Kemijska analiza bagremovog i šumskog meda

Poljanec, Andreja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:159:473287

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Andreja Poljanec

6754/PT

KEMIJSKA ANALIZA BAGREMOVOG I ŠUMSKOG MEDA

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Analitika prehrambenih proizvoda

Mentor: prof.dr.sc. Nada Vahčić

Zagreb, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda
Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

KEMIJSKA ANALIZA BAGREMOVOG I ŠUMSKOG MEDA

Andreja Poljanec, 0058203597

Sažetak: U ovom radu ispitivani su fizikalno – kemijski parametri u ukupno 27 uzoraka meda, od kojih je 14 uzoraka bagremovog meda i 13 uzoraka šumskog meda prikupljenih na području Republike Hrvatske u 2016. godini. Određivani su parametri kao što su maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio hidroksimetilfurfurala, maseni udjeli reducirajućih šećera i maseni udjeli saharoze. Međunarodna komisija za med propisala je metode za određivanje pojedinih svojstava. Iz dobivenih vrijednosti fizikalno – kemijskih parametara može se zaključiti da su sva kemijska svojstva u skladu s Pravilnikom o medu.

Ključne riječi: bagremov med, šumski med, fizikalno – kemijski parametri meda
Rad sadrži: 32 stranice, 2 tablice, 29 literaturnih navoda
Jezik izvornika: hrvatski
Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici
Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, Zagreb
Mentor: prof.dr.sc. Nada Vahčić
Pomoć pri izradi: Renata Petrović, ing.
Valentina Hohnjec, teh.sur.
Datum obrane: 17. srpnja 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Quality Control
Laboratory for Food Quality Control

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

CHEMICAL ANALYSIS OF ACACIA AND FOREST HONEY

Andreja Poljanec, 0058203597

Abstract: The aim of this thesis was to examine physical and chemical parameters in 27 samples of acacia and forest honey collected in the Republic of Croatia in 2016. Water mass fraction, acidity, electrical conductivity, content of hydroxymethylfurfural, total reducing sugar mass fraction and sucrose mass fraction were determined for all samples. Methods for determination of certain properties are prescribed by the International Honey Commission. From the obtained physical and chemical parameters it can be concluded that all the chemical properties are in accordance with the Croatian regulations.

Keywords: acacia honey, forest honey, physical and chemical composition of honey
Thesis contains: 32 pages, 2 tables, 29 references
Original in: Croatian
Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb
Mentor: Ph.D. Nada Vahčić, Full professor
Technical support and assistance: Renata Petrović, Eng.
Valentina Hohnjec, tech. assist.

Defence date: July 17th 2017

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA 2
   2.2. NEKTARNI MED 3
   2.3. MEDLJIKOVAC 5
   2.4. KEMIJSKI SASTAV MEDA 6
      2.4.1. VODA 6
      2.4.2. UGLJIKOHIDRATI 7
      2.4.3. PROTEINI I AMINOKISELINE 8
      2.4.4. ORGANSKE KISELINE 8
      2.4.5. VITAMINI 9
      2.4.6. ENZIMI 9
      2.4.7. MINERALNE TVARI 9
      2.4.8. FITOKEMIKALIJE 10
      2.4.9. HIDROKISMETILFURFURAL (HMF) 10
   2.5. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA 11
      2.5.1. VISKOZNOST 11
      2.5.2. KRISTALIZACIJA 11
      2.5.3. HIGROSKOPNOST 12
      2.5.4. ELEKTRIČNA PROVODNOST 12
      2.5.5. OPTIČKA AKTIVNOST 13
      2.5.6. INDEKS REFRAKCIJE 13
      2.5.7. SPECIFIČNA MASA 13
   2.6. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA 13
   2.7. NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA 14
3. EKSPERIMENTALNI DIO 16
   3.1. MATERIJALI 16
   3.2. METODE RADA 16
      3.2.1. PRIPREMA UZORKA MEDA ZA ANALIZU 16

3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU 17
3.2.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI MEDA 17
3.2.4. ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA 18
3.2.5. ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA 18
3.2.6. ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA 19
3.2.7. ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE 22
4. REZULTATI 24
5. RASPRAVA 26
6. ZAKLJUČAK 29
7. LITERATURA 30

1. UVOD

Med je namirnica koja je od davnina poznata čovjeku, a pripisuju mu se mnoga antibakterijska, antiseptička i antioksidacijska svojstva. Zbog toga je veoma bitan za zdravlje ljudi i smatra se jednom od najprobavljivijih namirnica. Prije proizvodnje šećera bio je jedini zaslađivač, a u današnje vrijeme je glavni prirodni zaslađivač visoke energetske i nutritivne vrijednosti. Med se ovisno o podrijetlu dijeli na nektarni ili cvjetni med, koji potječe od nektara medonosnih biljaka, i na medljikovac koji dolazi uglavnom od medne rose.

Med ima složen kemijski sastav pa se može reći da ne postoje dva identična uzorka meda. Najzastupljeniji sastojci u medu su šećeri, od kojih se u najvećem udjelu nalaze monosaharidi fruktoza i glukoza. On sadrži i druge tvari kao što su proteini, enzimi, mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome itd. Aroma meda mora potjecati od izvornog bilja, a boja može varirati od gotovo prozirne sve do tamnosmeđe.

Cilj ovog rada bio je određivanje fizikalno – kemijskih parametara u ukupno 27 uzoraka meda iz 2016. godine, od čega je 14 uzoraka bagremovog meda i 13 uzoraka šumskog meda (medun, medljikovac). Dobivene vrijednosti za fizikalno – kemijske parametre uspoređivali smo s vrijednostima koje su propisane Pravilnikom o medu i sličnim istraživanjima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA

Ministarstvo poljoprivrede na temelju članka 71. stavka 1. Zakona o poljoprivredi definiralo je med kao prirodno slatkast proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka, 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 (NN 53/15).

Prema Codex standardu med je prirodno slatka tvar koju proizvode pčele medarice (*Apis mellifera*) od nektara biljaka ili izlučevina živih dijelova biljaka, odnosno izlučevina kukaca koji sišu sokove na živim dijelovima biljaka, na taj način da pčele skupljaju, preoblikuju dodajući im vlastite specifične tvari, odlažu, isušuju, pohranjuju i ostavljaju u saću da sazriju (Codex stan 12-1981).

Med prema podrijetlu dijelimo na:

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

Prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranju med dijelimo na:

- med u saću: med koji skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća
- med sa saćem ili med s dijelovima saća: med koji sadrži jedan ili više proizvoda iz prethodno definiranog meda u saću
- cijeđeni med: med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
- prešani med: med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45^0C
- vrcani med: med dobiven vrcanjem, odnosno centrifugiranjem otvorenog saća bez legla
- filtrirani med: med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi

- pekarski med: med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje, može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevrio ili biti pregrijan (NN 53/15)

2.2. NEKTARNI MED

Od slatke tekućine koju izlučuju biljne žlijezde nektarije, tj. nektara pčele proizvode nektarni med. Dvije vrste čimbenika utječu na količinu izlučenog nektara. Unutarnji – povezani s biljkom (veličina, uzrast i faza razvitka cvijeta, veličina površine nektarije, položaj cvijeta na biljci, biljna vrsta i sorta i dr.) te vanjski (temperatura i vlažnost zraka, zemljišni uvjeti, količina vjetra, dužina dana i dr.). Nektar se sastoji uglavnom od vode i različitih vrsta šećera od kojih su najzastupljeniji saharoza, glukoza i fruktoza. U sastavu nektara mogu se naći i oligosaharidi poput rafinoze, melebioze itd., dušikovi i fosforni spojevi, vitamini, organske kiseline, pigmenti, aromatski spojevi, mineralne tvari, aminokiseline i enzimi. Nektarni med može biti monoflorni i poliflorni. Monoflorni med je med koji u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45% peludnih zrnaca iste biljne vrste, a poliflorni med je mješavina meda različitih vrsta. Postoji i miješani med koji je definiran kao mješavina nektarnog meda i medljikovca (Vahčić i Matković, 2009).

Najznačajnije vrste nektarnog meda i medonosnog bilja u Republici Hrvatskoj su:

Bagrem (Robinia pseudoacacia) je kratkotrajna, ali najizdašnija paša u kontinentalnim dijelovima Hrvatske. Cvjeta u drugoj polovici svibnja i početkom lipnja, od 10 do 12 dana, ovisno o nadmorskoj visini. Mediti počinje najprije na nižim zaštićenijim terenima, a kasnije na višim. Korištenje visinske razlike omogućuje nam da dobijemo raniju i kasniju bagremovu pašu, u ukupnoj cvatnji do 20 dana. Vremenske prilike u vrijeme cvjetanja u kontinentalnim krajevima često mogu biti nepovoljne (hladno i kišovito ili jako toplo i vjetrovito) pa bagremova paša često može podbaciti. Najveće bagremove šume u Hrvatskoj se nalaze u Baranji, Podravini i na Moslavačkoj gori. Bagremov med je izrazito svijetle žute boje, blagog ugodnog mirisa i okusa i sporo kristalizira (Šimić, 1980).

Kadulja (Salvia officinalis) je višegodišnji drvenasti grm i nakon bagrema je najvrednija pčelinja paša. Što se tiče njene raširenosti u Republici Hrvatskoj, nalazi se na područjima primorskog i dalmatinskog krša i u nekim predjelima Istre. U područjima koja su bliže moru cvjeta krajem travnja ili početkom svibnja, a u unutrašnjosti i višim predjelima cvjeta sve do polovice lipnja.

Kaduljin med je svijetložute, malo zelenkaste boje koja može varirati ovisno o prisutnosti peluda vinove loze koja istodobno cvate. Ima miris po cvijetu biljke, ugodnog je do blago gorkog okusa i sporo kristalizira u srednje krupne kristale (Persano Oddo i Piro, 2004; Šimić, 1980).

Kesten (Castanea sativa Mill.) je jednodomna biljka visokog i razgranatog stabla. Raste u samoniklim šumama od kojih su najveće u okolici Petrinje, Hrvatske Kostajnice, Dvora na Uni, Zagreba (Medvednica) i u Istri. Zbog vrijednih plodova kesten se ubraja u voćke pa je tako on najmedonosnija voćna vrsta i jedina koja spada u biljke glavne pčelinje paše. Cvjeta u drugoj polovici lipnja najčešće oko 10 dana, iako sama cvatnja može potrajati i do 20 dana. Kestenov med je tamne boje koja varira ovisno o podneblju i godini, trpkog i gorkog okusa, izrazito jakog oštrog prepoznatljivog mirisa po biljci i brzo kristalizira (Šimić, 1980).

Lipa (Tilia L.) spada među najmedonosnije biljke. U Hrvatskoj raste na području Bilogore. Razlikujemo nekoliko vrsta lipe i ovisno o samoj vrsti, lipa cvjeta od kraja lipnja i kasnije. Med od lipe je svijetložute do blago zelenkaste boje, ugodnog i malo gorkog okusa, izrazitog mirisa po cvijetu i sporo kristalizira (Šimić, 1980; Janković, 1979).

Lavanda (Lavandula officinalis L.) je višegodišnji gust grm. Ima uske, svijetle listove i ljubičasto modre cvjetove. Kad govorimo o njenoj rasprostranjenosti u Hrvatskoj, možemo reći da je najviše ima na otoku Hvaru. Cvjeta oko 30 dana u lipnju i srpnju. Lavandin med je svijetložute boje, bistar je i proziran, jakog mirisa po biljci i oštrog okusa (Vahčić i Matković, 2009).

Ružmarin (Rosmarinus officinalis L.) je zimzeleni samonikli grm visine do 2 metara. Ima vrlo niske zadebljane listove i modre cvjetove. Raste na dalmatinskim otocima, ponekad sam, a češće izmiješan s drugim grmljem u makiji. Cvjeta veći dio godine, od rujna do svibnja, a u proljeće cvatnja može trajati i preko 40 dana. Ružmarinov med je svijetle boje, proziran je, ugodnog i blagog okusa, bez mirisa i brzo kristalizira. Kad se nalazi u čvrstim stanju, potpuno je bijele boje (Šimić, 1980).

Suncokret (Helianthus annuus L.) je jednogodišnja biljka koja se uzgaja zbog proizvodnje ulja. Kod nas je najraširenija u Slavoniji. Cvjeta početkom srpnja. Suncokretov med je jantarno žute boje, slatkog do malo trpkog okusa, slabog mirisa po biljci, a nakon vrcanja brzo kristalizira (Petrović Jojriš, 1979).

Amorfa (Amorpha fructicosa L.) je grm visine do 2 metara. Ima tamnocrvene do ljubičaste cvjetove. Cvjeta oko 15 dana početkom lipnja. Najrasprostranjenija je u šumama pokraj rijeke Odre, između Novske i Okučana i u slavonskoj Posavini. Med od amfore je tamno crvene boje, blagog mirisa i okusa (Šimić, 1980).

Livadni med je med koji se dobiva od različite vrste livadnog cvijeća. U sastavu livadnog meda možemo pronaći i medljiku, lipu i dr. Boja i okus variraju ovisno o tome kakve su biljke prisutne u medu. O samoj biljnoj vrsti koja se nalazi u livadnom medu ovisi i to hoće li med kristalizirati brže ili sporije. Karakteristike livadnog meda obuhvaćaju sve osobine dobrog i vrijednog meda upravo iz razloga što potječe od nektara mnogih vrsta biljaka.

2.3. MEDLJIKOVAC

Medna rosa ili medljika je slatka izlučevina kukaca iz reda jednakokrilaca (Homoptera). Od takvih kukaca za pčelarstvo su najznačajnije lisne i štitaste uši. Javlja se na listovima i ostalim dijelovima crnogoričnog i bjelogoričnog drveća.

Prema podrijetlu medljikovac najčešće potječe od crnogoričnog (jela, smreka, bor, ariš) i bjelogoričnog (hrast, bukva, lipa) drveća. Prema mikroskopskoj analizi osobine meda medljikovca su mali sadržaj peluda i elementi medljike (spore, gljivice i alge). U usporedbi s nektarnim medom, med medljikovac ima manje kiselina pa mu je i pH vrijednost veća. Manje je sladak nego nektarni med, ima veću obojanost, sadrži više mineralnih tvari i veću količinu oligosaharida (Sajko i sur., 1996).

Najznačajnije vrste medljikovca su:

Jelov medljikovac je tamnosive do smeđe boje s tamnozelenom nijansom. Ima ugodan okus i miris. Lisne uši iz roda *Cinara* luče medljiku od lipnja do kasne jeseni, što ovisi o klimi i položaju. U Gorskom kotaru i Velikoj i Maloj kapeli jela je najzastupljenija (Persano Oddo i Piro, 2004).

Smrekov medljikovac je tamne jantarne boje s crvenkastom nijansom i ima intenzivan miris po smoli. Štitaste uši iz roda *Physokermes* luče medljiku u svibnju i lipnju. U Gorskom kotaru nalaze se najveće šume smreke (Šimić, 1980).

Hrastov medljikovac je tamno crvene boje, slabog mirisa po hrastu, opornog okusa i pali u grlu. Gust je i rastezljiv, pa se teško vrca iz saća. Najveće šume hrasta nalaze se u Slavoniji, Turopolju i okolici Jasenovca i Siska (Persano Oddo i Piro, 2004).

Medljikovac od medljike medećeg cvrčka (*Metcalfa pruinosa* (Say)) je mutne smeđe boje, ponekad skoro crn. Ima okus po suhom voću i melasi. Karakterističan je za područje Istre (Vahčić i Matković, 2009).

2.4. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med ima izuzetno složeni kemijski sastav s više od 70 različitih komponenti. Te komponente mogu potjecati od pčela, od medonosne biljke ili mogu nastati tijekom zrenja u saću (Krell, 1996).

Potpuna struktura meda još uvijek nije razjašnjena pa tako industrijska proizvodnja nije moguća. Time je otežano patvorenje meda. Može se reći da je svaki med unikatan proizvod i da ne postoje dva uzorka koja su jednaka.

Ugljikohidrati, od kojih su najzastupljenije glukoza i fruktoza, i voda čine više od 99% kemijskog sastava meda. Preostalih 1% čine proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome i razni derivati klorofila. Te tvari su vrlo značajne za senzorska i nutritivna svojstva meda iako je njihov udio vrlo malen (Singhal, 1997). Aroma meda mora potjecati od izvornog bilja.

2.4.1. VODA

Voda je drugi najzastupljeniji sastojak meda. Zakonski omjer vode u medu ovisi o vrsti i iznosi od 15% do 20% (izuzetak je vrijesak i pekarski med od vrijeska koji smiju sadržavati do 23% i 25% vode). Količina vode koja je prisutna u medu ima bitan utjecaj na fizikalna svojstva meda, kao što su kristalizacija, viskoznost i specifična težina. Udio vode ovisi o klimatskim uvjetima, pasmini pčela, snazi pčelinje zajednice, vlažnosti i temperaturi zraka u košnici, uvjetima pri preradi i čuvanju i o botaničkom podrijetlu meda (Škenderov i Ivanov, 1986).

Stabilnost meda i mikrobiološko kvarenje ovise o udjelu vode koji se nalazi u medu. Kako povećavamo udio vode, raste i vjerojatnost da će osmofilni kvasci fermentirati med, čime bi

nastao alkohol koji se u kontaktu sa zrakom razlaže na octenu kiselinu i vodu i to medu daje kiseli okus (Zamora, 2004). Med je higroskopna namirnica pa količina vode u medu nije stalna. U mjestima s visokom koncentracijom vlage u zraku otežana je proizvodnja kvalitetnog meda jer on lako apsorbira vodu iz zraka.

2.4.2. UGLJIKOHIDRATI

Glavni sastojak meda su ugljikohidrati i njihov udio u medu iznosi od 73% do 83%. Najzastupljeniji ugljikohidrati su monosaharidi - glukoza i fruktoza. Udio glukoze u medu kreće se od 25,2% do 35,3%, a udio fruktoze od 33,3% do 40,0%. Oni su odgovorni za slatki okus meda, za energetsku vrijednost, a isto tako utječu na viskoznost, gustoću, ljepljivost, sklonost kristalizaciji te higroskopnost (Barhate i sur., 2003).

Prema Pravilniku o medu zajednički udio glukoze i fruktoze u 100 grama meda mora iznositi najmanje 60 grama za cvjetni med i 45 grama za medljikovac i mješavine mediljikovca i cvjetnog meda (NN, 53/15). Omjer fruktoze i glukoze (F/G) varira ovisno o samoj vrsti meda. Iako je najčešće udio fruktoze veći od udjela glukoze, kao izuzetci u takvim slučajevima ističu se med uljane repice i med maslačka koji u svom kemijskom sastavu imaju veći udio glukoze nego fruktoze. Pomoću tog omjera može se odrediti i predvidjeti tendencija kristalizacije meda. Slatkoća D-fruktoze je 1,5 puta veća od saharoze, dok je za D-glukozu ona 0,7 puta manja. Fruktoza, koja je najzastupljeniji šećer u medu, je 1,5 puta slađa od konzumnog šećera (Vahčić i Matković, 2009).

U kemijskom sastavu meda identificirano je i 11 disaharida: saharoza, maltoza, izomaltoza, nigeroza, turanoza, kobioza, laminoriboza, α- i β- trehaloza, i gentiobioza maltuloza i izomaltuloza melibioza. Osim njih prisutno je 12 oligosaharida: erloza, melecitoza, α- i β-izomaltozilglukoza, maltotrioza, 1-kestoza, panoza, centoza, izopanoza i rafinoza te izomaltotetroza i izomaltopentoza (Sanz i sur., 2004).

Količina i odnos između pojedinih ugljikohidrata u medu ovise o njegovom botaničkom i geografskom podrijetlu, o sastavu i intenzitetu lučenja nektara, klimatskim uvjetima, fiziološkom stanju i pasmini pčela. Iz sastava ugljikohidrata može se utvrditi patvorenje meda. Određivanjem udjela saharoze možemo vidjeti je li došlo do patvorenja, hranjenja pčela saharozom ili direktnog dodavanja saharoze u med. Udio saharoze koji je dozvoljen iznosi 5%. Postoje i iznimke, a tu su: med bagrema, lucerna, med biljaka Banksia menziesii, eukaliptusa,

slatkovina Hedysarum i med citrusa koji smiju sadržavati do 10% saharoze i med lavande i boražina koji ne smiju imati više od 15% saharoze (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.3. PROTEINI I AMINOKISELINE

Proteini se u medu mogu nalaziti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, a u med dolaze iz nektara i peludi. Koloidi su male lagane pahuljice proteina koje u medu lebde jer nisu dovoljno teške da se talože. Ti koloidi mogu utjecati na formiranje nekih svojstava meda. Oni uzrokuju stvaranje pjene i zračnih mjehurića u medu, od njih med može potamniti, zamutiti se i kristalizirati. Udio proteina u medu kreće se od 0% do 1,7%. Medljikovac u usporedbi s nektarnim medom sadrži veći udio proteina. Pri dugotrajnom skladištenju ili zagrijavanju dolazi do Maillardove reakcije, odnosno kondenzacije aminokiselina i šećera koja se očituje tamnjenjem meda. Med sadrži 18 esencijalnih i neesencijalnih aminokiselina, a to su: prolin, fenilalanin, histidin, izoleucin, leucin, lizin, metionin, treonin, triptofan, valin, arginin, asparaginska kiselina, serin, glutaminska kiselina, glicin, alanin, cistein i tirozin. Prolin je aminokiselina koja je najzastupljenija u medu, nju čini 80 - 90% svih aminokiselina (Vahčić i Matković, 2009). Značajan dio slobodnih aminokiselina u medu potječe od pčela, zbog čega imamo velike razlike u aminokiselinskom sastavu unutar jedne vrste meda. Zbog toga je teško odrediti botaničko podrijetlo meda koristeći kvantitativnu i kvalitativnu analizu aminokiselinskog sastava (Hermosin, 2003).

2.4.4. ORGANSKE KISELINE

Organske kiseline se u medu nalaze u obliku estera pa tako utječu na miris i okus meda. Med u prosjeku sadrži 0,57% organskih kiselina. Organske kiseline, koje su prisutne u medu u većim količinama, su mravlja, oksalna, maslačna, octena, limunska, vinska, jabučna, piroglutaminska, mliječna, benzojeva, maleinska, glukonska, valerijanska, jantarna, pirogrožđana, α-ketoglutarna, glikolna i 2,3-fosfogliceratna. Od nabrojenih organskih kiselina najzastupljenija je glukonska koja u medu nastaje djelovanjem enzima glukoza oksidaze iz monosaharida glukoze. Tamniji medovi imaju veću kiselost, a bagremov, kestenov i livadni med sadrže malu količinu organskih kiselina (Anupama i sur, 2003).

2.4.5. VITAMINI

Vitamini su bitan sastojak meda, međutim nalazimo ih u vrlo malim količinama koje ne mogu zadovoljiti potrebe ljudskog organizma. Njihova zastupljenost najviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda. U medu nalazimo vitamine B skupine u nešto značajnijoj količini, vitamin C i vitamin K (Vahčić i Matković, 2009). U nekim vrstama meda možemo pronaći određene količine vitamina E (livada), te folne kiseline koja je važna za rast i razvoj (Balen, 2003).

2.4.6. ENZIMI

Enzimi su složene molekule proteinske građe koje ubrzavaju brojne kemijske reakcije u živim organizmima. Njihova aktivnost u medu pokazatelj je kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti (White i sur., 1963). U medu su prisutni različiti enzimi: invertaza, amilaza, glukoza oksidaza, katalaza, kisela fosfataza, peroksidaza, polifenol oksidaza, esteraza, inulaza i proteolitički enzimi (Škenderov i Ivanov, 1986). Podrijetlo enzima može biti direktno od pčela (pčele ih dodaju u med prilikom prerade nektara) ili može potjecati iz peludi, nektara ili iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Glukoza oksidaza katalizira reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu, a kao produkt u ovoj reakciji nastaje vodikov peroksid koji doprinosi antimikrobnim svojstvima meda. Invertaza ima ulogu u preradi nektara i hidrolizira saharozu na fruktozu i glukozu. Njena aktivnost se smatra mjerilom svježine i stupnja zagrijavanja meda. Amilaza (dijastaza) je enzim koji razgrađuje škrob i proizvodi dekstrine i maltozu. Katalaza je enzim koji stvara kisik i vodu iz vodikovog peroksida, a u medu se nalazi u vrlo malim količinama (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.7. MINERALNE TVARI

Mineralne tvari u medu ne nalaze se u značajnoj količini, međutim one su baš kao i vitamini vrlo bitne za pravilno funkcioniranje ljudskog organizma. Njihov udio u nektarnom medu iznosi od 0,1% do 0,2%, a u medljikovcu do 1,5% izraženo kao udio pepela. One spadaju u skupinu makro i mikro elemenata. Med sadrži čitav niz mineralnih tvari, a prevladavaju kalij, natrij, kalcij, fosfor, sumpor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u malim količinama prisutni su još bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Od svih nabrojenih elemenata, najzastupljeniji je kalij koji čini od 25% do 50% ukupnog udjela mineralnih tvari, a zajedno s natrijem, kalcijem i fosforom najmanje 50% (Hernandez, 2004). Botaničko podrijetlo i klimatski uvjeti utječu na udio mineralnih tvari u medu, međutim isto tako udio mineralnih tvari ovisi i o vrsti zemlje na kojoj raste biljka od koje med potječe. Ako je u medu prisutan povećani udio

pepela, to može biti znak patvorenja meda šećernom melasom (Pohl, 2009). Svjetliji medovi su siromašniji mineralnim tvarima u usporedbi s tamnijim medovima. Veće količine mineralnih tvari mogu se pronaći u kestenovom medu, livadnom medu i medljikovcu, a bagremov i suncokretov med sadrže manje količine mineralnih tvari (Munoz i Palmero, 2005).

2.4.8. FITOKEMIKALIJE

Med je visoko cijenjena namirnica jer sadrži mnogobrojne tvari s ljekovitim svojstvima, a upravo se te tvari nazivaju fitokemikalijama. Fitokemikalije imaju pozitivan utjecaj na ljudski organizam zbog čega su vrlo važan sastojak meda. Potječu iz biljaka s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu. U grupu fitokemikalija spadaju antioksidansi i flavanoidi. Antioksidansi su tvari koje štite stanice od oksidacijskog djelovanja slobodnih radikala. Ti slobodni radikali mijenjaju strukturu drugih molekula čime izazivaju razne zdravstvene probleme, starenje organizma i oštećenja stanica. Antioksidansi mogu biti enzimske i neenzimske prirode. Bitni su i kod očuvanja meda jer svojim djelovanjem sprječavaju kvarenja koja su uzrokovana oksidativnim promjenama koje nastaju zbog djelovanja svjetlosti, topline i nekih metala. Flavanoidi imaju antioksidativni učinak, nalaze se u biljkama i vezani su uz proces fotosinteze pa su tako prisutni u voću, povrću, sjemenkama, cvijeću, ali i u čaju, vinu, medu i propolisu. Također, oni djeluju antimikrobno, inhibiraju razne enzime, imaju citotoksični antitumorni učinak te djeluju kao estrogeni (Cushnie, 2005).

2.4.9. HIDROKISMETILFURFURAL (HMF)

Hidroksimetilfurfural je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, a može nastati i u Maillardovim reakcijama. Njegova pojava i udio u medu ovise o vrsti meda, o pH-vrijednosti meda, o udjelu kiselina i vlage i o izloženosti meda svjetlosti (Spano i sur, 2005). U medu je prirodno prisutan u malim količinama. U svježem medu se njegova količina kreće ispod 1 mg/kg, ona raste ako je temperatura okoliša iznad 20°C i obično ne prelazi 10 mg/kg. Ako ipak prelazi tu vrijednost to može biti znak prekomjernog zagrijavanja prilikom prerade. Med koji je neprikladno skladišten također može imati povećani udio hidroksimetilfurfurala. Općenito nam visok udio hidroksimetilfurfurala u medu može pokazati je li neki med bio krivotvoren (Vahčić i Matković, 2009). Prema hrvatskom pravilniku maksimalna dozvoljena količina hidroksimetilfurfurala je 40 mg/kg. Iznimka su medovi s označenim

podrijetlom iz regija tropske klime i mješavine takvih medova koji mogu imati 80 mg/kg (NN 53/15).

2.5. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Osim kemijskog sastava, med ima brojna specifična fizikalna svojstva. Svojstva meda ovise o vrsti biljke iz koje se dobiva med, o temperaturi, udjelu vode itd. Fizikalna svojstva meda su kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna provodnost, optička aktivnost, indeks refrakcije i specifična masa (Škenderov i Ivanov, 1986). Neki sastojci meda utječu na određeno svojstvo pa tako udio vode utječe na viskoznost, indeks refrakcije i specifičnu masu. Udio ugljikohidrata utječe na optičku aktivnost, a udio mineralnih tvari na električnu vodljivost (Lazaridou i sur., 2004). Na fizikalna svojstva najviše utječu dekstrini. Oni medu daju posebna svojstva kao što su ljepljivost i gustoća. Pčele ne mogu probaviti dekstrine pa ne koriste med za prehranu.

2.5.1. VISKOZNOST

Viskoznost je fizikalno svojstvo meda koje označava stupanj likvidnosti, odnosno tekućeg stanja. Na viskoznost utječu različiti čimbenici kao što su kemijski sastav meda, medonosno bilje od kojeg nektar potječe, temperatura i broj i veličina kristala u medu. Kad govorimo o utjecaju kemijskog sastava na viskoznost meda, udio vode utječe na taj način da čim je on veći, viskoznost je manja. Temperatura isto tako utječe na viskoznost. Kako temperatura raste, tako se viskoznost meda smanjuje i obrnuto. Između ostalog, na viskoznost meda utječe količina i odnos monosaharida, oligosaharida, proteina i dr. Veći udio disaharida i trisaharida karakterizira i veću viskoznost meda. Zbog toga dvije vrste meda mogu imati različitu viskoznost iako imaju isti udio vode (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.2. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je prirodno svojstvo svakog meda i ne utječe na njegovu kvalitetu. Svaki med mora s vremenom prije ili kasnije kristalizirati. Med može kristalizirati za nekoliko tjedana do nekoliko godina, što ovisi o samoj vrsti meda. Do kristalizacije dolazi u trenutku kad monosaharid glukoza prelazi iz tekućeg stanja u čvrstu tvar (kristale). Glukoza gubi vodu koja postaje slobodna pa se povećava sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda. Takav med će biti skloniji fermentaciji i kvarenju. Drugi najzastupljeniji ugljikohidrat u medu – monosaharid

fruktoza i dalje ostaje u tekućem stanju i tvori tanak sloj oko kristala glukoze. Kristalizacija ovisi o omjeru glukoze i fruktoze i o stupnju koncentracije šećera. Što je u medu više glukoze, a manje fruktoze, kristalizacija je brža i obrnuto. Osim navedenog, kristalizacija ovisi i o udjelu minerala, organskih kiselina, proteina, o temperaturi skladištenja i o vlažnosti zraka. Med, koji se sprema u hladnim prostorijama, prije kristalizira. Što je veći udio vode u medu, to je manja mogućnost da će med kristalizirati. Tijekom kristalizacije med mijenja okus i boju, postaje svjetliji. Iako med ne gubi na kvaliteti, kristalizacija se nastoji izbjeći iz razloga što je takav med neprivlačan potrošačima. Postoje i medovi gdje je kristalizacija namjerno izazvana (kremasti med). Medljikovac, suncokretov med i maslačkov med će najbrže kristalizirati (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.3. HIGROSKOPNOST

Higroskopnost je svojstvo meda da upija vlagu iz zraka, pri čemu dolazi do povećanja količine vode u površinskom sloju meda. Med ima veliku viskoznost pa je gibanje apsorbirane vode s površinskih slojeva u unutrašnjost sporo i promjene koje nastaju zbog higroskopnosti očituju se uglavnom na površini. Proces je uvjetovan velikom količinom šećera. Voćni šećer (fruktoza) koji prevladava u medu je higroskopniji od grožđanog šećera. Upravo taj visoki udio fruktoze med čini higroskopnim (Vahčić i Matković, 2009). Maseni udio vode u medu raste kad ga čuvamo u vlažnom prostoru pa je tako higroskopnost važno fizikalno svojstvo za pčelare i potrošače meda. Posljedica je toga da je med podložniji fermentaciji i kvarenju (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.5.4. ELEKTRIČNA PROVODNOST

Električna provodnost je svojstvo neke tvari da provodi električnu struju. Mjerna jedinica je milisimens po centimetru (mS/cm), a mjeri se konduktometrom. Električna provodnost u medu definira se kao provodnost 20%-tne vodene otopine meda pri temperaturi od 20 °C gdje se 20% odnosi na suhu tvar meda (White i sur., 1963). Ona u medu ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina i što je taj udio veći, veća je i električna provodnost meda. Kako med sadrži malu količinu mineralnih tvari, tako je i električna provodnost u njemu prilično mala. U današnje vrijeme se u rutinskoj kontroli umjesto udjela pepela, provodi mjerenje električne provodnosti. Ono služi kao dobar kriterij za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca (Bogdanov i sur., 1999). Pravilnikom o medu definirano je da nektarni i miješani med moraju imati električnu provodnost najviše 0,8 mS/cm, a medljikovac i med kestena najmanje 0,8 mS/cm. Iznimke su

medovi eukaliptusa, vrijeska, planike, vrijesa, manuke, čajevca i lipe, zbog prirodno velikih varijacija u električnoj provodnosti (NN 53/15).

2.5.5. OPTIČKA AKTIVNOST

Vodena otopina meda ima sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti pa kažemo da je optički aktivna. Optička aktivnost je funkcija udjela pojedinih ugljikohidrata u medu. Fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza, svi disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (Škenderov i Ivanov, 1986). Nektarni med pokazuje negativnu optičku aktivnost jer zbog većeg sadržaja fruktoze zakreće svjetlost ulijevo. Za razliku od njega, medljikovac pokazuje pozitivnu optičku aktivnost jer zbog većeg udjela oligosaharida zakreće svjetlost udesno (Vahčić i Matković, 2009).

2.5.6. INDEKS REFRAKCIJE

Udio vode u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije. Mjeri se refraktometrom na principu loma svjetlosti koji prolazi kroz određenu otopinu. Mjerenje se najčešće provodi na temperaturi od 20 °C. Ako se mjeri na temperaturi višoj ili nižoj od 20 °C, refrakcijski koeficijent se značajno mijenja (National Honey Board, 2005).

2.5.7. SPECIFIČNA MASA

Specifična masa meda je odnos mase meda prema masi iste količine vode. Ovisi o udjelu vode u medu. Jedna litra meda teža je od 1 kg, zato što se u toj litri tekućine nalazi šećer. Što je med rjeđi, to je litra meda lakša i obrnuto. Specifična masa kvalitetnih vrsta meda veća je od 1,42. Na specifičnu masu meda može utjecati i medonosno bilje od kojeg nektar potječe (National Honey Board, 2005).

2.6. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Najvažnija senzorska svojstva meda su boja, okus i miris. Ona ovise o biljnom podrijetlu meda i o uvjetima tijekom prerade i skladištenja. Njihova analiza ima značajnu ulogu u definiranju ukupnih svojstava meda. Senzorska analiza je vrlo bitna za definiranje kvalitete meda. Ona može ukazati na različita patvorenja meda kao što je patvorenje dodavanjem šećera, dobivanje

meda hranjenjem pčela šećerom ili pak nepravilno deklariranje meda s obzirom na botaničko podrijetlo.

Boja meda ovisi o botaničkom podrijetlu. Može biti svijetložuta, žuta, smeđa do tamnosmeđa. Bagremov med je izrazito svijetle, skoro bijelo zelenkaste boje. Svjetlije boje su još i livadni med i med od djeteline, dok je med od lipe crvenkaste boje. Tamnožute boje je vrijesak, jantarnožute suncokretov med i med uljane repice, a med od kadulje je žućkasto smeđe boje. Tamnosmeđe boje je kestenov med, a osim njega tamnije boje su medljikovac i heljdin med. Nakon kristalizacije med posvijetli, ali potamni tijekom čuvanja.

Med ima više od pedeset spojeva koji mu daju karakterističan miris. Miris meda većinom ovisi o biljci od koje je dobiven. Čuvanjem ili zagrijavanjem on nestaje ili slabi jer su mirisne tvari lako hlapljive. Mirisne tvari mogu se podijeliti u tri skupine: karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), alkoholi i esteri. U mirisne spojeve spada i hidroksimetilfurfural (HMF).

Okus meda povezan je s mirisom, a slatkoća meda ovisi o udjelu i omjeru glukoze, fruktoze, aminokiselina, eteričnih ulja i organskih kiselina. Med može biti slatkog do gorkog okusa. Nakon fermentacije med poprima kiseli okus.

Aroma meda potječe od esencijalnih ulja, terpena, aromatičnih aldehida, diacetila, metilacetilkarbamata, hlapljivih i nehlapljivih kiselina. Kristalizacijom meda aroma slabi, a svježi med je aromatičniji (Vahčić i Matković, 2009).

2.7. NUTRITIVNA I LJEKOVITA SVOJSTVA MEDA

Med je namirnica koja pozitivno utječe na funkcioniranje ljudskog organizma i općenito na samo zdravlje čovjeka. Poboljšava rad svih organa, povećava imunitet, daje snagu organizmu te osigurava fizičku izdržljivost i psihičku stabilnost. Ima antiseptičko djelovanje pa povećava otpornost organizma na infekcije. Čisti krv od toksina, pomaže kod slabokrvnosti i gotovo je neizbježan kod liječenja prehlade. Preporučuje se i paralelna konzumacija meda i lijekova jer poboljšava apsorpciju i čini lijek djelotvornijim. Pomaže kod liječenja viroza jer jača otpornost organizma.

Med je iznimno hranjiva namirnica, ali je siromašniji od saharoze jer sadrži vodu. Dva puta je slađi od konzumnog šećera (saharoze). Za razliku od saharoze koja je disaharid i u organizmu se mora razgraditi na jednostavnije šećere fruktozu i glukozu, med je prirodni invertni šećer pa ga ne treba rastavljati. Glukoza se iz meda lako apsorbira u organizam čime ga ubrzano opskrbljuje energijom. Upravo zbog tog razloga je probavljiviji i pogodniji za ljudski organizam.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U ovom radu ispitivano je ukupno 27 uzoraka bagremovog i šumskog meda poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske iz 2016. godine:

- 14 uzoraka bagremovog meda
- 13 uzoraka šumskog meda (šumski med, medljikovac, medun)

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

3.2. METODE RADA

3.2.1. PRIPREMA UZORKA MEDA ZA ANALIZU

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

- Ako se med nalazi u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa štapićem ili se protrese.
- Ako je med granuliran, zatvorena posuda s uzorkom stavi se u vodenu kupelj i zagrijava 30 minuta na temperaturi od 60°C, a prema potrebi i na temperaturi od 65°C. U toku zagrijavanja može se promiješati štapićem ili kružno protresti, a zatim brzo ohladiti.
- Med se ne zagrijava ako se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfural (HMF).
- Ako med sadržava strane tvari, kao što su vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40°C, a potom se procijedi kroz tkaninu koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.
- Ako je med u saću, saće se otvori, procijedi kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60°C , a prema potrebi zagrijava se 30 minuta i na temperaturi od 65°C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo ohladi.
- Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se odstrani.

3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA VODE U MEDU

Uzorak pripremimo na način koji je potreban i opisan kod pripreme uzorka za analizu. Zatim pri stalnoj temperaturi od 20°C pomoću refraktometra odredimo indeks refrakcije. Na temelju izmjerenog indeksa refrakcije izračuna se količina vode (% m/m) uz pomoć tablice za proračun udjela vode u medu (IHC, 2009).

Kad indeks refrakcije određujemo na temperaturi koja nije jednaka 20°C, u obzir moramo uzeti i korekciju temperature:

- temperatura viša od 20°C – dodati 0,00023 za svaki °C
- temperatura do 20°C – oduzeti 0,00023 za svaki °C

3.2.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI MEDA

Uzorak pripremimo na način koji je potreban i opisan kod pripreme uzorka za analizu. Pomoću konduktometra mjerimo električnu provodnost 20%-tne otopine meda. Određivanje se bazira na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti.

Pri temperaturi od 20°C pomoću otopine KCl standardiziramo konduktometar. Otopi se 20 g meda u destiliranoj vodi, prebaci se u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ulije se 40 mL pripremljene otopine u posudu i stavi u vodenu kupelj termostatiranu na 20°C. Elektroda se ispere preostalim dijelom otopine, uroni u posudu s otopinom uzorka i očita se električna provodnost nakon što je postignuto 20°C (IHC, 2009).

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$S_H = K \times G$$

gdje je:

S_H - električna otpornost meda $(mS\ /\ cm)$

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

G – provodnost (mS)

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

3.2.4. ODREĐIVANJE KISELOSTI MEDA

Uzorak pripremimo na način koji je potreban i opisan kod pripreme uzorka za analizu. Pripremljeni uzorak se titrira, uz fenoftalein, otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida (NaOH) do pojave svijetlo ružičaste boje (IHC, 2009).

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

$$Kiselost = 10\ x\ V$$

gdje je:

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

3.2.5. ODREĐIVANJE UDJELA HIDROKSIMETILFURFURALA

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

REAGENSI:

a) Otopina p-toluidina

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

b) Otopina barbiturne kiseline

500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Tikvicu začepimo i lagano otapamo sadržaj tikvice zagrijavanjem u vodenoj kupelji. Zatim se tikvica ohladi na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

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

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

POSTUPAK:

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

ODREĐIVANJE:

U dvije epruvete se otpipetira po 2 mL otopine uzorka i u obje se doda 5 mL otopine p-toluidina. Doda se 1 mL vode u jednu epruvetu i ta epruveta nam služi kao slijepa proba. U drugu epruvetu se doda 1 mL otopine barbiturne kiseline uz lagano miješanje. Reagensi se dodaju bez prekida. Cijeli postupak se mora završiti za 1 do 2 minute. Kada intenzitet boje dosegne svoj maksimum (nakon 3 do 4 minute), očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm.

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

$$HMF = \frac{192\ x\ A\ x\ 10}{m}$$

pri čemu je:

A- apsorbancija

192- faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m- masa meda (g)

Udio HMF-a se izražava u mg/kg.

3.2.6. ODREĐIVANJE REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA

Metoda se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom pomoću otopine reducirajućih šećera iz meda. Kao indikator se upotrebljava metilensko modro bojilo (IHC, 2009).

REAGENSI:

1. Fehlingova otopina

Otopina A: otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ($CuSO_4$ x $5H_2O$) i tome se doda destilirana voda do jedne litre. Otopina se pripremi 24 sata prije titracije.

Otopina B: otopi se 346 g kalijeva natrijeva tartarata ($C_4H_4KNaO_6$ x $4H_2O$) i 100 g natrijeva hidroksida (NaOH) u 1 litri destilirane vode. Nakon toga otopina se filtrira.

2. Standardna otopina invertnog šećera (10 g/L vode):

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

3. Otopina metilenskog modrog bojila

U destiliranoj vodi se otopi 2 g metilenskog modrog bojila. Nakon toga se razrijedi vodom do jedne litre.

4. Stipsa (otopina stipse):

Pripremi se hladno zasićena otopina [$K_2SO_4Al_2(SO_4)_3$ x $24H_2O$] u vodi. Uz stalno miješanje štapićem dodaje se amonijev hidroksid tako dugo dok otopina ne postane alkalna, a to se utvrđuje lakmus papirom. Zatim se pusti da se otopina slegne, provodi se ispiranje vodom uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfate. To se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak vode se odlije, a preostala pasta pohrani u boci s brušenim zatvaračem.

PRIPREMA UZORKA:

Postupak I. - primjenjiv na med s talogom:

a) Izvaže se 25 g (W_1) homogeniziranoga meda i prenese u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. Doda se 5 mL stipse i tikvica se nadopuni vodom do oznake, pri temperaturi od 20°C. Nakon toga se otopina filtrira.
b) Otpipetiramo 10 mL uzorka pod a) u odmjernu tikvicu od 500 mL i nadopunimo destiliranom vodom do oznake na tikvici (razrijeđena otopina meda).

Postupak II. :

a) Izvaže se 2 g (W_2) homogeniziranoga meda, prenese u odmjernu tikvicu volumena 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se nadopuni vodom do oznake (otopina meda).
b) Odmjeri se 50 mL otopine meda pod a) i njoj dodamo destilirane vode do 100 mL (razrijeđena otopina meda).

STANDARDIZACIJA FEHLINGOVE OTOPINE:

Fehlingova otopina se standardizira tako da se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i 5 mL Fehlingove otopine B, nakon čega se te otopine pomiješaju. Takva pripremljena otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera dodanoga u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g/L).

PRETHODNA TITRACIJA:

Dodavanjem određene količine vode prije početka titracije postiže se da je ukupni volumen tvari koja reagira na kraju redukcijske titracije 35 mL. Pravilnikom za med propisuje se više od 60% reduciranih šećera (računatih kao invertni šećer) zbog čega je potrebno prvo napraviti titraciju kako bi se utvrdio točan volumen vode koji se dodaje da bi se u postupku analize osigurala redukcija pri stalnom volumenu. Volumen potrebne količine vode dobiva se odbijanjem potrošenog volumena razrijeđene otopine meda u prethodnoj titraciji.

5 mL Fehlingove otopine A prenese se u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu od 50 mL, doda se 5 mL Fehlingove otopine B, 7 mL destilirane vode, malo plovučca i 15 mL razrijeđene otopine meda iz birete. Pripremljena mješavina zagrijava se do vrenja, pa dvije minute polako vrije i za to vrijeme doda se 1 mL 0,2 %-tne otopine metilenskog modrog bojila. Titracija se završi za tri minute, ponovnim dodavanjem razrijeđene otopine meda sve dok ne iščezne boja indikatora. Potrošeni volumen razrijeđene otopine meda koji je potpuno reduciran obilježava se s "X mL".

ODREĐIVANJE:

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

IZRAČUNAVANJE:

Invertni šećer izražava se u g/100 g (%) i izračunava prema sljedećoj formuli:

- postupak I.

$$C = \frac{25}{W_1} x \frac{100}{Y_1}$$

- postupak II.

$$C = \frac{25}{W_2} x \frac{100}{Y_2}$$

pri čemu je:

C- invertni šećer (g)

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

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

3.2.7. ODREĐIVANJE UDJELA SAHAROZE

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

REAGENSI:

- Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
- standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reducirajućih šećera
- solna kiselina c (HCl) = 6,34 mol/L
- otopina natrijeva hidroksida c (NaOH) = 5 mol/L
- 2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila (2 g/L)

PRIPREMA UZORKA:

2 g homogeniziranog meda se odvaže i prenese u odmjernu tikvicu. Zatim se otopi u destiliranoj vodi nakon čega se tikvica nadopuni vodom do volumena 200 mL (otopina meda).

HIDROLIZA UZORKA:

U odmjernu tikvicu od 100 mL prenese se 50 mL otopine meda i sadržaju tikvice se doda 25 mL destilirane vode. Takav pripremljeni uzorak zagrijava se do temperature od 65°C u kipućoj vodenoj kupelji. Potom se tikvica izvadi iz kupelji i doda joj se 10 mL solne kiseline. Otopinu hladimo 15 minuta. Nakon toga, podesimo temperaturu na 20°C i neutraliziramo otopinu otopinom 5 mol NaOH/L, uz upotrebu lakmus papira kao indikatora. Ponovno je ohladimo (20°C) te se tikvica nadopuni vodom do volumena 100 mL (razrijeđena otopina meda).

ODREĐIVANJE:

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

IZRAČUNAVANJE:

Najprije izračunamo postotak invertnog šećera nakon inverzije. Pri tom računanju koristi se formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

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

masa saharoze, g/100 g = (količina invertnog šećera nakon inverzije - količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95

4. REZULTATI

Tablica 1. Rezultati kemijske analize bagremovog meda

Uzorak	maseni udio vode (%)	električna provodnost (mS/cm)	kiselost (mmol/kg)	maseni udio HMF -a (mg/kg)	maseni udio reducirajućih šećera (%)	maseni udio saharoze (%)
1	19,56	0,1595	12,05	2,05	68,22	1,16
2	17,12	0,1244	8,32	8,14	64,15	2,50
3	16,20	0,1066	8,85	2,24	63,24	3,20
4	16,56	0,2110	11,04	1,16	64,47	1,58
5	15,36	0,1815	13,52	0,74	67,38	2,09
6	18,20	0,1402	9,97	5,61	64,85	2,05
7	15,47	0,1078	8,99	1,96	63,57	3,50
8	15,47	0,1075	8,10	2,57	60,51	4,77
9	16,93	0,1540	11,12	1,82	67,92	1,62
10	15,84	0,1218	10,12	1,38	66,51	3,01
11	15,00	0,1282	8,15	6,79	65,59	2,47
12	15,88	0,1303	10,03	2,16	66,13	2,53
13	16,60	0,1428	9,22	5,58	63,15	2,48
14	15,53	0,1175	9,21	6,01	62,43	2,98
prosječna vrijednost	16,41	0,1381	9,91	3,44	64,87	2,57
standardna devijacija	1,25	0,0302	1,58	2,43	2,23	0,91
koeficijent varijabilnosti (%)	7,60	21,8365	15,90	70,45	3,44	35,60
zahtjevi Pravilnika	<20	<0,8	<50	<40	>60	<10

Tablica 2. Rezultati kemijske analize šumskog meda

Uzorak	maseni udio vode (%)	električna provodnost (mS/cm)	kiselost (mmol/kg)	maseni udio HMF -a (mg/kg)	maseni udio reducirajućih šećera (%)	maseni udio saharoze (%)
1	17,40	0,9080	25,97	1,77	56,48	1,67
2	17,80	1,2240	21,97	0,31	51,46	1,48
3	16,40	1,8150	36,04	1,14	53,96	1,28
4	16,56	1,1220	32,38	2,05	56,44	1,56
5	17,04	1,0430	25,10	0,94	53,48	1,42
6	17,76	1,0620	25,84	0,39	52,70	1,34
7	17,04	1,1080	32,03	0,62	62,40	1,13
8	16,72	1,0820	27,13	0,59	56,27	1,81
9	16,20	1,1120	23,60	0,67	55,58	1,86
10	17,64	1,2800	32,32	1,00	62,64	1,49
11	16,16	0,9620	33,23	0,48	62,76	1,41
12	15,36	1,1990	17,14	0,18	48,70	1,37
13	17,04	1,0810	30,68	1,58	55,18	1,67
prosječna vrijednost	16,86	1,1537	27,96	0,90	56,00	1,50
standardna devijacija	0,72	0,2224	5,36	0,59	4,35	0,21
koeficijent varijabilnosti (%)	4,26	19,2734	19,18	65,16	7,77	14,02
zahtjevi Pravilnika	<20	>0,8	<50	<40	>45	<5

5. RASPRAVA

Vrijednosti za fizikalno – kemijske parametre koje smo određivali u ovom radu prikazane su u *Tablici 1.* i *Tablici 2.* U *Tablici 1.* prikazani su rezultati koje smo dobili analizom bagremovog meda iz 2016. godine , a u *Tablici 2.* rezultati koje smo dobili analizom šumskog meda (medljikovac, medun) iz 2016. godine. Fizikalno – kemijski parametri koje smo određivali su: maseni udio vode, električna provodnost, kiselost, maseni udio hidroksimetilfurfurala, maseni udjeli reducirajućih šećera te maseni udio saharoze. U tablicama se, uz dobivene vrijednosti, nalaze i prosječna vrijednost, standardna devijacija, koeficijent varijabilnosti i zahtjevi Pravilnika o medu.

U analiziranim uzorcima bagremovog meda maseni udio vode kretao se u rasponu od 15,00% do 19,56%, dok prosječna vrijednost masenog udjela vode iznosi 16,41%. Vrijednosti masenog udjela vode koje su dobivene za svih 14 uzoraka bagremovog meda zadovoljavaju uvjet koji je postavljen Pravilnikom o medu, koji govori da med smije sadržavati najviše 20% vode. Šarić i suradnici (2008) proveli su istraživanje za medove iz 2003., 2004. i 2005. godine i redom su dobiveni rezultati za maseni udio vode u medu: 15,4%, 16,3% i 16,1%. Na temelju ovih podataka možemo vidjeti da medovi iz 2003. godine imaju nešto manji maseni udio vode u usporedbi s medovima iz 2004., 2005. i 2016. godine gdje ne vidimo značajnijih razlika. S druge strane, u uzorcima šumskog meda (meduna, medljikovca) koje smo analizirali, maseni udio vode kretao se u rasponu od 15,36% do 17,80%, a prosječna vrijednost masenog udjela vode je 16,86%. Također i u ovom slučaju svih 13 uzoraka šumskog meda zadovoljavaju uvjet koji je postavljen Pravilnikom jer sadrže manje od 20% vode. Koeficijent varijabilnosti u uzorcima bagremovog meda je umjeren i iznosi 7,60%, dok je u uzorcima šumskog meda on još niži i iznosi 4,26%.

Električna provodnost bagremovih medova kretala se između 0,1066 mS/cm i 0,2110 mS/cm, a prosječna vrijednost iznosi 0,1381 mS/cm. Prema Pravilniku o medu električna provodnost bagremovog meda mora biti manja od 0,8 mS/cm pa svi uzorci zadovoljavaju uvjete koji su postavljeni Pravilnikom. Koeficijent varijabilnosti u uzorcima bagremovog meda iznosi 21,84%. Šarić i suradnici (2008) proveli su istraživanje s medovima iz 2003. koji su imali prosječnu vrijednost električne provodnosti 0,20 mS/cm, s medovima iz 2004. godine čija je električna provodnost iznosila 0,17 mS/cm i medovima iz 2005. godine koji su imali prosječnu vrijednost

električne provodnosti 0,15 mS/cm. Prema tome, medovi iz 2003. godine imaju najveću vrijednost električne provodnosti, a medovi iz 2016. godine najmanju vrijednost. Međutim, isti Pravilnik nam govori da električna provodnost šumskog meda (medun, medljikovac) mora biti najmanje 0,8 mS/cm. Kod uzoraka šumskog meda, ona se kreće u rasponu od 0,9080 mS/cm do 1,8150 mS/cm, dok je prosječna vrijednost 1,1537 mS/cm. Prema tome, svih 13 uzoraka šumskog meda zadovoljavaju uvjete koji su postavljeni Pravilnikom o medu. Koeficijent varijabilnosti za uzorke šumskog meda je vrlo sličan kao i kod bagremovog meda i iznosi 19,27%.

Vrijednosti kiselosti prema Pravilniku ne smiju prelaziti 50 mmol/kg. U ispitivanim uzorcima bagremovog meda kiselost se kreće od 8,10 mmol/kg do 13,52 mmol/kg, a prosječna vrijednost za kiselost iznosi 9,91 mmol/kg. U istraživanjima koja su provedena, medovi iz 2003. godine imali su prosječnu vrijednost kiselosti 8,4 mmol/kg, medovi iz 2004. godine 7,3 mmol/kg, a oni iz 2005.godine 7,6 mmol/kg. Vidimo da postoje značajne razlike u kiselosti medova ovisno o godini u kojoj su se provodila istraživanja. U šumskom medu je kiselost nešto veća i kreće se od 17,14 mmol/kg do 36,04 mmol/kg, a prosječna vrijednost je 27,96 mmol/kg. Niti jedan uzorak, od ukupno 27 uzoraka bagremovog i šumskog meda, ne prelazi vrijednost od 50 mmol/kg čime su zadovoljeni uvjeti koji su postavljeni Pravilnikom o medu. Koeficijent varijabilnosti, koji nam govori o razlikama između uzoraka meda, za šumski med iznosi 19,18%, a za bagremov med 15,90%.

Maseni udio HMF- a u uzorcima bagremovog meda iznosio je između 0,74 mg/kg i 8,14 mg/kg, dok je prosječna vrijednost masenog udjela hidrokismetilfurfurala 3,44 mg/kg ili 3,44%. Šarić i suradnici (2008) proveli su istraživanje i prosječna vrijednost masenog udjela HMF-a za medove iz 2003. godine iznosila je 7,2%, za medove iz 2004. godine ta vrijednost iznosila je 4,7% i za medove iz 2005. godine iznosila je 36,5%. Primjećujemo da se rezultati za maseni udio HMF-a značajno razlikuju, on je bio najveći za medove u 2005. godini. U šumskom medu maseni udjeli HMF-a kreću se u rasponu od 0,18 mg/kg do 2,05 mg/kg, a prosječna vrijednost iznosi 0,90 mg/kg. Svih 27 analiziranih uzoraka bagremovog i šumskog meda zadovoljavaju uvjet koji je postavljen Pravilnikom, koji govori da maseni udio hidrokismetilfurfurala smije iznositi najviše 40 mg/kg. Koeficijenti varijabilnosti su dosta visoki i za uzorke bagremovog meda, gdje on iznosi 70,45%, i za uzorke šumskog meda u kojima je koeficijent varijabilnosti 65,16%.

U ispitivanim uzorcima bagremovog meda maseni udio reducirajućih šećera iznosio je od 60,51% do 68,22%, a prosječna vrijednost 64,87%. Pravilnik o medu zahtijeva da ta vrijednost bude veća od 60,00% pa svi uzorci zadovoljavaju dani uvjet. U istraživanjima koje su proveli Šarić i suradnici (2008), medovi iz 2003. godine imaju prosječnu vrijednost masenog udjela reducirajućih šećera 71,5%, medovi iz 2004. godine 69,6%, a oni iz 2005. godine 67,4%. Postoje razlike u masenom udjelu reducirajućih šećera. Medovi iz 2016. godine imaju prosječno najniži maseni udio reducirajućih šećera, dok medovi iz 2003. godine pokazuju nešto viši maseni udio reducirajućih šećera. U analiziranim uzorcima šumskog meda vrijednost udjela reducirajućih šećera kretala se od 48,70% do 62,76%, a prosječna vrijednost iznosi 56,00%. Pravilnik o medu je u ovom slučaju nešto drugačiji od onog za bagremov med, pa tako šumski med (medun, medljikovac) mora sadržavati najmanje 45,00% reducirajućih šećera i svih 13 uzoraka šumskog meda zadovoljavaju taj uvjet. Koeficijent varijabilnosti je umjeren i on za uzorke bagremovog meda iznosi 3,44%, a za uzorke šumskog meda 7,77%.

Pravilnik o medu govori da bagremov med smije sadržavati najviše 10,00% saharoze, a šumski med (medun, medljikovac) najviše 5,00%. Vrijednost masenog udjela saharoze za uzorke bagremovog meda kretala se u rasponu od 1,16% do 4,77%, a prosječna vrijednost iznosi 2,57% što je u skladu s Pravilnikom o medu. Ispitivani medovi iz 2003. godine imali su prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 4,3%, medovi iz 2004. godine 4,9%, dok su medovi iz 2005. godine imali prosječnu vrijednost masenog udjela saharoze 2,4%. Postoje razlike u masenom udjelu saharoze ovisno o razdoblju kad je provedeno istraživanje. Maseni udio saharoze u analiziranim uzorcima šumskog meda kreće se od 1,13% do 1,67%, a prosječna vrijednost je 1,50% i svi uzorci zadovoljavaju uvjet koji je propisan Pravilnikom. Koeficijent varijabilnosti je u uzorcima šumskog meda značajnije niži (14,02%) nego u uzorcima bagremovog meda (35,60%).

6. ZAKLJUČAK

Provedeno je istraživanje fizikalno – kemijskih parametara u 14 uzoraka bagremovog meda i 13 uzoraka šumskog meda prikupljenih na području Republike Hrvatske u 2016. godini. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti:

- Maseni udio vode prema Pravilniku o medu ne smije biti veći od 20% i svi analizirani uzorci bagremovog i šumskog meda zadovoljavaju taj uvjet.
- Električna provodnost kod 14 uzoraka bagremovog meda zadovoljava zahtjev Pravilnika o medu, koji kaže da je najveća dopuštena vrijednost električne provodnosti 0,8 mS/cm. S druge strane, električna provodnost šumskog meda (medun, medljikovac) mora biti najmanje 0,8 mS/cm te svi ispitivani uzorci zadovoljavaju dani uvjet.
- Pravilnikom o medu pripisano je da vrijednosti kiselosti ne smiju prelaziti 50 mmol/kg i niti jedan od ukupno 27 uzoraka bagremovog i šumskog meda ne prelazi tu vrijednost.
- Zahtjev Pravilnika o medu o masenom udjelu hidroksimetilfurfurala zadovoljavaju svi uzorci bagremovog i šumskog meda jer svi imaju udio HMF-a niži od 40 mg/kg.
- Svi uzorci bagremovog meda imaju više od 60 grama reducirajućih šećera na 100 grama meda i u skladu su sa zahtjevima Pravilnika o medu. Također, i uzorci šumskog meda (medun, medljikovac) zadovoljavaju uvjet Pravilnika jer imaju više od 45 grama reducirajućih šećera na 100 grama meda.
- Maseni udio saharoze prema Pravilniku o medu mora biti niži od 10% u bagremovom medu i niži od 5% u šumskom medu te ga svi uzorci ispunjavaju.

7. LITERATURA

Anupama, D., Bhat, K.K., Sapna, V.K. (2003) Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International* **36**: 183-191.

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

Barhate, R. S., Subramanian, R., Nandini, K. E., Hebbar, H. U. (2003) Processing of honey using polymeric microfiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Food Engineering* **60**: 49-54.

Bogdanov, S., Lüllmnn, C., Martin, P. (1999) Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* **90**: 108-125.

Codex Alimentarius Commission (2001) Revised Codex Standard for Honey, *Codex STAN 12-1981, Rev.1 (1987), Rev.2 (2001)*

Cushnie, T.P.T., Lamb, A.J. (2005) Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents* **26**: 343-356.

Hermosin, I., Chicon, R.M., Cabezudo, M.D. (2003) Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry* **83**: 263-268.

Hernandez, O.M., Fraga, J.M.G., Jimenez, A.I., Jimenez, F., Arias, J.J. (2004) Characterisation of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry* **43**: 261-271.

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <www.ihc-platform.net> Pristupljeno lipanj, 2017.

Janković, A. (1979) Pčelinji proizvodi- hrana i lek, 3. izd., Nolit, Beograd.

Krell, R. (1996) Value-added products from bee keeping. Ch. 2. FAO Agricultural Services Bulletin No. 124.

Lazaridou, A., Biliaderis, C.G., Bacandritsos, N., Sabatini, A. G. (2004) Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering* **64**: 9-21.

Ledić I. (2008) Fizikalno – kemijska svojstva meda. Diplomski rad. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet.

Munoz, E., Palmero, S. (2005): Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. *Food Chemistry* **52**: 313-319.

National Honey Board (2005) A Reference Guide to Nature's Sweetener, Colorado, USA. <www.honey.com> Pristupljeno ožujak, 2017.

Persano Oddo, L., Piro, R. (2004) Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie* **35**: Suppl.1. 38-81 28

Petrović Jojriš, N. (1979) Pčele i medicina (preveo Đeranović, A.) Nolit, Beograd

Pohl, P. (2009) Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry* **28:** 117–128.

Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53**, Zagreb (NN 53/15).

Sajko, K., Odak, M., Bubalo, D., Dražić, M., Kezić, N. (1996) Razvrstavanje meda prema biljnom podrijetlu uz pomoć peludne analize i električne provodljivosti. *Hrvatska pčela.* **10**: 193-196.

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

Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., Rege, D.V. (1997): Handbook of indices of food quality. Woodhead Publishing Limited, *Cambridge*, 358-379.

Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M.I., Piu, P.C., Scanu, R., Tapparo, A., Sanna, G. (2005) An RP-HPLC determination of 5-hydroximethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. *Talanta* **68**: 1390-1395.

Šarić, G., Matković, D., Hruškar, M., Vahčić, N. (2008) Characterization and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. Food Technology and Biotechnology **46**

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

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

Vahčić, N., Matković,D. (2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda. <http://www.pcelinjak.hr> Pristupljeno svibanj, 2017.

Zamora, M.C., Chirife, J. (2004) Determination of water activity change due to crystallization in honey from Argentina. *Food Control* **38**: 342-347.

White, J. W., Subers, M.H., Schepartz, A. I. (1963) The identification of inhibine, the antibacterial factor in honey, as hydrogen peroxide and its origin in honey glucoseoxidase system. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)* **73**: 57-70.

Izjava o izvornosti

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

Andreja Pšjanec

ime i prezime studenta