

# **Fizikalno-kemijske karakteristike cvjetnog, livadnog te meda od lipe analiziranog u svrhu natjecanja "Zzzagimed 2022"**

---

**Smetko, Lucija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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/um:nbn:hr:159:127794>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-29**



prehrambeno  
biotehnološki  
fakultet

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

## DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

Lucija Smetko

**FIZIKALNO-KEMIJSKE  
KARAKTERISTIKE CVJETNOG,  
LIVADNOG TE MEDA OD LIPE  
ANALIZIRANOГ U SVRHU  
NATJECANJA "Zzzagimed 2022"**

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 izv. prof. dr. sc. Marine Krpan.

## *ZAHVALA*

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marini Krpan na svoj pruženoj pomoći i vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada te prof. dr. sc. Nadi Vahčić, Renati Petrović, ing. i Valentini Hohnjec, teh. sur. na susretljivosti i pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.

Također, veliko hvala i mojoj obitelji koja mi je bila najveća podrška i motivacija na mom putu obrazovanja.

## 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

**Diplomski sveučilišni studij:** Upravljanje sigurnošću hrane

**FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE CVJETNOG, LIVADNOG TE MEDA OD LIPE  
ANALIZIRANOG U SVRHU NATJECANJA "ZZZAGIMED 2022"**

*Lucija Smetko, univ. bacc.ing. biotechn.*

*0058211148*

**Sažetak:** Med je slatka, viskozna tekućina zlatne boje, potpuno je prirodan proizvod a tvore ga pčele oprašivanjem medonosnih biljaka i odlaganjem u saće gdje med sazrijeva. Cilj ovog rada bio je provesti fizikalno-kemijsku analizu na 30 uzoraka cvjetnog, 18 uzoraka livadnog te 13 uzoraka meda od lipe koji su prikupljeni u svrhu natjecanja "Zzzagimed 2022". Određivan je maseni udio vode, hidroksimetilfurfurala, slobodnih kiselina, reducirajućih šećera i saharoze te električna vodljivost. Rezultati analize pokazuju da su svi uzorci zadovoljili uvjete postavljene Pravilnikom o medu (NN 53/2015) kada je riječ o udjelu vode, hidroksimetilfurfurala, slobodnih kiselina i saharoze, dok za reducirajuće šećere tri uzorka cvjetnog i jedan uzorak livadnog meda nisu zadovoljili postavljene kriterije. Kriterij za električnu vodljivost nije zadovoljen kod dva uzorka cvjetnog i jednog uzorka livadnog meda.

**Ključne riječi:** *med, fizikalno-kemijska analiza, kvaliteta*

**Rad sadrži:** 52 stranice, 10 slika, 8 tablica, 62 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Marina Krpan

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. prof. dr. sc. Nada Vahčić
2. izv. prof. dr. sc. Marina Krpan
3. prof. dr. sc. Draženka Komes
4. prof. dr. sc. Ines Panjkota Krbavčić

**Datum obrane:** 20. srpnja 2023.

## 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: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Safety Management

### PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF FLOWER, MEADOW AND LINDEN HONEY ANALYZED FOR THE PURPOSE OF THE "ZZZAGIMED 2022" COMPETITION

*Lucija Smetko, univ. bacc.ing. biotechn.*  
0058211148

**Abstract:** Honey is a sweet, viscous liquid with a golden color, it is a completely natural product and it is made by bees by pollinating honey-bearing plants and depositing it in combs where the honey ripens. The aim of this work was to perform a physicochemical analysis on 30 samples of flower, 18 samples of meadow and 13 samples of linden honey that were collected for the purpose of the "Zzzagimed 2022" competition. The mass fractions of water, hydroxymethylfurfural, free acids, reducing sugars, sucrose, and electrical conductivity were determined. The results of the analysis show that all samples met the conditions set by the Ordinance on honey (Official Gazette 53/2015) when it comes to the content of water, hydroxymethylfurfural, free acids and sucrose, while for reducing sugars, three samples of flower and one sample of meadow honey did not meet the set criteria. The criterion for electrical conductivity was not met in two samples of flower and one sample of meadow honey.

**Keywords:** *honey, physicochemical analysis, quality*

**Thesis contains:** 52 pages, 10 figures, 8 tables, 62 references

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** Marina Krpan, PhD, Associate professor

#### Reviewers:

1. Nada Vahčić, PhD, Full professor
2. Marina Krpan, PhD, Associate professor
3. Draženka Komes, PhD, Full professor
4. Ines Pankota Krbavčić, PhD, Full professor

**Thesis defended:** July 20<sup>th</sup>, 2023

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Definicija i podjela meda.....	2
2.2. Kemijski sastav meda .....	3
2.2.1. Voda .....	3
2.2.2. Hidroksimetilfurfural.....	4
2.2.3. Organske kiseline .....	5
2.2.4. Ugljikohidrati.....	5
2.2.5. Proteini i aminokiseline .....	6
2.2.6. Enzimi.....	6
2.2.7. Fenolni spojevi .....	7
2.2.8. Vitamini i mineralne tvari.....	7
2.3. Fizikalna svojstva meda.....	8
2.3.1. Električna provodnost.....	8
2.3.2. Kristalizacija .....	8
2.3.3. Higroskopnost .....	8
2.3.4. Viskoznost .....	9
2.3.5. Optička aktivnost .....	9
2.3.6. Indeks refrakcije .....	9
2.3.7. Specifična masa.....	9
2.4. Senzorska svojstva meda .....	10
2.4.1. Boja .....	10
2.4.2. Okus.....	10
2.4.3. Miris .....	11
2.5. Ljekovita svojstva meda .....	11
2.6. Patvorenje meda .....	12
2.7. Kontrola kvalitete i sljedivost meda .....	13
2.7.2. Sljedivost meda .....	14
2.7.3. Med hrvatskih pčelinjaka.....	14
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>16</b>
3.1. Materijali.....	16
3.2. Metode rada .....	16
3.2.1. Priprema uzorka .....	16
3.2.2. Određivanje udjela vode u medu.....	17

3.2.3.	Određivanje masenog udjela hidroksimetilfurfurala (HMF) u medu.....	19
3.2.4.	Određivanje slobodnih kiselina.....	22
3.2.5.	Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera .....	23
3.2.6.	Određivanje masenog udjela saharoze .....	26
3.2.7.	Određivanje električne vodljivosti .....	28
3.2.8.	Obrada podataka.....	29
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>30</b>
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>45</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>46</b>

## **1. UVOD**

Med je slatka, viskozna tekućina zlatne boje, potpuno je prirodan proizvod a tvore ga pčele oprašivanjem medonosnih biljaka i odlaganjem u saće gdje med sazrijeva. Povijest proizvodnje meda seže u doba Egipta kada se pojavilo pčelarstvo kao zanat i korišten je kao sredstvo plaćanja prilikom robne razmjene. Zbog svojih antibakterijskih i antioksidacijskih svojstava ima široku primjenu u ljudskoj prehrani, a zbog visokog sadržaja prirodnog šećera često se koristi i kao zaslađivač u jelima umjesto konzumnog šećera. Osim šećera, med sadrži i vodu, fenolne spojeve, organske kiseline, enzime, vitamine i minerale te tvari u tragovima, što je medu dalo veliku popularnost pa ga tako brojni nutricionisti preporučuju u svakodnevnoj prehrani zbog zaštite zdravlja. Apiterapija predstavlja primjenu meda i drugih pčelinjih proizvoda u liječenju zbog njihovih ljekovitih svojstava. Često se primjenjuje u liječenju bolesti poput artritisa, multiple skleroze i raznih infekcija. Proizvodnja meda nije ograničena na pojedina područja, već je sveprisutan i brojna istraživanja se provode na medovima podrijetlom iz raznih dijelova svijeta. S obzirom na veliku popularnost meda, brojni proizvođači pokušavaju povećati svoju proizvodnju kako bi povećali i zaradu, ali zbog klimatskih promjena i globalnog zatopljenja susreću se s raznim preprekama u proizvodnji pa nerijetko pribjegavaju patvorenju meda, primjerice dodatkom vode kako bi se povećala količina proizvedenog meda, dodatkom šećera direktno u med ili prihranom pčela šećerom. Kako bi se izbjeglo obmanjivanje kupaca i prodaja patvorenog meda, često se provode fizikalno-kemijske analize kojima se utvrđuje udio vode, udio hidroksimetilfurfurala, električna vodljivost meda, kiselost te količina reducirajućih šećera i saharoze.

Cilj ovog rada bio je provesti fizikalno-kemijsku analizu uzoraka meda prikupljenih u svrhu provođenja natjecanja "Zzzagimed 2022" te odrediti odgovaraju li dobivene vrijednosti za pojedine uzorke vrijednostima određenim Pravilnikom o medu. Analizirano je 30 uzoraka cvjetnog meda, 18 uzoraka livadnog meda te 13 uzoraka meda od lipe, a osim fizikalno-kemijske analize za potrebe natjecanja provedena je i senzorska analiza.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA**

Pravilnik o medu definira med 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 (Pravilnik, 2015).

Osnovne vrste meda dijele se prema podrijetlu te prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:

- a) prema podrijetlu:
  - cvjetni ili nektarni med, odnosno med dobiven od nektara biljaka
  - medljikovac ili medun, odnosno med dobiven uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka
- b) prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:
  - med u saću kojeg pčele skladište 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 koji sadrži jedan ili više komada meda
  - cijedeni med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
  - vrcani med koji se dobiva vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla
  - prešani med koji se dobiva prešanjem saća bez legla, s ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45 °C
  - filtrirani med koji se dobiva na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi
- c) Pekarski med je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015).

## 2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA

S obzirom na razlike u botaničkom podrijetlu, različite vrste meda imaju i različita svojstva, poput izgleda, kemijskog sastava i senzorskih svojstava. Utvrđeno je da med sadrži više od 181 sastojaka, od čega najveći udio imaju voda i ugljikohidrati. Upravo ugljikohidrati čine 95 % suhe tvari meda. Osim ugljikohidrata i vode, u medu su identificirani i spojevi poput organskih kiselina, proteina, enzima, aminokiselina, vitamina i minerala te tvari arome. Udio tih tvari iznosi svega 2,1 % (Hossen i sur., 2017). Brojni literaturni izvori tablično su prikazali sastav meda kako bi on što bolje bio razjašnjen (tablica 1).

**Tablica 1.** Kemijski sastav meda (*prema* Bogdanov, 2016)

KEMIJSKI SASTAV (g/100 g)	CVJETNI MED		MEDLJIKOVAC	
	prosječna vrijednost	minimum- maksimum	prosječna vrijednost	minimum- maksimum
Udio vode	17,2	15-20	16,3	15-20
Fruktoza	38,2	30-45	31,8	28-40
Glukoza	31,3	24-40	26,1	19-32
Saharoza	0,7	0,1-4,8	0,5	0,1-4,7
Ostali disahardi	5	28	4	16
Melezitoza	<0,1		4	0,3-22
Erloza	0,8	0,56	1	0,16
Ostali oligosaharidi	3,6	0,5-1	13,1	0,1-6
Ukupni šećeri	79,7		80,5	
Minerali	0,2	0,1-0,5	0,9	0,6-2
Aminokiseline, proteini	0,3	0,2-0,4	0,6	0,4-0,7
Kiseline	0,5	0,2-0,8	1,1	0,8-1,5
pH	3,9	3,5-4,5	5,2	4,5-6,5

Osim botaničkog podrijetla, na svojstva meda utječu i vanjski čimbenici, poput sezonskih i vremenskih uvjeta, obrade meda te načina i uvjeta skladištenja (Shapla i sur., 2018).

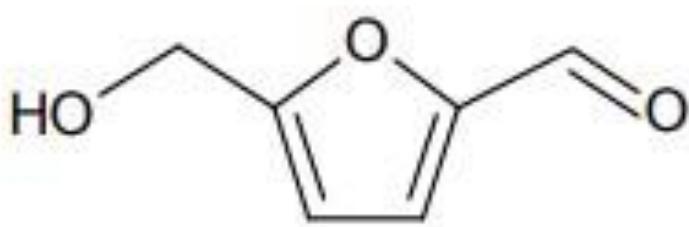
### 2.2.1. Voda

Voda je jedan od najzastupljenijih sastojaka meda. Sadržaj vode u medu je kritična točka jer utječe na skladištenje meda. Kako ne bi došlo do fermentacije meda, udio vode mora biti manji od 18 % (Krell, 1996). Osim na fermentaciju, udio vode utječe i na neka fizikalna svojstva, poput kristalizacije, viskoznosti i specifične težine, a ovisi o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima pri preradi i čuvanju,

botaničkom podrijetlu meda itd. (Škenderov i Ivanov, 1986). Pravilnik o medu određuje maksimalan udio vode od 20 %, uz izuzetak vrijeska i pekarskog meda kod kojih udio vode može iznositi 23 % (Škenderov i Ivanov, 1986). Aktivitet vode određuje povoljnost uvjeta za rast mikroorganizama u hrani, pa tako i medu. Aktivitet vode u medu određen je koncentracijama šećera (fruktoze i glukoze, a u manjoj mjeri i saharoze, maltoze i izomaltoze) u vodi meda (Chirife i sur., 2006).

### 2.2.2. Hidroksimetilfurfural

Hidroksimetilfurfural (HMF) (slika 1) je ciklički aldehid koji nastaje razgradnjom šećera u Maillardovim reakcijama, reakcijama neenzimatskog posmeđivanja tijekom proizvodnje i dužeg skladištenja meda. Porastom temperature toplinske obrade, značajno raste i koncentracija HMF-a. Međutim, koncentracija HMF-a može biti uvjetovana i drugim faktorima, primjerice sadržajem šećera, prisutnosti organskih kiselina, pH vrijednosti i udjelom vlage u medu. Važno je napomenuti kako visoka koncentracija HMF-a može ukazati na patvorenje meda dodatkom sirupa invertnog šećera, budući da se hidroksimetilfurfural može proizvesti zagrijavanjem šećera u prisutnosti kiseline do inverzije saharoze (Missio da Silva i sur., 2016). U svježem medu udio HMF-a ne bi trebao prelaziti 1 mg/kg, međutim koncentracija HMF-a raste brzo ukoliko temperatura skladištenja prelazi 20 °C (Vahčić i Matković, 2009). Brzina stvaranja HMF-a također ovisi i o omjeru fruktoze i glukoze i o vrsti nastalog šećera, budući da pri pH 4,6 fruktoza ima pet puta veću reaktivnost od glukoze, a visok omjer fruktoze i glukoze će ubrzati reakciju (Lee i Nagy, 1990). Pravilnikom o medu određeno je da koncentracija HMF-a ne smije prelaziti 40 mg/kg u svim medovima osim pekarskom, dok medovi s označenim podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova smiju sadržavati najviše 80 mg/kg HMF-a (Pravilnik, 2015).



Slika 1. Kemijska struktura HMF-a (prema Markowicz Bastos i sur., 2012)

### 2.2.3. Organske kiseline

Med ima blagu kiselost, zahvaljujući organskim kiselinama koje nastaju iz šećera djelovanjem enzima prilikom transformacije nektara u med (Cherchi i sur., 1994). U medu su prisutne razne organske kiseline, a neke od njih su asparaginska kiselina, maslačna, limunska, octena, mravlja, fumarna, galakturonska, mravlja, sukwinska, vinska, oksalna, glukonska, glutaminska, glutarna, butirna, glioksilna, mlijecna, jabučna, malonska, metilmalonska, 2-oksopentanska, 2-hidroksimmaslačna, a-hidroksiglutarna, izocitratna, aketoglutarna, propionska, pirogrožđana, kininska, šikimska i dr. (Missio da Silva i sur., 2016). Glavna kiselina u medu jest glukonska kiselina, koja nastaje djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Osim nje, važna je i limunska kiselina. Upravo njihova koncentracija koristi se za razlikovanje cvjetnog meda i medljikovca (Mato i sur., 2006). Prilikom skladištenja, posebnu pozornost treba obratiti na toplinsku obradu budući da, ukoliko dođe do fermentacije, će nastati hlapive kiseline koje mogu narušiti kvalitetu meda. Osim same kvalitete meda, organske kiseline utječu i na senzorske karakteristike, okus i boju (Juardo-Sánchez i sur., 2011). Zakonski je dozvoljeno da količina slobodnih kiselin u medu iznosi 50 mEq na 1000 g proizvoda, odnosno 80 mEq na 1000 g pekarskog meda (Pravilnik, 2015).

### 2.2.4. Ugljikohidrati

Ugljikohidrati predstavljaju glavni sastojak meda pa tako imaju i najveći udio u medu. Monosaharidi fruktoza i glukoza glavni su predstavnici ugljikohidrata, a osim njih u medu se nalazi oko 25 drugih vrsta šećera. Osim monosaharida, u cvjetnom medu su identificirani i razni drugi disaharidi i oligosaharidi: saharoza, maltoza, turanoza, erloza i drugi, dok se u medljikovcu pored ovih nalaze i trisaharidi melezitoza i rafinoza (Bogdanov, 2016). Mnogi šećeri pronađeni u medu ne nalaze se u nektaru iz kojeg je med proizveden, nego nastaju prilikom dozrijevanja i skladištenja djelovanjem enzima i kiseline prisutnih u medu (Jeffrey i Echazarreta, 1996). Omjer fruktoze i glukoze (F/G) karakterističan je za pojedine vrste meda i u većini slučajeva njegova vrijednost je iznad 1,0. Za medove bagrema i kestena smatra se da su bogati fruktozom, dok su medovi bogati glukozom obično medovi od uljane repice ili maslačka (Singhal i sur., 1997; Krell, 1996). Određivanje omjera fruktoze i glukoze, kao i omjera glukoze i vode izrazito je bitno jer omogućuje predviđanje tendencija meda da kristalizira. Med s nižim omjerom glukoze i vode teže će kristalizirati (National Honey Board, 2004).

## 2.2.5. Proteini i aminokiseline

Proteini u medu dolaze iz biljnih (pelud) ili životinjskih (pčele) izvora. Proteini koji se nalaze u medu obično su u dva oblika: prava otopina aminokiselina ili u obliku koloida, čestica koje lebde u medu i utječu na neka svojstva meda, poput stvaranja pjene i zračnih mjehurića, kristalizacije meda, zamućenja i tamnjenja meda itd. (Belčić i sur., 1979). Osim vezanih, u medu su prisutne i slobodne aminokiseline, i to ukupno 18 esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina. Njihovi omjeri variraju od vrste do vrste, a općenito je prolin najzastupljenija aminokiselina. Prolin uglavnom potječe od pčela, a najčešće dospijeva u med tijekom pretvorbe nektara u med. Prolin se koristi kao pokazatelj zrelosti meda, a ponekad i patvorenja meda dodatkom šećera (Missio da Silva i sur., 2016). Budući da veliki dio aminokiselina potječe od pčela, postoje značajne razlike u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu aminokiselina unutar pojedine vrste meda te je zbog toga određivanje botaničkog podrijetla meda na temelju aminokiselinskog profila otežano (Vahčić i Matković, 2009).

## 2.2.6. Enzimi

Za razliku od drugih zaslađivača na tržištu, med sadrži enzime. Enzimi u med dospijevaju većinom od pčela, ali mogu potjecati i od peluda i nektara. Općenito medljikovci sadrže veći udio enzima od cvjetnih medova, budući da u preradi uvelike sudjeluju insekti sišući sok s listova na drveću (Mujić i sur., 2014). Med sadrži invertazu, dijastazu (amilaza), glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime, ali najveći značaj u određivanju karakteristika meda imaju invertaza, dijastaza i glukoza oksidaza (Mujić i sur., 2014; Škender i Ivanov, 1986). Uloga invertaze u medu je hidroliza saharoze na jednostavne šećere, glukozu i fruktozu. Premda aktivnost invertaze prestaje kada med dozrije, ona se i dalje nalazi u medu jer također sudjeluje i u sintezi saharoze pa je tako uspostavljena ravnoteža između razgradnje i sinteze. S druge strane, dijastaza je enzim koji se sastoji od  $\alpha$ -amilaze, koja sudjeluje u reakcijama razgradnje škroba na dekstrine i  $\beta$ -amilaze koja škrob razlaže na maltozu. S obzirom na njegovu stabilnost, dijastaza se koristi kako bi se ocijenila kvaliteta meda. (Mujić i sur., 2014; Vahčić i Matković, 2009). Jedan od parametara za koje se koristi dijastaza, ali i invertaza, jest svježina meda, budući da se aktivnost tih enzima smanjuje u starijim medovima i medovima podvrgnutim zagrijavanju (Persano Oddo i sur., 1999). Važnost glukoza oksidaze je u tome što ubrzava reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu pri čemu nastaje i vodikov peroksid, koji ima ključnu antimikrobnu ulogu u medu (Vahčić i Matković, 2009).

## 2.2.7. Fenolni spojevi

Fenolni spojevi sekundarni su produkti metabolizma biljaka, a dijele se u 4 skupine: fenolne kiseline, flavonoidi, stilbeni i lignani. Izvor fenolnih spojeva u medu su cvjetni nektar i propolis (Mujić i sur., 2014). Glavna vrsta polifenola u medu su flavonoidi, koji značajno doprinose ukupnoj antioksidativnoj aktivnosti meda, što pogoduje ljudskom zdravlju (Alvarez-Suarez i sur., 2012). Osim flavonoida, polifenolni spojevi koji su u medu zastupljeni u najvećoj mjeri su fenolne kiseline i derivati fenolnih kiselina. Preciznije, flavonoidi zastupljeni u medu su flavonoli, flavoni te podgrupe flavanona. Isto tako, fenolne kiseline i njihovi derivati prisutni u medu su hidroksibenzojeve kiseline te potklase hidroksicimetne i hidroksifeniloctene kiseline (Hossen i sur., 2017). S obzirom na vrstu meda, uočene su značajne razlike u sadržaju polifenolnih spojeva, pa tako tamniji medovi sadržavaju manje flavonoida, ali više derivata fenolne kiseline od svjetlijih medova (Bogdanov, 2016).

## 2.2.8. Vitamini i mineralne tvari

U medu se nalaze i vitamini, ali njihova količina nije dovoljna da bi zadovoljila čovjekove dnevne potrebe. Količina vitamina u medu ovisi o botaničkom podrijetlu meda, budući da većina vitamina u medu potječe iz nektara i peludi (Vahčić i Matković, 2009). Vitamin K, tiamin (B1), riboflavin (B2), piridoksin (B6) i niacin su neki od najčešćih vitamina prisutnih u medu (Bogdanov i sur., 2008). Osim ovih, u medu se nalazi i vitamin C koji ima antioksidativni učinak, međutim ne može se koristiti kao indikator kvalitete meda jer se prilikom obrade meda često gubi pod utjecajem svjetla, temperature ili kisika (León-Ruiz i sur., 2013).

Osim vitamina, u medu se nalaze i mineralne tvari. Iako nemaju veliki udio u sastavu meda (otprilike 0,1-0,2 % u nektarnom medu i do 1,5 % u medljikovcu izraženo kao udjel pepela), mineralne tvari su važne za pravilno funkcioniranje ljudskog organizma (Vahčić i Matković, 2009). Najveći dio mineralnih tvari u medu čini kalij, a potom i natrij, kalcij, magnezij, željezo sumpor, fosfor, klor, i aluminij, a prisutni su još i toksični metali poput olova, arsena, titana, selena i kadmija (Škenderov i Ivanov, 1986). Općenito, tamniji medovi imaju veći udio mineralnih tvari od svjetlijih medova, pa tako medljikovac, kesten i livada imaju veći udio pepela, dok bagrem i suncokretov med imaju manji udio pepela. Sastav mineralnih tvari meda često se koristi kao pokazatelj botaničkog i geografskog podrijetla, budući da se sastav tla očituje i u mineralnom sastavu medonosne biljke, točnije njenom peludu i nektaru (Mujić i sur., 2014).

## **2.3. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA**

### **2.3.1. Električna provodnost**

Električna provodnost meda ovisi o udjelu kiselina i mineralnih tvari. Što je veća koncentracija mineralnih tvari i kiselina, veća je i električna vodljivost meda. Električna provodnost često se koristi da bi se razlikovali nektarni med i medljikovac, ali i općenito botaničko podrijetlo meda (Vahčić i Matković, 2009). Pravilnik o medu propisuje da električna vodljivost za nektarne i miješane medove ne smije prelaziti 0,8 mS/cm, dok za medljikovac i med kestena mora iznositi minimalno 0,8 mS/cm. Iznimke su med planike, eukaliptusa, lipe, vrijeska, manuke i čajevca (Pravilnik, 2015).

### **2.3.2. Kristalizacija**

Pri normalnim temperaturama skladištenja i u umjerenoj klimi većina vrsta meda kristalizira. Ovo se događa zbog toga što je med zapravo prezasićena otopina šećera. Ipak, ovo svojstvo kod potrošača budi sumnju te smatraju kako je kristalizirani med pokvaren ili pak patvoren dodatkom šećera. Kristalizacija je rezultat formiranja kristala glukoze, čiji broj, oblik, dimenzije i kvaliteta variraju s obzirom na sastav meda i uvjete skladištenja. Kristalizacija će se brže odvijati što je veći udio šećera i manji udio vode u medu (Krell, 1996). Omjer glukoze i fruktoze također ima značajan utjecaj na kristalizaciju meda. Primjerice, medljikovac koji ima veći udio glukoze također je i skloniji kristalizaciji od drugih vrsta meda. Ostali faktori koji utječu na kristalizaciju meda su udio minerala, organskih kiselina, proteina, temperatura skladištenja i vlažnost zraka. Najpovoljnija temperatura za kristalizaciju je od 10 do 20 °C, idealno 14 °C, dok ispod 5 °C i iznad 27 °C ne dolazi do kristalizacije. Ukoliko se med čuva dobro zatvoren i na temperaturi nižoj od 11 °C može se spriječiti kristalizacija (Vahčić i Matković, 2009).

### **2.3.3. Higroskopnost**

Higroskopnost je osobina meda da na sebe privlači ili otpušta vodu, ovisno o relativnoj vlažnosti zraka i udjelu vode. Budući da med ima veliku viskoznost, gibanje apsorbirane vode s površinskih slojeva u unutrašnjost meda odvija se vrlo sporo pa su zbog toga promjene potaknute higroskopnosti vidljive uglavnom na površini. Med je higroskopan zbog visokog udjela fruktoze koja ima veću higroskopnost od glukoze i ostalih šećera (Vahčić i Matković, 2009). Med je zbog ovog svojstva često podložan fermentaciji i kvarenju, budući da skladištenje meda u vlažim prostorijama dovodi do povećanja udjela vode u medu (Škender i Ivanov, 1986).

#### 2.3.4. Viskoznost

Viskoznost označava stupanj likvidnosti odnosno stupanj otpora prema tečenju. Faktori koji utječu na viskoznost meda su sastav meda, od čega je najvažniji udio vode, potom medonosno bilje od kojeg potječe nektar, temperatura te broj i veličina kristala u medu. Viskoznost se smanjuje povećanjem udjela vode, kao i porastom temperature. Sastav ugljikohidrata također ima značajan utjecaj na viskoznost, pa tako med s visokim sadržajem di- i trisaharida pokazuje veću viskoznost (Vahćić i Matković, 2009). U istraživanju koje su proveli Yanniotis i sur. za sve analizirane vrste meda dokazano je kako pokazuju svojstva newtonovske tekućine. Viskoznost je jedna od najvažnijih senzorskih i fizičkih karakteristika meda, koja utječe na kvalitetu samog meda, ali i dizajn opreme koja se koristi prilikom proizvodnje i prerade meda. Viskoznost se uzima u obzir u svakom koraku procesa, uključujući vrcanje meda, cijeđenje, miješanje različitih vrsta meda, pumpanje, preradu i pakiranja. (Yanniotis i sur., 2006).

#### 2.3.5. Optička aktivnost

Vodena otopina meda je optički aktivna, odnosno zakreće ravninu polarizirane svjetlosti. Općenito, fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza te svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (Škender i Ivanov, 1986). Upravo zbog visokog udjela fruktoze, nektarni medovi zakreću ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a medljikovac zbog većeg udjela oligosaharida, poput melezitoze i erloze, zakreće svjetlost udesno (Vahćić i Matković, 2009).

#### 2.3.6. Indeks refrakcije

Mjeranjem indeksa refrakcije određuje se udio vlage, odnosno udio topive suhe tvari u medu. Mjerjenje se provodi pomoću refraktometra na principu loma svjetlosti koji prolazi kroz određenu otopinu (National Honey Board, 2004). Mjerena se obično provode pri 20 °C, a ukoliko temperatura varira, dolazi i do variranja u izmjerenim vrijednostima. Indeks refrakcije meda razlikuje se od indeksa izmjerene za otopinu saharoze iste koncentracije te je stoga potrebno koristiti posebne tablice izrađene upravo u tu svrhu (Batinić i Palinić, 2014).

#### 2.3.7. Specifična masa

Specifična masa meda je omjer mase meda i mase iste količine vode, a ovisi o udjelu vode u medu. Primjerice, med s 15 % vode pri 20 °C ima specifičnu masu 1,4350, s 18 % vode

ta vrijednost iznosi 1,4171, dok s 21 % vode specifična masa iznosi 1,397. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42 (Vahčić i Matković, 2009).

## 2.4. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Senzorska analiza podrazumijeva ispitivanje proizvoda procjenom svojstava koja se mogu uočiti s pet osjetilnih organa (organoleptička svojstva), kao što su boja, miris, okus, dodir, tekstura i zvuk. Senzorska analiza omogućuje određivanje botaničkog podrijetla meda, ali i određene nepovoljne karakteristike meda koje se mogu javiti, poput fermentacije, zaostalih nečistoća i sl. (Piana i sur., 2004). Okus, miris i boja predstavljaju najvažnija senzorska svojstva meda, a ove karakteristike ovise o njegovom geografskom podrijetlu te se zbog toga senzorska analiza često koristi kao dopuna fizikalno-kemijskoj analizi (Araujo i sur., 2020). Rezultati senzorske analize često otkrivaju patvorenja, primjerice dodatak šećera, dobivanje meda hranjenjem pčela šećerom ili deklariranje krive vrste meda obzirom na botaničko podrijetlo, a osim toga moguće je otkriti i kontaminante kao što su sredstva protiv moljaca ili repelenti (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.4.1. Boja

Boja meda, ovisno o botaničkom podrijetlu, varira od svjetložute koja je karakteristična za med bagrema do tamnosmeđe koja je karakteristična za med kestena. Svjetlige nijanse karakteriziraju i livadni med, med djeteline, a crvena boja odlikuje med lipe. Med suncokreta i uljane repice obično je jantarnožute boje, dok su medljikovci izrazito tamne boje (Batinić i Palinić, 2014). Nakon kristalizacije med je svjetlij, ali stajanjem njegova boja tamni (Škenderov i Ivanov, 1986). Karotenoidi, flavonoidi, klorofili, antocijani, tanini i šećeri i njihovi udjeli, kao i udio pepela, željeza, bakra i mangana u medu značajno utječu na boju. Maillardove reakcije u kojima sudjeluju proteini i aminokiseline koji reagiraju s reducirajućim šećerima izazivaju potamnjivanje meda. Prozirnost meda ovisi o količini čestica koje se nalaze u medu, poput peludi (Batinić i Palinić, 2014).

### 2.4.2. Okus

Osim na boju, geografsko podrijetlo utječe i na okus meda. Monoflorni medovi imaju okus i aromu karakteristične za pojedine vrste, dok poliflorni medovi imaju nekarakteristična i nerazlučiva svojstva. Punoću okusa medu daje slatkoća koja ovisi o omjeru glukoze, fruktoze,

aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina pa tako okus može varirati od slatkog do gorkog (Vahčić i Matković, 2009). Najslađi okus ima med s najvećim udjelom fruktoze, poput primjerice bagrema, dok najveću gorčinu od medova dostupnih na tržištu ima kesten. Starenje i fermentacija u medu izazivaju kiseli okus (Škender i Ivanov, 1986).

#### 2.4.3. Miris

Karakterističan miris meda ovisi o biljci od koje med potječe, a ovisi o sadržaju hlapivih tvari. Općenito, mirisne tvari mogu se podijeliti u tri skupine: alkoholi, esteri i karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni). U medu je otkriveno preko 50 spojeva koji medu daju njegov karakterističan miris (Škender i Ivanov, 1986). Iako neke vrste meda nemaju miris koji je njima specifičan, medovi poput kestena i lavande imaju miris po medonosnoj biljci. Zagrijavanjem dolazi do slabljenja ili gubitka mirisa, budući da su mirisne tvari lako hlapive (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.5. LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA

Med je visokonutritivna namirnica koja se primarno sastoji od vode i ugljikohidrata, a sadrži i vitamine i mineralne tvari neophodne za ljudski organizam. Apiterapija podrazumijeva primjenu meda i drugih pčelinjih proizvoda u liječenju zbog njihovih ljekovitih svojstava. Često se primjenjuje u liječenju bolesti poput artritisa, raznih infekcija i multiple skleroze. Međutim ovakav tip terapije je relativno polagan, stoga zahtijeva strpljenje i mora biti individualno prilagođen svakoj osobi i simptomima koji se tretiraju (Weis i sur., 2022).

Jedna od primjena meda je u liječenju gastrointestinalnih tegoba i infekcija, poput gastritisa, čira na želucu i slično. Budući da je rast bakterija jedan od najčešćih uzročnika gastrointestinalnih tegoba, proučavano je nekoliko mehanizama kojima med može djelovati na bakterije probavnog sustava: može doći do inhibicije rasta bakterija zbog prekrivanja slojem meda, također med može utjecati na hidrofobnost bakterija što je jako bitno u interakciji sa stanicama domaćina. Isto tako, zbog antibakterijskih svojstava meda može doći do odumiranja mikroorganizama te se tako sprečavaju daljnje bakterijske infekcije i druge tegobe (Arawwawala i Hewageegana, 2017).

Smatra se da med ima i protuupalno djelovanje te da je prirodni imunomodulator s dvostrukom ulogom: protuupalne aktivnosti kroz regulaciju upalnih transkripcijskih faktora i suzbijanje proizvodnje proupalnih citokina te stimulacija proizvodnje upalnih medijatora kao što su prostaglandin E2 i ciklooksigenaza-2 (Ranneh i sur., 2021).

Med je povoljan antioksidans, a njegova antioksidacijska svojstva povezana su s udjelom fenola i bojom. Tamniji medovi obično imaju viši udio fenola te posljedično imaju i jača antioksidacijska svojstva (Arawwawala i Hewageegana, 2017). Osim toga, med može umanjiti oksidativni stres te zbog toga ima i neuroprotektivno djelovanje (Schramm i sur., 2003). Premda nije potpuno istraženo, brojni fenoli prisutni u medu mogu imati povoljan utjecaj na liječenje kardiovaskularnih bolesti (Arawwawala i Hewageegana, 2017).

Isto tako, med se može koristiti za čišćenje rana, potiče regeneraciju tkiva i smanjuje upale. Kliničkim istraživanjima utvrđeno je kako je stavljanje obloga s medom imalo povoljnije rezultate od standardnih obloga za previjanje rana, ranije je nastupilo zacjeljivanje i ožiljici su bili manji (Arawwawala i Hewageegana, 2017).

Primjena meda kod pacijenata s dijabetesom tip I i tip II pokazala je niži glikemijski indeks nego kod konzumacije glukoze ili saharoze. Upravo zbog niskog glikemijskog indeksa, med sprečava pretjeranu apsorpciju probavljene hrane (Arcot i Brand-Miller, 2005). Med također smanjuje i količinu lipida u krvi, razine homocisteina i razine C-reaktivnog proteina u zdravim pacijentima i pacijentima s hiperlipidemijom. Osim toga, med stimulira lučenje inzulina, smanjuje razinu glukoze u krvi i podiže koncentraciju hemoglobina (Arawwawala i Hewageegana, 2017).

Pored svega navedenog, med se često koristi u kućnoj radnosti i za liječenje manjih tegoba, primjerice kod Zubobolje, protiv prekomjernog ispadanja kose, loše probave (zatvora), prehlade, tretiranje prištića, protiv lošeg zadaha i sl. (Sampath Kumar i sur., 2010).

## 2.6. PATVORENJE MEDA

Patvorenje hrane obično podrazumijeva namjerno smanjenje kvalitete hrane dodavanjem sastojaka manje kvalitete ili uklanjanjem sastojaka ključnih za određeni proizvod. Ukoliko se dodani sastojci pokažu opasnim po zdravje potrošača, takav proizvod smatra se patvorenim. S obzirom na nepovoljne klimatske uvjete i sve većom potražnjom, med je namirnica koja je često podložna patvorenju. Kako bi se povećala količina meda koji se prodaje, dodaje se med lošije kvalitete, šećeri, voda i ostali sastojci (Fakhlaei i sur., 2020).

Patvorenje meda može se postići indirektnim i direktnim putem. Indirektno patvorenje meda teško je utvrditi, budući da ono podrazumijeva prihranu pčela industrijskim šećerima kako bi se povećao prinos meda u košnicama. S druge pak strane, direktno patvorenje postiže se dodatkom stranih primjesa u med, raznih sirupa u različitim omjerima kako bi se pojačao sladak okus meda. Najčešće korištene primjese u patvorenju meda su visokofruktozni

kukuruzni sirup, kukuruzni šećerni sirup, invertni šećerni sirup te šećerni sirup od trske (Se i sur., 2018). Osim direktnog i indirektnog načina, med se smatra patvorenim i ako je miješan s drugim vrstama meda niže kvalitete, što je u posljednje vrijeme postalo česta pojava na tržištu (Cordella i sur., 2005).

Strane primjese u medu mogu se pojaviti namjerno ili slučajno, a često su prisutni i metalni i mikrobnii kontaminanti. Namjerne primjese su upravo oni sastojci niže kvalitete, prethodno opisani, koji će smanjiti kvalitetu meda, ali povećati prinos i time proizvođaču osigurati veću zaradu. Takvi sastojci imaju karakteristike slične sastojcima koji se prirodno nalaze u medu. Nenamjerne primjese su one koje će se u konačnom proizvodu pojaviti zbog loše proizvođačke prakse, manjka higijene, nepravilnog skladištenja i slično (Bansal i sur., 2017). Teški metali kao kontaminanti u medu će se pojaviti uglavnom iz okoliša, ukoliko su košnice postavljene na ekološki neprihvatljivom i industrijski zagađenom području, a važno je i osigurati da su košnice udaljene od poljoprivrednih područja kako ne bi došlo do kontaminacije pesticidima (Mititelu i sur., 2022). Zbog prirodnih svojstava meda, mikroorganizmi najčešće ne mogu rasti i razmnožavati se u medu. Ipak, neke vrste mikroorganizama su pronađene u uzorcima meda, a najčešće su to bakterije, pljesni i gljivice, a dolaze od pčela, nektara i drugih vanjskih izvora, poput košnice, ruku pčelara, peludi i slično (Al-Waili i sur., 2012).

Kako bi se osigurala određena kvaliteta i sigurnost meda dostupnog potrošačima, potrebno je provoditi analizu fizikalno-kemijskih svojstava meda. Dodatak šećera medu često uključuje i zagrijavanje radi postizanja homogene smjese, a budući da zagrijavanje meda potiče proizvodnju HMF-a tijekom Maillardovih reakcija, količina HMF-a u medu često se koristi kao pokazatelj patvorenja meda (Roubik i sur., 2013).

Patvorenje meda ima nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje, budući da zbog lošeg rukovanja prilikom proizvodnje konačni proizvod može biti nehigijenski i nesiguran za konzumaciju. Sve veća potrošnja patvorenog meda dovodi do raznih bolesti, poput raka, astme i čireva (Tura i Seboka, 2019).

## 2.7. KONTROLA KVALITETE I SLJEDIVOST MEDA

### 2.7.1. Kontrola kvalitete meda

Pravilnikom o medu (2015) definirane su vrijednosti pojedinih parametara kvalitete meda koje svaki med na tržištu mora zadovoljavati. Vrijednosti su prilagođene pojedinim vrstama, s obzirom na to da različiti medovi s različitim botaničkim podrijetlom sadrže različite

udjele vode, šećera, fenola i drugih značajnih sastojaka koji medu daju karakteristična svojstva. Međutim, osim standardnih, u medu se mogu naći i neke nepoželjne tvari poput teških metala i pesticida, te je upravo zbog toga važno odabrati adekvatne metode i kriterije za uspostavu kontrole kvalitete meda. U sklopu kontrole kvalitete obično se provodi fizikalno-kemijska i melisopalinološka analiza (Pavliček i sur., 2022). Ispitivanja kvalitete provode se u skladu s Pravilnikom o medu (2015) i Pravilnikom o kakvoći uniflornog meda (2009), a koji su usklađeni s Direktivom Vijeća 2001/110/EZ od 20. prosinca 2001. o medu kako bi se hrvatski med mogao naći na tržištu cijele Europske unije.

#### 2.7.2. Sljedivost meda

Osim kvalitete meda, nužno je uspostaviti i sljedivost meda, koja je definirana kao mogućnost ulaska u trag hrani, hrani za životinje, životinji za proizvodnju hrane ili tvari koja je namijenjena ugrađivanju ili se očekuje da će se ugraditi u hranu ili hranu za životinje, kroz sve faze proizvodnje, prerade i distribucije (Uredba, 2002). Uspostavom sljedivosti moguće je utvrditi botaničko i geografsko podrijetlo meda. Priroda, količina i kombinacija različitih komponenti daju svakom medu individualni organoleptički karakter i nutritivna svojstva. Takva kombinacija spojeva predstavlja svojevrstan otisk prsta određenog meda i stoga se može koristiti za razlikovanje meda s obzirom na botaničko i geografsko podrijetlo (Colucci i sur., 2016). Analiza mikroelemenata i elemenata u tragovima prisutnih u medu i povezivanje sastava meda i sastava tla s područja medonosne biljke neke su od metoda utvrđivanja podrijetla meda (Gulino i sur., 2023).

#### 2.7.3. Med hrvatskih pčelinjaka

U Republici Hrvatskoj (RH) djeluje Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu (HAPIH) koja je zadužena za pružanje stručne i znanstvene potpore Ministarstvu poljoprivrede, primarno kod izrade zakonske legislative, stručnih mišljenja i podloga, a sudjeluje i u provođenju službenih kontrola i drugih aktivnosti sukladno propisima. Osim toga, HAPIH provodi brojne razvojno-istraživačke aktivnosti (HAPIH, 2023).

Jedna od inicijativa koju je HAPIH 2020. godine preuzeo od Hrvatske poljoprivredne agencije jest *Med hrvatskih pčelinjaka*. *Med hrvatskih pčelinjaka* predstavlja neobaveznii sustav označavanja s ciljem informiranja potrošača o podrijetlu i utvrđenoj kvaliteti meda koji je proizveden na pčelinjacima na području RH. Analiza uzorka meda provodi se u HAPIH-ovom akreditiranom laboratoriju za kontrolu kvalitete meda u Centru za kontrolu kvalitete stočarskih

proizvoda u Križevcima. Oznaka *Med hrvatskih pčelinjaka* dio je nacionalne staklenke za med (slika 2), što je još jedan projekt HAPIH-a, a čiji je cilj postići bolju prepozнатljivost meda proizvedenog na području hrvatskih pčelinjaka. Oznaka *Med hrvatskih pčelinjaka* namijenjena je pčelarima upisanima u Evidenciju pčelara i pčelinjaka, a osim naziva, na svakoj oznaci nalazi se i jedinstveni serijski broj koji potrošačima omogućuje da putem aplikacije utvrde podrijetlo meda, odnosno proizvođača, vrijeme i mjesto proizvodnje (HAPIH, 2020).



**Slika 2.** Nacionalna staklenka za med (HAPIH, 2020)

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

U sklopu 18. Međunarodnog natjecanja pčelara u kvaliteti meda "Zzzagimed 2022" prikupljeno je ukupno 232 uzorka meda s područja Republike Hrvatske te Bosne i Hercegovine (slika 3), od čega je 61 uzorak analiziran za potrebe ovog diplomskog rada. Od 61 uzorka, 18 uzoraka su livadni medovi, 30 cvjetni te je 13 uzoraka meda lipe. U svim uzorcima određivan je udio vode, maseni udio hidroksimetilfurfurala, električna vodljivost, kiselost, maseni udio reducirajućih šećera te maseni udio saharoze.



**Slika 3.** Uzorci meda prikupljeni u sklopu natjecanja "Zzzagimed 2022" (vlastita fotografija)

#### **3.2. METODE RADA**

##### **3.2.1. Priprema uzoraka**

Prije samog provođenja fizikalno-kemijske analize, uzorce meda potrebno je pripremiti. Postoji više načina na koje se med može pripremiti, a odabir metode ovisi o konzistenciji meda.

Ukoliko se med nalazi u tekućem stanju, prije analize potrebno ga je dobro promiješati, pri čemu treba paziti da se ne unosi previše zraka.

Ako je med kristaliziran, prije miješanja može se zagrijavati u vodenoj kupelji ili na štednjaku, pri maksimalnoj temperaturi od 40 °C.

Ako su u medu prisutne strane tvari, poput dijelova saća ili pčela, potrebno ih je najprije ukloniti, a potom promiješati med pri sobnoj temperaturi i procijediti ga kroz sito od 0,5 mm.

Isto tako, med može biti i u saću, a u tom slučaju potrebno je otvoriti saće i procijediti ga kroz sito od 0,5 mm bez zagrijavanja (IHC, 2009).

### 3.2.2. Određivanje udjela vode u medu

Princip određivanja udjela vode temelji se na mjerenuju indeksu refrakcije refraktometrom u uzorku meda. Indeks loma svjetlosti raste s povećanjem udjela čvrstih tvari(IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

- stakleni štapić
- refraktometar Model I, Carl Zeiss (Jena, Njemačka)

#### Reagensi:

- etanol, 96 %, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)

#### Određivanje i izračun:

Indeks refrakcije mjeri se pri stalnoj sobnoj temperaturi od 20 °C tako što se kap uzorka meda stavi na leću refraktometra (slika 4) i očita se vrijednost. Prije stavljanja novog uzorka, leću je potrebno temeljito obrisati etanolom. Pomoću tablice 2 i očitanog indeksa refrakcije određuje se udio vode u uzorku meda. Ako je temperatura pri kojoj se određuje indeks refrakcije bila viša od 20 °C, napravi se korekcija temperature tako da se doda 0,00023 za svaki °C, ako je temperatura bila niža od 20 °C, oduzme se 0,00023 °C za svaki °C.

**Tablica 2.** Tablica za proračun udjela vode u medu (*prema IHC, 2009*)

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



**Slika 4.** Aparatura za mjerjenje indeksa refrakcije (*vlastita fotografija*)

### 3.2.3. Određivanje masenog udjela hidroksimetilfurfurala (HMF) u medu

Iako za određivanje masenog udjela hidroksimetilfurfurala u medu postoje tri metode-pomoću HPLC-a, metoda po Whiteu i metoda po Winkleru (IHC, 2009), u ovom radu korištena je posljednja, metoda po Winkleru. Upravo ta metoda određivanja hidroksimetilfurfurala je primjerena za sve vrste meda. Princip ove metode temelji se na određivanju koncentracije 5-(hidroksimetil-)furan-2-karbaldehida koji reagira s barbiturnom kiselinom i *p*-toluidinom. Nakon što se odvije reakcija između tih spojeva, pri 550 nm spektrofotometrijski se određuje intenzitet obojenja u odnosu na slijepu probu (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

- spektrofotometar UV-1280, Shimadzu (Kyoto, Japan)
- analitička vaga, osjetljivost  $\pm 0,0001$  g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- kivete promjera 1 cm
- odmjerne tikvice od 50 i 100 mL
- staklene epruvete
- stalak za epruvete
- staklena laboratorijska čaša od 50 mL
- Erlenmyerove tikvice

- filter papiri
- stakleni štapići
- stakleni lijevci
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- automatske pipete

Reagensi:

- otopina *p*-toluidina, 99 %, crystalline molten mass (Njemačka)
- 2-propanol, Lach – Ner s.r.o. (Neratovice, Češka)
- octena kiselina, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
- barbiturna kiselina, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- kalij-heksacijanoferat (II), K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> x 3H<sub>2</sub>O, Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- cinkov acetat, Zn(CHCOO<sub>3</sub>) x 2H<sub>2</sub>O, Fisher Scientific UK Ltd (Loughborough, Ujedinjeno Kraljevstvo).

Priprema reagensa:

- Otopina *p*-toluidina:

Čitavi postupak pripreme ove otopine provodi se u digestoru zbog toksičnih svojstava *p*-toluidina. 50 g *p*-toluidina se otopi u 300 mL 2-propanola uz zagrijavanje u digestoru. Zatim se otopina uz nekoliko militara 2-propanola prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL gdje se zatim doda 50 mL ledene octene kiseline. Tikvica se potom ohladi na sobnu temperaturu i do oznake dopuni 2-propanolom. Tako pripremljena otopina mora se pohraniti na tamnom mjestu 24 sata prije upotrebe te se mora upotrijebiti unutar 3 dana od pripreme.

- Otopina barbiturne kiseline:

Odvaže se 125 g barbiturne kiseline i prenese sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 250 mL i lagano otopi grijanjem odčepljene tikvice u vodenoj kupelji. Nakon toga se tikvica s otopinom hlađi na sobnu temperaturu pod mlazom vode i dopuni do oznake.

- Carrezova otopina I:

37,5 g kalij-heksacijanoferata(II), K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> x 3H<sub>2</sub>O se odvaže i otopi u vodi u odmjernoj tikvici od 250 mL.

- Carrezova otopina II:

70 g cinkovog acetata,  $Zn(CHCOO_3) \times 2H_2O$  se odvaže i otopi u vodi u odmjernoj tikvici od 250 mL.

- Otopina uzorka:

U plastičnu čašicu se odvaže 10 g meda i otopi u otprilike 20 mL vode. Otopina meda se zatim pomoću staklenog štapića kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL te se dodaje po 1 mL otopina Carrez I i Carrez II. Nakon toga, sadržaj tikvice se promiješa i dopuni vodom do oznake, uz ponovno miješanje. Otopina se potom filtrira kroz filter papir, prvih otprilike 10 mL filtrata se baca, a ostatak se koristi za daljnju analizu.

#### Određivanje:

Za svaki uzorak koriste se dvije epruvete. U svaku epruvetu se otpipetira po 2 mL uzorka i 5 mL otopine *p*-toluidina. Potom se u jednu epruvetu dodaje 1 mL pripremljene otopine barbiturne kiseline, a u drugu 1 mL vode. Sadržaj epruveta se promiješa pomoću Vortexa. Cijeli postupak dodavanja reagensa treba što brže izvršiti, a nakon nekoliko minuta, kada se postigne maksimalno obojenje, uzorak se prelije u kivetu te se na UV-spektrofotometru očitava vrijednost apsorbancije pri 550 nm. Intenzitet obojenja je proporcionalan udjelu HMF-a u uzorcima meda.

#### Izračun:

Maseni udjel HMF-a (mg/kg) može se odrediti koristeći sljedeću formulu:

$$HMF = \frac{192 * A * 10}{m} \quad [1]$$

Pri čemu je:

A – apsorbancija

192 – faktor razrjeđenja i koeficijent apsorbancije

m – masa meda u gramima

### 3.2.4. Određivanje slobodnih kiselina

Princip određivanja slobodnih kiselina temelji se na volumetrijskoj analizi, odnosno titraciji uzorka meda 0,1 M otopinom NaOH uz dodatak nekoliko kapi fenolftaleina, do pojave bijledoružičastog obojenja (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

- bireta
- Erlenmayerove tikvice od 100 mL
- staklena menzura od 100 mL
- stakleni štapić
- staklena čaša
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki

#### Reagensi:

- otopina natrijevog hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L (bez karbonata), Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska),
- 1 %-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu, neutralizirana;
- destilirana voda bez CO<sub>2</sub> dobivena kuhanjem i ohlađena

#### Određivanje:

Potrebno je odvagati 10 g uzorka i otopiti u 75 mL destilirane vode. Tako pripremljeni uzorak titrira se 0,1 M otopinom NaOH uz dodatak 4-5 kapi fenolftaleina do pojave svijetlo ružičastog obojenja. Nastala boja mora biti postojana desetak sekundi.

#### Izračun:

$$Slobodne kiseline = 10 \times V \quad [2]$$

gdje je:

V= utrošeni mL 0,1 M NaOH za neutralizaciju 10 g meda

### 3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera

Princip određivanja masenog udjela reducirajućih šećera temelji se na redukciji Fehlingove otopine pri temperaturi vrelišta titracijom otopinom reducirajućih šećera iz meda uz metilensko modrilo koje služi kao unutarnji indikator. Ova metoda temelji se na originalnoj Lane i Enyon metodi (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

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

#### Reagensi:

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

### Priprema reagensa:

- Fehlingova otopina modificirana po Soxhletu:

Otopina A: 69,28 g bakrovog (II) sulfata pentahidrata potrebno je otopiti u destiliranoj vodi te dopuniti do 1000 mL. Otopina treba odstajati 24 sata prije titracije.

Otopina B: 346 g kalijevog natrijevog tartarata i 100 g natrijevog hidroksida potrebno je otopiti u destiliranoj vodi te dopuniti do 1000 mL. Tako pripremljena otopina se zatim profiltrira kroz azbestnu mrežicu.

- Standardna otopina invertnog šećera (10 g/L):

9,5 g čiste saharoze izvaže se u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. Tome je potrebno dodati 5 mL 36,5 % otopine solne kiseline i nadopuniti destiliranom vodom do oznake. Otopina se na temperaturi od 12 °C do 15 °C može skladištiti do sedam dana, dok se na temperaturi od 20 °C do 25 °C može skladištiti tri dana. Nakon skladištena tako pripremljena otopina se razrjeđuje do volumena od 1000 mL. Neposredno prije upotrebe otopina se neutralizira 1 M otopinom NaOH, a potom razrijedi do željene koncentracije (2 g/L) za standardizaciju.

- Otopina metilenskog modrlila:

2 g metilenskog modrlila otopi se u 1000 mL destilirane vode.

- Otopina stipse:

Potrebno je pripremiti hladno zasićenu otopinu  $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \times 24 H_2O$  u vodi. Potom se uz konstantno miješanje staklenim štapićem dodaje amonijev hidroksid sve dok otopina ne postane alkalna, što je potrebno utvrditi lakmus papirom. Nakon izdvajanja taloga, talog se ispire vodom uz dekantiranje sve dok voda na testu ne pokaže minimalnu količinu sulfata. Test se provodi pomoću otopine barijeva klorida. Nakon provođenja testa potrebno je odvojiti višak vode, a preostala pasta pohrani se u bocu s čepom.

### Određivanje:

- Priprema uzorka meda (za med koji sadrži nečistoće):

Potrebno je izvagati 25 g ( $m_1$ ) homogeniziranoga meda i prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 mL. Potom se dodaje 5 mL paste stipse i tikvica se nadopuni vodom do oznake (pri temperaturi od 20 °C). Tako pripremljena otopina se promiješa i filtrira. Nakon filtriranja, u odmjernu tikvicu od 500 mL otpipetira se 10 mL pripremljenog uzorka i razrijedi destiliranom

vodom do oznake.

- Priprema uzorka meda (za med koji ne sadrži nečistoće):

Potrebno je izvagati 2 g ( $m_2$ ) homogeniziranog meda i prenesti u odmjernu tikvicu od 200 mL. Potom se dodaje destilirana voda kako bi se med otopio te se dopuni vodom do oznake. Nakon otapanja, u odmjernu tikvicu od 100 mL otpipetira se 50 mL tako pripremljenog uzorka i razrijedi destiliranom vodom do oznake na tikvici.

- Standardizacija modificirane Fehlingove otopine:

Potrebno je standardizirati Fehlingovu otopinu tako da se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A, zatim 5 mL Fehlingove otopine B, a potom se otopine pomiješaju. Tako pripremljena otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera. U tu svrhu dodaje se 25 mL standardne otopine invertnog šećera (2 g/L).

- Prethodna titracija:

Ukupan volumen dodanih reaktanata nakon provedene reduksijske titracije mora iznositi 35 mL, a to se postiže tako što se dodaje određena količina vode, prije početka titracije. Osim toga, Pravilnik o medu određuje da u medu ne smije biti prisutno više od 60 % reducirajućih šećera (izraženih kao invertni šećer) te je upravo zbog toga neophodno provesti prethodnu titraciju, kako bi se odredio onaj volumen vode kojeg je potrebno dodati uzorku meda da bi se osigurala provedba redukcije pri konstantnom volumenu. Taj volumen može se izračunati tako što se utrošeni volumen razrijeđene otopine meda oduzme od 25 mL (X mL).

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL otpipetira se 5 mL Fehlingove otopine A, a potom se dodaje i 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, mala količina plovućca te oko 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Tako pripremljena otopina se zagrijava preko žičane mrežice do vrenja i ostavi dvije minute da vrije. Dok otopina još vrije, dodaje se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrila. Titracija se mora završiti u roku tri minute vrenja, dodavanjem razrijeđene otopine meda (X mL).

- Titracija:

U Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL otpipetira se 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B. Potom se dodaje (25-X) mL destilirane vode, mala količina praškastog plovućca te razrijeđena otopina meda iz birete, tako da ostane 1,5 mL razrijeđene otopine meda. Tako pripremljena otopina se zagrijava preko žičane mrežice do točke vrenja te ostavi dvije minute da vrije. Dok otopina još vrije, dodaje se 1 mL 0,2 %-tne otopine

metilenskog modrila. Titracija se mora završiti u roku tri minute vrenja, dodavanjem razrijeđene otopine meda (Y mL) sve do obezbojenja indikatora (Y mL) (IHC, 2009).

#### Izračun:

Izračun za invertni šećer razlikuje se za med koji sadrži nečistoće i med koji ne sadrži nečistoće:

- Med koji sadrži nečistoće:

$$c = \frac{25}{m_1} \times \frac{1000}{Y_1} \quad [3]$$

- Med koji ne sadrži nečistoće:

$$c = \frac{25}{m_2} \times \frac{1000}{Y_2} \quad [4]$$

gdje je:

c- invertni šećer (g)

m<sub>1,2</sub>- masa uzorka (g)

Y<sub>1,2</sub>- volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

#### 3.2.6. Određivanje masenog udjela saharoze

Princip određivanja masenog udjela saharoze temelji se na reakciji hidrolize saharoze te redukciji Fehlingove otopine titracijom s otopinom reducirajućih šećera iz meda uz metilensko modrilo kao indikator (IHC, 2009).

#### Reagensi:

- Fehlingove otopine A i B, utvrđene metodom određivanja reducirajućih šećera
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
  - vodena otopina klorovodične kiseline, c (HCl) = 6,34 mol/L, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-de-Reuil, Francuska)
  - vodena otopina natrijeva hidroksida, c (NaOH) = 5 mol/L, Gram – mol d.o.o. (Zagreb,

Hrvatska)

- 2 %-tna otopina metilenskoga modrila (2 g/L), Kemika d.d. (Zagreb, Hrvatska).

Priprema uzorka:

Prethodno otopljena 2 g homogeniziranog meda potrebno je prenijeti u odmjernu tikvicu od 200 mL, dopuniti tikvicu do oznake i promiješati.

Hidroliza uzorka:

50 mL otopine meda potrebno je prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 mL uz dodatak 25 mL destilirane vode. Pripremljeni uzorak zagrijava se oko 10 minuta na 65 °C u vodenoj kupelji. Tikvica se potom izvadi iz vodene kupelji i dodaje se 10 mL klorovodične kiseline. Takva otopina se mora hladiti 15 minuta, a kada se ohladi na 20 °C potrebno je neutralizirati dodatkom natrijeva hidroksida uz lakmus papir kao indikator. Otopina se ponovno hlađe te se dopuni do oznake.

Određivanje:

Određivanje masenog udjela saharoze se provodi istim metodama kao određivanje reducirajućih šećera, a to podrazumijeva prethodnu titraciju i određivanje količine invertnog šećera prije inverzije (IHC, 2009).

Izračun:

Najprije je potrebno izračunati postotak invertnog šećera nakon inverzije, uz pomoć formule za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

Mjerna jedinica za iskazivanje količine saharoze je g/100 g meda, a za izračun se koristi sljedeća formula:

Maseni udio saharoze [g/100 g] = (količina invertnog šećera nakon inverzije - količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95 [5]

### 3.2.7. Određivanje električne vodljivosti

Princip određivanja vodljivosti meda temelji se na mjerenu električne otpornosti, a ona je obrnuto proporcionalna električnoj vodljivosti. Mjerenje se provodi pomoću konduktometra, u rasponu 0,1 – 3 mS/cm (IHC, 2009).

#### Aparatura i pribor:

- konduktometar Mettler – Toledo 8603, Mettler – Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska).
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- odmjerne tikvice od 100 mL
- staklena čaša
- stakleni štapić
- staklena menzura od 100 mL
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki

#### Određivanje:

20 g meda otopi se u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 100 mL pri temperaturnim uvjetima od 20 °C. Tako pripremljena 20 %-tna otopina prelije se u staklenu čašu te se u otopinu uroni kalibrirana elektroda konduktometra. Nakon svakog uzorka elektrodu je potrebno isprati destiliranom vodom i obrisati. Važno je naglasiti da, ukoliko konduktometar nema automatsku kompenzaciju temperature, potrebno je provesti korekciju. Za svaki stupanj ispod 20 °C dodaje se 3,2 % izmjerene vrijednosti, a za svaki stupanj iznad 20 °C ista vrijednost se oduzima (IHC, 2009).

#### Izračun:

Električna vodljivost se izračunava prema formuli:

$$S_H = K \times G \quad [6]$$

gdje je:

$S_H$  – električna otpornost meda (mS/cm)

K – konstanta elektrode (1/cm)

G – provodnost (mS)

### 3.2.8. Obrada podataka

Nad dobivenim rezultatima provedena je statistička obrada podataka pomoću programa **Microsoft Excel**. Osim toga, metodama deskriptivne statistike izračunata je srednja vrijednost, kao i standardna devijacija, varijanca i koeficijent varijabilnosti.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

U sklopu Međunarodnog natjecanja pčelara u kvaliteti meda "Zzzagimed 2022" provedena je fizikalno-kemijska te senzorska analiza meda s područja Hrvatske te Bosne i Hercegovine, a u ovome radu predstavljen je 61 analizirani uzorak, od toga 30 uzoraka cvjetnog meda, 18 uzoraka livadnog meda i 13 uzoraka meda lipe. Tablice 3, 5 i 7 prikazuju rezultate provedenih fizikalno-kemijskih analiza za uzorke cvjetnog, livadnog i lipinog meda. Fizikalno-kemijska analiza uključivala je utvrđivanje masenog udjela vode, HMF-a, količinu slobodnih kiselina, maseni udio reducirajućih šećera i saharoze te mjereno električne provodnosti. Tablice 4, 6 i 8 prikazuju rezultate statističke obrade rezultata provedenih fizikalno-kemijskih analiza za uzorke cvjetnog, livadnog i lipinog meda, a izračunate su srednja vrijednost, kao i standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti i varijanca. Osim toga, vidljive su i vrijednosti za pojedine parametre postavljene Pravilnikom o medu (Pravilnik, 2015). Slike 5, 6, 7, 8, 9 i 10 prikazuju međusobnu usporedbu rezultata analize za svaku vrstu meda te usporedbu sa zahtjevima Pravilnika.

**Tablica 3.** Rezultati analiza fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima cvjetnog meda

UZORAK	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
1	16,00	3,96	22,20	63,58	2,31	0,402
2	15,57	1,58	13,03	62,26	2,79	0,286
3	16,80	14,71	27,94	56,45	1,61	0,573
4	16,56	5,73	15,78	65,15	1,78	0,235
5	14,84	1,59	19,96	64,17	2,43	0,543
6	16,80	1,32	18,40	68,08	1,79	0,267
7	16,28	0,62	24,17	45,27	0,95	0,743
8	16,12	1,69	22,63	64,68	1,70	0,497
9	17,32	2,19	35,70	61,54	1,51	0,689
10	16,08	1,43	17,20	63,77	2,40	0,571
11	16,00	0,82	23,39	59,72	1,79	0,898
12	19,16	0,65	24,98	61,49	1,41	0,960
13	16,72	0,17	14,79	64,77	2,00	0,383
14	17,28	0,40	17,80	64,03	1,42	0,688
15	16,56	0,54	17,91	63,25	1,80	0,692
16	15,43	1,20	18,72	66,85	1,38	0,632
17	17,28	1,14	19,30	62,10	2,15	0,795
18	15,53	1,93	18,05	62,92	2,67	0,360
19	16,08	0,63	13,86	62,02	2,75	0,279
20	15,16	2,19	26,73	63,11	1,64	0,736
21	14,92	0,90	23,12	66,14	1,56	0,565
22	14,84	1,18	24,80	64,18	3,25	0,371
23	15,84	0,00	12,81	62,19	2,51	0,551
24	14,84	3,04	27,49	61,04	1,55	0,763
25	16,04	2,08	18,05	66,32	2,25	0,659
26	18,28	5,25	28,91	60,92	1,48	0,624
27	16,32	2,21	22,86	63,23	2,03	0,317
28	16,72	1,94	13,23	62,43	2,34	0,208
29	16,60	3,96	25,30	70,45	0,12	0,578
30	15,47	1,06	16,97	67,76	0,38	0,463

**Tablica 4.** Rezultati statističke obrade rezultata analize fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima cvjetnog meda

SVOJSTVO	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
<b>Srednja vrijednost</b>	16,25	2,20	20,87	63,00	1,86	0,54
<b>Standardna devijacija</b>	1,00	2,74	5,48	4,31	0,68	0,20
<b>Koeficijent varijabilnosti (%)</b>	6,15	124,55	26,26	6,84	36,56	37,04
<b>Varijanca</b>	0,99	7,52	29,98	18,59	0,46	0,04
<b>Zahtjevi pravilnika</b>	< 20	< 40	< 50	> 60	< 5	< 0,8

**Tablica 5.** Rezultati analiza fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima livadnog meda

UZORAK	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
<b>1</b>	14,32	0,00	21,65	61,27	1,57	0,811
<b>2</b>	16,80	1,31	20,71	73,36	2,33	0,504
<b>3</b>	16,44	2,11	13,73	72,43	2,39	0,614
<b>4</b>	16,83	1,88	17,34	68,12	2,05	0,465
<b>5</b>	16,80	2,66	17,64	69,86	2,82	0,366
<b>6</b>	16,80	6,78	18,70	63,58	2,37	0,505
<b>7</b>	16,40	1,70	24,60	65,79	1,32	0,532
<b>8</b>	17,24	0,75	16,11	63,95	2,49	0,221
<b>9</b>	18,20	3,23	21,38	62,20	1,86	0,550
<b>10</b>	17,28	4,85	30,45	63,34	1,46	0,722
<b>11</b>	15,43	3,48	17,64	66,56	3,10	0,454
<b>12</b>	16,12	7,15	29,09	63,09	1,50	0,654
<b>13</b>	16,60	0,00	30,18	61,17	1,49	0,761
<b>14</b>	14,8	5,64	22,35	62,23	3,12	0,496
<b>15</b>	16,56	3,07	28,64	55,88	1,57	0,594
<b>16</b>	14,32	2,66	17,98	65,30	3,09	0,427
<b>17</b>	16,16	8,53	25,00	61,92	1,60	0,400
<b>18</b>	14,84	5,47	19,78	63,58	3,42	0,282

**Tablica 6.** Rezultati statističke obrade rezultata analize fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima livadnog meda

SVOJSTVO	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
<b>Srednja vrijednost</b>	16,22	3,40	21,83	64,65	2,20	0,52
<b>Standardna devijacija</b>	1,07	2,49	5,12	4,25	0,69	0,16
<b>Koeficijent varijabilnosti (%)</b>	6,60	73,24	23,45	6,57	31,36	30,77
<b>Varijanca</b>	1,15	6,22	26,18	18,10	0,48	0,02
<b>Zahtjevi pravilnika</b>	< 20	< 40	< 50	> 60	< 5	< 0,8

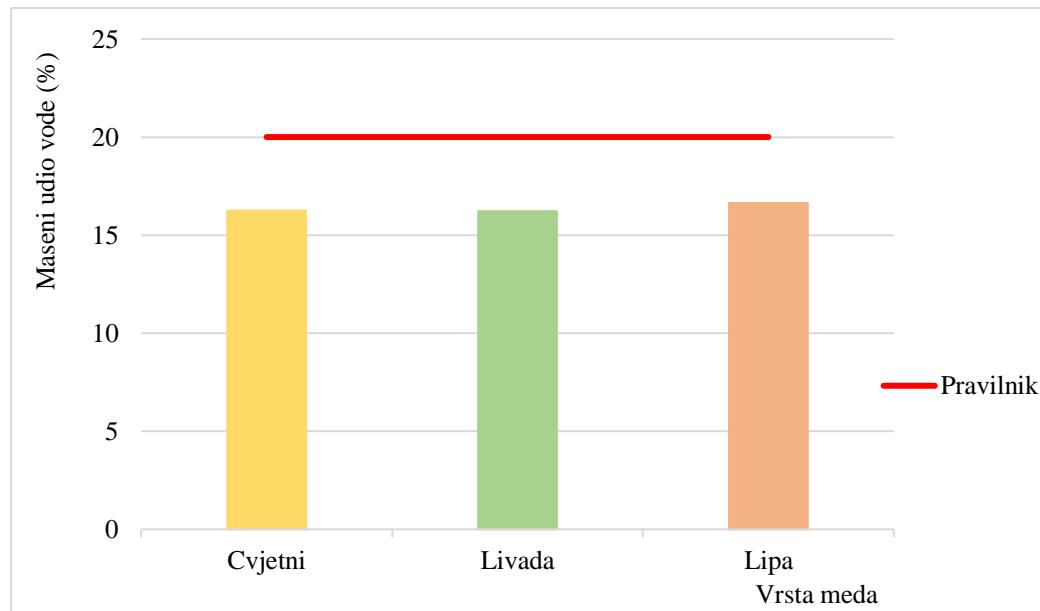
**Tablica 7.** Rezultati analiza fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima meda lipe

UZORAK	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
<b>1</b>	17,24	0,00	15,84	67,00	1,63	0,787
<b>2</b>	16,44	1,72	13,82	68,55	2,68	0,496
<b>3</b>	18,04	0,78	17,03	63,98	1,39	0,870
<b>4</b>	16,76	0,19	10,95	64,43	1,64	0,685
<b>5</b>	17,28	3,42	16,71	63,36	2,53	0,419
<b>6</b>	16,28	3,91	21,48	61,31	1,83	0,492
<b>7</b>	16,32	0,38	8,92	60,82	2,38	0,711
<b>8</b>	15,50	0,00	10,95	64,76	2,34	0,649
<b>9</b>	17,48	3,98	21,74	64,89	1,69	0,572
<b>10</b>	16,90	1,33	14,04	63,35	1,81	0,624
<b>11</b>	15,96	8,12	13,76	63,08	1,86	0,626
<b>12</b>	16,64	1,53	18,00	60,60	1,60	0,811
<b>13</b>	15,53	3,21	9,91	61,94	2,95	0,503

**Tablica 8.** Rezultati statističke obrade rezultata analize fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima meda lipe

SVOJSTVO	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg/kg)	Slobodne kiseline (meq/1000 g)	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)	Električna vodljivost (mS/cm)
<b>Srednja vrijednost</b>	16,64	2,20	14,86	63,70	2,03	0,63
<b>Standardna devijacija</b>	0,75	2,31	4,12	2,33	0,49	0,14
<b>Koeficijent varijabilnosti (%)</b>	4,51	105,00	27,73	3,66	24,14	22,22
<b>Varijanca</b>	0,57	5,34	16,95	5,41	0,24	0,02
<b>Zahtjevi pravilnika</b>	< 20	< 40	< 50	> 60	< 5	

Na slici 5 prikazana je usporedba srednje vrijednosti masenog udjela vode u različitim vrstama meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da udio vode za sve tri vrste mora biti manji od 20 %. Vidljivo je da su vrijednosti za sve tri vrste meda približno jednake.



**Slika 5.** Usporedba srednje vrijednosti masenog udjela vode u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda (n=30) maseni udio vode kretao se od 14,84 % do 19,16 %, a prosječna vrijednost iznosila je 16,25 %, te je za sve uzorke maseni udio vode

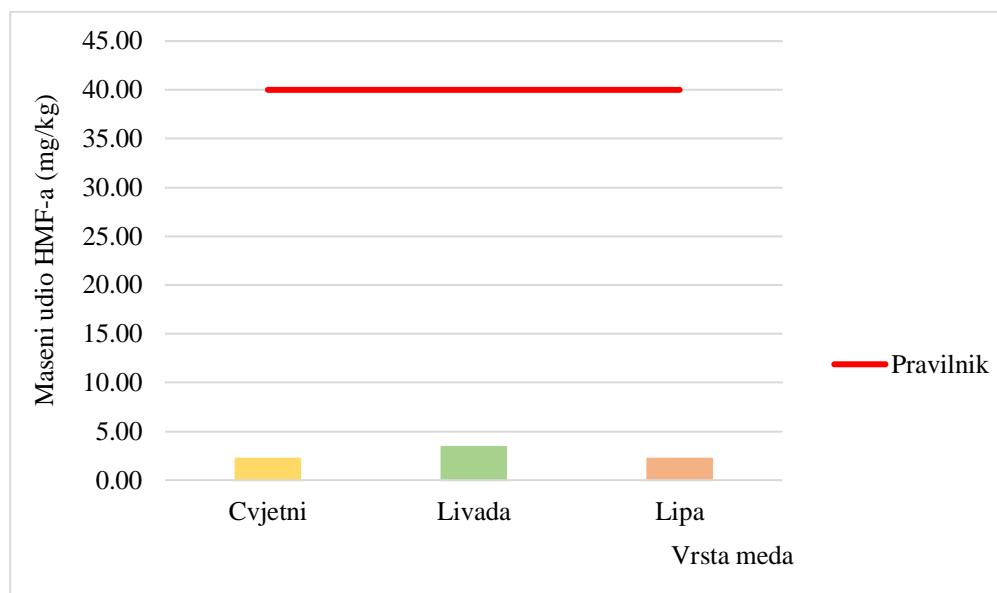
unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). U istraživanju koje su proveli Abramović i sur. na 75 uzoraka meda proizvedenih 2004. i 2005. u 4 slovenske regije utvrđivan je udio vode te aktivitet vode. Udio vode kretao se od 14,0 % do 18,6 %, što je približno rezultatima dobivenim u ovom istraživanju. Isto tako, u drugom istraživanju koje su proveli Denžić Lugomer i suradnici (2017) na 227 uzoraka meda, od čega je 36 bilo cvjetnih medova, maseni udio vode u cvjetnom medu kretao se 14,4 % do 19,2 % sa srednjom vrijednošću od 17,0 %. Veliko istraživanje koje su proveli Šarić i suradnici (2006) na 254 uzorka meda proizvedenih 2003., 2004. i 2005. pokazalo je da se u uzorcima cvjetnog meda (n=26) udio vode kretao u sljedećim razmjerima za navedene godine: 15,5 % - 18,6 %, prosječna vrijednost 16,8 %; 16,4 % - 18,6 %, prosječna vrijednost 17,5 %, 14,6 % - 20,6 %, prosječna vrijednost 17,0 %. Sve navedene vrijednosti u skladu su s ostalim navedenim istraživanjima.

U ispitivanim uzorcima livadnog meda (n=18) maseni udio vode kretao se od 14,32 % do 18,2 %, a prosječna vrijednost iznosila je 16,22 %, te je za sve uzorke maseni udio vode unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). U spomenutom istraživanju koje su proveli Šarić i suradnici također su analizirani i uzorci livadnog meda (n=47) te se kroz tri godine udio vode u uzorcima kretao: 14,1 % - 18,2 %, prosječna vrijednost 16,0 %; 14,8 % - 19,6 %, prosječna vrijednost 16,8 %; 14,8 % - 19,1 %, prosječna vrijednost 16,7 %. Denžić Lugomer i suradnici (2017) također su analizirali i uzorke meda livade, njih 12, te je maseni udio vode u uzorcima imao raspon od 14,3 % do 19,4 %, a prosječna vrijednost iznosila je 16,8 %. U 6 uzoraka meda s područja sjeverne Rumunske proizvedenih 2019. maseni udio vode iznosio je 16,3 % do 17,9 % sa srednjom vrijednošću od 17,1 %, što je nešto manji raspon nego u ostalim istraživanjima, ali srednja vrijednost je u skladu s ostalima (Agripina Scripcă i Amariei, 2021).

U ispitivanim uzorcima meda od lipe (n=13) maseni udio vode kretao se od 15,5 % do 18,04 %, a prosječna vrijednost iznosila je 16,64 %, te je za sve uzorke maseni udio vode unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). Marc i suradnici (2012) analizirali su 3 uzorka meda od lipe s područja Rumunske regije Cluj te se u njima maseni udio vode kretao od 17,30 % do 18,10 %, a srednja vrijednost iznosila je 17,8 % što su malo više vrijednosti od dobivenih u ovom radu, ali i dalje ispod 20 %. U već spomenutom istraživanju koje su proveli Denžić Lugomer i suradnici (2017) na 15 uzoraka meda od lipe utvrđen je raspon masenog udjela vode od 15,3 % do 19,3 %, prosječna vrijednost 16,7 %. Ćirić i suradnici (2018) analizirali su 8 uzoraka meda od lipe s područja Bosne i Hercegovine te utvrdile da je prosječna vrijednost masenog udjela vlage 16,71 %, što je približno vrijednosti utvrđenoj u ovom radu (16,64 %).

Gledajući rezultate u cjelini, vrijednosti dobivene u ovom radu ne odskaču od drugih istraživanja te su u skladu i s Pravilnikom o medu i kriterijima koji trebaju biti zadovoljeni.

Slika 6 prikazuje usporedbu srednje vrijednosti masenog udjela HMF-a u različitim vrstama meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da udio HMF-a za sve tri vrste mora biti manji od 40 mg/kg. Stupac za livadni med nešto je viši nego za cvjetni i med od lipe, ali i dalje su sve vrijednosti znatno ispod Pravilnikom postavljene granice.



**Slika 6.** Usporedba srednje vrijednosti masenog udjela HMF-a u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda ( $n=30$ ) maseni udio HMF-a kretao se od 0 mg/kg do 14,71 mg/kg, a prosječna vrijednost iznosila je 2,20 mg/kg te je, premda jedna vrijednost značajno odstupa, i dalje za sve uzorke maseni udio HMF-a unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). Denžić Lugomer i suradnici (2017) u svom su istraživanju utvrdili da se maseni udio HMF-a u cvjetnom medu kretao od 0,1 mg/kg do 62,1 mg/kg, što je više nego u uzorcima u ovom radu te iznad Pravilnikom dozvoljenih 40 mg/kg. Navode kako 2 ispitivana uzorka nisu zadovoljavala navedene kriterije te kada bi se njih isključilo najviša vrijednost masenog udjela HMF-a iznosila bi 38,5 mg/kg, ali i ovako je srednja vrijednost od 13,0 mg/kg ispod 40 mg/kg. Šarić i suradnici (2008) pak navode kako se kroz 3 godine udio HMF-a u cvjetnom medu kretao na sljedeći način: 1,3–4,9 mg/kg, prosječna vrijednost 3,5 mg/kg; 1,9–27,4 mg/kg, prosječna vrijednost 10,2 mg/kg; 6,7–93,7 mg/kg, što nam govori da je

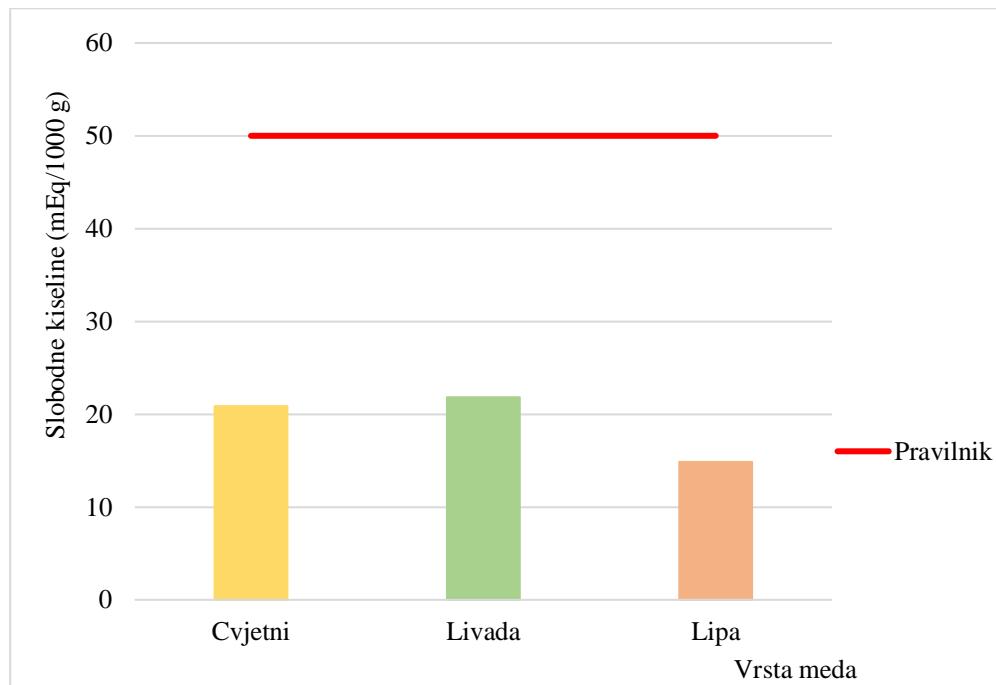
i ovdje došlo do značajnih povišenja udjela HMF-a u pojedinim vrstama, a premda je za 2005. godinu kada je povišenje uočeno srednja vrijednost iznosila 45,5 mg/kg, vrijednost je i dalje iznad dozvoljenih 40 mg/kg. U istraživanju koje su provele Golob i Plestenjak (1999) na 16 uzoraka cvjetnog meda izmjereni maseni udio HMF-a kretao se između 2,5 mg/kg i 19,2 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 7,09 mg/kg.

U ispitivanim uzorcima livadnog meda (n=18) maseni udio HMF-a kretao se od 0 mg/kg do 8,53 mg/kg, a prosječna vrijednost iznosila je 3,40 mg/kg te je za sve uzorke maseni udio HMF-a unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). Šarić i suradnici (2008) utvrdili su da se maseni udio HMF-a u uzorcima livadnog meda kroz tri godine kretao u sljedećim rasponima: 0,6-27,3 mg/kg, prosječna vrijednost 6,7 mg/kg; 0,8-22,7 mg/kg, prosječna vrijednost 6,6 mg/kg; 2,30-90,2 mg/kg te opet uočavamo znatno povišene vrijednosti u 2005. godini, međutim srednja vrijednost iznosi 26,5 mg/kg što je unutar prihvatljivih granica. Livadni med s područja Rumunjske proizveden 2019. godine pokazao je izrazito niske vrijednosti udjela HMF-a, od 0,14 mg/kg do 0,43 mg/kg, prosječna vrijednost 0,25 mg/kg (Agripina Scripcă i Amariei, 2021). Denžić Lugomer i suradnici (2017) navode kako je maseni udio HMF-a u livadnom medu iznosio 0,1-11,8 mg/kg, a prosječna vrijednost iznosila je 4,0 mg/kg.

U ispitivanim uzorcima meda od lipe (n=13) maseni udio HMF-a kretao se od 0 mg/kg do 8,12 mg/kg, a prosječna vrijednost iznosila je 2,20 mg/kg te je za sve uzorke maseni udio HMF-a unutar dozvoljenih granica postavljenih Pravilnikom (2015). Srednja vrijednost masenog udjela HMF-a za 8 uzoraka meda od lipe iznosila je 24,25 mg/kg u istraživanju koje su proveli Ćirić i suradnici (2018), što je značajno više od vrijednosti dobivene u ovom radu. Denžić Lugomer i suradnici (2017) naveli su da je raspon udjela HMF-a u uzorcima meda lipe iznosio 14-29 mg/kg, a srednja vrijednost 2,3 mg/kg, dok se u rumunjskim uzorcima meda od lipe ta vrijednost kretala od 3,39 mg/kg do 29,04 mg/kg, s prosjekom 14,95 mg/kg (Marc i sur., 2012).

Uspoređujući rezultate, možemo zaključiti kako su u pojedinim istraživanjima utvrđene značajno povišene vrijednosti udjela HMF-a u analiziranim uzorcima. Razlog tome može biti činjenica da je u pojedinim istraživanjima mjerjenje provedeno i do nekoliko godina nakon proizvodnje meda, a budući da povišeni udio HMF-a ukazuje na starost, odnosno stajanje meda, moguće je da su upravo zbog toga izmjerene povećane količine ovog spoja. Imajući na umu da su za potrebe ovog rada morali biti dostavljeni isključivo svježi uzorci proizvedeni iste godine, ne čudi da je u nekim uzorcima detektirana vrijednost od 0 mg/kg.

Slika 7 prikazuje usporedbu srednje vrijednosti slobodnih kiselina u različitim vrstama meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da količina slobodnih kiselina ne smije prelaziti 50 mEq kiseline na 1000 g meda. Stupac za med od lipe nešto je niži nego za cvjetni i livadni med, ali njihove vrijednosti znatno su ispod Pravilnikom postavljene granice.



**Slika 7.** Usporedba srednje vrijednosti slobodnih kiselina u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda srednja vrijednost slobodnih kiselina iznosila je 20,87 mEq/kg, a raspon vrijednosti kretao se od 12,81 mEq/kg do 35,7 mEq/kg. Sve izmjerene vrijednosti bile su unutar granica postavljenih Pravilnikom o medu (2015). Golob i Plestenjak (1999) u svom istraživanju na 16 uzoraka cvjetnog meda utvrdile su srednju vrijednost kiselosti od 28,86 mEq/kg, a raspon se kretao od 23,76-37,19 mEq/kg. Šarić i suradnici (2008) navode kako se količina slobodnih kiselina kretala kroz tri godine- 2003., 2004. i 2005. za cvjetni med: 14,1-26,1 mEq/kg, srednja vrijednost 18,0 mEq/kg; 9,1-21,5 mEq/kg, srednja vrijednost 14,7 mEq/kg; 5,1-20,4 mEq/kg, srednja vrijednost 12,1 mEq/kg. Za 42 meda s područja Bosne i Hercegovine srednja vrijednost ukupnih kiselina iznosila je 23,56 mEq/kg (Ćirić i sur., 2018).

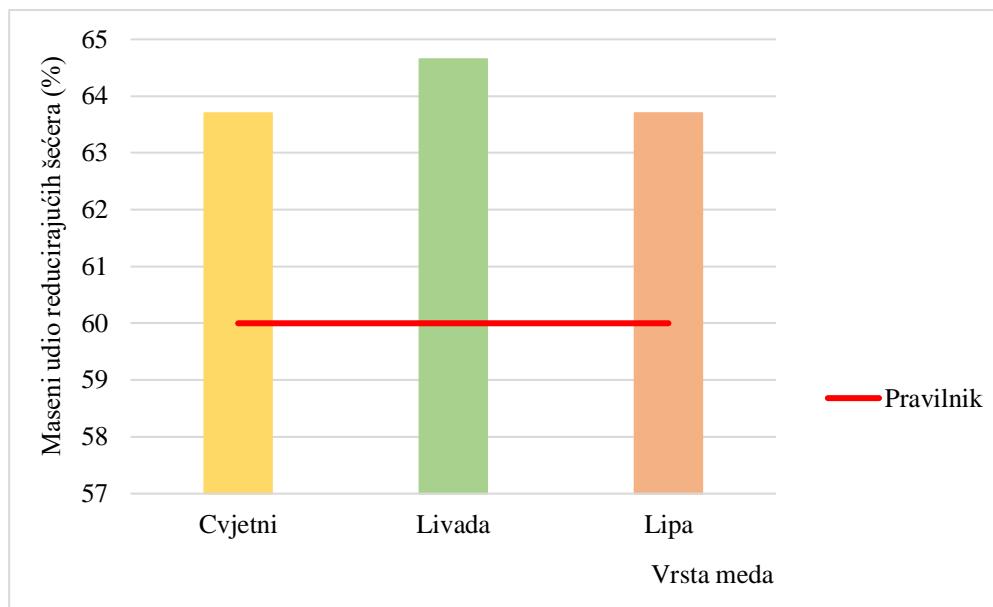
U ispitivanim uzorcima livadnog meda srednja vrijednost slobodnih kiselina iznosila je 21,83 mEq/kg, a vrijednosti su se kretale od 13,73 do 30,45 mEq/kg te je vidljivo kako su sve vrijednosti bile unutar propisanih granica. U istraživanju koje je uključivalo 40 uzoraka meda

s područja Vojvodine, od čega je 12 bilo livadnih medova, količina slobodnih kiselina iznosila je 13,75-26 mEq/kg, srednja vrijednost 20,34 mEq/kg (Prica i sur., 2015). Živkov Baloš i suradnici (2018) također su proveli istraživanje na medovima prikupljenima u trgovačkim lancima na području Vojvodine, a za 18 uzoraka livadnih medova količina slobodnih kiselina kretala se od 1,5 do 30 mEq/kg, a srednja vrijednost iznosila je 13,08 mEq/kg. U hrvatskim medovima, kroz 3 godine- 2003., 2004. i 2005. količina ukupnih kiselina kretala se na sljedeći način: 13,9-35 mEq/kg, srednja vrijednost 21,4 mEq/kg; 5,0-28,2 mEq/kg, srednja vrijednost 18,5 mEq/kg; 7,0-37,7 mEq/kg, srednja vrijednost 21,0 mEq/kg.

U ispitivanim uzorcima meda od lipe srednja vrijednost slobodnih kiselina iznosila je 14,86 mEq/kg, što je svakako ispod propisanih granica, međutim količina slobodnih kiselina u medu od lipe značajno je niža i od cvjetnog i livadnog meda, gdje se ta vrijednost kretala oko 20 mEq/kg. U istraživanju Ćirić i suradnika (2018) srednja vrijednost za 8 uzoraka meda od lipe proizvedenih 2016. i 2017. iznosila je 20,40 mEq/kg, što je više nego vrijednost utvrđena u ovom radu. 6 medova od lipe s područja Slovenije pokazalo je još veću kiselost- 24,97 mEq/kg (raspon 16,02-29,96 mEq/kg) (Golob i Plestenjak, 1999). U skladu s time, istraživanje provedeno na 12 medova od lipe s područja Češke proizvedeni 2019. i 2020. godine pokazalo je kako je srednja vrijednost slobodnih kiselina iznosila 24,5 mEq/kg (raspon 13,4-44,3 mEq/kg) (Nguyen i sur.,2023).

Iz svih navedenih istraživanja može se zaključiti kako kiselost meda prilično varira te dolazi do značajnih razlika u količini slobodnih kiselina prisutnih u medu s obzirom na vrstu i godinu proizvodnje, ali i unutar vrste uočena su odstupanja, a količina kiselina prisutnih u medu često može ukazivati i na pojavu fermentacije.

Slika 8 prikazuje usporedbu srednje vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera u različitim vrstama meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da količina reducirajućih šećera mora biti više od 60 %. Stupac za livadni med nešto je viši nego za cvjetni i med od lipe, ali sve vrste prelaze Pravilnikom postavljenu minimalnu granicu.



**Slika 8.** Usporedba srednje vrijednosti masenog udjela reducirajućih šećera u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

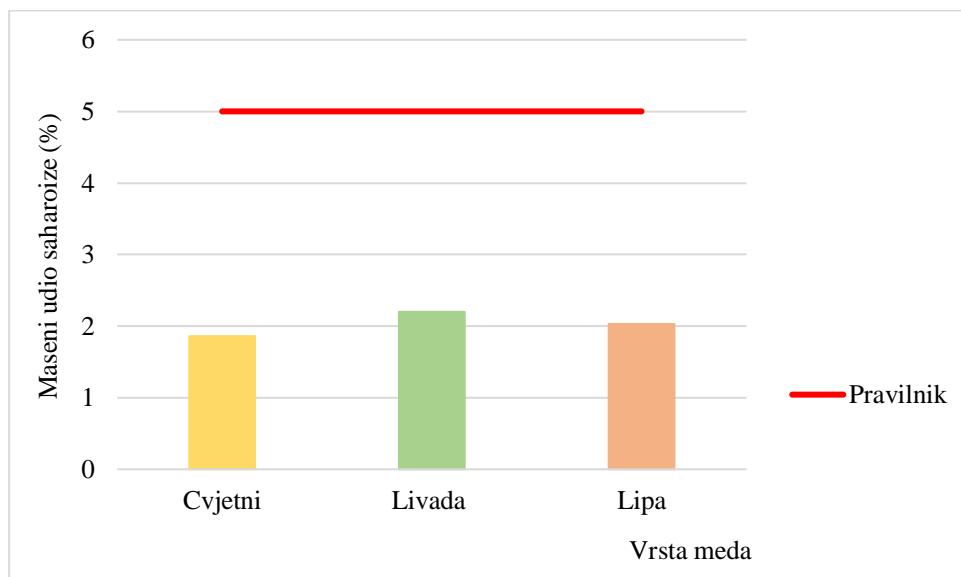
U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda količina reducirajućih šećera kretala se od 45,27 % do 70,45 %, dok je srednja vrijednost iznosila 63,00 %. U tri uzorka minimalna dozvoljena količina šećera nije zadovljena te su vrijednosti ispod postavljene granice (45,27 %, 56,45 %, 59,72 %). U cvjetnom medu s područja Bosne i Hercegovine proizvedenom tijekom 2016. i 2017. srednja vrijednost količine reducirajućih šećera iznosila je 71,11 % (Ćirić i sur., 2018). Šarić i suradnici (2008) u svom istraživanju predstavljaju sljedeće količine reducirajućih šećera u cvjetnom medu: 66,6-75,8 %, srednja vrijednost 72,5 % 2003. godine, u 2004. te vrijednosti iznosile su 67,4-75,1 %, srednja vrijednost 71,6 %, dok se 2005. količina reducirajućih šećera kretala od 63,9-70,6 % sa srednjom vrijednošću od 68,7 %. Pavliček i suradnici (2022) na 30 uzoraka cvjetnog meda utvrđili su količinu reducirajućih šećera koja se kretala od 63,8 % do 81,1 %, a srednja vrijednost iznosila je 73,3 %.

U ispitivanim uzorcima livadnog meda količina reducirajućih šećera kretala se od 55,88 % do 73,36 %, a srednja vrijednost iznosila je 64,65 %. Samo jedan uzorak livadnog meda ne zadovoljava granicu od 60 %, a to je uzorak u kojem je utvrđeno 55,88 % reducirajućih šećera. U razdoblju od 2003. do 2005. količina reducirajućih šećera u uzorcima livadnog meda kretala se na sljedeći način: 62,1-76,1 %, srednja vrijednost 71,2 % 2003. godine; 65,3-74,7 %, srednja vrijednost 69,7 % 2004. godine te 65,5-70,6 %, srednja vrijednost 68,2 % 2005. godine (Šarić i sur., 2008). Dedić i suradnici (2019) u svom istraživanju utvrđili su kako je količina reducirajućih šećera u livadnom medu prosječno 67,97 %, a raspon je bio od 66,50 % do 69,78 %.

U ispitivanim uzorcima meda od lipe količina reducirajućih šećera kretala se od 60,6 % do 68,55 %, a srednja vrijednost iznosila je 63,70 % te su tako svi uzorci zadovoljili minimalne kriterije za udio reducirajućih šećera. U 5 uzoraka meda od lipe iz razdoblja od 2019. do 2021. godine količina reducirajućih šećera iznosila je 68,1 % do 76,7 %, sa srednjom vrijednošću od 73,0 % (Pavliček i sur., 2022). Ćirić i suradnici (2018) ističu kako je količina reducirajućih šećera u medu od lipe u njihovom istraživanju iznosila prosječno 73,36 %. Med od lipe iz pokrajine Cluj u Rumunjskoj sadržavao je prosječno 73,58 %, a u rasponu od 71,43-74,87 % (Marc i sur., 2012).

Većina uzoraka u ovom radu, kao i uzorci predstavljeni u drugim istraživanjima imali su približne količine reducirajućih šećera, bez većih odstupanja, krećući se od 60-75 %.

Slika 9 prikazuje usporedbu srednje vrijednosti masenih udjela saharoze u različitim vrstama meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da količina saharoze mora biti manje od 5 %. Stupac za livadni med nešto je viši nego za cvjetni i med od lipe, ali sve vrste zadovoljavaju Pravilnikom postavljenu granicu, ne prelaze 5 %.



**Slika 9.** Usporedba srednje vrijednosti masenog udjela saharoze u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda prosječna količina saharoze iznosila je 1,86 %, a vrijednosti su se kretale od 0,12 % do 3,25 % te su tako svi uzorci zadovoljili kriterij od maksimalnih 5 % saharoze. Ćirić i suradnici (2018) su na 42 uzorka cvjetnog meda utvrdili prosječan maseni udio saharoze od 2,95 %. S druge pak strane, u istraživanju koje su proveli

Pavliček i suradnici (2022) na 30 uzoraka cvjetnog meda količina saharoze kretala od manje od 0,5 % do 6,99 % što nam govori kako je u pojedinim uzorcima količina saharoze prelazila dozvoljenih 5 %. Ipak, srednja vrijednost iznosila je 3,91 % pa je tako sveukupno cvjetni med imao prihvatljive vrijednosti. Tijekom 3 godine, 2003.-2005. količina saharoze u cvjetnom medu iznosila je prosječno sljedeće vrijednosti: 3,8 %; raspon 2,0-5,2 %; 3,5 %, raspon 1,8-4,8 % te 1,5 %, raspon 0,0-4,4 % (Šarić i sur., 2008).

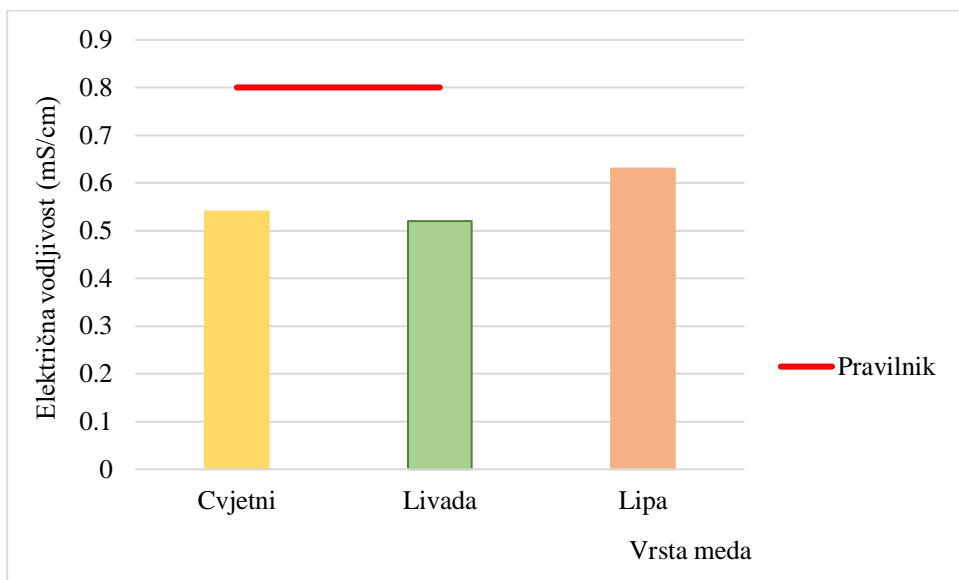
U ispitivanim uzorcima livadnog meda prosječna količina saharoze iznosila je 2,20 %, a vrijednosti su se kretale od 1,32 % do 3,42 % te su tako svi uzorci zadovoljili kriterij od maksimalnih 5 % saharoze. Agripina Scripcă i Amariei (2021) navode kako se u uzorcima livadnog meda količina saharoze kretala od 0,12 % do 0,46 %, a srednja vrijednost je iznosila 0,25 %. 6 uzoraka domaćeg livadnog meda pokazalo je kako je prosječna količina reducirajućih šećera bila 2,01 %, a njihove pojedinačne vrijednosti varirale su od 1,69 % do 2,23 % (Dedić i sur., 2019). Šarić i suradnici (2008) prikazuju količinu saharoze i u uzorcima livadnog meda kroz 3 godine, 2003., 2004. te 2005. u sljedećim vrijednostima: 0,2-4,5%, srednja vrijednost 2,4 %; 2,1-4,9%, srednja vrijednost 3,7%; 0,0-4,4 %, srednja vrijednost 1,8 %.

U ispitivanim uzorcima meda od lipe prosječna količina saharoze iznosila je 2,03 %, a vrijednosti su se kretale od 1,39 % do 2,95 % te su tako svi uzorci zadovoljili kriterij od maksimalnih 5 % saharoze. Ćirić i suradnici (2018) u svome su istraživanju utvrdili prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze u uzorcima meda od lipe (n=8) od 2,44 %. U skladu s ostalim istraživanjima, bez većih odstupanja, Pavliček i suradnici (2022) također su utvrdili količinu saharoze u medu od lipe (n=5), a ona je varirala od manje od 0,5 % do 3,68 %, dok je srednja vrijednost iznosila 2,32 %. Uzorci slovenskog meda od lipe pokazali su prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze od 0,57 %, a vrijednosti su se kretale od 0,42 % do 0,72 % (Golob i Plestenjak, 1999).

Uzimajući u obzir rezultate ovog, kao i referentnih istraživanja može se zaključiti kako količina saharoze ne varira mnogo i uglavnom su sve vrijednosti bile ispod dozvoljenih 5 %, uz izuzetak pojedinih uzoraka, kod kojih je količina saharoze prelazila maksimalne dozvoljene količine što može ukazivati na patvorenje meda dodatkom šećera direktno u med ili dohrane pčela šećerom.

Slika 10 prikazuje usporedbu srednje vrijednosti električne vodljivosti različitih vrsta meda (cvjetni, livada i lipa) sa zahtjevima Pravilnika (2015) koji nalaže da maksimalna električna vodljivost cvjetnog i livadnog meda smije iznositi 0,8 mS/cm, dok je lipa iznimka te dozvoljena vrijednost za med od lipe nije određena. Stupac za med od lipe nešto je viši nego za

cvjetni i livadni med, ali njihove vrijednosti znatno su ispod Pravilnikom postavljene granice.



**Slika 10.** Usporedba srednje vrijednosti električne vodljivosti u različitim vrstama meda s vrijednostima navedenim u Pravilniku o medu (2015)

U ispitivanim uzorcima cvjetnog meda električna vodljivost kretala se od 0,208 mS/cm do 0,96 mS/cm, te su 2 uzorka prelazila maksimalnu dozvoljenu električnu vodljivost (0,898 mS/cm i 0,96 mS/cm) dok je srednja vrijednost iznosila 0,54 mS/cm. Denžić Lugomer i suradnici (2017) u svom istraživanju navode kako se za uzorce cvjetnog meda električna vodljivost kretala od 0,18 mS/cm do 0,80 mS/cm, a srednja vrijednost iznosila je 0,47 mS/cm. Isto tako, Šarić i suradnici (2008) navode kako se električna vrijednost kretala kroz tri godine- 2003., 2004. i 2005. za cvjetni med: 0,27-0,88 mS/cm, srednja vrijednost 0,60 mS/cm; 0,19-0,53 mS/cm, srednja vrijednost 0,40 mS/cm; 0,15-1,33 mS/cm, srednja vrijednost 0,45 mS/cm. U 42 uzorka cvjetnog meda srednja vrijednost električne vodljivosti iznosila je 0,31 mS/cm (Ćirić i sur., 2018).

U ispitivanim uzorcima livadnog meda električna vodljivost kretala se od 0,221 mS/cm do 0,811 mS/cm sa srednjom vrijednošću 0,52 mS/cm, jedan uzorak prelazio je maksimalnu dozvoljenu električnu vodljivost (0,811 mS/cm). Za 12 uzoraka livadnog meda proizvedenih između 2012. i 2016. godine električna vodljivost kretala se od 0,32 mS/cm do 1,17 mS/cm (srednja vrijednost 0,51 mS/cm) (Denžić Lugomer i sur., 2017). Agripina Scripcă i suradnici u svome su istraživanju u 2019. godini na 12 uzoraka livadnih medova s područja rumunjske utvrdili kako je srednja vrijednost električne vodljivosti iznosila 0,31 mS/cm, vrijednosti su se kretale od 0,24 mS/cm do 0,35 mS/cm. Već spomenuti Šarić i suradnici (2008) navode kako se

električna vodljivost kretala kroz tri godine- 2003., 2004. i 2005. za livadni med: 0,38-0,97 mS/cm, srednja vrijednost 0,61 mS/cm; 0,19-0,73 mS/cm, srednja vrijednost 0,47 mS/cm; 0,23-0,68 mS/cm, srednja vrijednost 0,47 mS/cm.

U ispitivanim uzorcima meda od lipe električna vodljivost kretala se od 0,419 mS/cm do 0,87 mS/cm sa srednjom vrijednošću 0,63 mS/cm. 8 uzoraka meda s područja Bosne i Hercegovine proizvedenih tijekom 2016. i 2017. pokazalo je srednju vrijednost električne vodljivosti od 0,16 mS/cm (Ćirić i sur., 2018). S druge pak strane, 6 slovenskih medova od lipe imalo je srednju vrijednost električne vodljivosti 0,815 mS/cm (raspon 0,701-0,915 mS/cm) (Golob i Plestenjak, 1999). Agripina Scripcă i suradnici (2019) u svom su istraživanju koristili 21 uzorak meda od lipe te je raspon električne vodljivosti bio od 0,55 mS/cm do 0,72 mS/cm, a srednja vrijednost 0,61 mS/cm.

## **5. ZAKLJUČCI**

Na temelju rezultata fizikalno-kemijske analize cvjetnog, livadnog i meda od lipe mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Svi uzorci cvjetnog, livadnog i meda od lipe zadovoljavali su kriterij o maksimalnom dozvoljenom masenom udjelu vode koji iznosi 20 % prema Pravilniku o medu. Srednja vrijednost masenog udjela vode u cvjetnom medu iznosila je 16,25 %, u livadnom medu 16,22 %, a u medu od lipe 16,64 % te nisu uočene značajne razlike u udjelu vode između pojedinih vrsta meda.
2. Svi uzorci cvjetnog, livadnog i meda od lipe zadovoljavali su kriterij o maksimalnoj dozvoljenoj količini HMF-a koji smije biti prisutan u medu, a to je 40 mg/kg prema Pravilniku o medu. Iako je kod cvjetnog meda jedan uzorak imao značajnije povišenu količinu HMF-a u odnosu na ostale uzorke (14,71 mg/kg), i dalje su sve vrijednosti bile prihvatljive. Uz to, 1 uzorak cvjetnog, 2 uzorka livadnog te 2 uzorka meda od lipe nisu sadržavala HMF, što govori kako su ti uzorci bili izrazito svježi.
3. Količina slobodnih kiselina zadovoljena je u uzorcima sve tri vrste meda te nije došlo do odstupanja niti kod jednog uzorka, svi uzorci sadržavali su manje od 50 mEq/kg slobodnih kiselina. Srednje vrijednosti iznosile su 20,87 % za cvjetni med, 21,83 % za livadni med te 14,86 % za med od lipe. Uspoređujući sve tri vrste, med od lipe pokazao je najmanju kiselost.
4. Ukupna količina reducirajućih šećera ne smije biti manja od 60 %, kako nalaže Pravilnik o medu (2015). Ipak, 3 uzorka cvjetnog meda (45,27 %, 56,45 %, 59,72 %), te 1 uzorak livadnog meda (55,88 %) nisu zadovoljila taj kriterij, dok su svi uzorci meda od lipe sadržavali preko 60 % reducirajućih šećera. Do odstupanja je moglo doći zbog botaničkog ili geografskog podrijetla kao i načina proizvodnje meda.
5. Svi uzorci cvjetnog, livadnog i meda od lipe zadovoljila su Pravilnikom propisanu maksimalnu količinu saharoze od 5 %. Srednja vrijednost masenog udjela saharoze iznosila je 1,86 % za cvjetni med, 2,20 % za livadni med te 2,03 % za med od lipe. Ovi rezultati pokazuju kako niti jedan uzorak meda nije patvoren dodatkom šećera.
6. S obzirom na to da Pravilnik o medu (2015) nalaže da za cvjetne i livadne medove električna vodljivost ne smije prelaziti 0,8 mS/cm, vidljivo je da 2 uzorka cvjetnog i 1 uzorak livadnog meda nisu zadovoljila taj kriterij. Povišeni udio organskih kiselina ili mineralnih tvari mogli su utjecati na povišenje električne vodljivosti u tim uzorcima.

## 6. LITERATURA

Abramovič H, Jamnik M, Burkan L, Kač M (2008) Water activity and water content in Slovenian honeys. *Food Control* **19**, 1086–1090.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.11.008>

Agripina Scripcă L, Amariei S (2021) The Influence of Chemical Contaminants on the Physicochemical Properties of Unifloral and Multifloral Honey. *Foods* **10**, 1039.

<https://doi.org/10.3390/foods10051039>

Agripina Scripcă L, Norocel L, Amariei S (2019) Comparison of Physicochemical, Microbiological Properties and Bioactive Compounds Content of Grassland Honey and other Floral Origin Honeys. *Molecules* **24**, 2932. <https://doi.org/10.3390/molecules24162932>

Alvarez-Suarez JM, Giampieri F, González-Paramás AM, Damiani E, Astolfi P, Martinez-Sánchez G, i sur. (2012) Phenolics from monofloral honeys protect human erythrocyte membranes against oxidative damage. *Food Chem Toxicol* **50**, 1508-1516. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.01.042>

Al-Waili N, Salom K, Al-Ghamdi A, Ansari MJ (2012) Antibiotic, Pesticide, and Microbial Contaminants of Honey: Human Health Hazards. *Sci World J* **2012**, 930849. <https://doi.org/10.1100/2012/930849>

Araujo D, Pérez-Cacho PR, Serrano S, Dios-Palomares R, Galán-Soldevilla H (2020) Sensory Profile and Physico-Chemical Properties of Artisanal Honey from Zulia, Venezuela. *Foods* **9**, 339. <https://doi.org/10.3390/foods9030339>

Arawwawala M, Hewageegana S (2017) Health benefits and traditional uses of honey: A review. *J Apither* **2**, doi: 10.5455/ja.20170208043727

Arcot J, Brand-Miller JC (2005) A preliminary assessment of the Glycemic index of honey : a report for the Rural Industries Research and Development Corporation, RIRDC publication, Barton.

Bansal S, Singh A, Mangal M, Mangal AK, Kumar S (2015) Food adulteration: Sources, health risks, and detection methods. *Crit Rev Food Sci Nutr* **6**, 1174-1189.  
<https://doi.org/10.1080/10408398.2014.967834>

Batinić K, Palinić D (2014) Priručnik o medu, Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar.

Belčić J, Katalinić J, Loc D, Lončarević S, Peradin L, Šimunić F, Tomašec I (1979) Pčelarstvo, 4. izd., Nakladni zavod Znanje, Zagreb.

Bogdanov S, Jurendic T, Sieber R, Gallmann P (2008) Honey for nutrition and health: a review. *J Am Coll Nutr* **27**, 677-689. <https://doi.org/10.1080/07315724.2008.10719745>

Bogdanov S (2014) The Honey Book, Bee Product Science, str. 27-37.

Cherchi A, Spanedda L, Tuberoso C, Cabras P (1994) Solid phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of organic acids in honey. *J Chrom* **669**, 59-64. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80336-6](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80336-6)

Chirife J, Zamora MC, Motto A (2006) The correlation between water activity and % moisture in honey: Fundamental aspects and application to Argentine honeys. *J Food Eng* **72**, 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.009>

Colucci G, De Vito V, Varricchio E, De Cunzo F, Coccia E, Paolucci M, i sur. (2016) Identification of Traceability Markers in Italian Unifloral Honeys of different Botanical Origin. *J Nutr Food Sci* **6** <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9600.1000462>

Cordella C, Militão JS LT, Clément MC, Drajnudel P, Cabrol-Bass D (2005) Detection and quantification of honey adulteration via direct incorporation of sugar syrups or bee-feeding: preliminary study using high-performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) and chemometrics. *Anal Chim Acta* **531**, 239-248. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.018>

Ćirić J, Sando D, Spirić D, Janjić J, Bošković M, Glišić M, i sur. (2018) Characterization of Bosnia and Herzegovina honey according to their physico-chemical properties during 2016-2017. *Meat Technol* **59**, 46-53. <https://doi.org/10.18485/meattech.2018.59.1.6>

Dedić S, Jukić H, Džaferović A, Rodić M (2019) Influence of sempervivum tectorum on the phenolic content of meadow honey. U: Proceedings of the 12th International Scientific Conference on Production Engineering, Sarajevo.

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

Direktiva (2001) Direktiva Vijeća 2001/110/EZ od 20. prosinca 2001. o medu. Službeni list Europske unije 13/Sv. 30. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0110&from=DE> Pristupljeno 29. svibnja 2023.

Fakhlaei R, Selamat J, Khatib A, Razis AFA, Sukor R, Ahmad S, i sur. (2020) The Toxic Impact of Honey Adulteration: A Review. *Foods* **9**, 1538. <https://doi.org/10.3390/foods9111538>

Golob T, Plestenjak A (1999) Quality of Slovene Honey. *Food Technol Biotechnol* **37**, 195-201.

Gulino F, Calà E, Cozzani C, Vaccari L, Oddone M, Aceto M (2023) On the Traceability of Honey by Means of Lanthanide Distribution. *Foods* **12**, 1803. <https://doi.org/10.3390/foods12091803>

HAPIH (2023) Osnivanje, djelatnost i zakonski akti. HAPIH- Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, <https://www.hapih.hr/o-nama/osnivanje-zakonski-akti-djelatnost/> Pristupljeno 30. svibnja 2023.

HAPIH (2020) Med hrvatskih pčelinjaka: Saznajte podrijetlo meda putem aplikacije. HAPIH- Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, <https://www.hapih.hr/saznajte-podrijetlo-med-a-putem-aplikacije-za-med-oznacen-oznakom-med-hrvatskih-pcelnjaka/> Pristupljeno 30. svibnja 2023.

Hossen S, Ali Y, M.H.A. J, Abdel-Daim MM, Hua Gan S, Khalil I (2017) Beneficial roles of honey polyphenols against some human degenerative diseases: A review. *Pharmacol rep* **69**, 1194-1205. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2017.07.002>

IHC (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. IHC- International Honey Commission, [www.ihc-platform.net](http://www.ihc-platform.net) Pristupljeno 20. svibnja 2023.

Jeffrey AE, Echazarreta CM (1996) Medical uses of honey. *Rev Biomed* **7**, 43–49

Juardo-Sánchez B, Ballesteros E, Gallego M (2011) Gas chromatographic determination of 29 organic acids in foodstuffs after continuous solid-phase extraction. *Talanta* **84**, 924-930. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.02.031>

Krell R (1996) Value-added products from beekeeping, Food and Agriculture Organization, Rim.

Lee HS, Nagy S (1990) Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethylfurfural in sugar-catalyst model systems. *J Food Process Preserv* **14**, 171-178. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.1990.tb00126.x>

León-Ruiz V, Vera S, González-Porto AV, San Andrés MP (2013) Analysis of Water-Soluble Vitamins in Honey by Isocratic RP-HPLC. *Food Anal Methods* **6**, 488-496. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9477-4>

Marc LM, Mărghităş LA, Bobiş O, Bonta V, Mihai C (2012) Preliminary Study on the Authenticity of Acacia, Multifloral and Linden Honey from Cluj County. *Bul Univ Agric Sci Vet Med Cluj-Napoca Anim Sci Biotechnol* **69**, 129-135. <https://doi.org/10.15835/buasvmcn-asb:69:1-2:8400>

Markowicz Bastos D, Monaro E, Siguemoto E, Séfora M (2012) Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons. U: Valdez B (ured.) . Food Industrial Processes - Methods and Equipment, IntechOpen, str. 288.

Mato I, Huidobro JF, Simal-Lozano J, Sancho MT (2006) Rapid Determination of Nonaromatic Organic Acids in Honey by Capillary Zone Electrophoresis with Direct Ultraviolet Detection. *J Agric Food Chem* **54**, 1541-1550. <https://doi.org/10.1021/jf051757i>

Missio da Silva P, Gauche C, Gonzaga LV, Oliveira Costa AC, Fett R (2016) Honey: chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem* **196**, 309-323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>

Mititelu M, Udeanu DI, Docea AO, Tsatsakis A, Calina D, Arsene AL, i sur. (2022) New method for risk assessment in environmental health: The paradigm of heavy metals in honey. *Environ Res*, 115194. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115194>

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

Nguyen TQN, Hankova M, Kružík V, Grégrová A, Škorpilová T, Štarha P, i sur. (2023) Determination of volatile compound profiles and physico-chemical analysis of linden and acacia Czech honey. *J Apic Res* **62**, 374-382. <https://doi.org/10.1080/00218839.2022.2146346>

NHB (2004) Carbohydrates and the Sweetness of Honey. NHB- National Honey Board [https://cdn.agclassroom.org/media/uploads/2017/11/07/Carbohydrates\\_and\\_the\\_Sweetness\\_of\\_Honey.pdf](https://cdn.agclassroom.org/media/uploads/2017/11/07/Carbohydrates_and_the_Sweetness_of_Honey.pdf) Pristupljeno 25. travnja 2023.

Persano Oddo L, Piazza MG, Pulcini P (1999) Invertase activity in honey. *Apidologie* **30**, 57-65. <https://doi.org/10.1051/apido:19990107>

Pavliček D, Furmeg S, Jaki Tkalec V, Denžić Lugomer M, Novosel T (2022) Ispitivanje kakvoće meda na hrvatskom tržištu u razdoblju 2019.-2021. godine. *Vet Stanica* **53**, 513-523. <https://doi.org/10.46419/vs.53.5.15>

Piana ML, Persano Oddo L, Bentabol A, Bruneau E, Bogdanov S, Guyot Declerck C (2004) Sensory analysis applied to honey: state of art. *Apidologie* **35**, S26-S37 <https://doi.org/10.1051/apido:2004048>

Pravilnik (2015) Pravilnik o medu. Narodne novine 53, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015\\_05\\_53\\_1029.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html) Pриступлено 20. оžујка 2023.

Pravilnik (2009) Pravilnik o kakvoći uniformnog meda. Narodne novine 122, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_10\\_122\\_3018.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_122_3018.html) Pриступлено 29. svibnja 2023.

Prica N, Živkov-Baloš M, Jakšić S, Mihaljev Ž, Ljubojević D, Vidić B, i sur. (2015) Physicochemical analysis as an indicator of the quality of honey originating from Vojvodina region. U: Proceedings: International Symposium of Veterinary Medicine - ISVM2015, Vrdnik, str. 178-182.

Ranneh Y, Akim AM, Hamid HA, Khazaai H, Fadel A, Zakaria ZA, i sur. (2021) Honey and its nutritional and antiinflammatory value. *BMC complement med* **21** <https://doi.org/10.1186/s12906-020-03170-5>

Roubik D, Vit P, Pedro SRM (2013) Pot-Honey: A Legacy of Stingless Bees, Springer: Berlin/Heidelberg.

Sampath Kumar KP, Bhowmik D, Chiranjib, Biswajit, Chandira MR (2010) Medicinal uses and health benefits of Honey: An Overview. *J Chem Pharm Res* **2**, 385-395.

Schramm DD, Karim M, Schrader HR, Holt RR, Cardetti M, Keen CL (2003) Honey with High Levels of Antioxidants Can Provide Protection to Healthy Human Subjects. *J Agric Food Chem* **51**, 1732-1735. <https://doi.org/10.1021/jf025928k>

Se KW, Ghoshal SB, Wahab RA, Raja Ibrahim RK, Lani MN (2018) A simple approach for rapid detection and quantification of adulterants in stingless bees (*Heterotrigona itama*) honey. *Food Res Int* **105**, 453-460. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.012>

Shapla UM, Solayman M, Alam N, Khalil MI, Gan SH (2018) 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health. *Chem J* **12**, 35. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0408-3>

Singhal RS, Kulkarni PP, Rege DV (1997) Handbook of indices of food quality. Wood head Publishing Limited, Cambridge, str. 358-385.

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

Škenderov S, Ivanov C (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje, Nolit, Beograd.

Tura AG, Seboka DB (2019) Review on Honey Adulteration and Detection of Adulterants in Honey. *J Gastroenterol* **4**, 1-6. <http://dx.doi.org/10.11648/j.ijg.20200401.11>

Uredba (2002) Uredba (EZ) br. 178/2002 Europskog parlamenta i Vijeća od 28. siječnja 2002. o utvrđivanju općih načela i uvjeta zakona o hrani, osnivanju Europske agencije za sigurnost hrane te utvrđivanju postupaka u područjima sigurnosti hrane. Službeni list Europske unije 15/Sv.7 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002R0178>  
Pristupljeno 29. svibnja 2023.

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, [www.pcelinjak.hr](http://www.pcelinjak.hr) Pristupljeno 25. travnja 2023.

Weis WA, Ripari N, Lopes Conte F, da Silva Honorio M, Sartori AA, Matucci RH, i sur. (2022) An overview about apitherapy and its clinical applications. *Phytomedicine* **2**, 100239. <https://doi.org/10.1016/j.phyplu.2022.100239>

Yanniotis S, Skaltsi S, Karaburnioti S (2006) Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *J Food Eng* **72**, 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017>

Živkov-Baloš M, Popov N, Vidaković S, Ljubojević Pelić, Pelić M, Mihaljević Ž, i sur. (2018) Electrical Conductivity And Acidity Of Honey. *Vet Arh* **11**, 91-101. <https://doi.org/10.46784/e-avm.v11i1.20>

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, LUCIJA SMETKO 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.

---

Vlastoručni potpis