

# Analiza fizikalno - kemijskih parametara bagremovog meda - sezona 2022.

---

Osvald, Ena

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/urn:nbn:hr:159:339592>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

Ena Osvald

**ANALIZA FIZIKALNO -  
KEMIJSKIH PARAMETARA  
BAGREMOVOG MEDA – sezona 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 se mentorici izv. prof. dr. sc. Marini Krpan na prihvaćenom mentorstvu i pruženoj pomoći prilikom izrade rada, ali i na nesebičnoj podršci i savjetovanju tijekom studija, te prof. dr. sc. Nadi Vahčić, Renati Petrović, ing. i Valentini Hohnjec, teh. sur. na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Također, hvala i mojim najbližim prijateljima, prijateljicama, mom dragom Kingu, kolegama i kolegicama koji su tijekom mog školovanja uvijek bili uz mene i bez kojih studiranje ne bi bilo tako zabavno niti lako. Veliko hvala i mojoj sestrični i kolegici Karli Rotim s kojom su sve stepenice tijekom studiranja, ali i života, bile lakše i jednostavnije za preći.*

*Posebna zahvalnost cijeloj mojoj obitelji, u prvom redu sestri Rii, bakama Kati i Mari, didi Ivanu, dedi Mati, tetki Dariji, uji Mariju, ujini Silvani i sestričnima, koji su mi uvijek bili podrška i oslonac u svemu.*

*I na kraju, najveću zahvalu i za sve što sam postigla, pripisujem svojim RODITELJIMA, mami Mariji i tati Mariju. Bez njih nijedan moj korak u životu ne bi bio moguć, oni su uvijek tu, radilo se o lijepim i sretnim ili teškim trenucima. Mama i tata, hvala što ste moji vjetrovi u leđa!*

*Hvala svima!*

# 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

ANALIZA FIZIKALNO - KEMIJSKIH PARAMETARA BAGREMOVOG MEDA – sezona 2022.

*Ena Osvald*, univ. bacc. ing. techn. aliment. /0058211111

**Sažetak:** Med je pčeliniji proizvod koji se ističe svojim antibakterijskim, antioksidativnim, antivirusnim i antikancerognim svojstvima te se zbog toga smatra funkcionalnom namirnicom. Cilj ovog rada bio je odrediti fizikalno-kemijske parametre 63 uzorka bagremovog meda prikupljenih u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2022“, na temelju kojih se ocjenjuje kvaliteta meda. Uz senzorska svojstva, određivali su se sljedeći fizikalno-kemijski parametri: maseni udjeli reducirajućih šećera, saharoza, voda, kiselost, maseni udjeli hidroksimetilfurfurala te električna provodnost. Analize su pokazale da svi uzorci zadovoljavaju kriterije propisane Pravilnikom o medu (NN 53/2015).

**Glavne riječi:** bagremov med, fizikalno – kemijski parametri, kvaliteta

**Rad sadrži:** 45 stranica, 7 slika, 2 tablice, 46 literaturnih 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. Marin Krpan

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. prof. dr. sc. Nada Vahčić (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Marina Krpan (mentor)
3. prof. dr. sc. Ines Panjkota Krbavčić (član)
4. prof. dr. sc. Zvonimir Šatalić (zamjenski član)

**Datum obrane:** 27. rujna 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 ACACIA HONEY – season 2022.

*Ena Osvald*, univ. bacc. ing. techn. aliment. /0058211111

**Abstract:** Honey is a bee product that stands out for its antibacterial, antioxidant, antiviral and anticancer properties and is therefore considered a functional food. The aim of this work was to determine the physico-chemical parameters of 63 samples of acacia honey collected for the purpose of the „Zzzagimed 2022“, competition, on the basis of which honey quality is evaluated. In addition to sensor properties, the following physicochemical parameters were determined: mass fractions of reducing sugars, sucrose, water, acidity, mass fractions of hydroxymethylfurfural and electrical conductivity. The analyzes showed that all samples meet the criteria prescribed by the Ordinance on Honey (Official Gazette 53/2015).

**Keywords:** acacia honey, physical and chemical parameters, quality

**Thesis contains:** 45 pages, 7 figures, 2 tables, 46 references

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version 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 (president)
2. Marina Krpan, PhD, Associate professor (mentor)
3. Ines Panjkota Krbavčić, PhD, Full professor (member)
4. Zvonimir Štalić, PhD, Full professor (substitute)

**Thesis defended:** September 27<sup>th</sup>, 2023

## Sadržaj

<b>1.</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1.	DEFINICIJA I PODJELA MEDA .....	2
2.2.	KEMIJSKI SASTAV MEDA .....	4
2.2.1.	Ugljikohidrati.....	4
2.2.2.	Voda .....	5
2.2.3.	Proteini i aminokiseline.....	6
2.2.4.	Organske kiseline.....	6
2.2.5.	Vitamini, mineralne tvari i fitokemikalije.....	7
2.2.6.	Enzimi .....	8
2.2.7.	Hidroksimetilfurfural (HMF).....	8
2.3.	FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA .....	9
2.3.1.	Viskoznost .....	9
2.3.2.	Kristalizacija.....	9
2.3.3.	Higroskopnost.....	10
2.3.4.	Električna provodnost.....	10
2.3.5.	Indeks refrakcije.....	11
2.3.6.	Optička aktivnost .....	11
2.3.7.	Specifična masa meda .....	11
2.4.	SENZORSKA SVOJSTVA MEDA.....	12
2.4.1.	Boja meda.....	12
2.4.2.	Okus meda.....	12
2.4.3.	Miris meda.....	13
2.5.	NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA .....	13
2.6.	KRIVOTVORENJE MEDA I KRITERIJI SASTAVA MEDA.....	14
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>18</b>
3.1.	MATERIJALI.....	18
3.2.	METODE RADA.....	18
3.2.1.	Priprema uzoraka meda za analizu .....	18
3.2.2.	Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu.....	19



3.2.3.	Određivanje udjela saharoze u medu .....	23
3.2.4.	Određivanje udjela vode u medu.....	24
3.2.5.	Određivanje kiselosti meda.....	25
3.2.6.	Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu.....	26
3.2.7.	Određivanje električne provodnosti meda .....	28
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>30</b>
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>39</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>40</b>

# 1. UVOD

Med je pčelinji proizvod, slatka tvar koju proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) iz nektara različitih biljaka ili medne rose (Anklam, 1998). Od davnina se med i ostali pčelinji proizvodi koriste kao prirodni zaslađivači te u medicinske svrhe u liječenju različitih bolesti (Bogdanov i sur., 2008). Najzastupljenije komponente meda su monosaharidi fruktoza i glukoza, a osim ugljikohidrata, med sadrži različite organske i anorganske kiseline, aminokiseline, proteine, enzime, flavonoide, vitamine (Denžić Lugomer i sur., 2017). Tvari koje ulaze u sastav meda mogu potjecati od biljaka, neke su dodane od strane pčela, a neke nastaju dozrijevanjem meda (Anklam, 1998). Sastav meda je promjenjiv i ovisi o različitim čimbenicima kao što su klimatski uvjeti, geografsko podrijetlo, vrsta pčela, uvjeti procesiranja i skladištenja. Upravo iz tog razloga ne postoje dva identična uzorka meda (Denžić Lugomer i sur., 2017). S obzirom na to da je med vrijedan prehrambeni proizvod, često se nastoji krivotvoriti s ciljem stjecanja financijske dobiti (Easter Strayer i sur., 2014). Kontrola kvalitete meda na tržištu uključuje određivanje autentičnosti meda s dva različita aspekta: određivanje autentičnosti meda s aspekta proizvodnje i autentičnost u pogledu označavanja vrste i/ili geografskog podrijetla meda. Kriteriji kvalitete koje svaki med na tržištu mora zadovoljiti određeni su međunarodnim standardima i nacionalnim zakonodavstvom pojedinih zemalja (Bogdanov i Martin, 2002).

Cilj ovog rada bio je odrediti fizikalno-kemijske parametre 63 uzorka bagremovog meda prikupljenih u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2022“. Određivanjem vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera, saharoze, vode, kiselost, masenih udjela hidrosimetilfurfurala te električne provodnosti meda, kao i provedbom senzorske analize uzoraka bagremovog meda, odredit će se kvaliteta uzoraka meda usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima prijašnjim istraživanja i u konačnici utvrdit će se sukladnost dobivenih rezultata s Pravilnikom o medu (Pravilnik, 2015).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA

Prema Pravilniku o medu (2015), med je definiran 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“. U med se ne smije ništa dodavati, niti konzervansi, prirodne ili umjetne boje, aromatizirajuća sredstva ili bilo koju drugu tvar koja nema podrijetlo iz meda.

Također, niti jedna komponenta prirodno prisutna u medu ne smije se iz njega ukloniti (Codex Alimentarius Commission, 2001). Med nije moguće proizvesti industrijskim putem, proizvode ga samo pčele.

Med se može podijeliti prema podrijetlu i prema načinu proizvodnje.

1. Prema podrijetlu razlikuju se:
  - a) cvjetni ili nektarni med
  - b) medljikovac ili medun (šumski med)

Cvjetni med dobiva se od nektara biljaka, a medljikovac od izlučevina kukaca iz reda Hemiptera. Najčešće su to lisne uši, koje žive na živim dijelovima biljaka, sišu biljne sokove iz kojih iskorištavaju dušične tvari za vlastiti organizam te izlučuju mednu rosu ili medljiku koju pčele skupljaju. Medljikovac, osim skupljanjem medne rose može nastati i skupljanjem sekreta izravno sa živih dijelova biljaka (Pravilnik, 2015).

2. Prema načinu proizvodnje:
  - a) med u saću - med kojeg skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća;
  - b) med sa saćem ili med s dijelovima saća - med koji sadrži jedan ili više proizvoda iz podtočke 1. ove točke;

- c) cijedeni med - med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla;
- d) vrcani med - med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla;
- e) prešani med - med dobiven prešanjem saća bez legla, s ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije biti viša od 45 °C;
- f) filtrirani med - med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi;
- g) pekarski med – med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati: strani okus ili miris, ili biti u stanju vrenja ili prevrio, ili biti pregrijan (Pravilnik, 2015)

Na tržištu se nalazi i med za industrijsku upotrebu koji se koristi u industriji ili kao sastojak neke hrane koja se dalje obrađuje. U ovu vrstu meda svrstavaju se svi oni medovi kojima nedostaje jedno od karakterističnih svojstava za med (Codex Alimentarius Commission, 2001).

Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) je kratkotrajna, ali najveća paša u kontinentalnim dijelovima Republike Hrvatske. Ovisno o nadmorskoj visini, bagrem cvjeta u drugoj polovici svibnja te početkom lipnja, do 12 dana. Bagrem kreće mediti prvo na nižim terenima, a kasnije na višim. Visinska razlika omogućuje da se dobije ranija i kasnija bagremova paša, u ukupnoj cvatnji do 20 dana. Zbog nepovoljnih uvjeta u kontinentalnim krajevima (može biti hladno i kišovito ili jako toplo i vjetrovito) bagremova paša može slabije mediti. U Republici Hrvatskoj, na područjima Baranje, Podravine i na Moslavačkoj gori se nalaze najveće bagremove šume. Bagremov med ima karakterističnu svjetlo žutu boju, blag i ugodan miris i okus (Šimić, 1980). Zbog svojih svojstava, bagremov med je vrlo popularan među potrošačima te je iz tog razloga jedan od najcjenjenijih vrsta meda koje se mogu naći na europskom tržištu (Persano Oddo i Piro, 2004). Bagremov med sporije kristalizira zbog većeg udjela fruktoze u odnosu na glukozu. Također, karakteriziraju ga niske vrijednosti električne provodnosti, kiselosti, udjela enzima, prolina, glukoze te omjera udjela glukoze i vode. Ipak, bagremov med ima visoke vrijednosti udjela fruktoze i saharoze te omjera udjela fruktoze i glukoze. Prisutnost čak i manjih udjela stranog nektara ili sastojaka medljike može narušiti osobine bagremovog meda i učiniti ga manje prihvatljivim za potrošače (Persano Oddo i Piro, 2004; Plantea, 2015a).

## 2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Kemijska svojstva meda vrlo su važan pokazatelj njegove kvalitete i podrijetla. Kemijski sastav meda, kao i boja, okus i aroma meda ovisi o klimatskim uvjetima, geografskom i biljnom podrijetlu, pasmini pčela te o sposobnosti samog pčelara te načinu procesiranja i čuvanja (Escuredo i sur., 2014). Med predstavlja jako složenu smjesu s više od 70 različitih sastojaka. Neke od njih u med dodaju pčele, neke imaju podrijetlo od medonosne biljke, a neke nastaju tijekom zrenja meda u saću (Krell, 1996).

Najzastupljeniji sastojci su ugljikohidrati, i to većinom fruktoza i glukoza, te voda koji zajedno čine više od 99 % meda. Ostatak čine proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome (hlapljivi spojevi) i razni derivati klorofila. Iako je udio tih tvari u medu vrlo mali (< 1 %) one su odgovorne za senzorska i nutritivna svojstva meda (Vahčić i Matković, 2009).

Važniji kriteriji za određivanje kvalitete jesu: maseni udio šećera, maseni udio vode, udio organskih kiselina, udio vitamina i mineralnih tvari, električna provodnost, slobodne kiseline, aktivnost enzima i udio hidroksimetilfurfurala (Pravilnik, 2015). Također, kemijski sastav meda se razlikuje i unutar jedne vrste i između više različitih vrsta meda (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.2.1. Ugljikohidrati

Ugljikohidrati su glavni sastojak meda te njihov udjel iznosi 73-83 %. Najzastupljenije komponente meda su monosaharidi fruktoza (33,3 – 40,0 %) i glukoza (25,2 – 35,3 %). Osim fruktoze i saharoze med sadrži i disaharide i oligosaharide. Od disaharida je najzastupljenija saharoza (0,4 – 10,1 %), maltoza i izomaltoza. Također, od disaharida u medu su identificirani i nigerioza, turanoza, kobioza, laminoriboza,  $\alpha$ - i  $\beta$ - trehaloza, i gentiobioza maltuloza i izomaltuloza melibioza. Prisutno je i 12 oligosaharida: erloza, melecitoza,  $\alpha$ - i  $\beta$ - izomaltosilglukoza, maltotrioza, 1-kestoza, panoza, centoz, izopanoza i rafinoza te izomaltotetroza i izomaltopentoz. Većina spomenutih ugljikohidrata se ne nalazi u nektaru već u medu nastaju djelovanjem pčelinjih enzima ili organskih kiselina na jednostavne šećere.

Udio i odnos između pojedinih ugljikohidrata u medu ovise prije svega o njegovom botaničkom i geografskom podrijetlu, ali i o sastavu i intenzitetu lučenja nektara, klimatskim uvjetima i fiziološkom stanju i pasmini pčela.

Fruktoza i glukoza medu daju slatkoću, energetska vrijednost te najviše utječu na njegova fizikalna svojstva kao što su viskoznost, gustoća, ljepljivost, sklonost kristalizaciji, higroskopsnost i mikrobiološka aktivnost. Omjer fruktoze i glukoze te omjer glukoze i vode u medu su vrlo bitni jer se pomoću njih može odrediti i predvidjeti tendencija kristalizacije meda. Dokazano je da med s udjelom šećera višim od 83 % i udjelom vode ispod 17,1 % neće podlijeći fermentaciji ako se pravilno skladišti (Vahčić i Matković, 2009).

Određivanje saharoze je važno kako bi se utvrdilo eventualno krivotvorenje meda koje može biti hranjenjem pčela šećerom (saharozom) ili direktnim dodavanjem šećera u med (Vahčić i Matković, 2009).

### **2.2.2. Voda**

Udio vode u medu iznosi oko 15 – 23 %, što vodu čini drugim najzastupljenijim sastojkom meda. Prosječan udio vode u bagremovom medu s područja Republike Hrvatske iznosi 14,0 – 20,4 % (Šarić i sur., 2008). Udio vode u medu određuje stabilnost i otpornost na mikrobiološko kvarenje meda i smatra se najvažnijim parametrom kvalitete. Ovisi o brojnim čimbenicima: botaničkom podrijetlu, klimatskim uvjetima, temperaturi zraka, vlažnosti, intenzitetu izlučivanja nektara, intervenciji pčelara, snazi pčelinje zajednice i uvjetima čuvanja (Vahčić i Matković, 2009).

Također, voda utječe na fizikalna svojstva meda poput kristalizacije, viskoznosti i specifične težine (Škenderov i Ivanov, 1986; Vahčić i Matković, 2009). Što je veći udio u medu, med će sporije kristalizirati, ali će i dolaziti brže do kvarenja fermentacijom. Zbog higroskopsnosti meda udio vode u njemu nije stalna veličina, već se za vrijeme čuvanja u ovisnosti o vlažnosti zraka mijenja. Do fermentacije neće doći ako je udio vode u medu manji od 18 % iako se ta mogućnost ne može potpuno isključiti čak ni kod udjela vode manjih od 17,1 % budući da ovisi i o udjelu kvasaca u medu, temperaturi meda te raspodjeli i raspoloživosti vode nakon kristalizacije meda (Vahčić i Matković, 2009).

### **2.2.3. Proteini i aminokiseline**

Proteini u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku klorida, malih laganih čestica proteina koji lebde u medu, a imaju utjecaj na formiranje nekih svojstava meda poput stvaranja pjene i zračnih mjehurića, tamnjenja, zamućenja ili kristalizaciju meda (Škenderov i Ivanov, 1986). Proteini i aminokiseline u medu mogu biti životinjskog ili biljnog podrijetla, odnosno potječu ili iz peludi ili od pčele (Da Silva i sur., 2016).

Udio proteina u medu se kreće od 0 – 1,7 %. Iako je udio ukupnih proteina u medu mali, on sadrži otprilike 18 esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina čiji omjeri variraju ovisno o biljnoj vrsti. Najzastupljenija aminokiselina je prolin (Škenderov i Ivanov, 1986). Prolin čini 80 – 90 % svih aminokiselina u medu i doprinosi u med zahvaljujući pčelama, tijekom prerade nektara u med.

Njegov udio nije propisan hrvatskim pravilnikom kao parametar kakvoće, ali se uzima kao indikator zrelosti (Vahčić i Matković, 2009).

### **2.2.4. Organske kiseline**

Organske kiseline fermentacijskim procesima utječu na okus i miris meda, jer se veliki broj kiselina u medu nalazi u obliku estera. Također, utječu i na baktericidna svojstva meda te na fizikalna svojstva kao što je pH, kiselost i električna provodnost (Vahčić i Matković, 2009; Wang i Li, 2011).

Udio organskih kiselina u medu kreće se u rasponu od 0,17 – 1,17 %. Bagremov med karakterizira mali udio organskih kiselina dok tamniji medovi imaju veću kiselost (Anupama i sur., 2003). Neke organske kiseline unose se nektarom, a neke nastaju tijekom procesa čuvanja meda. Od ukupnog udjela organskih kiselina u medu, u najvećoj mjeri se nalazi mravlja kiselina, ali prisutne su i oksalna, maslačna, octena, limunska i vinska kiselina (Vahčić i Matković, 2009).

### 2.2.5. Vitamini, mineralne tvari i fitokemikalije

Vitamini i mineralne tvari te fitokemikalije se u medu nalaze u malim udjelima. Udio vitamina u medu je toliko mala da se med ne smatra dobrim izvorom ovih hranjivih tvari (Ball, 2007). Udio vitamina topivih u vodi viši je od udjela vitamina topivih u mastima, jer med sadrži vrlo male udjele lipida (Machado De-Mello, 2017). Vitamini uglavnom potječu iz peludi ili nektara, a najčešće i u najvećem udjelu se pojavljuju vitamini B skupine, vitamin C te vitamin K (Vahčić i Matković, 2009). Najvažniji vitamin je vitamin C, koji ima antioksidativni učinak i ima ga u udjelu od 4-200 mg/100 g, nalazi se u saću, a gubi se tijekom manipulacije meda. U nekim vrstama meda mogu se detektirati i određeni udjeli vitamina E te folne kiseline (Machado De-Mello, 2017; Vahčić i Matković, 2009).

Mineralne tvari su zastupljene svega 0,1 – 0,2 % u nektarnom medu. U malim udjelima nalaze se kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij te elementi u tragovima kao što su bakar, krom, selen, cink, arsen, olovo i sl. Udio mineralnih tvari izražava se kao udio pepela, a povećan udio pepela je znak patvorenja meda s melasom (Vahčić i Matković, 2009). Budući da su mineralne tvari nužne za normalno funkcioniranje organizma, važno ih je unijeti prehranom jer ih ljudski organizam sam ne može proizvoditi. U medu su najzastupljenije mineralne tvari natrij, kalij, kalcij i fosfor (Škenderov i Ivanov, 1986).

Fitokemikalije se nalaze u medu zahvaljujući medonosnoj biljci i imaju povoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. U fitokemikalije spadaju antioksidansi i flavonoidi. Antioksidansi smanjuju rizik od oksidativnih oštećenja u stanicama tako da neutraliziraju slobodne radikale. Flavonoidi mogu spriječiti posmeđivanje, lipidnu oksidaciju i inhibirati rast patogena u hrani (Bertoncelj i sur., 2007). Osim toga, djeluju povoljno i na sam med, jer sprječavaju kvarenje koje je uzrokovano oksidativnim promjenama uslijed djelovanja svjetlosti ili topline (Vahčić i Matković, 2009). Antioksidacijska sposobnost meda prvenstveno ovisi o botaničkom podrijetlu, ali i načinu skladištenja i procesiranja meda (Bertoncelj i sur., 2007). Od flavonoida u medu se najčešće nalaze pinocembrin, apigenin, kamferol, kvercetin i galangin, a njihov prosječan udio u medu iznosi oko 6000 µg/kg. Osim antioksidansa i flavonoida u fitokemikalije koje se nalaze u medu spadaju još i fenolni spojevi poput fenolnih kiselina od kojih se u najvećem udjelu u medu nalaze galna, kumarinska, kafeinska, elaginska te njihovi esteri (Vahčić i Matković, 2009).



### **2.2.6. Enzimi**

Enzimi su vrlo značajne komponente meda jer se njihova aktivnost smatra pokazateljem kvalitete, stupnja zagrijavanja i trajnosti te čuvanja meda (White i sur., 1964). U medu se nalaze različiti enzimi kao što su invertaza, amilaza, glukoza oksidaza, katalaza, kiselna fosfataza, peroksidaza, polifenol oksidaza, esteraza, inulaza i proteolitički enzimi (Škenderov i Ivanov, 1986). Podrijetlo enzima može biti direktno od pčela tako da ih one dodaju u med prilikom prerade nektara ili može biti izvor iz peludi, nektara ili iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu (Vahčić i Matković, 2009). Jedna od karakteristika po kojoj se med razlikuje od ostalih zaslađivača je upravo prisustvo enzima, a zajedno s proteinima medu daju svojstva koja se umjetnim putem ne mogu proizvesti niti nadomjestiti (Škenderov i Ivanov, 1986; Singhal i sur., 1997).

### **2.2.7. Hidroksimetilfurfural (HMF)**

Hidroksimetilfurfural ili HMF je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, ali može nastati i kao posljedica Maillardovih reakcija (Vahčić i Matković, 2009) i izloženosti toplini (Tornuk i sur., 2013). HMF pokazuje kvalitetu meda i njegovu nutritivnu vrijednost i u analizama meda je vrlo važan parametar. Nastaje kao posljedica zagrijavanja meda i nepoželjan je u medu u većim koncentracijama (Spano i sur., 2009). U medu je prirodno prisutan u udjelima manjim od  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , a njegov udio ovisi o vrsti meda, pH, izloženosti svjetlu te udjelu kiselina i vlage (Vahčić i Matković, 2009).

Brojni autori navode da HMF i njegovi metaboliti predstavljaju potencijalnu opasnost za ljudsko zdravlje jer djeluju mutageno, kancerogeno i citotoksično (Islam i sur., 2014; Kmeči i sur., 2014). HMF se koristi kao indikator krivotvorenja meda i kao pokazatelj neprikladnog procesiranja i skladištenja meda (Wang i Li, 2011; Vahčić i Matković, 2009).

Prema Pravilniku o medu (2015) maksimalno dozvoljen udio hidroksimetilfurfurala iznosi  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ , a iznimka su medovi s označenim podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova koji mogu imati  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## 2.3. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Prethodno opisan kemijski sastav meda uvelike utječe na njegova fizikalna svojstva. S obzirom na to, med kao koncentrirana otopina šećera ima visok indeks loma odnosno refrakcije (oko 1,49) i veliku viskoznost (Ball, 2007). Kristalizacija, higroskopsnost, električna provodnost, optička aktivnost te specifična masa spadaju u fizikalna svojstva meda i usko su povezana s kemijskim sastavom meda (Lazaridou i sur., 2004).

### 2.3.1. Viskoznost

Med je gusta viskozna tekućina, a viskoznost je osobina tekućine koju karakterizira ljepljivost i opiranje curenju (Mujić i sur., 2014). Tečnost i viskoznost meda ovise o više čimbenika poput sastava meda (što je veći udio vode, manja je viskoznost), vrsti meda, temperaturi (porastom temperature pri konstantnom udjelu vode viskoznost se smanjuje) te broju i veličini kristala u medu (Assil i sur., 1991).

### 2.3.2. Kristalizacija

Kristalizacija meda je prirodan i složen proces u kojem se glukoza, koja je manje topljiva od fruktoze, odvaja od vode i istaloži iz prezasićene otopine, pretvarajući se u kristale glukoza monohidrata. Na slici 1 prikazan je uzorak kristaliziranog meda.



Slika 1. Primjer kristaliziranog meda (vlastita fotografija)

S obzirom na to da je bagremov med bogat fruktozom, može izbjeći kristalizaciju duže vrijeme. Kristalizacija nema utjecaj na kvalitetu meda niti na kemijska svojstva, ali utječe na boju i teksturu meda, dok okus i sve ostale karakteristike ostaju očuvane.

Kristalizacija ovisi o temperaturi, viskoznosti, udjelu vode, šećerima, udjelu dekstrina i prisutnosti čestica poput proteina, peludnih zrnaca, prašine, kvasaca, voska, propolisa ili mjehurića zraka. Procesom zagrijavanja, kristalizirani med je moguće vratiti u tekuće stanje, međutim zagrijavanje u neprikladnim uvjetima može dovesti do inaktivacije enzima, gubitka okusa i arome, potamnjenje boje te stvaranja hidroksimetilfurfurala (HMF), što posljedično smanjuje kvalitetu meda (Machado De-Melo, 2017). Svaki med kristalizira i to je normalna pojava.

### **2.3.3. Higroskopnost**

Med je izrazito higroskopan prehrambeni proizvod, koji zbog visokog udjela šećera (uglavnom fruktoze) lako apsorbira i zadržava vodu iz okoline. Brzina apsorpcije vode ovisi o tome na kojoj se temperaturi nalazi i koliki je udio vode u zraku te relativnoj vlažnosti. Svojstvo higroskopnosti obavezno je uzeti u obzir prilikom pakiranja, skladištenja i industrijske uporabe. Razlog tome je što ako med navuče preveliki udio vode, postaje sklon fermentaciji, odnosno kvarenju. S druge strane, higroskopnost ponekad može biti i poželjno svojstvo. Primjer tome je kada se koristi kao dodatak nekom drugom proizvodu, jer tada održava mekoću i vlažnost tog proizvoda (Machado De-Melo, 2017).

### **2.3.4. Električna provodnost**

Karakteristika neke tvari da provodi električnu struju je električna provodnost (vodljivost). Mjera za električnu provodnost je milisimens po centimetru ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (Petričko, 2015). U medu električna provodnost je povezana s botaničkim porijeklom meda, udjelom mineralnih tvari, anorganskim spojevima te jednim dijelom s organskim kiselinama, proteinima i drugim tvarima poput šećera, šećernih alkohola i peludnih zrnaca koji mogu djelovati kao elektroliti i provoditi električnu struju (Machado De-Melo, 2017).

### **2.3.5. Indeks refrakcije**

Udio vode odnosno topljive suhe tvari u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije i to mjerenje se provodi refraktometrom najčešće pri 20 °C. Dobiveni rezultati se razlikuju ovisno o temperaturi mjerenja, ako je temperatura viša ili niža od 20 °C refrakcijski koeficijent se značajno mijenja (National Honey Board, 2005).

### **2.3.6. Optička aktivnost**

Vodena otopina meda je optički aktivna. Optička aktivnost je svojstvo zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti zbog sastava šećera. Svaki šećer ima svoju specifičnu optičku rotaciju. Fruktosa zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo, pokazujući negativnu optičku rotaciju, dok glukoza zakreće u desno i ima pozitivnu optičku aktivnost. Ukupna vrijednost optičke aktivnosti ovisi o koncentraciji pojedinih šećera u medu. Cvjetne vrste meda obično sadrže veći udio fruktoze, pa im je optička aktivnost negativna, dok medljikovci koji sadrže više glukoze i oligosaharida (uglavnom melezitose i erloze) imaju pozitivnu optičku aktivnost. Dodatak saharoze u med, dovodi do toga da ravnina polarizirane svjetlosti se zakreće u desno, što je eventualni pokazatelj krivotvorenja meda (Škenderov i Ivanov, 1986; Machado De-Melo, 2017).

### **2.3.7. Specifična masa meda**

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

## **2.4. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA**

Boja, okus i miris najvažnija su senzorska svojstva meda i prvenstveno ovise o biljnom podrijetlu meda te o uvjetima prerade i čuvanja. Bagremov med izrazito je svijetle boje (gotovo bezbojan), slabog mirisa i ugodno blagog okusa (Persano Oddo i Piro, 2004). Analiza senzorskih svojstava ima značajnu ulogu u definiranju ukupnih svojstava meda (Škenderov i Ivanov, 1986). U procjeni kakvoće meda senzorska analiza ima značajnu ulogu i čini njen neizostavan dio. Senzorskom analizom moguće je utvrditi krivotvorenje meda (npr. dodavanje šećera u med ili dobivanje meda hranjenjem pčela šećerom). Također, može se utvrditi neispravno deklariranje s obzirom na botaničko podrijetlo. Senzorskom analizom moguće je utvrditi i kontaminaciju stranim tvarima kao što su sredstva protiv moljaca, repelenti te miris i okus dima (Vahčić i Matković, 2009).

### **2.4.1. Boja meda**

Boja je svojstvo meda koje potrošači prvo percipiraju (Machado De-Melo, 2017). Med može imati niz različitih boja ovisno o godišnjem dobu kada je vrcan, vrsti nektara i medne rose, kvaliteti tla, periodu sazrijevanja te pčelarskoj praksi prilikom obrade koja može imati, pa i najizraženiji učinak na boju (Ball, 2007). Boja meda ovisno o botaničkom porijeklu može varirati od bezbojne ili svijetlo žute, do tamno žute, gotovo crne boje, ponekad sa zelenkastim ili crvenkastim odsjajem.

Može se pretpostaviti da na boju meda utječe jačina pigmenta, pelud, karotenoidi, ksantofili, antocijani, mineralne tvari, aminokiseline, polifenoli te flavonoidi. Tamniji med ima veći udio mineralnih tvari, dekstrina i polifenola te veću kiselost i intenzitet od svjetlijeg meda. Boja tamnog meda povezana je s koncentracijama kadmija, željeza i olova, dok je boja svijetlog meda povezana s koncentracijama aluminijske i magnezije. Osim prethodno navedenog, na boju utječe i kristalizacija. Kristalizirani med uglavnom je svjetliji nego kada je u svom izvornom tekućem obliku. Koliko će med biti taman, ovisi o početnoj boji, kemijskom sastavu, zagrijavanju te uvjetima skladištenja. Komponente u sastavu meda koje mogu utjecati na tamnjenje su šećeri, udio dušika, slobodne aminokiseline i vlaga (Machado De-Melo, 2017).

### **2.4.2. Okus meda**

Okus meda povezan je s mirisom i aromom. Slatkoća ovisi o udjelu, ali i omjeru glukoze, fruktoze, aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina i ona medu daje prepoznatljiv okus te punoću. Gorak okus karakterističan je za kestenov med dok med od kadulje i mente ima oštar okus. Nakon procesa fermentacije med poprima kiseli okus (Škenderov i Ivanov, 1986).

### **2.4.3. Miris meda**

Miris meda uglavnom ovisi o biljnoj vrsti iz koje je dobiven. Tvari mirisa mogu se podijeliti na karbonilne spojeve kao što su aldehidi i ketoni te alkoholi i esteri. Med sadrži preko 50 spojeva koji su odgovorni za miris, a u mirisne spojeve spada i hidroksimetilfurfural (HMF). S obzirom na to da su mirisne tvari lako hlapljive, miris meda, nakon određenog vremena, stajanjem i zagrijavanjem slabi. Neke vrste meda nemaju specifičan miris i aromu, dok neke vrste, kao što je med od kestena i lavande imaju karakterističan miris i aromu po medonosnoj biljci (Vahčić i Matković, 2009; Škenderov i Ivanov, 1986).

## **2.5. NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA**

Med se kao lijek upotrebljava već tisućama godina i spominje se u najstarijim medicinskim literaturama (Mandal i Mandal, 2011). Prvi pismeni zapis u kojemu se med spominje bilo je na sumerskom jeziku zapisano na ploči koja potječe iz 2100. - 2000. godine prije Krista. Na toj ploči navodi se da je med i lijek i namirnica jer med se od tih najranijih vremena koristio u prehrane i medicinske svrhe. Prilikom razvoja i života prvih ljudi na zemlji, med je bio jedino prirodno dostupno sladilo i kao takav vrlo važan prehrambeni proizvod za čovjeka.

Med je važan prehrambeni proizvod zbog svoje nutritivne vrijednosti jer je odličan izvor fruktoze i glukoze, a u tragovima se nalazi i maltoza, proteini, aminokiseline, vitamini (A,B,C,D,K) i mineralne tvari (Na, K, Ca, Mg, Co, Ni, Fe). Također, dugo je predstavljao vrlo značajan izvor ugljikohidrata (Alvarez-Suarez i sur., 2010). U različitim kulturama med je imao i određenu medicinsku ulogu zbog svojih svojstava, obzirom da je zabilježena njegova primjena za liječenje opekotina, mretna, čireva i općenito zacjeljivanje rana. Smatra se da med djeluje smirujuće pri nanošenju na otvorene rane. Poznata su antiseptička i antibakterijska svojstva meda, kao i to da njegova viskoznost djeluje kao barijera koja sprječava infekciju rana (Alvarez-Suarez i sur., 2010).

Antimikrobna svojstva meda se povezuju s proizvodnjom vodikova peroksida (Mandal i Mandal, 2011). Vodikov peroksid u medu potječe od enzima katalaze (Adamić i sur., 1984). Pretpostavlja se da je rast mikroorganizama zaustavljen jer med ima nisku pH vrijednost, ali i zbog velikog udjela šećera ima i visoku osmolarnost. Zahvaljujući antibakterijskim svojstvima, med ubrzava rast novog tkiva i tako utječe na zacjeljivanje rana.

Također, med se smatra jednom od najpodobnijih zamjena za antibiotike u svrhu liječenja infekcija koje su uzrokovane bakterijama otpornim na antibiotike. Zahvaljujući visokom osmotskom djelovanju, u medu ne mogu preživjeti bakterije, pa ne može razviti rezistentnost na njega (Gobin i sur., 2014).

Danas je na temelju mnogih istraživanja razvijena alternativna medicinska grana, nazvana apiterapija, koja uključuje tretmane na bazi meda i pčelinjih proizvoda u svrhu liječenja bolesti, a između ostalog i različitih bakterijskih infekcija (Mandal i Mandal, 2011). Nadalje, poznato je i da se med upotrebljava kao lijek za bolesno grlo jer osmozom izvlači bakterije i uništava ih (Kromar i Senegačnik, 1984.).

Osim svojih antimikrobnih svojstava, med sadrži i različite elemente kao što su željezo, bakar, cink, silicij, mangan, jod, fluor, kobalt i molbiden, koji imaju veliku ulogu u razvoju organizma. Osim ovih mineralnih tvari, med sadrži i jednostavne šećere koji se brže metaboliziraju od saharoze, te tako pomaže kod umora i iscrpljenosti, jer organizam razgradnjom monosaharida brže dobiva potrebnu energiju. U medu je također dokazana prisutnost acetilkolina, hormona koji predstavlja kemijski transmitter podražaju u živčanom sustavu (Adamič i sur., 1984).

Zbog lake probavljivosti vraća izgublenu energiju, a dugotrajnom primjenom osigurava fizičku izdržljivost i psihičku stabilnost. Njegova ga svojstva čine nezaobilaznom namirnicom u zdravoj i pravilnoj prehrani.

## **2.6. KRIVOTVORENJE MEDA I KRITERIJI SASTAVA MEDA**

Med se često upotrebljava kao prehrambeni proizvod zbog svoje nutritivne vrijednosti, ali i pozitivnog utjecaja na zdravlje. U novije vrijeme pojavila se sve veća potreba za provođenjem brojnih vrsta analiza u svrhu kontrole kvalitete i određivanja autentičnosti meda. Autentičnost meda je od velike važnosti za potrošače, ali i za industriju. Krivotvorenje meda nije zdravstveni problem, ali ono ima negativan učinak na prodaju jer se smanjuje povjerenje kupaca. Autentičnost meda promatra se s dva aspekta: autentičnost u pogledu proizvodnje i deklariranja. Radi toga, pčelar vodeći računa o potrebnoj dokumentaciji i oznakama osigurava sljedivost meda. Prilikom stavljanja meda na tržište, odnosno pri upotrebi u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju, med mora udovoljavati kriterijima sastava koji su propisani Pravilnikom. U nastavku, u tablici 1 nalaze se kriteriji sastava meda prema Pravilniku o medu (2015).

**Tablica 1. Kriteriji sastava meda prema Pravilniku (2015)**

<p><b>1. Udio šećera</b></p> <p><b>a) Udio fruktoze i glukoze (zbroj)</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Cvjetni med (najmanje 60 g/100 g)</li><li>- Medljikovac, mješavine medljikovca i cvjetnog meda (najmanje 45 g/100 g)</li></ul> <p><b>b) Udio saharoze</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito (najviše 5 g/100 g)</li><li>- Bagrem, lucerna eukaliptus, agrumi (najviše 10 g/ 100 g)</li><li>- Lavanda, boražina (najviše 15 g/100 g)</li></ul>
<p><b>2. Udio vode</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito ( najviše 20 %)</li><li>- Vrijesak i pekarski med općenito (najviše 23 %)</li><li>- Pekarski med od vrijeska (najviše 25 %)</li></ul>
<p><b>3. Udio tvari netopljivih u vodi</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito (najviše 0,1 g/100 g)</li><li>- Prešani med (najviše 0,5 g/100 g)</li></ul>
<p><b>4. Električna vodljivost</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Vrste meda koje nisu dolje navedene i mješavine tih vrsta (najviše 0,8 mS cm<sup>-1</sup>)</li><li>- Medljikovac i med od kestena i njihove mješavine, osim dolje navedenih vrsta (najmanje 0,8 mS cm<sup>-1</sup>)</li><li>- Iznimke: planika, vrijes, eukaliptus, lipa, vrijesak, manuka, čajevac</li></ul>
<p><b>5. Slobodne kiseline</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito (najviše 50 mEq kiseline na 1000 g)</li><li>- Pekarski med (najviše 80 mEq kiseline na 1000 g)</li></ul>
<p><b>6. Aktivnost dijastaze i udio HMF-a, određene nakon prerade i miješanja</b></p> <p><b>a) Aktivnost dijastaze (po Schadeu)</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito, osim pekarskog meda (najmanje 8)</li><li>- Vrste meda s niskom prirodnom količinom enzima (npr. medovi od citrusa) i količinom HMF ne većom od 15 mg kg<sup>-1</sup> (najmanje 3)</li></ul> <p><b>b) HMF</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Općenito, osim pekarskog meda (najviše 40 mg kg<sup>-1</sup>; uzevši u obzir odredbe pod a) druga alineja)</li><li>- Medovi s označenim podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova (najviše 80 mg kg<sup>-1</sup>)</li></ul>



Kontrola kvalitete meda na tržištu uključuje određivanje autentičnosti meda s dva različita aspekta. Određivanje autentičnosti meda s aspekta proizvodnje uključuje različite fizikalno-kemijske parametre koji mogu pokazivati na nepravilno rukovanje medom prilikom proizvodnje, procesiranja ili skladištenja. Autentičnost u pogledu deklariranja odnosno označavanja vrste i/ili geografskog podrijetla meda, osim fizikalno-kemijskih parametara, uključuje i određivanje manje zastupljenih komponenti meda te peludnu (melisopalinološku) i senzorsku analizu (Bogdanov i Martin, 2002). Kontrola kvalitete meda uključuje sva tri komplementarna pristupa (fizikalno-kemijske parametre, melisopalinološku i senzorsku analizu) obzirom da se prilikom određivanja autentičnosti meda oba aspekta uzimaju u obzir (Persano Oddo i sur., 2004).

Kriteriji kvalitete koje svaki pčelar, odnosno med na tržištu mora zadovoljiti, određeni su međunarodnim standardima i nacionalnim zakonodavstvom pojedinih država. Budući da postoje razlike između međunarodnih standarda te nedosljednost nacionalnih propisa pojedinih država s međunarodnim standardima, a to doprinosi nastanku prepreka i nepoštenom tržišnom natjecanju. Sve su to razlozi zbog kojih je potrebno odrediti minimalne zahtjeve koji će biti obavezni za sve države, bilo da proizvode, uvoze ili izvoze med (Bogdanov i Martin, 2002).

Krivotvorenje dodatkom šećernih sirupa i sladila različitog podrijetla najveći je problem autentičnosti meda. Razlikujemo direktno i indirektno krivotvorenje meda dodatkom šećernih sirupa. Direktno krivotvorenje meda je dodatak stranih komponenti, najčešće šećernih sirupa, dok indirektno krivotvorenje podrazumijeva hranjenje pčela u svrhu poboljšanja prinosa i jako ga je teško otkriti (Zábrodská i Vorlová, 2014; Milojković Opsenica i sur., 2015).

U pojedinim krivotvorenim medovima detektirana je prisutnost šećernih sirupa i melase dobivenih enzimskom ili kiselinskom razgradnjom kukuruza, šećerne repe, šećerne trske te dodatak javorovog sirupa (Bogdanov, 2009). Med krivotvoren šećernim sirupima i melasom ima nižu enzimsku aktivnost, udio HMF-a, električnu provodnost i udio prolina, ali se u obzir mora uzeti varijabilnost parametara poput HMF-a i dijastaze koji se mijenjaju skladištenjem i zagrijavanjem meda. Med dobiven hranjenjem pčela saharozom ima veći udio saharoze i erloze, međutim neke vrste meda imaju veći udio tih šećera (med od lavande, bagremov med) i sa stajanjem im se udio smanjuje (Bogdanov i Martin, 2002). Za provjeru autentičnosti meda koriste se različite tehnike ovisno o vrsti šećernog sirupa. Dodatak šećernih sirupa iz šećerne trske i kukuruza može se detektirati mikroskopski.

Krivotvorenje dodatkom visoko fruktoznog kukuruznog sirupa može se otkriti analizom oligosaharida koji nisu prirodno prisutni u medu metodom plinske kromatografije. Također, objavljena istraživanja ukazuju na primjenu infracrvene spektroskopije u svrhu detektiranja dodatka šećernih sirupa iz šećerne repe i trske (Bogdanov, 2009). Tekućinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom za određivanje omjera stabilnih izotopa (LC-IRMS) nova je metoda za detekciju pojedinačnih šećera (saharoze, glukoze i fruktoze) i omjera  $^{13}\text{C}$  izotopa. Ova metoda je razvijena kako bi se poboljšala izotopna metoda (SCIRA) za određivanje autentičnosti meda. Isto tako, određivanje enzima koji nisu prirodno prisutni u medu mogu također dokazati dodatak šećernih sirupa (Valkov i sur., 2010).

Nadalje, boja meda značajno utječe na prihvatljivost potrošača i na kraju na cijenu proizvoda. Kako bi se dobila tamnija boja meda, a zbog veće cijene na tržištu, u med se dodaje bojilo sulfitno-amonijačni karamel (E 150d). Prisutnost sulfitno-amonijačnog karamela moguće je odrediti tekućinskom kromatografijom uz masenu spektrometriju (LC-MS/MS). Koncentracija bojila E 150d iznad granica kvantifikacije metode ( $> 5\text{ mg kg}^{-1}$ ) smatra se kršenjem zakonskih propisa i takav med ne smije se nalaziti na tržištu (Zábrodská i Vorlová, 2014).

Kada se stavlja na tržište, med u sebi ne smije sadržavati nikakve tvari arome, okusa i boje, dodane namjerno ili otpuštene slučajno kao čestice ambalaže tijekom prerade, procesiranja i skladištenja. Koliko god je moguće, med mora biti bez organskih i anorganskih tvari koje prirodno nisu prisutne u njegovom kemijskom sastavu. Također, med ne smije imati strani okus i miris, biti fermentiran ili u početnom stanju fermentacije te imati umjetno izmijenjenu kiselost, iznimka je pekarski med. Isto taklo, med se ne smije zagrijavati i procesirati do točke značajne inaktivacije prirodnih enzima, odnosno njihovog uništenja. Osim kod filtriranog meda, pelud i druge sastavne tvari karakteristične za med ne smiju se uklanjati, iznimka su slučajevi kada je uklanjanje stranih anorganskih ili organskih tvari neizbježno. Nadalje, med ne smije sadržavati teške metale u udjelima koje mogu predstavljati opasnost za zdravlje ljudi, a moraju biti u skladu s najvišim razinama za teške metale koje je utvrdila Komisija Codex Alimentarius. Propisane su i najveće dopuštene koncentracije za ostatke pesticida i veterinarskih lijekova. Dokazano je da tiametoksam, sistemski insekticid iz skupine neonikotinoida, ima poguban utjecaj na pčelinje zajednice (Henry i sur., 2012; Arnold i sur., 2013). Negativni učinci pesticida na pčele uočavaju se kroz oskudniju proizvodnju meda i oslabljeno oprašivanje biljaka.

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. MATERIJALI**

U svrhu izrade ovog diplomskog rada, analizirano je 63 uzorka bagremovog meda poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske iz 2022. godine prikupljenih u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2022“.

Kod svih uzoraka bagremovog meda provedena je analiza fizikalno – kemijskih parametara: maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze, maseni udio vode, kiselost, maseni udio hidroksimetilfurfurala i električna provodnost.

### **3.2. METODE RADA**

#### **3.2.1. Priprema uzoraka meda za analizu**

Uzorci za analizu pripremaju se na razne načine što ovisi o samoj konzistenciji meda (IHC, 2009).

Ako se med nalazi u tekućem agregatnom stanju, prije početka analize lagano se izmiješa štapićem ili se protrese.

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

Ukoliko se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfural (HMF), med se ne zagrijava.

Ako med sadržava strane tvari, poput voska, dijelova pčela ili dijelova saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40 °C, a potom se procijedi kroz tkaninu koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.

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

### 3.2.2. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu

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

Aparatura i pribor:

- analitička vaga, osjetljivost  $\pm 0,0001$  g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- laboratorijske čaše volumena 100 i 250 mL
- Erlenmeyerove tikvice volumena 100 i 200 mL
- odmjerne tikvice volumena 100 i 300 mL
- menzura volumena 100 mL
- stakleni štapići
- bireta
- stakleni filter
- porculanski filter
- stakleni lijevci
- eksikator
- plamenik
- azbestna mrežica
- boca štrcaljka
- 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 modriilo, Kemika d.d. (Zagreb, Hrvatska)
- barijev klorid, Gram-mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)

#### 1. Fehlingova otopina

Otopina A: otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) i tome se doda destilirana voda do jedne litre. Otopina se pripremi 24 sata prije titracije.

Otopina B: otopi se 346 g kalijeva natrijeva tartarata ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) i 100 g natrijeva hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) u 1 litri destilirane vode. Otopina se potom filtrira.

#### 2. Standardna otopina invertnog šećera ( $10 \text{ g L}^{-1}$ vode):

Izvaže se 9,5 g čiste saharoze, doda 5 mL otopine solne kiseline (oko 36,5 %) i destilirane vode do 100 mL. Ovisno o temperaturi, otopina se može pohraniti nekoliko dana: na temperaturi od  $12 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  do sedam dana, a na temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  tri dana. Pripremljenoj otopini doda se vode do jedne litre. Neposredno prije upotrebe odgovarajuća udio otopine se neutralizira  $1 \text{ mol L}^{-1}$  otopinom  $\text{NaOH}$ , a potom se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ) što je standardna otopina. Napomena: 1 %-tna zakiseljena otopina invertnog šećera stabilna je nekoliko mjeseci.

#### 3. Otopina metilenskog modrog bojila:

U destiliranoj vodi se otopi 2 g metilenskog modrog bojila, a potom se razrijedi vodom do jedne litre.

#### 4. Stipsa (otopina stipse/alaun):

Pripremi se hladno zasićena otopina [ $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$ ] u vodi. Potom se uz stalno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid sve dok otopina ne postane alkalna, a to se utvrđuje lakmus papirom. Kada se otopina slegne, provodi se ispiranje vodom uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate, a to se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak vode se odlije, a preostala pasta se pohrani u bocu s brušenim zatvaračem.

Priprema uzorka:

Postupak I. - primjenjiv na med s talogom:

a) Izvaže se 25 g ( $W_1$ ) homogeniziranoga meda i prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL, zatim se doda 5 mL stipse i tikvica se nadopuni vodom do oznake, pri temperaturi od 20 °C. Nakon toga se otopina filtrira.

b) U odmjernu tikvicu od 500 mL otpipetira se 10 mL uzorka pod a) te se razrijedi destiliranom vodom do oznake na tikvici i to predstavlja razrijeđenu otopinu meda.

Postupak II. :

a) Izvaže se 2 g ( $W_2$ ) homogeniziranoga meda, prenese u odmjernu tikvicu od 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se nadopuni vodom do oznake (otopina meda).

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

Standardizacija Fehlingove otopine:

Fehlingova otopina se standardizira tako što se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B, a zatim se te otopine pomiješaju. Pripremljena otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera dodanoga u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ).

Prethodna titracija:

Ukupni volumen tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije mora iznositi 35 mL što se postiže dodavanjem određene količine vode prije početka. Pravilnikom o medu propisano je više od 60 % reduciranih šećera (računatih kao invertni šećer) te je potrebno prvo napraviti titraciju kako bi se utvrdio točan volumen vode koji se zatim dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom volumenu. Volumen potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog volumena razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji. 5 mL Fehlingove otopine A prenese se u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu od 50 mL te se doda 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovučka i 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Mješavina se zagrijava se do vrenja, pa dvije minute polako vrije, a za to vrijeme doda se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija je završena za tri minute, ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok boja indikatora ne nestane. Potrošeni volumen razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

Određivanje:

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

Izračunavanje:

Invertni šećer izražava se u g/100 g (%) i izračunava prema sljedećim formulama:

postupak I.

$$C = 25/W_1 \times 100/Y_1 \quad [1]$$

postupak II.

$$C = 25/W_2 \times 100 Y_2 \quad [2]$$

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

$W_{1,2}$ - masa uzorka (g)

$Y_{1,2}$  - volumen razrijeđene otopine meda potrošen za određivanje (mL)

### 3.2.3. Određivanje udjela saharoze u medu

Metoda određivanja udjela saharoze se temelji na hidrolizi saharoze, redukciji Fehlingove otopine titracijom reduciranim šećerom iz hidrolizata meda uz dodatak metilenskog modrog bojila (IHC, 2009).

#### Reagensi

- Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
- klorovodična (solna) kiselina C (HCl) = 6,34 mol L<sup>-1</sup>
- otopina natrijeva hidroksida C (NaOH) = 5 mol L<sup>-1</sup>,
- 2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila (2 g L<sup>-1</sup>)

#### Priprema uzorka

Potrebno je izvagati 2 g homogeniziranog meda te se uzorak prenese u odmjernu tikvicu i otopi u destiliranoj vodi, a tikvica se dopuni vodom do volumena 200 mL.

#### Hidroliza uzorka

Otopina meda (50 mL) se prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL te se doda 25 mL destilirane vode. Pripremljeni uzorak se zagrijava do temperature od 65 °C u kipućoj vodenoj kupelji, što se kontrolira toplomjerom. Tikvica se zatim iznese iz vodene kupelji i doda se 10 mL klorovodične kiseline [C(HCl) = 6 mol L<sup>-1</sup>]. Otopina se zatim hladi 15 minuta, nakon čega se temperatura spusti na 20 °C i otopina neutralizira 5 mol L<sup>-1</sup> otopinom NaOH, uz korištenje lakmus papira kao indikatora. Navedena otopina se ponovno ohladi (20 °C) te se tikvica dopuni vodom do volumena 100 mL (razrijeđena otopina meda).

#### Određivanje

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



Račun:

Prvo se obračunava postotak invertnog šećera nakon inverzije te se koristi formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

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

masa saharoze, g/100 g = (udio invertnog šećera nakon inverzije - udio invertnog šećera prije inverzije) x 0,95 [3]

### 3.2.4. Određivanje udjela vode u medu

Aparatura i pribor:

- stakleni štapić
- refraktometar Model I, Carl Zeiss (Jena, Njemačka).
- boca štrcaljka s destiliranom vodom

Reagensi:

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

Princip određivanja udjela vode u medu temelji se na refraktometrijskom određivanju. Uzorak se priprema na način koji je opisan kod pripreme uzorka za analizu. Pri stalnoj temperaturi od 20 °C pomoću refraktometra određuje se indeks refrakcije te na temelju izmjerenog indeksa refrakcije izračuna se udio vode (% m/m) uz pomoć tablice za proračun udjela vode u medu (IHC, 2009).

Kad se indeks refrakcije određuje na temperaturi koja nije jednaka 20 °C, u obzir se uzima korekcija temperature: temperatura viša od 20 °C – dodati 0,00023 za svaki °C i temperatura do 20 °C – oduzeti 0,00023 za svaki °C.

### 3.2.5. Određivanje kiselosti meda

Uzorak meda priprema se na način koji je opisan kod pripreme uzorka za analizu. Za izvedbu je potrebno odvagati 10 g uzorka i otopiti u 75 mL deionizirane vode, a nakon toga slijedi postupak titracije. Princip određivanja kiselosti meda temelji se na titracijskoj metodi pri čemu se uzorak titrira otopinom 0,1 mol L<sup>-1</sup> uz dodatak fenolftaleina do pojave svijetlo ružičaste boje (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

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

Reagensi:

- otopina natrijevog hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol L<sup>-1</sup> 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, a potom ohlađena.

Kiselost se iskazuje u milimolima kiseline/kg i računa se prema formuli:

$$Kiselost = 10 \times V [4]$$

gdje je:

V- broj potrošenih mL 0,1 mol L<sup>-1</sup> (NaOH) za neutralizaciju 10 g meda

### 3.2.6. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu

Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu temelji se na originalnoj metodi po Winkleru. Alikvoti otopine meda, otopine *p*-toluidina i barbiturne kiseline se pomiješaju, a boja koja nastane mjeri se u odnosu na slijepu probu u kivetama promjera 1 cm, na valnoj duljini od 550 nm (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- spektrofotometar za mjerenje apsorancije na 550 nm UV-1280, Shimadzu (Kyoto, Japan)
- kivete promjera 1 cm
- odmjerne tikvice volumena 50 i 100 mL
- staklene epruvete
- staklena laboratorijska čaša volumena 50 mL
- Erlenmyerove tikvice
- filter papiri
- analitička vaga, osjetljivost  $\pm 0,0001$  g, tip Shimadzu AX200 (Kyoto, Japan)
- stakleni štapići
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- automatske pipete
- stakleni lijevci
- stalak za epruvete

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-heksacijanoferrat (II),  $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$ , Gram – mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)
- cinkov acetat,  $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ , Fisher Scientific UK Ltd (Loughborough, Ujedinjeno Kraljevstvo)

### 1. Otopina p-toluidina

Laganim grijanjem u vodenoj kupelji otopi se u 50 mL 2-propanola 10,0 grama p-toluidina. Otopina se s nekoliko mL 2-propanola prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL i pomiješa sa 10 mL ledene octene kiseline. Nakon što se tikvica ohladi do sobne temperature, nadopuni se 2-propanolom do oznake. Prije upotrebe, otopina se ostavi da odstoji najmanje 24 sata na tamnom mjestu, a baca se nakon 3 dana ili ako dođe do pojave neprikladnog obojenja.

### 2. Otopina barbiturne kiseline

500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Tikvica se začepi, a udio se lagano otapa zagrijavanjem u vodenoj kupelji. Odmjerna tikvica se zatim ohladi na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

3. Carrezova otopina I: U 100 mL vode otopi se 15 grama kalijevog heksacijanoferata(II).

4. Carrezova otopina II: U 100 mL vode otopi se 30 grama cinkovog acetata.

### Postupak:

Izvaže se 10,0 g meda i otopi u 20 mL vode. Otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, doda se 1 mL Carrezove otopine I i sve se dobro promiješa. Nakon toga se doda 1 mL Carrezove otopine II i udio tikvice se ponovno promiješa. Tikvica se nadopuni vodom do oznake i još jednom se sve promiješa. Kap etanola sprječava mogućnost pjenjenja. Otopina se filtrira kroz filter papir. Prvih 10 mL filtrata se baca, a ostatak analize treba odmah dovršiti. Pročišćavanje Carrezovim otopinama ne treba se provoditi kada su uzorci vrlo bistri.

### Određivanje:

Otpipetira se po 2 mL otopine uzorka u dvije epruvete te se u obje doda 5 mL otopine p-toluidina. U epruvetu koja služi kao slijepa proba, doda se 1 mL vode dok se u drugu epruvetu doda 1 mL otopine barbiturne kiseline uz lagano miješanje. Reagensi se dodaju bez prekida, a cijeli postupak mora se završiti za 1 do 2 minute. Nakon 3 do 4 minute, kada intenzitet boje dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm (IHC, 2009).

Udio hidroksimetilfurfurala (HMF-a) se računa prema sljedećoj formuli:

$$HMF = 192 \times A \times 10 / m \text{ [5]}$$

pri čemu je:

*A*- apsorbancija

192- čimbenik razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

*m*- masa meda (g)

Udio HMF-a se izražava u  $mg \text{ kg}^{-1}$ .

### 3.2.7. Određivanje električne provodnosti meda

Uzorak meda se priprema na način koji je opisan kod pripreme uzorka za analizu. Princip se temelji na mjerenju električne provodnosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti, a pomoću konduktometra mjerimo električnu provodnost otopine meda (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- odmjerne tikvice volumena 100 mL
- stakleni štapić
- staklena čaša
- staklena menzura volumena 100 mL
- konduktometar Mettler – Toledo 8603, Mettler – Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)
- plastične čašice za odvagu uzorka
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehtnica, Železniki

Odvaže se potrebna masa meda u Erlenmeyer tikvicu od 100 ml i miješanjem otopi u deioniziranoj vodi. Nakon što se uzorak otopi ulije se potrebna udio deionizirane vode do oznake na tikvici od 100 mL. Zatim se sonda za mjerenje uroni u tikvicu i izmjeri električna provodnost. Očitavanje se izvodi pri 20 °C. Pri korekciji za svaki stupanj iznad 20 °C potrebno je oduzeti 3,2 % vrijednosti, a za svaki stupanj ispod 20 °C potrebno je dodati 3,2 % vrijednosti (IHC, 2009).

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

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

gdje je:

SH - električna otpornost meda ( $mS \text{ cm}^{-1}$ )

K - konstanta elektrode ( $cm^{-1}$ )

G – provodnost ( $mS$ )

Rezultati se prikazuju s točnošću  $10^{-2} mS \text{ cm}^{-1}$ .

*Prilikom izrade Tablice 2. korišten je program Microsoft Excel u kojemu je provedena statistička analiza rezultata, a metodama deskriptivne statistike izračunate su: srednja vrijednost (AVERAGE), standardna devijacija (STDEV), koeficijent varijabilnosti % (STDEV/AVERAGE x 100) i varijanca (VAR).*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U nastavku bit će prikazana usporedba rezultata dobivenih eksperimentalnim radom na Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu u svrhu „Zzzagimed 2022“, te drugih različitih istraživanja s Pravilnikom o medu za bagremov med. U tablici 2 prikazani su dobiveni rezultati fizikalno-kemijskih analiza; maseni udio reducirajućih šećera (%), maseni udio saharoze (%) maseni udio vode (%), maseni udio hidroksimetilfurfurala ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), kiselost ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) i električna provodnost ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) u bagremovom medu. Također, u tablici 2 prikazani su rezultati statističke analize fizikalno-kemijskih parametara koje uključuju podatke o standardnoj devijaciji, koeficijentu varijabilnosti te varijanca, a u daljnjem tekstu navest će se i prosječna vrijednost rezultata te zahtjevi Pravilnika o medu. S druge strane, na slikama 2., 3., 4., 5., 6. i 7. prikazani su rezultati prosječnih (srednjih) vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara bagremovog meda iz ovog istraživanja, s drugim sličnim istraživanjima u Republici Hrvatskoj i Republici Srbiji na bagremovim medovima te s Pravilnikom o medu.

**Tablica 2.** Rezultati kemijske analize bagremovog meda

Broj uzorka	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Električna provodnost ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Kiselost ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)
1.	17,20	4,90	0,245	15,82	69,31	2,57
2.	17,36	2,27	0,163	10,84	69,65	2,49
3.	16,60	2,89	0,217	13,73	68,31	3,06
4.	17,88	5,30	0,239	15,79	74,19	2,1
5.	15,36	1,17	0,1356	9,90	69,87	4,26
6.	15,53	1,33	0,235	12,70	65,56	2,83
7.	16,28	3,39	0,207	15,84	69,83	2,39
8.	16,80	6,15	0,283	16,05	64,41	2,39
9.	16,80	2,31	0,146	10,76	64,91	2,79
10.	17,00	1,72	0,261	17,34	67,63	2,33
11.	16,04	3,46	0,1209	9,91	64,72	3,79
12.	16,83	3,27	0,214	12,81	75,99	2,54
13.	16,08	2,11	0,1498	11,06	62,63	2,58
14.	16,28	4,20	0,205	15,74	62,08	2,13
15.	17,52	3,65	0,1769	14,85	67,12	1,97
16.	16,80	3,26	0,230	13,96	69,72	2,49
17.	16,04	3,20	0,1195	9,90	77,83	5,21
18.	17,08	3,78	0,181	15,12	68,89	2,33
19.	14,88	1,53	0,1681	11,84	68,4	3,95
20.	15,60	1,54	0,1345	11,06	70,09	2,99

**Tablica 2.** Rezultati kemijske analize bagremovog meda (*nastavak*)

Broj uzorka	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg kg <sup>-1</sup> )	Električna provodnost (mS cm <sup>-1</sup> )	Kiselost (mmol kg <sup>-1</sup> )	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)
21.	15,36	1,91	0,1654	12,19	61,90	3,76
22.	14,68	3,09	0,1185	9,84	60,24	6,01
23.	16,76	0,00	0,1345	9,87	62,7	3,05
24.	16,08	2,47	0,255	15,76	67,4	2,52
25.	16,08	4,40	0,1649	10,89	62,79	4,05
26.	14,13	0,00	0,1041	9,95	65,91	3,66
27.	16,04	1,93	0,148	10,99	63,11	3,59
28.	16,08	1,31	0,1149	8,86	65,21	3,55
29.	15,72	0,78	0,202	9,90	66,4	2,84
30.	14,84	1,23	0,1167	8,83	65,65	4,18
31.	16,12	1,48	0,1246	9,98	64,65	3,93
32.	16,28	1,11	0,1748	13,07	63,04	3,02
33.	16,12	2,67	0,1202	17,12	61,51	3,65
34.	16,76	1,17	0,210	14,20	63,76	2,47
35.	16,64	2,90	0,1253	10,15	64,37	3,08
36.	14,88	1,45	0,1344	9,97	60,22	4,17
37.	15,57	0,97	0,1509	9,23	62,89	3,67
38.	14,92	1,47	0,1150	8,96	63,69	4,88
39.	15,36	1,70	0,1335	9,03	62,50	4,13
40.	15,57	1,16	0,1498	11,69	63,28	3,89
41.	15,43	1,17	0,1078	8,95	65,09	4,14
42.	17,88	2,94	0,1344	12,29	64,22	2,32
43.	15,40	1,42	0,1334	9,94	65,36	3,36
44.	15,43	1,71	0,1183	10,05	62,83	4,31
45.	15,40	0,85	0,1187	9,87	61,05	5,61
46.	16,12	1,58	0,1303	10,07	64,79	3,09
47.	16,04	1,28	0,1533	9,80	65,91	3,51
48.	16,04	0,38	0,1517	9,89	65,23	3,33
49.	15,36	1,31	0,1439	9,87	66,59	3,54
50.	14,32	0,67	0,1130	9,14	64,66	4,77
51.	15,47	0,84	0,1160	9,94	62,13	4,11
52.	16,08	1,12	0,1670	11,96	63,19	3,06
53.	15,43	0,40	0,1550	10,84	60,80	3,18
54.	14,68	0,98	0,1720	13,83	65,21	3,26
55.	14,92	1,99	0,1180	10,95	61,26	4,16



**Tablica 2.** Rezultati kemijske analize bagremovog meda (*nastavak*)

Broj uzorka	Maseni udio vode (%)	Maseni udio HMF-a (mg kg <sup>-1</sup> )	Električna provodnost (mS cm <sup>-1</sup> )	Kiselost (mmol kg <sup>-1</sup> )	Maseni udio reducirajućih šećera (%)	Maseni udio saharoze (%)
56.	15,76	0,94	0,1480	10,86	63,69	3,37
57.	15,53	1,53	0,1787	11,98	61,16	2,72
58.	16,40	2,26	0,1225	10,99	64,97	2,94
59.	15,60	1,89	0,1158	9,97	63,31	3,52
60.	15,60	1,28	0,1319	11,04	61,63	3,19
61.	16,60	1,33	0,2070	14,17	68,89	1,17
62.	15,57	1,89	0,1503	10,95	70,57	0,69
63.	15,47	3,46	0,1080	8,92	70,57	1
<b>standardna devijacija</b>	1,21	2,95	0,37	6,81	3,62	1,03
<b>koeficijent varijabilnosti (%)</b>	7	99,73	70	36,82	5,51	33,36
<b>varijanca</b>	1,45	8,67	0,13	46,22	12,95	1,04

U analiziranim uzorcima bagremovog meda **maseni udio vode** kretao se u rasponu od 14,13 % do 17,88 %, sa srednjom vrijednosti 15,94 %, što zadovoljava zahtjeve Pravilnika o medu koji nalaže da med smije sadržavati najviše 20 % vode.

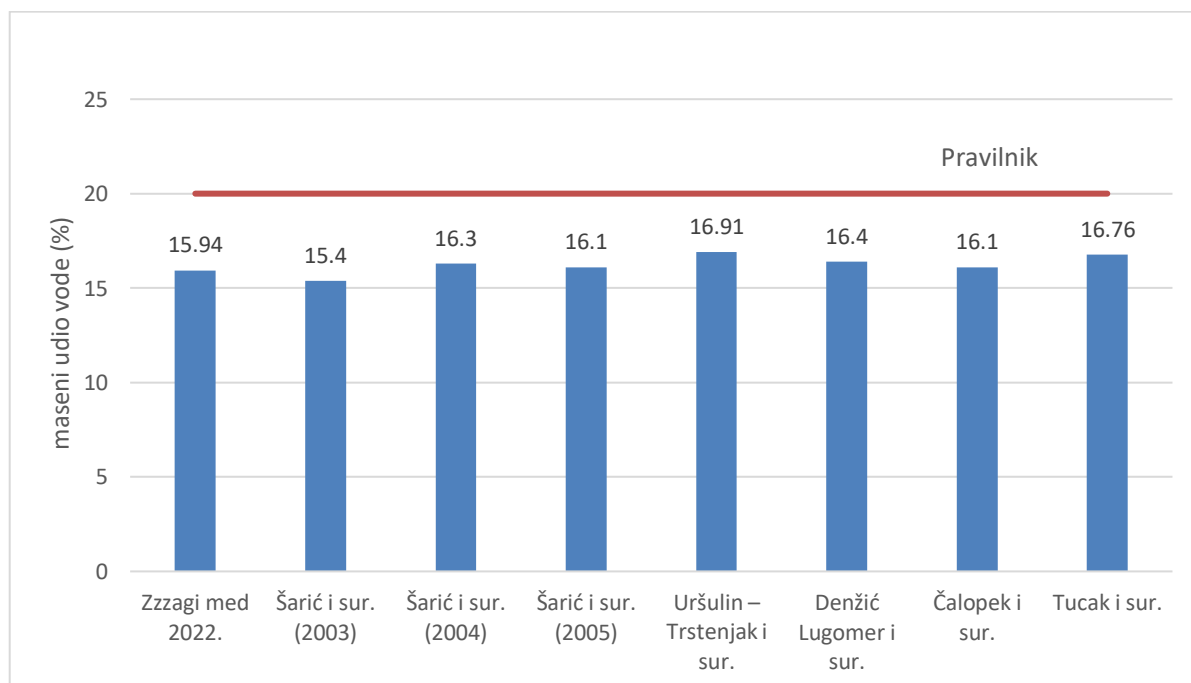
Usporedbe radi, Šarić i sur. (2008) su proveli istraživanje za medove iz 2003., 2004., i 2005., godine te su dobiveni rezultati za vrijednosti masenog udjela vode: 15,4 % (2003. godina), 16,3 % (2004. godina) i 16,1 % (2005. godina). Uočava se nešto niži maseni udio vode u medovima iz 2003. godine dok medovi iz 2004., 2005., i 2022. godine nemaju gotovo nikakvih statističkih razlika u masenim udjelima.

Nadalje, Uršulin – Trstenjak i sur. (2017) su analizirali masene udjele vode u 200 uzoraka bagremovih medova s područja Istre, sjeverozapadne i istočne Hrvatske tijekom 2009. i 2010. godine te su dobili malo više, ali slične rezultate u odnosu na analizirane uzorke u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2022“, (maseni udio vode u uzorcima bagrema kretao se u rasponu od 16,78 % do 17,01 %, a srednja vrijednost iznosila je 16,91 %).

U razdoblju od 2012. do 2016. godine Denžić Lugomer i sur. (2017) su analizirali različite vrste medova s područja čitave Republike Hrvatske i dobili rezultate za maseni udio vode u 83 ispitana uzorka bagremovog meda koji se kretao u rasponu od 14,1 do 18,2 %, dok je srednja vrijednost iznosila 16,4 %.

Nadalje, Čalopek i sur. (2016) su 2011. godine analizirali 131 uzorak meda, od čega se izdvajaju 24 uzorka bagremovog meda (srednja vrijednost masenog udjela vode u ispitivanim bagremovim medovima iznosila 16,1 % što je vrlo slično analiziranim uzorcima iz 2022. godine). Prosječni maseni udio vode u analiziranim bagremovim medovima u istraživanju koji su proveli Tucak i sur. (2007) iznosio je 16,76 %.

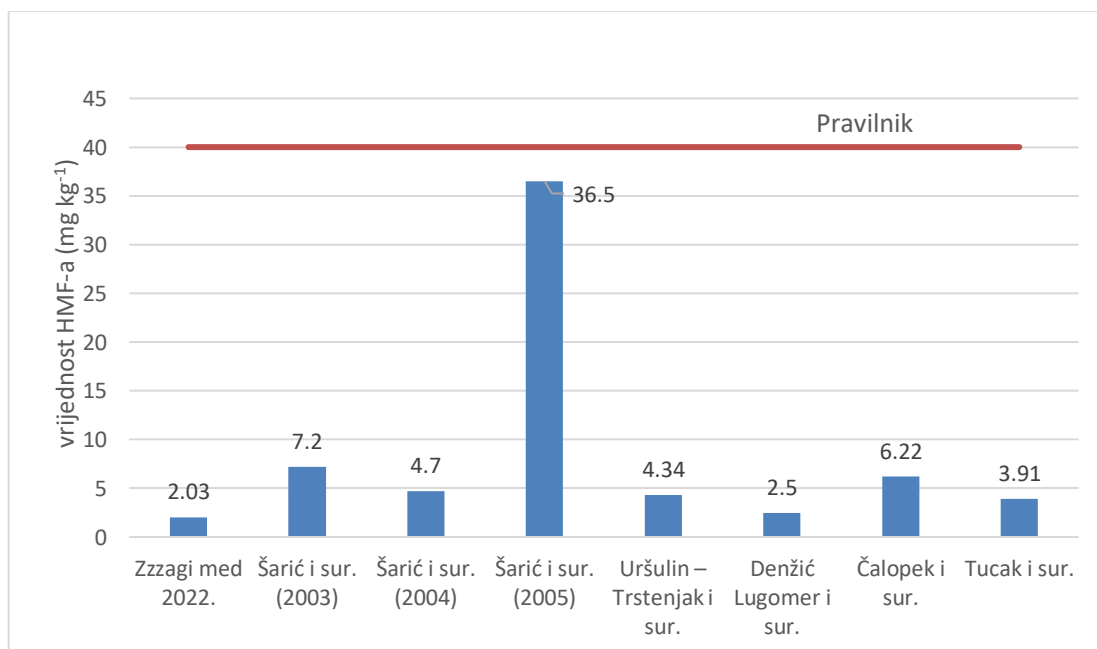
Usporedbom rezultata dobivenih u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2022“ i ostalih navedenih istraživanja zaključuje se da prosječne vrijednosti masenog udjela vode u bagremovim medovima tijekom godina se vrlo malo razlikuju te svi uzorci zadovoljavaju uvjete Pravilnika o medu. Na slici 2 prikazana je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti masenog udjela vode u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.



**Slika 2.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti masenog udjela vode u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima

**Maseni udio hidroksimetilfurfurala (HMF-a)** u uzorcima meda iz 2022. godine iznosio je od 0,0 do 6,15 mg kg<sup>-1</sup> dok je prosječna vrijednost iznosila 2,03 mg kg<sup>-1</sup>. U analizama koje su proveli Šarić i sur. (2008), prosječna vrijednost HMF-a u uzorcima meda iz 2003. godine iznosila je 7,2 mg kg<sup>-1</sup>, za medove iz 2004. godine vrijednost je iznosila 4,7 mg kg<sup>-1</sup> dok je za medove iz 2005. godine ta vrijednost iznosila 36,5 mg kg<sup>-1</sup> i tu se mogu primijetiti značajnije oscilacije u masenim udjelima. Denžić Lugomer i sur. (2017) su u svom istraživanju za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječni maseni udio HMF-a u iznosu od 2,5 mg kg<sup>-1</sup>, a Tucak i sur. (2007) su dobili prosječnu vrijednost za HMF od 3,91 mg kg<sup>-1</sup>. Uršulin – Trstenjak i sur. (2017) su dobili prosječnu vrijednost masenog udjela HMF-a od 4,34 mg kg<sup>-1</sup> te Čalopek i sur. (2016) od 6,22 mg kg<sup>-1</sup>. Navedene vrijednosti također pokazuju oscilacije u vrijednostima masenog udjela HMF-a u bagremovim medovima dobivenog u ovome radu, ali i onih provedenih od strane Šarića i suradnika (2008).

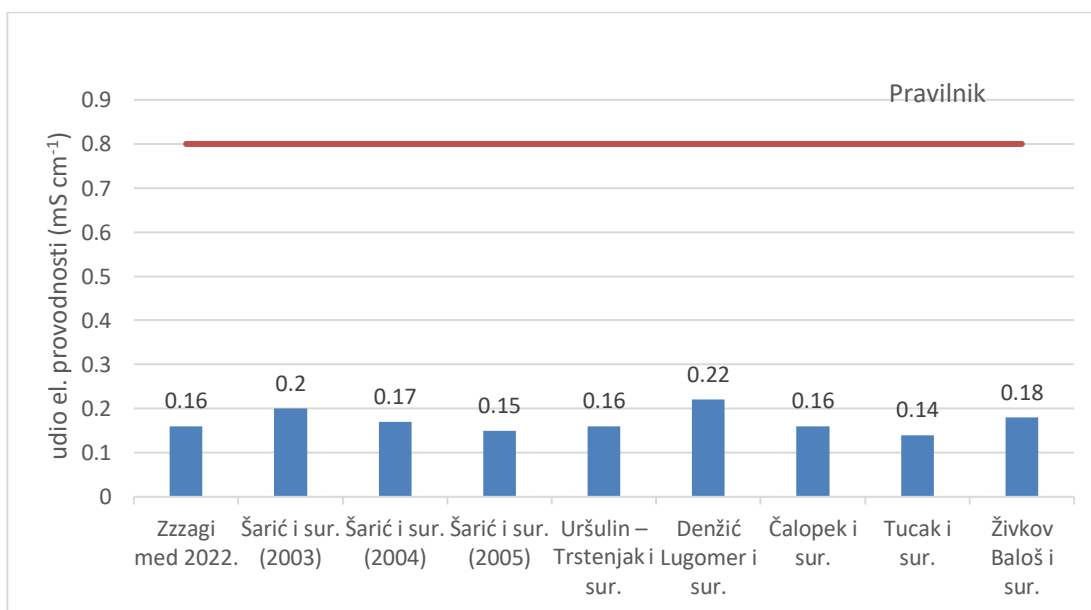
Međutim, sve vrijednosti masenog udjela HMF-a nalaze se unutar dopuštene granice uvjetovane Pravilnikom o medu (2015). Također, uzorci koji ne sadrže HMF smatraju se novim i svježim, budući da je HMF parametar odnosno indikator starosti meda. Na slici 3 prikazana je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti hidroksimetilfurfurala u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.



**Slika 3.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti hidroksimetilfurfurala u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima

**Električna provodnost** uzoraka bagremovih medova iz 2022. godine iznosila je između  $0,1041 \text{ mS cm}^{-1}$  i  $0,28 \text{ mS cm}^{-1}$  s prosječnom vrijednošću  $0,16 \text{ mS cm}^{-1}$ . Šarić i sur. (2008) u istraživanju koje su proveli dobili su prosječnu vrijednost električne provodnosti za medove iz 2003. godine u iznosu od  $0,20 \text{ mS cm}^{-1}$ , za 2004. godinu ta vrijednost je iznosila  $0,17 \text{ mS cm}^{-1}$ , a za 2005. godinu  $0,15 \text{ mS cm}^{-1}$ . Denžić Lugomer i sur. (2017) su u svome istraživanju za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječnu vrijednost električne provodnosti od  $0,22 \text{ mS cm}^{-1}$ . Uršulin – Trstenjak i sur. (2017) su dobili prosječnu vrijednost električne provodnosti od  $0,16 \text{ mS cm}^{-1}$ , Čalopek i sur. (2016) su također dobili vrijednost od  $0,16 \text{ mS cm}^{-1}$ , dok su Tucak i sur. (2007) dobili vrijednosti od  $0,14 \text{ mS cm}^{-1}$ . Živkov Baloš i sur. (2018) su za analizirane uzorke bagremovih medova s područja Republike Srbije dobili prosječnu vrijednost električne provodnosti od  $0,18 \text{ mS cm}^{-1}$ . Može se zaključiti da su vrijednosti električne provodnosti dobivene u ovome radu vrlo slične vrijednostima dobivenima u prikazanim istraživanjima iz prošlih godina s područja Hrvatske, kao i s vrijednostima dobivenima za bagremove medove s područja Srbije.

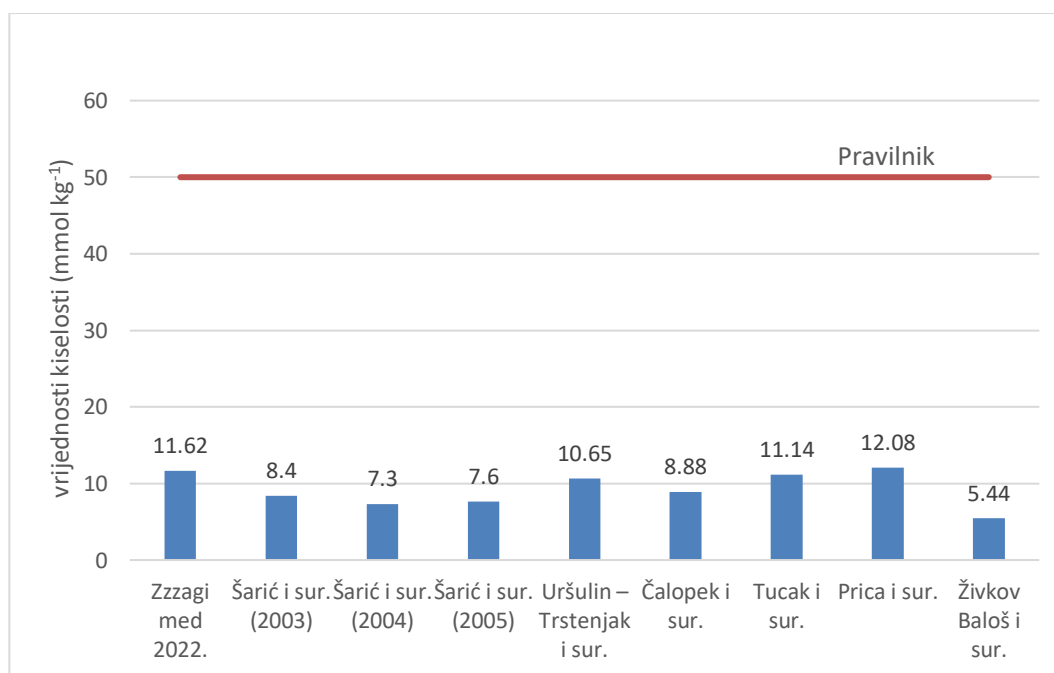
Na temelju rezultata, vidljivo je da istraživanja provedena od navedenih znanstvenika imaju sličnu vrijednost u prosječnim udjelima električne provodnosti. Također, svi uzorci bagremovih medova zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu koji nalaže da vrijednost električne provodnosti meda mora biti niži od  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ . Na slici 4 prikazana je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti električne provodnosti u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.



**Slika 4.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti električne provodnosti u uzorcima meda od bagrema s drugim istraživanjima

Vrijednost **kiselosti** za analizirane uzorke meda iz 2022. godine iznose između 8,83 i 17,34 mmol kg<sup>-1</sup> s prosječnom vrijednošću od 11,62 mmol kg<sup>-1</sup>. Budući da prema Pravilniku vrijednosti kiselosti ne smiju prelaziti 50 mmol kg<sup>-1</sup>, analizirani uzorci zadovoljavaju te uvjete. Prema istraživanju, prosječna vrijednost kiselosti medova iz 2003. godine iznosila je 8,4 mmol kg<sup>-1</sup>, za 2004. godinu 7,3 mmol kg<sup>-1</sup>, a za medove iz 2005. godine ta vrijednost iznosila je 7,6 mmol kg<sup>-1</sup>. Uršulin – Trstenjak i sur. (2017) dobili su prosječnu vrijednost kiselosti za uzorke bagremovih medova od 10,65 mmol kg<sup>-1</sup>, dok su Čalopek i sur. (2016) dobili vrijednost od 8,88 mmol kg<sup>-1</sup>. Tucak i sur. (2007) su za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječnu vrijednost kiselosti od 11,14 mmol kg<sup>-1</sup>. Nadalje, prema istraživanju koje je provedeno na uzorcima bagremovih medova iz Vojvodine (Republika Srbija), Prica i sur. (2014), dobili su prosječnu vrijednost kiselosti od 12,08 mmol kg<sup>-1</sup>, a Živkov Baloš i sur. (2018) su za bagremove medove s područja Republike Srbije dobili prosječnu vrijednost kiselosti od 5,44 mmol kg<sup>-1</sup>. Može se vidjeti da su vrijednosti za kiselost različite za različita istraživanja. Oscilacije u vrijednostima kiselosti mogu biti posljedica različitog porijekla peluda, različitog geografskog porijekla ili ta vrijednost može ovisiti o samoj sezoni.

Međutim, sve navedene prosječne vrijednosti kiselosti za navedena istraživanja zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu. Na slici 5 prikazana je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti kiselosti u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.



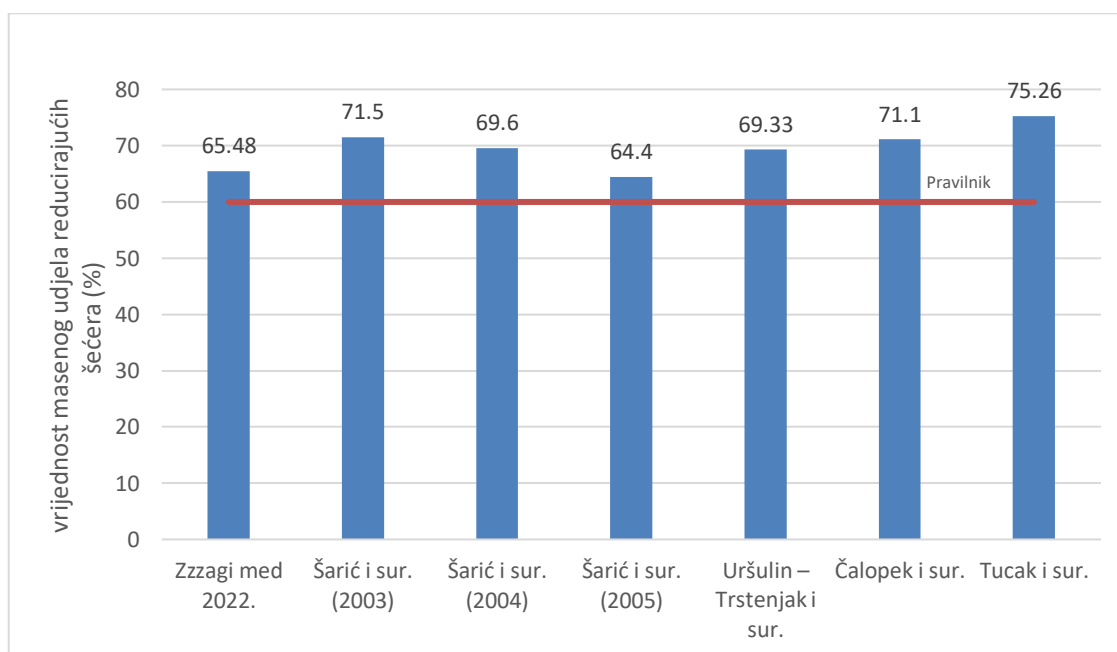
**Slika 5.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti kiselosti u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima

U analiziranim uzorcima bagremovog meda iz 2022. godine **maseni udjel reducirajućih šećera** iznosio je od 60,22 do 77,83 %, s prosječnom vrijednošću 65,48 %.

Prosječne vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera u uzorcima meda provedenih drugim istraživanjima za godinu 2003. iznosio je 71,5 %, za 2004. godinu 69,6 %, dok je za medove iz 2005. godine ta vrijednost iznosila 67,4 %. Uršulin – Trstenjak i sur. (2017) su za analizirane uzorke bagremovih medova dobili prosječni maseni udio reducirajućih šećera od 69,33 %, dok su Čalopek i sur. (2016) dobili tu vrijednost od 71,10 %. U uzorcima bagremovih medova vrijednost prosječnog masenog udjela reducirajućih šećera dobivena u istraživanju Tucka i sur. (2007) iznosila je 75,26 %. Nadalje, vidljivo je da iznosi tih vrijednosti za 2003., 2004., i 2005. godinu te ostalih navedenih istraživanja su nešto viši od prosječne vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera za uzorke medova iz 2022. godine.

Međutim, može se zaključiti da sve prosječne vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu (2015) koji nalaže da ta vrijednost mora iznositi najmanje 60 %.

Na slici 6 prikazana je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti kiselosti u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.

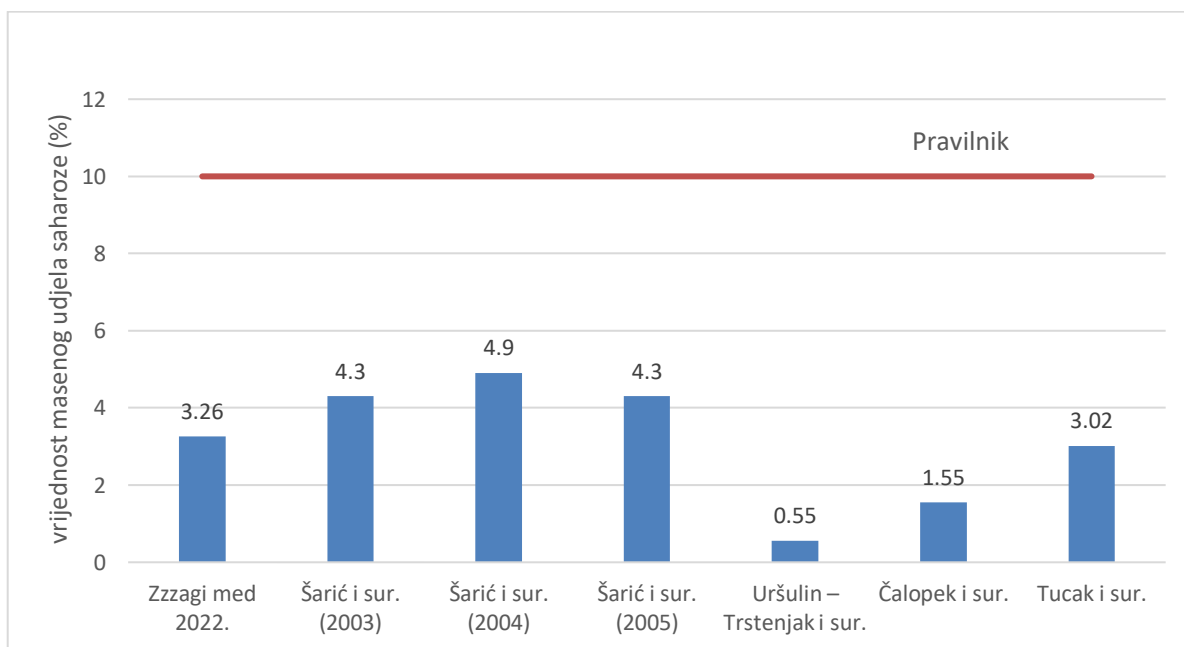


**Slika 6.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti reducirajućih šećera u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima

Vrijednost **masenog udjela saharoze** za analizirane uzorke meda iz 2022. godine iznosila je od 0,69 do 6,01 %, s prosječnom vrijednošću 3,26 %.

Analizirani uzorci medova iz 2003. godine imali su prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 4,3 %, iz 2004. godine 4,9 %, dok su uzorci medova iz 2005. godine imali prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 4,3 %. Na temelju istraživanja, Uršulin – Trstenjak i suradnici (2017) su za analizirane uzorke bagremovog meda dobili prosječni maseni udio saharoze 0,55 %. Čalopek i suradnici (2016) su za prosječni maseni udio saharoze u analiziranim bagremovim medovima dobili vrijednost od 1,55 %, a Tucak i suradnici (2007) su za bagremove medove dobili vrijednost od 3,02 %.

Može se zaključiti da su svi uzorci medova zadovoljavaju uvjete Pravilnika o medu koji nalaže da maseni udio saharoze može iznositi najviše 10 %. Također, uočavaju se razlike u masenim udjelima saharoze u medovima ovisno o godini provođenja analiza. Na slici 7 prikazan je usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima.



**Slika 7.** Usporedba zahtjeva Pravilnika o medu (2015) i prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze u uzorcima meda od bagrema u drugim istraživanjima

Povišene vrijednosti ovog parametra mogu biti pokazatelj krivotvorenja meda prihranom pčela šećerom, odnosno saharozom ili direktnim dodavanjem šećera u med.

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon provedene analize nekih fizikalno-kemijskih parametara 63 uzorka bagremovog meda s područja Republike Hrvatske za 2022. godinu, u svrhu natjecanja "Zzzagimed 2022", može se zaključiti sljedeće:

1. Maseni udio vode za sve uzorke bagremovog meda odgovara zahtjevima Pravilnika o medu, koji propisuje da maseni udio vode ne smije biti veći od 20 %.
2. Svi uzorci meda od bagrema zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu za električnu provodnost prema kojem električna provodnost za bagremov med mora biti manja od  $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ .
3. Kiselost za sve uzorke bagremovog meda odgovara zahtjevima Pravilnika o medu, a on propisuje da kiselost ne smije biti veća od  $50 \text{ mmol kg}^{-1}$ .
4. Svi uzorci bagremovog meda zadovoljavaju zahtjeve propisane Pravilnikom o medu jer imaju maseni udio HMF-a manji od  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ .
5. Udio reducirajućih šećera je za sve uzorke meda od bagrema veći od 60 grama na 100 grama meda i time su zadovoljeni zahtjevi Pravilnika o medu.
6. Maseni udio saharoze za sve uzorke bagremovog meda zadovoljava zahtjeve Pravilnika o medu jer svi imaju maseni udio manji od 10 %.



## 6. LITERATURA

Adamič A O, Vukmirović V, Koch V (1984) Pčelinji proizvodi i njihova uporaba. U: Med-izvor zdravlja i ljepote, (Skrt-Kos N, ured), *Centralni zavod za napredak gospodinjstva, Ljubljana*, str. 85-114.

Alvarez-Suarez JM, Tulipani S, Romandini S, Bertoli E, Battino M (2010) Contribution of honey in nutrition and human health: A review. *Med J Nutrition Metab* **3**: 15–23. DOI: 10.3233/s12349-009-0051-6

Anklam E (1998) A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chem.* **63**, 549-562. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00057-0)

Anupama D, Bhat KK, Sapna VK (2003) Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Res Int* **36**, 183-191. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00135-7)

Arnold G, Boesten J, Clook M, Luttk R, Sgolastra F, Wassenberg J, Pistorius J, Streissl F, Arena M, Szentes C, Rortais A, Mosbachbil-Schulz O (2013) *Guidance on the risk assessment of plant protection products on bees* (*Apis mellifera*, *Bombus* spp. and solitary bees). *EFSA Journal* **11**: 3295.

Assil H, Sterling R, Sporns P (1991) Crystal control in processed liquid honey. *J Food Sci* **56**, 1034-1041. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb14635.x>

Ball DW (2007) The Chemical Composition of Honey. *J Chem Educ* **84**: 10. <https://doi.org/10.1021/ed084p1643>

Bertoncelj J, Doberšek U, Jamnik M, Golob T (2007) Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chem* **105**, 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.060>

Bogdanov S (2009) The book of honey. *Bee Product Science* **46**, 269-275.

Bogdanov S, Gallmann P (2008) Authenticity of the honey and other bee products State of the art. *Swiss Federal Research Station for Animal Production and Dairy Products (ALP) science* **520**, 1-12.

Bogdanov S, Martin P (2002) Honey authenticity: a review. *Swiss Bee Research Centre*, 1-20.  
Codex Alimentarius Commission: Revised Codex Standard for Honey, Codex Stan 12- 1981, Rev.1 (1987), Rev.2, 1-7, 2001.

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

Da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Oliviera 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>

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.

Easter Strayer S, Everstine K, Kennedy S (2014) Economically motivated adulteration of honey: quality control vulnerabilities in the international honey market. *Food Protection Trends* **34**, 8-14.

Escuredo O, Dobre I, Fernández-González M, Seijo MC (2014) Contribution of botanical origin and sugar composition of honey on the crystallization phenomenon. *Food Chem* 84-90.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.097>

Gobin I, Vučković D, Lušić D (2014) Antibakterijska svojstva meda. *Medicina fluminensis* 150-157.

Henry M, Beguin M, Requier F, Rollin O, Odoux J. F, Aupinel P, Aptel J, Tchamitchian S, Decourtye A (2012) A Common Pesticide Decreases Foraging Success and Survival in Honey Bees. *Science* **336**, 348-350. <https://doi.org/10.1126/science.1215039>

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. <http://www.ihc-platform.net/> Pristupljeno 6. veljače 2023.

Islam N, Khalil K, AsifulandGan I (2014): Toxiccompoundsinhoney. *J of App Toxicol* Volume **34**, Issue 7, 733–742.

Kmeči V, Smodiš Škerl MI (2014) : A comparison of two methods for determination of HMF in honey and bee food: HPLC method versus spectrophotometric Winkler method, 49. hrvatski i 9. međunarodni simpozij agronoma, Dubrovnik.

Krell R (1996): Value-added products from beekeeping. Ch. 2 *FAO Agricultural Services Bulletin* No. **124**

Kromar J, Senegačnik J (1984) Med i pčelinji proizvodi u medicini. U: Med-izvor zdravlja i ljepote, (Skrt-Kos N, ured.), Centralni zavod za napredak gospodinjstva, Ljubljana, str. 114-150.

Lazaridou A, Biliaderis CG, Bacandritsos N, Sabatini AG (2004) Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *J Food Eng* **64**: 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.09.007>

Mandal MD, Mandal S (2011) Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asian Pac J Trop Biomed* 154-160. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(11\)60016-6](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(11)60016-6)

Machado De-Melo AA, Bicudo de Almeida-Muradian L, Sancho MT, Pascual-Maté A (2017) Composition and properties of *Apis mellifera* honey. *J of Apicult Research* 5-37. <https://doi.org/10.1080/00218839.2017.1338444>

Milojković Opsenica D, Lušić D, Tešić Ž (2015) Modern analytical techniques in the assessment of the authenticity of Serbian honey. *Arhiv za higijenu rada I toksikologiju* **66**, 233-241. <https://doi.org/10.1515/aiht-2015-66-2721>

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

National Honey Board (2005) A Reference Guide to Nature's Sweetener, Colorado, USA. [www.honey.com](http://www.honey.com), Pristupljeno 28.travnja 2023.

Persano Oddo L, Piro R (2004) Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie* **35**, 38-81.

Plantea: Bagrem, 2015a. <https://www.plantea.com.hr/bagrem/> Pristupljeno 26. svibnja 2023. godine

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) Pristupljeno 06. veljače 2023.

Prica N, Živkov - Baloš M, Jakši, S, Mihaljev Ž, Kartalović B, Babić J, Savić S (2014) Moisture and acidity as indicators of the quality of honey originating from vojvodina region. *Arhiv veterinarske medicine* **7**, 99 - 109. <https://doi.org/10.46784/e-avm.v7i2.135>

Singhal RS, Kulkarni PR, Rege DV (1997): Handbook of indices of food quality. Woodhead Publishing Limited. *Cambridge* **45**, 358-379.

Spano N, Casula L, Panzanelli A, Pilo MI, Piu PC, Scanu R, Tapparo A, Sanna G (2005) An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. *Talanta* **68**, 1390-1395 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.003>

Šarić G, Matković D, Hruškar M, Vahčić N (2008) Characterization 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.

Tornuk F, Karaman S, Ozturk I, Toker OS, Tastemur B, Sagdic O, Dogan M, Kayacier A (2013) Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profiles. *Ind Crop Prod* 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.042>

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

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

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, [www.pcelinjak.hr](http://www.pcelinjak.hr). Pristupljeno 28. travnja 2023.

Valkov V, Elflein L, Raezke K.P (2010) *Determination of foreign enzymes in honey to detect adulterations with sugar syrups*. Intetek, Bremen.

Wang J, Li QX. (2011) Chemical composition, characterization, and differentiation of honey botanical and geographical origins. U: *Advances in Food and Nutrition Research*, Volume 62, Elsevier Inc., Waltham, San Diego, London, Amsterdam, Oxford, str. 89-139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385989-1.00003-X>

White JW, Subers MH, Schepartz AI (1963) The identification of inhibine, the antibacterial factor in honey, as hydrogen peroxide and its origin in honey glucoseoxidase system. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)* **73**, 57-70. [https://doi.org/10.1016/0926-6569\(63\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0926-6569(63)90108-1)

Zábrodská B, Vorlová L (2014) Adulteration of honey and available methods for detection - a review. *Acta veterinaria Brno* **83**, 85-102.

Živkov Baloš M, Popov N, Vidaković S, Ljubojević Pelić D, Pelić M, Mihaljev Ž, Jakšić S (2018) Electrical conductivity and acidity of honey. *Arhiv veterinarske medicine* **11**, 91 - 101. DOI:10.46784/e-avm.v11i1.20

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja ENA OSVALD izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

*Ema Osvald*

---

Vlastoručni potpis