

Analiza fizikalno-kemijskih svojstava različitih vrsta meda - sezona 2023.

Jakupak, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:159:246962>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-15**



prehrambeno
biotehnološki
fakultet

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan, 2024.

Dora Jakupak

**ANALIZA FIZIKALNO-KEMIJSKIH
SVOJSTAVA RAZLIČITIH VRSTA MEDA -
SEZONA 2023.**

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

ZAHVALA

Želim izraziti svoju iskrenu zahvalnost svojoj mentorici, prof. dr. sc. Marini Krpan, na pruženoj pomoći i podršci tijekom pisanja ovog rada, ali i tijekom cijelog studija. Posebna zahvala ide prof. dr. sc. Nadi Vahčić, Valentini Hohnjec, teh. sur., i Renati Petrović, ing., na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

Također, veliko hvala mojim prijateljicama i prijateljima, kolegama i kolegicama koji su učinili moje studiranje mnogo lakšim i zabavnijim. Posebna zahvala mom Matiji na pruženoj podršci i strpljenju.

Hvala cijeloj mojoj obitelji – sestri Ines, bratu Marku, šogoru Danijelu te nećacima Luki, Leonu, Lovriću i nećakinji Franki, na nesebičnoj pomoći i podršci.

Najveće hvala mami Jasni i tati Josipu, koji su mi uvijek bili podrška i omogućili mi sve u životu. Bez njih ne bih bila tu gdje jesam danas.

Hvala vam na svemu!

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 SVOJSTAVA RAZLIČITIH VRSTA MEDA - SEZONA 2023.

Dora Jakupak, univ. bacc. ing. techn. aliment./0058215815

Sažetak: Med je složeni prirodni prehrambeni proizvod koji pčele proizvode iz biljnih nektara, a prepoznat je po svojoj nutritivnoj vrijednosti i ljekovitim svojstvima. Cilj ovog istraživanja je bio utvrditi fizikalno-kemijske parametre različitih vrsta meda koje su prikupljene tijekom sezone 2023. godine u okviru natjecanja „Zzzagimed 2023“. Istraživanje je obuhvatilo analizu 39 uzoraka meda, uključujući vrste poput lipe, amorce, suncokreta, trušljike, zlatošipke, uljane repice, drače, vrieska, medljike, meduna i šumskog meda. Analizirani fizikalno-kemijski parametri uključivali su maseni udio vode, kiselost, električnu provodnost, maseni udio reducirajućih šećera i saharoze te maseni udio hidroksimetilfurfurala. Dobiveni rezultati uspoređeni su s kriterijima Pravilnika o medu (NN 53/2015), a pokazalo se da svi analizirani uzorci zadovoljavaju propisane standarde kvalitete.

Ključne riječi: fizikalno-kemijski parametri, kvaliteta, maseni udio, med

Rad sadrži: 52 stranice, 12 slika, 13 tablica, 41 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF format) obliku pohranjen u Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Krpan

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

- prof. dr. sc. Nada Vahčić (predsjednik)
- prof. dr. sc. Marina Krpan (mentor)
- prof. dr. sc. Ines Panjkota Krbačić (član)
- izv. prof. dr. sc. Ivana Rumora Samarin (zamjenski član)

Datum obrane: 27. rujna 2024.

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 program: Food Safety Management

ANALYSIS OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DIFFERENT TYPES OF HONEY- SEASON
2023.

Dora Jakupak, univ. bacc. ing. techn. aliment. /0058215815

Abstract: Honey is a complex natural food product produced by bees from plant nectars, recognized for its medicinal and nutritional value. The main aim of this study was to determine the physicochemical parameters of different types of honey collected during the 2023 season as part of the "Zzzagimed 2023" competition. The research covered the analysis of 39 honey samples, including varieties such as lime, amorpha, sunflower, alder buckthorn, goldenrod, rapeseed, garland thorn, heather, honeydew, thick forest honey and forest honey. The analyzed physicochemical parameters included moisture content, acidity, electrical conductivity, mass fraction of reducing sugars and sucrose, and mass fraction of hydroxymethylfurfural. The obtained results were compared with the criteria of the Honey Regulation (NN 53/2015), and it was found that all analyzed samples met the prescribed quality standards.

Keywords: physicochemical parameters, quality, mass fraction, honey

Thesis contains: 52 pages, 12 figures, 13 tables, 41 references

Original in: Croatian

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

Mentor: Marina Krpan, PhD, Full professor

Reviewers:

1. Nada Vahčić, PhD, Full professor (president)
2. Marina Krpan, PhD, Full professor (mentor)
3. Ines Panjkota Krbavčić, PhD, Full professor (member)
4. Ivana Rumora Samarin, PhD, Associate professor (substitute)

Thesis defended: September 27th, 2024

Sadržaj

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. | DEFINICIJA MEDA..... | 2 |
| 2.2. | PODJELA I VRSTE MEDA..... | 2 |
| 2.2.1. | Nektarni med | 3 |
| 2.2.2. | Medljikovci ili meduni..... | 5 |
| 2.3. | KEMIJSKI SASTAV MEDA | 6 |
| 2.3.1. | Ugljikohidrati | 6 |
| 2.3.2. | Voda..... | 7 |
| 2.3.3. | Proteini..... | 7 |
| 2.3.4. | Organske kiseline | 7 |
| 2.3.5. | Vitamini i minerali | 7 |
| 2.3.6. | HMF (hidroksimetilfurfural)..... | 8 |
| 2.3.7. | Spojevi arome i fenolni spojevi..... | 8 |
| 2.4. | FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA..... | 8 |
| 2.4.1. | Kristalizacija..... | 9 |
| 2.4.2. | Viskoznost | 9 |
| 2.4.3. | Higroskopnost..... | 9 |
| 2.4.4. | Električna provodnost..... | 9 |
| 2.4.5. | Optička aktivnost meda..... | 10 |
| 2.5. | NUTRITIVNA VRIJEDNOST MEDA I NJEGOVA LJEKOVITA SVOJSTVA..... | 10 |
| 2.6. | KONTROLA KVALITETE MEDA I PATVORENJE | 11 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 3.1. | MATERIJALI..... | 13 |
| 3.2. | METODE RADA..... | 13 |
| 3.2.1. | Priprema uzorka meda za analizu | 13 |
| 3.2.2. | Određivanje masenog udjela vode u medu | 13 |
| 3.2.3. | Određivanje kiselosti meda | 15 |
| 3.2.4. | Određivanje električne provodnosti meda | 16 |
| 3.2.5. | Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze | 17 |
| 3.2.6. | Određivanje masenog udjela HMF-a | 20 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.2.7. | Obrada podataka..... | 22 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA..... | 23 |
| 4.1. | MASENI UDIO VODE | 32 |
| 4.2. | KISELOST MEDA..... | 34 |
| 4.3. | ELEKTRIČNA PROVODNOST..... | 37 |
| 4.4. | MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA..... | 39 |
| 4.5. | MASENI UDIO SAHAROZE..... | 42 |
| 4.6. | MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)..... | 44 |
| 5. | ZAKLJUČAK..... | 48 |
| 6. | LITERATURA..... | 49 |

1. UVOD

Med je prirodni složeni prehrambeni proizvod koji pčele proizvode od nektara biljaka. To je jedinstveni zaslađivač koji ljudi mogu koristiti bez obrade (Damto, 2019). Med ima jedinstven kemijski otisak, koji je određen uvjetima proizvodnje, npr. zemljopisnim i botaničkim podrijetlom te postupcima prerade (EC, 2002). Danas, med nije samo sladilo, već i vrijedan prehrambeni proizvod s brojnim ljekovitim svojstvima. Kao prirodni proizvod, sastav meda je visoko varijabilan zbog patvorenja. Stoga krivotvorene sastojake meda često utječe na fizikalno-kemijska svojstva i reologiju meda, što rezultira smanjenjem njegove nutritivne i ljekovite vrijednosti (Damto, 2019).

Fizikalno-kemijski parametri meda, kao što su sadržaj vode, kiselost, električna provodnost i udio šećera i hidroksimetilfurfurala, ključni su pokazatelji njegove kvalitete. Ovi parametri ne samo da određuju nutritivnu vrijednost meda, već i njegovu stabilnost i dugotrajnost. Kontrola kvalitete meda stoga je od iznimne važnosti kako bi se osigurao proizvod visoke vrijednosti za potrošače. Osim što omogućava održavanje standarda u proizvodnji, kontrola kvalitete također pomaže u sprječavanju krivotvorenja i osigurava da med na tržištu zadovoljava propisane kriterije sigurnosti i autentičnosti.

Cilj ovog rada bio je istražiti i analizirati fizikalno-kemijske parametre 39 uzoraka različitih vrsta meda prikupljenih tijekom 2023. godine u svrhu natjecanja „Zzzagimed 2023“, s posebnim naglaskom na aspekt kontrole kvalitete. Istraživanje se provedlo korištenjem standardiziranih metoda koje omogućuju precizno određivanje svakog od navedenih parametara. Određivanjem masenog udjela vode, kiselosti, električne provodnosti, masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze te masenog udjela hidroksimetilfurfurala odredila se kvaliteta uzoraka meda te su se dobivene vrijednosti usporedile s rezultatima iz prijašnjih istraživanja kao i s Pravilnikom o medu (2015).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA MEDA

Prema Pravilniku o medu (2015), med je prirodno sladak proizvod proizведен od strane medonosnih pčela (*Apis mellifera*) 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. Medu koji se stavlja na tržište kao proizvod ili kao sirovina namijenjena za upotrebu u bilo kojem drugom proizvodu, ne smiju se dodavati nikakvi sastojci, uključujući i prehrambene aditive.

Nadalje, med ne smije imati strane okuse ili mirise, biti u stanju vrenja, imati umjetno izmijenjenu kiselost ili biti podvrgnut zagrijavanju te se niti pelud niti jedan drugi dio koji je karakterističan za med ne smije uklanjati, osim ako je to neizbjegjan proces pri uklanjanju stranih organskih ili anorganskih tvari. Med se ne smije proizvesti industrijskim putem, već ga smiju proizvoditi samo pčele (Pravilnik, 2015).

2.2. PODJELA IVRSTE MEDA

Med se može podijeliti na osnovne vrste prema podrijetlu te prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

Med se prema podrijetlu dijeli na:

- 1) cvjetni ili nektarni med što predstavlja med dobiven od nektara biljaka;
- 2) medljikovac ili medun koji je dobiven od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka (Pravilnik, 2015).

Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja, med dijelimo na:

- a) med u saću (med kojeg pčele skladište u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili satnim osnovama izgrađenim od pčelinjeg voska 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 prethodno definiranog meda);
- c) cijeđeni med (med koji se dobiva cijeđenjem otklopljenog saća bez legla);
- d) vrcani med (med dobiven centrifugiranjem otklopljenog saća bez legla);
- e) prešani med (med dobiven prešanjem saća bez legla, s ili bez korištenja temperature do maksimalno 45 °C)

- f) filtrirani med (med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi) (Pravilnik, 2015).

Postoji još i treća podjela u koju spada pekarski med koji predstavlja med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje. Takav med može imati strane okuse ili mirise te biti u stanju vrenja ili zagrijan. (Pravilnik, 2015).

2.2.1. Nektarni med

U ovom potpoglavlju opisane su medonosne biljke koje su poslužile kao izvor nektara za vrste meda analizirane u ovom istraživanju. Svaka od ovih biljaka igra ključnu ulogu u formiranju specifičnih osobina meda, uključujući njegovu aromu, boju i kemijski sastav.

Lipa (*Tilia spp.*) je česta u mješovitim šumama. U Hrvatskoj su najznačajnije dvije vrste lipa: sitnolisna (*Tilia cordata*) i velikolisna (*Tilia platyphyllos*). Lipina vrijednost za proizvodnju meda proizlazi iz različitog vremena cvata različitih vrsta. Za proizvodnju meda najznačajnija je sitnolisna lipa (Was i sur., 2011).

Općenito se smatra kako su lipa među najboljim vrstama nektarija. Međutim, prinos meda unatoč brojnoj prisutnosti lipa na određenom području ne mora uvijek biti obilan. Na proizvodnju nektara utječu različiti čimbenici poput temperature, vlažnosti, izloženosti sunčevoj svjetlosti, kretanja zraka i uvjeta tla. Niske ili fluktuirajuće temperature te intenzivne oborine u sezoni cvatnje često uzrokuju nedostatak nektara pošto cvjetovi lipa imaju izložene nektarije koje vjetar lako osuši ili ispere kiša. Pojava nektara lipa često se podudara s mednom rosom koju izlučuje lisna uš lipa (*Eucallipterus tiliae*) (Was i sur., 2011).

Zahvaljujući iznimnim organoleptičkim svojstvima i visokim parametrima kakvoće, med od lipa vrlo je popularan među potrošačima. Organoleptička svojstva karakteristična za med od lipa uključuju jaku aromu te sladak okus s primjesom gorčine. Med je guste tekuće konzistencije i zelenkasto-žute boje (Was i sur., 2011). Lipov med se smatra ljekovitim (Šimić, 1980).

Suncokret (*Helianthus annuus*) je uljarica koja se uzgaja diljem svijeta radi svoje svestrane upotrebe u prehrambenom, industrijskom i farmaceutskom sektoru. Poznat je po svom visokom sadržaju ulja, nutritivnoj vrijednosti te prilagodljivosti različitim klimatskim uvjetima. Sjemenke suncokreta koriste se za proizvodnju ulja, dok cvijet suncokreta služi kao izvor meda (Malunjkar i sur., 2024).

Suncokretov med ima izvanredna ljekovita i nutritivna svojstva. Budući da sadrži malu količinu saharoze, brzo se kristalizira. Samo južne regije, gdje ima puno sunčeve svjetlosti i gdje je klima pogodna za uzgoj ove biljke, koriste se za uzgoj suncokreta (Živkov-Baloš i sur., 2023).

Suncokretov med ima jantarnožutu boju, slabog je mirisa, ali ima slatki do trpki okus. Kristalizacija meda nastaje odmah poslije vrcanja (Šimić, 1980).

Amorfa (*Amorpha fruticosa*) poznata je pod nekoliko uobičajenih imena, a najznačajnije ime je indigo grm što indicira na njegovu upotrebu kao izvor bojila. Amorfa cvjeta u svibnju i lipnju kada nastaju mirisni, purpurno plavi cvjetovi u obliku uspravnih šiljaka s narančastim prašnicima. Bogata proizvodnja nektara ovih cvjetova čini amorfu vrlo cijenjenom i važnom medonosnom biljkom (Kozuharova i sur., 2017). Med od amorfne imala svjetlo do tamno narančastu boju, i umjerenu sklonost kristalizaciji (HPS, 2023).

Vrijesak (*Calluna vulgaris*), invazivna je biljka koja može preživjeti u rigidnim uvjetima tla i okoliša. Poznata je po svojim hranjivim i ljekovitim svojstvima, a također se ističe svojim raznolikim fizikalno-kemijskim sastavom, posebice širokim rasponom biološke aktivnosti. Najvažnije bioaktivne spojeve, identificirane u *C. vulgaris*, predstavljaju fenolne komponente koje se nalaze u različitim dijelovima biljke i služe kao glavni izvor njezinih različitih zdravstvenih svojstava (antioksidativno, protuupalno, antimikrobno svojstvo itd.). Unatoč tome, ova biljka pokazuje izvrstan potencijal nektarija za kukce kao što su medonosne pčele (Cucu i sur., 2022). Skupljući nektar s cvjetova, pčele u med prenose bioaktivne tvari prisutne u njihovim nektarijima, zajedno sa svim specifičnim spojevima koje biljka sadrži. Smatra se da je vrijesak od velike važnosti za pčelare, kako zbog dugog razdoblja cvatnje tako i zbog velike proizvodnje nektara. Stoga pčele mogu proizvesti značajne količine meda u usporedbi s drugim nektarnim biljkama. Sastav meda značajno je povezan s botaničkim i geografskim podrijetлом biljke, pa tako ima velik utjecaj na neke karakteristike meda kao što su okus, tekstura i boja (Cucu i sur., 2022). Med od vrijeska ima posebno svojstvo koje se naziva tiksotropija; ima želatinoznu konzistenciju zbog prisutnosti koloidnih proteina. Nadalje, ima svjetlu do tamno jantarnu boju te blago gorak okus i aromatični miris (Dezmirean i sur., 2010).

Trušljika (*Frangula alnus* (sinonim *Rhamnus frangula*)) je biljka iz porodice Rhamnaceae, koja se najčešće pojavljuje u obliku drveća, grmova ili povijuša. Druge hrvatske riječi za *F. alnus* su krkavina, obična krkavina, obična trušljika ili krušina (Salopek i sur., 2016). Med od trušljike ima svjetlo do tamno jantarnu boju, i umjerenu sklonost kristalizaciji. Izlučivanje nektara događa se u lipnju, a vrcanje u srpnju (HPS, 2023).

Zlatošipka je član roda *Solidago*, koji uključuje oko 100 vrsta sjevernoameričkog divljeg cvijeća i više od desetak vrsta koje nastanjuju Južnu Ameriku, Europu i Aziju. Sve su vrste zeljaste i većinu ih je teško razlikovati jedne od drugih. Sve zlatošipke kasno cvatu, u kasno ljeto pa do jeseni, pa takve služe kao paša za pčele u razdoblju kada je većina biljaka već prestala cvjetati. Med od zlatošipke smatra se jednim od značajnih europskih uniflornih

medova. Ima žućkasto-zlatnu boju, viskozan je i sklon kristalizaciji. Okus mu je aromatičan, blag i karakterističan (Amtmann, 2010).

Uniflorni med drače (*Paliurus spina-christi*) proizvod je ograničene proizvodnje i izrazitih mirisnih karakteristika u usporedbi s ostalim sveprisutnim uniflornim medovima iz Hrvatske (kadulja, ružmarin i drugi). **Drača** je tradicionalna mediteranska i azijska ljekovita biljka koja cvate početkom ljeta, a može se naći osobito na velikim područjima submediteranskog dijela Hrvatske (Jerković i sur., 2009). Med od drače ima svijetlo do tamno jantarnu boju. Sklonost kristalizaciji je umjerena, a izlučivanje nektara odvija se polovinom svibnja (HPS, 2023).

Uljana repica (*Brassica napus*) jedna je od većih kultiviranih usjeva širom svijeta. Važan je izvor ulja i ljekovitih tvari. Usjevi uljane repice su vrlo dobra i često korištena hrana za pčele (Borutinskaite i sur., 2017). Med od uljane repice ima svijetlo žutu do tamno žutu boju u tekućem stanju, a bež sa sivim tonovima u kristaliziranom stanju. Sklonost kristalizaciji je brza. Nektar se izlučuje polovinom travnja, a med se vrca u svibnju (HPS, 2023). Aroma meda je slaba i podsjeća na aromu cvjetova repice, dok je okus sladak i blago gorak (Szczesna i sur., 2011).

2.2.2. Medljikovci ili meduni

Medljika, ili medna rosa, je slatka tvar koja se javlja na listovima i drugim dijelovima crnogoričnog i bjelogoričnog drveća. Nastaje kao izlučevina kukaca iz reda jednakokrilci (*Homoptera*), među kojima su za pčelarstvo najvažnije lisne i štitaste uši. Pojava medljike direktno je povezana s prisutnošću ovih biljnih ušiju u šumama; ako nema ušiju, ne dolazi ni do proizvodnje medljike. Stoga se intenzitet pojave biljnih ušiju može koristiti za predviđanje ili planiranje paše i prinosa na medljikovcu. Medljika najčešće potječe od crnogoričnih drveća (jela, smreka, bor, ariš) i bjelogoričnih drveća (hrast, bukva, lipa) (Vahčić i Matković, 2009).

U prošlosti se medljikovac često smatrao nepoželjnim u mješavinama s cvjetnim medom. Međutim, danas se sve više priznaje komercijalna vrijednost medljikovca zbog njegove veće nutritivne vrijednosti, uključujući jaka antibakterijska i antioksidativna svojstva u usporedbi s cvjetnim medom. Stoga je važno uspostaviti pouzdane parametre za provjeru autentičnosti meda od medljikovca kako bi se spriječile krivotvorine i prijevare te poboljšala njegova valorizacija na tržištu (Vasić i sur., 2020).

Trenutno ne postoji međunarodno prihvaćeni kriterij kvalitete za različite vrste meda medljikovca, niti su takvi kriteriji definirani nacionalnim zakonodavstvom. Iako Međunarodna komisija za med pruža smjernice za kvalitetu glavnih europskih uniflornih vrsta meda koji su uključeni u uvozno-izvozni promet među europskim zemljama, med od izlučevina kukaca i

biljaka označava se samo kao medljikovac, bez dodatnih specifikacija o podrijetlu (Vasić i sur., 2020).

Prema mikroskopskoj analizi, med medljikovca karakterizira mali sadržaj peludi i prisustvo elemenata medljike, kao što su spore, gljivice i alge. U usporedbi s nektarnim medom, medljikovac se odlikuje većom obojenošću, višim sadržajem mineralnih tvari i većom količinom oligosaharida, posebno melecitoze. Također, medljikovac je manje sladak od nektarnog meda, s nižim sadržajem kiselina i višom pH vrijednošću (Vahčić i Matković, 2009).

„**Goranski medun**“ je med kojega proizvode pčele autohtone pasmine sive pčele (*Apis mellifera carnica*) od medne rose s glavnih biljnih zajednica Gorskog kotara i Ogulinsko-plaščanske udoline: jеле (*Abies alba*), smreke (*Picea abies*) u zajedništvu sa bukvom (*Fagus sylvatica*) i javorom (*Acer spp.*). Kao posebna kategorija meduna, „Goranski medun“ je jedan od najcjenjenijih medova na tržištu Republike Hrvatske, cijenjen kako od strane potrošača tako i od proizvođača (UPM, 2021) te posjeduje i europsku „Zaštićenu oznaku izvornosti“.

Boja „Goranskog meduna“ varira od tamno bež i tamno jantarne do crvenkasto-smeđe, s mogućim perlastim nijansama i zelenkastim refleksijama kod tekućih uzoraka. Miris je srednje do jako izražen, s notama koje podsjećaju na karamel, smolu, suho lišće i paljeno drvo. Okus ovog meda karakterizira relativno slabija slatkoća u usporedbi s nektarnim vrstama meda (UPM, 2021).

Šumski med je opći naziv za med koji potječe iz šumskih područja. Ovaj med može uključivati i cvjetni med i medljikovac, ovisno o tome da li pčele sakupljaju nektar s cvjetova ili izlučevine biljnih uši što znači da prema Pravilniku iz 2000. godine o kakvoći meda i drugih pčelinjih proizvoda, spada u miješani med.

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med je proizvod koji sadrži oko 200 tvari, a to su šećeri, voda, proteini, organske kiseline, vitamini, minerali, pigmenti, fenolni spojevi, veliki broj hlapljivih spojeva te čvrstih čestica od sakupljanja meda (Da Silva i sur., 2016). Sastav meda ovisi o cvjetnom izvoru kao i o sezonskim, okolišnim čimbenicima te o uvjetima obrade (Tafere, 2021).

2.3.1. Uglijikohidrati

Monosaharidi, glukoza i fruktoza, predstavljaju 75 % šećera u medu, zajedno sa disaharidima-saharoza, maltoza, izomaltoza i dr. koji čine 10-15 %, te malom količinom ostalih šećera. Šećeri u medu odgovorni su za svojstva kao što su energetska vrijednost, higroskopnost, viskoznost te granulacija (da Silva i sur., 2016). Omjer glukoze, fruktoze i saharoze u medu

ovisi o cvjetnom izvoru i o enzimu invertazi koja razgrađuje saharozu na glukozu i fruktozu (Tafere, 2021).

2.3.2. Voda

Sadržaj vode u medu ključan je aspekt kvalitete koji utječe na njegovu sposobnost očuvanja svježine i sprječavanja kvarenja uzrokovanih fermentacijom kvasca. Sirovi med može sadržavati manje od 14 % vode, pri čemu niži sadržaj vode povećava percipiranu vrijednost meda (Tafere, 2021). Međunarodni standardi preporučuju da visokokvalitetni med ima sadržaj vode manji od 20 %. Nizak sadržaj vode je poželjan jer med s više od 20 % vode može početi fermentirati i izgubiti svoju svježinu. Nepasterizirani med može fermentirati zbog prisutnosti divljeg kvasca, ali visoka koncentracija šećera u medu s niskim sadržajem vode značajno smanjuje vjerojatnost fermentacije (Tafere, 2021).

2.3.3. Proteini

Proteini u medu potječu iz nektara i peludi biljaka, a mogu biti u obliku vrlo kompleksne strukture ili u obliku aminokiselina. Med sadrži sve važne aminokiseline, a glavna je prolin, koja se koristi kao mjeri zrelosti meda. Sadržaj prolina ispod 180 mg/kg znači da je med patvoren dodatkom šećera. Sadržaj proteina u medu je najviše 0,7 % (Tafere, 2021).

2.3.4. Organske kiseline

Sastojci meda su i organske kiseline koje potječu od šećera razgrađenih s pomoću enzima pčele prilikom pretvaranja nektara u med ili izravno iz nektara. Dominantna kiselina u medu je glukonska kiselina koja potječe od glukoza oksidaze koju pčele doniraju tijekom zrenja. U medu je prisutna i limunska kiselina, a zajedno s glukonskom kiselinom koristi se kao pouzdan parametar za razlikovanje cvjetnog meda od medljikovca (Da Silva, 2016). Naime, med je pufer zbog sadržaja fosfata, karbonata i drugih mineralnih soli pa mu se pH ne mijenja dodatkom male količine kiseline ili baze (Tafere, 2021).

2.3.5. Vitamini i minerali

Med sadrži različite količine mineralnih tvari, a glavni element je kalij uz klor, sumpor, kalcij, natrij, fosfor, magnezij i željezo (Tafere, 2021). Sadržaj minerala u medu kreće se od 0,04 % u svjetlijim medovima do 0,2 % u tamnim medovima. Makroelementi i minerali u tragovima (kao što su bakar, cink i mangan) obavljaju temeljne funkcije u biološkim sustavima: održavanje normalnih fizioloških reakcija, poticanje cjelokupnog metabolizma, utjecaj na krvožilni sustav i reprodukciju i služe kao katalizatori u raznim biokemijskim reakcijama. Neki teški metali, kao što su arsen, olovo, živa i kadmij, otrovni su ako su iznad maksimalne

dopuštene koncentracije. Povećana koncentracija teških metala u uzorcima meda uočena je u blizini industrijskih područja u većini slučajeva. Prema tome, kvantifikacija toksičnih mineralnih elemenata u tragovima u medu postaje važna za ljudsko zdravlje, sigurnost hrane ali i okoliša. Minerali nisu skloni razgradnji izlaganjem toplini, svjetlu, oksidirajućim sredstvima, ekstremnom pH ili drugim čimbenicima koji utječu na organske hranjive tvari (da Silva i sur., 2016). Med sadrži male količine vitamina, ali posebno sadrži vitamine B kompleksa koji dolaze iz peludnih zrnaca. Vitamini B kompleksa uključuju tiamin (B_1), riboflavin (B_2), nikotinsku kiselinu (B_3), pantotensku kiselinu (B_5), piridoksin (B_6), biotin (B_8) te folnu kiselinu (B_9). Prisutan je i vitamin C (da Silva i sur., 2016).

2.3.6. HMF (hidroksimetilfurfural)

HMF je heterociklički organski spoj sa šest ugljika koji ima dvije funkcionalne skupine, aldehidnu i alkoholnu (hidroksimetil) na furanskom prstenu strukture. HMF je čvrsta, žuta tvar niskog tališta, ali visoke topljivosti u vodi (Tafere, 2021). Nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju a može nastati i Maillardovom reakcijom (Pećanac i sur., 2023). Količina HMF-a koristi se kao mjera zagrijavanja meda (Tafere, 2021). Prije se veći sadržaj HMF povezivao s krivotvorenjem meda, ali kasnije je, na temelju novih saznanja, povećanje udjela HMF-a povezano s trajanjem meda i neadekvatnom manipulacijom pri povišenim temperaturama (Pećanac i sur., 2023).

2.3.7. Spojevi arome i fenolni spojevi

Za aromu meda odgovorne su hlapljive tvari koje potječu većinom iz biljaka, ali ih mogu dodati i pčele (Tafere, 2021). Fenolni spojevi su kemijski heterogena skupina, koji su grupirani u različite klase prema svojoj osnovnoj kemijskoj strukturi. Mogu se podijeliti na neflavonoide-fenolna kiselina i na flavonoide (da Silva i sur., 2016). Oni su sekundarni metaboliti biljnog podrijetla koji bi se mogli koristiti kao mogući markeri za određivanje botaničkog podrijetla meda. Zabilježeno je da med tamnije boje sadrži više derivata fenolne kiseline, ali manje flavonoida od meda svjetlijе boje (Tafere, 2021).

2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Kemijski sastav meda značajno utječe na njegova fizikalna svojstva (Ball, 2007). Fizikalna svojstva poput kristalizacije, higroskopnosti, električne provodnosti, optičkih svojstva te viskoznosti također su usko povezana s kemijskim sastavom meda (Lazaridou i sur., 2004).

2.4.1. Kristalizacija

Kristalizacija (granulacija) je nepoželjan proces u tekućem medu i mora se spriječiti ili odgoditi onoliko koliko je moguće. To uzrokuje zamućenje proizvoda i stoga je manje privlačan potrošaču. To također rezultira povećanjem sadržaja vlage tekuće faze koji doprinosi da se stanice kvasca razmnožavaju i uzrokuju fermentaciju meda (Assil i sur., 1991). Kristalizacija meda nastaje stvaranjem monohidratnih kristala glukoze, koji variraju u broju, obliku, dimenzijama i kvalitetu ovisno o sastavu meda i uvjetima njegovog skladištenja. Što med ima manje vode, a više glukoze, kristalizacija je brža (Afroz i sur., 2023).

2.4.2. Viskoznost

Sujež ekstrahiran med je viskozna tekućina. Njegova viskoznost ovisi o velikom broju tvari i stoga varira s njegovim sastavom, a posebno s njegovim sadržajem vode (Afroz i sur., 2023). Također, viskoznost je važno svojstvo za rukovanje, preradu (utječe na niz tehnoloških operacija), skladištenje i senzorsku kvalitetu, tako da određuje prihvaćanje meda od strane potrošača. Što su temperatura i sadržaj vode viši, a sadržaj polisaharida manji, to je manja viskoznost meda. Također, neki spojevi meda kao što su dekstrini, proteini i druge koloidne tvari imaju tendenciju povećanja viskoznosti meda (Machado de-Melo i sur., 2017). Viskoznost, zajedno s površinskom napetošću meda, odgovorna je za sposobnost pjenjenja meda (Afroz i sur., 2023).

2.4.3. Higroskopnost

Med je jako higroskopan proizvod koji zbog svoje visoke koncentracije šećera (uglavnom fruktoze), upija ili zadržava vlagu iz okoline ovisno o temperaturi, sadržaju vlage u zraku i relativnoj vlažnosti. Ovo se svojstvo mora uzeti u obzir pri pakiranju, skladištenju i u industrijskoj upotrebi. Ako med upija vlagu, tada postaje vodeniji i skloniji je fermentaciji (Machado de-Melo i sur., 2017).

2.4.4. Električna provodnost

Električna provodnost odnosi se na sposobnost materijala da provodi električnu struju. Izravno je vezano za botaničko podrijetlo, kao i za sadržaj minerala i anorganskih iona, organskih kiselina, bjelančevina i drugih komponenata kao što su šećeri, poliolni i peludna zrnca, koja mogu djelovati kao elektroliti (Machado de-Melo i sur., 2017). Prema Pravilniku iz 2015., električna provodnost cvjetnog meda mora biti niža od 0,8 mS/cm osim nekoliko iznimaka, dok električna provodnost meda od medljike mora biti veća od 0,8 mS/cm.

2.4.5. Optička aktivnost meda

Vodena otopina pčelinjeg meda pokazuje optičku aktivnost, odnosno sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. Optička aktivnost meda ovisi o udjelu pojedinih ugljikohidrata prisutnih u njegovom sastavu. Fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti na lijevo, što rezultira negativnom optičkom aktivnošću. Nasuprot tome, glukoza, disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi zakreću svjetlost udesno, uzrokujući pozitivnu optičku aktivnost. Nektarni med, zbog većeg udjela fruktoze, karakterizira negativna optička aktivnost, dok medljikovac, uslijed većeg sadržaja oligosaharida, pokazuje pozitivnu optičku aktivnost (Vahčić i Matković, 2009).

2.5. NUTRITIVNA VRIJEDNOST MEDA I NJEGOVA LJEKOVITA SVOJSTVA

Med je visoko cijenjen zbog svoje nutritivne vrijednosti kao i u svojstvu prirodnog zaslađivača. Sastoji se uglavnom od ugljikohidrata, osobito fruktoze i glukoze, koji čine većinu njegove energetske vrijednosti. Sa 100 grama meda dobiva se oko 1283 kJ (306 kcal), što ga čini izvrsnim izvorom brze energije (Machado de- Melo i sur., 2017). Što se tiče glikemijskog indeksa, med je prepoznat kao zdraviji izbor u usporedbi sa saharozom. Glavni monosaharid u medu, fruktoza, ima glikemijski indeks 19, dok saharozna ima indeks 68. Utvrđena je negativna korelacija između glikemijskog indeksa meda i koncentracije fruktoze, što znači da medovi bogati fruktozom mogu biti korisni u prevenciji određenih bolesti (Machado de-Melo i sur., 2017).

Osim ugljikohidrata, med sadrži male količine proteina, vitamina i minerala. Iako su ove hranjive tvari prisutne u manjim količinama, one doprinose ukupnom zdravstvenom učinku meda (Machado de-Melo i sur., 2017).

Sadržaj flavonoida i fenolnih kiselina u medu igra ključnu ulogu u ljudskom zdravlju zbog snažnih antioksidativnih i protuupalnih svojstava. Ova svojstva medu daju antimikrobni potencijal i antikancerogeno djelovanje protiv različitih vrsta tumora, koji djeluju na molekularne putove uključene u proliferaciju stanica (Hasam i sur., 2020). Med inhibira rast mikroorganizama i gljivica. Antibakterijski učinak meda, posebno protiv gram-pozitivnih bakterija, vrlo je dobro dokumentiran. Zabilježeni su i bakteriostatski i baktericidni učinci protiv mnogih sojeva bakterija, od kojih su mnogi patogeni (Bogdanov, 2012).

Med može djelovati i kao prebiotik, potičući rast korisnih bakterija u crijevima. Oligosaharidi prisutni u medu potiču rast laktobacila i bifidobakterija, što može poboljšati probavu i zdravlje crijeva. Iako su neka istraživanja dovela u pitanje snagu ovih prebiotičkih učinaka, općenito se priznaje da med može pozitivno utjecati na crijevnu mikrofloru (Machado de-Melo i sur., 2017).

2.6. KONTROLA KVALITETE MEDA I PATVORENJE

Budući da je autentičnost meda ključna s komercijalne i zdravstvene točke gledišta, vrlo je važno kontinuirano provoditi kontrolu kvalitete meda zbog sve češćih krivotvorina te poduzeti odgovarajuće mjere za zaustavljanje proizvodnje i prometa takvih proizvoda (Pećanac i sur., 2023). Svojstva meda su korisna za usporedbu prirodnih uzoraka meda s različitim lokacijama, a također su važna kao pokazatelji koji mogu pomoći u razlikovanju prirodnog meda od umjetnog (Damto, 2019).

Patvorenje meda dovodi do smanjenja nutritivne i medicinske vrijednosti (Damto, 2019), a može biti izravno i neizravno (Pećanac i sur., 2023). Izravno patvorenje znači da se tvar dodaje izravno u med, a to se najčešće izvodi izravnim dodatkom saharoznih sirupa (Pećanac i sur., 2023). Neizravno patvorenje događa se kada su pčele hranjene tvarima koje nisu dopuštene. Neizravno patvorenje meda postiže se hranjenjem pčela industrijskim šećerom u fazi kada leglo postane prirodno dostupno. Takvo neizravno patvorenje izuzetno je teško otkriti.

Sljedivost proizvodnje meda od strane pčelara i subjekata u poslovanju s hranom mora se pratiti. Također, dodatna ispitivanja u laboratorijima koja mogu potvrditi autentičnost meda, odnosno podrijetlo šećera i prisutnost nespecifičnih šećera u medu, su ključna (Pećanac i sur., 2023).

U tablici 1, prikazani su kriteriji sastava meda kojima med treba odgovarati prije stavljanja na tržište, prema Pravilniku o medu iz 2015. Kriteriji koji su prikazani, odgovaraju analizama i vrstama meda koje su se provodile u ovom radu.

Tablica 1. Kriteriji sastava meda kojima med treba udovoljiti prije stavljanja na tržište prema Pravilniku (2015)

| MASENI UDIO ŠEĆERA | |
|---|-----------------------------------|
| a) Maseni udio fruktoze i glukoze (zbroj) | |
| • Cvjetni med | najmanje 60 g/100 g |
| • Medljikovac, mješavine medljikovca i cvjetnog meda | najmanje 45 g/100 g |
| b) Maseni udio saharoze | |
| • općenito | najviše 5 g/100 g |
| MASENI UDIO VODE | |
| • općenito | najviše 20 % |
| • vrijesak (<i>Calluna vulgaris</i>) | najviše 23 % |
| ELEKTRIČNA PROVODNOST | |
| • vrste meda koje nisu dolje navedene i mješavine tih vrsta | najviše 0,8 mS/cm |
| • medljikovac i njihove mješavine, osim dolje navedenih vrsta | najmanje 0,8 mS/cm |
| • iznimke: lipa (<i>Tilia spp.</i>), vrijesak (<i>Calluna vulgaris</i>) | |
| SLOBODNE KISELINE | |
| • općenito | najviše 50 mEq kiseline na 1000 g |
| MASENI UDIO HMF-a (hidroksimetilfurfural) | |
| • općenito | najviše 40 mg/kg |

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela rada, provedena je analiza različitih uzoraka meda s ciljem određivanja njihovih fizikalno-kemijskih parametara. Analize su obuhvatile mjerjenje masenog udjela vode (%), kiselosti (mmol/kg), električne provodnosti (mS/cm), masenog udjela reducirajućih šećera (ukupnog sadržaja fruktoze i glukoze) (%), masenog udjela saharoze (%), te masenog udjela hidroksimetilfurfurala (mg/kg). Ispitivanje je provedeno na uzorcima meda prikupljenim u sklopu projekta „Zzzagimed 2023“ na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu

3.1. MATERIJALI

Za potrebe izrade ovog diplomskog rada, analizirana su 39 uzorka različitih vrsta meda- lipa (n=8), amorfna (n=4), suncokret (n=3), trušljika (n=2), zlatošipka (n=1), uljana repica (n=1), drača (n=1), vrijesak (n=3), medljika (n=7), medun (n=7), šumski med (n=2). Svi uzorci su poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske, prikupljeni tijekom 2023. godine.

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzorka meda za analizu

Priprema uzorka meda za analizu varira ovisno o njegovoj konzistenciji. Ako je med tekući, prije početka analize nježno se izmiješa štapićem ili protrese (IHC, 2009).

Kod granuliranog meda, zatvorena posuda s uzorkom stavlja se u vodenu kupelj i zagrijava 30 minuta na 60 °C, a po potrebi i na 65 °C. Tijekom zagrijavanja može se promiješati štapićem ili lagano protresti, a nakon toga brzo ohladiti. Ako se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfural, med se ne zagrijava. Ako med sadrži strane tvari poput voska, dijelova pčela ili saća, zagrijava se u vodenoj kupelji na 40 °C, zatim se procijedi kroz tkaninu zagrijanu topлом vodom (IHC, 2009).

Za med u saću, saće se otvoriti i 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 60 °C, po potrebi 30 minuta i na 65 °C, zatim se promiješa štapićem ili protrese, a potom brzo ohladi. Kod granuliranog meda u saću, vosak se zagrijava da bi se otopio, med se promiješa i ohladi, a zatim se vosak ukloni (IHC, 2009).

3.2.2. Određivanje masenog udjela vode u medu

Princip određivanja masenog udjela vode temelji se na refraktometrijskom određivanju. Udio vode (% m/m) je vrijednost koja se određuje refraktometrom, pri konstantnoj temperaturi od 20

°C, iz indeksa refrakcije meda prema standardnoj tablici koja je priložena (tablica 2) (IHC,2009). Ako se indeks refrakcije mjeri pri temperaturi različitoj od 20 °C, potrebno je primijeniti temperaturnu korekciju: za temperaturu višu od 20 °C dodaje se 0,00023 za svaki °C, a za temperaturu nižu od 20 °C –oduzima se 0,00023 za svaki °C (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

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

Reagensi:

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

Postupak:

Uzorak se priprema prema postupku opisanom za pripremu uzorka za analizu. Nakon homogenizacije, ravnomjerno se nanese uzorak na površinu prizme refraktometra, koja mora biti čista i suha. Nakon 2 minute, očita se indeks refrakcije. Postupak se ponavlja dvaput te za rezultat se uzima prosječna vrijednost. Odgovarajući udio vlage se očita iz tablice. Nakon svakog uzorka, prizma se mora očistiti etanolom.

Tablica 2. Standardna tablica za očitavanje masenog udjela vode u medu (IHC, 2009)

| Udio vode (g/100 g) | Indeks refrakcije |
|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| 13,0 | 1,5044 | 15,6 | 1,4976 | 18,2 | 1,4910 | 20,8 | 1,4845 | 23,4 | 1,4780 |
| 13,2 | 1,5038 | 15,8 | 1,4971 | 18,4 | 1,4905 | 21,0 | 1,4840 | 23,6 | 1,4775 |
| 13,4 | 1,5033 | 16,0 | 1,4966 | 18,6 | 1,4900 | 21,2 | 1,4835 | 23,8 | 1,4770 |
| 13,6 | 1,5028 | 16,2 | 1,4961 | 18,8 | 1,4895 | 21,4 | 1,4830 | 24,0 | 1,4765 |
| 13,8 | 1,5023 | 16,4 | 1,4956 | 19,0 | 1,4890 | 21,6 | 1,4825 | 24,2 | 1,4760 |
| 14,0 | 1,5018 | 16,6 | 1,4951 | 19,2 | 1,4885 | 21,8 | 1,4820 | 24,4 | 1,4755 |
| 14,2 | 1,5012 | 16,8 | 1,4946 | 19,4 | 1,4880 | 22,0 | 1,4815 | 24,6 | 1,4750 |
| 14,4 | 1,5007 | 17,0 | 1,4940 | 19,6 | 1,4875 | 22,2 | 1,4810 | 24,8 | 1,4745 |
| 14,6 | 1,5002 | 17,2 | 1,4935 | 19,8 | 1,4870 | 22,4 | 1,4805 | 25,0 | 1,4740 |
| 14,8 | 1,4997 | 17,4 | 1,4930 | 20,0 | 1,4865 | 22,6 | 1,4800 | | |
| 15,0 | 1,4992 | 17,6 | 1,4925 | 20,2 | 1,4860 | 22,8 | 1,4795 | | |
| 15,2 | 1,4987 | 17,8 | 1,4920 | 20,4 | 1,4855 | 23,0 | 1,4790 | | |
| 15,4 | 1,4982 | 18,0 | 1,4915 | 20,6 | 1,4850 | 23,2 | 1,4785 | | |

3.2.3. Određivanje kiselosti meda

Slobodna kiselost meda odnosi se na sadržaj slobodnih kiselina. Princip ove metode temelji se na titraciji s 0,1 M otopinom natrijevog hidroksida do promjene boje (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- stakleni štapić
- staklena čaša
- bireta
- Erlenmayerove tikvice volumena 100 mL
- staklena menzura od 100 mL

- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki

Reagensi:

- otopina natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ bez karbonata, Gram-mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska),
- 1 %-tna otopina fenolftaleina u etanolu, neutralizirana;
- destilirana voda.

Postupak:

Uzorak se najprije pripremi prema potpoglavlju priprema uzorka za analizu. Izvaže se 10 g uzorka na analitičkoj vagi i otopi u 75 mL destilirane vode. Takav pripremljeni uzorak se titrira s 0,1 M otopinom natrijeva hidroksida, uz 4-5 kapi indikatora fenolftaleina do pojave svjetlo ružičaste boje.

Kiselost se iskazuje u milimolima kiselina/kg i izračunava prema formuli:

$$Kiselost = 10 \times V \quad [1]$$

gdje je:

V- broj potrošenih mL 0,1 mol (NaOH)/l za neutralizaciju 10 g meda.

3.2.4. Određivanje električne provodnosti meda

Električna provodnost meda mjeri se s pomoću konduktometra, a sam princip se temelji na mjerenu električnog otpora, pri čemu je električna provodnost obrnuto proporcionalna vrijednosti otpora (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- stakleni štapić
- staklena čaša
- boca štrcaljka s destiliranom vodom
- odmjerne tikvice volumena 100 mL

- staklena menzura volumena 100 mL
- plastične čaše za odvagu uzorka
- tehnička vaga tip ET 1111, Tehnica, Železniki
- konduktometar Mettler-Toledo 8603, Mettler- Toledo GmbH (Schwerzenbach, Švicarska)

Postupak:

Najprije se odvaže potreba masa meda u Erlenmayerovu tikvicu od 100 mL te otopi u destiliranoj vodi. Nakon što se med potpuno otopi, tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake. Sonda za mjerjenje se uroni u tikvicu i izmjeri se električna provodnost pri 20 °C. Ako je temperatura viša od 20 °C, oduzme se 3,2 % od očitane vrijednosti za svaki stupanj iznad 20 °C, dok za temperaturu ispod 20 °C, dodaje se 3,2 % za svaki stupanj ispod te vrijednosti (IHC, 2009).

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$SH = K \times G \quad [2]$$

gdje je:

SH- električna provodnost meda (mS/cm)

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

G- provodnost (mS).

3.2.5. Određivanje masenog udjela reducirajućih šećera i saharoze

Metoda se provodi tako da nakon filtracije otopine, sadržaj šećera određuje se HPLC (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti) metodom s RI detekcijom. Pikovi se identificiraju na temelju vremena zadržavanja, a kvantifikacija se vrši prema metodi vanjskog standarda na temelju površina ili visine pikova (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

- bočice za uzorce za HPLC
- ultrazvučna kupelj

- odmjerne tikvice od 100 mL
- pipete volumena 25 mL
- membranski filter za vodene otopine, veličine pora 0,45 µm
- filter nosač za membranske filtere sa špricom
- HPLC sustav s analitičkom kolonom od nehrđajućeg čelika promjera 4,6 mm, duljine 250 mm, s aminomodificiranim silika gelom veličine čestica 5-7 µm

Reagensi:

- destilirana voda
- metanol
- acetonitril
- otopina eluenta za HPLC: Otopina acetonitrila i vode omjera 80:20, degazirana.
- standardne tvari - fruktoza, glukoza i saharoza

Postupak:

1) Priprema otopina standarda:

Najprije se otpipetira 25 mL metanola u odmjernu tikvicu od 100 mL. Zatim se otopi odgovarajuća količina šećera u 40 mL vode te prenese kvantitativno u odmjernu tikvicu i do oznake se nadopuni destiliranom vodom.

- fruktoza= 2,000 g
- glukoza= 1,500 g
- saharoza= 0,250 g

Pomoću šprice i unaprijed postavljenog membranskog filtera, otopine standarda se prenesu u HPLC bočice za uzorke. Standardne otopine stabilne su četiri tjedna u hladnjaku na 4 °C i šest mjeseci na -18 °C (IHC, 2009).

2) Priprema otopine uzorka:

Uzorak se najprije pripremi prema uputama za pripremu uzorka. Zatim se izvaze 5 g meda u čašu te otopi u 40 mL vode. Pipetira se 25 mL metanola u odmjernu tikvicu od 100 mL, zatim se kvantitativno prenese i otopina meda u odmjernu tikvicu i nadopuni do oznake s destiliranom vodom. Otopina uzorka se kvantitativno prenese preko membranskog filtera u HPLC bočicu te pohrani kao standardne otopine.

3) HPLC

Ako se koristi navedena kolona, sljedeći uvjeti osiguravaju zadovoljavajuće razdvajanje:

- brzina protoka= 1,3 mL/min
- pokretna faza= acetonitril (80:20, v/v)
- temperatura kolone i detektora= 30 °C
- volumen uzorka= 10 µl
- volumen standarda= 10 µl

4) Izračun i izražavanje rezultata

Šećeri u medu su identificirani i kvantificirani usporedbom rezultata (retencijsko vrijeme i površina pika) otopina standarda s otopinama uzorka.

Maseni udio reducirajućeg šećera (W, g/100 g) za metodu s vanjskim standardom se izračunava prema formuli:

$$W = \frac{A_1 \times V_1 \times m_1 \times 100}{A_2 \times V_2 \times m_0} \quad [3]$$

gdje je:

A1- površina pika šećera koji se analizira u otopini uzorka

A2- površina pika šećera koji se analizira u standardnoj otopini

V1- volumen otopine uzorka [mL]

V2- volumen standardne otopine [mL]

m1- masa šećera [g] u volumenu standardne otopine (V2)

m0- masa uzorka [g]

3.2.6. Određivanje masenog udjela HMF-a

Metoda određivanja masenog udjela hidroksimetilfurfurala u medu, se temelji na Winklerovom principu. Alikvoti otopine meda miješaju se s otopinama *p*-toluidina i barbiturne kiseline, a nastala boja se mjeri u kivetama promjera 1 cm na valnom duljini od 550 nm u odnosu na slijepu probu (IHC, 2009).

Aparatura i pribor:

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

Reagensi:

- otopina *p*-toluidina, 99 %, crystalline molten mass (Njemačka)
- 2-propanol, Lach - New s.r.o. (Neratovice, Češka)
- octena kiselina, CARLO ERBA Reagents S.A.S. (Val-deReuil, Francuska)
- barbiturna kiselina, Gram - mol d.o.o. (Zagreb, Hrvatska)

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

Priprema otopina:

1) Otopina *p*-toluidina:

P-toluidin se otopi u 50 mL 2-propanola laganim zagrijavanjem u vodenoj kupelji. Dobivena otopina prenese se u odmjernu tikvicu od 100 mL uz nekoliko millilitara 2-propanola i pomiješa s 10 mL ledene octene kiseline. Nakon hlađenja tikvice do sobne temperature, otopina se nadopuni 2-propanolom do oznake. Prije uporabe, otopinu treba ostaviti najmanje 24 sata na tamnom mjestu. Otopina se odbacuje nakon 3 dana ili ako dođe do neprikladnog obojenja.

2) Otopina barbiturne kiseline:

500 mg barbiturne kiseline prenese se u odmjernu tikvicu od 100 mL zajedno sa 70 mL vode. Tikvica se začepi i sadržaj se lagano otopi zagrijavanjem u vodenoj kupelji. Nakon što se otopina ohladi na sobnu temperaturu, tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake.

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

4) Carrezova otopina II: 30 g cinkovog acetata se otopi u 100 mL vode.

Postupak:

Izvaže se 10,0 g meda i otopi u 20 mL vode. Dobivena otopina kvantitativno se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, a zatim se doda 1 mL Carrezove otopine I i sve se temeljito promiješa. Nakon toga, doda se 1 mL Carrezove otopine II i sadržaj tikvice ponovno se promiješa. Tikvica se nadopuni vodom do oznake i još jednom se sve promiješa. Dodavanje kapi etanola sprječava mogućnost pjenjenja. Otopina se zatim filtrira kroz filter papir, pri čemu se prvih 10 mL filtrata odbacuje. Ostatak analize treba odmah dovršiti. Ako su uzorci vrlo bistri, pročišćavanje Carrezovim otopinama nije potrebno.

Određivanje:

Otpipetira se po 2 mL otopine uzorka u dvije epruvete, a zatim 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, uz lagano miješanje, doda 1 mL otopine barbiturne kiseline. Reagensi se dodaju bez prekida,

a cijeli postupak mora biti završen unutar 1 do 2 minute. Nakon 3 do 4 minute, kada intenzitet boje dosegne svoj maksimum, apsorbancija se mjeri na 550 nm u kiveti promjera 1 cm.

Maseni udio hidroksimetilfurfurala (HMF-a) računa se po sljedećoj formuli:

$$HMF = 192 \times A \times \frac{10}{m} \quad [4]$$

gdje je:

HMF- udio hidroksimetilfurfurala [mg/kg]

A- apsorbancija pri 550 nm

192- čimbenik razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m- masa meda [g]

3.2.7. Obrada podataka

Dobiveni rezultati analiza svih fizikalno-kemijskih parametara za svaku vrstu meda obrađeni su statistički korištenjem programa Microsoft Excel pa su tako izračunate prosječna vrijednost, standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti te varijanca koje su prikazane u tablicama 3-13.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati određivanja fizikalno-kemijskih parametara (maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udio reducirajućih šećera – zbroj fruktoze i glukoze, maseni udio saharoze te maseni udio hidroksimetilfurfurala) različitih uzoraka meda, dobivenih na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u sklopu projekta „Zzzagimed 2023“. Također, rezultati su interpretirani u kontekstu postojećih standarda prema Pravilniku o medu iz 2015. godine, kao i u odnosu na relevantnu znanstvenu literaturu. U tablici 3 prikazane su vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara meda od lipe. U tablici 4 prikazani su rezultati za med od suncokreta. U tablici 5 prikazane su vrijednosti za med od vrijeska. U tablici 6 navedene su vrijednosti za med od trušljike. U tablici 7 prikazani su fizikalno-kemijski parametri za med od amorce. U tablicama 8 - 10 prikazani su rezultati za medove od zlatošipke, drače te uljane repice, a šumski med se nalazi u tablici 11. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara medljikovca nalazi se u tablici 12 te meduna u tablici 13.

Tablica 3. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za uzorke meda od lipe

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost (σ) [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|--|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1L | 17,32 | 27,00 | 0,488 | 65,64 | 1,61 | 5,51 |
| 2L | 16,60 | 11,00 | 0,534 | 69,03 | 1,89 | 0,77 |
| 3L | 16,60 | 10,00 | 0,735 | 67,14 | 1,98 | 1,05 |
| 4L | 16,80 | 36,00 | 0,654 | 72,19 | 1,08 | 15,89 |
| 5L | 17,36 | 13,00 | 0,655 | 69,80 | 2,25 | 3,07 |
| 6L | 18,88 | 33,00 | 0,726 | 69,84 | 2,54 | 1,73 |
| 7L | 16,80 | 15,00 | 0,380 | 71,83 | 2,02 | 0,88 |
| 8L | 17,80 | 14,00 | 0,864 | 68,62 | 1,86 | 0,55 |
| Prosječna vrijednost | 17,27 | 19,88 | 0,639 | 69,26 | 1,90 | 3,68 |
| Standardna devijacija | 0,73 | 9,78 | 0,145 | 2,06 | 0,41 | 4,87 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 4,21 | 49,20 | 23,036 | 2,98 | 21,32 | 132,26 |
| Varijanca | 0,53 | 95,61 | 0,021 | 4,24 | 0,16 | 23,72 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | $\sigma \leq 0,800$, $\sigma \geq 0,800$ | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Kao što je prikazano u tablici 3, maseni udio vode u analiziranim uzorcima meda od lipe, kreće se u rasponu od 16,60 do 18,88 % s prosječnom vrijednošću od 17,27 %, a kiselost se kreće od 10,00 do 36,00 mmol/kg sa srednjom vrijednosti od 19,88 mmol/kg. Električna provodnost analiziranih uzoraka u rasponu je od 0,488 do 0,864 mS/cm, a srednja vrijednost iznosi 0,639 mS/cm. S obzirom na odredbe Pravilnika o medu (2015), koji izdvaja med od lipe kao iznimku

u pogledu električne provodnosti, vrijednost od 0,864 mS/cm, koja je zabilježena u analiziranim uzorcima meda od lipe, u potpunosti je usklađena s pravilnikom. Prema pravilniku, električna provodnost meda od lipe nije obvezna biti ispod 0,8 mS/cm, što omogućuje odstupanje od tog praga bez narušavanja normi. Maseni udio reducirajućih šećera ima raspon od 65,64 do 72,19 %, a srednja vrijednost mu je 69,26 %, dok maseni udio saharoze ima raspon od 1,08 do 2,54 % s prosječnom vrijednošću od 1,90 %. Maseni udio HMF-a u uzorcima meda od lipe varira od 0,55 do 15,89 mg/kg i ima srednju vrijednost od 3,69 mg/kg. Može se zaključiti kako su sve vrijednosti u skladu s normama propisanim Pravilnikom o medu (2015).

Tablica 4. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od suncokreta

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1S | 15,16 | 20,00 | 0,288 | 78,78 | 0,84 | 0,89 |
| 2S | 18,60 | 29,00 | 0,449 | 79,73 | 0,42 | 1,05 |
| 3S | 18,92 | 27,00 | 0,424 | 80,77 | 0,22 | 2,17 |
| Prosječna vrijednost | 17,56 | 25,33 | 0,387 | 79,76 | 0,49 | 1,37 |
| Standardna devijacija | 1,79 | 3,86 | 0,071 | 0,81 | 0,26 | 0,57 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 9,69 | 15,23 | 18,280 | 1,02 | 52,92 | 41,51 |
| Varijanca | 2,90 | 14,89 | 0,005 | 0,66 | 0,07 | 0,32 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,800 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

U tablici 4 prikazane su vrijednosti za med od suncokreta. Maseni udio vode u ovom medu kreće se u rasponu od 15,16 % do 18,92 %, s prosječnom vrijednošću od 17,56 %. Kiselost meda od suncokreta varira između 20,00 i 29,00 mmol/kg, s prosječnom vrijednošću od 25,33 mmol/kg. Električna provodnost za ovaj med iznosi od 0,288 do 0,449 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,387 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera kreće se u rasponu od 78,78 % do 80,77 %, a srednja vrijednost je 79,76 %. Minimalne vrijednosti masenog udjela saharoze i HMF-a za med od suncokreta su 0,22 % i 0,89 mg/kg, dok maksimalne vrijednosti iznose 0,84 % i 2,17 mg/kg. Prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze i HMF-a su 0,49 % i 1,37

mg/kg. Na temelju usporedbe analiziranih vrijednosti sa zahtjevima navedenim u Pravilniku o medu (2015), može se konstatirati da sve analizirane vrijednosti ispunjavaju propisane standarde i ostaju unutar svojih maksimalnih dozvoljenih koncentracija.

Tablica 5. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od vrieska

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost (σ) [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|--|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1V | 18,76 | 20,00 | 0,240 | 49,55 | 1,69 | 1,67 |
| 2V | 17,48 | 18,00 | 0,204 | 76,82 | 1,05 | 1,98 |
| 3V | 17,36 | 19,00 | 0,259 | 73,46 | 1,31 | 0,36 |
| Prosječna vrijednost | 17,87 | 19,00 | 0,234 | 66,60 | 1,35 | 1,34 |
| Standardna devijacija | 0,63 | 0,82 | 0,023 | 12,14 | 0,26 | 0,70 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 3,55 | 4,30 | 9,733 | 18,22 | 19,53 | 52,50 |
| Varijanca | 0,40 | 0,67 | 0,001 | 147,32 | 0,07 | 0,49 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <23,00 | <50,00 | $\sigma \leq 0,800$, $\sigma \geq 0,800$ | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Za med od vrieska (tablica 5), maseni udio vode varira između 17,36 % i 18,76 %, s prosječnom vrijednošću od 17,87 %. S obzirom na to da je med od vrieska iznimka prema Pravilniku o medu (2015), gdje je maksimalna dopuštena koncentracija masenog udjela vode određena na 23 %, sve zabilježene vrijednosti ostaju znatno unutar dopuštenih granica. Kislost meda od vrieskase kreće od 18,00 do 20,00 mmol/kg, dok prosječna vrijednost iznosi 19,00 mmol/kg. Električna provodnost meda od vrieska varira između 0,204 i 0,259 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,234 mS/cm. Med od vrieska također je iznimka kada je riječ o električnoj provodnosti, jer pravilnik ne zahtijeva da vrijednost bude ispod 0,8 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera u medu od vrieska kreće se u rasponu od 49,55 % do 76,82 %, s prosječnom vrijednošću od 66,60 %. Vrijednost od 49,55 % nije u skladu s Pravilnikom (2015) koji nalaže da maseni udio reducirajućih šećera u nektarnim medovima mora biti iznad 60 %. Maseni udio saharoze varira između 1,05 % i 1,69 %, dok se maseni udio hidroksimetilfurfurala kreće od 0,36 do 1,98 mg/kg. Prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze i HMF-a su 1,35 % i 1,34 mg/kg. Sve ove vrijednosti su u skladu s važećim propisima i standardima.

Tablica 6. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od trušljike

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|--------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1T | 17,32 | 17,00 | 0,9720 | 70,17 | 1,70 | 0,48 |
| 2T | 16,83 | 21,00 | 0,9710 | 64,95 | 2,00 | 5,55 |
| Prosječna vrijednost | 17,06 | 19,00 | 0,9715 | 67,56 | 1,85 | 3,02 |
| Standardna devijacija | 0,25 | 2,00 | 0,0005 | 2,62 | 0,15 | 2,53 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 1,43 | 10,53 | 0,0515 | 3,87 | 7,98 | 83,94 |
| Varijanca | 0,06 | 4,00 | 2,5E-07 | 6,82 | 0,02 | 6,41 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,8000 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Prema podacima iz tablice 6, maseni udio vode za med od trušljike kreće se u rasponu od 16,83 % do 17,32 %, s prosječnom vrijednošću od 17,06 %. Kiselost meda varira između 17 i 21 mmol/kg, dok prosječna vrijednost iznosi 19 mmol/kg. Električna provodnost meda od trušljike varira od 0,971 do 0,972 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,9715 mS/cm. Ove vrijednosti ne zadovoljavaju propisane norme prema Pravilniku o medu (2015), koji zahtijeva da električna provodnost meda od trušljike bude ispod 0,8 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera kod meda od trušljike varira između 64,95 % i 70,17 %, s prosječnom vrijednošću od 67,56 %. Minimalne vrijednosti masenog udjela saharoze i hidroksimetilfurfurala za ovaj med su 1,70 % i 0,48 mg/kg, dok maksimalne vrijednosti iznose 2,00 % i 5,55 mg/kg. Prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze i HMF-a su 1,85 % i 3,02 mg/kg.

Tablica 7. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od amorce

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1A | 14,40 | 16,00 | 0,167 | 69,66 | 1,17 | 4,48 |
| 2A | 16,12 | 21,00 | 0,182 | 71,65 | 1,47 | 0,40 |
| 3A | 15,36 | 17,00 | 0,214 | 70,83 | 2,73 | 7,06 |
| 4A | 16,28 | 17,00 | 0,136 | 69,93 | 1,19 | 1,16 |
| Prosječna vrijednost | 15,54 | 17,75 | 0,175 | 70,52 | 1,64 | 3,27 |
| Standardna devijacija | 0,74 | 1,92 | 0,028 | 0,78 | 0,64 | 2,67 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 4,79 | 10,82 | 15,971 | 1,11 | 39,10 | 81,50 |
| Varianca | 0,55 | 3,68 | 0,001 | 0,62 | 0,41 | 7,12 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,800 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Iz tablice 7, može se očitati da se maseni udio vode za med od amorce proteže u rasponu od 14,40 % do 16,28 %, s prosječnom vrijednošću od 15,54 %. Kiselost meda oscilira između 16 i 21 mmol/kg, a prosječna vrijednost iznosi 17,75 mmol/kg. Električna provodnost kreće se između 0,136 i 0,214 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,175 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera u medu od amorce varira između 69,66 % i 71,65 %, dok je prosječna vrijednost 70,52 %. Maseni udio saharoze obuhvaća raspon od 1,17 % do 2,73 %, dok se maseni udio HMF-a kreće između 0,40 i 7,06 mg/kg. Prosječne vrijednosti masenog udjela saharoze i HMF-a iznose 1,64 % i 3,27 mg/kg. Sve vrijednosti su znatno ispod maksimalnih dopuštenih koncentracija koje su određene Pravilnikom o medu (2015).

Tablica 8. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od zlatošipke

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1ZL | 18,52 | 31,00 | 0,699 | 68,48 | 1,19 | 2,80 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,800 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Prema podacima iz tablice 8, maseni udio vode za med od zlatošipke iznosi 18,52 %. Kiselost ovog meda je 31,00 mmol/kg. Električna provodnost meda od zlatošipke iznosi 0,699 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera kod meda od zlatošipke iznosi 68,48 %. Maseni udio saharoze je 1,19 %, dok je maseni udio hidroksimetilfurfurala 2,80 mg/kg. Sve vrijednosti odgovaraju parametrima kvalitete prema Pravilniku iz 2015. godine.

Tablica 9. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od drače

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1DR | 16,28 | 34,00 | 0,892 | 50,06 | 1,90 | 38,23 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,800 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Prema tablici 9, maseni udio vode za med od drače iznosi 16,28 %, a kiselost ovog meda je 34,00 mmol/kg. Električna provodnost meda od drače, koja iznosi 0,892 mS/cm, premašuje gornju granicu propisanu Pravilnikom o medu. Maseni udio reducirajućih šećera, koji iznosi 50,06 %, je ispod vrijednosti propisanih pravilnikom gdje mora biti iznad 60 %. Maseni udio saharoze za med od drače je 1,90 %, dok je maseni udio HMF-a 38,23 mg/kg što je vrlo blizu vrijednosti od 40 mg/kg propisane Pravilnikom (2015).

Tablica 10. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za med od uljane repice

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1ULJ | 20,72 | 22,00 | 0,307 | 74,29 | 1,05 | 1,16 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | <0,800 | >60,00 | <5,00 | <40,00 |

Med od uljane repice ima maseni udio vode od 20,72 %, što je iznad maksimalno dopuštene granice prema Pravilniku o medu (2015). Kiselost ovog meda iznosi 22 mmol/kg. Električna provodnost meda od uljane repice iznosi 0,307 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera u medu od uljane repice je 74,29 %, dok je maseni udio saharoze 1,05 %. Maseni udio hidroksimetilfurfurala iznosi 1,16 mg/kg. Sve vrijednosti, osim masenog udjela vode, su u skladu s Pravilnikom (2015).

Tablica 11. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za šumski med

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1ŠM | 17,44 | 33,00 | 0,940 | 61,89 | 3,03 | 2,07 |
| 2ŠM | 17,24 | 20,00 | 0,591 | 78,66 | 2,62 | 1,28 |
| Prosječna vrijednost | 17,34 | 26,50 | 0,766 | 70,28 | 2,82 | 1,67 |
| Standardna devijacija | 0,10 | 6,50 | 0,175 | 8,38 | 0,20 | 0,40 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 0,58 | 24,53 | 22,801 | 11,93 | 7,25 | 23,75 |
| Varijanca | 0,01 | 42,25 | 0,030 | 70,28 | 0,04 | 0,16 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | >0,800 | >45,00 | <5,00 | <40,00 |

Maseni udio vode za šumski med varira između 17,24 % i 17,44 %, s prosječnom vrijednošću od 17,34 %. Ove vrijednosti su unutar maksimalno dopuštene granice (MDK) od 20 % prema Pravilniku o medu (2015). Kislost šumskog meda kreće se u rasponu od 20,00 do 33,00 mmol/kg, s prosječnom vrijednošću od 26,50 mmol/kg. Električna provodnost šumskog meda varira između 0,591 i 0,940 mS/cm, s prosječnom vrijednošću od 0,766 mS/cm. Prema Pravilniku o medu, minimalna dopuštena vrijednost električne provodnosti za medljikovce i mješavine medljikovca i nektarnih medova je 0,8 mS/cm, a šumski med je obično mješavina medljikovca i nektarnog meda. Niska električna provodnost (0,591 mS/cm) može sugerirati da je uzorak meda u velikoj mjeri sastavljen od nektarnih sorti s niskom provodnosti, a visoka provodnost (0,940 mS/cm) sugerira kako je taj uzorak meda sastavljen većinom od medljike. Maseni udio reducirajućih šećera u šumskom medu varira između 61,89 % i 78,66 %, s prosječnom vrijednošću od 70,28 %. Maseni udio saharoze u šumskom medu kreće se od 2,62 % do 3,03 %, s prosječnom vrijednošću od 2,82 %. Maseni udio hidroksimetilfurfurala varira između 1,28 i 2,07 mg/kg, s prosječnom vrijednošću od 1,67 mg/kg. Sve vrijednosti su unutar dopuštenih granica prema Pravilniku (2015).

Tablica 12. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za medljiku

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1MLJ | 16,83 | 18,00 | 1,028 | 56,96 | 2,60 | 1,11 |
| 2MLJ | 15,53 | 31,00 | 1,291 | 60,48 | 1,87 | 0,59 |
| 3MLJ | 16,08 | 23,00 | 1,300 | 59,59 | 1,82 | 3,41 |
| 4MLJ | 15,57 | 28,00 | 1,442 | 50,97 | 1,93 | 0,27 |
| 5MLJ | 16,80 | 30,00 | 1,295 | 63,58 | 1,61 | 2,59 |
| 6MLJ | 17,36 | 31,00 | 1,571 | 63,45 | 1,68 | 1,39 |
| 7MLJ | 15,47 | 25,00 | 1,202 | 59,20 | 1,55 | 5,37 |
| Prosječna vrijednost | 16,23 | 26,57 | 1,304 | 59,18 | 1,87 | 2,10 |
| Standardna devijacija | 0,71 | 4,50 | 0,159 | 3,99 | 0,33 | 1,68 |
| Koeficijent varijabilnosti [%] | 4,35 | 16,93 | 12,199 | 6,76 | 17,45 | 79,80 |
| Varijanca | 0,50 | 20,24 | 0,025 | 15,99 | 0,11 | 2,82 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | >0,800 | >45,00 | <5,00 | <40,00 |

Kao što je prikazano u tablici 12, maseni udio vode u analiziranim uzorcima medljike kreće se u rasponu od 15,47 % do 17,36 % s prosječnom vrijednošću od 16,23 %. Kiselost uzorka medljike varira između 18,00 i 31,00 mmol/kg, sa srednjom vrijednošću od 26,57 mmol/kg. Električna provodnost analiziranih uzoraka seže od 1,028 do 1,571 mS/cm, a prosječna vrijednost iznosi 1,304 mS/cm. Maseni udio reducirajućih šećera ima raspon od 50,97 % do 63,58 %, s prosječnom vrijednošću od 59,18 %. Maseni udio saharoze kreće se između 1,55 % i 2,60 %, dok prosječna vrijednost iznosi 1,87 %. Maseni udio HMF-a u uzorcima medljike varira od 0,27 do 5,37 mg/kg, a srednja vrijednost iznosi 2,10 mg/kg. Svi analizirani parametri su u skladu s propisima utvrđenim Pravilnikom o medu (2015), s obzirom na to da za razliku od nektarnih medova, ova vrsta meda mora imati električnu provodnost preko 0,8 mS/cm te maseni udio reducirajućih šećera mora biti iznad 45 %.

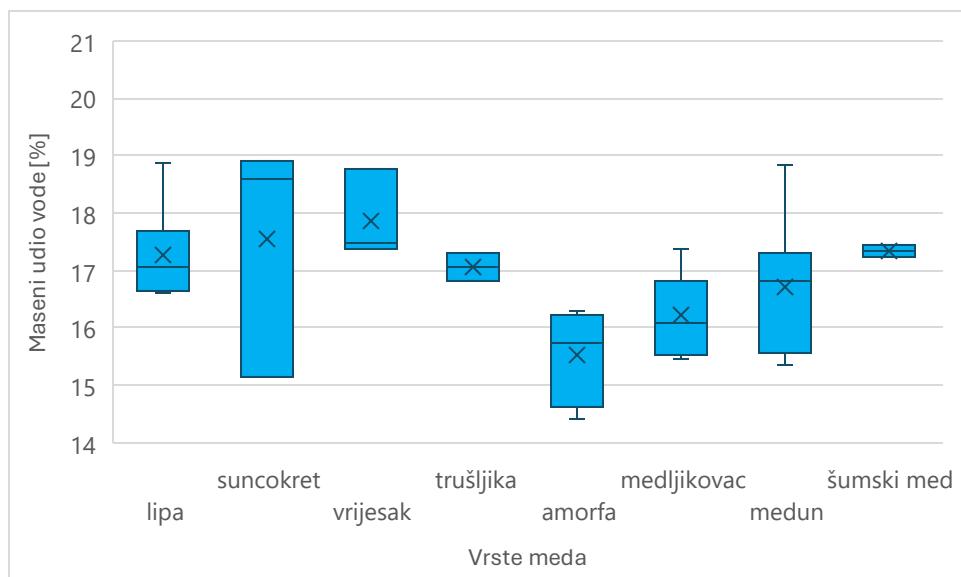
Tablica 13. Rezultati fizikalno-kemijskih parametara za medun

| Broj uzorka | Maseni udio vode [%] | Kiselost [mmol/kg] | Električna provodnost [mS/cm] | Maseni udio reducirajućih šećera [%] | Maseni udio saharoze [%] | Maseni udio HMF-a [mg/kg] |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1MN | 16,83 | 15,00 | 0,848 | 64,78 | 2,33 | 1,46 |
| 2MN | 15,36 | 27,00 | 1,116 | 60,03 | 2,22 | 0,00 |
| 3MN | 18,84 | 21,00 | 1,047 | 63,62 | 1,52 | 0,92 |
| 4MN | 15,57 | 17,00 | 0,849 | 69,80 | 1,84 | 2,20 |
| 5MN | 16,16 | 27,00 | 0,965 | 64,03 | 2,38 | 0,96 |
| 6MN | 16,80 | 21,00 | 1,110 | 55,90 | 1,93 | 0,34 |
| 7MN | 17,32 | 24,00 | 1,199 | 54,98 | 1,78 | 0,45 |
| Prosječna vrijednost | 16,70 | 21,71 | 1,019 | 61,88 | 1,99 | 0,91 |
| Standardna devijacija | 1,09 | 4,30 | 0,126 | 4,87 | 0,30 | 0,69 |
| Koeficijent Varijabilnosti [%] | 6,54 | 19,80 | 12,408 | 7,86 | 14,90 | 76,18 |
| Varijanca | 1,19 | 18,49 | 0,016 | 23,67 | 0,09 | 0,48 |
| Zahtjevi Pravilnika (2015) | <20,00 | <50,00 | >0,800 | >45,00 | <5,00 | <40,00 |

U tablici 13 prikazane su vrijednosti za medun pa tako maseni udio vode u ispitivanim uzorcima meduna varira između 15,36 % i 18,84 %, dok prosječna vrijednost iznosi 16,70 %. Kislost ovih uzoraka obuhvaća raspon od 15,00 do 27,00 mmol/kg, sa srednjom vrijednošću od 21,71 mmol/kg. Električna provodnost uzorka meduna se kreće od 0,848 do 1,199 mS/cm, a prosječna vrijednost je 1,019 mS/cm. Raspon masenog udjela reducirajućih šećera iznosi od 54,98 % do 69,80 %, s prosječnom vrijednošću od 61,88 %. Maseni udio saharoze varira između 1,52 % i 2,38 %, dok prosjek iznosi 1,99 %. Maseni udio HMF-a u uzorcima meduna seže od 0,00 do 2,20 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 0,91 mg/kg. Svi analizirani parametri zadovoljavaju standarde utvrđene Pravilnikom o medu (2015).

4.1. MASENI UDIO VODE

Na slici 1 prikazani su rasponi rezultata analize masenog udjela vode za sve vrste meda koje imaju broj uzoraka veći od 2, a na slici 2 prikazani su rezultati medova samo s jednim uzrokom. Ova dva prikaza omogućuju uvid u varijabilnost sadržaja vode među različitim vrstama meda, što može ukazivati na specifične karakteristike pojedinih vrsta meda.



Slika 1. Distribucija masenog udjela vode u različitim vrstama meda s brojem uzoraka većim od 2 ($n \geq 2$)

Maseni udio vode u analiziranim svim uzorcima varirao je u rasponu od 14,40 % do 20,72 %, pri čemu su sve vrijednosti, osim uzorka meda uljane repice, u skladu s normama propisanim Pravilnikom o medu (NN 53/2015), koji određuje maksimalno dopuštenu granicu od 20 %. Maseni udio vode je ključna vrijednost za stabilnost meda, jer što je niži sadržaj vode to je manji rizik od razvoja mikroorganizama koji uzrokuju fermentaciju (Tafere, 2021). Sadržaj vode može također utjecati na okus, viskoznost, kristalizaciju, specifičnu težinu i očuvanje meda (Kiš i sur., 2018).

Najnižu vrijednost masenog udjela vode zabilježio je med od amorce, s udjelom od 14,40 %, što je niže od rezultata koje sudobili Kiš i suradnici 2018. godine, gdje je minimalna zabilježena vrijednost iznosila 15,50 %. Sabo i sur. (2008) zabilježili su još višu vrijednost za med od amorce koja je u prosjeku iznosila 18,80 % što je veće od cijelog raspona meda od amorce u ovom istraživanje gdje gornja granica iznosi 16,24 %.

Na temelju petogodišnjeg istraživanja, Vahčić i Matković (2009.) zabilježili su raspon vrijednosti masenog udjela vode za medun od 15,5 % do 20,4 %, gdje gornja granica premašuje maksimalno dopuštenu vrijednost prema Pravilniku o medu (2015). U ovom

istraživanju, maseni udio vode kod meduna je u znatno manjem rasponu od 15,36 % do 18,84 %. Prema specifikaciji goranskog meduna, objavljenoj od strane Ministarstva poljoprivrede, goranski medun ne smije imati više od 18 % vode pa prema tome može se pretpostaviti da se radi o uzorcima goranskih meduna.

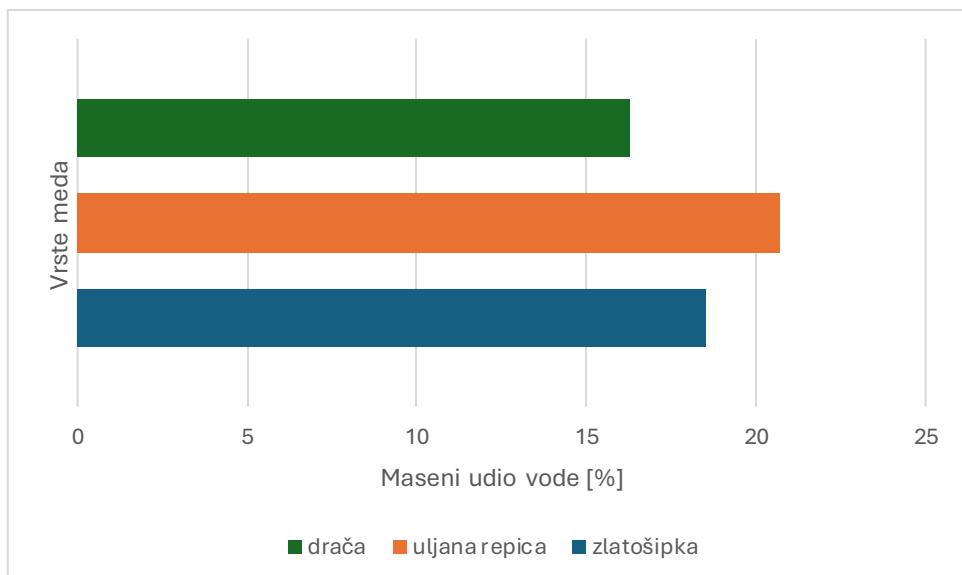
Šarić i suradnici (2008.) dobili su raspon masenog udjela vode za medljikovac od 15,0 % do 20,2 %, što predstavlja znatno širi raspon u odnosu na rezultate ovog istraživanja (15,47-17,36 %), kao i istraživanja Kiš i suradnika (2018.), gdje je raspon iznosio od 14,5 % do 16,3 %. Ova dva potonja istraživanja međusobno se poklapaju, što ukazuje na konzistentnost rezultata u pogledu udjela vode u medljikovcu, dok širi raspon kod Šarića i suradnika sugerira veću varijabilnost u uzorcima iz njihove studije.

U ovom istraživanju, maseni udio vode u medu od lipe pokazao je uži raspon, od 16,60 % do 18,88 %. Slične vrijednosti zabilježili su Kiš i suradnici (2018.), s rasponom od 16,40 % do 17,90 %. Nasuprot tome, Was i suradnici (2011.) zabilježili su širi raspon od 15,90 % do 19,00 % u uzorcima meda od lipe iz Poljske.

Najveća varijabilnost u masenom udjelu vode opažena je kod meda od suncokreta, pri čemu su izmjerene vrijednosti u tri uzorka rasle od 15,16 % do 18,92 %. Ovi nalazi su u skladu s istraživanjem Baloša i suradnika (2023), koji su u svom radu prikazali sličan širok raspon masenog udjela vode za med iz Srbije, s vrijednostima od 14,60 % do 18,60 %. Dodatno, Vahčić i Matković (2009) izvještavaju o još širem rasponu masenog udjela vode u medu od suncokreta, s vrijednostima od 16,60 % do 22,10 %, pri čemu gornja granica premašuje maksimalno dopuštenu koncentraciju propisanu Pravilnikom o medu (2015).

Za med od vrijeska, istraživanje Vahčić i Matković (2009) pokazuje neobično širok raspon masenog udjela vode, od 3,5 % do 19,5 %. Ovaj raspon uključuje rezultate istraživanja za med od vrijeska u ovom radu, koji se kreću unutar tih granica (17,36-18,76 %). Kivima i sur. (2021), za med od vrijeska s područja Estonije dobili su prosječnu vrijednost za maseni udio vode od 20,4 % što je unutar zahtjeva propisanog Pravilnikom o medu (2015) s obzirom na to da je granica za vrijesak pomaknuta na 23 %.

Šumski med ima raspon masenog udjela vode od 17,24 % do 17,44 % što je znatno manji raspon od onog kojeg su evidentirali Vahčić i Matković (2009), a iznosi od 14,3 % do 17.8 %. Med od trušljike ima raspon od 16,83 % do 17,32 %, koji je u skladu s prosječnom vrijednošću od 17,1 % koju su zabilježili Svečnjak i suradnici (2024). Niža vrijednost od 15,6 % pojavila se u istraživanju Kivine i suradnika (2021).



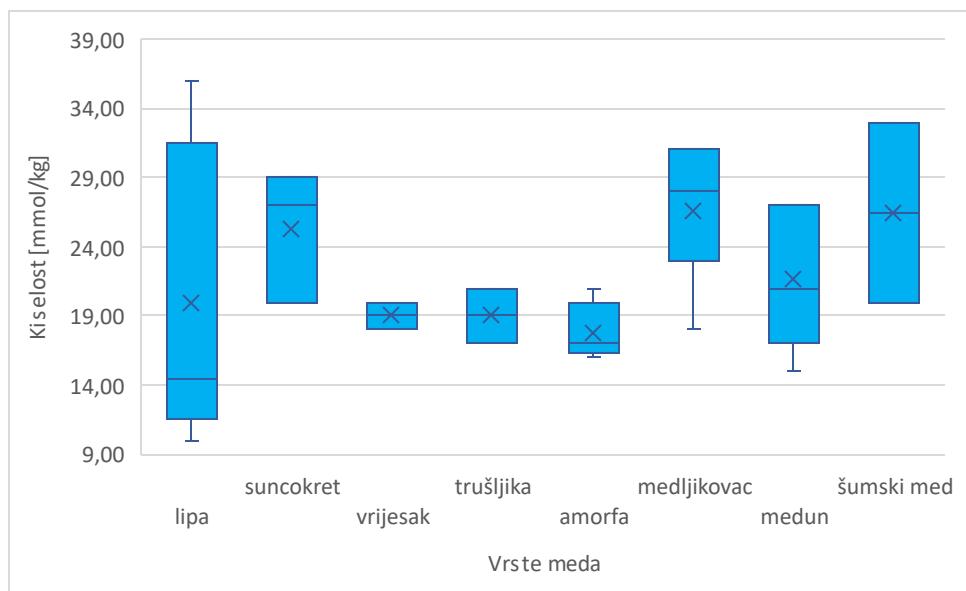
Slika 2. Rezultati masenog udjela vode [%] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

Iznimka koja premašuje propisani zahtjev propisan Pravilnikom o medu (2015), s udjelom od 20,72 % zabilježena je u uzorku meda od uljane repice. U istraživanju Kiš i suradnika iz 2018. godine, raspon masenog udjela vode u medu od uljane repice, također prikupljenom na području Hrvatske, iznosio je od 13,8 % do 19,9 %. Szczesna i suradnici (2011) također su u svom istraživanju zabilježili vrijednosti masenog udjela vode do 19,9 %, što je u skladu s rezultatima dobivenim u istraživanju Kiš i suradnika (2018). Ovi podaci potvrđuju da udio vode u medu od uljane repice, iako varira, uglavnom ostaje unutar propisanih granica, s povremenim iznimkama koje dosežu ili prelaze maksimalno dopuštenu vrijednost od 20 %.

Med od zlatošipke je u ovom istraživanju imao maseni udio vode od 18,52 %. Ta vrijednost ulazi u raspon kojeg su objavili Vahčić i Marković (2009), a iznosio je od 15,7 % do 21,3 %. Gornja vrijednost ovog raspona premašuje MDK propisan Pravilnikom o medu (2015). U istom istraživanju, navodi se maseni udio za med od drače koji seže od 14,2 % do 16,7 % te se slaže s vrijednošću navedenom u ovom istraživanju od 16,28 %. Kenjerić i suradnici (2008) zabilježili su viši raspon rezultata od 15,2 % do 18,0 %. Svi rasponi ulaze unutar zahtjeva propisanog Pravilnikom (2015).

4.2. KISELOST MEDA

Slika 3 prikazuje raspon kiselosti različitih vrsta meda s brojem uzoraka $n \geq 2$, omogućujući usporedbu njihovih vrijednosti i identifikaciju varijacija unutar svake vrste, dok slika 4 prikazuje vrste s brojem uzoraka $n=1$.



Slika 3. Distribucija kiselosti meda u različitim vrstama s brojem uzorka većim od 2 ($n \geq 2$)

Kiselost meda izražena u jedinci mmol/kg kretala se u rasponu od 10 do 36. Svi uzorci su unutar prihvatljivih granica definiranih Pravilnikom (2015). Kiselost je povezana s kvalitetom meda pa kada kiselost prelazi granicu od 50 mmol/kg ili joj se približava, opada i kvaliteta tog meda (Kivima i sur., 2021).

Was i suradnici (2011) analizirali su med od lipe s područja Poljske i dobili raspon kiselosti od 12,9 do 45,6 mmol/kg, koji se približava maksimalno dopuštenoj vrijednosti propisanoj Pravilnikom o medu (2015). Nasuprot tome, istraživanje koje su proveli Živkov-Baloš i suradnici (2018) pokazalo je znatno niže vrijednosti kiselosti za med od lipe, u rasponu od 4 do 24 mmol/kg. Rezultati ovog istraživanja pokazuju najširi raspon za kiselost (10-36 mmol/kg), ali su sve vrijednosti unutar maksimalno dopuštenih granica, što je u skladu s nalazima Živkov-Baloš i suradnika iz 2018. godine.

Kiselost meda od suncokreta u ovom istraživanju varira između 20 i 29 mmol/kg, što se razlikuje od rezultata istraživanja Vahčić i Matković (2009), koji su zabilježili raspon od 10,2 do 35,2 mmol/kg. Manji raspon je primjećen u istraživanju Živkov-Baloš i suradnika (2023), gdje se kiselost meda od suncokreta kretala u rasponu od 20,40 do 36,80 mmol/kg.

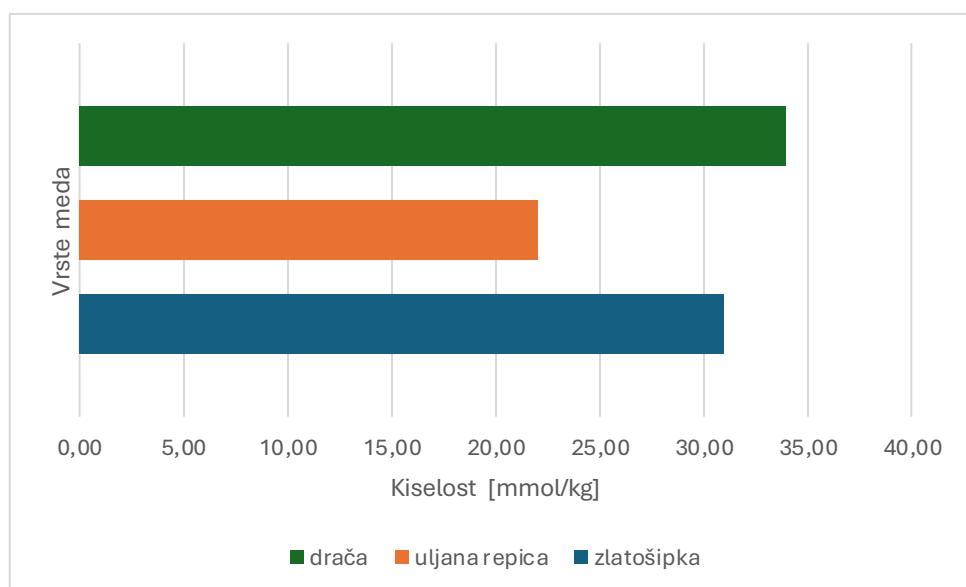
U istraživanju Vahčić i Matković (2009), vrijednosti kiselosti za med od vrijeska kreću se od 15,1 do 25,7 mmol/kg, što uključuje i raspon dobiven u ovom istraživanju, gdje su izmjerene vrijednosti kiselosti od 18 do 20 mmol/kg. Raspon kiselosti ovog meda je najmanji od drugih vrsta. Kivima i suradnici (2021), zabilježili su prosječnu vrijednost za kiselost meda od vrijeska koja iznosi 39 mmol/kg te je skoro dvostruko veća od ostalih navedenih.

Kiselost uzorka meda od medljike u ovom istraživanju iznosila je od 18 do 31 mmol/kg, što pokazuje slični raspon u usporedbi s rezultatima Šarić i suradnika (2008), koji su zabilježili raspon od 9 do 19 mmol/kg.

S druge strane, za medun su Vahčić i Matković (2009) odredili kiselost u rasponu od 9 do 38,8 mmol/kg, što se približava maksimalno dopuštenoj koncentraciji prema Pravilniku o medu (2015). Kiselost meduna u ovom istraživanju bila je u rasponu od 15 do 27 mmol/kg, što je unutar propisanih granica.

Za med od amorfne, kiselost iznosi od 16 do 21 mmol/kg, dok kod Kenjerić i suradnika (2008), prosječna vrijednost kiselosti je bila 21 mmol/kg što upućuje na viši raspon rezultata.

Zabilježeni rezultati kiselosti za šumski med iznosili su od 20 do 33 mmol/kg, što je manji raspon od rezultata koje su objavili Vahčić i Matković (2009), a koji je iznosio od 8 do 31, 7 mmol/kg. Što se tiče meda od trušljike, kiselost je u ovom istraživanju iznosila od 17 do 21 mmol/kg, dok kod Kivine i suradnika (2021), prosječna vrijednost je bila niža te je iznosila 14 mmol/kg.



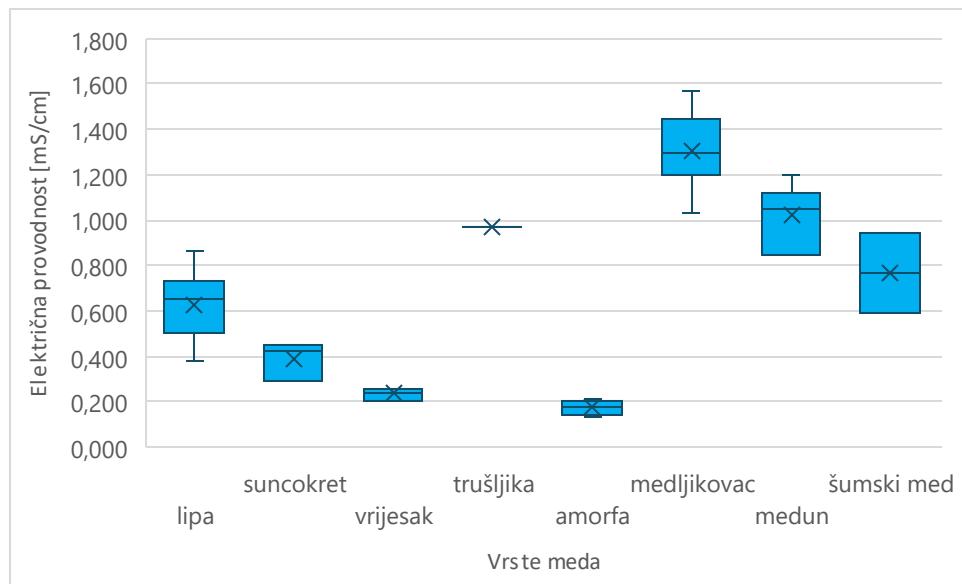
Slika 4. Rezultati kiselosti [mmol/kg] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

U istom istraživanju iz 2009. godine, Vahčić i Matković analizirali su med od drače i zlatošipke. Zabilježeni rasponi kiselosti iznose 5-17 mmol/kg za draču i 12-32,1 mmol/kg za zlatošipku. Usporedba s rezultatima iz ovog istraživanja pokazuje značajno odstupanje za med od drače, koji je u ovom slučaju imao kiselost od 34 mmol/kg. S druge strane, kiselost meda od zlatošipke od 31 mmol/kg uklapa se u ranije spomenuti raspon, Kenjerić i suradnici (2008), također su analizirali med od drače te dobili raspon kiselosti od 8,5 do 24,6 mmol/kg koji je sličan rasponu istraživanja iz 2009. godine.

Szczesna i suradnici (2011) analizirali su med od uljane repice i utvrdili raspon kiselosti od 7,6 do 29,9 mmol/kg. Ovi rezultati su u skladu s nalazima ovog istraživanja, u kojem je izmjerena kiselost meda od uljane repice iznosila 22 mmol/kg.

4.3. ELEKTRIČNA PROVODNOST

Slika 5 prikazuje raspon električne provodnosti za različite vrste meda s brojem uzoraka $n \geq 2$, omogućujući usporedbu njihovih vrijednosti i identifikaciju varijacija unutar svake vrste. Slika 6 prikazuje rezultate za vrste meda s brojem uzoraka $n=1$.



Slika 5. Distribucija električne provodnosti u različitim vrstama meda s brojem uzoraka većim od 2 ($n \geq 2$)

Električna provodnost, koja se koristi kao indikator mineralnog sastava meda, u testiranim uzorcima iznosila je između 0,1365 i 1,571 mS/cm što je unutar očekivanih vrijednosti za različite vrste meda. Električna provodnost se može smatrati relevantnim kriterijem za određivanje botaničkog podrijetla meda, ili preciznije, za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca (Šarić i sur., 2008). Tamniji medovi, kao što su medljikovci i meduni, koji obično sadrže više minerala, pokazali su veću električnu provodnost, što je u skladu s očekivanjima i literaturom (Kivima, 2014).

U ovom istraživanju, električna provodnost meda od lipe kretala se u rasponu od 0,380 do 0,864 mS/cm, što je u skladu s Pravilnikom (2015) i s rezultatima drugih istraživanja, iako s određenim odstupanjima. Was i suradnici (2011) zabilježili su raspon električne provodnosti od 0,23 do 0,81 mS/cm za med od lipe s područja Poljske, dok su Kiš i suradnici (2018) u istraživanju meda iz Hrvatske prijavili nešto uži raspon od 0,66 do 0,71 mS/cm.

Za med od suncokreta, u ovom istraživanju zabilježen je raspon električne provodnosti od 0,288 do 0,449 mS/cm. Ove vrijednosti su u skladu s nalazima Živkov-Baloš i suradnika (2023),

koji su u svojoj analizi meda od suncokreta iz Srbije dobili raspon od 0,220 do 0,540 mS/cm. Sličan raspon, od 0,280 do 0,530 mS/cm, prijavili su i Vahčić i Matković (2009), što potvrđuje konzistentnost ovih vrijednosti u različitim istraživanjima.

Električna provodnost meda od amorfne u ovom istraživanju varirala je od 0,136 do 0,214 mS/cm, što je niže u usporedbi s rezultatima Kiša i suradnika (2018), koji su prijavili raspon od 0,230 do 0,460 mS/cm. Sabo i suradnici (2008) zabilježili su prosječnu vrijednost koja je iznosila 0,216 mS/cm te se smjestila između ova dva prethodna istraživanja.

U ovom istraživanju, električna provodnost medljikovca kretala se u rasponu od 1,028 do 1,571 mS/cm, što je nešto viši raspon u usporedbi s rezultatima Šarića i suradnika (2008), koji su zabilježili vrijednosti između 0,68 i 1,45 mS/cm. S druge strane, Kiš i suradnici (2018) prijavili su uži raspon od 1,11 do 1,21 mS/cm za medljikovac.

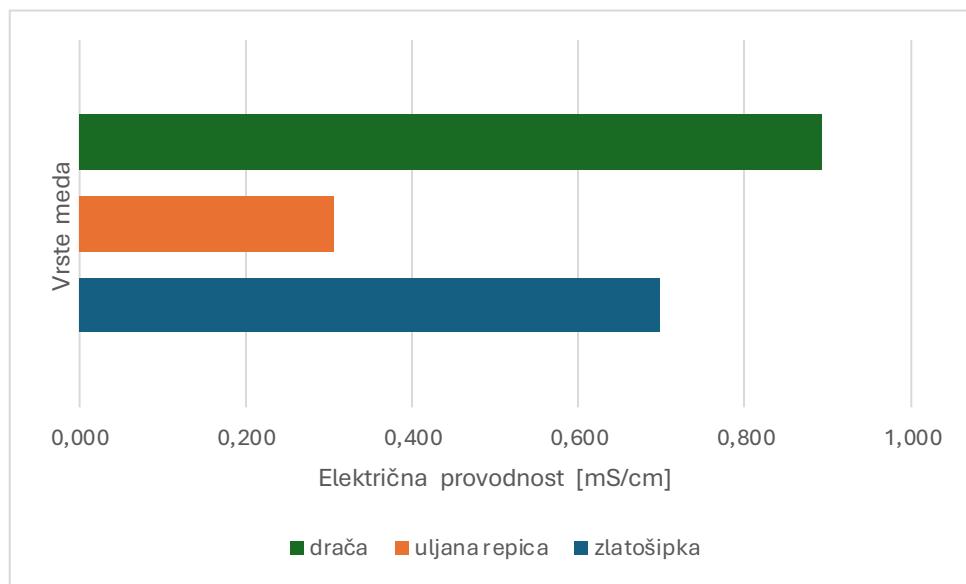
Što se tiče meduna, rezultati ovog istraživanja pokazali su raspon električne provodnosti od 0,848 do 1,199 mS/cm. Ove vrijednosti su u skladu s nalazima Vahčić i Matković (2009), koji su zabilježili malo širi raspon od 0,68 do 1,69 mS/cm. Prema specifikaciji goranskog meduna, objavljenoj od strane Ministarstva poljoprivrede, goranski medun mora imati najmanje 0,9 mS/cm električne provodnosti pa prema tome može se pretpostaviti da se radi o uzorcima neke druge vrste meduna.

Za šumski med, u ovom istraživanju zabilježen je raspon električne provodnosti od 0,591 do 0,940 mS/cm. Ovi rezultati se nalaze u rasponu Vahčić i Matković, koji su prijavili vrijednosti od 0,290 do 1,47 mS/cm, te u istraživanju Živkov-Baloš i suradnika (2018), koji su dobili još širi raspon od 0,09 do 1,99 mS/cm.

Električna provodnost meda od vrieska u ovom istraživanju kretala se u rasponu od 0,204 do 0,259 mS/cm. Ove vrijednosti su nešto niže u usporedbi s rasponom prijavljenim od strane Vahčić i Matković (2009), koji su dobili vrijednosti od 0,33 do 0,65 mS/cm. Kivima i sur. (2021) za med od vrieska utvrdili su prosječnu vrijednost od 0,7 mS/cm što je najviša vrijednost od prethodnih rezultata.

Svečnjak i suradnici (2024) su analizirali med od trušljike iz sezone 2021.-2023. te su dobili raspon rezultata za električnu provodnost koji je iznosio od 0,810 do 1,180 mS/cm. U tom rasponu se nalaze i rezultati Jerković i suradnika (2015) koji su dobili vrijednosti od 0,90 do

0,98 mS/cm te su slični rezultatu koji je dobiven u ovom istraživanju, gdje prosječna vrijednost iznosi 0,972 mS/cm. Kivima i suradnici (2021) prijavili su prosječnu vrijednost od 0,8 mS/cm.



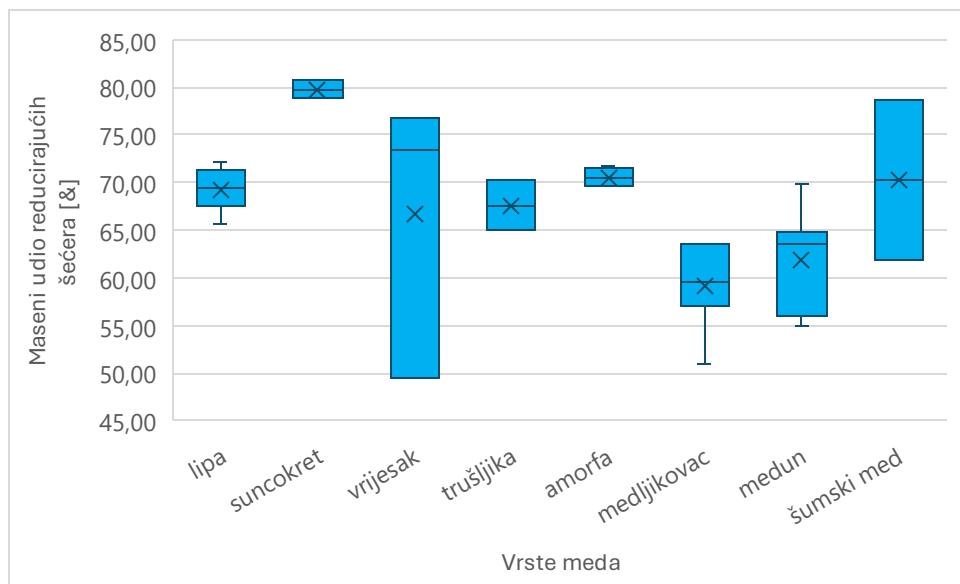
Slika 6. Rezultati električne provodnosti [mS/cm] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

Kod meda od zlatošipke, električna provodnost iznosila je 0,699 mS/cm, što se nalazi unutar raspona zabilježenog od strane Vahčić i Matković (2009), koji je iznosio od 0,4 do 0,78 mS/cm. Električna provodnost meda od drače u ovom istraživanju iznosila je 0,893 mS/cm, što se također nalazi unutar raspona prijavljenog od strane Vahčić i Matković (2009), gdje je raspon iznosio od 0,84 do 1,36 mS/cm. Kenjerić i sur. (2008), zabilježili su vrijednosti električne provodnosti za med od drače od 0,450 do 0,890 mS/cm. Vrijednosti iznad 0,8 mS/cm nisu u skladu s Pravilnikom o medu (2015).

Kod meda od uljane repice, zabilježena je električna provodnost od 0,307 mS/cm, što je u skladu s rezultatima Kiša i suradnika (2018), koji su prijavili raspon od 0,18 do 0,45 mS/cm, te s istraživanjem Szczesna i suradnika (2011), gdje su dobivene vrijednosti između 0,12 i 0,34 mS/cm.

4.4. MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

Slika 7 prikazuje raspon masenog udjela reducirajućih šećera različitih vrsta meda s brojem uzoraka $n \geq 2$, omogućujući usporedbu njihovih vrijednosti i identifikaciju varijacija unutar svake vrste, dok slika 8 prikazuje vrste s brojem uzoraka $n=1$.



Slika 7. Distribucija masenog udjela reducirajućih šećera u različitim vrstama meda s brojem uzoraka većim od 2 ($n \geq 2$)

Ugljikohidrati čine glavni sastojak meda, pri čemu su fruktoza i glukoza najzastupljeniji monosaharidi. Ova dva monosaharida klasificiraju se kao reducirajući šećeri i odgovorni su za slatkoću meda, njegovu energetsku vrijednost te značajno utječu na njegova fizikalna svojstva, uključujući viskoznost, gustoću, ljepljivost, sklonost kristalizaciji i higroskopnost, kao i mikrobiološku aktivnost. Iako je 95 % šećera u medu fermentabilno, ako med ima maseni udio šećera veći od 83 % i udio vode ispod 17,1 % neće podlijeći fermentaciji ako se pravilno skladišti (Vahčić i Matković, 2009).

Rezultati ovog istraživanja pokazuju da maseni udio reducirajućih šećera u medu od lipa varira između 65,64 % i 72,19 %. Ovi rezultati su u skladu s podacima Was i sur. (2011), koji su prikazali raspon od 63,3 % do 77,4 %.

Za med od amorfne, maseni udio reducirajućih šećera u ovom istraživanju kreće se od 69,66 % do 71,65 % te je to najmanji raspon u usporedbi s drugim vrstama meda.

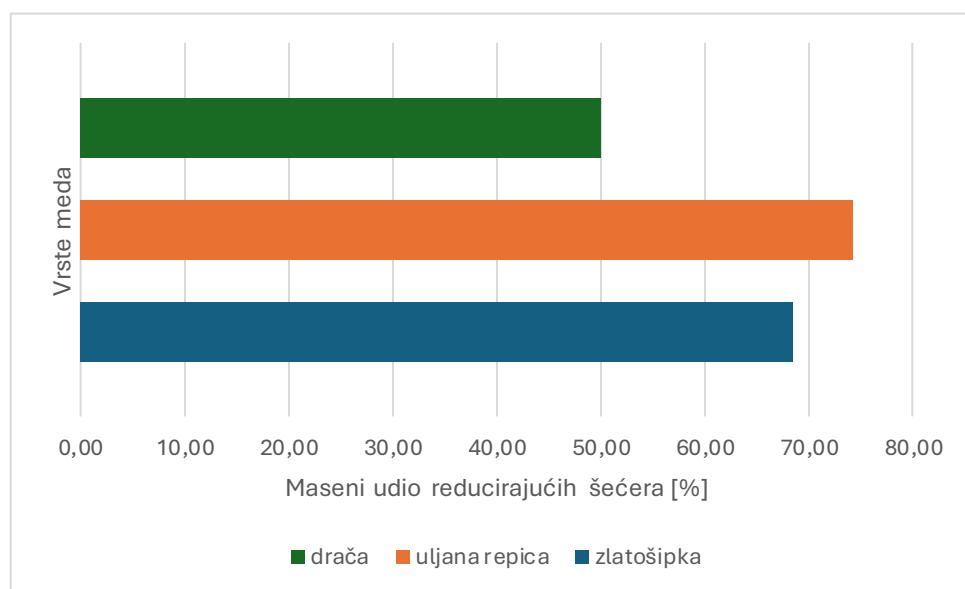
Rezultati za maseni udio reducirajućih šećera u medu od trušljike variraju između 64,95 % i 70,17 %. Kivima i sur. (2021) analizirali su također med od trušljike i dobili prosječnu vrijednost od 71,4 % koja je malo viša u odnosu na prethodni raspon.

Maseni udio reducirajućih šećera u medu od suncokreta u ovom istraživanju iznosi od 78,78 % do 80,77 %, što je manji raspon u usporedbi s nalazima Živkov-Baloš i sur. (2023), koji su zabilježili raspon od 73,22 % do 79,32 %. Vahčić i Matković (2009) su prijavili raspon od 60,6 do 77,5 % što je niže ostalih istraživanja.

Maseni udio reducirajućih šećera za medljikovac u ovom istraživanju varira između 50,97 % i 63,58 %. Ovi rezultati su niži od rezultata iz istraživanja Šarić i suradnika (2008), gdje su rasponi iznosili od 61 % do 72,9 %.

Med od meduna prikazuje maseni udio reducirajućih šećera u rasponu od 54,98 % do 69,80 %. Ovi rezultati imaju manji raspon u usporedbi s rasponom od 41,0 % do 68,4 % prikazanim u istraživanju Vahčić i Matković (2009). U istom istraživanju analiziran je i šumski med kojem je maseni udio reducirajućih šećera u rasponu od 51,1 % do 70,6 %, dok u ovom istraživanju varira između 61,89 % i 78,66 %.

Rezultati za med od vrijeska pokazuju raspon od 49,55 % do 76,81 %. To je također najširi raspon od svih vrsta meda. Ovi rezultati su u skladu s prethodnim istraživanjima Vahčić i Matković (2009), gdje je raspon bio između 59,8 % i 70,9 %, no donje granice za oba dva raspona su ispod minimalne dopuštene koncentracije od 60 %. Kivima i suradnici (2021) dobili su prosječnu vrijednost za maseni udio reducirajućih šećera od 71,3 %



Slika 8. Rezultati masenog udjela reducirajućih šećera [%] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

Med od zlatošipke pokazuje maseni udio reducirajućih šećera od 68,48 %, što je u skladu s rasponom koji je zabilježen u istraživanju Vahčić i Matković (2009), gdje su rezultati varirali između 66,9 % i 77,5 %.

Za med od drače, maseni udio reducirajućih šećera u ovom istraživanju iznosi 50,06 %. Ova koncentracija je u skladu s rasponom od 23,4 % do 71,1 % prikazanim u istraživanju Vahčić i Matković (2009), ali to su vrijednosti koje su ispod minimalne dopuštene koncentracije koja

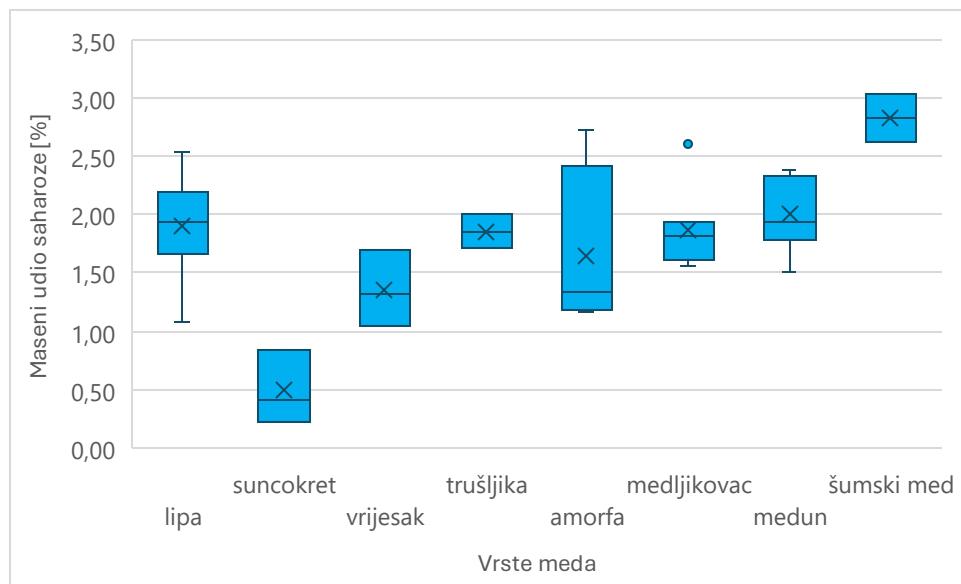
iznosi 60 % prema Pravilniku (2015). Kenjerić i suradnici (2008), prijavljuju nešto veće koncentracije od 61,8 do 76,7 %.

Maseni udio reducirajućih šećera u medu od uljane repice u ovom istraživanju iznosi 74,29 %, što je u skladu s rasponom od 68 % do 79,1 % prikazanim u istraživanju Szczesna i sur. (2011).

Skoro svi rezultati pokazuju visok sadržaj prirodnih šećera, što je karakteristično za kvalitetan med. Svi uzorci, osim meda od drače i jednog uzorka meda od vrijeska, su zadovoljili kriterije Pravilnika, prema kojem minimalni udio reducirajućih šećera mora biti 60 % za nektarni med te 45 % za medljikovce i mješavine.

4.5. MASENI UDIO SAHAROZE

Određivanje sadržaja saharoze ključno je za otkrivanje mogućih slučajeva patvorenja meda, uključujući dodatak šećernih sirupa ili saharoze, kao i za identifikaciju hranjenja pčela šećernim otopinama (Vahčić i Matković, 2009). Na slici 9 prikazani su rasponi masenog udjela saharoze za vrste meda s više od dva uzorka, dok slika 10 prikazuje rezultate za vrste meda koje imaju samo jedan uzorak. Ovi prikazi omogućuju analizu varijabilnosti sadržaja saharoze među različitim vrstama meda, čime se mogu uočiti specifične karakteristike pojedinih vrsta i moguće razlike u uvjetima proizvodnje ili sastavu meda.



Slika 9. Distribucija masenog udjela saharoze u različitim vrstama meda s brojem uzoraka većim od 2 ($n \geq 2$)

Maseni udio saharoze u šumskom medu kreće se između 2,62 % i 3,03 %. Ove vrijednosti su ispod MDK i znatno je manji raspon u odnosu s nalazima Vahčić i Matković (2009) koji su

zabilježili raspon od 0,2 % do 28,7 %, gdje je gornja granica uvelike veća od propisanog zahtjeva.

Maseni udio saharoze za medun u ovom istraživanju varira od 1,52 % do 2,38 %. Ove vrijednosti su u skladu s MDK, i niže su od raspona koji navode Vahčić i Matković (2009) s vrijednostima od 0 % do 33,5 %, gdje je gornja granica također iznad propisane granice.

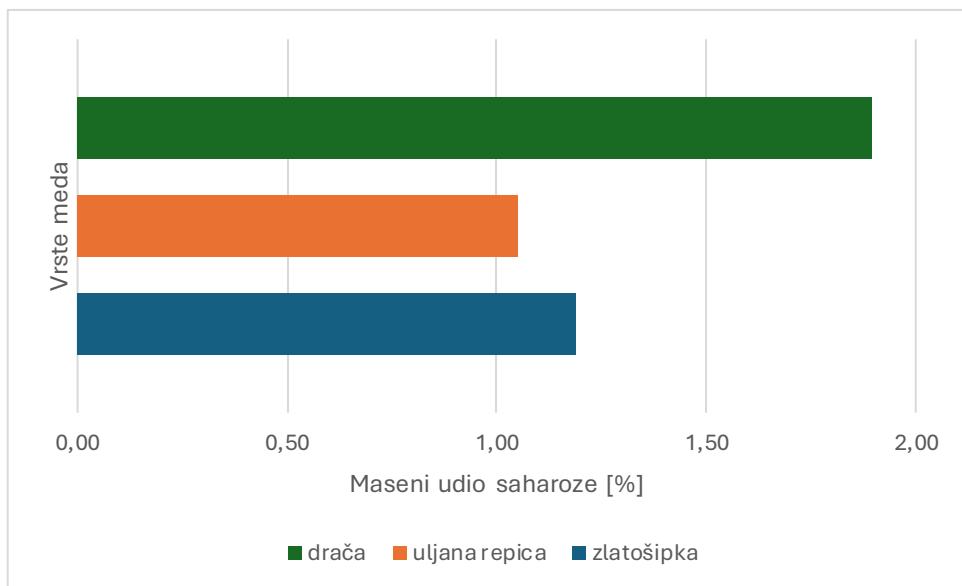
Za med od vrieska, maseni udio saharoze varira od 1,05 % do 1,69 %. Ove vrijednosti su ispod MDK, no Vahčić i Matković (2009) izvještavaju o rasponu od 0,1 % do 9,0 %, gdje su veće vrijednosti uključene i premašuju propisani zahtjev.

Maseni udio saharoze za medljikovac u ovom istraživanju je između 1,55 % i 2,60 %. Ove vrijednosti su ispod MDK, dok su Šarić i suradnici (2008) zabilježili veće raspone od 7,1 % do 10,5 %, što prelazi maksimalnu dopuštenu koncentraciju od 5 %.

Maseni udio saharoze u medu od lipe u ovom istraživanju varira između 1,08 % i 2,54 %. Ove vrijednosti su ispod maksimalno dopuštene granice od 5 % prema Pravilniku o medu (2015). U usporedbi s drugim istraživanjima, Was i suradnici (2011) izvještavaju o rasponu od 0,5 % do 5,9 %, što uključuje i više vrijednosti.

Maseni udio saharoze za med od suncokreta u ovom istraživanju je između 0,22 % i 0,84 %. Ove vrijednosti su znatno ispod MDK i u skladu s rezultatima Živkov-Baloš i suradnika (2023) koji su zabilježili raspon od 0,253 % do 0,568 %. Međutim, Vahčić i Matković (2009) izvještavaju o širem rasponu od 1 % do 14,8 %, koji uključuje i više vrijednosti iznad propisane granice.

Med od amorfe u ovom istraživanju je pokazao raspon masenog udjela saharoze od 1,17 do 2,73 %. Sabo i suradnici (2008) dobili su prosječnu vrijednost nešto višu od ovog istraživanja, a iznosi 6,65 %.



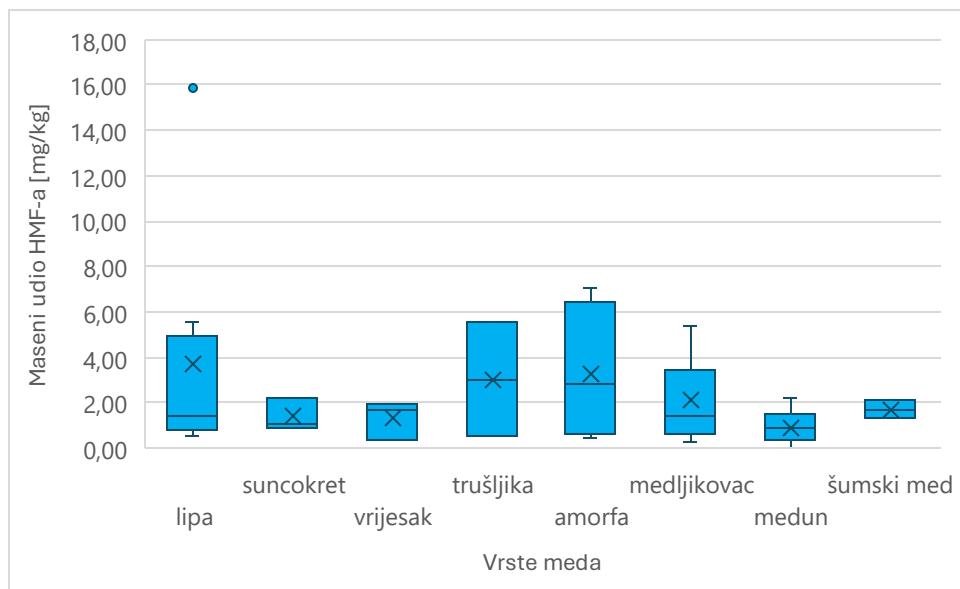
Slika 10. Rezultati masenog udjela saharoze [%] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

Kenjerić i suradnici (2008), za med od drače prijavili su raspon za maseni udio saharoze od 0,7 do 3,3 % što je u skladu s ovim istraživanjem. Vrijednost masenog udjela saharoze za med od drače u ovom istraživanju je 1,90%. Ova vrijednost je ispod MDK te ispod vrijednosti istraživanja Vahčić i Matković (2009) koje su rasponu od 3,4% do 23,2%, te prelaze maksimalnu dopuštenu koncentraciju. Isto istraživanje navodi i maseni udio saharoze za med od zlatošipke koji iznosi od 0 do 16,3 %, koji također prelazi propisani zahtjev, dok vrijednost ovog istraživanja od 1,19 % ulazi u ovaj raspon i znatno je niža od MDK propisane Pravilnikom (2015).

Maseni udio saharoze u medu od uljane repice ima vrijednost od 1,05 %. Ova vrijednost je u skladu s MDK, kao i s rezultatima koje su izvještavali Szczesna i suradnici (2011) koji su iznosili od 0,5 % do 2,4 %.

4.6. MASENI UDIO HIDROKSIMETILFURFURALA (HMF)

HMF kao ciklički aldehid koji nastaje razgradnjom šećera, koristi se kao pokazatelj patvorenja meda invertiranim sirupima, prekomjernih toplinskih tretmana ili kao pokazatelj produljenog skladištenja uzoraka meda (Kiš i sur., 2018). Svježi med prirodno sadrži vrlo male količine hidroksimetilfurfurala. U svježem, filtriranom medu, sadržaj HMF-a obično ne prelazi 10 mg/kg (Pećanac i sur., 2023). Slika 11 prikazuje raspon masenog udjela HMF-a različitih vrsta meda s brojem uzoraka $n \geq 2$, omogućujući usporedbu njihovih vrijednosti i identifikaciju varijacija unutar svake vrste, dok slika 12 prikazuje vrste s brojem uzoraka n=1



Slika 11. Distribucija masenog udjela HMF-a u različitim vrstama meda s brojem uzoraka većim od 2 ($n \geq 2$)

Maseni udio HMF-a u medu od lipe u ovom istraživanju varira od 0,55 do 15,89 mg/kg te je to najširi raspon između vrsta. Ove vrijednosti su u skladu s maksimalno dopuštenom granicom od 40 mg/kg prema Pravilniku o medu. Usporedba s literaturom pokazuje da su rezultati u skladu s istraživanjem Was i suradnika (2011), koji su zabilježili raspon od 0,5 do 14,7 mg/kg, dok su Kiš i suradnici (2018) izvjestili o nešto nižim vrijednostima, od 0,09 do 9,5 mg/kg. Rezultati sugeriraju da su vrijednosti HMF-a za lipu u ovom istraživanju u granicama prihvatljivih vrijednosti.

Za med od amorce, maseni udio HMF-a u ovom istraživanju varira od 0,40 do 7,06 mg/kg, što je znatno ispod MDK. Rezultati su viši u odnosu na istraživanje Kiš i suradnika (2018), koji su zabilježili raspon od 0,1 do 1,1 mg/kg.

Maseni udio HMF-a u medu od suncokreta u ovom istraživanju varira od 0,89 do 2,17 mg/kg, što je znatno ispod MDK. Živkov-Baloš i suradnici (2023) izvještavaju o rasponu od 0,82 do 4,41 mg/kg, dok Vahčić i Matković (2009) navode širi raspon od 9 do 38,8 mg/kg koji je približan maksimalnoj granici propisanoj pravilnikom (2015).

Maseni udio HMF-a u medu od vrijeska u ovom istraživanju kreće se od 0,36 do 1,98 mg/kg. Vahčić i Matković (2009) zabilježili su širi raspon od 4,2 do 23,00 mg/kg, što pokazuje veći sadržaj HMF-a. Kivima i sur. (2021) zabilježili su prosječnu vrijednost za med od vrijeska koja iznosi 7,8 mg/kg što ukazuje na svježi med.

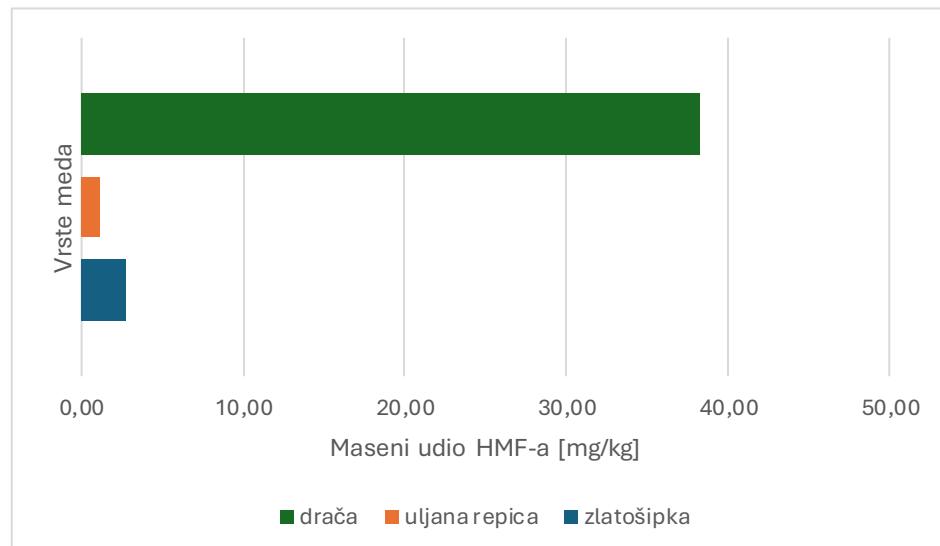
Maseni udio HMF-a u medunu u ovom istraživanju kreće se od 0 do 2,20 mg/kg. Kada se usporede s podacima Vahčić i Matković (2009), koji su izvještavali o rasponu od 0,4 do 99,8

mg/kg, uočava se da su vrijednosti u ovom istraživanju značajno niže, što ukazuje na svježije uzorke koji su u skladu s maksimalnim dopuštenim količinama. Prema specifikaciji goranskog meduna, objavljenoj od strane Ministarstva poljoprivrede, goranski medun ne smije imati više 15 mg/kg HMF-a pa prema tome može se pretpostaviti da se u ovom istraživanju radi o uzorcima goranskih meduna.

Vahčić i Matković (2009) zabilježili su raspon od 2,3 do 104,5 mg/kg za maseni udio HMF-a u šumskom medu, što ukazuje na veće varijacije i vrijednosti iznad propisanog zahtjeva prema Pravilniku o medu (2015). Maseni udio HMF-a u šumskom medu u ovom istraživanju varira od 1,28 do 2,07 mg/kg, što je znatno ispod MDK.

Maseni udio HMF-a za medljikovac u ovom istraživanju varira od 0,27 do 5,37 mg/kg. Šarić i suradnici (2008) izvještavaju o rasponu od 1,3 do 2,1 mg/kg, što je niže u odnosu na rezultate ovog istraživanja. Kiš i suradnici (2018), zabilježili su rezultat od 1,4 mg/kg što je u skladu s ostalim rezultatima.

Kivima i suradnici (2021) analizirali su med od trušljike te dobili prosječnu vrijednost za maseni udio HMF-a od 6,5 % što je iznad raspona vrijednosti ovog istraživanja koje iznosi 0,48- 5,55 mg/kg.



Slika 12. Rezultati masenog udjela HMF-a [mg/kg] za vrste meda s jednim uzorkom (n=1)

Prema slici 12, može se zaključiti da najveću vrijednost i najmanju svježinu ima med od drače, kojemu maseni udio HMF-a iznosi 38,23 mg/kg. Ova vrijednost se približava, ali ipak ostaje ispod MDK. Vahčić i Matković (2009) navode raspon od 0,6 do 6,2 mg/kg, što je znatno niže od rezultata ovog istraživanja. Kod Kenjerić i suradnika (2008) naveden je raspon koji je skroz u skladu s Vahčić i Matković, a iznosi od 0 do 6 mg/kg.

Maseni udio HMF-a u medu od zlatošipke u ovom istraživanju je 2,80 mg/kg, što je ispod MDK. Vahčić i Matković (2009) zabilježili su raspon od 0,7 do 10,2 mg/kg što također ukazuje na svježinu meda.

Maseni udio HMF-a u medu od uljane repice u ovom istraživanju je 1,16 mg/kg, što je daleko ispod MDK. Rezultati se nalaze u rasponu Szczesna i suradnika (2011) koji su naveli od 0,5 do 13 mg/kg. Usporedba s Kiš i suradnicima (2018) pokazuje raspon od 0,09 do 4 mg/kg, u kojem se također nalazi vrijednost iz ovog istraživanja.

U ovom istraživanju, vrlo veliki postotak uzoraka meda imao je manje od 10 mg/kg HMF-a, što predstavlja gornju granicu za med prve klase, što ukazuje na to da su ovi medovi svježe ubrani, nisu bili podvrgnuti toplinskoj obradi i pravilno su skladišteni.

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje je obuhvatilo analizu fizikalno-kemijskih parametara različitih uzoraka meda (n=39) s područja Republike Hrvatske prikupljenih tijekom 2023. godine. Na temelju provedenih analiza i rasprave može se sumirati nekoliko ključnih zaključaka:

1. Rezultati pokazuju da se maseni udio vode u analiziranim uzorcima meda kreće unutar raspona prihvatljivih vrijednosti prema Pravilniku o medu. Svi analizirani uzorci, osim jednog uzorka meda od uljane repice, zadovoljavaju propisani zahtjev za maksimalni maseni udio vode koji iznosi 20 %.
2. Kislost meda varira među uzorcima, ali svi uzorci su unutar prihvatljivih granica (50 mmol/kg) prema Pravilniku o medu, što potvrđuje njihovu kvalitetu.
3. Električna provodnost je parametar koji odražava botaničke razlike i prisutnost mineralnih tvari pa su tako medljikovci pokazali veću provodnost u usporedbi s nektarnim medom. Prema rezultatima analize, 3 uzoraka meda nije zadovoljilo zahtjeve Pravilnika o medu u pogledu vrijednosti električne provodnosti, a to su 2 uzoraka meda od trušljike te uzorak meda od drače.
4. Zahtjev za maseni udio reducirajućih šećera nije bio zadovoljen od strane 2 uzorka (med od vrieska i med od drače) koji nisu imali vrijednost veću od 60 % kako nalaže Pravilnik o medu.
5. Nizak udio saharoze u svim uzorcima pokazuje da nisu prisutni znakovi patvorenja ili hranjenja pčela šećerom, što potvrđuje prirodnost uzorka. Također, svi uzorci su ispod maksimalno dopuštenog masenog udjela saharoze od 5 %, propisanog Pravilnikom o medu.
6. Svi uzorci meda, osim uzorka meda od drače, pokazali su niske vrijednosti HMF-a, što ukazuje na svježinu meda i odsutnost prekomjernog zagrijavanja tijekom skladištenja ili proizvodnje.
7. Dobiveni rezultati analiza fizikalno-kemijskih parametara svih uzoraka meda usklađeni su s Pravilnikom o medu i ranijim istraživanjima.

6. LITERATURA

Afroz R, Tanvir EM, Hossain MM (2023) Physical properties of honey. U: Khalil I, Gan SH, Goh BH (ured.) Honey: Composition and Health Benefits, John Wiley & Sons, Ltd., str. 12-31.

Amtmann M (2010) The chemical relationship between the scent features of goldenrod (*Solidago canadensis* L.) flower and its unifloral honey. *J Food Compos Anal* **23**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.10.001>

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>

Bogdanov S (2012) Honey as nutrient and functional food. *Proteins* **1100**, 1400-2700.

Borutinskaitė V, Treigytė G, Matuzevičius D, Zaikova I, Čeksterytė V, Navakauskas D i sur. (2017) Proteomic analysis of pollen and blossom honey from rape seed *Brassica napus* L. *J Apicul Sci* **61**, 73-86. <https://doi.org/10.1515/jas-2017-0006>

Cucu AA, Baci GM, Cucu AB, Dezsi Ş, Lujerdean C, Hegeduş IC i sur. (2022) *Calluna vulgaris* as a valuable source of bioactive compounds: Exploring its phytochemical profile, biological activities and apitherapeutic potential. *Plants* **11**, 1993. <https://doi.org/10.3390/plants11151993>

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

Damto T (2019) A review on effect of adulteration on honey properties. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3359494>

Dezmirean DS, Mărghităş LA, Bobiş O, Stan L, Bonta V, Maghear O i sur. (2010) Physical-chemical attributes and mineral content of heather honey (*Calluna vulgaris*). *Anim Sci Biotechnol* **67**, 163-167. <https://doi.org/10.15835/buasvmcn-asb:67:1-2:5269>

EC (2002) Council Directive 2001/110/EC relating to honey. Official Journal of the European Communities, str. 47-52. EC- European Commission.

Hasam S, Qarizada D, Azizi M (2020) A review: Honey and its nutritional composition. *Asian J Res Biochem* **7**, 34-43. <https://doi.org/10.9734/ajrb/2020/v7i330142>

HPS (2023) Dokazana kvaliteta: med, specifikacija proizvoda. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i šumarstva. HPS- Hrvatski pčelarski savez. https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/Dokazana_kvaliteta/Specifikacija_med.pdf. Pristupljeno 7. kolovoza 2024.

IHC (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission. IHC- International Honey Commission Dostupno na: <http://www.ihc-platform.net/>. Pristupljeno 10. kolovoza 2024.

Jerković I, Kranjac M, Šušte M, Kuš PM, Svečnjak L (2015) *Rhamnus frangula L.* honey: screening of volatile organic compounds and their composition after short-term heating. *Chem Nat Compd* **51**, 1174-1177. <https://doi.org/10.1007/s10600-015-1523-1>

Jerković I, Tuberoso CI, Marijanović Z, Jelić M, Kasum A (2009) Headspace, volatile and semi-volatile patterns of *Paliurus spina-christi* unifloral honey as markers of botanical origin. *Food Chem* **112**, 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.080>

Kenjerić D, Primorac LJ, Bubalo D, Čačić F, Corn I (2008) Palynological and physicochemical characterisation of Croatian honeys - Christ's Thorn (*Paliurus spina-christi* Mill.) honey. *J Cent Eur Agric* **9**, 689-695. <https://hrcak.srce.hr/35461>

Kirs E, Pall R, Martverk K, Laos K (2011) Physicochemical and melissopalynological characterization of Estonian summer honeys. *Procedia Food Sci* **1**, 616-624. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.093>

Kiš M, Furmeg S, Jaki Tkalec V, Zadravec M, Denžić Lugomer M, Končurat A, Benić M, Pavliček D (2018) Characterisation of Croatian honey by physicochemical and microbiological parameters with mold identification. *J Food Saf* **38**, e12492. <https://doi.org/10.1111/jfs.12492>

Kivima E, Seiman A, Pall R, Sarapuu E, Martverk K, Laos K (2014) Characterization of Estonian honeys by botanical origin. *Proc Est Acad Sci* **63**, 183. <https://doi.org/10.3176/proc.2014.2.08>

Kivima E, Tanilas K, Martverk K, Rosenvald S, Timberg L, Laos K (2021) The composition, physicochemical properties, antioxidant activity, and sensory properties of Estonian honeys. *Foods* **10**, 511. <https://doi.org/10.3390/foods10030511>

Kozuharova E, Matkowski A, Woźniak D, Simeonova R, Naychov Z, Malainer C, i sur. (2017) *Amorpha fruticosa* – A noxious invasive alien plant in Europe or a medicinal plant against metabolic disease? *Front Pharmacol* **8**, 333. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00333>

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>

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

Malunjkar B, Lokhande R, Chitodkar S (2024) The significance of sunflower in ecology and agriculture. *AgroScience Today* **5**, 811-813.

Özcan MM, Juhaimi FA, Uslu N, Ghafoor K, Babiker EF (2017) A traditional food: Sunflower (*Helianthus annuus* L.) and heather [*Calluna vulgaris* (L.) honeys. *Indian j tradit know* **16**, 78-82.

Pećanac B, Golić B, Kasagić D, Knežević D (2023) Quality of honey and suspicion of honey adulteration. U: Proceedings of the VIII International Congress “Engineering, Environment and Materials in Process Industry. University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Jahorina.

Pravilnik (2015) Pravilnik o medu. Narodne novine 53, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_05_53_1029.html. Pridstupljeno 07. kolovoza 2024.

Rodrigues da Silva L, Campos Chisté R, Fernandes E (2021) Chemical and antioxidant characterization of the Portuguese heather honey from *Calluna vulgaris*. *Separations* **8**, 177. <https://doi.org/10.3390/separations8100177>

Sabo M, Vasić M, Banjari I, Flanjak I, Bačić T (2008) Melissopalynological, physicochemical and sensory characteristic of honey of three floral species in Croatia. *Food Chem* **66**, 511-517.

Salopek M, Sušanj I, Bival Štefan M, Jablan J (2016) Krkavina (*Frangula alnus* Mill.) - botanički podaci, fitokemijski sastav i biološki učinci. *Farm Gl* **72**, 651-670. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:044070>

Svečnjak L, Bubalo D, Flanjak I, Bilić Rajs B, Prđun S (2024) New unifloral honey types with high electrical conductivity: challenges related to incompatibility with the EU legislation on

honey. U: Bobis O, Dezmirean SD (ured.) 6th International Symposium on Bee Products and Annual Meeting of International Honey Commission-Book of abstracts, Academic Press Publishing House, str. 31-32.

Szczęsna T, Rybak-Chmielewska H, Waś E, Kachaniuk K, Teper D (2011) Characteristics of Polish unifloral honeys. I. Rape honey (*Brassica napus L.*). *J Apic Sci* **55**, 111-119.

Šarić G, Matković D, Hruškar M, Vahčić N (2008) Characterisation and classification of Croatian honey by physicochemical parameters. *Food Technol Biotechnol* **46**, 355-367.
<https://hrcak.srce.hr/30411>

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

Tafere DA (2021) Chemical composition and uses of honey: A review. *J Food Sci Nutr Res* **4**, 194-201. [10.26502/jfsnr.2642-11000072](https://doi.org/10.26502/jfsnr.2642-11000072)

UPM (2021) Goranski medun oznaka izvornosti, specifikacija proizvoda. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i šumarstva, UPM- Udruga proizvođača meduna.
https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/hrana/proizvodi_u_postupku_zastite-zoi-zozp-zts/Specifikacija_Goranski-Medun_izmjena11082021.pdf Pриступљено 7. kolovoza 2024.

Vahčić N, Matković D (2009) Kemijске, fizikalne i senzorske značajke meda. Pриступљено kolovoz, 2024. <https://www.pcelnjak.hr>

Vasić V, Đurđić S, Tostić T, Radojičić A, Lušić D, Milojković-Opsenica D i sur. (2020) Two aspects of honeydew honey authenticity: Application of advanced analytical methods and chemometrics. *Food Chem* **305**, 125457. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125457>

Waś E, Rybak-Chmielewska H, Szczęsna T, Kachaniuk K, Teper D (2011) Characteristics of Polish unifloral honeys. II. Lime honey (*Tilia spp.*). *J Apic Sci* **55**, 121-128.

Živkov Baloš M, Popov N, Jakšić S, Mihaljević Ž, Pelić M, Ratajac R, Ljubojević Pelić D (2023) Sunflower honey—evaluation of quality and stability during storage. *Foods* **12**, 2585.
<https://doi.org/10.3390/foods1213258>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Dora Jakupak 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.



Vlastoručni potpis