

Određivanje nekih fizikalno kemijskih parametara kvalitete bagremovog i kestenovog meda sezona 2019.

Rubinić, Valentina

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:159:307370>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO – BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

Valentina Rubinić, 1301/USH

**ODREĐIVANJE NEKIH
FIZIKALNO – KEMIJSKIH
PARAMETARA KVALITETE
BAGREMOVOG I KESTENOVOG
MEDA – SEZONA 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 te uz pomoć Valentine Hohnjec, teh. sur. i Renate Petrović, ing., djelatnica Zavoda.

Zahvala

Zahvaljujem se na podršci i pomoći Valentini Hohnjec teh. sur. i Renati Petrović, ing., djelatnicama Zavoda na kojem je ovaj rad rađen te mentorici prof. dr. sc. Nadi Vahčić, na vodstvu, savjetima i susretljivosti tijekom izrade ovog rada.

Hvala mojoj obitelji na pomoći, podršci i razumijevanju koje su mi pružili tijekom studiranja, što su u svakom trenutku vjerovali u mene te mi omogućili da upišem i završim ovaj studij.

Također, hvala mojim prijateljima i kolegama s fakulteta koji su uvijek bili uz mene te studiranje učinili puno lakšim i ljepšim.

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

Određivanje nekih fizikalno – kemijskih parametara kvalitete bagremovog i kestenovog meda – sezona 2019.

Valentina Rubinić, 1301/USH

Sažetak: U ovom radu analizirano je 20 uzoraka bagremovog meda i 18 uzoraka kestenovog meda iz 2019. godine s područja Republike Hrvatske. Metode korištene za određivanje pojedinih parametara propisane su od strane Međunarodne komisije za med. Fizikalno kemijskom analizom dobiveni su sljedeći rezultati: prosječni maseni udio vode u bagremovim medovima iznosio je 16,52 %, a u kestenovim 17,51 %, prosječna kiselost u bagremovim medovima iznosila je 17,65 mmol kg⁻¹, a u kestenovim 29,78 mmol kg⁻¹, prosječna vrijednost električne vodljivosti u bagremovim medovima iznosila je 0,18 mS cm⁻¹, a u kestenovim 1,1 mS cm⁻¹, prosječni maseni udio hidroksimetilfurfurala u bagremovim medovima iznosio je 6,12 mg kg⁻¹, a u kestenovim 4,39 mg kg⁻¹, prosječni maseni udio reducirajućih šećera u bagremovim medovima iznosio je 66,59 %, a u kestenovim 67,36 % te prosječni maseni udio saharoze u bagremovim medovima iznosio je 1,28 %, a u kestenovim medovima 1,02 %. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da velika većina uzoraka po ispitanim parametrima je u skladu sa zahtjevima iz Pravilnika o medu (Pravilnik, 2015).

Ključne riječi: bagrem, kesten, med, fizikalno – kemijski sastav

Rad sadrži: 54 stranice, 12 slika, 4 tablice, 56 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničnom obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Nada Vahčić

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

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: 24. rujna 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Quality Control
Laboratory for Food Quality Control

Scientific area: Biotechnology Sciences

Scientific field: Food Technology

Determination of some physicochemical parameters of quality of acacia and chestnut honey – season 2019.

Valentina Rubinić, 1301/USH

Abstract: In this paper, 20 samples of acacia honey and 18 samples of chestnut honey from season 2019 and the territory of the Republic of Croatia were analyzed. Methods used for determining individual parameters are prescribed by the International Honey Commission. Physicochemical analysis gave the following results: the average mass fraction of water in acacia honeys was 16.52 % and in chestnut honeys 17.51 %, the average acidity in acacia honeys was 17.65 mmol kg⁻¹ and in chestnut honeys 29.78 mmol kg⁻¹, the average value of electrical conductivity in acacia honeys was 0.18 mS cm⁻¹ and in chestnut honeys 1.1 mS cm⁻¹, the average mass fraction of hydroxymethylfurfural in acacia honeys was 6.12 mg kg⁻¹ and in chestnut honeys 4.39 mg kg⁻¹, the average mass fraction of reducing sugars in acacia honeys was 66.59 % and in chestnut honeys 67.36 % and the average mass fraction of sucrose in acacia honeys was 1.28 % and in chestnut honeys 1.02 %. From the obtained results it can be concluded that the vast majority of samples according to the examined parameters are in accordance with the requirements of the Croatian Ordinary on honey.

Keywords: acacia, chestnut, honey, physicochemical analysis

Thesis contains: 54 pages, 12 figures, 4 tables, 56 references, 0 supplements

Original in: Croatian

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

Mentor: PhD. Nada Vahčić, Full professor

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

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: 24th September 2020

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. DEFINICIJA MEDA	2
2.2. VRSTE I PODJELA MEDA	2
2.2.1. Cvjetni ili nektarni med.....	3
2.2.2. Medljikovac	5
2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	6
2.3.1. Ugljikohidrati	6
2.3.2. Voda	7
2.3.3. Bjelančevine i aminokiseline	8
2.3.4. Enzimi	8
2.3.5. Organske kiseline	9
2.3.6. Minerali	10
2.3.7. Vitamini	11
2.3.8. Fitokemikalije	11
2.3.9. Hidroksimetilfurfural (HMF)	12
2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA	12
2.4.1. Viskoznost.....	13
2.4.2. Kristalizacija	13
2.4.3. Higroskopsnost	14
2.4.4. Električna vodljivost	14
2.4.5. Optička aktivnost	14
2.4.6. Indeks refrakcije.....	15
2.4.7. Specifična masa	15
2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA	15
2.5.1. Boja meda	16
2.5.2. Miris i aroma meda	16
2.5.3. Okus meda	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. MATERIJALI.....	17
3.2. METODE RADA	17

3.2.1. Priprema uzoraka meda za analizu.....	17
3.2.2. Određivanje udjela vode u medu	18
3.2.3. Određivanje kiselosti meda	18
3.2.4. Određivanje električne vodljivosti meda	19
3.2.5. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u medu	20
3.2.6. Određivanje udjela reducirajućih šećera	23
3.2.7. Određivanje udjela saharoze	27
3.2.8. Obrada podataka	28
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	29
4.1. MASENI UDIO VODE.....	34
4.2. KISELOST	36
4.3. ELEKTRIČNA VODLJIVOST.....	38
4.4. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA.....	41
4.5. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA.....	43
4.6. MASENI UDIO SAHAROZE.....	45
5. ZAKLJUČCI	47
6. LITERATURA	49

1. UVOD

Med je sladak, gust i viskoznan proizvod specifičnog okusa i mirisa. Od davnina je poznat čovjeku te samim time je i od davnina prisutan u ljudskoj prehrani. Oduvijek je bio vrlo cijenjen, a razlozi za to su višestruki. Naime med, kao i ostali pčelinji proizvodi, predstavlja dragocjenu riznicu raznih ljekovitih sastojaka koji imaju blagotvoran učinak na ljudsko zdravlje. Među se pripisuju antibakterijska, antioksidacijska, antivirusna, antikancerogena te mnoga druga ljekovita svojstva. Osim toga, med služi kao prirodni zaslađivač i prirodni konzervans. Med je nezamjenjiv dar prirode i prijatelj čovjekovog zdravlja. Upravo zbog tih činjenica kao i zbog sve većeg razvoja industrije i potrošačkog načina života koji neprekidno sve više zagađuju okoliš te samim time negativno utječu na pčelinje zajednice, med te ostale pčelinje proizvode, današnji potrošači s pravom zahtijevaju da med bude slobodan od štetnih tvari te da odgovara svim zahtjevima iz pravilnika kako bi bili sigurni u njegovu ispravnost i zdravstvenu učinkovitost. Zbog zaštite potrošača, ali i zbog stjecanja novih saznanja o medu koja se mogu primijeniti tijekom cijele njegove proizvodnje, skladištenja i primjene, vrlo je važno redovito kontrolirati kvalitetu meda. Fizikalno – kemijska i senzorska svojstva glavna su obilježja u razumijevanju kvalitete meda, a upravo o njima te o njihovom određivanju reći će se nešto više u ovome radu.

Cilj ovog rada je odrediti fizikalno – kemijske parametre u 38 uzoraka uniflornog meda, odnosno u 20 uzoraka bagremovog meda i 18 uzoraka kestenovog meda iz 2019. godine, s područja Republike Hrvatske. Na temelju dobivenih vrijednosti procijenit će se kvaliteta ispitanih uzoraka s obzirom na zahtjeve propisane Pravilnikom o medu (Pravilnik, 2015). Osim toga, utvrdit će se i sličnosti i razlike unutar svakog parametra s obzirom na vrstu uniflornog meda te će se dobiveni rezultati dodatno usporediti s rezultatima sličnih istraživanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA MEDA

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

2.2. VRSTE I PODJELA MEDA

Postoji veliki broj različitih vrsta meda, a osnovna podjela meda je s obzirom na podrijetlo i s obzirom na način proizvodnje i/ili prezentiranja.

Osnovne vrste meda su:

I. Prema podrijetlu:

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

II. Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:

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

- pekarski med: je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može: imati strani okus ili miris, ili biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015).

2.2.1. Cvjetni ili nektarni med

Cvjetni ili nektarni med je med kojeg proizvode pčele od nektara medonosnih biljaka različitih vrsta (bagrem, kadulja, lavanda, livadno bilje i dr.). Nektar je sladak sok koji u cvjetovima biljaka izlučuju žlijezde nektarije. Nektar sadrži: vodu (od 28 do 97 %), šećere (od 3 do 72 %), mineralne tvari, eterična ulja, organske kiseline, dušikove spojeve, vitamine, tvari boje i zrnca peluda (Kapš, 2013). Pretvaranje nektara u med započinje još u pčeli kad ga sakupi i nosi u košnicu, a nakon toga odvija se u košnici. Ono se sastoji uglavnom od uklanjanja suvišne vode i razgradnje saharoze u jednostavnije šećere glukozu i fruktozu, a u pravilu traje 4 do 5 dana. Nakon toga zreo med pčele poklapaju.

Nektarni med može biti monoflorni ili poliflorni. Monoflorni med dobije se ukoliko pčele prilikom sakupljanja nektara obilaze uglavnom biljke iste vrste. Takav med u netopivom sedimentu sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca iste biljne vrste. Međutim, postoje i iznimke od toga, a odnose se na med od pitomog kestena (*Castanea sativa Mill.*) gdje udio peludnih zrnaca u netopivom sedimentu mora iznositi najmanje 85 %, med od uljane repice (*Brassica napus L.*) – 60 %, med od facelije (*Phacelia tanacetifolia Benth.*) – 60 %, med od lipe (*Tilia spp.*) – 25 %, med od bagrema (*Robinia pseudoacacia L.*) – 20 %, med od metvice (*Mentha spp.*) – 20 %, med od vrijeska (*Calluna vulgaris L.*) – 20 %, med od primorskog vriska (*Satureja montana L.*) – 20 %, med od maslačka (*Taraxacum officinale Weber*) – 20 %, med od ružmarina (*Rosmarinus officinalis L.*) – 20 %, med od kadulje (*Salvia officinalis L.*) – 15 %, med od planike (*Arbutus unedo L.*) – 10 %, med od agruma (*Citrus spp.*) – 10 % i med od lavande (*Lavandula spp.*) – 10 % (Pravilnik, 2009).

Poliflorni med jest mješavina meda različitih vrsta. Nastaje u slučaju kada pčele sakupljaju nektar s različitih vrsta biljaka. Također, postoji i tzv. miješani med koji predstavlja mješavinu nektarnog meda i medljikovca.

Najznačajnije vrste cvjetnog ili nektarnog meda su:

- **Amorfin med** – amorfa (*Amorfa fruticosa L.*) cvate na početku lipnja, oko 15 dana, odmah poslije bagrema. Amorfa rijetko kad zamede, možda u deset godina jednom.

Zbog svojeg sastava amorfin med posebno je cijenjen te se mnogo traži za ljudsku upotrebu. Amorfin med je tamnocrvenkast, dobar i ugodan za jelo (Šimić, 1980)

- **Bagremov med** – bagremu (*Robinia pseudoacacia L.*) po vrijednosti za pčelarstvo, pripada prvo mjesto. Cvatnja bagrema odvija se u prvoj polovici svibnja, a na jednom mjestu bagrem cvati 10 do 12 dana. Bagrem može dobro mediti kad rano procvjeta, a i onda kad cvate kasnije. Važno je samo da u cvatnji ne prozebe, da je bogat cvijetom i da za vrijeme cvatnje vlada lijepo i toplo vrijeme. Na medenje bagrema također utječe i sastav tla, klima i nadmorska visina. Čist bagremov med, bez drugih primjesa, vrlo je svijetao, staklasto proziran, gotovo bezbojan. Slabog je mirisa, vrlo blagog i ugodnog okusa. Zreo bagremov med je gust. Sadrži više fruktoze od glukoze, pa se vrlo dugo drži u tekućem stanju, do godinu dana (Šimić, 1980)
- **Kaduljin med** – rana kadulja (*Salvia officinalis L.*) počinje cvasti na koncu travnja ili na početku svibnja. Cvatnja pojedinih grmova traje oko 20 dana. Kadulja je vrlo medovita biljka; ona je nakon bagrema najvrednija pčelinja paša. Kadulja najbolje medi kad je toplo vrijeme, s dosta vlage u zraku. Kadulja je ljekovita biljka, pa se tako i med od kadulje uzima kao jedan od najvrednijih. Kaduljin med je svijetložut, malo zelenkast. Finog je, ugodnog do malo gorkog okusa. Ima izrazit miris po cvijetu biljke. Kristalizira se u srednje krupne kristale, ali ni onda ne bude pretvrd (Šimić, 1980)
- **Kestenov med** – kesten (*Castanea sativa Mill.*) počinje cvasti sredinom lipnja. Bolja je uvijek ranija cvatnja kestena nego kasna. Cvatnja pojedinog stabla kestena traje oko 10 dana. Na početku cvatnje kesten odmah ne zamedí. Najprije daje pelud, a za 5 – 6 dana i nektar. Medenju odgovara toplo vrijeme, bez vjetra, s dovoljno vlage u zraku. Kestenov med je tamne boje, vrlo jakog mirisa po samoj biljci. Slatkog je do trpko – gorkog okusa, zbog čega ga potrošači redovito ne uzimaju (Šimić, 1980)
- **Lavandin med** - lavanda (*Lavandula L.*) cvate u lipnju i srpnju, a cvatnja traje oko 30 dana. Nepovoljno vrijeme može skratiti cvatnju. Ubraja se među najmedonosnije biljke. Lavanda odlično medi, ali nema peluda. Lavandin med je svijetložut, bistar i proziran. Vrlo je jakog mirisa po biljci. Ugodnog je, ali malo preoštrg okusa, pa ga neki potrošači zbog toga ne vole (Šimić, 1980)

- **Lipin med** - lipa (*Tilia L.*) cvate od polovine lipnja do polovine srpnja. Medenju lipe pogoduju zaštićena staništa u kotlinama gdje zrak stagnira i ne otječe. Nadalje, potrebni su topli i lijepi dani s dovoljno vlage u zraku. Lipov med je blago žut do zelenkast. Vrlo je jakog mirisa po cvijetu. Ugodnog je, slatkog do oštrog okusa, ali malo gorči. Kristalizira se za jedan do dva mjeseca, tvoreći sitne kristale (Šimić, 1980)
- **Livadni med** – je med dobiven od različitog livadnog cvijeća. U njemu se može naći medljike, lipe, unosa s raznih korova ili čega drugoga što u isto vrijeme cvati. Po boji livadni med varira od svijetle do tamno žute, a i kristalizira se brže ili sporije, prema biljkama s kojih je sabran. U trgovinama se prodaje pod nazivom cvjetni med (Šimić, 1980)
- **Ružmarinov med** – ružmarin (*Rosmarinus officinalis L.*) je vrlo medonosna biljka. Cvati, manje ili više, veći dio godine, od rujna pa do svibnja. Ružmarinov med je svijetao, proziran i bistar, kao ulje. Bez mirisa je, ugodnog i blagog okusa. Dosta brzo se kristalizira u fine sitne kristale. U čvrstom stanju je potpuno bijel (Šimić, 1980).

2.2.2. Medljikovac

Medljikovac ili medun jest med što ga pčele proizvode od medne rose (crnogorice ili bjelogorice). Medna rosa ili medljika je slatka i ljepljiva prevlaka na biljnim listovima koju izlučuju proizvođači medne rose – lisne uši, štitne uši i cvrčci. Tu mednu rosu sa listova i iglica različitog drveća sakupljaju pčele i od nje proizvode medljikovac. Medna rosa sadrži oko 5 do 18 % suhe tvari pri gustoći 1,0 do 1,3 i kiselosti (pH) 5,1 do 7,9. Sadržaj dušika u suhoj tvari je 0,2 do 1,8 %, a šećera od 90 do 95 % (Kapš, 2013).

Medljikovac se prema podrijetlu dijeli na onaj koji dolazi od crnogoričnog drveća (jela, smreka, bor, ariš) i onaj koji dolazi od bjelogoričnog drveća (bukva, hrast, lipa). Medljikovac se od cvjetnog meda razlučuje metodom električne vodljivosti, koja mora biti veća od 1,00 ms cm⁻¹.

Najznačajnije vrste medljikovca su:

- **Hrastov medljikovac** – tamnocrvene je boje, gust, rastezljiv, teško se vrca iz saća. Slabog je mirisa po soku hrasta. Oporog je okusa i pali u grlu.

- **Jelov medljikovac** – tamnozeleno je boje, miriše po smoli crnogorice, ugodan je za jelo.
- **Smrekov medljikovac** – tamno je jantarne boje s crvenkastom nijansom, bez zelenog odsjaja, intenzivnog je mirisa po smoli (Šimić, 1980).

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med je namirnica koja sadrži oko 200 različitih tvari (Escuredo i sur., 2013), a sastoji se uglavnom od šećera i vode te u manjem postotku od ostalih tvari poput bjelančevina, enzima, organskih kiselina, vitamina, minerala, pigmenata, fenolnih spojeva, velikog broja hlapivih spojeva te čvrstih čestica dospjelih u med tijekom njegova sakupljanja. Sastav, boja, aroma i okus meda uglavnom ovise o vrsti cvijeća, geografskoj regiji, klimi i vrstama pčela koje sudjeluju u njegovoj proizvodnji, ali i o vremenskim uvjetima, obradi, rukovanju, pakiranju te vremenu skladištenja meda (Escuredo i sur., 2014). Štoviše, med je namirnica u kojoj tijekom skladištenja dolazi do mnogih promjena u kemijskom sastavu. To su očekivane promjene koje se obično događaju zbog različitih kemijskih reakcija do kojih pritom dolazi, poput reakcija fermentacije, oksidacije i reakcija do kojih dolazi prilikom termičke obrade, a koje uzrokuju promjene sastojaka meda (Moreira i sur., 2010).

Općenito, glavnu karakteristiku medu daju šećeri, a ostali sastojci koji se nalaze u manjim količinama određuju razlike između raznih vrsta meda (boja, okus i aroma) (Vahčić i Matković, 2009). Kako je med u potpunosti prirodan proizvod kojeg proizvode pčele te s obzirom na to da potpuna struktura meda još uvijek nije poznata, industrijska proizvodnja meda nije moguća. To, kao i činjenica da zapravo ne postoje dva uzorka meda koja su identična, čini med unikatnim proizvodom.

2.3.1. Ugljikohidrati

Šećeri čine 95 – 97 % ukupne suhe tvari u medu (Alvarez – Suarez i sur., 2010). Na monosaharide otpada 75 % svih šećera koji se nalaze u medu, na disaharide 10 do 15 %, a ostatak čine ostali šećeri (da Silva i sur., 2015). Najzastupljenija je fruktoza s udjelom od 33,3 – 40,0 %, a iza nje je glukoza s prosječnih 30,3 (25,2 – 35,3) %. Treća po udjelu je disaharid saharoza koje ima između 0,4 – 10,1 %, a od ostalih disaharida u medu se mogu naći maltoza, izomaltoza, maltuloza i drugi (Mujić i sur., 2014). Identificirano je i 12 oligosaharida u medu, a to su: erloza, panoza, centoz, izopanoza, melecitoza, α - i β - izomaltiozoglukoza,

maltotrioza, 1 – kestoza, rafinoza, izomaltotrioza i izomaltopentoza (Sanz i sur., 2004). Disaharidi i trisaharidi poput saharoze i maltotrioze hidroliziraju se enzimski na monosaharide (da Silva i sur., 2015). Koncentracija fruktoze i glukoze, kao i omjer među njima, korisni su pokazatelji kod klasifikacije monoflornih medova (Kaškoniene i sur., 2010). Sastav šećera u medu uglavnom ovisi o botaničkom podrijetlu meda (vrsti cvijeća koje pčele koriste) i zemljopisnom podrijetlu, a na njega utječu klima, način prerade i skladištenje (Escuredo i sur., 2014). Šećeri prisutni u medu odgovorni su za svojstva poput energetske vrijednosti, viskoznosti, higroskopsnosti i kristalizacije (Kamal i Klein, 2011).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju mora sadržavati najmanje 60 g glukoze i fruktoze (reducirajućih šećera) u 100 g meda, dok medljikovac te mješavine medljikovca i cvjetnog meda moraju sadržavati najmanje 45 g reducirajućih šećera u 100 g meda. Također, prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), najviša dozvoljena količina saharoze u medu smije iznositi 5 g u 100 g meda, dok za med od bagrema (*Robinia pseudoacacia*), lucerne (*Medicago sativa*), *Banksia menziesii*, slatkovine (*Hedysarum spp.*), eukaliptusa (*Eucalyptus camadulensis*), *Eucryphia lucida*, *Eucryphia milligani* i agruma (*Citrus spp.*) vrijedi količina od najviše 10 g saharoze u 100 g meda.

2.3.2. Voda

Voda je jedan od najznačajnijih sastojaka u medu, a po zastupljenosti se nalazi na drugom mjestu. Udio vode se kreće između 15 i 23 %. Udio vode utječe na kristalizaciju, viskoznost, specifičnu težinu, ali najznačajniji utjecaj ima tijekom čuvanja meda jer je med higroskopan, a udio vode definira stabilnost meda i njegovu otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) (Mujić i sur., 2014). Veći postotak vode dovodi do sporije kristalizacije, no može izazvati fermentaciju i neupotrebljivost za prehranu (Laktić i Šekulja, 2008). Budući da udio vode određuje stabilnost meda te njegovu otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) tijekom čuvanja, voda se smatra najvažnijim parametrom kakvoće meda (Bogdanov i sur., 1999).

Vrsta meda ne utječe na sadržaj vode u medu, razlike su dosta male od vrste do vrste. Udio vode u medu je promjenjiva komponenta, a ovisi o promjenama sadržaja vlage u zraku u uvjetima čuvanja meda. Udio vode ovisan je o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, snazi pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima pri preradi i čuvanju, kao i o botaničkom porijeklu meda (Mujić i sur., 2014).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju smije sadržavati najviše 20 % vode, osim ako se radi o medu od vrijeska (*Calluna vulgaris*) ili o pekarskom medu kada maksimalna količina vode smije iznositi 23 %.

2.3.3. Bjelančevine i aminokiseline

Med je siromašan dušičnim tvarima (0,2 – 0,3 %) odnosno one su prisutne u tragovima. Zastupljene su u obliku aminokiselina i bjelančevina različitog porijekla, dijelom već prisutnih u nektaru i medljici, a dijelom sadržanih u peludu koji se nalazi u medu (Mujić i sur., 2014). Bjelančevine i aminokiseline u medu mogu biti i biljnog i životinjskog podrijetla. Bjelančevine u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, malih laganih čestica proteina koje lebde u medu, a utječu na formiranje nekih svojstava meda poput stvaranja pjene i zračnih mjehurića, tamnjenje, zamućenje ili kristalizaciju meda (Vahčić i Matković, 2009).

Najzastupljenija aminokiselina u medu i peludi je prolin. Prolin uglavnom nastaje u žlijezdama slinovnicama pčela (*Apis mellifera* L.) prilikom pretvorbe nektara u med (da Silva i sur., 2016). U medu na prolin otpada 50 – 85 % svih aminokiselina (Truzzi i sur., 2014). Prolin se koristi kao kriterij za ocjenu zrelosti meda, a u nekim slučajevima i kao pokazatelj patvorenja meda šećerom. Kao granična minimalna vrijednost prolina u čistom medu prihvaćena je vrijednost od 180 mg/kg (Manzanares i sur., 2014).

Osim prolina, u medu je prisutno još 26 aminokiselina, a njihovi relativni udjeli ovise o podrijetlu (nektar ili medun) (Alvarez – Suarez i sur., 2010). Druge aminokiseline prisutne u medu uključuju glutaminsku kiselinu, asparaginsku kiselinu, glutamin, histidin, glicin, treonin, β – alanin, arginin, α - alanin, γ - aminomaslačnu kiselinu, tirozin, valin, metionin, cistein, izoleucin, leucin, triptofan, fenilalanin, ornitin, lizin, serin, asparagin i alanin (Kečkeš i sur., 2013) od čega su najzastupljenije glutaminska kiselina, alanin, fenilalanin, tirozin, leucin i izoleucin (Di Girolamo i sur., 2012). Kako je pelud glavni izvor aminokiselina u medu, aminokiselinski profil meda zapravo bi mogao biti parametar za utvrđivanje podrijetla meda (Alvarez – Suarez i sur., 2010).

2.3.4. Enzimi

Enzimi u medu koji potječu djelom iz nektara, medne rose ili cvjetnog praha većinom su izlučevine pčelinjih žlijezda. Podneblje, vlažnost, tlo i vrsta biljaka utječu na količinu

enzima u nektaru. Enzimi sudjeluju u dozrijevanju meda, odnosno pri pretvorbi nektara i medne rose u med (Kapš, 2013). Med sadrži malene količine različitih enzima, a tri najvažnija enzima u medu su diastaza (α -amilaza), invertaza (α -glukozidaza) i glukoza-oksidaža. Osim njih u medu još nalazimo i enzime katalazu, kiselu fosfatazu, esterazu i druge.

Diastaze su skupina amilolitičkih enzima koji uključuju α - i β -amilaze. α -amilaze sudjeluju u razgradnji velikih molekula škroba na dekstrine dok β -amilaze razgrađuju škrob na disaharid maltozu (Mujić i sur., 2014). Diastaza je vrlo važna u analitici meda i jedna je od faktora na temelju kojeg se ocjenjuje kvaliteta meda. Diastaza i invertaza se u Europi najčešće koriste kao mjerilo svježine meda jer je njihova aktivnost smanjena u starom medu i medu podvrgnutom zagrijavanju (Oddo i sur., 1999).

Najvažniji enzim u medu je invertaza, koja je važna za dozrijevanje meda, a u ljudskom organizmu pretvara običan šećer (tršćani ili repičin) u jednostavne šećere. Razgrađuje se pri zagrijavanju na 45°C do 70°C (Kapš, 2013).

Glukoza oksidaža važan je enzim u procesu nastajanja meda. Izvor glukoza oksidaze su ždrijelne žlijezde pčela, a pčele ga dodaju tijekom sazrijevanja meda (Mujić i sur., 2014). Glukoza oksidaža pretvara glukozu u δ -glukonolakton koji se dalje hidrolizira u glukonsku kiselinu. Pored δ -glukonolaktona, glukoza oksidaža stvara i vodikov peroksid koji ima baktericidno djelovanje (Moreira i sur., 2007). Aktivnost glukoza oksidaze jako varira, stoga taj enzim nije primjeren indikator kojim bi se određivala pregrižanost meda (Kapš, 2013).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), aktivnost najotpornijeg enzima diastaze, izražena kao dijastazni broj, ne smije biti manja od 8. Također, prema tom Pravilniku, kod meda s prirodno manjom prisutnošću enzima (primjerice citrusni med), dijastazni broj ne smije biti manji od 3. Određivanje dijastazne aktivnosti (po Schadeu) definirano je kao količina enzima koji razgradi 0,01 grama škroba do propisane konačne točke u jednom satu pri 40°C pod propisanim uvjetima.

2.3.5. Organske kiseline

Organske kiseline u medu povezane su sa bojom i okusom meda te kemijskim svojstvima kao što su kiselost, pH-vrijednost i električna vodljivost. Svi medovi su općenito blage kiselosti zbog svega otprilike 0,57 % organskih kiselina prisutnih u njemu (Karabagias i sur., 2014). Te organske kiseline dobivaju se iz šećera enzimima koje luče pčele pri pretvaranju nektara u med ili se dobivaju izravno iz nektara (Cherchi i sur., 1994).

Najzastupljenija kiselina u medu je glukonska kiselina. Njena prisutnost u medu potječe od enzima glukoza oksidaze koju pčele osiguravaju tijekom zrenja meda (Karabagias i sur., 2014). Osim glukonske kiseline, limunska kiselina također je prisutna u medu, a koncentracije tih dviju kiselina koriste se kao pouzdan parametar kod razlikovanja cvjetnog meda od medljikovca (Mato i sur., 2006).

Uz glukonsku i limunsku kiselinu u medu su još prisutne i kiseline kao što su mravlja, maslačna, mliječna, octena, vinska, jabučna, oksalna, benzojeva i piroglutaminska kiselina. Općenito, sadržaj organskih kiselina niži je u svijetlijim nego u tamnijim vrstama meda (Mujić i sur., 2014).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju smije sadržavati maksimalno 50 mEq slobodnih kiselina na 1000 grama meda.

2.3.6. Minerali

Mineralne tvari u medu nalaze se u vrlo maloj količini. Sadržaj minerala u medu kreće se od 0,04 % u svijetlim medovima pa do 0,2 % u tamnim medovima (Alqarni i sur., 2012). Koliko će mineralnih tvari u medu biti najviše ovisi o njegovom botaničkom porijeklu, ali također i o klimatskim uvjetima i sastavu tla na kojemu je rasla medonosna biljka. Karakterističan sustav tla određene regije očituje se i u mineralnom sastavu medonosne biljke odnosno mineralnom sastavu njenog nektara i peluda. Stoga se udio i sustav mineralnih tvari u medu često koristi u određivanju botaničkog i geografskog porijekla meda (Stankovska i sur., 2008; Nanda i sur., 2009).

Med sadrži čitav niz mineralnih tvari, a prevladavaju kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u malim količinama prisutni su još bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Od svih nabrojanih elemenata, najzastupljeniji je kalij koji čini od 25 % do 50 % ukupnog udjela mineralnih tvari, a zajedno s natrijem, kalcijem i fosforom najmanje 50 % (Hernandez i sur., 2004).

Mineralne tvari, za razliku od vitamina i aminokiselina, ne podliježu razgradnji prilikom izlaganja toplini, svjetlu, oksidansima, ekstremnim pH-vrijednostima ili drugim faktorima koji utječu na organske hranjive tvari (da Silva i sur., 2015). Zbog toga, njihove koncentracije u medu se s vremenom ne mijenjaju.

2.3.7. Vitamini

Med sadrži vrlo malu količinu vitamina i ta količina vitamina nije značajan izvor vitamina za čovjeka. Pelud i nektar glavni su izvori vitamina u medu pa zastupljenost pojedinih vitamina ponajviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda. U medu nalazimo vitamine B skupine u nešto značajnijoj količini te vitamin C i vitamin K (Vahčić i Matković, 2009). Od vitamina iz B skupine u značajnijoj količini prisutni su tiamin (B1), riboflavin (B2), niacin (B3), pantotenska kiselina (B5), piridoksin (B6), biotin (B8) i folna kiselina (B9) (da Silva i sur., 2015). Određivanje vitamina C u medu nestabilan je pokazatelj iz razloga što je vitamin C vrlo osjetljiv na kemijsku i enzimsku oksidaciju te ima ubrzanu stopu promjene uslijed različitih čimbenika kao što su svjetlost, kisik ili toplina (Leon – Ruiz i sur., 2013). U nekim vrstama meda možemo pronaći i određene količine vitamina E (Balen, 2003).

Komercijalna filtracija meda može uzrokovati smanjenje udjela vitamina zbog gotovo potpunog uklanjanja peludi. Drugi čimbenik koji uzrokuje gubitak vitamina u medu je oksidacija askorbinske kiseline vodikovim peroksidom proizvedenim djelovanjem enzima glukoza oksidaze (Ciulu i sur., 2011). Također, količina vitamina ovisi i o zrelosti meda i o načinu na koji se postupa s medom prilikom njegova čuvanja (Balen, 2003).

2.3.8. Fitokemikalije

Fitokemikalije su skupina biološki aktivnih nehranjivih tvari iz bilja. One u med dolaze iz biljaka s kojih pčele sakupljaju nektar ili mednu rosu. Iako nisu esencijalne tvari za funkcioniranje ljudskog organizma, fitokemikalije pomažu u borbi i prevenciji od razvoja i nastanka različitih bolesti, balansirajući ili stimulirajući određene tjelesne funkcije. Neke fitokemikalije imaju samo jednu značajku dok druge imaju više mehanizama korisnog djelovanja. Neka od njihovih svojstva su da npr. služe kao antioksidansi, imaju antibakterijsko, antivirusno, termogeno te druga djelovanja i funkcije.

Od različitih vrsta fitokemikalija prisutnih u medu, sadržaj fenola i flavonoida je relativno najveći. Glavne skupine flavonoida u medu su flavoni, flavonoli i flavanoli. Flavonole predstavljaju kvarcetin, kempferol, miricetin, galangin i izoramnetin, a flavonone pinocembrin, pinobanksin, pinostrobin, naringenin, hesperetin i eriodiktiol. Što se tiče fenolnih kiselina, med najviše sadrži benzojevu i cimetnu kiselinu te njihove estere. U Europskim medovima nađeno je 18 fenolnih kiselina, a njihova zastupljenost i sadržaj u medu jako variraju ovisno o botaničkom porijeklu meda (Kapš, 2013).

2.3.9. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Hidroksimetilfurfural (HMF) je heterociklički organski spoj, topiv u vodi, koji se dobiva iz šećera, naročito fruktoze. Vrlo niske koncentracije HMF-a prirodno su prisutne u svježem medu jer HMF uglavnom nastaje tijekom kiselinom katalizirane dehidracije heksoza ili kao međuprodukt u Maillardovim reakcijama tijekom toplinske obrade meda (Capuano i Fogliano, 2011). Osim temperature, stvaranju HMF-a doprinose i drugi uvjeti skladištenja poput upotrebe plastičnih i metalnih spremnika te vlage. Visok sadržaj HMF-a u medu također može biti pokazatelj dodavanja invertnih sirupa (Tosun i sur., 2013). Formiranje HMF-a ovisi i o vrsti šećera, pH, aktivitetu vode te koncentraciji dvovalentnih kationa prisutnih u mediju (Biluca i sur., 2014). Zbog toga, niske koncentracije HMF-a u medu smatraju se odličnim pokazateljem svježine meda dok visoke koncentracije HMF-a upućuju na loše uvjete skladištenja, prekomjernu toplinsku obradu ili moguće patvorenje meda drugim šećerima ili šećernim sirupima.

Također, koncentracija HMF u medu se mjeri i zbog toga što je HMF onečišćivač s potencijalnim štetnim djelovanjem. Iako nije potpuno poznato da li izloženost čovjeka HMF-u predstavlja potencijalni zdravstveni rizik (Islam i sur., 2014), ispitivanja koja su provedena in vitro pokazala su da HMF posjeduje citotoksično, mutageno, kancerogeno i genotoksično djelovanje (Teixido i sur., 2006). Zbog svih navedenih činjenica vrlo je važno određivanje koncentracije HMF-a u medu prije njegova stavljanja na tržište.

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju smije sadržavati maksimalno 40 mg kg^{-1} HMF-a dok medovi koji su označeni podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova smiju sadržavati do 80 mg kg^{-1} HMF-a.

2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

U fizikalna svojstva meda ubrajamo viskoznost, kristalizaciju, higroskopnost, električnu vodljivost, optičku aktivnost, indeks refrakcije i specifičnu masu. Fizikalna svojstva meda najviše ovise o kemijskom sastavu meda. S obzirom da svaki med ima svoj specifičan kemijski sastav tako se i fizikalna svojstva medova mogu međusobno znatno razlikovati. Pojedini sastojci meda mogu utjecati samo na određeno svojstvo meda, a mogu utjecati istovremeno i na više njih. Tako primjerice sadržaj vode utječe na fizikalna svojstva

meda poput viskoznosti, kristalizacije i specifične mase (Escuredo i sur., 2014), ali i na mnoga druga svojstva koja ne spadaju u fizikalna. Optička aktivnost je povezana sa sastavom i udjelom pojedinih ugljikohidrata, a električna vodljivost ovisi o udjelu mineralnih tvari (Lazaridou i sur., 2004).

2.4.1. Viskoznost

Viskoznost je jedno od temeljnih karakteristika meda te jedno od glavnih fizikalnih svojstava meda. Najjednostavnije rečeno, viskoznost predstavlja otpor tekućine prema tečenju. Na viskoznost meda utječu temperatura, sadržaj vode te prisutnost kristala i koloidnih čestica u medu (Yanniotis i sur., 2006). Porastom temperature viskoznost meda se smanjuje jer ima manje molekularnog trenja i hidrodinamičke sile su slabije. Viskoznost meda se povećava kod temperatura ispod 15 °C (Vahčić i Matković, 2009). Također, što je veći udio vode u medu to je viskoznost manja. Osim toga, veći udio disaharida i trisaharida te dekstrina utječe na povećanje viskoznosti meda (Assil i sur., 1991). Viskoznost meda vrlo je značajan tehnički parametar proizvodnje jer direktno utječe na protočnost meda tijekom ekstrakcije, taloženja, procjeđivanja, miješanja i pakiranja u ambalažu (Mujić i sur., 2014). Općenito, medovi koji imaju visok stupanj viskoziteta opisuju se kao kvalitetniji.

2.4.2. Kristalizacija

Kristalizacija je prirodan proces koji se javlja u medu. Kristalizacija je vrlo važno svojstvo meda koje nema utjecaja na njegovu kvalitetu osim što med koji je kristalizirao je loše prihvaćen od strane potrošača. Proces kristalizacije meda obično započinje u roku od tjedan ili mjesec dana od vrcanja, a u vrlo rijetkim slučajevima čak i isti dan nakon njegova vrcanja (Anonymous). Iznad 25°C i ispod 5°C med neće kristalizirati. Optimalna temperatura kristalizacije je oko 14°C, ali prisustvo, primjerice, peluda ili drugih krutih čestica uzrokuje bržu kristalizaciju (Mujić i sur., 2014). Vrijeme potrebno da med kristalizira najviše ovisi o omjeru fruktoze i glukoze u njegovu sastavu (F/G) (Laos i sur., 2011). Medovi koji dugo vremena ne kristaliziraju imaju omjer F/G veći od 1,33, dok oni čiji je omjer manji od 1,11 kristaliziraju vrlo brzo (Smanalieva i Senge, 2009). Brzina kojom će doći do kristalizacije glukoze u medu također ovisi i o omjeru glukoze i vode (G/W) (Escuredo i sur., 2014). Do spore kristalizacije meda dolazi kada je omjer G/W manji od 1,7 dok kada je taj omjer veći od 2,0 doći će do brze i potpune kristalizacije (Dobre i sur., 2012). Također, što je veći udio glukoze, a manji udio vode u medu, to će kristalizacija biti brža (Escuredo i sur., 2014). Udio

vode prema tome također znatno utječe na kristalizaciju meda. Kristalizacijom med mijenja izgled, tj. mijenja mu se boja, postaje svjetliji, gubi prozirnost te mu se mijenja i okus.

2.4.3. Higroskopnost

Higroskopnost meda predstavlja njegovo svojstvo da upija i zadržava vodu iz okoline. Med pokazuje visoku higroskopnost. Visoku higroskopnost med duguje velikoj količini fruktoze koja je higroskopnija od glukoze i drugih šećera (Mujić i sur., 2014). Zbog velike viskoznosti meda gibanje apsorbirane vode s površinskih slojeva u unutrašnjost meda vrlo je sporo tako da se promjene koje nastaju zbog higroskopnosti očituju uglavnom samo na površini (Vahčić i Matković, 2009). Higroskopnost meda najviše je problematična tijekom skladištenja meda u vlažnim prostorijama jer ako se med dobro ne zatvori može doći do povećanja sadržaja vode u medu što onda posljedično dovodi do bržeg kvarenja i fermentacije.

2.4.4. Električna vodljivost

Električna vodljivost predstavlja karakteristiku neke tvari da provodi električnu struju. Električna vodljivost meda povezana je sa sadržajem pepela (mineralnih tvari) i kiselosti meda, otkrivajući prisutnost iona, organskih kiselina i proteina (Yucel i Sultanoglu, 2013); dakle, što je njihov sadržaj veći to je veća i električna vodljivost. Električna vodljivost je pokazatelj koji se često koristi u kontroli kvalitete meda za razlikovanje cvjetnih medova od medljikovca (Karabagias i sur., 2014).

Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015), med koji se stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju mora imati vrijednost električne vodljivosti manju od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$, odnosno ako se radi o medljikovcu i medu od kestena te njihovim mješavinama tada ta vrijednost mora biti najmanje $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Iznimke kojima su dopuštene varijacije u vrijednostima električne vodljivosti su: planika (*Arbutus unedo*), vrijes (*Erica* spp.), eukaliptus (*Eucalyptus* spp.), lipa (*Tilia* spp.), vrijesak (*Calluna vulgaris*), manuka (*Leptospermum scoparium*) i čajevac (*Melaleuca* spp.).

2.4.5. Optička aktivnost

Kao otopina šećera, med ima svojstvo zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. Kut zakretanja ovisan je o vrsti i udjelu ugljikohidrata u medu (Mujić i sur., 2014). Fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo (negativna rotacija), a glukoza, svi disaharidi,

trisaharidi i viši oligosaharidi u desno (pozitivna rotacija). Ukupna optička rotacija ovisi o koncentraciji različitih šećera u medu (Bogdanov i sur., 2004). Nektarni med zbog većeg udjela fruktoze zakreće svjetlost u lijevo, odnosno pokazuje negativnu optičku aktivnost dok medljikovac zbog većeg udjela oligosaharida, ponajviše melecitoze i erloze, zakreće svjetlost u desno, tj. pokazuje pozitivnu optičku aktivnost (Vahčić i Matković, 2009). Upravo zbog toga, optička aktivnost ponekad se koristi za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca, a može pomoći i kod klasifikacije različitih uniflornih medova.

2.4.6. Indeks refrakcije

Indeks refrakcije je u direktnoj vezi s udjelom vode odnosno udjelom suhe tvari u medu. Mjeri se refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Mjerenje se provodi najčešće pri 20°C (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.7. Specifična masa

Specifična masa meda predstavlja omjer mase meda prema masi iste količine vode. Direktno je povezana s postotkom vode u medu. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda viša je od 1,42 (Vahčić i Matković, 2009).

2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

U senzorska svojstva meda spadaju boja, miris, aroma, okus te sveukupan izgled meda. To su svojstva koja najviše privlače kupce te su ključna prilikom odabira meda. Senzorska svojstva meda ovise o biljnom porijeklu meda te o uvjetima prerade i čuvanja (Mujić i sur., 2014). Analiza senzorskih svojstava je neizostavna u procjeni kakvoće meda. Kod monoflornih medova karakteristike okusa i arome svojstvene su određenoj biljnoj vrsti dok poliflorni medovi imaju različit okus, miris i aromu.

Rezultati senzorskog ispitivanja mogu ukazati i na neka patvorenja meda kao što su patvorenje dodavanjem šećera, dobivanje meda hranjenjem pčela šećerom te deklariranje pogrešne vrste meda s obzirom na botaničko podrijetlo. Također je moguće utvrditi i kontaminaciju stranim tvarima kao što su sredstva protiv moljaca, repelenti te miris i okus dima (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.1. Boja meda

Boja meda može varirati od bezbojnih i vrlo svijetlih blijedožutih tonova pa do gotovo crnih jantarnih tonova, no najčešći su svijetlo žuti, crvenkasti i smečkasti tonovi. U mnogim zemljama cijena meda povezana je upravo s njegovom bojom. Svijetlo obojeni medovi obično imaju veću vrijednost i cijenu te su traženiji od strane kupaca iako i tamni medovi su vrlo cijenjeni u određenim regijama. Boja meda općenito je jedan od parametara koji najviše varira, a uglavnom je određena botaničkim podrijetlom. Boja meda je ovisna o udjelu mineralnih tvari, cvjetnog praha, kiselosti (vrijednosti pH) i prisutnosti pigmenata koji medu daju određenu boju i utječu na njenu intenzivnost. Boja meda ovisi i o nečistoćama u nektaru i o stupnju kristalizacije (Kapš, 2013). Uslijed kristalizacije med postaje svjetliji jer su glukozni kristali bijele boje dok tijekom čuvanja na višim temperaturama med potamni. Med je zabranjeno bojiti bilo kakvim bojama.

2.5.2. Miris i aroma meda

Aromatske kiseline pridonose specifičnom okusu i mirisu meda. Aroma pojedinog meda ovisna je o biljnoj paši, o zdravstvenoj ispravnosti meda i higijeni pri vrcanju meda. U medu je pronađeno oko 50 tvari koje su uključene u oblikovanje arome: uz hlapive aromatične tvari tu su i tzv. nehlapive tvari: kiseline, slatki alkoholi, glicerol, fenolne i mineralne tvari (Kapš, 2013). Na sadržaj tvari koje su nosioci arome utječu i način dorade i skladištenja meda. Za miris su odgovorne hlapljive komponente koje stajanjem ili zagrijavanjem često nestanu (karbonilni spojevi, alkoholi, esteri). Neke vrste meda nemaju specifičan miris i aromu, dok neke, poput kestena i lavande karakterizira miris i aroma po medonosnoj biljci (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.3. Okus meda

Okus meda povezan je i s aromom i mirisom meda. Dominantni okus meda je njegova slatkoća koja proizlazi iz mješavine glavnih šećera u medu, odnosno fruktoze i glukoze te širokog spektra ostalih šećera. Slatkoća je zajednička svim medovima bez obzira na cvjetni izvor nektara. Ostale komponente zajedničke svim medovima, poput glukonske kiseline i prolina, također doprinose općem okusu meda (Doner i sur., 2003). Jedinstvenost svakog meda posljedica je doprinosa različitih spojeva iz nektara dospjelog iz širokog raspona biljnih vrsta. Okusi meda mogu se kretati ovisno o vrsti meda od najnježnijih i poželjnih do oštih i nepoželjnih.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Analize fizikalno – kemijskih parametara provedene su na ukupno 38 uzoraka meda, odnosno na 20 uzoraka meda od bagrema i 18 uzoraka meda od kestena poznatog podrijetla, sa područja Republike Hrvatske. Uzorci su uzeti sa međunarodnog natjecanja „Zzzagimed 2019“.

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzoraka meda za analizu

Uzorci za analizu pripremali su se na razne načine ovisno o konzistenciji pojedinog uzorka meda.

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

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

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

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

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

Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se odstrani (IHC, 2009).

3.2.2. Određivanje udjela vode u medu

Princip metode

Metoda se temelji na refraktometrijskom određivanju (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene laboratorijske čaše volumena 250 mL
- staklene menzure od 50 mL
- stakleni štapići za miješanje
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehtnica, Železniki
- refraktometar Model I, Carl Zeiss (Jena, Njemačka).

Određivanje

Uzorak se pripremi na način utvrđen za metodu pripreme uzoraka meda za analizu. Indeks refrakcije uzorka određuje se refraktometrom, pri stalnoj temperaturi od 20°C. Na temelju indeksa refrakcije izračuna se količina vode (% m/m), pomoću tablice za proračun udjela vode u medu.

Izračunavanje

Ako se indeks refrakcije ne odredi pri temperaturi od 20°C, uzima se u obzir korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20°C. U slučaju da je temperatura viša od 20°C, potrebno je dodati 0,00023 za svaki °C, dok u slučaju da je niža od 20°C, potrebno je oduzeti 0,00023 za svaki °C.

3.2.3. Određivanje kiselosti meda

Princip metode

Metoda se temelji na titraciji uzorka meda otopinom 0,1 mol L⁻¹ natrijeva hidroksida, uz prethodni dodatak nekoliko kapi indikatora fenolftaleina, do pojave svijetlo ružičaste boje (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene laboratorijske čaše volumena 50 mL

- staklene menzure od 100 mL
- stakleni štapići za miješanje
- bireta
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki.

Reagensi

- otopina natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (bez karbonata), Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- 1 %-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu, neutralizirana
- destilirana voda bez CO_2 dobivena kuhanjem, a zatim ohlađena.

Određivanje

Izvaže se 10 g uzorka i otopi u 75 mL destilirane vode. Tako pripremljeni uzorak se titrira s $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ natrijeva hidroksida, uz prethodno dodanih 4 – 5 kapi fenolftaleina kao indikatora. Na kraju titracije boja mora biti postojana 10 sekundi. Za uzorke tamnije boje izvaže se manja količina. Alternativno se može upotrijebiti pH-metar i uzorak titrirati do pH 8,3.

Izračunavanje

Kiselost se iskazuje u milimolima kiseline kg^{-1} i izračunava se prema formuli:

$$\text{kiselost} = 10 \times V \quad [1]$$

gdje je:

V – broj potrošenih mL $0,1 \text{ mol (NaOH) L}^{-1}$ za neutralizaciju 10 g meda.

3.2.4. Određivanje električne vodljivosti meda

Princip metode

Metoda se temelji na određivanju električne vodljivosti 20 %-tne otopine meda pomoću konduktometra. Određivanje se zasniva na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj vodljivosti (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene laboratorijske čaše volumena 50 i 100 mL
- odmjerne tikvice od 100 mL
- stakleni štapići za miješanje
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki
- konduktometar Mettler – Toledo 8603, Mettler – Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska).

Priprema uzorka

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

Određivanje

20 g meda otopi se u malo destilirane vode te se potom prebaci u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Sve se dobro promiješa. Potom se 40 mL pripremljene otopine ulije u posudu te se stavi u vodenu kupelj termostatoranu na 20°C. Elektrode se ispiru ostatkom pripremljene otopine prije nego što se uranjaju u otopinu uzorka. Pri temperaturi od 20°C očitava se vrijednost električne vodljivosti u mS. Pri korekciji za svaki stupanj iznad 20°C potrebno je oduzeti 3,2 % vrijednosti, dok za svaki stupanj ispod 20°C potrebno je dodati 3,2 % vrijednosti.

3.2.5. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u medu

Za određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu koristila se metoda po Winkleru. Ova metoda može se primijeniti na sve uzorke meda. Metoda određuje koncentraciju 5 – (hidroksimetil -) furan – 2 – karbaldehida koji je definiran kao sastojak koji pod određenim uvjetima može ući u reakciju sa barbiturnom kiselinom i p – toluidinom (IHC, 2009).

Princip metode

Alikvoti otopine meda, otopine p – toluidina i barbiturne kiseline se pomiješaju, a boja koja pritom nastaje se mjeri u odnosu na slijepu probu u kivetama promjera 1 cm na valnoj duljini od 550 nm (IHC, 2009).

Aparatura i pribor

- staklene laboratorijske čaše volumena 50 mL
- odmjerne tikvice volumena 50 i 100 mL
- stakleni lijevci
- stakleni štapići
- filter papiri
- staklene epruvete
- stalci za epruvete
- pipetman
- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- kivete promjera 1 cm
- spektrofotometar UV-1280, Shimadzu (Kyoto, Japan).

Reagensi

- p – toluidin, 99%, crystalline molten mass (Njemačka)
- 2 – propanol (za analizu), Lach – Ner s.r.o. (Neratovice, Češka)
- octena kiselina (za analizu), CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
- barbiturna kiselina, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- kalijev – heksacijanoferat (II) (za analizu), Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- cinkov acetat, Fisher Scientific UK Ltd (Loughborough, Ujedinjeno Kraljevstvo).

Priprema reagensa

a) Priprema otopine p – toluidina

Priprema: Izvaže se 10,0 g p – toluidina i otopi ga se u 50 mL 2 – propanola laganim grijanjem u vodenoj kupelji. Dobivena otopina se sa nekoliko mL 2 – propanola prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL uz pomoć staklenog štapića i potom se pomiješa sa 10,0 mL ledene octene kiseline. Dobivena otopina se ostavi da se ohladi, a kada se ohladila na sobnu temperaturu tikvica se nadopuni 2 – propanolom do oznake. Dobivenu otopinu prije upotrebe potrebno je ostaviti da odstoji na mračnom mjestu najmanje 24 sata. Otopina se baca nakon 3 dana, a može i prije toga ako se pojavi neprikladno obojenje.

b) Otopina barbiturne kiseline

Priprema: Izvaže se 500 mg barbiturne kiseline i prenese se sa 70 mL destilirane vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Barbiturna kiselina polako se otopi zagrijavanjem začepljene tikvice u vodenoj kupelji. Nakon što se otopila, otopina u tikvici se ohladi na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

c) Carrezova otopina I

Priprema: 15 g kalijevog – heksacijanoferata (II) ($K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$) otopi se u 100 mL vode.

d) Carrezova otopina II

Priprema: 30 g cinkovog acetata ($Zn(CHOO_3) \times 2H_2O$) otopi se u 100 mL vode.

Priprema otopine uzorka

Odvaže se 10,0 g meda i otopi u otprilike 20 mL destilirane vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Potom se doda 1 mL otopine Carrez I i dobro se promiješa. Zatim se doda 1 mL otopine Carrez II i opet promiješa. Tikvica se nadopuni vodom do oznake i još jednom se promiješa. Kap etanola sprječava moguće pjenjenje. Otopina se filtrira kroz filter papir. Prvih 10 mL filtrata se baci, a ostatak analize treba odmah završiti. U slučaju da su uzorci vrlo bistri nije potrebno pročišćavanje Carrezovim reagensima.

Određivanje

Po 2,0 mL otopine uzorka se otpipetira u dvije epruvete i u obje se doda po 5,0 mL otopine p – toluidina. U jednu epruvetu se doda 1,0 mL vode (slijepa proba), a u drugu 1,0 mL otopine barbiturne kiseline, uz polagano miješanje. Reagensi se dodaju bez prekida, a sve mora biti gotovo za 1 do 2 minute. Nakon 3 – 4 minute, kada je intenzitet boje dosegao svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm.

Izračunavanje

Udio HMF – izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$HMF = \frac{192 \times A \times 10}{m} \quad [2]$$

gdje je:

A – apsorbancija

192 – faktor razrjeđivanja i koeficijent apsorbancije

m – masa meda u gramima

Udio HMF-a se izražava u mg kg^{-1} .

3.2.6. Određivanje udjela reducirajućih šećera

Princip metode

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

Aparatura i pribor

- laboratorijske čaše volumena 100 i 250 mL
- odmjerne tikvice volumena 100 i 200 mL
- Erlenmeyerove tikvice volumena 100 i 300 mL
- menzura volumena 100 mL
- bireta volumena 50 mL
- stakleni lijevci
- stakleni štapići za miješanje
- odsisna boca
- sisaljka uz vodeni mlaz
- porculanski filter
- stakleni filter
- laboratorijska špatula
- eksikator
- plamenik
- azbestna mrežica
- vodena kupelj, Inko, Zagreb
- zračna sušnica tip ST – 01/02, Instrumentaria, Zagreb
- analitička vaga, osjetljivost $\pm 0,0001$ g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan).

Reagensi

- bakrov (II) sulfat pentahidrat (za analizu), Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- kalijev natrijev tartarat (za analizu), Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- klorovodična kiselina, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
- natrijev hidroksid, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- metilensko modro bojilo, Kemika d.d. (Zagreb, Hrvatska).

Priprema reagensa

a) Fehlingova otopina

Otopina A – priprema: Potrebno je otopiti 69,28 g bakrovog (II) sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) u destiliranoj vodi i nadopuniti destiliranom vodom do volumena od 1 L. Otopinu je potrebno pripremiti 24 sata prije titracije.

Otopina B – priprema: Potrebno je otopiti 346 g kalij natrijeva tartarata ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4 \text{H}_2\text{O}$) i 100 g natrijeva hidroksida (NaOH) u 1 L destilirane vode. Otopinu je nakon toga potrebno profiltrirati.

b) Standardna otopina invertnog šećera (10 g L^{-1})

Priprema : Izvaže se 9,5 g čiste saharoze, doda se 5 mL klorovodične kiseline (oko 36,5 %) i razrijedi destiliranom vodom do volumena od 100 mL. Ovakvu zakiseljenu otopinu potrebno je čuvati nekoliko dana pri sobnoj temperaturi (otprilike 7 dana na temperaturi od 12 - 15°C ili 3 dana na temperaturi od 20 do 25°C) i nakon toga razrijediti destiliranom vodom do volumena od 1000 mL. Neposredno prije upotrebe potrebno je odgovarajući volumen ove otopine neutralizirati sa 1 mol otopinom NaOH L^{-1} (40 g L^{-1}), a zatim razrijediti do potrebne koncentracije (2 g L^{-1}) – standardna otopina.

c) Otopina metilenskog modrog bojila

Priprema: Potrebno je otopiti 2 g metilenskog modrog bojila u destiliranoj vodi, a potom razrijediti do volumena od 1 L.

d) Stipsa (alaun)

Priprema: Pripremi se hladno zasićena otopina [$\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24 \text{H}_2\text{O}$] u vodi. Zatim se uz stalno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna, a to

se utvrđuje lakmusom. Nakon toga pusti se da se otopina slegne, provede se ispiranje vodom, uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate, što se utvrđuje otopinom barijevoga klorida. Višak vode se odlije, a preostala pasta pohrani u bocu s brušenim zatvaračem.

Priprema uzorka

Postupak I (primjenjiv za medove koji mogu sadržavati nečistoće):

- a) Potrebno je izvagati 25 g (W_1) homogeniziranog meda i prenijeti ga u odmjernu tikvicu volumena 100 mL, dodati 5 mL stipse (alauna), tikvicu nadopuniti destiliranom vodom do oznake (pri temperaturi od 20°C) i potom sadržaj iz tikvice promiješati i profiltrirati.
- b) 10 mL pripremljenog uzorka potom je potrebno otpipetirati u tikvicu od 500 mL i razrijediti destiliranom vodom do oznake (razrijeđena otopina meda).

Postupak II (za medove bez prisutnosti nečistoća):

- a) Potrebno je izvagati 2 g (W_2) homogeniziranog meda i prenijeti ga u odmjernu tikvicu volumena 200 mL, otopiti ga u destiliranoj vodi te tikvicu nadopuniti destiliranom vodom do oznake (otopina meda).
- b) 50 mL pripremljenog uzorka potom je potrebno otpipetirati u tikvicu od 100 mL i razrijediti destiliranom vodom do oznake (razrijeđena otopina meda).

Standardizacija Fehlingove otopine

Fehlingova otopina se standardizira na način da se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B, nakon čega se te otopine pomiješaju. Takva pripremljena otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera dodanog u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g L^{-1}).

Prethodna titracija

S obzirom da ukupni obujam tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije mora biti 35 mL, to se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka titracije. Također, s obzirom na to da se Pravilnikom za med propisuje više od 60 % reducirajućih šećera (računatih kao invertni šećer), potrebno je najprije obaviti titraciju da bi se utvrdio točan obujam vode što se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom obujmu. Obujam potrebne

količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog obujma razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji ("X mL") od 25 mL (25 mL - "X mL").

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovućca ili nekog drugog sličnog sredstva te 15 mL razrijeđene otopine iz birete. Dobivena mješavina se zagrijava do vrenja, ostavi se da dvije minute vrije, za koje se vrijeme doda 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završava nakon ukupno tri minute ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok ne iščezne boja indikatora. potrošeni obujam razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

Određivanje

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i sadržaj se prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL. Nakon toga u tikvicu se doda još 5 mL Fehlingove otopine B. Osim toga, doda se još (25 mL - "X mL") destilirane vode, malo kamena plovućca ili nekog drugog odgovarajućeg sredstva i iz birete razrijeđena otopina meda tako da za kompletnu titraciju ostane oko 1,5 mL ("X mL" - 1,5 mL). Hladna mješavina u tikvici zagrijava se potom do vrenja i dvije minute se održava umjereno vrenje. Za vrijeme vrenja dodaje se 1,0 mL 0,2%-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se, dodavanjem razrijeđene otopine meda do obezbojenja indikatora, mora završiti za ukupno tri minute. Potrošena količina razrijeđene otopine meda obilježava se s "Y mL".

Izračunavanje

Invertni šećer izražava se u g 100 g⁻¹ (%) i izračunava u ovisnosti o načinu pripreme uzoraka (postupak I. ili II.).

Ako se primijenio postupak I., upotrijebit će se formula :

$$\text{postotak invertnog šećera, } c = \frac{25}{W_1} \times \frac{1000}{Y_1} \quad [3]$$

gdje je :

c – invertni šećer, u g

W1 – masa uzetog uzorka, u g

Y1 – obujam razrijeđene otopine meda potrošenog za određivanje, u mL

Ako se primijenio postupak II., upotrijebit će se formula:

$$\circ \text{ postotak invertnog šećera, } c = \frac{2}{W_2} \times \frac{1000}{Y_2} \quad [4]$$

gdje je :

c – invertni šećer, u g

W₂ – masa uzetog uzroka, u g

Y₂ – obujam razrijeđene otopine meda, potrošenog za određivanje, u mL

3.2.7. Određivanje udjela saharoze

Princip metode

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

Reagensi

- Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
- klorovodična kiselina, c (HCl) = 6,34 mol L⁻¹, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
- otopina natrijeva hidroksida, c (NaOH) = 5 mol L⁻¹, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- 2 %-tna otopina metilenskog modrog bojila (2 g L⁻¹), Kemika d.d. (Zagreb, Hrvatska).

Priprema uzorka

2 g homogeniziranog meda odvaži se u čašicu i otopi u malo destilirane vode te potom prenese pomoću staklenog štapića u odmjernu tikvicu od 200 mL. Tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake, začepi i promiješa (otopina meda).

Hidroliza uzorka

Otpipetira se 50 mL pripremljene otopine meda i prenese pomoću staklenog štapića u odmjernu tikvicu od 100 mL te se doda 25 mL destilirane vode. U takav uzorak uroni se toplomjer te se uzorak stavi u vodenu kupelj gdje se zagrijava do temperature od 65°C (3 minute miješamo, 7 minuta ostavimo da stoji). Nakon toga tikvicu sa uzrokom izvadimo iz kupelji te dodamo 2 mL koncentrirane klorovodične kiseline, promiješamo i stavimo da se otopina ohladi pod vodom 15 minuta. Nakon toga, temperaturu podesimo na 20°C i neutraliziramo otopinu otopinom 5 mol NaOH L⁻¹, uz upotrebu lakmus papira kao indikatora. Ponovno ohladimo i nadopunimo vodom do oznake (razrijeđena otopina meda).

Određivanje

Određivanje je istovjetno s određivanjem reduciranih šećera, a odnosi se na prethodnu titraciju i postupak određivanja količine invertnog šećera prije inverzije.

Izračunavanje

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

Saharoza se iskazuje u g 100 g⁻¹ meda i izračunava se prema formuli:

masa saharoze, g 100 g⁻¹ = (količina invertnog šećera nakon inverzije – količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95.

3.2.8. Obrada podataka

Statistička analiza rezultata provedena je pomoću programa Microsoft Excel, a izračunati statistički parametri uključuju prosječnu vrijednost, standardnu devijaciju, varijancu te koeficijent varijabilnosti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Analize fizikalno – kemijskih parametara provedene su na ukupno 38 uzoraka meda, odnosno na 20 uzoraka meda od bagrema i 18 uzoraka meda od kestena, podrijetlom iz Republike Hrvatske. Uzorci su uzeti s međunarodnog natjecanja „Zzzagimed 2019“. Vrijednosti dobivene fizikalno – kemijskim analizama prikazane su zasebno za svaku vrstu uniflornog meda. U Tablici 1 prikazani su rezultati analiza za bagremove medove, a u Tablici 3 prikazani su rezultati analiza za kestenove medove. Prikazani fizikalno – kemijski parametri obuhvaćaju masene udjele vode, kiselost, električnu vodljivost, masene udjele hidroksimetilfurfurala, masene udjele reducirajućih šećera i masene udjele saharoze. Osim navedenih parametara, prikazani su i rezultati statističke analize fizikalno – kemijskih parametara u Tablici 2 (za bagremove medove) i u Tablici 4 (za kestenove medove). Izračunate statističke vrijednosti uključuju minimalnu i maksimalnu vrijednost za svaki parametar, raspon vrijednosti za svaki parametar, prosječnu vrijednost svakog parametra, standardnu devijaciju, varijancu, koeficijent varijabilnosti te zahtjev iz Pravilnika o medu za navedene parametre.

Tablica 1. Rezultati fizikalno – kemijske analize bagremovih medova

Oznaka uzorka meda (bagrem)	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm⁻¹)	Maseni udio HMF-a (mg kg⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100g)	Maseni udio saharoze (g/100g)
11	15,40	13,21	0,15	4,80	70,57	0,00
19	16,16	10,17	0,12	4,03	66,85	1,28
21	15,84	10,41	0,11	0,00	65,96	1,25
43	17,88	20,52	0,19	4,80	61,47	1,39
46	16,24	15,30	0,13	2,11	66,49	1,08
47	16,32	15,42	0,25	16,32	69,66	1,10
49	16,24	25,45	0,21	16,32	70,57	0,00
50	16,16	15,87	0,15	22,27	68,32	2,25
52	17,00	10,71	0,12	5,76	67,67	1,41
62	16,12	6,30	0,19	7,87	68,32	0,95
72	15,76	16,56	0,14	0,00	64,58	0,68
75	14,68	18,81	0,19	5,38	66,85	0,54
76	18,76	24,26	0,24	5,38	57,46	4,11
81	17,04	24,47	0,23	0,00	65,44	1,14
84	14,88	18,90	0,18	4,42	63,75	0,99
94	17,40	21,00	0,20	6,14	68,70	1,11
104	15,47	23,72	0,26	4,61	66,85	1,85
106	17,00	19,60	0,18	3,26	70,57	1,00
111	17,16	10,79	0,11	0,96	65,96	0,98
118	18,92	31,56	0,25	7,87	65,78	2,45

Tablica 2. Rezultati statističke analize fizikalno – kemijskih parametara dobivenih za bagremove medove

Parametar	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100g)	Maseni udio saharoze (g/100g)
Min. vrijednost	14,68	6,30	0,11	0,00	57,46	0,00
Max. vrijednost	18,92	31,56	0,26	22,27	70,57	4,11
Raspon	14,68 – 18,92	6,30 – 31,56	0,11 – 0,26	0,00 – 22,27	57,46 – 70,57	0,00 – 4,11
Prosječna vrijednost	16,52	17,65	0,18	6,12	66,59	1,28
Standardna devijacija	1,14	6,38	0,05	5,86	3,19	0,90
Varijanca	1,30	40,76	0,00	34,35	10,17	0,81
Koeficijent varijabilnosti (%)	6,89	36,17	26,95	95,84	4,79	70,31
Zahtjevi Pravilnika	< 20	< 50	< 0,8	< 40	> 60	< 10

Tablica 3. Rezultati fizikalno – kemijske analize kestenovih medova

Oznaka uzorka meda (kesten)	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100g)	Maseni udio saharoze (g/100g)
1	16,93	32,48	1,36	4,61	70,06	0,29
2	18,52	50,24	1,07	3,84	69,37	0,49
20	17,96	26,99	1,25	3,46	67,03	0,92
24	18,28	26,60	1,23	0,00	67,76	0,84
29	19,00	30,54	0,94	0,77	69,27	1,33
30	20,36	24,47	1,44	22,27	63,59	2,28
32	16,56	33,66	0,75	16,13	65,96	1,35
40	17,40	18,43	1,27	2,69	67,57	1,51
58	19,08	19,30	1,37	0,77	67,39	0,46
61	16,24	21,13	0,82	3,46	62,86	1,14
66	17,40	34,69	1,17	6,14	71,47	0,41
80	17,40	28,00	1,00	5,95	62,86	3,01
86	17,80	25,10	1,18	0,00	65,44	0,43
92	17,48	29,40	1,07	0,00	66,85	1,19
93	16,20	24,29	1,32	0,58	70,50	0,07
103	14,60	40,91	0,75	1,92	69,47	1,08
105	17,00	34,09	0,70	4,99	69,47	1,29
113	17,00	35,66	1,04	1,54	65,61	0,26

Tablica 4. Rezultati statističke analize fizikalno – kemijskih parametara dobivenih za kestenove medove

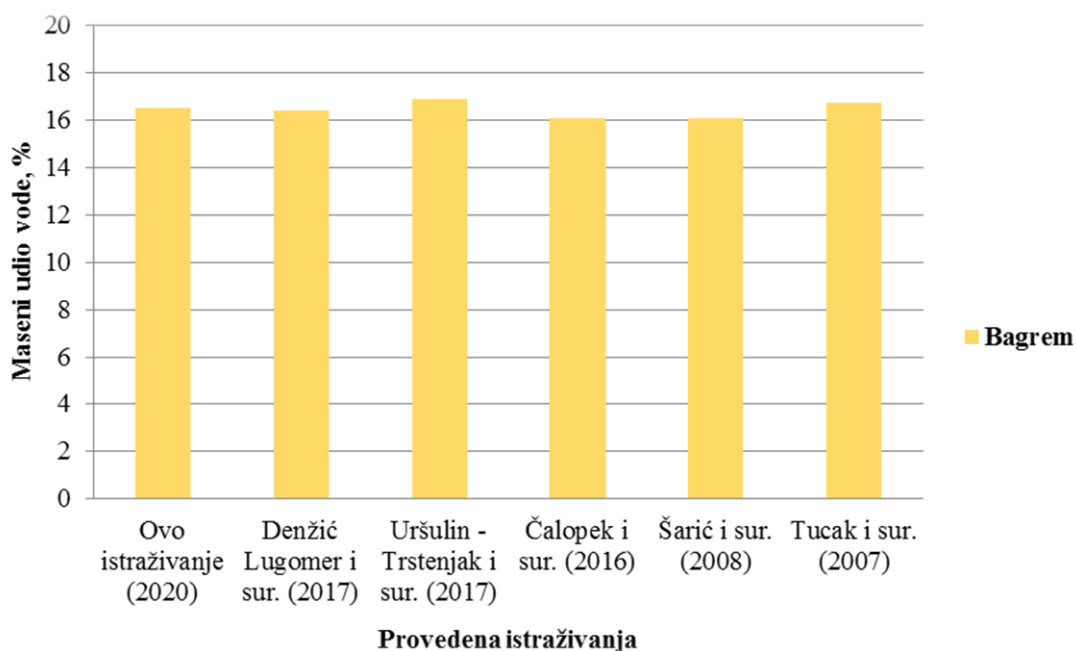
Parametar	Maseni udio vode (%)	Kiselost (mmol kg ⁻¹)	Električna vodljivost (mS cm ⁻¹)	Maseni udio HMF-a (mg kg ⁻¹)	Maseni udio reducirajućih šećera (g/100g)	Maseni udio saharoze (g/100g)
Min. vrijednost	14,60	18,43	0,70	0,00	62,86	0,07
Max. vrijednost	20,36	50,24	1,44	22,27	71,47	3,01
Raspon	14,60 - 20,36	18,43 - 50,24	0,70 - 1,44	0,00 - 22,27	62,86 - 71,47	0,07 - 3,01
Prosječna vrijednost	17,51	29,78	1,10	4,39	67,36	1,02
Standardna devijacija	1,29	7,89	0,23	5,85	2,60	0,75
Koef. Varijabilnosti (%)	7,37	26,49	21,05	133,06	3,85	73,26
Zahtjevi Pravilnika	< 20	< 50	> 0,8	< 40	> 60	< 5

4.1. MASENI UDIO VODE

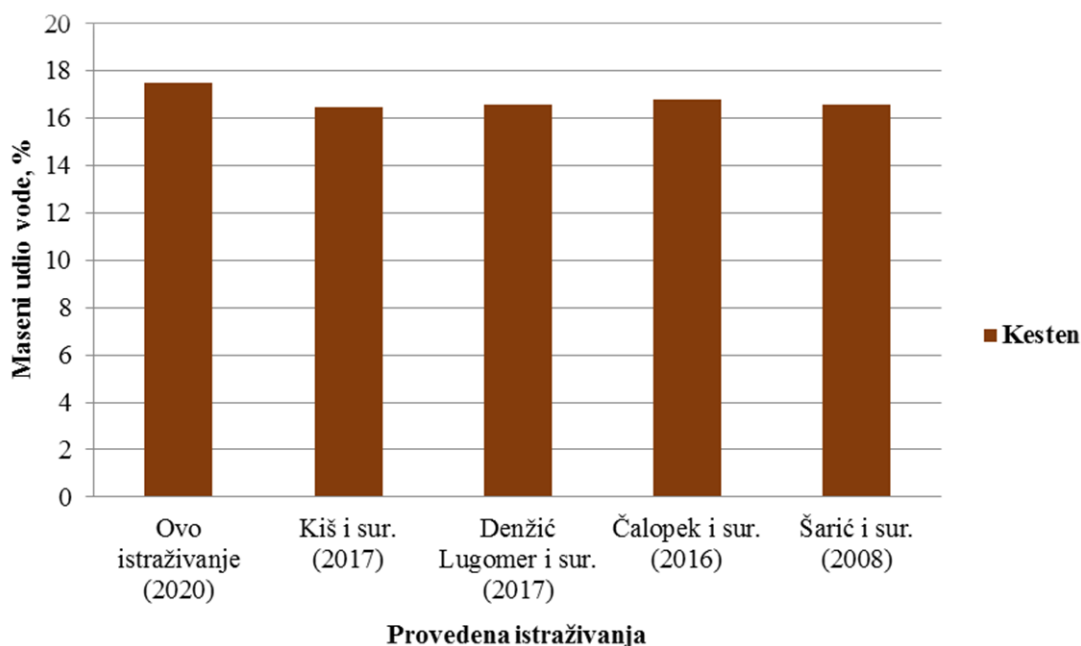
U analiziranim uzorcima bagremovih medova maseni udio vode kretao se u rasponu od 14,68 % do 18,92 %, sa srednjom vrijednošću masenog udjela vode od 16,52 % (tablica 2). U analiziranim uzorcima kestenovih medova maseni udio vode kretao se u rasponu od 14,60 % do 20,36 %, sa srednjom vrijednošću masenog udjela vode od 17,51 % (tablica 4). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) najviši dozvoljeni maseni udio vode u medu smije iznositi 20%. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da se sve vrijednosti masenog udjela vode u bagremovim medovima nalaze unutar dopuštene granice, tj. da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu, dok iz priloženih rezultata (tablica 3) za masene udjele vode u kestenovim medovima vidljivo je da jedan uzorak ima blago povišenu vrijednost od 20,36 % te da jedino on, za razliku od svih ostalih uzoraka, ne udovoljava zahtjevima Pravilnika o medu.

Slične rezultate za bagremov med dobili su i Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) koji su ispitali masene udjele vode u 200 uzoraka bagremovih medova s područja Istre, sjeverozapadne i istočne Hrvatske tijekom 2009. i 2010. godine. Maseni udio vode u tim uzorcima kretao se u rasponu od 16,78 % do 17,01 %, sa srednjom vrijednošću od 16,91 %. Denžić Lugomer i suradnici (2017) u svome radu objedinili su rezultate koje su dobili u analizama različitih vrsta medova sa područja cijele Republike Hrvatske u periodu od 2012. do 2016. godine. Prema njihovim podacima maseni udio vode u 83 ispitana uzorka bagremovog meda kretao se u rasponu od 14,1 do 18,2 %, sa srednjom vrijednošću od 16,4 % dok se maseni udio vode u 46 ispitana uzorka kestenovog meda kretao u rasponu od 15,0 do 19,9 %, sa srednjom vrijednošću od 16,6 %. Čalopek i suradnici (2016) su 2011. godine ispitali ukupno 131 uzorak meda, od čega je bilo 24 uzoraka bagremovog meda i 40 uzoraka meda od kestena. Srednja vrijednost masenog udjela vode u analiziranim bagremovim medovima iznosila je 16,1 %, dok je srednja vrijednost masenog udjela vode u kestenovim medovima iznosila 16,8 %. Šarić i suradnici (2008) u svome radu objedinili su rezultate koje su dobili u istraživanjima provedenima u periodu od 2003. do 2005. godine prema kojima su srednje vrijednosti za maseni udio vode u bagremovim medovima iznosile redom prema godinama 15,4 %, 16,3 % i 16,1 %, a za kestenove medove 16,9 %, 16,6 % i 16,6 %. Slične rezultate za prosječni maseni udio vode u kestenovim medovima dobili su i Kiš i suradnici (2017) prema čijim je podacima prosječni maseni udio vode u kestenovim medovima iznosio 16,45 %. Tucak i suradnici (2007) proveli su fizikalno – kemijske analize na ukupno 133

uzorka različitih vrsta meda, od čega je 41 uzorak meda bio od bagrema. Prosječni maseni udio vode u analiziranim bagremovim medovima iznosio je 16,76 %. Na temelju rezultata ovog te navedenih istraživanja može se zaključiti da srednje vrijednosti masenog udjela vode u bagremovim i kestenovim medovima tokom godina su vrlo malo varirale i to najviše do 1,5 %. Na slici 1 i slici 2 grafički su prikazane usporedbe prosječnog masenog udjela vode u bagremovim odnosno kestenovim medovima dobivene u ovom istraživanju sa rezultatima prosječnih masenih udjela vode u bagremovim odnosno kestenovim medovima dobivenim u navedenim sličnim istraživanjima iz ranijih godina.



Slika 1. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela vode u bagremovim medovima iz različitih istraživanja



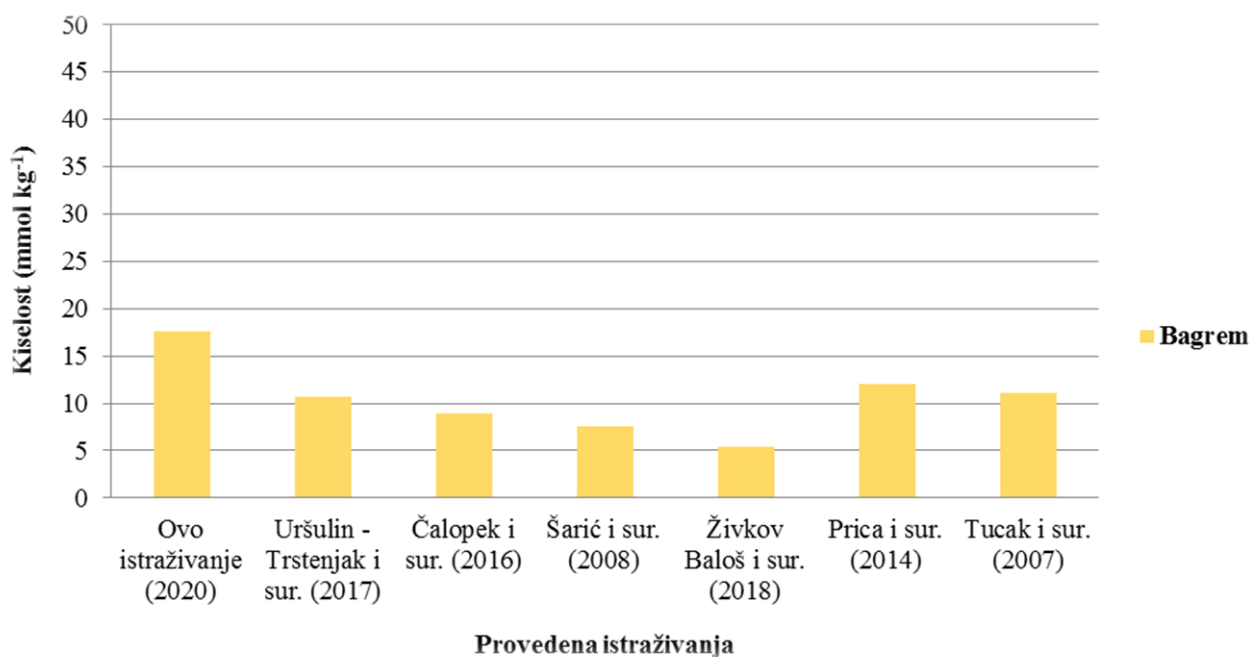
Slika 2. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela vode u kestenovim medovima iz različitih istraživanja

4.2. KISELOST

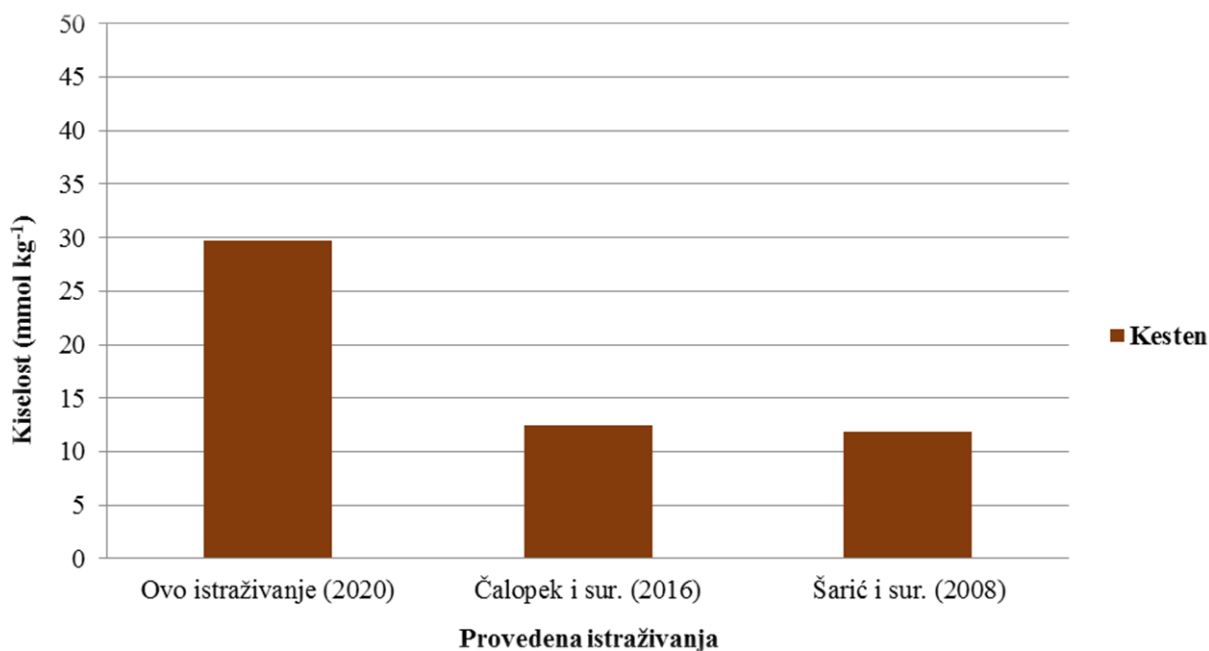
U analiziranim uzorcima bagremovih medova kiselost se kretala u rasponu od 6,30 do 31,56 mmol kg⁻¹, sa srednjom vrijednošću od 17,65 mmol kg⁻¹ (tablica 2), dok se u analiziranim uzorcima kestenovih medova kiselost kretala u rasponu od 18,43 do 50,24 mmol kg⁻¹, sa srednjom vrijednošću od 29,78 mmol kg⁻¹ (tablica 4). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) kiselost meda ne smije prelaziti vrijednost višu od 50 mmol kg⁻¹. Iz priloženih rezultata (tablica 1) vidljivo je da se sve vrijednosti kiselosti bagremovih medova nalaze unutar dopuštene granice, tj. da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu, dok iz priloženih rezultata (tablica 3) za kiselost kestenovih medova vidljivo je da jedan uzorak ima blago povišenu vrijednost od 50,24 mmol kg⁻¹ te da jedino on, za razliku od svih ostalih uzoraka, ne udovoljava zahtjevima Pravilnika o medu.

Za usporedbu sa rezultatima dobivenima u ovome radu, Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) u svojim istraživanjima dobili su prosječnu vrijednost kiselosti za bagremove medove od 10,65 mmol kg⁻¹, Čalopek i suradnici (2016) od 8,88 mmol kg⁻¹, a Šarić i suradnici (2008) za bagremove medove analizirane u periodu od 2003. do 2005. godine dobili su vrijednosti kiselosti od 8,4 mmol kg⁻¹, 7,3 mmol kg⁻¹ i 7,6 mmol kg⁻¹ (redom po godinama), a za

kestenove medove $12,4 \text{ mmol kg}^{-1}$, $11,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ i $11,8 \text{ mmol kg}^{-1}$ (redom po godinama). Tucak i suradnici (2007) su za bagremove medove dobili prosječnu vrijednost kiselosti od $11,14 \text{ mmol kg}^{-1}$. U istraživanju kojeg je provela Prica sa suradnicima (2014) na uzorcima bagremovih medova iz Vojvodine (Srbija) dobivena je prosječna vrijednost kiselosti od $12,08 \text{ mmol kg}^{-1}$, dok su Živkov Baloš i suradnici (2018) također za bagremove medove sa područja Srbije dobili prosječnu vrijednost kiselosti od $5,44 \text{ mmol kg}^{-1}$. Čalopek i suradnici (2016) su u svome istraživanju dobili prosječnu vrijednost kiselosti u kestenovim medovima od $12,4 \text{ mmol kg}^{-1}$. Na slici 3 prikazana je usporedba vrijednosti prosječne kiselosti bagremovih medova dobivena u ovome istraživanju sa rezultatima prosječne vrijednosti kiselosti dobivenih u navedenim istraživanjima iz ranijih godina dok je na slici 4 prikazana ista usporedba, ali za kestenove medove.



Slika 3. Usporedba vrijednosti prosječne kiselosti bagremovih medova iz različitih istraživanja



Slika 4. Usporedba vrijednosti prosječne kiselosti kestenovih medova iz različitih istraživanja

Na temelju vrijednosti prosječne kiselosti bagremovih i kestenovih medova dobivenih u ovome radu i vrijednostima iz navedenih radova, možemo zaključiti da su vrijednosti kiselosti medova u ovome istraživanju skoro 2 do 3 puta veće, no još uvijek unutar dozvoljenih granica propisanih Pravilnikom o medu, a što je vidljivo i sa priloženih slika (slika 3 i 4). To može biti posljedica primjerice različitog porijekla peluda, različitog geografskog porijekla ili same sezone. Kiselost je važan parametar jer povišena kiselost može upućivati na fermentacijske procese te samim time i na kvarenje meda.

4.3. ELEKTRIČNA VODLJIVOST

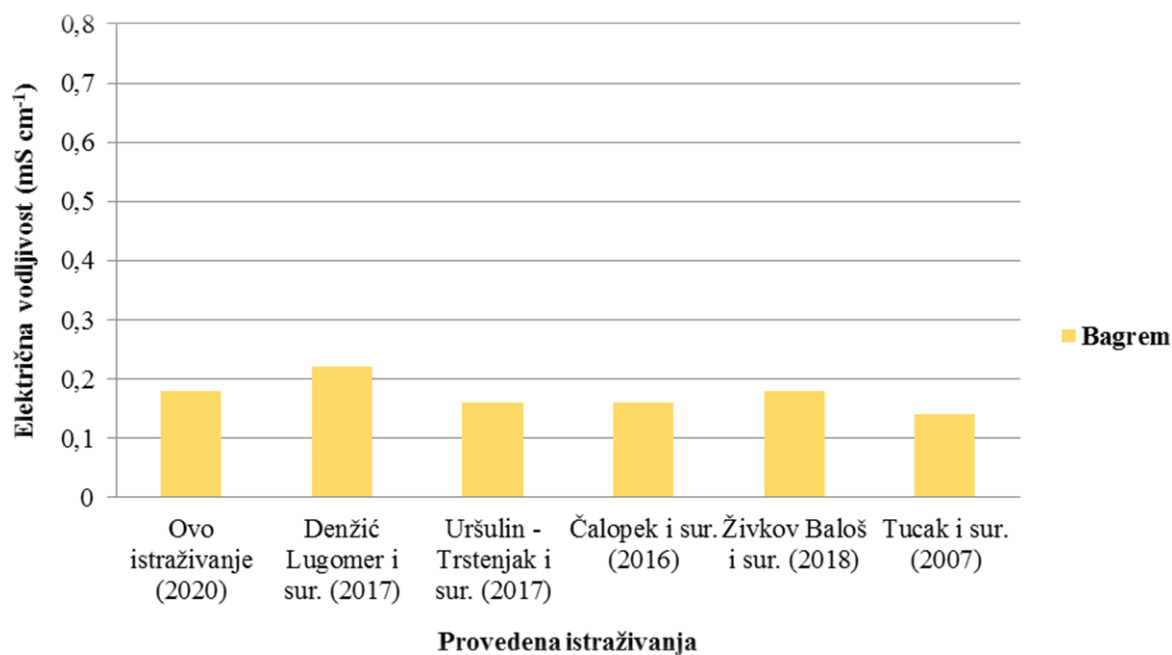
Vrijednosti električne vodljivosti u analiziranim uzorcima bagremovih medova kretale su se u rasponu od 0,11 do 0,26 mS cm⁻¹, sa srednjom vrijednošću od 0,18 mS cm⁻¹ (tablica 2), dok su se vrijednosti električne vodljivosti u analiziranim uzorcima kestenovih medova kretale u rasponu od 0,70 - 1,44 mS cm⁻¹, sa srednjom vrijednošću od 1,1 mS cm⁻¹ (tablica 4). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) električna vodljivost bagremovog meda mora biti manja od 0,8 mS cm⁻¹. Iz priloženih rezultata (tablica 1) za električnu vodljivost bagremovih medova vidljivo je da svi uzorci zadovoljavaju zahtjeve koji su postavljeni Pravilnikom o

medu. Za razliku od bagremovih medova čija vrijednost električne vodljivosti mora biti manja od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$, kod kestenovih medova je upravo suprotno te prema Pravilniku o medu njegova vrijednost mora biti veća od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Iz priloženih rezultata (tablica 3) za električnu vodljivost kestenovih medova vidljivo je da tri uzorka imaju blago snižene vrijednosti od $0,75 \text{ mS cm}^{-1}$ i $0,70 \text{ mS cm}^{-1}$ te da oni prema tome ne udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

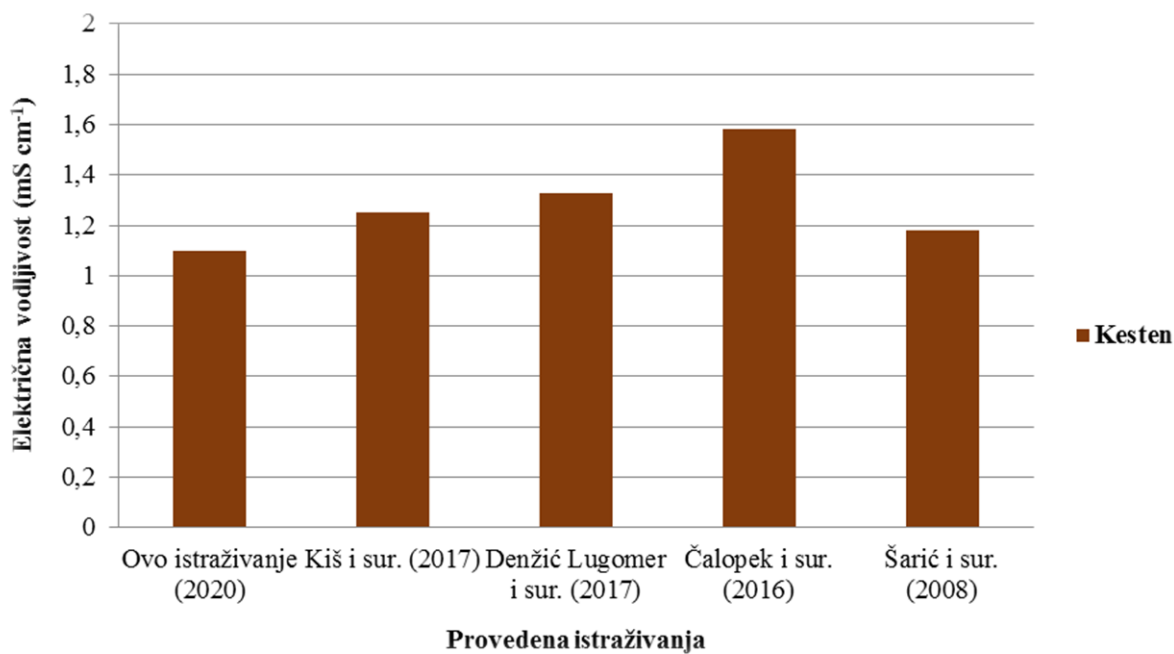
U svojim istraživanjima, Denžić Lugomer i suradnici (2017) su za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječnu vrijednost električne vodljivosti od $0,22 \text{ mS cm}^{-1}$, Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) od $0,16 \text{ mS cm}^{-1}$ isto kao i Čalopek i suradnici (2016), a Tucak i suradnici (2007) od $0,14 \text{ mS cm}^{-1}$. Živkov Baloš i suradnici (2018) su za analizirane uzorke bagremovih medova sa područja Srbije dobili prosječnu vrijednost električne vodljivosti od $0,18 \text{ mS cm}^{-1}$. Vidimo da su vrijednosti električne vodljivosti dobivene u ovome radu vrlo slične vrijednostima dobivenima u navedenim istraživanjima iz ranijih godina sa područja Hrvatske, a iste vrijednostima dobivenima za bagremove medove sa područja Srbije. To se također može vidjeti i sa grafičkog prikaza na slici 5. Piazza i Oddo (2004) navode kako čisti bagremovi medovi imaju maksimalnu vrijednost električne vodljivosti do $0,25 \text{ mS cm}^{-1}$ iako su prema Pravilniku o medu dozvoljene i više vrijednosti. Taj navod slaže se sa vrijednostima električne vodljivosti bagremovih medova dobivenih u ovome radu jer su samo tri od ukupno dvadeset analiziranih uzoraka imali vrijednosti električne vodljivosti od $0,25$ odnosno $0,26 \text{ mS cm}^{-1}$ dok su svi ostali imali niže vrijednosti.

Što se tiče kestenovih medova, prosječna vrijednost električne vodljivosti dobivena u ovom radu od $1,1 \text{ mS cm}^{-1}$ ne razlikuje se mnogo od vrijednosti električne vodljivosti koja je dobivena u radu od Kiš i suradnika (2018) te Denžić Lugomer i suradnika (2017), a koje su iznosile $1,25 \text{ mS cm}^{-1}$ i $1,33 \text{ mS cm}^{-1}$. Nešto višu vrijednost električne vodljivosti za kestenove medove od $1,58 \text{ mS cm}^{-1}$ dobili su Čalopek i suradnici (2016). Usporedba vrijednosti prosječne električne vodljivosti za kestenove medove dobivena u ovome radu te u navedenim radovima prikazana je i grafički na slici 6.

Razlog viših vrijednosti električne vodljivosti kod kestenovih medova u odnosu na one kod bagremovih medova su te što kestenovi medovi, isto kao i medljikovac, sadrže veći udio mineralnih tvari koje utječu na povišenje vrijednosti električne vodljivosti.



Slika 5. Usporedba vrijednosti prosječne električne vodljivosti bagremovih medova iz različitih istraživanja

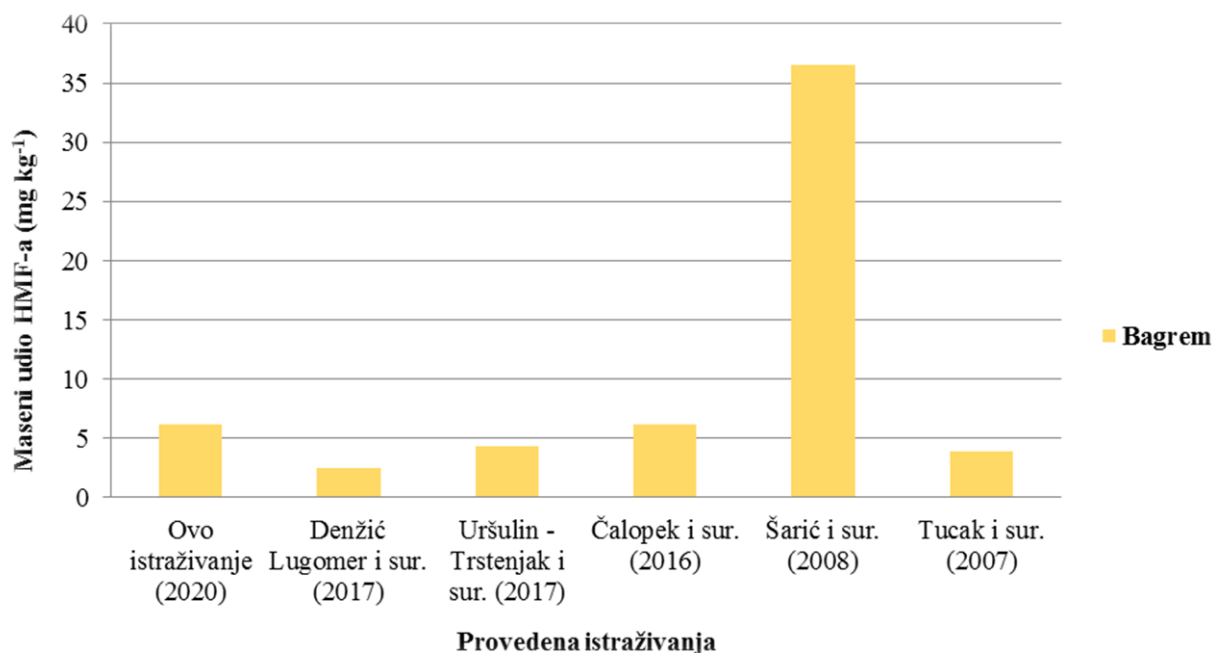


Slika 6. Usporedba vrijednosti prosječne električne vodljivosti kestenovih medova iz različitih istraživanja

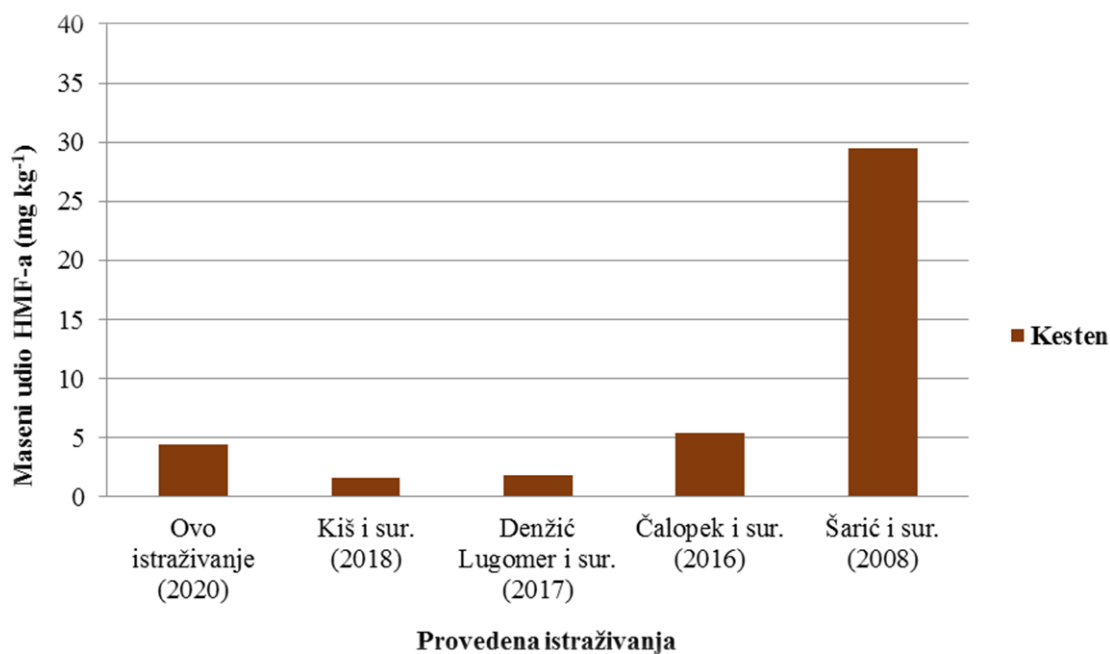
4.4. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA

Vrijednosti masenog udjela hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u analiziranim uzorcima bagremovih medova kretale su se u rasponu od 0,00 do 22,27 mg kg⁻¹, sa srednjom vrijednošću masenog udjela HMF-a od 6,12 mg kg⁻¹ (tablica 2), dok su se vrijednosti masenog udjela hidroksimetilfurfurala u analiziranim uzorcima kestenovih medova kretale također u istom rasponu od 0,00 do 22,27 mg kg⁻¹ (tablica 4), ali sa srednjom vrijednošću masenog udjela HMF-a od 4,39 mg kg⁻¹. Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) najviši dozvoljeni maseni udio hidroksimetilfurfurala u medovima smije iznositi 40 mg kg⁻¹. Iz priloženih rezultata (tablica 1 i tablica 3) vidljivo je da se sve vrijednosti masenog udjela HMF-a u bagremovim i kestenovim medovima nalaze unutar dopuštene granice, tj. da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Denžić Lugomer i suradnici (2017) su u svom istraživanju za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječni maseni udio HMF-a od 2,5 mg kg⁻¹, Tucak i suradnici (2007) od 3,91 mg kg⁻¹, Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) od 4,34 mg kg⁻¹ te Čalopek i suradnici (2016) od 6,22 mg kg⁻¹. Te vrijednosti vrlo malo se razlikuju od vrijednosti prosječnog masenog udjela HMF-a u bagremovim medovima dobivenog u ovome radu što je vidljivo i sa grafičkog prikaza sa slike 7. Značajna je razlika u prosječnom masenom udjelu HMF-a dobivenom u ovome radu i u radu od Šarića i suradnika (2008) za bagremove i kestenove medove iz 2005. godine. U njihovom radu je prosječni maseni udio HMF-a u bagremovim medovima iznosio 36,50 mg kg⁻¹, a u kestenovim medovima 29,50 mg kg⁻¹, što je oko 6 puta veća vrijednost od vrijednosti dobivenih u ovome radu. Što se tiče kestenovih medova, prosječni maseni udjeli HMF-a dobiveni u radovima od Kiš i suradnika (2018) te Denžić Lugomer i suradnika (2017), a koji su iznosili 1,62 mg kg⁻¹ i 1,80 mg kg⁻¹, također se vrlo malo razlikuju od prosječnog masenog udjela HMF-a u kestenovim medovima dobivenog u ovome radu, a koji iznosi 4,39 mg kg⁻¹. Vrijednost prosječnog masenog udjela HMF-a najbližnju vrijednosti dobivenoj u ovome radu dobili su Čalopek i suradnici (2016) i ona je iznosila 5,40 mg kg⁻¹. Na slici 8 grafički je prikazana usporedba prosječnog masenog udjela HMF-a dobivenog u ovome radu za kestenove medove te prosječnih masenih udjela HMF-a u kestenovim medovima iz navedenih istraživanja iz ranijih godina. Vrijednosti prosječnog masenog udjela HMF-a u bagremovim i kestenovim medovima dobivene u ovome radu vrlo su niske te prema tome možemo zaključiti da svi analizirani uzorci su bili vrlo svjež, da u njima nije došlo do Maillardovih reakcija i da su bili prikladno skladišteni do same analize.



Slika 7. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela HMF-a u bagremovim medovima iz različitih istraživanja



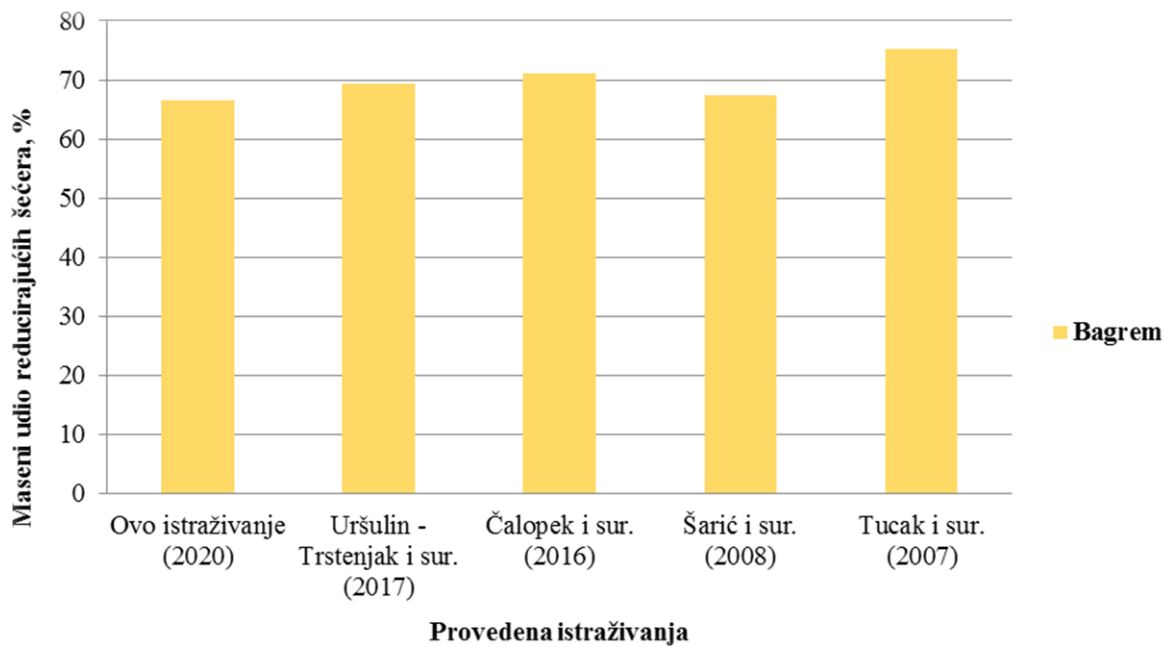
Slika 8. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela HMF-a u kestenovim medovima iz različitih istraživanja

4.5. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

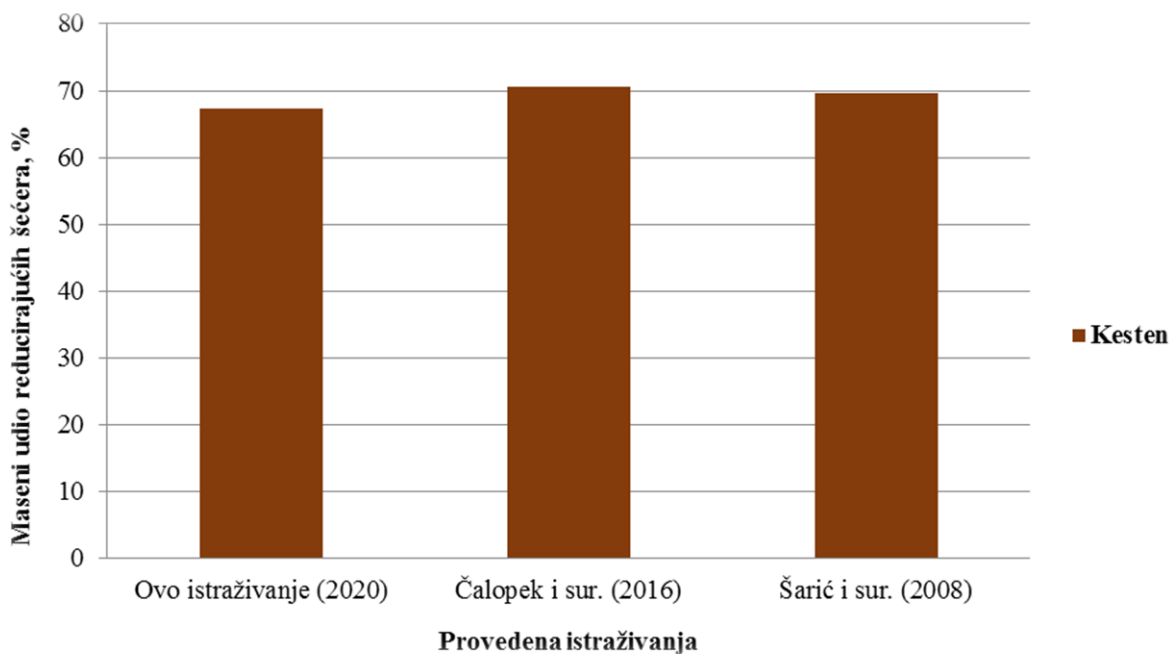
U analiziranim uzorcima bagremovih medova maseni udio reducirajućih šećera kretao se u rasponu od 57,46 g/100g do 70,57 g/100g, sa srednjom vrijednošću masenog udjela reducirajućih šećera od 66,59 g/100g (tablica 2). U analiziranim uzorcima kestenovih medova maseni udio reducirajućih šećera kretao se u rasponu od 62,86 g/100g do 71,47 g/100g, sa srednjom vrijednošću masenog udjela reducirajućih šećera od 67,36 g/100g (tablica 4). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) maseni udio reducirajućih šećera u medu mora biti viši od 60 g/100g šećera. Iz priloženih rezultata (tablica 1) za masene udjele reducirajućih šećera u bagremovim medovima vidljivo je da jedan uzorak ima blago snižen maseni udio reducirajućih šećera od 57,46 g/100g te da jedino on, za razliku od svih ostalih uzoraka, ne udovoljava zahtjevima Pravilnika o medu. Iz priloženih rezultata (tablica 3) vidljivo je da se sve vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera u kestenovim medovima nalaze iznad donjeg praga od 60 g/100g te da samim time udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Rezultati dobiveni u ovom istraživanju neznatno se razlikuju od rezultata dobivenih u istraživanjima koje su proveli Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017), Čalopek i suradnici (2016) te Šarić i suradnici (2008), a što je vidljivo i sa grafičkog prikaza na slici 9. Uršulin – Trstenjak i suradnici su za prosječni maseni udio reducirajućih šećera u bagremovim medovima dobili vrijednost od 69,33 g/100g, Čalopek i suradnici od 71,10 g/100 g dok su Šarić i suradnici (2008) za prosječni maseni udio reducirajućih šećera u bagremovim medovima analiziranim u periodu od 2003. do 2005. godine dobili redom vrijednosti po godinama od 71,5 g/100g, 69,6 g/100g i 67,4 g/100g, a za kestenove medove od 73,1 g/100g, 71,7 g/100g i 69,6 g/100g. Vrijednost prosječnog masenog udjela reducirajućih šećera u bagremovim medovima dobivena u istraživanju koje su proveli Tucak i suradnici (2007), a koja je iznosila 75,26 g/100g, nešto je viša od vrijednosti dobivene u ovome radu i u odnosu na navedene radove najviše se razlikuje. Čalopek i suradnici (2016) su za prosječni maseni udio reducirajućih šećera u analiziranim kestenovim medovima dobili vrijednost od 70,60 g/100g i ta se vrijednost vrlo malo razlikuje od vrijednosti dobivene u ovome radu što je vidljivo i sa grafičkog prikaza na slici 10.

Razlike u rezultatima su prisutne iz razloga što sastav šećera u medu ovisi o više faktora kao što su primjerice geografsko i botaničko porijeklo meda (vrsta cvijeća sa kojeg su pčele sakupljale nektar), fiziološko stanje pčela, klima, način prerade i skladištenja.



Slika 9. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela reducirajućih šećera u bagremovim medovima iz različitih istraživanja



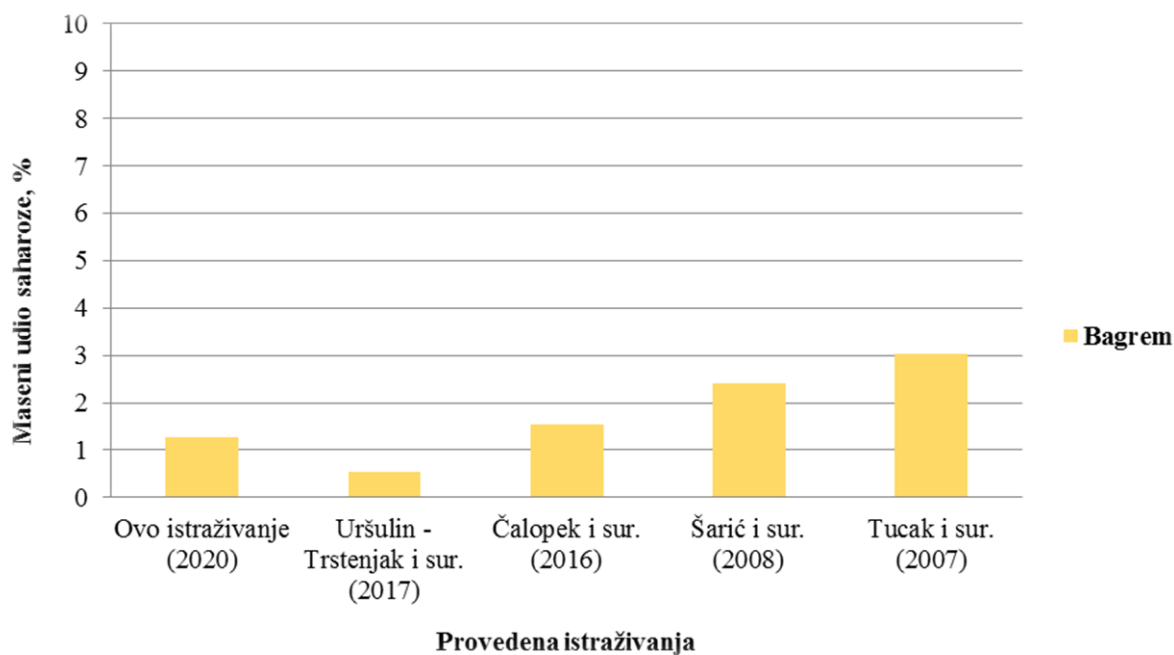
Slika 10. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela reducirajućih šećera u kestenovim medovima iz različitih istraživanja

4.6. MASENI UDIO SAHAROZE

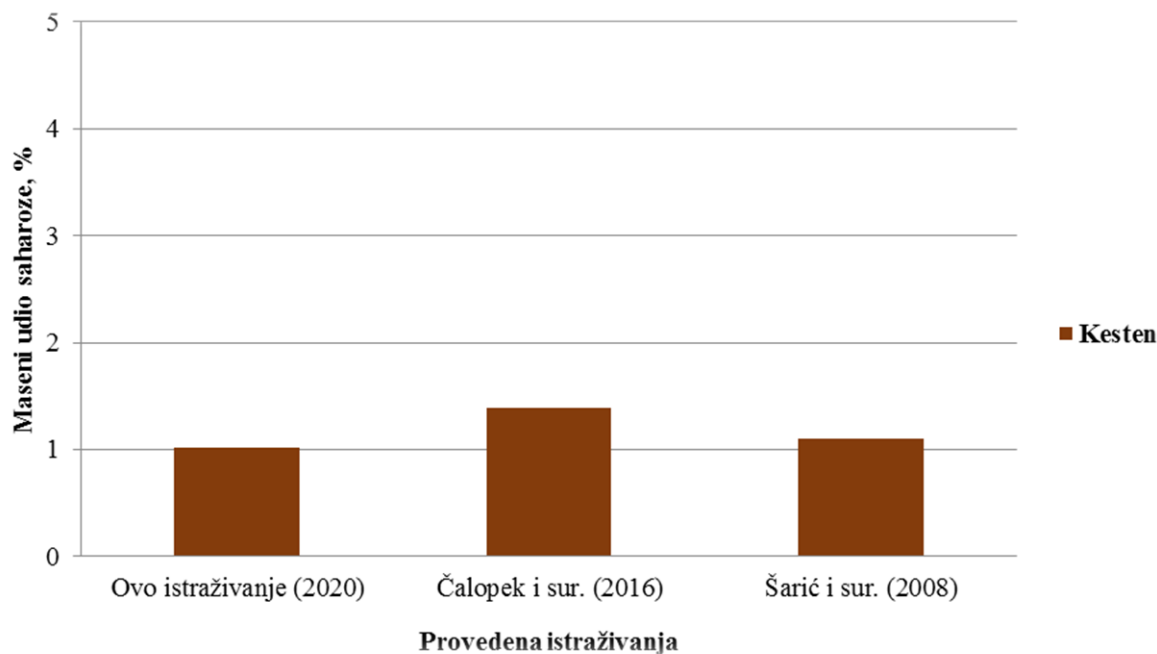
U analiziranim uzorcima bagremovih medova maseni udio saharoze kretao se u rasponu od 0,00 g/100g do 4,11 g/100g, sa srednjom vrijednošću masenog udjela saharoze od 1,28 g/100g (tablica 2). U analiziranim uzorcima kestenovih medova maseni udio saharoze kretao se u rasponu od 0,07 g/100g do 3,01 g/100g, sa srednjom vrijednošću masenog udjela saharoze od 1,02 g/100g (tablica 4). Prema Pravilniku o medu (Pravilnik, 2015) najviši dozvoljeni maseni udio saharoze u bagremovim medovima smije iznositi 10 g/100g, dok u kestenovim medovima 5 g/100g. Iz priloženih rezultata (tablica 1 i tablica 3) vidljivo je da se sve vrijednosti masenog udjela saharoze u bagremovim i kestenovim medovima nalaze unutar dopuštenih granica te da udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu.

Za usporedbu sa rezultatima dobivenima u ovome radu, Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) u svome radu dobili su još niže vrijednosti za prosječni maseni udio saharoze u bagremovim medovima i to 0,55 g/100g dok su Čalopek i suradnici (2016), Tucak i suradnici (2007) te Šarić i suradnici (2008) u svojim istraživanjima dobili nešto više vrijednosti. Čalopek i suradnici (2016) su za prosječni maseni udio saharoze u bagremovim medovima dobili vrijednost od 1,55 g/100g, a za prosječni maseni udio saharoze u kestenovim medovima vrijednost od 1,39 g/100g, Tucak i suradnici (2007) su za bagremove medove dobili vrijednost od 3,02 g/100g dok su Šarić i suradnici (2008) dobili vrijednosti od 4,3 g/100g (2003. godina), 4,9 g/100g (2004. godina) i 2,4 g/100g (2005. godina) za bagremove medove, a 3,1 g/100g (2003. godina), 3,7 g/100g (2004. godina) i 1,1 g/100g (2005. godina) za kestenove medove. Na slici 11 prikazana je usporedba vrijednosti prosječnog masenog udjela saharoze u bagremovim medovima dobivena u ovome radu i u navednim radovima, dok je na slici 12 prikazana usporedba dobivenih vrijednosti za kestenove medove.

Visoke vrijednosti ovog parametra mogu upućivati na patvorenje meda ili lošu praksu tokom proizvodnje kao što je primjerice hranjenje pčela sa šećernim sirupom te je zbog toga vrlo važno da ove vrijednosti budu unutar dozvoljene granice.



Slika 11. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela saharoze u bagremovim medovima iz različitih istraživanja



Slika 12. Usporedba vrijednosti prosječnih masenih udjela saharoze u kestenovim medovima iz različitih istraživanja

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je odrediti kvalitetu bagremovih i kestenovih medova s područja Republike Hrvatske određivanjem fizikalno – kemijskih parametara.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. U svim analiziranim uzorcima bagremovih medova maseni udio vode iznosio je manje od 20 % te prema tome svi bagremovi medovi zadovoljavaju navedeni zahtjev iz Pravilnika o medu. Jedan uzorak kestenovog meda imao je maseni udio vode viši od 20 % i jedino on, u odnosu na sve ostale uzorke kestenovih medova, nije zadovoljio zahtjev iz Pravilnika o medu.
2. Svi uzorci bagremovih medova zadovoljavaju zahtjev iz Pravilnika o medu kojim je propisano da kiselost ne smije prelaziti 50 mmol kg^{-1} . Jedan uzorak kestenovog meda nije zadovoljio navedeni zahtjev dok su ga svi ostali uzorci zadovoljili.
3. Svi uzorci bagremovih medova imali su vrijednost električne vodljivosti manju od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ i prema tome zadovoljavaju zahtjev iz Pravilnika o medu. Kod kestenovih medova vrijednost električne vodljivosti mora biti veća od $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ te prema dobivenim rezultatima tri uzorka ne zadovoljavaju taj zahtjev iz Pravilnika o medu.
4. Svi uzorci bagremovih i kestenovih medova pokazali su da sadrže vrlo male masene udjele hidrosimetilfurfurala, manje od 40 mg kg^{-1} te prema tome svi su zadovoljili navedeni zahtjev iz Pravilnika o medu o maksimalnoj dozvoljenoj količini hidrosimetilfurfurala u medu.
5. Svi uzorci kestenovih medova sadrže više od 60 g/100g reducirajućih šećera te prema tome zadovoljavaju kriterij Pravilnika o medu. Od svih ispitanih bagremovih medova jedan uzorak ne zadovoljava taj kriterij dok ga svi ostali zadovoljavaju.
6. Svi analizirani uzorci bagremovih i kestenovih medova udovoljavaju zahtjevu o maksimalnom dozvoljenom masenom udjelu saharoze u bagremovim i kestenovim medovima.

7. Ukupno gledajući, od ispitanih 20 uzoraka bagremovih medova samo jedan uzorak ne zadovoljava zahtjeve propisane Pravilnikom o medu, dok od ispitanih 18 uzoraka kestenovih medova, njih pet ne zadovoljava zahtjeve propisane Pravilnikom o medu.

6. LITERATURA

Alqarni, A. S., Owayss, A. A., Mahmoud, A. A., Hannan M. A. (2014) Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia. *J. Saudi Chem. Soc.* **18**, 618 – 625.

Anonymous: Kristalizacija meda, <<https://www.pcelarstvo.hr/index.php/proizvodi/sve-o-proizvodima/189-kristalizacija-meda>>. Pristupljeno 29. travnja 2020.

Assil, H. I., Sterling, R., Sporns, P. (1991) Crystal control in processed liquid honey. *J. Food Sci.* **56**, 1034 – 1037.

Alvarez - Suarez, J. M., Tulipani, S., Romandini, S., Bertoli, E., Battino, M. (2010) Contribution of honey in nutrition and human health: a review. *Mediterr. J. Nutr. Metab.* **3**, 15 – 23.

Balen, A. (2003) Pčelarstvo u Petrinji: 1952 - 2002. Pčelarska udruga, Petrinja.

Biluca, F. C., Della Betta, F., de Oliviera, G. P., Pereira, L. M., Gonzaga, L. V., Costa, A. C. O., Fett R. (2014) 5 – HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment. *Food Chem.* **159**, 244 – 249.

Bogdanov, S., Rouff K., Oddo, L. P. (2004) Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review. *Apidologie* **35** (Suppl. 1), S4 – S17.

Capuano, E., Fogliano, V. (2011) Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT – Food Sci. Technol.* **44**, 793 – 810.

Cherchi, A., Spanedda, L., Tuberoso, C., Cabras, P. (1994) Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of organic acids in honey. *J. Chromatogr. A* **669**, 59 – 64.

Ciulu, M., Solinas, S., Floris, I., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., Spano N., Sanna G. (2011) RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey. *Talanta* **83**, 924 – 929.

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

da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Oliveira Costa, A. C., Fett, R. (2015) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.* **196**, 309 – 323.

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

Di Girolamo, F., D'Amato, A., Righetti, P. G. (2012) Assessment of the floral origin of honey via proteomic tools. *J. proteomics* **75**, 3688 – 3693.

Dobre, I., Georgescu, L. A., Alexe, P., Escuredo, O., Seijo, M. C. (2012) Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Res. Int.* **49**, 126 – 132.

Doner, L. W. (2003) Honey. U: Encyclopedia of food sciences and nutrition, (Caballero B., Trugo L., Finglas P., ured.), Academic Press, San Diego, CA, str. 3125 – 3130.

Escuredo, O., Míguez, M., Fernández-González, M., Seijo, M. C. (2013) Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area. *Food Chem.* **138**, 851 – 856.

Escuredo, O., Dobre, I., Fernández-González, M., Seijo, M. C. (2014) Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. *Food Chem.* **149**, 84 – 90.

Hernandez, O. M., Fraga, J. M. G., Jimenez, A. I., Jimenez, F., Arias, J. J. (2005) Characterisation of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chem.* **93**, 449 – 458.

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <<http://www.ihc-platform.net/ihcmethods2009.pdf>>. Pristupljeno 15. svibnja 2020.

Islam, M. N., Khalil, M. I., Islam, M. A., Gan, S. H. (2014) Toxic compounds in honey. *J. Appl. Toxicol.* **34**, 733 – 742.

Kamal, M. A., Klein, P. (2011) Determination of sugars in honey by liquid chromatography. *Saudi J. Biol. Sci.* **18**, 17 – 21.

Kapš P. (2013) Liječenje pčelinjim proizvodima - Apiterapija, Geromar d.o.o., Bestovje

Karabagias, I. K., Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., Kontominas, M. G. (2014) Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Chem.* **146**, 548 – 557.

Kaškoniene, V., Venskutonis, P. R., Čeksteryte, V. (2010) Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *LWT - Food Sci. Technol.* **43**, 801 – 807.

Kečkeš, J., Trifković, J., Andrić, F., Jovetić, M., Tešić, Ž., Milojković - Opsenica, D. (2013) Amino acids profile of Serbian unifloral honeys. *J. Sci. Food Agr.* **93**, 3368 – 3376.

Kiš M., Furmeg S., Jaki Tkalec V., Zadravec M., Denžić Lugomer M., Končurat A., Benić M., Pavliček D. (2018) Characterisation of Croatian honey by physicochemical and microbiological parameters with mold identification. *J. Food Safety* **38**, e12492

Laktić, Z., Šekulja, D. (2008) *Suvremeno pčelarstvo*, Nakladni zavod Globus, Zagreb.

Laos, K., Kirs, E., Pall, R., Martverk, K. (2011) The crystallization behaviour of Estonian honeys. *Agron. Res.* **9** (Special Issue II), 427 – 432.

Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Bacandritsos, N., Sabatini, A. G. (2004) Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *J. Food Eng.* **64**, 9 – 21.

Leon - Ruiz, V., Vera, S., González - Porto, A. V., Andrés, M. P. S. (2013) Analysis of Water - Soluble Vitamins in Honey by Isocratic RP-HPLC. *Food Anal. Methods* **6**, 488 – 496.

Manzanares, A. B. García, Z. H., Galdón, B. R., Rodríguez, E. R., Romero, C. D. (2014) Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain. *LWT - Food Sci. Technol.* **55**, 572 – 578.

Mato, I., Huidobro, J. F., Simal-Lozano, J., Sancho, M. T. (2006) Rapid determination of nonaromatic organic acids in honey by capillary zone electrophoresis with direct ultraviolet detection. *J. Agr. Food Chem.* **54**, 1541 – 1550.

Moreira, R. F., Maria, C. A., Pietroluongo, M., Trugo, L. C. (2007) Chemical changes in the non - volatile fraction of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chem.* **104**, 1236 – 1241.

Moreira, R. F. A., De Maria, C. A. B., Pietroluongo, M., Trugo, L. C. (2010) Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chem.* **121**, 697 – 704.

Mujić I., Alibabić V., Travljanin D. (2014) Prerada meda i drugih pčelinjih proizvoda, 1. izdanje, Veleučilište u Rijeci, Rijeka.

Nanda, V., Singh, B., Kukreja, V. K., Bawa, A. S. (2009) Characterization of honey produced from different fruit plants of northern India. *Int. J. Food Sci. Tech.* **44**, 2629 – 2636.

Oddo, L. P., Piazza, M. G., Pulcini, P. (1999) Invertase activity in honey. *Apidologie* **30**, 57 – 65.

Piazza M. G., Oddo L. P. (2004) Bibliographical review of the main European unifloral honeys. *Apidologie* **35** (Suppl. 1), S94 – S111.

Pravilnik o kakvoći uniflornog meda (2009) *Narodne novine* **122**, Zagreb.

Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53**, Zagreb.

Prica, N., Živkov - Baloš, M., Jakšić, S., Mihaljev, Ž., Kartalović, B., Babić, J., Savić, S. (2014) Moisture and acidity as indicators of the quality of honey originating from vojvodina region. *Arhiv veterinarske medicine* **7**, 99 - 109.

Sanz, M. L., Sanz, J., Martínez - Castro, I. (2004) Gas chromatographic - mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of disaccharides and trisaccharides in honey. *J. Chromatogr. A* **1059**, 143 - 148.

Smanalieva, J., Senge, B. (2009) Analytical and rheological investigations into selected unifloral German honey. *Eur. Food Res. Technol.* **229**, 107 – 113.

Stankovska, E., Stafilov, T., Šajin, R. (2008) Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry. *Environ. Monit. Assess* **142**, 117 – 126.

Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterization and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. *Food Technol. Biotech.* **46**, 355 - 367.

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

Teixido, E., Santos, F. J., Puignou, L., Galcetan, M. T. (2006) Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in food by gas chromatography – mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1135**, 85 – 90.

Tosun, M. (2013) Detection of adulteration in honey samples added various sugar syrups with ¹³C/¹²C isotope ratio analysis method. *Food Chem.* **138**, 1629 – 1632.

Truzzi, C., Annibaldi, A., Illuminati, S., Finale, C., Scarponi G. (2014) Determination of proline in honey: Comparison between official methods, optimization and validation of the analytical methodology. *Food Chem.* **150**, 477 – 481.

Tucak Z., Periškić M., Škrivanko M., Konjarević A. (2007) The influence of the botanic origin of honey plants on the quality of honey. *Poljoprivreda* **13**, 234 – 236.

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

Vahčić, N., Matković, D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <<https://www.pcelinjak.hr/>> Pristupljeno 16. lipnja 2020.

Yanniotis, S., Skaltsi, S., Karaburnioti, S. (2006) Effect of moisture on the viscosity of honey at different temperatures. *J. Food Eng.* **72**, 372 – 377.

Yucel, Y., Sultanoglu, P. (2013) Characterization of honeys from Hatay region by their physicochemical properties combined with chemometrics. *Food Bioscience* **1**, 16 – 25.

Živkov Baloš, M., Popov, N., Vidaković, S., Ljubojević Pelić, D., Pelić, M., Mihaljev, Ž., Jakšić, S. (2018) Electrical conductivity and acidity of honey. *Arhiv veterinarske medicine* **11**, 91 - 101.

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.

Valentina Rubinić
