

# Kvaliteta određenih multifloernih vrsta meda iz sezone 2019.

---

**Vidović Popek, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:159:288212>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 06. studeni 2020.

Ivana Vidović Popek

1253/PI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 06. studeni 2020.

Ivana Vidović Popek

1253/PI

**KVALITETA ODREĐENIH  
MULTIFLORNIH VRSTA MEDA  
IZ SEZONE 2019.**

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

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se na Renati Petrovič, ing. i Valentini Hohnjec, teh. sur., na pomoći, ususretljivosti i kolegijalnom odnošenju prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada te mentorici prof. dr. sc. Nadi Vahčić na usmjeravanju ipomoći prilikom izrade samog diplomskog rada.*

*Hvala također svim profesorima, asistentima i ostalom osoblju fakulteta koji su sudjelovali u ovom poglavlju mojeg života i kroz ovaj vremenski period studiranja prenijeli dovoljnu dozu znanja za daljnje nadograđivanje u budućim izazovima. Hvala i mojim kolegama s kojima sam zajedno riješavala probleme i prepreke na koje bi nailazili i koji su mi zajednički provedenim trenucima uljepšali ovo studentsko doba.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

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

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

### **KVALITETA ODREĐENIH MULTIFLORNIH VRSTA MEDA IZ SEZONE 2019.**

Ivana Vidović Popek, 1253/PI

**Sažetak:** Med je proizvod pčela medarica (*Apis mellifera*) koje sakupljaju nektar i mednu rosu sa različitih medonosnih biljaka te ih u košnicama prerađuju u gotov proizvod. Postoje različite vrste meda koje se razlikuju po kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima, što ovisi o geografskom i botaničkom podrijetlu meda, vrsti medonosnog bilja i pasmini pčela, klimatskim uvjetima i pčelarskoj praksi. U ovom radu provedeno je određivanje fizikalno-kemijskih parametara kvalitete meda: udio vode, reducirajućih šećera i saharoze te hidrosimetilfurfurala, električna provodnost i kiselost meda na ukupno 40 uzoraka livadnog i cvjetnog meda prikupljenih na području RH i regije. U određivanju su korištene validirane metode koje je propisala Međunarodna komisija za med te su rezultati uspoređivani s Pravilnikom o medu, NN 53/15 koje je objavilo Ministarstvo poljoprivrede.

**Ključne riječi:** livadni i cvjetni med, multiflorni med, parametri kvalitete

**Rad sadrži:** 48 stranica, 12 slika, 9 tablica, 32 literaturnih navoda, 0 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor:** prof.dr.sc. Nada Vahčić

**Pomoćpri izradi:** Valentina Hohnjec, teh. sur. i Renata Petrović, ing.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. Prof.dr.sc. Draženka Komes
2. Prof.dr.sc. Nada Vahčić
3. Prof.dr.sc. Ksenija Marković
4. Doc.dr.sc. Martina Bituh (zamjena)

**Datum obrane:** 06. studeni 2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

**Graduate Thesis**  
**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**Department of Food Quality Control and Nutrition**  
**Laboratory for Food Quality Control**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences  
**Scientific field:** Food Technology

### QUALITY OF CERTAIN MULTIFLOWER TYPES OF HONEY FROM THE 2019 SEASON

Ivana Vidović Popek, 1253/PI

**Abstract:** Honey is a product of honey bees (*Apis mellifera*) that collect nectar and honeydew from various honey plants which they then process in hives into a finished product. There are different types of honey that differ in chemical composition and physical properties, depending on the geographical and botanical origin of honey, the type of honey plants and bee breeds, climatic conditions and beekeeping practices. In this paper, the determination of physicochemical parameters of honey quality was carried out: water content, reducing sugars, sucrose and hydroxymethylfurfural, electrical conductivity and acidity of honey were determined, on a total of 40 samples of meadow and flower honey collected in the Republic of Croatia and the region. The validated methods prescribed by the International Honey Commission were used in the determination and the results were compared with the Ordinance on Honey, OG 53/15 published by the Ministry of Agriculture.

**Keywords:** meadow and flower honey, multiflower honey, quality parameters

**Thesis contains:** 48 pages, 12 figures, 9 tables, 32 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** PhD. Nada Vahčić, Full Professor

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

**Reviewers:**

1. PhD. Draženka Komes, Full professor
2. PhD. Nada Vahčić, Full professor
3. PhD. Ksenija Marković, Full professor
4. PhD. Martina Bituh, Assistant professor (substitute)

**Thesis defended:** 6th November 2020



Sadržaj.....	stranica
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. OPĆENITO O MEDU.....	2
2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	5
2.2.1. Voda.....	6
2.2.2. Ugljikohidrati (šećeri).....	7
2.2.3. Dušikovi spojevi.....	8
2.2.4. Organske kiseline.....	9
2.2.5. Mineralne tvari.....	10
2.2.6. Vitamini.....	11
2.2.7. Enzimi.....	12
2.2.8. Hidroksimetilfurfural (HMF).....	14
2.2.9. Antioksidacijski sastojci i antioksidacijska aktivnost meda.....	15
2.2.10. Komponente arome u medu.....	15
2.3. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA.....	16
2.3.1. Viskoznost.....	16
2.3.2. Kristalizacija.....	16
2.2.3. Gustoća.....	17
2.3.4. Električna provodnost.....	17
2.3.5. Higroskopnost.....	18
2.3.6. Optička aktivnost.....	19
2.3.7. Indeks refrakcije.....	19
2.3.8. Površinska aktivnost.....	19
2.4. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA.....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>21</b>
3.1. MATERIJALI.....	21

3.2. METODE RADA .....	22
3.2.1.Priprema uzoraka za analizu.....	22
3.2.2.Određivanje udjela vode u medu.....	22
3.2.3.Određivanje kiselosti meda .....	24
3.2.4.Određivanje električne vodljivosti meda.....	24
3.2.5.Određivanje udjela hidrokсимetilfurfurala u medu .....	26
3.2.6.Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu .....	29
3.2.7.Određivanje udjela saharoze u medu .....	32
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>34</b>
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>45</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>46</b>

# 1. UVOD

Med je jedna od rijetkih namirnica koje su isključivo proizvod prirode i prema tome ne smije sadržavati nikakve dodane strane tvari. Povijest korištenja meda proteže se preko starih civilizacija poput egipatske, kineske, babilonske i drugih (crtež prikupljanja meda u špilji „Cuevas de la Arana“ kod Bicorpa u Španjolskoj nastao 7000 g. pr. n. e.) pa sve do danas. Prije početka proizvodnje šećera iz šećerne trske ili šećerne repe, bio je mnogo više uključen u prehranu naših predaka kao zaslađivač, ali i kao sredstvo za liječenje mnogih tegoba zahvaljujući njegovom jedinstvenom sastavu. Za njegov nastanak odgovorne su medonosne pčele (*Apis mellifera*) koje marljivo prikupljaju nektar sa različitog medonosnog cvijeća ili bilja i mednu rosu koju izlučuju kukci roda *Hemipterasisući* žive dijelove biljaka. Pčele taj nektar i mednu rosu probavljaju i u tom procesu otpuštaju enzime i dodaju specifične tvari te skladište u saće u kojem med dozrijeva. Mahanjem krilima proizvode „povjetarac“ kojim smanjuju količinu vode u medu, čime on postaje viskoziji. Na kraju, pčele saće prevlače slojem voska kako ne bi došlo do njegovog kvarenja i kako bi se održala njegova trajnost. Ako je uskladišten u pogodnim uvjetima temperature i vlage, med može ostati u prirodnom obliku godinama, što potvrđuje i činjenica da su arheolozi u egipatskim grobnicama pronašli med star preko 2000 godina kojem nisu bila promijenjena svojstva. Razlog tome je i njegov kemijski sastav, tj. mali udio vode, visok udio suhe tvari (ugljikohidrati) te relativno visoka kiselost i niski pH, što ga čini mikrobiološki otpornim proizvodom.

Zbog izrazite jedinstvenosti meda i njegovih dobrobiti za ljudsko zdravlje, ali i zbog čestog patvorenja meda te prodavanja otopina šećera pod njegovim nazivom, potrebno je na neki način regulirati način stavljanja na tržište i utvrđivanje kakvoće meda, kako bi se takvi događaji spriječili. U tu svrhu nastali su i različiti propisi i pravilnici koji su objavljeni od strane Codex Alimentarius-a, Međunarodne komisije za med, koja propisuje validirane metode za određivanje parametara kvalitete meda, te Ministarstva poljoprivrede u Republici Hrvatskoj pa su tako najnovijim Pravilnikom o medu NN 53/15, koji je usklađen s europskim normama, propisane vrijednosti tih parametara.

Cilj ovog rada bio je odrediti fizikalno-kemijske parametre kvalitete meda te usporediti udovoljavaju li različiti uzorci meda vrijednostima propisanim Pravilnikom o medu i mogu li se prema tome naći na našem i tržištu Europske Unije (EU). Analiza je provedena na 13 uzoraka livadnog meda te 27 uzoraka cvjetnog meda iz sezone 2019., prikupljenih u svrhu natjecanja „Zzzagimed“ za dodjelu nagrada najkvalitetnijim medovima na području regije.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. OPĆENITO O MEDU

Prema Pravilniku o medu (NN 53/15) koji se nadovezuje na direktivu Vijeća 2001/110/EZ od 20. prosinca 2001. o medu, med je prirodno sladak proizvod kojeg medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka, sekreta živih dijelova biljaka, 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.

Prema načinu proizvodnje ili prezentiranja se mogu podijeliti na:

- med u saću, kojeg pčele čuvaju u stanicama svježe izgrađenog saća koje ne sadrži legla ili med u potpornim listovima tankog saća od pčelinjeg voska, a na tržište se stavljaju u zatvorenom cijelom komadu saća ili dijelovima saća
- med sa saćem ili s dijelovima saća, koji sadrži jedan ili više komada meda u saću
- cijedeni med, koji se dobiva cijedenjem otvorenog meda u saću koje ne sadrži leglo
- vrcani med, koji se dobiva vrcanjem ili centrifugiranjem otvorenog meda u saću koje ne sadrži leglo
- prešani med, dobiven prešanjem saća bez legla, bez ili uz upotrebu umjerenog zagrijavanja do temperature koja ne prelazi 45 °C i naknadno brzo hlađenje
- filtrirani med, koji se dobije nakon uklanjanja stranih anorganskih i organskih tvari čime dolazi do značajnog uklanjanja peludi (Pravilnik, 2015).

Med koji se stavlja na tržište ili koristi u bilo kakvom proizvodu za konzumaciju ne smije imati nikakve dodane sastojke, prehrambene aditive ili slično, ne smije imati strani okus ili miris, biti u fazi fermentacije, imati izmijenjenu kiselost ili biti zagrijavan na taj način da su prirodni enzimi inaktivirani. Iznimka je med koji se koristi za industrijsku primjenu kao sastojak hrane koja se prerađuje (Pravilnik, 2015).

Na veliku raznolikost u kemijskom sastavu meda, senzorskim svojstvima, sadržaju peludnih zrnaca i kvaliteti meda općenito, utječu brojni čimbenici poput područja proizvodnje, klimatskih uvjeta regije, pasmine pčela te pčelarske prakse (Mujić i sur., 2014).

Medonosne pčele proizvode uniflorne (sortne, monoflorne) ili poliflorne medove. Uniflorni med je med u kojem udio peludnih zrnaca određene biljne vrste mora imati svojstven okus i miris označene medonosne biljke te odgovarati najmanjem utvrđenom udjelu peludnih zrnaca pojedine biljne vrste u netopljivom sedimentu. Minimalni udio peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu za navedene vrste meda su:

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

Udio peludnih zrnaca za ostale biljne vrste mora iznositi najmanje 45 % kako bi se med mogao nazvati uniflornim (Mujić i sur., 2014).

Poliflorni ili cvjetni med je med od više biljnih vrsta. Medun ili medljikovac je med kojeg medonosne pčele proizvode od medne rose crnogoričnih i bjelogoričnih biljaka ili iz izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji sišu žive dijelove biljaka. Miješani med može biti mješavina cvjetnog ili nektarnog meda i medljikovca (Mujić i sur., 2014). Medljikovac u usporedbi s nektarnim medom ima izraženije obojenje, veći udio mineralnih tvari i oligosaharida (melecitoze) u sastavu, manje je sladak, sadrži manje kiselina, zbog čega ima i višu pH vrijednost (Vahčić i Matković, 2009).

Med se može nazvati i prezasićenom otopinom koja se sastoji najvećim dijelom od šećera fruktoze i glukoze. Ako se pomiješa određena količina meda s vodom, na dnu čaše uvijek ostane malo neotopljenog šećera koji je moguće otopiti zagrijavanjem otopine ili djelovanjem enzima. Zbog malog udjela vode od 15 % do 18 %, med je viskozna tekućina

koja osim ugljikohidrata u svom sastavu sadrži i brojne vitamine, mineralne tvari, enzime, aminokiseline, organske kiseline, peludna zrnca te komponente mirisa i okusa (Riddle, 2016).

Medonosne pčele med proizvode od sakupljenog nektara koji za razliku od zrelog meda čini 80 % voda. Nektar je vrlo rijetka i prozirna tekućina i zbog visokog udjela vode manje je sladak od meda. Pčele hidrolizom pomoću enzima pretvaraju složene šećere iz nektara u jednostavne šećere, što čini med lakše probavljivim od saharoze. Med je također slađi od konzumnog šećera, zbog višeg udjela fruktoze koja ima veći indeks slatkoće od glukoze. Pčele nakon sakupljanja nektara, kemijski mijenjaju njegov sastav uz pomoć enzima invertaze kojeg proizvode njihove žlijezde slinovnice. Invertaza ubrzava pretvorbu saharoze na jednake dijelove fruktoze i glukoze, a amilaza razgradnju amiloze na glukozu. Glukoza oksidaza sudjeluje u razgradnji glukoze na jednostavnije komponente koje utječu na stabilnost i pH meda. Katalaze razlažu vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ) na vodu i kisik, premda se smatra da prisutstvo vodikovog peroksida ima utjecaj na trajnost meda zbog niže pH vrijednosti i manjeg udjela vode u medu. Pčele nektar prenose u košnice, prerađuju ga, sve dok se količina vode u nektaru ne smanji na 20 %, nakon čega ga odlažu u stanice (ćelije) i dehidriraju do udjela vode od 17 % do 18 % (Riddle, 2016).

## 2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Kemijski gledano, med je kompleksna namirnica koja se sastoji od više od 180 različitih spojeva koji pridonose njegovim jedinstvenim svojstvima (Riddle, 2016). Ti sastojci mogu biti biljnog podrijetla, tj potjecati od medonosnog bilja, neke sastojke dodaju pčele prilikom hidrolize, a neki nastaju u procesu sazrijevanja meda u saću (Sedlar, 2015). Zbog složenih kemijskih procesa koji dovode do oblikovanja meda te varijabilnosti u kemijskom sastavu, nemoguće je industrijski proizvesti zamjenski med koji bi imao iste karakteristike kao prirodni.

Na kemijski sastav različitih vrsta meda utječu različiti čimbenici kao što su geografsko podrijetlo, klimatski uvjeti, pasmina pčela te način rukovanja i skladištenja od strane pčelara. Glavni sastojak meda su ugljikohidrati kojih ima oko 75 % u ukupnoj masi meda, a izraženo po suhoj tvari meda čak 95 % do 99 %, ovisno o vrsti. Drugi najzastupljeniji sastojak je voda koja varira u rasponu od 15 % do 23 % te ostali sastojci poput organskih kiselina, bjelancevina, enzima i aminokiselina, vitamina i mineralnih tvari te fenolnih spojeva i tvari aroma koji značajno doprinose senzorskim i nutritivnim svojstvima meda (Vahčić i Matković, 2009). U tablici 1 prikazan je prosječni kemijski sastav meda prema različitim istraživanjima (Mujić i sur., 2014).

Tablica 1. Prosječan kemijski sastav meda iz različitih izvora (Mujić i sur., 2014)

Sastojak	National Honey board (2005)	Krell (1996)	Bogdanov (1999)
Voda (g)	17,2	17,2	17,2
Energija (cal)	304		
Ukupno ugljikohidrata			79,7
Fruktoza (g)	38,38	38,2	38,19
Glukoza (g)	30,31	31,3	31,28
Maltoza (g)	-	7,2	7,31
Saharoza (g)	1,31	1,3	0,7
Ostali ugljikohidrati		1,5	
Dijetalna vlakna (g)	0,2		
Ukupno masti (g)	0	0	
Kolesterol (g)	-	0	0
Ukupno proteina (mg)	168,6	0,041 (N)	0,3
Pepeo (g)	0,169	0,169	0,17
Vitamini (mg)	2,68		
Minerali (mg)	68.66		0.2

### 2.2.1. Voda

Drugi po redu najzastupljeniji sastojak meda je voda. Njezin udio kreće se u rasponu od 15 % do 23 %, a prema jednom istraživanju provedenom na uzorcima meda iz SAD-a (Kreculj, 2005), utvrđena je prosječna vlažnost od 17,2 %. Udio vode u medu utječe na više fizikalnih i mikrobioloških svojstava: na pojavu kristalizacije meda, na njegovu viskoznost, specifičnu težinu, ali najviše na dugotrajnost i čuvanje meda, njegovu stabilnost te otpornost na mikrobiološko kvarenje i fermentaciju, što je važno s obzirom na to da je med izrazito higroskopna namirnica. Pošto je udio vode u medu varijabilna komponenta, koliki će biti taj udio ovisi ponajprije o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, snazi pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima prerade i čuvanja te o botaničkom podrijetlu meda. Za medove koji dolaze iz tropskih krajeva, gdje je veća vlažnost zraka i temperature, tipično je da je i udio vode u njima veći, nego u medovima iz kontinentalnih krajeva (Mujić i sur., 2014).

U skladu s Europskom direktivom za med i prema važećem hrvatskom Pravilniku o medu NN 53/15, za medove koji se stavljaju na tržište propisana je općenita najveća vrijednost udjela vode koju takvi medovi ne smiju prelaziti, a ona iznosi 20 %, osim iznimaka: med od vrijeska i med za industrijsku uporabu općenito kod kojih maseni udio vode ne smije prelaziti 23 % te med za industrijsku upotrebu od vrijeska kod kojeg je ta granica 25 %. Prema većini dosad provedenih istraživanja taj udio nije prelazio 20 %, a kao razlog većih vrijednosti udjela vode navodi se nedovoljna zrelost meda (Vahčić i Matković, 2009). U EU se navedeni pravilnici i propisi odnose na med kao proizvod od pčela pasmine *Apis mellifera* (Europska pčela medarica), a ne kao proizvod dobiven od svih pasmina pčela. Iako su po kemijskim i fizikalnim svojstvima medovi koje su proizvele različite pasmine pčela vrlo slični, karakteristika je pasmine *Apis cerana* (Azijska pčela) da proizvode med sa nešto višim masenim udjelima vode. Zbog toga je definicija Codex Alimentarius-a ispravnija od definicije po Europskoj direktivi jer definira med kao proizvod svih pasmina pčela (Bogdanov i Martin, 2002).

Određivanje udjela vode u medu može se izvesti na više načina. Metodom sušenja (sa ili bez upotrebe vakuuma) na temperaturi od 60 °C do 105 °C do konstantne mase, viskozimetrijskom metodom u kojoj se promatra ovisnost viskoznosti meda o količini vode, refraktometrijskom metodom koja je korištena prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela



ovog rada te piknometrijska metoda koja se temelji na odnosu relativne gustoće meda i količine vode (Kreculj, 2005).

### 2.2.2. Ugljikohidrati (šećeri)

Med je, kao što je već ranije navedeno, prezasićena otopina šećera od kojih su najzastupljeniji monosaharidi fruktoza i glukoza koji u jednakim udjelima čine invertni šećer. Ugljikohidrati čine 95 % do 99 % suhe tvari meda te su zaslužni za formiranje slatkog okusa meda. Osim monosaharida, u medu su zastupljeni i drugi ugljikohidrati, disaharidi poput saharoze i manja količina polisaharida. Omjeri tih šećera u medu su različiti, ovisno o vrsti meda te o djelovanju enzima invertaze koji vrši hidrolizu saharoze. Najčešće je udio fruktoze u medu malo veći od udjela glukoze te iznosi oko 40 %, udio glukoze je oko 34 % te saharoze do 5 % (Crnoja, 2018). Obzirom da glukoza i saharoza zakreću ravninu polarizirane svjetlosti udesno, a fruktoza ulijevo, moguće je u otopinama meda odrediti koji šećer je više zastupljen u određenoj vrsti meda. Fruktoza je prema ljestvici relativne slatkoće slađa od saharoze koja se koristi kao standard za određivanje slatkoće pa je prema tome i med kao namirnica slađa od konzumnog šećera. Iz skupine disaharida se u medu mogu pronaći još šećeri izomaltuloza, maltuloza, maltoza, izomaltoza, turanoza a od oligosaharida maltotrioza, kestoza, panoza, centoz, rafinoza, izomaltotetroza, izomaltopentoza, melecitoza koja predstavlja problem jer onemogućuje vrcanje meda te mnogi drugi (Mujić i sur., 2014). Obzirom na velik broj provedenih istraživanja, na osnovu različitih omjera pristunih ugljikohidrata (mono-, di- i oligosaharida), moguće je procijeniti o kojoj vrsti meda se radi. Tako na primjer med bagrema ima veći postotak fruktoze te di- i tri-saharida, dok med uljane repice ima veći postotak glukoze od fruktoze (Vahčić i Matković, 2009).

Osim što utječu na slatkoću meda, šećeri fruktoza i glukoza utječu i na fizikalna svojstva meda te određuju gustoću, viskoznost i sklonost meda kristalizaciji (Mujić i sur., 2014). Do kristalizacije dolazi prilikom razgradnje složenih ugljikohidrata u medu. Molekule glukoze se sljepljuju zajedno na česticama prašine ili peludnim zrcima te takvi kristali glukoze padaju na dno staklenke. Zbog toga preostala otopinama viši udio vode te je med skloniji fermentaciji i kvarenju (Riddle, 2016). Za fermentaciju su prema tome važan faktor i udio šećera u medu i udio vode. U pravilu medovi s udjelom šećera višim od 83 % i udjelom vode manjim od 17,1 % ne bi smjeli fermentirati ukoliko su propisno uskladišteni (Mujić i sur., 2014).

Pravilnik o medu NN 53/15 definira dopuštene najmanje i najveće granice udjela reducirajućih šećera i saharoze u medovima koji se stavljaju na tržište. Reducirajuće šećere predstavljaju oni šećeri koji imaju slobodnu aldehidnu skupinu ili keto-skupinu koja može izomerizirati u slobodni aldehid. To su svi nemodificirani monosaharidi, dok u nereducirajuće šećere spada saharoza kod koje nije moguće otvaranje niti jednog od dvaju prstena spojenih glikozidnom vezom (Mujić i sur., 2014). Općenito ukupni maseni udio reducirajućih šećera u vrstama cvjetnog meda ne smije biti manji od 60 %, a medljikovca te mješavina ne smije biti manji od 45 %. Maseni udio saharoze ne smije prelaziti 5 %, osim kodnavedenih iznimaka: med od bagrema (*Robinia pseudoaccacia*), lucerne (*Medicago sativa*), *Banksia menziesii*, slatkovine (*Hedysarum spp.*), eukaliptusa (*Eucllyptus camadulensis*), *Eucryphia lucida*, *Eucryphia milliganii* i agruma (*Citrus spp.*) najviše 10 % saharoze te med od lavande (*Lavandaula spp.*) i boražine (*Borago officinalis*) najviše 15 % saharoze (Pravilnik, 2015).

Određivanje udjela reducirajućih šećera i saharoze provodi se osim u svrhu stavljanja meda na tržište i u svrhu otkrivanja mogućeg patvorenja meda, dodatka različitih zaslađivača (otopine invertnog šećera, škrobi sirupi, javorov sirup, melasa, konzumni šećer) u prihranu pčela ili direktnog dodavanja šećera u med. Pravilna pčelarska praksa osigurava da zaslađivači koji se koriste kao hrana za pčele ne dovode do obogaćivanja meda, što je postao najveći problem u svijetu, posebice kod vrsta kineskih medova (Bogdanov i Martin, 2004).

### 2.2.3. Dušikovi spojevi

Dušikove tvari predstavljaju različiti neproteinski i proteinski spojevi koji u med dospijevaju putem peludi s medonosnog bilja ili putem izlučevina kukaca koji sišu žive dijelove biljaka. Prema tome, izvor takvih tvari može biti biljnog ili životinjskog podrijetla, a smatra se da dio potječe iz žlijezda slinovnica pčela, prilikom prerade nektara ili medljike. U medu su od dušikovitih spojeva najzastupljeniji proteini i aminokiseline koje mogu biti slobodne ili vezane na proteine.

Proteini su u medu prisutni u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida (Vahčić i Matković, 2009). Koloidi su prema definiciji disperzni sustavi koji se sastoje od dviju faza, disperznog sredstva (u ovom slučaju med) i dispergirane faze (koloidne čestice proteina, dimenzija  $10^{-9}$  do  $10^{-6}$  m) (Hrvatska enciklopedija<sup>1</sup>, 2020). Zbog velike aktivne površine, koloidi u medu mogu uzrokovati nepoželjne promjene, kao što je stvaranje pjene i

zračnih mjehurića, zamućenje te kristalizaciju meda. Prema White-u (1978) raspon udjela proteina u medu kreće se od 0 % do 1,7 % prema čemu se može zaključiti da med kao namirnica nije bogat proteinima te oni nemaju značajnu nutritivnu ulogu. Također, utvrđeno je da medljikovci sadrže veći udio proteina od nektarnih vrsta meda. Proteini u medu sastavljeni su uglavnom od albumina, globulina i peptona te zajedno čine polovicu koloidnih tvari u medu (PDL, 2020).

Aminokiseline sudjeluju u Maillard-ovim reakcijama s reducirajućim šećerima te tvore smeđe obojane produkte koji uzrokuju posmeđivanje meda prilikom skladištenja ili zagrijavanja meda (Vahčić i Matković, 2009). Analizom je utvrđeno da je u medu prisutno 18 vrsta aminokiselina, a njihov sadržaj u medu je isto mali i iznosi svega oko 1 %. Najzastupljenije aminokiseline koje se mogu identificirati u medu su: prolin, glutaminska kiselina, alanin, fenilalanin, tirozin, leucin i izoleucin. Prolin potječe od pčela i čini 80% do 90 % svih prisutnih aminokiselina u medu te se zbog toga često koristi u svrhu dokazivanja autentičnosti ili patvorenja meda, ali i kao indikator zrelosti meda (Mujić i sur., 2014). Preporučena najmanja količina prolina za prirodni, zreli, nepatvoreni med iznosi 180 mg kg<sup>-1</sup>, iako to nije zakonski propisano Pravilnikom o medu kao parametar kakvoće meda (Vahčić i Matković, 2009). U tablici 2 prikazani su rasponi udjela pojedinih aminokiselina određeni u medu.

Tablica 2. Udio amionokiselina u medu izraženih na 100 g meda (Škenderov i Ivanov,1986)

<b>Aminokiselina</b>	<b>mg/100 g meda</b>	<b>Aminokiselina</b>	<b>mg/100 g meda</b>
Asparaginskakis.	0,06 – 17,0	Lizin	0,4 – 38,2
Glutaminskakis.	0,5 – 19,0	Histidin	0,56 – 10,7
Valin	0,19 – 9,7	Arginin	0 – 5,8
Metionin	0 – 7,56	Treonin	0,2 – 4,5
Izoleucin	0,12 – 4,6	Serin	0,34 – 11,8
Leucin	0,12 – 4,9	Prolin	6,2 – 29,7
Tirozin	0,18 – 6,9	Glicin	0,12 – 5,9
Fenilalanin	0,28 – 10,5	Alanin	0,31 – 10,5
Triptofan	0 – 0,1	Cistin	0 – 6,1

#### 2.2.4. Organske kiseline

Organske kiseline čine u prosjeku oko 0,57 % ukupnih sastojaka meda, no unatoč malom udjelu, imaju značajan utjecaj na organoleptička, fizikalna i kemijska svojstva meda. Određeni postotak kiselina unese se u med iz nektara ili medljike, a određeni dio nastaje prilikom zrenja i skladištenja meda. Osim što medu daju određenu kiselost i svježinu,

organske kiseline ujedno doprinose mirisu i okusu te mikrobiološkoj stabilnosti meda. Koriste se kao indikatori fermentacije, kod tretiranja i suzbijanja pojave varoe u košnicama te za određivanje botaničkog i geografskog podrijetla meda (Mato i sur., 2007).

U različitim vrstama meda može se identificirati cijeli niz organskih kiselina: mravlja, oksalna, limunska, vinska, mliječna, jabučna, valerijanska, pirogroždana, ćilibarna, te mnoge druge. Najzastupljenija je glukonska kiselina koja nastaje razgradnjom glukoze djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Mogu biti prisutne u slobodnom obliku ili u obliku estera. Za svijetle vrste medova poput bagremovog, kestonovog i livadnog meda karakteristično je da sadrže nešto niže udjele organskih kiselina u usporedbi s tamnijim vrstama meda (Mujić i sur., 2014).

U najnovijem Pravilniku o medu NN 53/15 definirane su vrijednosti ukupnih slobodnih kiselina koje smiju biti prisutne u medu koji se stavlja na tržište Europske Unije. Općenito je propisan najviši maseni udio slobodnih kiselina od 50 mEq kg<sup>-1</sup> meda, a kod meda za industrijsku primjenu, najviše 80 mEq kiseline na 1000 g meda.

Ukupna kiselost meda je važan parametar kvalitete meda koji osim o vrsti meda, ovisi o uvjetima skladištenja i o uvjetima temperaturne obrade meda. U prosjeku ona iznosi oko 29,1 mEq kg<sup>-1</sup> meda, a pH vrijednost meda kreće se u rasponu od 3,2 do 6,5 (Aljinović, 2015).

#### 2.2.5. Mineralne tvari

Udio mineralnih tvari u medu varira ovisno o botaničkom podrijetlu meda, klimatskim uvjetima te sastavu tla na kojem raste medonosna biljka. Raspon vrijednosti udjela mineralnih tvari kreće se 0,1 % do 1,5 % ovisno o vrsti meda, a izražava se kao udio pepela. Općenito je manji udio mineralnih tvari zastupljen u vrstama nektarnog meda, a veći kod vrsta medljikovca i tamnijim vrstama medova. Obzirom da je mineralni sastav tla neke regije u linearnoj korelaciji s mineralnim sastavom nektara i peluda medonosne biljke (Mujić i sur., 2014), često se mineralni sastav uzima kao kriterij za procijenjivanje botaničkog podrijetla meda. Osim mineralnog sastava meda, češće se u te svrhe koristi parametar električne provodnosti meda koji je u linearnoj korelaciji s udjelom mineralnih tvari i kiselina u medu. Pa tako medovi koji sadrže veći maseni udio mineralnih tvari i kiselina u svom sastavu, bilježe i veće vrijednosti električne vodljivosti (Kropf i sur., 2008).

Najzastupljeniji mineral u medu je kalij koji čini 25 %-50 %, a osim njega prisutni su i natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij te u manjim količinama bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Osim za utvrđivanje botaničkog podrijetla, udio mineralnih tvari, točnije teških metala u medu se može koristiti i kao indikator stupnja onečišćenja okoliša. U tablici 3 prikazan je udio pojedinih mineralnih tvari, prema različitim istraživanjima, koje su prisutne u medu (Mujić i sur., 2014)

U analizi mineralnog sastava meda koju je proveo Ružman, E. (2016), atomskom spektrofotometrijom određen je udio kalcija i magnezija u bagremovom i cvjetnom medu. Rezultati su pokazali da uzorci cvjetnog meda sadrže puno veći udio mineralnih tvari od uzoraka bagremovog meda, što potvrđuje tvrdnju da tamniji medovi sadrže više mineralnih tvari. Prosječni udio kalcija u bagremovom medu je iznosio 12,57 mg/100 g, a u cvjetnom medu 26,75 mg/100 g. Prosječni udio magnezija u bagremovom medu bio je 5,44 mg/100 g, a u cvjetnom medu 13,50 mg/100 g (Ružman, 2016).

Iako med ne sadrži veliku količinu minerala, oni su vrlo važni za odvijanje normalne funkcije ljudskog metabolizma, a pošto ih tijelo ne može samo sintetizirati, potrebno ih je unášati hranom pa je svaki unos vrijedan.

Tablica 3. Udio pojedinih mineralnih tvari u medu; različiti izvori (Mujić i sur., 2014)

<b>Minerali</b>	<b>National honey board (2005)</b>	<b>Krell (1996)</b>
Kalcij (mg)	6,00	4,0 – 30,0
Fosfor (mg)	4,00	2,0 – 60,0
Natrij (mg)	4,00	0,6 - 40
Kalij (mg)	52,00	10 - 470
Željezo (mg)	0,42	1 – 3,4
Cink (mg)	0,22	0,2 – 0,5
Magnezij (mg)	2,00	0,7 - 13
Selen (mg)	0,80	0,01
Bakar (mg)	0,04	0,01 – 0,1
Mangan (mg)	0,08	

#### 2.2.6. Vitamini

Sadržaj vitamina u medu nije značajan te zbog toga nema veliku nutritivnu vrijednost. Količina vitamina o medu ovisi o nekoliko faktora: o vrsti medonosne biljke s koje je

sakupljen nektar, o zrelosti meda, prisutnosti peluda te o pčelarskoj praksi i načinu skladištenja meda. Prisutan je određeni udio vitamina B skupine i vitamin C te su u nekim vrstama meda mogući tragovi vitamina K i folne kiseline. Od vitamina B skupine med sadrži tiamin B1, riboflavin B2, niacin B3, piridoksin B6 te pantotensku kiselinu B5. Udio navedenih vitamina u 100g meda prikazan je u tablici 4 (Mujić i sur., 2014). Filtrirani med sadrži manje udjele vitamina jer se filtriranjem ukloni pelud koja je najčešći izvor vitamina u medu (Škenderov i Ivanov, 1986).

Tablica 4. Udio pojedinih vitamina u 100 g meda (Mujić i sur, 2014)

Vitamins	Jed. mjere	Prosječan iznos u 100 g meda
A	I.U.	-
B1 (Tiamin)	mg	0,004 – 0,006
B2 (Riboflavin)	mg	0,002 – 0,06
Nikotinskakiselina (niacin)	mg	0,11 – 0,36
B6 (Piridoksin)	mg	0,008 – 0,32
Pantotenskakiselina	mg	0,02 – 0,11
Folnakiselina	mg	-
B12 (Cijanokobalamin)	mg	-
C (Askorbinskakiselina)	μg	2,2 – 2,4
D	mg	-
E (Tokoferol)	I.U.	-
Biotin	I.U.	-

### 2.2.7. Enzimi

Enzimi su tvari koje spadaju u skupinu proteina, a važnost im daje biološka aktivnost i utjecaj na ubrzavanje različitih kemijskih procesa. Enzimi u medu potječu od pčela prilikom prerade nektara u med, iz peluda i nektara biljaka. Općenito su medljikovci bogatiji enzimima jer u preradi sudjeluju i kukci koji sišu sok s lišća biljaka (Mujić i sur., 2014). Prisustvo enzima je jedna od važnih razlika prirodnog izvornog meda koji je proizvod pčela i umjetnog meda dobivenog otapanjem konzumnog šećera i miješanjem s invertnim šećerom ili drugim zaslađivačima. Enzimski aktivnost pokazatelj je kvalitete, stupnja zagrijavanja te starosti meda. U medu se nalaze sljedeći enzimi: dijastaza ( $\alpha$ - i  $\beta$ -amilaza), invertaza ( $\alpha$ -glukozidaza), glukoza oksidaza, kiselna fosfataza, proteaze, esteraza i  $\beta$ -glukozidaza, ali od najvećeg značaja su prva tri enzima (Vahčić i Matković, 2009).

Invertaza dospijeva u med pri preradi nektara ili medljike u med iz žlijezda slinovnica pčela. Ona katalizira reakciju hidrolize, tj. cijepanja saharoze na jednostavne šećere – glukozu i fruktozu koji su sastavni dio meda. Djelovanje invertaze se smanjuje prilikom sazrijevanja meda, no određena količina ostaje u medu i prilikom skladištenja (Mujić i sur., 2014). Maksimalna aktivnost invertaze na saharozu postiže se pri pH 6,0-6,2, temperaturi od 25 °C do 30 °C te pri koncentraciji supstrata 10 % do 20 %. Njena aktivnost također ovisi o stanju pčela, biljnom podrijetlu, stupnju prerade i intenzitetu lučenja nektara, klimatskim uvjetima i sezoni (Vahčić i Matković, 2014).

Dijastaza je enzim koji se sastoji od  $\alpha$ -amilaze i  $\beta$ -amilaze te se uz invertazu, zbog smanjenja aktivnosti u starom medu i medu podvrgnutom zagrijavanju, koristi kao mjerilo svježine meda. Alfa ( $\alpha$ -) amilaze sudjeluju u reakciji razgradnje molekula škroba na manje polisaharide, dekstrine, dok beta ( $\beta$ -) amilaze sudjeluju u reakciji razgradnje škroba do disaharida maltoze. Porastom temperature dolazi do njihove inaktivacije: na 40 °C poluvrijednost dijastaze meda iznosi 31 dan, dok pri 80 °C ona iznosi oko 1 sat (poluvrijednost predstavlja vrijeme potrebno da udio dijastaze padne na polovicu početne količine), (Mujić i sur., 2014).

Glukoza oksidaza, kao i invertaza, u med dospijeva iz žlijezda slinovnica pčela ili od plijesni *Aspergillus niger* ukoliko se nađu u medu. Ona katalizira reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu, pri čemu kao nusprodukt nastaje vodikov peroksid koji u manjim količinama ima antimikrobno djelovanje u medu. Aktivnost glukoza oksidaze se razlikuje ovisno o vrsti meda, a do njene inaktivacije dolazi djelovanjem svjetlosti, topline i drugih izvora energije poput mikrovalova (Vahčić i Matković, 2009).

Katalaza je enzim koji u med dospijeva iz peludi pa o količini peludi ovisi i njen udio u medu. Ona sudjeluje, tj. katalizira reakciju razgradnje vodikovog peroksida na dvije molekule vode i molekulu kisika. Što je veća aktivnost glukoza oksidaze i nastaje više vodikovog peroksida, to je veća i aktivnost katalaze koja taj spoj razlaže (Vahčić i Matković, 2009).

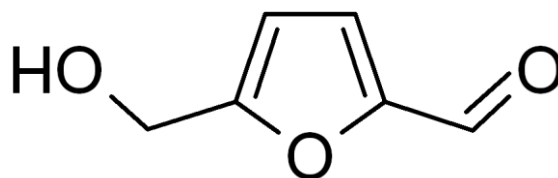
Kisela fosfataza u med dolazi iz peludi i nektara, a optimalnu aktivnost postiže pri pH vrijednosti između 5,0 i 5,6. Katalizira reakcije hidrolize fosfatnih estera u medu. Osim navedenih enzima, u medu se mogu naći i esteraze koje ubrzavaju reakcije hidrolize esterskih

veza, peroksidaze, proteaze, polifenoloksidaza te drugi enzimi čija je aktivnost zanemariva (Vahčić i Matković, 2009).

#### 2.2.8. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Hidroksimetilfurfural je organski spoj koji nastaje dehidratacijom monosaharida (fruktoze i glukoze) u kiselom mediju, a ubraja se u grupu cikličkih aldehida. Može nastati i od drugih heksoza i disaharida te u Maillardovim reakcijama. Na slici 1 prikazana je njegova strukturna formula. Razgradnjom HMF-a nastaju levulinska i mravlja kiselina. Koliki će biti udio HMF-a u medu ovisi o nekoliko čimbenika: vrsti i pH vrijednosti meda, udjelu kiselina i vlage te o izloženosti meda svjetlosti. Iako je HMF prirodno prisutan sastojak meda koji nastaje degradacijom najčešće fruktoze uslijed djelovanja organskih kiselina prirodno prisutnih u medu, njegov udio u svježem medu iznosi manje od 1 mg/kg. Udio HMF-a u medu se povećava prilikom dugotrajnog skladištenja pri temperaturama višim od 20 °C ili kod zagrijavanja meda pa je njegov povećani udio (uz invertazu i dijastazu) pokazatelj loše pčelarske prakse, tj. lošeg skladištenja i zagrijavanja meda (Mujić i sur., 2014). Porast brzine reakcije nastajanja hidroksimetilfurfurala u medu proporcionalan je s povećanjem primijenjene temperature. Prema provedenim istraživanjima utvrđeno je da bi pri temperaturi od 30 °C bilo potrebno 300 dana za sintezu 30 mg HMF-a/kg meda, dok bi za sintezu te iste količine pri 80 °C trebalo manje od dva sata (Vahčić i Matković, 2009).

Prema Pravilniku o medu NN 53/15 propisana je granična vrijednost hidroksimetilfurfurala u medu koji se stavlja na tržište Eurposke Unije, a koja iznosi 40 mg kg<sup>-1</sup> meda. Većinom vrijednosti HMF-a u svježe ocijedenim medovima ne prelaze 10 mg HMF-a/kg meda. Međutim, postoji iznimka da medovi koji su proizvedeni u zemljama gdje prevladava tropska klima smijuu imati veću koncentraciju HMF-a i to do 80 mg/kg.



Slika 1. Strukturna formula hidroksimetilfurfurala (Shapla i sur., 2018)



### 2.2.9. Antioksidacijski sastojci i antioksidacijska aktivnost meda

Antioksidansi su tvari koje sprečavaju oksidaciju drugih molekula koja je uzorkovana djelovanjem slobodnih radikala. Uslijed prijenosa elektrona u reakcijama oksidacije može doći do lančane reakcije i nastanka slobodnih radikala u stanicama ljudskog organizma te do pojave oksidativnog stresa i lipidne peroksidacije. Postoji cijeli niz spojeva koji imaju antioksidativno djelovanje. U medu postoje enzimski antioksidansi poput glukoza oksidaze ili katalaze te neenzimski antioksidansi kao što su organske kiseline, proteini, vitamini, flavonoidi i fenolim te fitokemikalije iz meda čija količina ovisi o botaničkom podrijetlu meda (Vahčić i Matković, 2009).

Fenolni spojevi su sekundarni metaboliti biljaka koji imaju antioksidativno djelovanje, a u medu se nalaze u obliku flavonoid aglikona, benzojeve kiseline i njezinih estera te cimetine kiseline i njezinih estera. Fenolni spojevi u med dolaze iz cvjetnog nektara ili putem propolisa i voska. Udio flavonoida (halkoni, flavoni, flavonoli, flavononi, antocijani, izoflavonoidi) varira od 60 do 460  $\mu\text{g}/100\text{ g}$  meda, a neki od identificiranih u medu su apigenin, kvercetin, kampferol, hesperitin, pinocembrin i drugi. Količina fenolnih kiselina ovisi o vrsti meda, a najviše se ističu galna, kumarinska, elaginska, ferulinska, kafeinska kiselina i njihovi esteri. Antioksidacijska aktivnost tih spojeva pada pri povišenoj temperaturi. (Mujić i sur., 2014; Vahčić i Matković, 2009).

### 2.2.10. Komponente arome u medu

Aromatski profil (miris i okus) određene namirnice ovisi o hlapljivim organskim spojevima prisutnim u toj namirnici i u njejoj okolini. Aromatski profil je varijabilan te ovisi o klimatskim uvjetima, procesiranju, skladištenju te botaničkom podrijetlu. U medu je identificirano oko 150 komponenti arome koji pripadaju sljedećim grupama spojeva: ugljikovodici, alkoholi, fenoli, esteri, aldehidi, ketoni, furani i spojevi dušika (Mujić i sur., 2014).

## 2.3. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

### 2.3.1. Viskoznost

Viskoznost ( $\text{Pa s}^{-1}$ ) je fizikalna veličina koja opisuje otpor neke tekućine prema tečenju. Taj je otpor posljedica sila viskoznosti koje djeluju suprotno od pravca gibanja tekućine te su po tome slične silama trenja. Uzork pojave tih sila su međumolekularne sile kojima se međusobno privlače molekule te tekućine. Viskoznost ovisi o temperaturi te se s njenim povećanjem ona smanjuje (Anonymus 1, 2014).

Med je gusta viskozna tekućina koju karakterizira ljepljivost i opiranje curenju. Osim o temperaturi, viskoznost meda ovisi i o udjelu vode, udjelu pojedinih šećera, prisutnosti drugih tvari poput hidrokoloida te o botaničkom podrijetlu meda. Medovi koji imaju veći udio vode i fruktoze u odnosu na glukozu i ostale šećere pružaju manji otpor prema tečenju, tj. imaju manju viskoznost. Također različite vrste meda iz različitih regija karakterizira različita vrijednost viskoznosti pa tako je, na primjer, med od kadulje viskozniji od meda od djeteline (Mujić i sur., 2014). Medovi koji sadrže viši udio di- i tri-saharida imaju veću viskoznost (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.3.2. Kristalizacija

Kristalizacija je proces izdvajanja kristala iz otopine, u ovom slučaju iz prezasićene otopine šećera. Nastali kristali razlikuju se u veličini i morfološkom obliku, a sam proces kristalizacije se može podijeliti u tri faze: fazu prezasićenja, nukleacije i fazu rasta kristala. Prezasićene otopine imaju veću koncentraciju otopljenih tvari od topljivosti te tvari u nekom otapalu te je takva otopina metastabilna što je preduvjet za početak nukleacije (Mavračić, 2013).

Kristalizacija meda je proces koji se prirodno događa te nije pokazatelj patvorenja meda. Na brzinu kristalizacije meda utječe najviše kemijski sastav, tj. udio glukoze u odnosu na druge šećere, udio vode, uvjeti i temperatura skladištenja te način rukovanja (HINA/Agrobiz, 2016). Prisustvo peluda ili drugih krutih čestica i sporo taloženje ubrzava kristalizaciju. Optimalna temperatura kristalizacije je oko  $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok na temperaturama ispod  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  i iznad  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  neće doći do njene pojave. Problem se može pojaviti zbog oslobađanja vode prilikom kristalizacije čiji povećani udio može utjecati na pojavu fermentacijskih procesa u medu i njegovo kvarenje (Mujić i sur., 2014).

### 2.2.3. Gustoća

Gustoća ( $\text{kg m}^{-3}$ ) je fizikalna veličina koja je karakteristična za svaku tvar, a njezina vrijednost odgovara omjeru mase i volumena. Gustoća se kod meda izražava u obliku specifične težine, a ovisi o udjelu vode u medu. Pri temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ona ne bi smjela biti manja od  $1.390\text{ g m}^{-3}$ . U tablici 5 prikazane su specifične težine meda pri konstantnoj temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pri različitim udjelima vode. Vidi se da su specifična težina i udio vode u obrnuto proporcionalnom odnosu, tj. da se specifična težina meda smanjuje povećanjem udjela vode u medu (Mujić i sur., 2014).

Tablica 5. Specifične težine meda pri različitim udjelima vode (Mujić i sur., 2014)

Sadržaj vode (%)	Specifična težina na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	Sadržaj vode (%)	Specifična težina na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	Sadržaj vode (%)	Specifična težina na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
13	1,4457	16	1,4295	19	1,4101
14	1,4404	17	1,4237	20	1,4027
15	1,435	18	1,4171	21	1,395

### 2.3.4. Električna vodljivost

Električna vodljivost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo neke tvari da provodi električnu struju, a obrnuto je proporcionalna električnom otporu. Električna vodljivost meda ovisi o udjelu mineralnih tvari, tj. pepela i kiselina u medu. Što su ti udjeli veći, veća je i električna provodnost koja se mjeri u milisemensima po centimetru ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (Mujić i sur., 2014).

Određivanje električne vodljivosti je obavezan parametar za procjenu kvalitete meda i stavljanje na tržište te je ono regulirano Pravilnikom o medu NN 53/15, prema kojem supropisane najveće dopuštene vrijednosti električne vodljivosti za pojedine vrste medova. Medljikovac, med od kestena te njihove mješavine moraju imati električnu vodljivost od minimalno  $0,8\text{ mS cm}^{-1}$ , a vrste meda koje nisu navedene kao iznimka i njihove mješavine, najviše  $0,8\text{ mS cm}^{-1}$ . Iznimku čine sljedeći medovi: planika (*Arbutus unedo*), vrijes (*Erica* spp.), eukaliptus (*Eucalyptus* spp.), lipa (*Tilia* spp.), vrijesak (*Calluna vulgaris*), manuka (*Leptospermum scoparium*), čajevac (*Melaleuca* spp.). Prema tome, električna vodljivost služi i za određivanje botaničkog podrijetla meda, ovisno o izmjerenoj vrijednosti.

U tablici 6 prikazane su eksperimentalno utvrđene vrijednosti električne vodljivosti kod različitih vrsta meda (Vahčić i Matković, 2009).

Tablica 6. Električna vodljivost različitih vrsta meda (Vahčić i Matković, 2009)

<b>Vrsta meda</b>	<b>Električna vodljivost (mS cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>Repica</b>	0,09-0,27
<b>Kesten</b>	0,80-2,07
<b>Vrijesak</b>	0,42-1,40
<b>Eukaliptus</b>	0,19-1,33
<b>Suncokret</b>	0,20-0,60
<b>Lavanda</b>	0,12-0,60
<b>Ružmarin</b>	0,10-0,35
<b>Lipa</b>	0,33-1,15
<b>Djetelina</b>	0,13-0,25
<b>Cvjetni</b>	0,10-0,70
<b>Medljikovac</b>	0,80-2,11

#### 2.3.5. Higroskopnost

Higroskopnost je sposobnost neke čvrste ili tekuće tvari da upija ili zadržava vodu iz okoline. S obzirom na kemijski sastav, tj. visok udio šećera, ponajprije fruktoze, i mali udio vode, med je vrlo higroskopna namirnica i osjetljiv je na relativnu vlažnost zraka okoline. To svojstvo je vrlo važno kod skladištenja meda jer ukoliko se ambalaža dobro ne zatvori, a relativna vlažnost zraka je visoka, med upija vlažnost iz okoline i dolazi do njegovog kvarenja i fermentacije. U pekarstvu se med zbog tog svojstva upotrebljava kao sredstvo za zadržavanje vlage (Mujić i sur., 2014).

### 2.3.6. Optička aktivnost

Optička aktivnost je sposobnost nekih tvari da zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u trenutku kada ona prolazi kroz njih. To je svojstvo kiralnih molekula ili kemijskih spojeva s asimetričnim molekulama, a posjeduju ga prirodni spojevi poput proteina i aminokiselina, šećera, enzima, nukleinskih kiselina. Promjena položaja, tj. zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti mjeri se uređajem koji se naziva polarimetar (Hrvatska enciklopedija<sup>2</sup>, 2020).

Kut zakretanja u vodenoj otopini meda ovisi o vrsti i udjelu ugljikohidrata, a može se koristiti za razlikovanje nektarnog meda koji zakreće svjetlost ulijevo, od medljikovca koji zakreće ravninu polarizirane svjetlosti udesno (Mujić i sur., 2014), jer fruktoza uzrokuje zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza i ostali oligosaharidi udesno (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.3.7. Indeks refrakcije

Indeks refrakcije je bezdimenzionalna fizikalna veličina koja se definira kao omjer brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetlosti u nekoj tvari. Vrijednost indeksa loma određuje se pomoću refraktometra pri konstantnoj temperaturi od 20 °C jer je indeks loma zavisao o temperaturi. Refraktometar radi na principu loma svjetlosti kada ona prolazi kroz otopinu meda. Mjerenje indeksa loma se provodi kako bi se utvrdio udio vode ili topljive suhe tvari u medu (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.3.8. Površinska aktivnost

Površinska napetost ( $\text{N m}^{-1}$ ) je sila koja nastaje zbog različitog okruženja čestica na površini i u unutrašnjosti neke tekućine. U unutrašnjosti su čestice okružene istovrsnim česticama, a na površini su čestice u dodiru s istovrsnim česticama i s česticama zraka. U površinskom sloju zato djeluju slabe sile između molekula tekućine i zraka te ih molekule iz unutrašnjosti žele privući pri čemu se površina ponaša kao elastična opna koja pokušava smanjiti površinu tekućine (Habuš i sur., 2014).

Med ima malu površinsku napetost, zbog čega med dobro upija vodu. Ona ovisi o podrijetlu meda i o prisustvu kolidnih tvari u sastavu meda. Mala površinska aktivnost i viskoznost mogu utjecati na pojavu pjenušavosti meda (Mujić i sur., 2014).

## 2.4. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Senzorska svojstva meda ovise o biljnom podrijetlu, uvjetima prerade i čuvanja meda, a odnose se na svojstva mirisa, okusa, boje i arome meda. Ta svojstva se mjere, analiziraju i interpretiraju putem senzorske analize. Pomoću rezultata mnogobrojnih provedenih istraživanja, definirano je pet čimbenika mirisa (sveukupni intenzitet, cvjetni, na zrelo voće, na zelenu travu i slatko), opis teksture (viskozna, gumasta, zrnata), opis okusa (sveukupni intenzitet, cvjetni, po zreloom voću, kiseo, gorak i sladak) te trigeminalni osjet (pikantnost), (Mujić i sur., 2014).

Boja meda ovisi o botaničkom podrijetlu, sezoni, uvjetima skladištenja, o prisutosti peludi ili drugih suspendiranih čestica te o kemijskom sastavu, najviše o sastavu ugljikohidrata te minerala poput bakra, željeza i mangana. Može varirati od jasne, bezbojne do tamne ambre ili crne boje. Kod poliflornih vrsta meda su veće varijacije u boji meda iz sezone u sezonu, jer se kod istodobne cvatnje više vrsta bilja, pčele opredjeljuju za jedno, kao i kad cvate različito livadno bilje. Vizualno se određuje u milimetrima po Pfundovoj ljestvici, a u novije vrijeme pomoću uređaja spektrofotometra (Mujić i sur., 2014).

Okus, miris i aroma meda potječu od nektara, tj. od različitih medonosnih biljaka koje sadrže različite aromatične tvari i tvari okusa i mirisa. Kod monoflornih vrsta medova, ta svojstva su karakterična za biljku od koje potječe med, dok kod poliflornih medova su ta svojstva puno kompleksnija jer dolaze od više različitih biljaka. Nosioci mirisa su hlapljivi spojevi: karbonilni spojevi, alkoholi i esteri, a nosioci arome su različita esencijalna ulja, terpeni, aldehidi, kiseline (Mujić i sur., 2014).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

U ovom diplomskom radu analizirano je 40 uzoraka multiflornih vrsta meda od ukupno 120 prijavljenih uzoraka različitih vrsta meda s područja regije, u sklopu Međunarodnog natjecanja pčelara u kvaliteti meda pod nazivom „Zzzagimed – 2019“. Natjecanje je organizirano od strane Pčelarskog društva Zagreb, a u suradnji s Prehrambeno-biotehničkim fakultetom u Zagrebu. Uzorci su dopremljeni u staklenkama volumena 370 mL zatvorenim metalnim poklopcima i mase meda u svakoj staklenki od 450 g (Salopek, 2019). Od 40 uzoraka meda koji su analizirani, 13 uzoraka su livadni medovi, a 27 uzoraka su cvjetni medovi.



Slika 2. Dio uzoraka meda za analizu - "Zzzagimed - 2019" (vlastita fotografija)

## 3.2. METODE RADA

### 3.2.1. Priprema uzoraka za analizu

Uzorci meda za analizu se pripremaju na više različitih načina, ovisno o samoj konzistenciji meda.

Kod uzoraka meda u tekućem stanju, potrebno je uzorke prije početka ispitivanja polako izmiješati štapićem ili protresti.

Kod uzoraka u kojima je med granuliran, provodi se zagrijavanje uzorka u zatvorenoj posudi u vodenoj kupelji 30 min/60 °C - 65 °C uz povremeno miješanje štapićem ili kružno protresanje te nakon zagrijavanja brzo hlađenje.

Ako se uzorcima određuje hidroksimetilfurfural ili dijastaza, uzorci se ne podvrgavaju zagrijavanju jer to može dovesti do pogrešnih rezultata analize.

Kako bi se iz meda uklonile strane tvari, poput voska, dijelova pčela ili dijelova saća, uzorak se zagrijava na 40 °C u vodenoj kupelji te se nakon toga procijedi kroz tkaninu, koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.

Kada se med nalazi u saću, potrebno je otvoriti saće te procijediti kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. U slučaju da je dio saća ili voska prošao kroz sito, provodi se isti postupak kao i kod granuliranog meda, tj. uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji 30 min/ 60 °C – 65 °C, promiješa se štapićem ili kružno protrese te brzo prohladi.

Ako je med u saću granuliran, on se zagrijava kako bi se otopio vosak, promiješa se i ohladi te se nakon hlađenja vosak odstrani (IHC, 2009).

### 3.2.2. Određivanje udjela vode u medu

#### Princip:

Princip određivanja masenog udjela vode u medu (% m/m) zasniva se na refraktometrijskom određivanju (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

Uz standardno laboratorijsko posuđe, koristio se i refraktometar.

#### Određivanje i izračunavanje:

Uzorci se pripreme na način opisan u prethodnom podpoglavlju 3.2.1., ovisno o konzistenciji meda. Mjeri se indeks refrakcije, pri stalnoj sobnoj temperaturi od 20 °C te se na temelju dobivenog indeksa refrakcije i uz pomoć tablice za proračun udjela vode u medu



(tablica 7), izračuna količina vode (% m/m). Ako temperatura pri kojoj se odredi indeks refrakcije nije bila 20°C, potrebno je izvršiti korekciju temperature tako da se doda 0,00023 za svaki °C, ako je temperatura bila viša od 20 °C, tj. oduzme 0,00023 °C za svaki °C ako je temperatura određivanja bila do 20 °C (IHC, 2009).

Tablica 7. Tablica za proračun udjela vode u medu (IHC, 2009)

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

Napomena: Korekcija temperature - indeks refrakcije:

- 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 kiselosti meda

#### Princip:

Princip određivanja stupnja kiselosti u uzorcima meda temelji se na volumetrijskoj metodi analize, odnosno na titiranju uzoraka meda otopinom  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  natrijeva hidroksida, uz indikator fenolftalein, do pojave svijetloružičastog obojenja (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

Korištenje standardne laboratorijske opreme: staklena čaša volumena 100 mL, stakleni štapić, menzura volumena 100 mL, boca za destiliranu vodu te bireta.

#### Reagensi:

- otopina natrijeva hidroksida,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (bez karbonata),
- 1 %-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu, neutralizirana
- ohlađena destilirana voda bez  $\text{CO}_2$ .

#### Određivanje:

Odvažuje se 10 g uzorka i otopi se u 75 mL destilirane vode te se tako pripremljeni uzorak titrira  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  otopinom NaOH uz 4-5 kapi fenolftaleina do pojave oboljenja. Nastala boja mora biti postojana 10 sekundi.

#### Izračunavanje:

Kiselost se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$[1] \quad \text{Kiselost} = m * V$$

gdje je: m - masa uzorka meda

V - volumen [mL]  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH utrošen kod titracije za neutralizaciju 10 g meda

### 3.2.4. Određivanje električne vodljivosti meda

Metoda se koristi za određivanje električne vodljivosti meda u rasponu od 0,1 do  $3 \text{ mS cm}^{-1}$ . Električna vodljivost ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina prisutnih u uzorcima meda, tako da medovi sa većim udjelom mineralnih tvari i kiselina, bilježe više vrijednosti električne vodljivosti od onih koji uzoraka koji sadrže manji udio tih sastojaka (Vahčić i Matković, 2009).

### Princip:

Određivanje električne vodljivosti otopina meda se temelji na mjerenju električne otpornosti, koja je obrnuto proporcionalna električnoj vodljivosti, a rezultati se izražavaju u  $\text{mS cm}^{-1}$  (IHC, 2009).

### Aparatura i pribor:

Za izvođenje analize potrebno je standardno laboratorijsko posuđe: odmjerne tikvice, staklene čaše, boca štrcaljka s destiliranom vodom te konduktometar.

### Određivanje:

Priprema uzorka za analizu podrazumijeva otapanje 20 g suhe tvari meda u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 100 mL, tj. priprema 20 %-tnih otopina meda pri temperaturnim uvjetima od 20 °C. Pripremljene 20 %-tne otopine meda se preliju u staklene čaše u koje se uroni kalibrirana elektroda konduktometra. Nakon svakog mjerenja, elektroda se ispere destiliranom vodom i obriše.

U slučaju da konduktometar nema automatsku kompenzaciju temperature, a temperatura mjerenja je viša ili niža od 20 °C, vrši se korekcija temperature na način da se oduzme ili doda 3,2 % izmjerene vrijednosti (IHC, 2009).



Slika 3. Mettler Toledo konduktometar s elektrodom (vlastita fotografija)

### 3.2.5. Određivanje udjela hidrosimetilfurfurala u medu

#### Princip:

Prema International Honey Commission (IHC) uvažene su tri metode za određivanje udjela HMF-a u medu: 1) metoda po Winkleru, 2) metoda po White-u te 3) HPLC metoda. Metoda ovdje korištena za određivanje udjela hidrosimetilfurfurala (HMF-a) u uzorcima meda temelji se na originalnoj metodi po Winkleru. Ova metoda primjenjiva je za analizu udjela HMF-a kod svih vrsta uzoraka meda. Određuje se koncentracija 5-(hidrosimetil-)furan-2-karbaldehida, sastojka meda koji pod određenim uvjetima ulazi u reakciju s barbiturnom kiselinom i *p*-toluidinom. Spektrofotometrijski se mjeri intenzitet obojenja nastao u toj reakciji pri valnoj duljini 550 nm (IHC, 2009).

#### Reagensi:

- Otopina *p*-toluidina:

Zbog kancerogenog djelovanja *p*-toluidina, potrebno je izbjegavati direktan kontakt te otopinu pripremati u digestoru. Odvaže se 10,0 g *p*-toluidina i otopi u 50 mL 2-propanola laganim grijanjem u vodenoj kupelji. Otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL s nekoliko kapi 2-propanola, doda se 10 mL 99,5 %-tne ledene octene kiseline te se nakon hlađenja na sobnu temperaturu odmjernu tikvicu dopuni do oznake 2-propanolom. Pripremljena otopina *p*-toluidina se prije korištenja treba uskladištiti na tamnom mjestu 24 sata te se u roku od tri dana potrošiti ili ako dođe do nesvojstvenog obojenja na siguran način baciti.



Slika 4. Reagensi i pripremljena otopina *p*-toluidina (vlastita fotografija)

- Otopina barbiturne kiseline:

Odvaže se 500 mg barbiturne kiseline i prenese sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Tikvica se začepi i stavi zagrijavati u vodenu kupelj sve dok se barbiturna kiselina ne otopi. Nakon toga se otopina ohladi na sobnu temperaturu te se tikvica dopuni vodom do oznake.

- Carezz otopina I:

Odvaže se 15 g kalij-heksacijanoferrata(II),  $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$  te se otopi u vodi u odmjernoj tikvici od 100 mL.

- Carezz otopina II:

Odvaže se 30 g cinkovog acetata,  $Zn(CHOO_3) \times 2H_2O$  te se otopi u vodi u odmjernoj tikvici od 100 mL.

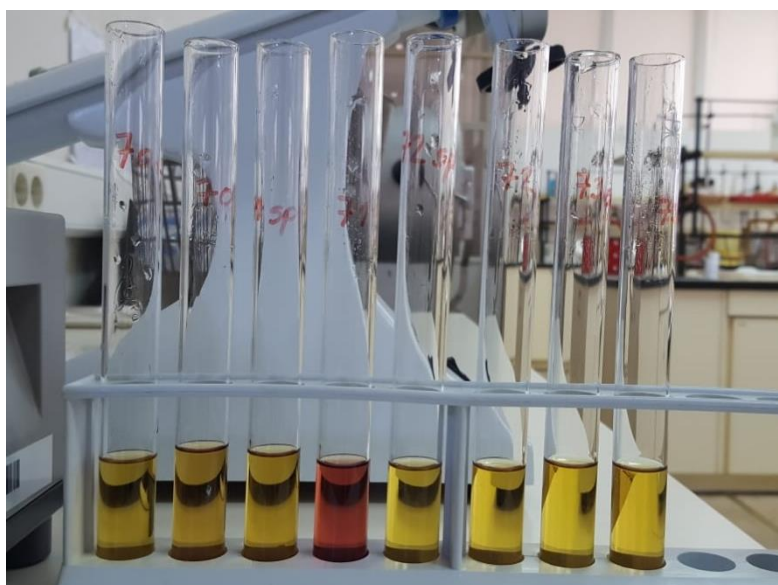
#### Aparatura i pribor:

- spektrofotometar za mjerenje apsorbancije na 550 nm
- kivete promjera 1 cm
- odmjerne tikvice volumena 50 i 100 mL
- laboratorijska čaša
- filter papir
- stakleni lijevak
- analitička vaga
- vortex mikser
- epruvete
- pipete

#### Određivanje:

Otopina uzorka se pripremi tako da se 10,0 g meda otopi u otprilike 20 mL vode te se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Redom se dodaje po 1 mL Carezz I i te 1 mL Carezz II otopine i nakon svakog dodatka se tikvica dobro promiješa, zatim se tikvica dopuni do oznake vodom i opet promiješa. Ako dolazi do pjenjenja, može se dodati kap etanola. Otopina se filtrira pomoću staklenog lijevka kroz filter papir, pri čemu se prvih 10 mL filtrata odbaci, a s ostatkom profiltrirane otopine treba što prije dovršiti analizu.

Za svaki uzorak meda potrebne su dvije epruvete, jedna za slijepu probu te druga za određivanje. U svaku epruvetu se prenese po 2,0 mL pripremljene otopine uzorka i po 5,0 mL otopine *p*-toluidina. U epruvetu za slijepu probu se doda 1 mL vode, a u drugu epruvetu 1,0 mL barbiturne kiseline te se epruvete lagano promiješaju na Vortex-u. Dodavanje reagenasa se mora izvršiti u kratkom vremenskom roku od 1 do 2 minute, a nakon 3 do 4 minute intenzitet obojenja je na maksimumu te se uzorci prenašaju u kivete promjera 1 cm i mjeri se apsorbancija pri valnoj duljini od 550 nm u UV-spektrofotometru. Intenzitet obojenja je proporcionalan udjelu HMF-a u uzorcima meda.



Slika 5. Uzorci meda pripremljeni za očitavanje apsorbancije pri 550 nm (vlastita fotografija)

#### Izračunavanje:

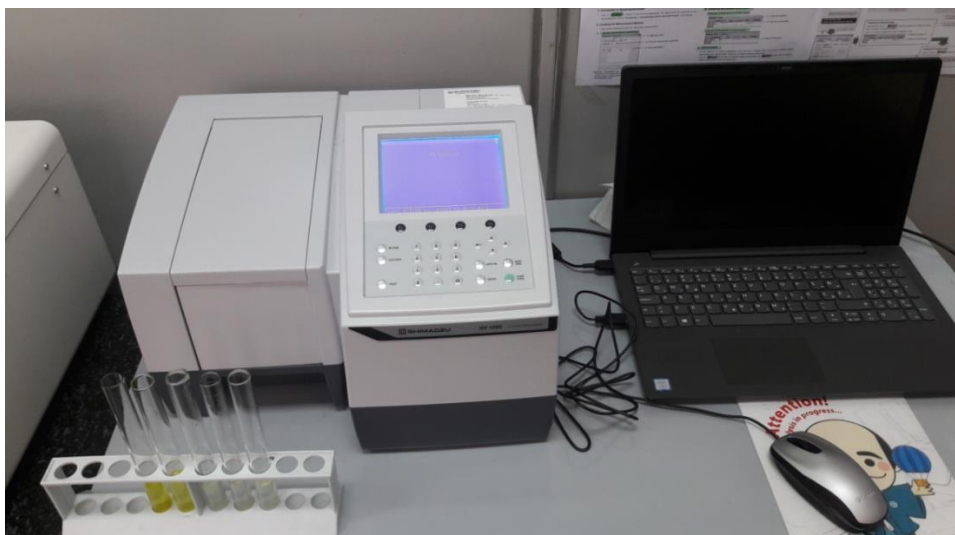
Udio HMF-a se izračunava prema sljedećoj jednadžbi:

$$[2] \quad \text{HMF}[\text{mg kg}^{-1}] = (192 * A * 10) * m^{-1}$$

gdje je: A - izmjerena apsorbanciju,

192 - faktor razrijeđenja i koeficijent apsorbancije te član,

m - masu meda u gramima (IHC, 2009).



Slika 6. UV-spektrofotometar za mjerenje apsorbancije u uzorcima meda (vlastita fotografija)

### 3.2.6. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu

#### Princip:

Metoda koja se koristila za određivanje reducirajućih šećera u uzorcima meda, modifikacija je Lane i Eynon postupka te se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom s otopinom reducirajućih šećera iz meda, pri točki vrelišta i uz unutarnji indikator, metilensko modriilo (IHC, 2009).

#### Reagensi:

- Fehlingova otopina modificirana po Soxhlet-u:

Otopina A: otopi se 69,28 g bakrovog(II) sulfata pentahidrata ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 249,71$ ) u destiliranoj vodi te nadopuni do volumena od 1000 mL. Otopina treba odstajati jedan dan prije postupka titracije.

Otopina B: otopi se 346 g kalijeva natrijeva tartarata ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 282,23$ ) i 100 g natrijevog hidroksida (NaOH) u destiliranoj vodi do volumena otopine od 1000 mL te se pripremljena otopina profiltrira.

- Standardna otopina invertnog šećera ( $10 \text{ g L}^{-1}$ )

Odvaži se 9,5 g čiste saharoze, doda se 5 mL 36,5 %-tne otopine klorovodične kiseline (HCl) i razrijedi s destiliranom vodom do volumena od 100 mL. Zakiseljena otopina invertnog šećera se uskladišti oko tjedan dana pri uvjetima od 12 do 15 °C ili 3 dana pri temperaturi 20 do 25 °C, nakon čega se razrijedi vodom do volumena od 1000 mL.

Tako pripremljena 1 %-tna otopina invertnog šećera ostaje stabilna i par mjeseci nakon pripreme. Netom prije korištenja, određeni volumen otopine se neutralizira s  $1 \text{ mol L}^{-1}$  otopinom natrijevog hidroksida ( $40 \text{ g L}^{-1}$ ) te razrijedi do tražene koncentracije ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ) za standardizaciju.

- Otopina metilenskog modrila  
Za pripremu indikatora, otopi se 2 g u destiliranoj vodi do volumena od 1000 mL.
- Alaun (stipsa):  
Pripremi se hladna zasićena otopina kalij aluminij sulfata ( $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$ ) u vodi. Uz konstantno miješanje, dodaje se amonijev hidroksid sve dok otopina ne postane lužnata, što se provjeri upotrebom lakmus papira. Nakon što se izdvojio talog iz otopine, pristupa se ispiranju taloga vodom uz dekantiranje, do trenutka kada voda ne pokaže minimalne količine prisutnosti sulfata, što se utvrđuje testom uz upotrebu otopine barijeva klorida. Izdvoji se ostatak vode te se preostala pasta pohrani u bocu s čepom.

#### Određivanje:

- Za medove koji sadrže sediment:  
Izvaže se precizno 25 g (M1) homogeniziranog uzorka meda i prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL. Zatim se doda 5 mL alauna, razrijedi vodom do oznake na tikvici i profiltrira. Uzme se 10 mL te otopine te se razrijedi destiliranom vodom do volumena od 500 mL, čime je pripremljena razrijeđena otopina meda.
- Za medove koji ne sadrže sediment:  
Precizno se izvaže 2 g (M2) homogeniziranog uzorka meda, otopi u destiliranoj vodi te razrijedi do 100 mL u kalibracijskoj tikvici, čime je pripremljena otopina meda.  
Uzme se 50 mL otopine meda i razrijedi destiliranom vodom do 100 mL – razrijeđena otopina meda.
- Standardizacija modificirane Fehlingove otopine:  
Standardizaciju modificirane Fehlingove otopine A je potrebno provesti tako da se otpipetira točno 5 mL Fehlinga A i promiješa s 5 mL Fehlingove otopine B te se tako



izazove potpunu reakciju s 0,050 g invertnog šećera dodanog kao 25 mL standardne otopine invertnog šećera (2 g L<sup>-1</sup>).

#### Prethodna titracija:

Ukupan volumen dodanih reaktanata na kraju reduksijske titracije mora iznositi 35 mL, što se postiže dodatkom određene količine vode, prije početka titracije. Prema najnovijem Pravilniku o medu određeno je da u medu ne smije biti prisutno više od 60 % reducirajućih šećera (izraženih kao invertni šećer. Zbog toga je prethodna titracija neophodna kako bi se odredio volumen vode kojeg je potrebno dodati uzorku meda da bi se osigurala redukcija pri konstantnom volumenu. Taj volumen se izračuna na način da se od 25 mL oduzme utrošeni volumen razrijeđene otopine meda (X mL).

Otpipetira se 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B u Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL. Doda se 7 mL destilirane vode, malo praškastog plovuća te oko 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Otopina se dovede do točke vrenja i tako zadrži oko 2 minute. Zatim se doda 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrila koja služi kao indikator reakcije redukcije te se dodatkom malih volumena razrijeđene otopine meda (X mL) dovrši postupak titracije.

#### Titracija:

Otpipetira se 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B u erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL. Doda se (25-X) mL destilirane vode, malo praškastog plovuća te iz birete razrijeđena otopina meda, osim 1,5 mL određenih u prethodnoj titraciji. Otopina se preko plamenika i žičane mrežžice dovede do točke vrenja te zadrži na toj temperaturi 2 minute. U vrijuću otopinu doda se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrila te se titracija dovrši dodavanjem malih volumena razrijeđene otopine meda sve do obezbojenja otopine. Ukupni volumen (Y mL) utrošen za titraciju ne smije se razlikovati od ponovne titracije za više od 0,1 mL.

#### Izračunavanje:

1.) Postupak kod uzoraka meda s prisutnim sedimentom:

[3]

$$C = \frac{25}{M1} \times \frac{1000}{Y1}$$

2.) Postupak kod uzoraka meda bez sedimenta:

[4]

$$C = \frac{2}{M2} \times \frac{1000}{Y2}$$

gdje su:

C - masa invertnog šećera u g/100 g meda

M1, M2 - mase uzoraka meda

Y1, Y2 - volumeni utrošene razrijeđene otopine meda u određivanju udjela reducirajućih šećera kod prvog i drugog postupka

### 3.2.7. Određivanje udjela saharoze u medu

#### Princip:

Metoda određivanja udjela saharoze u medu temelji se na reakciji hidrolize saharoze i redukciji Fehlingove otopine titracijom s otopinom reducirajućih šećera iz meda, uz korištenje metilenskog modrila kao unutarnjeg indikatora (IHC, 2009).

#### Reagensi:

- Prethodno pripremljene Fehlingove otopine A i B
- Vodena otopina klorovodične kiseline ( HCl, 6,34 M)
- Vodena otopina natrijevog hidroksida (NaOH, 5 M)

#### Priprema uzoraka:

U čašicu se odvaži 2 g homogeniziranog uzorka meda te se prenese u odmjernu tikvicu od 200 mL i nadopuni do oznake destiliranom vodom – otopina meda.

#### Hidroliza:

U građuiranu tikvicu prenese se 50 mL otopine meda i 25 mL destilirane vode te se uzorak zagrijava oko 10 minuta, do 65 °C, iznad vrijuće vodene kupelji (uz miješanje 3 minute). Uzorak se ukloni iz vodene kupelji te se doda 10 mL klorovodične kiseline. Otopina se pusti da se prirodno ohladi kroz 15 minuta te se pri temperaturi od 20 °C provede reakcija neutralizacije dodavanjem natrijevog hidroksida te korištenjem lakmus papira kao indikatora. Otopina se ponovno ohladi te se volumen korigira do 100 mL dodatkom razrijeđene otopine meda.

Određivanje udjela saharoze u uzorcima meda provodi se na isti način, opisan u prethodnom poglavlju kod određivanja udjela reducirajućih šećera, a odnosi se na prethodnu titraciju te određivanje količine invertnog šećera prije inverzije.

Izračunavanje:

Korištenjem pogodne formule iz izračuna postotka invertnog šećera prije inverzije, izračuna se postotak invertnog šećera u g/100 g meda nakon inverzije.

Udio saharoze izračunava se prema sljedećoj formuli:

Udio saharoze [g/100g meda] = (Udio invertnog šećera nakon inverzije – Udio invertnog šećera prije inverzije) x 0,95

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu analizirani su sljedeći fizikalno - kemijski parametri kakvoće kod uzoraka multiflornih vrsta meda: udio vode (%), električna provodnost ( $\text{mS cm}^{-1}$ ), kiselost ( $\text{mEq kg}^{-1}$ ), udio reducirajućih šećera i saharoze ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ) te udio hidrokсимetilfurfurala ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Rezultati tih analiza su prikazani na tablicama 8 i 9 te su statistički obrađeni, grafički prikazani i uspoređeni s vrijednostima propisanim Pravilnikom o medu (NN 53/15) te s vrijednostima koje su dobivene u sličnim, ranije provedenim istraživanjima.

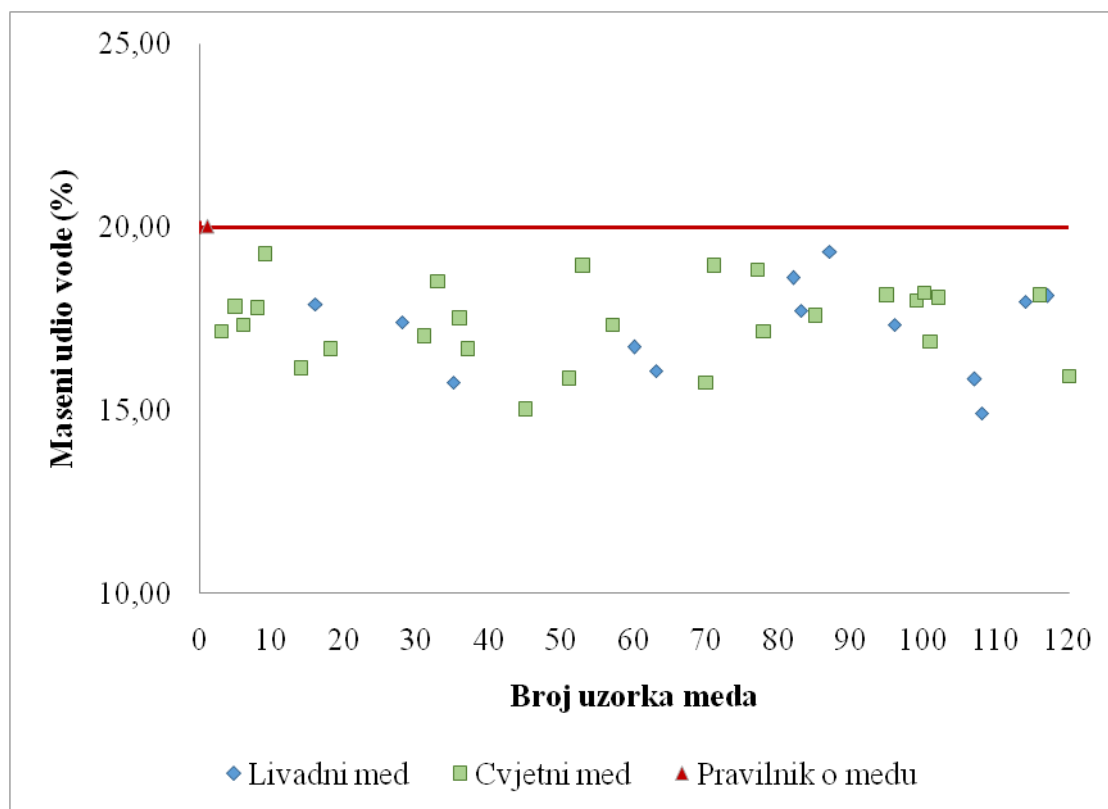
Tablica 8. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara kakvoće uzoraka livadnog meda i statistička analiza podataka (n=13)

<b>Br. uzorka</b> (livadni med)	<b>Maseni udio vode (%)</b>	<b>Kiselost (<math>\text{mEq kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Električna provodnost (<math>\text{mS cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Maseni udio HMF-a (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Maseni udio reducirajućih šećera (%)</b>	<b>Maseni udio saharoze (%)</b>
<b>16</b>	17,88	50,05	0,69	1,34	68,70	1,87
<b>28</b>	17,40	45,15	0,70	3,46	67,39	1,69
<b>35</b>	15,76	31,74	0,26	6,53	66,67	0,90
<b>60</b>	16,72	36,47	1,58	0,96	68,89	0,87
<b>63</b>	16,08	41,20	0,60	6,91	71,47	0,41
<b>82</b>	18,60	40,17	0,86	3,07	63,10	2,16
<b>83</b>	17,72	42,24	0,49	7,10	62,94	2,32
<b>87</b>	19,32	33,36	0,39	3,84	63,43	1,07
<b>96</b>	17,32	29,70	0,46	0,00	69,08	1,68
<b>107</b>	15,84	32,49	0,30	1,73	70,57	0,69
<b>108</b>	14,92	50,11	0,56	4,03	67,67	0,56
<b>114</b>	17,96	43,21	1,12	0,00	66,85	0,72
<b>117</b>	18,12	39,44	1,07	4,03	59,45	2,12
<b>n=13</b>						
<b>Srednja vrijednost</b>	17,20	39,64	0,70	3,31	66,63	1,31
<b>Standardna devijacija</b>	1,27	6,66	0,38	2,47	3,46	0,68
<b>Koeficijent varijabilnosti</b>	0,07	0,17	0,54	0,75	0,05	0,52

Tablica 9. Rezultati analize fizikalno-kemijskih parametara kakvoće uzoraka cvjetnog meda i statistička analiza podataka (n=27)

<b>Br. uzorka</b> (cvjetni med)	<b>Maseni udio vode (%)</b>	<b>Kiselost (mEq kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Električna provodnost (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Maseni udio HMF-a (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Maseni udio reducirajućih šećera (%)</b>	<b>Maseni udio saharoze (%)</b>
3	17,16	77,08	0,71	2,30	70,25	0,30
5	17,80	25,30	0,34	4,99	69,66	0,91
6	17,32	29,43	0,42	27,26	71,26	2,06
8	17,76	21,40	0,34	6,34	70,57	1,43
9	19,24	38,00	0,75	10,94	69,37	1,20
14	16,12	21,34	0,75	0,96	67,76	0,93
18	16,64	28,53	0,28	7,10	70,57	0,00
31	17,00	32,35	0,95	12,48	68,32	0,57
33	18,52	42,21	0,56	3,07	65,26	0,61
36	17,48	57,79	0,93	8,26	67,39	0,81
37	16,64	29,58	0,83	0,00	62,78	1,22
45	15,00	31,87	0,73	3,46	65,61	0,26
51	15,84	38,74	1,23	2,50	66,49	0,63
53	18,92	56,97	0,60	6,72	68,89	0,68
57	17,32	43,75	0,46	8,83	70,57	0,00
70	15,76	37,98	0,76	21,31	68,51	0,86
71	18,92	28,00	0,26	85,63	62,86	1,14
77	18,84	38,59	0,44	2,11	62,31	0,55
78	17,16	30,49	0,39	18,82	67,39	0,75
85	17,56	32,95	0,89	7,30	61,57	1,29
95	18,12	32,86	0,87	0,00	67,03	1,27
99	18,00	47,83	0,63	0,00	62,94	1,31
100	18,20	34,46	0,76	0,96	63,43	0,82
101	16,87	21,02	0,81	1,92	66,31	0,50
102	18,04	53,60	0,67	2,30	68,13	0,95
116	18,12	39,94	1,17	9,02	67,76	0,47
120	15,92	30,96	0,64	4,61	64,25	2,33
<b>n=27</b>						
<b>Srednja vrijednost</b>	17,42	37,15	0,67	9,60	66,93	0,88
<b>Standardna devijacija</b>	1,08	12,76	0,25	16,62	2,90	0,54
<b>Koeficijent varijabilnosti</b>	0,06	0,34	0,38	1,73	0,04	0,61

- Maseni udio vode:



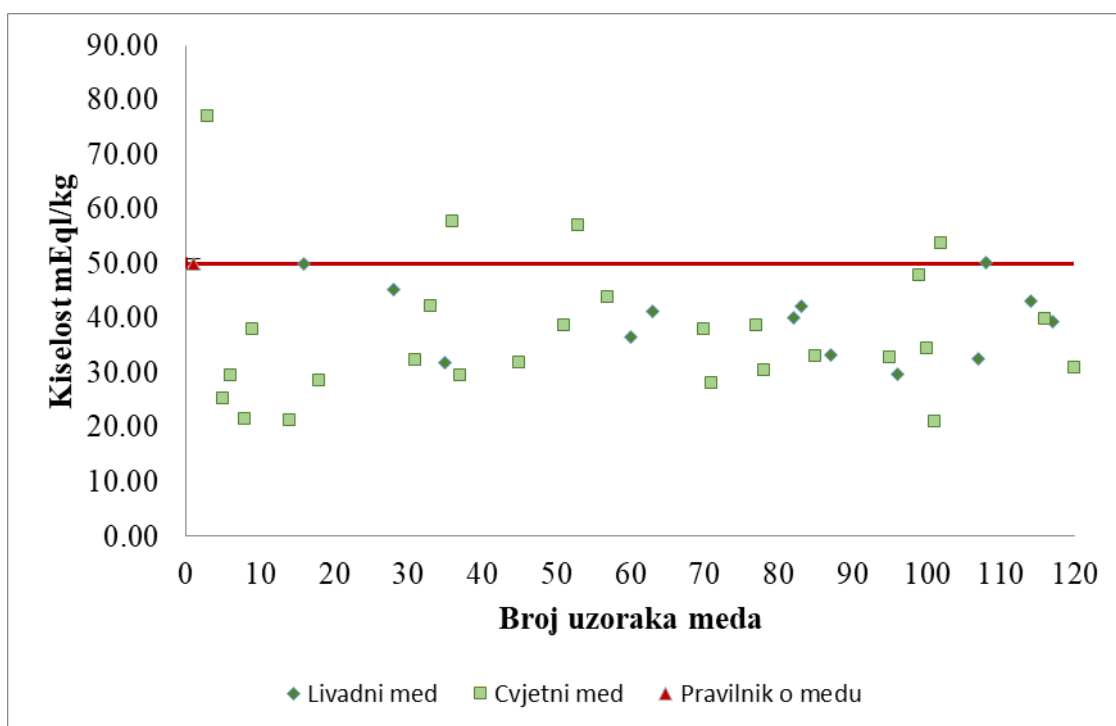
Slika 7. Maseni udio vode u uzorcima livadnog i cvjetnog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

Prema važećem Pravilniku o medu (NN 53/15), maseni udio vode kod svih vrsta medova, osim kod meda od vrijeska i industrijskog meda, ne smije biti veći od 20 %. Udio vode u medu je bitan parametar za određivanje zrelosti meda i trenutka vađenja meda iz košnice te je važan parametar kod čuvanja i skladištenja meda jer prevelike količine vode mogu dovesti do neželjene fermentacije, a time i do kvarenja meda (Anonymus 2, 2019).

Iz tablica 8 i 9 te grafičkog prikaza na slici 7, vidljivo je da analizirani uzorci livadnog i cvjetnog meda udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu jer im je maseni udio vode manji od 20 %. Najniža vrijednost udjela vode je zabilježena kod uzorka br. 108 livadnog meda i iznosi 14,92 %, a najviši udio, također kod uzorka livadnog meda, br. 87, iznosi 19,32 %. Prosječna vrijednost udjela vode kod uzoraka livadnog meda iznosi 17,20 %, a kod uzoraka cvjetnog meda 17,42 %.

Kod sličnih istraživanja fizikalno-kemijskih parametara koje je provela Skoblar, 2016. godine na uzorcima cvjetnog meda, utvrđen je prosječni maseni udio vode od 16,05 %. U istraživanju koje je provela Marevci 2018. godinena uzorcima cvjetnog i livadnog meda iz Hrvatske, prosječni maseni udio vode u uzorcima livadnog meda je iznosio 17,27 %, a u uzorcima cvjetnog meda 17,18 %. Također, slični postotci dobiveni su u istraživanju provedenom na velikom broju uzoraka meda svrstanih u osam kategorija, koje su proveli Šarić i suradnici 2008. godine – prosječni maseni udio vode u uzorcima livadnog meda (sezona 2005.) je bio 16,7 %, a kod uzoraka cvjetnog meda 17,0 %, dok su u sezoni 2004. zabilježeni nešto niži rezultati.

- Kiselost meda:



Slika 8. Kiselost uzoraka livadnog i cvjetnog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

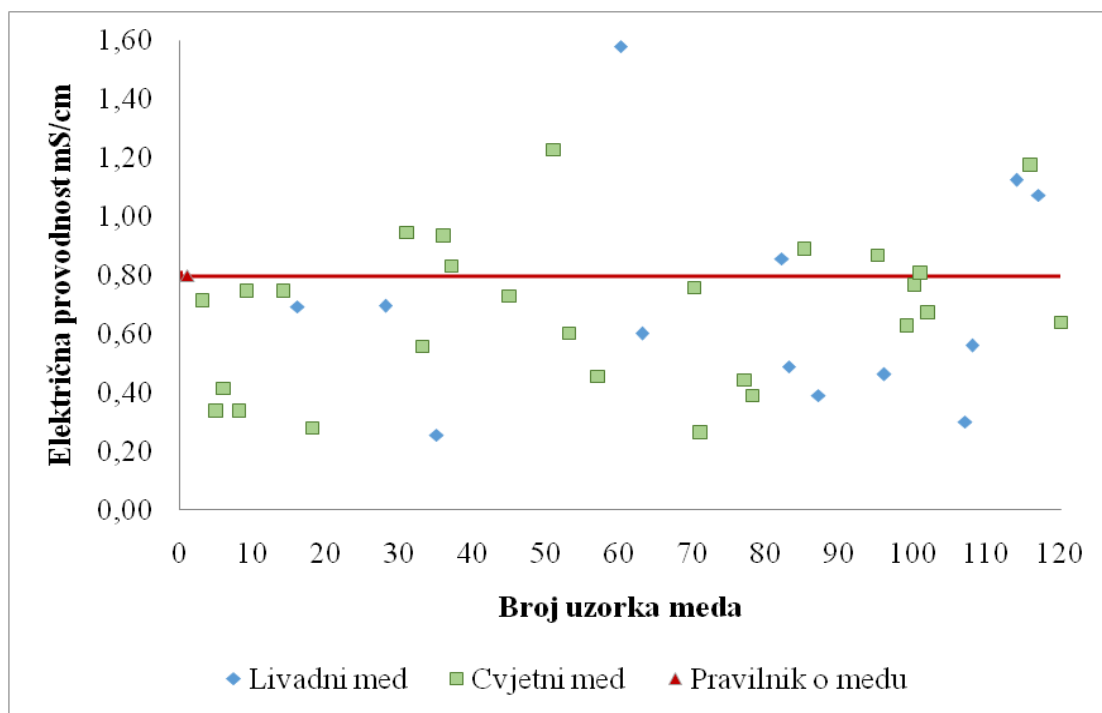
Prema važećem Pravilniku o medu (NN 53/15), udio slobodnih kiselina ne smije biti veći od 50 mEq kiseline na 1000 g meda ( $\text{mEq kg}^{-1}$ ), osim kod meda za industrijsku upotrebu kod kojeg je dopušteni udio slobodnih kiselina do 80 mEq kiseline na 1000g meda. Iz priloženih tablica 8 i 9 te grafičkog prikaza na slici 8, vidljivo je da većina ispitivanih uzoraka udovoljava zahtjevima Pravilnika. Srednja vrijednost kiselosti kod uzoraka livadnog meda iznosi  $39,64 \text{ mEq kg}^{-1}$ , a srednja vrijednost kiselosti kod uzoraka cvjetnog meda iznosi

37,15 mEq kg<sup>-1</sup>. Kod livadnog meda, uzorci pod brojem 16 i 108 su na samoj granici s vrijednostima kiselosti 50,05 i 50,11 mEq kg<sup>-1</sup>. Kod cvjetnog meda, četiri su uzorka pod brojevima 3, 36, 53 i 102 koji odudaraju od vrijednosti propisane Pravilnikom. Najviše odudara uzorak br. 3 čija kiselost iznosi 77,08 mEq kg<sup>-1</sup>, a najmanja kiselost utvrđena je kod uzorka br.101 cvjetnog meda te iznosi 21,02 mEq kg<sup>-1</sup>.

U procjeni kvalitete različitih vrsta meda koju je proveo Čalopek sa suradnicima (2016), srednja vrijednost kiselosti kod uzoraka cvjetnog meda je iznosila 18,3 mEq kg<sup>-1</sup>, a kod uzoraka livadnog meda 22,2 mEq kg<sup>-1</sup>. U istraživanju koje je proveo Šarić sa suradnicima (2008), u uzorcima cvjetnog meda iz 2003. srednja kiselost je iznosila 18 mEq kg<sup>-1</sup>, a 2004. 14,7 mEq kg<sup>-1</sup>, dok je kod uzoraka livadnog meda 2003. srednja vrijednost kiselosti bila 21,4 mEq kg<sup>-1</sup>, a 2004. 18,5 mEq kg<sup>-1</sup>meda. Vrijednosti kiselosti iz prethodnih istraživanja parametara kakvoće meda su nešto niža od dobivenih vrijednosti za medove prikupljene u sezoni 2019., no dobivene vrijednosti još uvijek zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika te je prosječna kiselost manja od 50 mEq kg<sup>-1</sup>.



- Električna vodljivost:



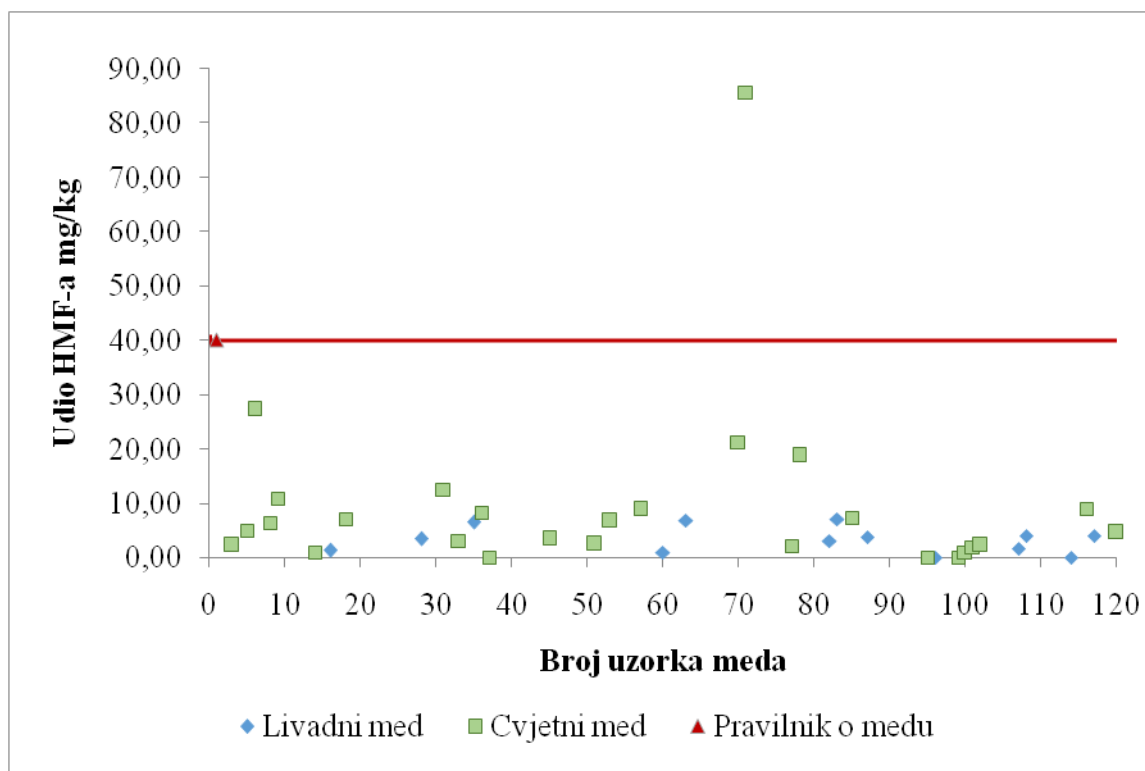
Slika 9. Električna vodljivost uzoraka livadnog i cvjetnog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

Prema Pravilniku o medu (NN 53/15), električna vodljivost vrsta medova koje nisu navedene u pravilniku kao iznimka te njihove mješavine, smiju imati električnu vodljivost najviše do  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ , a medljikovac, med od kestena i njihove mješavine moraju imati el. vodljivost najmanje  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ . U iznimke se ubrajaju sljedeći medovi: planika (*Arbutus unedo*), vrijes (*Erica spp.*), eukaliptus (*Eucalyptus spp.*), lipa (*Tilia spp.*), vrijesak (*Calluna vulgaris*), manuka (*Leptospermum scoparium*), čajevac (*Melaleuca spp.*). Prema tome, livadni i cvjetni med ne bi smjeli imati električnu vodljivost veću od  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ . Prema podacima iz tablica 8 i 9 te grafičkog prikaza na slici 9 vidi se da je najniža električna provodnost  $0,26 \text{ mS cm}^{-1}$  izmjerena kod uzorka br. 35 i br. 71 livadnog i cvjetnog meda, a najviša kod uzorka br. 60 livadnog meda  $1,58 \text{ mS cm}^{-1}$ . Od ukupno 40 ispitivanih uzoraka livadnog i cvjetnog meda, njih 12 ne odgovara zahtjevima Pravilnika o medu te imaju električnu provodnost veću od  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ , što nije specifično za te vrste medova.

Prema istraživanju koje je proveo Šarić sa suradnicima (2008), prosječna vrijednost električne vodljivosti kod cvjetnog meda u sezoni 2003, iznosila je  $0,60 \text{ mS cm}^{-1}$ , a u 2004.  $0,40 \text{ mS cm}^{-1}$ , dok je kod livadnog meda 2003. zabilježena vrijednost od  $0,61 \text{ mS cm}^{-1}$ , a

2004.  $0,47 \text{ mS cm}^{-1}$ . U analizi kakvoće koju su proveli Čalopek i suradnici (2016), kod cvjetnog meda je srednja vrijednost električne vodljivosti kod 21 uzorka meda iznosila  $0,58 \text{ mS cm}^{-1}$ , a kod 26 uzoraka livadnog meda, srednja vrijednost je iznosila  $0,78 \text{ mS cm}^{-1}$ . Ako se promatra svaki uzorak zasebno, bilo je nekih koji nisu udovoljili kriterije Pravilnika o medu, no ako je gleda ukupna srednja vrijednost, ona ne prelazi propisanih  $0,80 \text{ mS cm}^{-1}$  karakterističnih za analizirane vrste meda.

- Maseni udio hidroksimetilfurfurala:



Slika 10. Udjeli hidroksimetilfurfurala u uzorcima livadnog i cvjetnog meda i usporedba sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

Prema Pravilniku o medu (NN 53/15) općenito smije biti prisutno najviše 40 mg hidroksimetilfurfurala po kg meda, iznimka je med za industrijsku upotrebu te medovi podrijetlom iz regija tropske klime i njihove mješavine kod kojih najviša dopuštena količina HMF-a iznosi  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  meda.

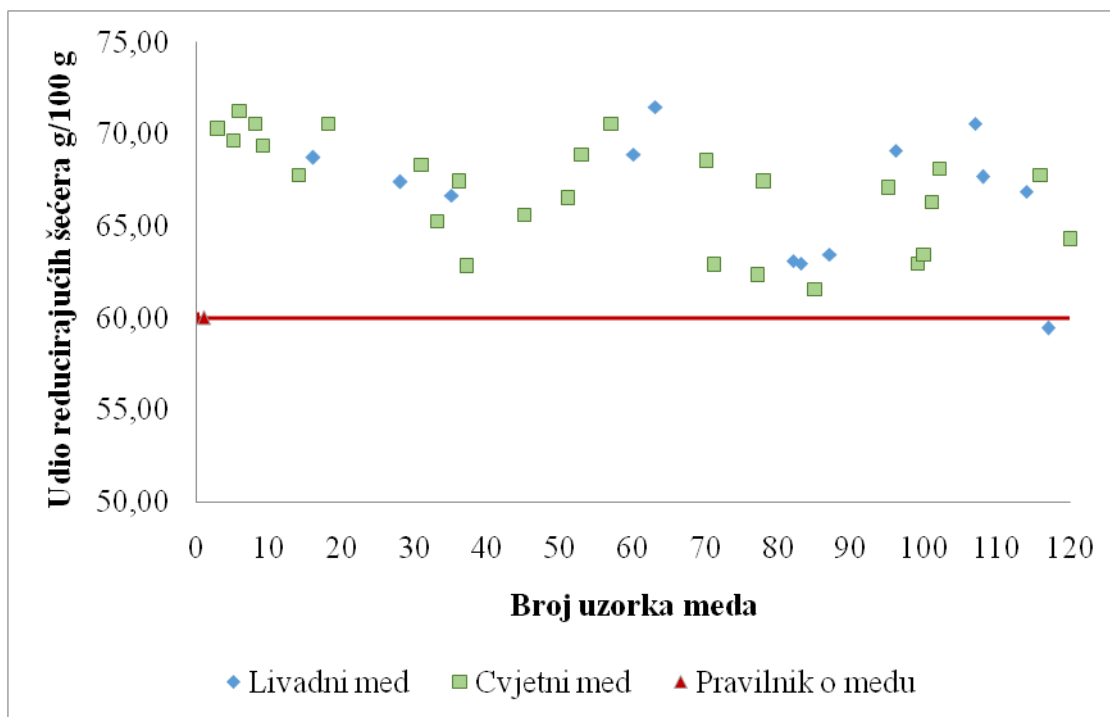
Iz priloženih tabličnih rezultata te grafičkog prikaza na slici 10, može se zaključiti da svi uzorci livadnog meda zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu po parametru udjela HMF-a. Od uzoraka cvjetnog meda, samo jedan ne zadovoljava zahtjeve te sadrži 85,62 mg

kg<sup>-1</sup> HMF-a, što je značajno odstupanje. Kod uzoraka livadnog meda prosječni udio HMF-a iznosi 3,31 mg kg<sup>-1</sup>, a kod uzoraka cvjetnog meda 9,60 mg kg<sup>-1</sup>.

Prema istraživanju koje je proveo Čalopek sa suradnicima (2016), prosječna vrijednost kod uzoraka livadnog meda je iznosila 6,78 mg kg<sup>-1</sup>, a kod uzoraka cvjetnog meda 5,80 mg kg<sup>-1</sup>. Šarić i suradnici (2008), utvrdili su prosječnu vrijednost udjela HMF-a u uzorcima cvjetnog meda iz 2004. godine, 10,2 mg kg<sup>-1</sup>, a u uzorcima livadnog meda 6,6 mg kg<sup>-1</sup>.

Prije se udio HMF-a u medu koristio za dokazivanje patvorenja meda, no danas povišene vrijednosti HMF-a u medu ukazuju na zagrijavanje i neprikladno skladištenje medova. Udio HMF-a u medu ovisi o vrsti meda, njegovoj pH vrijednosti, udjelu slobodnih kiselina, količini vode te o izloženosti svjetlosti. Prema istraživanju koje su proveli Fallico i suradnici HPLC metodom, zapaženo je da je kod temperatura do 50 °C udio HMF-a u korelaciji s botaničkim porijeklom meda, no da kod viših temperatura, udio HMF-a ovisi o vremenskom trajanju izlaganja te taj udio puno brže raste, nego pri nižim temperaturama. Također je ustanovljeno da je kod medova s višim pH vrijednostima, puno sporiji rast udjela HMF-a prilikom zagrijavanja (Anonymus 3, 2016). Prema tome se može zaključiti da je analizirani uzorak cvjetnog meda koji nije zadovoljio zahtjeve Pravilnika meda vjerojatno bio prezagrijavan ili nepropisno uskladišten.

- Maseni udio reducirajućih šećera:



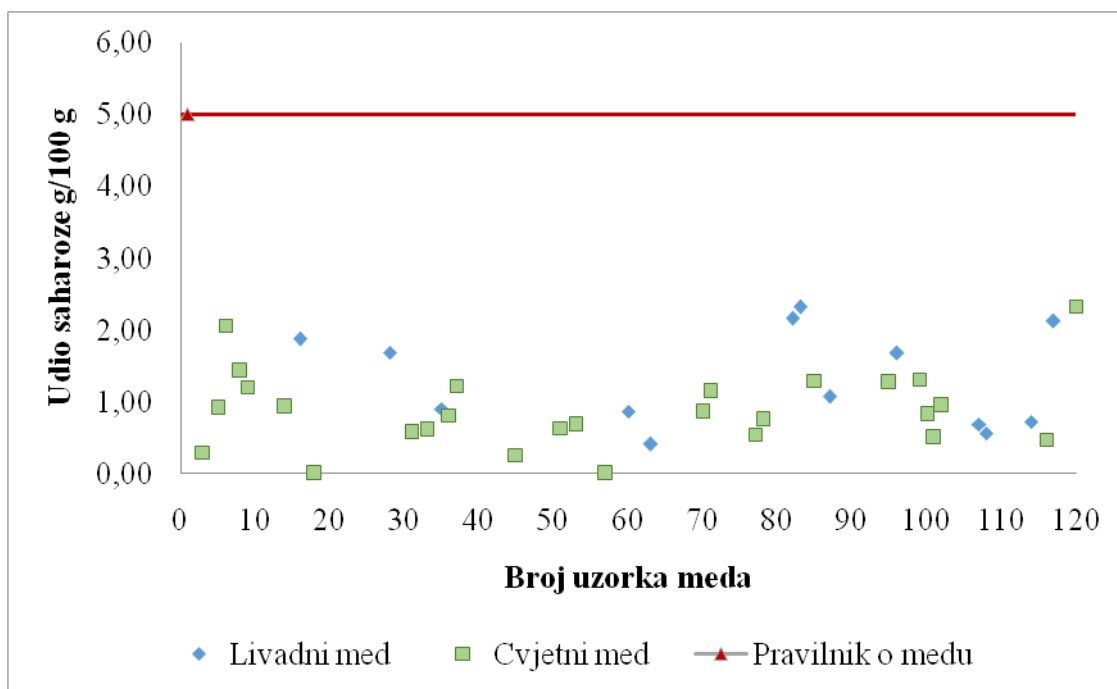
Slika 11. Udjeli reducirajućih šećera u uzorcima livadnog i cvjetnog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

Udio reducirajućih šećera u medu, prema Pravilniku o medu (NN 53/15), tj. zbroj glukoze i fruktoze u cvjetnom medu mora biti veći od 60 g na 100 g meda (60 %), dok je kod medljikovca te mješavina medljikovca i cvjetnog meda propisana minimalna količina od 45 g reducirajućih šećera na 100 g meda (45 %).

Prema tablicama 8 i 9 te grafičkom prikazu na slici 11 vidi se da se kod analiziranih uzoraka livadnog meda, maseni udio reducirajućih šećera kreće u rasponu od 59,45 % do 71,47 %, a prosječna vrijednost iznosi 66,63 %. Kod uzoraka cvjetnog meda, maseni udio reducirajućih šećera se kreće u rasponu od 61,57 % do 71,26 %, a prosječna vrijednost iznosi 66,93 %. Od uzoraka livadnog meda, samo jedan odstupa od zahtjeva Pravilnika o medu te sadrži manje od 60 % reducirajućih šećera, dok ostali uzorci i livadnog i cvjetnog meda zadovoljavaju utvrđene granice.

U istraživanju fizikalno-kemijskih parametara i antioksidacijskog djelovanja medova sakupljenih s različitih područja Indije, indijski znanstvenici su odredili da je udio reducirajućih šećera u rasponu od 62,2 % do 70,24 % (Manu Kumar i sur., 2013).

- Maseni udio saharoze:



Slika 12. Udjeli saharoze u uzorcima livadnog i cvjetnog meda u usporedbi sa zahtjevima Pravilnika o medu NN 53/15

Iz tablica 8 i 9 te grafičkog prikaza na slici 12 može se isčitati da se maseni udio saharoze kod uzoraka livadnog meda kreće u rasponu od 0,41 % do 2,32 %, sa srednjom vrijednosti 1,31 %. Kod uzoraka cvjetnog meda najmanja vrijednost iznosi 0 %, najveća 2,33 %, a srednja vrijednost svih uzoraka cvjetnog meda 0,88 %. Svi ispitivani uzorci meda odgovaraju zahtjevima Pravilnika o medu jer sadrže manje od 5 % saharoze u svom sastavu.

Prema istraživanju iz 2013. godine koje su proveli Manu Kumar i suradnici, udio saharoze u medovima iz različitih područja Indije se kreće između 1,76 % i 2,58 %. U sličnom istraživanju koje je provela Alma Marevci 2018. godine, prosječni udio saharoze u uzorcima cvjetnog meda je bio 1,35 %, a u uzorcima livadnog meda 0,97 % .

Sveukupno gledajući, većina uzoraka livadnog i cvjetnog meda zadovoljava kriterije kakvoće propisane Pravilnikom o medu NN 53/15 te se mogu staviti na tržište RH i EU. U usporedbi sa ostalim provednim istraživanjima koja se bave sličnom tematikom, može se zaključiti da su analizirani parametri relativno varijabilni te da njihove vrijednosti ovise o više čimbenika, poput geografskog i botaničkog podrijetla meda, klimatološkim uvjetima pojedine sezone, uvjetima proizvodnje i skladištenja. Uglavnom se radi o malim razlikama te većina uzoraka naposljetku zadovoljava uvjete Pravilnika o medu.

## 5. ZAKLJUČCI

Provedena je analiza fizikalno-kemijskih parametara kvalitete meda na 40 uzoraka meda, od čega je 13 uzoraka livadnog meda i 27 uzoraka cvjetnog meda koji su sakupljeni na području RH i regije u skopu natjecanja „Zzzagimed – 2019“ te su se dobiveni rezultati usporedili s vrijednostima propisanim Pravilnikom o medu (NN 53/15).

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da:

- Svi analizirani uzorci udovoljavaju vrijednostima masenog udjela vode propisanim Pravilnikom o medu, tj. maseni udio vode ne prelazi 20 %.
- Vrijednost kiselosti prema Pravilniku o medu ne smije prelaziti 50 mEq kg<sup>-1</sup> meda. Ovaj kriterij ne zadovoljavaju dva uzorka livadnog meda te četiri uzorka cvjetnog meda, dok je kod svih ostalih uzoraka taj zahtjev udovoljen.
- Električna vodljivost livadnog i cvjetnog meda ne smije prelaziti 0,80 mS cm<sup>-1</sup>, no iz prikazanih rezultata vidljivo je da četiri uzorka livadnog i osam uzoraka cvjetnog meda imaju izmjerene više vrijednosti. Razlog tome može biti da navedeni uzorci sadrže veći udio mineralnih tvari ili da su mješavina medljike i drugih medova koji su navedeni kao iznimke u Pravilniku o medu.
- Udio hidroksimetilfurfurala za livadne i cvjetne vrste medova, prema Pravilniku o medu, ne smije prelaziti preko 40 mg kg<sup>-1</sup> meda. Ovaj zahtjev udovoljavaju svi analizirani uzorci, osim jednog uzorka cvjetnog meda koji sadrži 85,62 mg kg<sup>-1</sup>. Pošto se udio HMF-a uzima kao vrijednost koja upućuje na nepravilnu pčelarsku praksu, može se zaključiti da je navedeni uzorak bio ili nepravilno uskladišten ili zagrijavan kako bi se smanjio udio vode ukoliko je med bio nezreli kada je ubiran.
- Prema Pravilniku o medu, udio reducirajućih šećera (zbroj glukoze i fruktoze), u analiziranim vrstama meda, trebao bi biti najmanje 60 %. Samo jedan uzorak livadnog meda ima neznatno manji udio reducirajućih šećera te prema tome ne udovoljava zahtjevima Pravilnika, dok svi ostali uzorci imaju više vrijednosti.
- Maseni udio saharoze u analiziranim vrstama medova ne smije biti veći od 5 %. Svi ispitivani uzorci livadnog i cvjetnog meda zadovoljavaju navedeni parametar kvalitete propisan Pravilnikom o medu te prosječna vrijednost uzoraka livadnog meda iznosi 1,31 %, dok kod uzoraka cvjetnog meda iznosi 0,88 %.

## 6. LITERATURA

- Aljinović, D. (2015) Fitokemijske karakteristike i primjena meda u farmakognoziji, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet; Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet <<https://repozitorij.svkst.unist.hr/en/islandora/object/ktfst%3A9/datastream/PDF/view>>. Pristupljeno 05. rujan 2020.
- Anonymus 1 (2014) Viskoznost, <[http://www.fizika.unios.hr/pof1/wp-content/uploads/sites/43/2011/02/Viskoznost\\_2014.pdf](http://www.fizika.unios.hr/pof1/wp-content/uploads/sites/43/2011/02/Viskoznost_2014.pdf)>. Pristupljeno 08. rujan 2020.
- Anonymus 2 (2019) Određivanje vlage u medu, <<https://www.pcelarstvo.hr/index.php/radovi/pcelarska-radionica/94-odredivanje-vlage-u-medu>>. Pristupljeno 26. kolovoz 2020.
- Anonymus 3 (2016) HMF (Hydroxymethylfurfural), <<https://www.honeybeepro.com/hmf/>>. Pristupljeno 30. kolovoz 2020.
- Bogdanov, S., Martin, P. (2002) Honey Authenticity. *Mitt. Lebensm. Hyg.*[online]**93**,232-254, <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.336.239&rep=rep1&type=pdf#page=70>>. Pristupljeno 02. rujan 2020.
- Crnoja, A. M. (2018) Kemijska, fizikalna i antioksidativna svojstva meda, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, <<https://repozitorij.fazos.hr/islandora/object/pfos:1432>>. Pristupljeno 02. rujan 2020.
- Čalopek, M., Marković, K., Vahčić, N., Bilandžić, N. (2016) Procjena kakvoće osam različitih vrsta meda. *Veterinarska stanica : znanstveno-stručni veterinarski časopis.* [online]**47**, 317-325, <<https://veterina.com.hr/?p=56692>>. Pristupljeno 22. kolovoz 2020.
- Habuš, A., Stričević, D., Liber, S. (2014) Tekućine i njihova karakteristična svojstva. U: *Opća kemija 2* [online], Profil, Zagreb, <<https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m02/j01/index.html>>. Pristupljeno 10. rujan 2020.
- HINA/Agrobiz (2016) Kristalizacija meda ne znači da je med pravi ili krivotvoreni, <<https://www.agrobiz.hr/agrovijesti/kristalizacija-meda-ne-znaci-da-je-med-pravi-ili-krivotvoreni-1023>>. Pristupljeno 08. rujan 2020.
- Hrvatska enciklopedija<sup>1</sup> (2020) Koloidi. *Hrvatska enciklopedija*[online], Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020, <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32456>>. Pristupljeno 05. rujan 2020.



- Hrvatska enciklopedija<sup>2</sup> (2020) Optička aktivnost, *Hrvatska enciklopedija* [online], Leksikografski zavod Miroslav Krleža, <<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=45334>>. Pristupljeno 10. rujan 2020.
- International Honey Commission (2009): Harmonised methods of the International Honey Commission, <<http://www.ihc-platform.net/ihcmethods2009.pdf>>. Pristupljeno 20. kolovoz 2020.
- Kreculj, D. (2005) Sadržaj vode u medu, <<https://poljoprivreda.info/tekst/sadrzaj-vode-u-medu>>. Pristupljeno 31. kolovoz 2020.
- Kropf, U., Jamnik, M., Bertoneclj, J., Golob, T. (2008). 'Linear Regression Model of the Ash Mass Fraction and Electrical Conductivity for Slovenian Honey'. *Food Technol. Biotech.* [online]**46**, 335-340, <[https://hrcaj.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=41742](https://hrcaj.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=41742)>. Pristupljeno 05. rujan 2020.
- Manu Kumar, H. M., Ananda, A. P., Vishwanathan, D., Siddagangaiah (2013) Study of Physicochemical parameters and Antioxidant in Honey collected from different locations of India. *Int. J. Of Pharm. & Life Sci.*[online]**4**, 3159-3165, <[https://www.researchgate.net/publication/299562808\\_Physicochemical\\_parameters\\_and\\_Antioxidant\\_in\\_Honey\\_Collected\\_from\\_Different\\_Locations\\_of\\_India](https://www.researchgate.net/publication/299562808_Physicochemical_parameters_and_Antioxidant_in_Honey_Collected_from_Different_Locations_of_India)>. Pristupljeno 30.kolovoz 2020.
- Marevci, A. (2018) Kemijski sastav cvjetnog i livadnog meda, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, <<https://repositorij.pbf.unizg.hr/islandora/object/pbf:2988>>. Pristupljeno 23. kolovoz 2020.
- Mato, I., Huidobro, J. F., Simal-Lozano, J., Sancho, M. T. (2007) Analytical Methods for the Determination of Organic Acids in Honey. *Crit. Rev. Anal. Chem.* [online] **36**, 3-11, <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408340500451957>>. Pristupljeno 04. rujan 2020.
- Mavračić, J. (2013) Kristalizacija u otopini- nukleacija, rast kristala i metode, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, <<https://www.bib.irb.hr/676138>>. Pristupljeno 08. rujan 2020.
- Mujić, I., Alibabić, V., Travljanin, D. (2014) Prerada meda i drugih pčelinjih proizvoda, Sveučilište u Rijeci, Rijeka

- PDL (2020) Sastav meda, Pčelarsko društvo Ludbreg, <<http://upddl.hr/sastav-meda>>. Pristupljeno 05. rujan 2020.
- Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53**, Zagreb (NN 53/15)
- Riddle, S. (2016) The Chemistry of Honey, <<https://www.beeeculture.com/the-chemistry-of-honey/>>. Pristupljeno 31. kolovoz 2020
- Ružman, E. (2016) Mineralne tvari u medu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, <<https://zir.nsk.hr/islandora/object/pbf:161>>. Pristupljeno 05. rujan 2020.
- Salopek, D. (2019) Obavijest: Zzzagimed 2019 – Javni poziv, <<http://www.pdz.hr/2019/08/07/obavijest-zzzagimed-2019-javni-poziv/>>. Pristupljeno 22. kolovoz 2020.
- Sedlar, M. (2015) Med i njegova kemija, <<https://www.skolskiportal.hr/sadrzaj/zanimljivosti/med-i-njegova-kemija/>>. Pristupljeno 02. rujan 2020.
- Shapla, U. M., Solayman, M., Alam, N., Khalil, M. I., Gan, S. H. (2018) 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health. *Chem. Cent. J.* **12**, 35. doi:10.1186/s13065-018-0408-3
- Skoblar, M. (2016) Kemijski sastav cvjetnog meda, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, <<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:278336>>. Pristupljeno 26. kolovoz 2020.
- Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterisation and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technol. Biotech.* [online], **46**, 355-367, <[https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=48112](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=48112)>. Pristupljeno 04. rujan 2020.
- Škenderov, S., Ivanov. C. (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje, Nolit, Beograd
- Vahčić, N., Matković, D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, <<https://dokumen.tips/documents/kemijske-fizikalne-i-senzorske-karakteristike-meda.html>>. Pristupljeno 20. kolovoz 2020.
- White, J.W. (1978) Honey. *Adv. Food. Res.* **24**, 287-374. doi:10.1016/s0065-2628(08)60160-3

## IZJAVA O IZVORNOSTI

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

- Ivana Vidović Popel

---