razne zdravstvene probleme, starenje organizma i oštećenja stanica. Pretpostavljeni mehanizam protuupalnog djelovanja je sprječavanje daljnje oksidacije molekula, tj. daljnjih reakcija radikala oslobođenih iz upalnih tkiva sa drugim molekulama. Bitni su i kod očuvanja meda jer svojim djelovanjem sprječavaju kvarenja koja su uzrokovana drugim uzrocima oksidativnih promjena kao što su svjetlost, toplina i neki metala. Antioksidansi mogu biti enzimске i neenzimске prirode. Pod enzimске antioksidanse ubrajaju se katalaza i glukoza oksidaza a neenzimski su organske kiseline, aminokiseline, fenoli, vitamini C i E te karotenoidi. Flavanoidi se nalaze u biljkama i vezani su uz proces fotosinteze. Imaju antioksidativni i antimikrobni učinak, inhibiraju razne enzime, imaju citotoksični antitumorni učinak te djeluju kao estrogini (Cushnie i sur., 2005).

2.3.9 HIDROKSIMETILFURFURAL

Hidroksimetilfurfural je ciklički aldehid koji nastaje u Maillardovim reakcijama ili dehidracijom glukoze i fruktoze u kiselom mediju. Pri povišenoj temperaturi ova reakcija se odvija brže te se stoga ovaj spoj koristi kao indikator zagrijavanja i nepravilnog skladištenja meda, dok izrazito visoke količine ovog spoja (iznad 100 mg/kg) ukazuju na patvorenje meda dodatkom sirupa od invertnog šećera. Pojava i udio HMF-a ovise isto tako i o vrsti meda, njegovoj pH vrijednosti, udjelu kiselina i vlage te izloženosti svjetlosti. Udio HMF znatno raste iznad 20 stupnjeva. HMF se prirodno pojavljuje i u svježem medu, ali u količinama manjim od 1 mg/kg. Prema Pravilniku, dozvoljena količina hidroksimetilfurfurala u hrvatskim medovima je

40 mg/kg. Međutim, u medovima koji potječu iz regija s tropskom klimom i temperaturom, dopušteni udjel HMF-a može biti i do 80 mg/kg. (Spano i sur., 2005).

2.3.10 LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA

Med je jedinstvena, prirodna namirnica, dobivena isključivo od pčela te manipulacije njezinim kemijskim sastavom nisu dozvoljene. Med je prirodni invertni šećer, brz je i bogat izvor energije jer se lako probavlja. Budući da se ne razgrađuje, glukoza iz meda se lako apsorbira u organizam. Zbog ovog svojstva, često se koristi kada je zbog naglo nastupljene hipoglikemije potrebna brza nadoknada energije bez dodatnog opterećenja organizma, primjerice kod tjele vježbe i sportskih napora.

Pozitivnog je učinka na ljudski organizam te povećava imunitet. Povećava otpornost organizma na infekcije tako što inhibira rast mikroorganizama zahvaljujući svojem kemijskom sastavu. Nizak aktivitet vode u medu, kombiniran sa visokom osmolarnosti te kiselosti, uzroci su nepovoljnih uvjeta za većinu mikroorganizama. Prema *Alvarez-Suarez* i sur. (2009), antimikrobnim svojstvima meda uvelike doprinosi i vodikov peroksid, spoj koji se formira oksidacijom glukoze, djelovanjem enzima poteklog iz probavnog sustava pčela, glukoza oksidaze. Uz vodikov peroksid, u kontekstu antimikrobnog djelovanja, potrebno je spomenuti i flavonoide te fenolne spojeve, koji su, kako se pokazalo, posebice uspješnu inhibiciju rasta bakterijske vrste *Staphylococcus aureus*. Potrebno je naglasiti da je reakcija raspada vodikovog peroksida pod utjecajem svjetlosti i topline vrlo ubrzana te je radi zadržavanja svojih optimalnih antibakterijskih svojstava, med poželjno držati u hladnim i zamračenim prostorijama.

U jačanju imuniteta sudjeluju i antioksidansi iz meda, na primjer, fenoli, flavonoidi, neki enzimi (glukoza-oksida za, katalaza) i askorbinska kiselina, produkti Maillardovih reakcija, aminokiseline i proteini. Antioksidansi djeluju na način da sprječavaju razne upalne procese stanica i nastanak oksidativnog stresa.

Med se pokazao pogodnim kod različitih poteškoća s probavom te liječenja kardiovaskularnih bolesti. Med pokazuje bakteriocidni učinak protiv mnogih enterobakterija (*Salmonella sp.*, *Shigella sp.*, *E.coli*) te je potencijalan inhibitor *Helicobacter pylori*, uzročnika gastritisa. *In vitro* istraživanja pokazuju da je *H. pylori* inhibirana 20%-tnom otopinom meda. Postoji još jedan pozitivan efekt meda na ljudsku probavu i povezuje se sa oligosaharidima. Oligosaharidi su probiotici te uzrokuju pojačan rast probiotičkih bakterija (*Bifidobacterium* i *Lactobacillus*) koje se prirodno nalaze u ljudskom organizmu i pomažu u očuvanju probavnog sustava. Konzumacija meda smanjuje rizik nastanka bolesti kardiovaskularnog sustava. Istraživanje

učinka meda na čimbenike koji se dovode u vezu sa krvožilnim bolestima su pokazala da dnevni unos od 70 g meda reducira postotak triacilglicerola i LDL-kolesterola dok blago povećava udio HDL-kolesterola u krvi ne uzrokujući porast tjelesne mase kod pretilih osoba.

2.3.11 ZNAČAJ MEDA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Med je najstarija vrsta zaslađivača u ljudskoj prehrani, no ipak su svi dosadašnji pokušaji miješanja industrijske proizvodnje meda, usprkos silnoj tehnologiji i uložnim ogromnim sredstvima, dali poražavajuće rezultate. U prehrambenoj industriji med se koristi kod pekarskih proizvoda, konditorskih proizvoda, žitarice za doručak, pića, mliječnih proizvoda i očuvanju mnogih proizvoda.

Konditorska proizvodnja koristi med za proizvodnju karamela, isključivo u malim količinama, jer njegova higroskopnost predstavlja veliki nedostatak. Upijanje vlage smanjuje vrijeme očuvanja i omekšava karamele na površini, koje se potom zajedno sljepljuju. Od pečenih proizvoda koji sadrže med su nezaobilazni medenjaci i paprenjaci. Pečeni proizvodi koji sadrže med sporije se suše, imaju manju tendenciju da će ispucati te imaju poboljšani aromu. Lizalice često koriste med kao zaslađivač i vezivo. Sastojci su sjeckani na različite veličine i pomiješani s vrućim medom i šećerom. Ovisno o sastavu i stupnju zagrijavanja šećera, manje ili više kruti produkt dobije se nakon hlađenja. U svakom slučaju, svi takvi proizvodi su prilično higroskopni i trebaju biti pakirani materijalom nepropusnim za vlagu. Sladoled zaslađen medom nikad nije imao komercijalni uspjeh (osim u Italiji), budući da je lakše topiv i na nižim temperaturama od onih sa šećerom. Ova razlika otežava distribuciju sladoleda izrađenih od različitih sladila zajedno. Dodavanje više od 7,5% meda značajno omekšava sladoled, zbog svoje niže točke smrzavanja.

Žitarice za doručak koristite med u tekućem, sušenom ili u obliku praha za bolji okus i povećanja privlačenja potrošača. Može se miješati s pahuljicama žitarica i sušenog voća ili se primjenjuje kao komponenta u zaslađivanju i aromi filma koji pokriva pahuljice. Suhoća i tvrdoća žitarica može se podesiti sa sadržajem meda i stupnjem sušenja meda.

Med se sve više koristi kod proizvodnje bezalkoholnih pića, s obzirom na širenje distribucije "funkcionalnih" pića, kao jačanje zdravstveno-orijentiranih pića i nadomještanje izotoničnih napitaka. Ledeni čaj također može biti začinjjen s dodatkom meda. Ti napici koriste poseban proces ultra-filtracije kako bi se uklonile nečistoće. Tako ultra-filtrirani med gubi na okusu i boji, ali je vrlo cijenjen od strane prerađivača hrane jer nudi konzistentniji proizvod s nižim troškovima proizvodnje.

Zadnjih godina u prehrambenoj proizvodnji, pa tako i među pivarima, sve se više počela vrednovati upotreba isključivo prirodnih sastojaka, među kojima je svoju primjenu našao i med. Tehnološki gledano, u procesu spravljanja piva može se koristiti bilo koja vrsta meda. Piva sa medom nemaju izraziti ukus meda, jer u krajnjem proizvodu ostaju samo neki sastojci koji se nalaze u medu. Sama jačina ukusa meda u pivima zavisi od faze procesa vrenja u kojoj se med dodaje, vrste piva, količine i vrste meda koji se koristi i tehnike procesa vrenja. Da bi se najbolje očuvala aroma meda, pivari prvo obrađuju med na niskim temperaturama i dodaju ga na kraju vrenja, kako bi ga samo na kratko izložili visokim temperaturama. Med može u velikoj mjeri smanjiti gorčinu piva ili ublažiti ukus nekih sastojaka, kao na primjer hmelja. Pivo spravljeno sa medom je svjetlije i oštrije od ostalih vrsta piva, a med mu daje boju, aromu, gustoću i punoću. Nježna aroma meda daje bolji okus engleskom svijetlom pivu ili laganom njemačkom pivu u koncentraciji od 3 do 10%. Već 11 pa do 30% meda u pivu razviti će primjetnu notu arome meda, a preko 30% okus meda će dominirati nad ostalim sastojcima.

Medovina je vino od meda i pored medene rakije je najvjerojatnije jedno od najstarijih alkoholnih pića koje je čovjek konzumirao. Medovina se dobiva fermentacijom otopine prirodnog meda koji bi trebao biti što tamnije boje (medljika, kesten...) koja će rezultirati i poželjnijom tamnijom bojom medovine. Postupak je isti kao i kod proizvodnje vina od grožđa. Proizvodi se kao alkoholno, obično oko 13-14% alkohola ali i kao bezalkoholno piće. Kvaliteta obje vrste ovisi o kvaliteti meda i grožđa, postupku fermentacije i skladištenju. Medovina je poznato piće koje povoljno utječe na krvožilni sustav, poboljšava apetit i usporava starenje organizma.

Liker od meda, medna rakija ili medovača, poznat je napitak još od vremena starih Rimljana. Za proizvodnju se koriste šljivovica, viljamovka ili dunjevača koje se potom obogaćuju medom. Proizvodi se u gotovo svim zemljama svijeta. Zavisno od količine i kvalitete vrste meda koji se stavlja u bazu, dobiva se izrazito lijepa boja sa blagim mirisom meda. Tamnije vrste meda dati će tamniju boju, dok svjetlije vrste, poput bagrema, daju svjetliju boju pića. Sadržaj alkohola kreće se od 16 do 25%, pa ponekad i 40%. Za dobivanje prave arome i boje na litru rakije potrebno je otprilike 1,50–2,00 kg 3-4 vrste meda.

Medovača je rakija iz kategorije likera koja se kroz povijest visoko cijnila zbog svog ljekovitog djelovanja. Iako velike jakosti, vrlo je ugodna okusa. U umjerenim količinama povoljno djeluje na cirkulaciju, jača imunost, poboljšava apetit i digestiju te je

idealni aperitiv. Konzumira se rashlađen. U usporedbi s alkoholnim pićem, nakon njegove konzumacije ne pojavljuju se glavobolje, slabost, niti mučnina (Marković, 2014)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJAL

Ekperimentalna ispitivanja provedena su na uzorcima meda sa međunarodnog natjecanja Zzagimed 2018. Na 15 uzoraka medljikovca i 15 uzoraka meda kestena provedena je analiza navedenih fizikalno-kemijskih parametara:

Maseni udio vode

Kiselost

Električna provodnost

Maseni udio hidrosimetilfurfurala

Maseni udio reducirajućih šećera

Maseni udio saharoze

3.2. METODE RADA

3.2.1 Priprema uzoraka za analizu

Priprema uzoraka meda prije analiza fizikalno-kemijskih pokazatelja ovisi o konzistenciji meda (*International Honey Commission, 2009.*). Med u tekućem stanju potrebno je prije početka analize polako promiješati štapićem ili protresti. Granulirani med priprema se uranjanjem zatvorene posude u vodenu kupelj i zagrijavanjem 30 min. na temperaturi od 60 °C, a prema potrebi i na 65 °C. Tijekom zagrijavanja poželjno je promiješati štapićem ili kružno protresti, a zatim brzo ohladiti. Ukoliko se određuje hidroksimetilfurfural, med se ne zagrijava.

Med sa sadržajem stranih tvari (vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća) se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40 °C te procijedi kroz tkaninu koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom. Uzorci meda u saću pripreme se tako da se saće 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 min. i na 65 °C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo ohladi.

3.2.2 Određivanje udjela vode u medu

Princip

Za određivanje udjela vode u medu koristi se refraktometrijska metoda. (IHC, 2009)

Račun

Indeks refrakcije uzorka odredi se refraktometrom, pri temperaturi od 20 °C. Pomoću tablice za proračun udjela vode u medu, na temelju indeksa refrakcije, izračuna se udio vode u medu. Ukoliko temperatura uzorka nije 20 °C, već se indeks određuje pri nekoj drugoj temperaturi, u obzir se uzima korekcija temperature te se rezultati svedu na temperaturu od 20 stupnjeva. Kod viših temperatura, dodaje se 0,00023 za svaki stupanj, a kod nižih se, za isti iznos, oduzima.

3.2.3 Određivanje kiselosti meda

Princip

Kiselost meda određuje se titracijom uzorka otopinom natrijeve lužine (0,1 mol/L) uz dodatak indikatora fenolftaleina do pojave svijetlo ružičaste boje (IHC, 2009).

Reagensi

1. Otopina natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/L}$
2. 1%-otna otopina fenolftaleina u etanolu, neutralizirana
3. Destilirana voda bez CO_2 dobivena kuhanjem, ohlađena

Postupak

Na tehničkoj vagi izvagati 10 g uzorka meda, otopiti u 100 mL deionizirane vode, titrirati otopinu.

Račun

Ukupna kiselost se računa prema formuli:

$$\text{Kiselost} = 10 \times V$$

V- mL NaOH ($c=0,1 \text{ mol/L}$) potrebnih za neutralizaciju 10 g meda

3.2.4 Određivanje električne provodnosti meda

Princip

Električna provodnost neizravno se određuje konduktometrom, određivanjem električne otpornosti, čije su vrijednosti obrnuto proporcionalne električnoj provodnosti (IHC, 2009).

Postupak

20 g meda otopi se u destiliranoj vodi, pomoću staklenog štapića prebaci u odmjernu tikvicu od 100 ml, nadopuni do oznake destiliranom vodom. Ulije se 40 mL pripremljene otopine u posudu i stavi u vodenu kupelj termostatoranu na 20 C. Elektroda se ispere preostalim dijelom otopine, uroni u posudu s otopinom uzorka, očita se električna provodnost pri 20 C.

Račun

Električna provodnost izračuna se prema formuli:

$$S_H = K \times G$$

gdje je:

S_H -električna provodnost meda (mS/cm)

K- konstanta elektrode (cm⁻¹)

G- provodnost (mS)

3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu

Princip

Određivanje udjela reducirajućih šećera redukcijom Fehlingove otopine. Indikator je metilensko modro bojilo (IHC, 2009).

Reagensi

1. Fehlingova otopina

Fehling A:

Otopina se priprema 24 sata prije titracije. 69,28 g bakrenog sulfata otopi se u litri destilirane vode.

Fehling B:

346 g kalij natrij tartarata i 100 g natrijeva hidroksida otopi se u litri destilirane vode. Nakon otapanja otopina se filtrira.

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

Izvaži 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 $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ u vodi. Uz stalno miješanje štapićem dodaje se amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna, što se utvrđuje lakmus papirom. 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.

Postupak:

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).

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:

$$C = 2/W \times 1000/Y$$

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

W - masa uzorka (g)

Y - volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

3.2.6. 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

Izvaži se 2 g homogeniziranog meda, prenese u odmjernu tikvicu od 200 mL, otopi u destiliranoj vodi, tikvica se nadopuni do oznake.

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

od 65°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 temperira na 20°C i 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. Saharozu se iskazuje u g/100 g meda i izračunava prema formuli:

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

3.2.7. 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. Carrezova 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:

$$\text{HMF} = (192 \times A \times 10)/m$$

pri čemu je:

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

4. REZULTATI I RASPRAVA

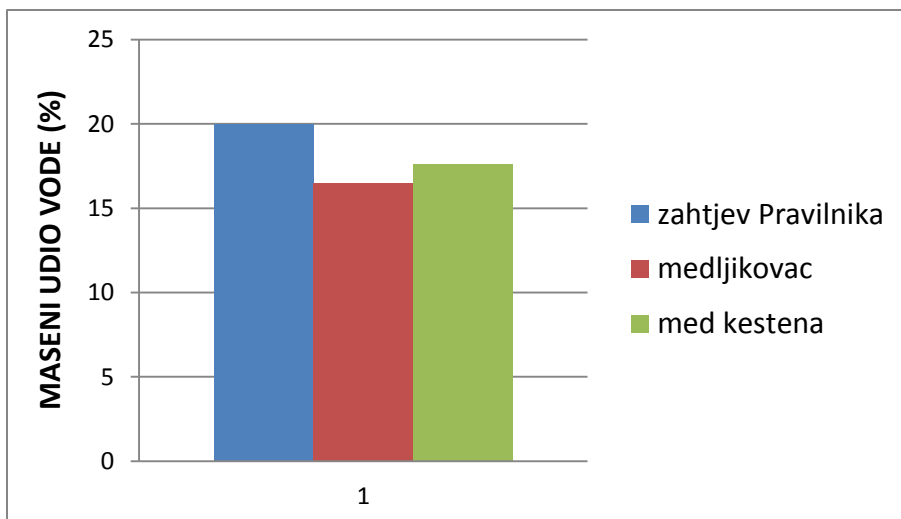
Tablice 1 i 2 prikazuju rezultate eksperimentalno određenih fizikalno-kemijskih parametara (električna provodnost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze, maseni udio vode i maseni udio HMF-a) kod 15 uzoraka meda kestena i 15 uzoraka šumskog meda.

Tablica 1. Fizikalno-kemijski parametri meda kestena

BR. UZORKA	ELEKTRIČNA PROVODNOST (mS/cm)	KISELOST (mmol/kg)	MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA (%)	MASENI UDIO SAHAROZE (%)	MASENI UDIO VODE	MASENI UDIO HMF-a
26	1,347	16,61	62,16	1,43	18,44	0,85
65	1,139	20,28	63,65	1,27	17,8	0,41
67	1,084	15,41	62,24	2,33	18,08	0,79
69	1,414	15,27	63,41	1,43	17,72	1,76
83	1,092	18,5	62,23	1,37	17,2	0,63
92	1,433	20,02	63	1,51	18	1,2
102	0,963	23,09	70,36	5,97	16,16	1,89
106	0,853	20,48	67,1	0,55	18	0,98
116	1,119	16,59	62,92	1,95	18,44	1,15
120	1,214	24,67	72,3	1,17	16,24	1,15
121	1,216	16,13	71,61	1,85	15,68	0
124	1,01	18,79	62,77	1,33	18,6	0
126	1,448	11,07	62,46	1,83	18,68	3,01
133	0,709	16,42	68,89	1,64	19,6	1,1
156	0,974	25,65	72,92	3,53	15,8	0,87
Srednja vrijednost	1,134	18,6	65,87	1,94	17,63	1,05
Standardna devijacija	0,217	3,89	4,18	1,29	1,17	0,76
Koeficijent varijabilnosti	19,13	20,92	6,34	66,51	6,64	71,96

Tablica 2. Fizikalno-kemijski parametri šumskog meda (medljikovac)

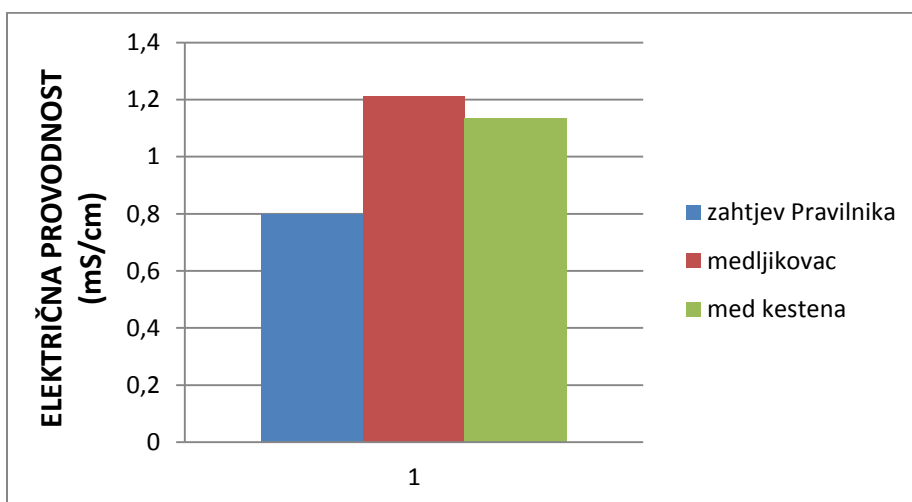
BR. UZORKA	ELEKTRIČNA PROVODNOST (mS/cm)	KISELOST (mmol/kg)	MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA (%)	MASENI UDIO SAHAROZE (%)	MASENI UDIO VODE (%)	MASENI UDIO HMF-A (%)
9	1,598	31,31	68,87	1,92	14,84	1,31
13	1,408	48,02	59,35	1,03	16,93	0,48
14	0,894	25,63	68,17	1,4	17,48	0,54
18	0,661	22,64	62,18	1,23	17,72	0
20	1,277	27,03	52,17	1,81	16,64	0,76
31	1,135	28,03	48,5	1,03	16,16	0,86
58	1,723	42	54,2	0,84	17,96	0
59	1,191	20,48	48,21	1,29	15,6	1,02
70	0,955	35,16	46,03	0,77	16,52	0,5
76	1,052	19,29	53,44	1,84	15,08	0,43
79	0,899	19	47,69	2,27	16,16	0
100	1,639	40,64	63,98	1,23	15,92	0
114	1,067	26,24	67,74	2,16	19,28	1,7
142	1,372	40,88	52,48	2,35	14,68	0,46
155	1,32	28,71	64,19	1,93	15,84	0,49
Srednja vrijednost	1,213	30,34	57,15	1,54	16,45	0,57
Standardna devijacija	0,304	9,08	8,17	0,53	1,26	0,5
Koeficijent varijabilnosti	25,07	29,94	14,29	34,32	7,68	87,7



Slika 1. Usporedba prosječnog masenog udjela vode meda kestena i medljikovca sa zahtjevima Pravilnika

Prema Pravilniku o medu, maseni udio vode u medu ne smije prelaziti 20% udjela meda. Prosječni maseni udio vode za uzorke medljikovca iznosi 16,45 % dok je kod meda kestena nešto viši, u iznosu od 17,63%. Možemo zaključiti da su uzorci u skladu s Pravilnikom što potvrđuje i grafički prikaz Slike 1. Svi pojedini uzorci također su u skladu s Pravilnikom.

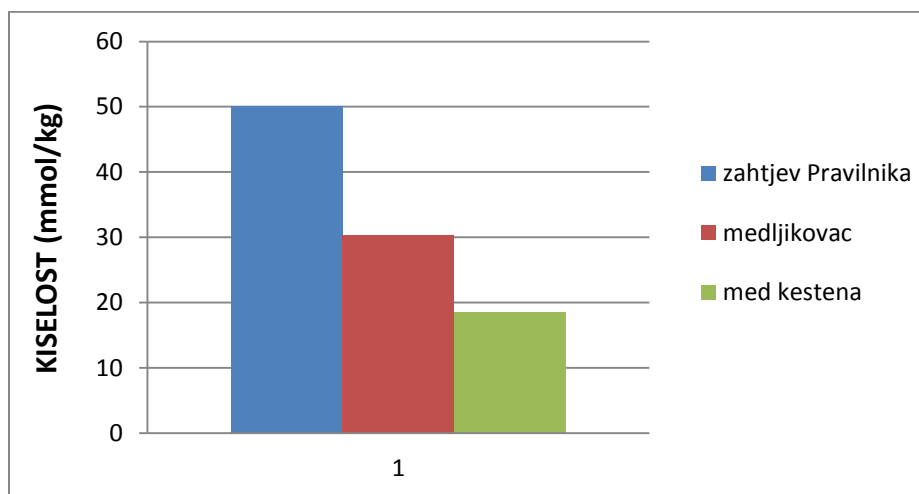
Prema Šarić i sur. (2008), analiza meda na području Hrvatske, iz sezone 2004., daje srednju vrijednost masenog udjela vode za med kestena u iznosu od 16,6% te za medljikovac 16,4%, što su niže vrijednosti u odnosu na istraživane uzorke.



Slika 2. Usporedba prosječne vrijednosti električne provodnosti meda kestena i medljikovca sa zahtjevima Pravilnika

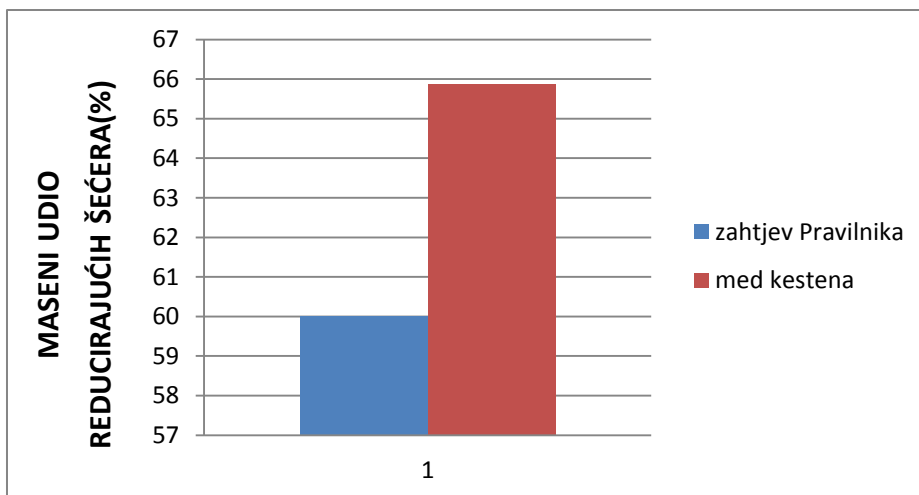
Pravilnik o medu određuje iznos električne provodnosti od 0,8 mS/cm kao minimalnu vrijednost za med kestena i medljikovac te njihove mješavine dok je to maksimalna vrijednost za sve ostale vrste meda. Iz Slike 2. vidljivo je da je prosječna vrijednost uzoraka veća od 0,8 mS/cm čime su zadovoljeni uvjeti Pravilnika. Ukoliko sagledamo uzorke pojedinačno, uzorak 133 sa vodljivošću od 0,71 i uzorak 18 sa vodljivošću od 0,66 mS/cm ispod su dozvoljene granice i ne odgovaraju uvjetima Pravilnika, odnosno nije riječ o čistom medu kestena (medljikovca).

Istraživanje na području Slovenije iz 2011. godine za med kestena daje podatak o prosječnoj električnoj provodnosti od 1,61 dok je za medljikovac manja i iznosi 1,22 (Bertoncelj i sur., 2011) što je suprotno rezultatima na Slici 2. gdje je prosječna električna vodljivost medljikovca veća od prosječne vodljivosti meda kestena.



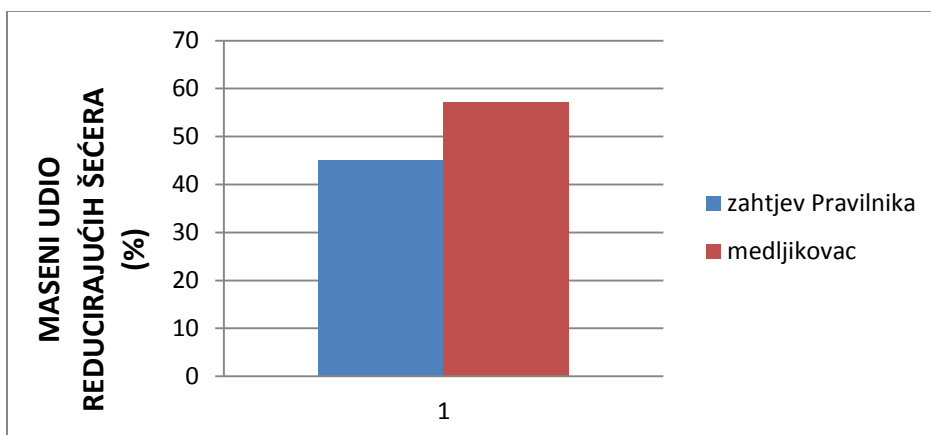
Slika 3. Usporedba prosječnih vrijednosti kiselosti meda kestena i medljikovca sa zahtjevima Pravilnika

Prema Pravilniku, med ne smije imati više od 50 mmol/1000 g kiselina. Vrijednosti kiselosti kod medljikovca očitane iz Tablice 2. kreću se u rasponu od 19 do 48,02 mmol/L dok je kod kestena taj raspon između 11,07 i 25,65 mmol/L (Tablica 1). Prosječni uzorci oba meda, kao i svi pojedini uzorci u skladu su sa Pravilnikom. Prosječna kiselost medljikovca (30,3) veća je od prosječne kiselosti meda kestena (18,6). Prema Bertoncelj i sur. (2011), prosječna kiselost medljikovca (28,5) također pokazuje višu vrijednost u odnosu na med kestena (13,3).



Slika 4. Usporedba prosječne vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera meda kestena sa zahtjevom Pravilnika

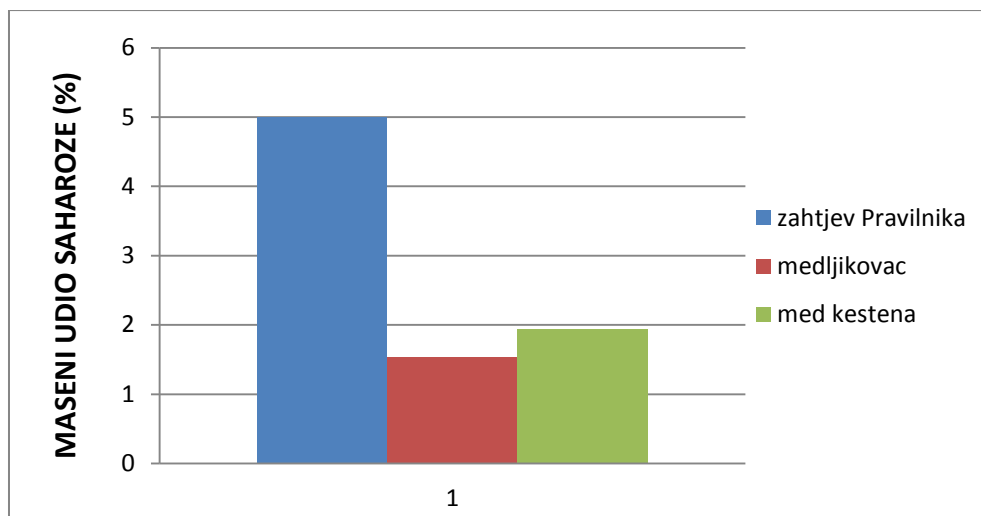
Prema Pravilniku, zahtjev za maseni udio reducirajućih šećera je iznos od najmanje 60%. U ovu kategoriju ulaze i analizirani medovi od kestena čija prosječna vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera (65,9%), a i svakog meda pojedinačno odgovara zahtjevu Pravilnika što prikazuju Slika 4. i Tablica 1. Prema Šarić i sur. (2008) srednja vrijednost za maseni udio reducirajućih šećera meda kestena iz sezone 2005. je 69,6%, što je neznatno više od vrijednosti dobivene ovim istraživanjem.



Slika 5. Usporedba prosječne vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera medljikovca sa zahtjevom Pravilnika

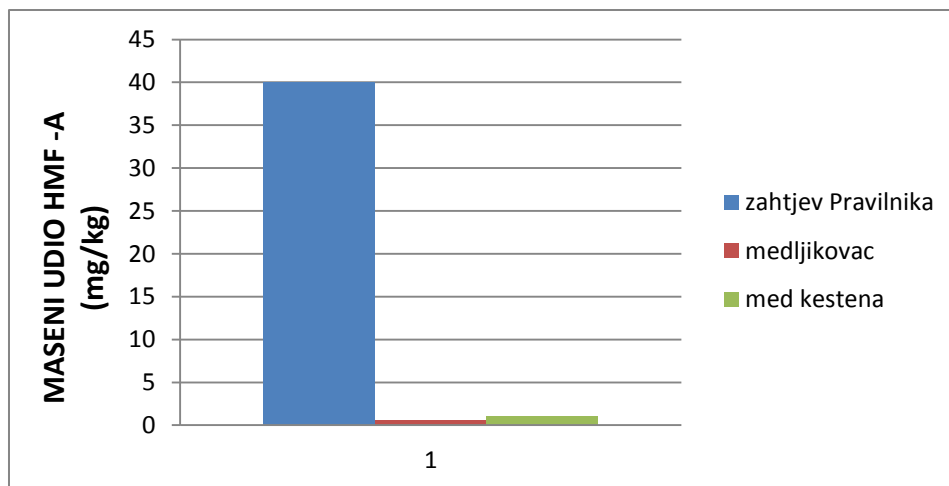
Prema Pravilniku, zahtjev za maseni udio reducirajućih šećera u medljikovcu jest najmanje 45%. Prosječna vrijednost tog sastojka kod analiziranih medljikovaca je 57,15% što odgovara Pravilniku. Raspon vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera kreće se od

46,03 do 68,87 %. Svi pojedinačni uzorci također su u skladu s Pravilnikom. Analiza medljikovca iz 2004. godine pokazala je da maseni udio reducirajućih šećera iznosi 68,4% (Šarić i sur., 2008), što je dosta više nego u istraživanim uzorcima.



Slika 6. Usporedba prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze sa zahtjevom Pravilnika

Prosječna vrijednost masenog udjela saharoze kod medljikovca je 1,54% dok je kod meda kestena nešto viša i iznosi 1,94%. Usporedbom ovih vrijednosti sa zahtjevom Pravilnika koji nalaže da vrijednost masenog udjela saharoze iznosi maksimalno 5%, kako je prikazano na Slici 6., zaključujem da su prosječne vrijednosti uzoraka u skladu s Pravilnikom. Pregledom pojedinačnih vrijednosti uzoraka Tablice 1, kod uzorka 102 utvrđeno je odstupanje od Pravilnika, budući da sadržaj masenog udjela saharoze kod tog uzorka iznosi 5,97% čime premašuje dozvoljenu granicu. Prema analizi iz 2004. godine (Šarić i sur., 2008), maseni udio saharoze za medljikovac je 8,7 % i nije u skladu s Pravilnikom dok je za med kestena 3,7%. Vrijednosti su više u odnosu na uzorke iz ovog istraživanja.



Slika 7. Usporedba prosječnih vrijednosti masenog udjela HMF-a sa zahtjevom Pravilnika

Usporedbom prosječnih vrijednosti udjela HMF-a sa zahtjevom Pravilnika na Slici 7., utvrđujemo da prosječna vrijednost uzoraka odgovara zahtjevu Pravilnika, budući da je manja od najviše dopuštene vrijednosti koja iznosi 40 mg/kg meda. Raspon vrijednosti HMF-a za medljikovac kreće se od 0 do 1,7% , dok je raspon ovih vrijednosti kod meda kestena od 0 do 3,01%. Svi pojedinačni uzorci su u skladu s Pravilnikom. Med kestena ima viši prosječni udio HMF-a od medljikovca. Prema Šarić i sur. (2008), prosječni maseni udio HMF-a kod meda kestena iz 2004. godine također je viši i iznosi 3,5% dok za medljikovac taj udio iznosi 1,7%.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti kvalitetu 30 uzoraka meda te prema rezultatima fizikalno-kemijskih parametara provjeriti odgovaraju li uzorci zahtjevima Pravilnika. Na temelju dobivenih podataka doneseni su sljedeći zaključci:

1. Većina ispitanih uzoraka odgovara zahtjevima Pravilnika, a odstupanja su utvrđena samo kod nekolicine uzoraka.
2. Pri ispitivanju električne vodljivosti kod jednog uzorka meda kestena i jednog uzorka šumskog meda (uzorak 133 i uzorak 18) utvrđena je odstupanje od Pravilnika. Pravilnikom je propisano da vrijednost za vodljivost mora biti iznad 0,8 mS/cm dok su uzorci ispod zadane vrijednosti.
3. Pri analizi masenog udjela saharoze kod jednog uzorka meda kestena utvrđena je veća količina saharoze od 5% što je vrijednost zadana Pravilnikom.

Usporedbom rezultata analize za medljikovac i rezultata analize za med kestena zaključeno je sljedeće:

- Prosječna električna vodljivost medljikovca veća je od prosječne vodljivosti meda kestena
- Prosječna kiselost medljikovca veća je od prosječne kiselosti meda kestena
- Med kestena ima znatno viši prosječni udio reducirajućih šećera od medljikovca
- Med kestena ima viši prosječni udio HMF-a od medljikovca
- Med kestena ima viši prosječni udio saharoze od medljikovca
- Med kestena ima viši prosječni udio vode od medljikovca

6. LITERATURA

- Alvarez-Suarez, J. M., Tulipani S., Romandini S., Bertoli E., Maurizio, M. (2009) *Contribution of honey in nutrition and human health*
- Bertoncelj J., Golob T., Kropf U., Korošec M. (2011) *Characterisation of Slovenian honeys on the basis of sensory and physicochemical analysis with a chemometric approach*
- Bogdanov, S., Lüllmnn, C., Martin, P. (1999) *Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. Mitt. Lebensm. Hyg. 90*, 108-125.
- Bučar, M. (2019) *Medonosne biljke primorske i gorske hrvatske*, Arhitekti Salopek, Petrinja
- Cushnie, T.P.T. and Lamb, A.J. (2005) ***Antimicrobial Activity of Flavonoids. International Journal of Antimicrobial Agents, 26***, 343-356
- International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <http://www.ihc-platform.net/>, Pristupljeno srpanj, 2019
- Lončar, V. (2017) *Određivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta meda*. Diplomski rad. Osijek: SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
- Marković, M. (2014) *Upotreba meda u prehrambenoj industriji*. Završni rad. Osijek: SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
- Persano Oddo, L., Piro, R. (2004) *Main European unifloral honeys: descriptive sheets. Apidologie 35*, Suppl.1. 38-81
- Pravilnik o izmjenama pravilnika o medu (2017) ***Narodne novine 47*** (NN 47/2017)
- Pravilnik o medu (2015) ***Narodne novine 53*** (NN 53/15)
- Sajko, K., Odak, M., Bubalo, D., Dražić, M., Kezić, N. (1996) *Razvrstavanje meda prema biljnom podrijetlu uz pomoć peludne analize i električne provodljivosti. Hrvatska pčela. 10*, 193-196.
- Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., Scanu, R., Tapparò, A., Sanna, G. (2005) An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey The case of strawberry tree honey. *Talanta 68*: 1390-1395
- Šarić G., Matković D., Hruškar M., Vahčić N. (2018) *Characterisation of Croatian Honey by Physicochemical Parameters*
- Šimić, F. (1980) *Naše medonosno bilje*, Znanje, Zagreb
- Škenderov, S., Ivanov, C. (1986) *Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje*. Nolit. Beograd
- Vahčić, N., Matković, D. (2009) *Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda* <http://www.pcelinjak.hr/> , Pristupljeno srpanj 2019.

Vesprini J. L., Nepi, M., Pacini, E. (1999) *Nectary Structure, Nectar Secretion Patterns and Nectar Composition in Two Helleborus Species*, Plant biology str.560

White, J. W. Jr., Doner L.W. (1980) *Honey Composition and Properties* str. 82

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.



ime i prezime studenta