Autentičnost meda

Miljević, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:621270

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Ivana Miljević

Autentičnost meda

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Kontrola kakvoće hrane

Autentičnost meda

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Flanjak

Studentica: Ivana Miljević MB: 3632/12

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Flanjak

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

Sažetak:

Med je sladak proizvod kojeg proizvode medonosne pčele iz nektara biljaka i/ili medne rose. U med ne smiju biti dodani nikakvi sastojci niti se smije neka njegova sastavnica ukloniti. Med ne smije imati neprihvatljiv okus, miris ili poprimiti strane tvari tijekom prerade i skladištenja. Ne smije početi fermentirati niti se smije zagrijavati ili obrađivati u tolikoj mjeri da se njegov sastav promijeni i kvaliteta umanji. Autentičnost meda promatra se sa dva aspekta, autentičnost proizvodnje i autentičnost u pogledu deklariranja. Dokazivanje autentičnosti proizvodnje odnosi se na provjeru uvjeta proizvodnje i daljnje prerade meda te provjeru dodatka šećernih sirupa u med. Dokazivanje autentičnosti u pogledu deklariranja odnosi se na provjeru opisa odnosno navođenje botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda, a određuje se kombinacijom metoda koje uključuju senzorsku i peludnu analizu te određivanje fizikalno-kemijskih parametara. U novije vrijeme koriste se moderne instrumentalne tehnike u kombinaciji sa statističkim tehnikama kako bi se pronašli markeri botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda.

Ključne riječi: med, autentičnost, uvjeti proizvodnje, prerada, botaničko podrijetlo, zemljopisno podrijetlo

Authenticity of honey

Summary:

Honey is a sweet substance produced by the honeybees from nectar and/or honeydew. Honey must not contain any added ingredients nor any of its' natural components may be removed. Honey must have appropriate aroma and flavour for particular honey type. Processing and storage must be in adequate conditions in order to retain its' quality and minimise degradation process. Authenticity of honey is estimated through production authenticity and denomination authenticity. Production authenticity implies to the determination of production and processing conditions and detection of added sugar syrups into honey. Authenticity with respect of denomination includes determination of botanical and geographical origin of honey. Classical botanical origin determination procedure includes a combination of three complementary methods: sensory, physico-chemical and pollen analysis. Recenty, modern instrumental techniques in combination with statistical methods are used to find chemical markers for botanical and geographical origin of honey.

Keywords: honey, authenticity, production conditions, processing, botanical origin, geographical origin

Sadržaj

1. UVOD 1

2. GLAVNI DIO 3

2.1. KEMIJSKI SASTAV I FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA 4

2.2. AUTENTIČNOST MEDA 6

2.2.1. Autentičnost proizvodnje 6

2.2.1.1. Zagrijavanje meda 6

2.2.1.2. Filtriranje meda 7

2.2.1.3. Količina vode u medu i utjecaj na kvalitetu meda 7

2.2.1.4. Krivotvorenje meda dodatkom šećera 8

2.2.1.5. Krivotvorenje dodatkom bojila 12

2.2.2. Autentičnost u pogledu deklariranja 13

2.2.2.1. Određivanje botaničkog podrijetla meda 13

2.2.2.2. Određivanje zemljopisnog podrijetla meda 16

3. ZAKLJUČAK 18

4. LITERATURA 20

1. UVOD

Budući da je med prirodni proizvod njegova je cijena vrlo visoka te je zbog toga česta meta krivotvorenja. Otvaranje međunarodnih tržišta i globalna konkurencija razlog je više za sve učestalije prijevare (Bogdanov i Martin, 2002.). Kvaliteta meda je definirana internacionalnim i nacionalnim standardima (Bogdanov, 2007.).

Autentičnost meda promatra se sa dva aspekta: autentičnost u pogledu proizvodnje i autentičnost u pogledu deklariranja. Procesiranje meda može dovesti do promjene njegove kvalitete. Pri zagrijavanju gubi se dio hlapivih sastojaka, raste udio hidroksimetilfurfurala (HMF), smanjuje se enzimska aktivnost i raste intenzitet boje. Filtriranje meda otežava peludnu analizu zbog gubitka peludnih zrnaca, a samim time otežano je određivanje botaničkog i geografskog podrijetla (Ruoff i Bogdanov, 2004.). Voda je drugi najvažniji sastojak meda i njen udio u medu ne smije prelaziti 20 %. Visoka vlažnost uzrok je fermentacije meda, a visoka temperatura pri skladištenju također može uzrokovati fermentaciju (Bogdanov i Martin, 2002.). Najvažnije pitanje autentičnosti zauzima krivotvorenje meda dodatkom šećernih sirupa različitog podrijetla (Bogdanov, 2007.). Med se može krivotvoriti jeftinijim sladilima kao što su: kukuruzni sirup (CS), visoko fruktozni kukuruzni sirup (HFC), invertni sirup (IS) i visoko fruktozni inulin sirup (HFIS) (Ruoff i Bogdanov, 2004.). Kada se govori o provjeri autentičnosti u pogledu deklariranja, provjerava se ispravnost navođenja botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda, odnosno sukladnost sa deklaracijom (Bogdanov, 2007.).

Cilj ovog rada je dati pregled metoda i analiza koje se koriste pri dokazivanju autentičnosti meda.

2. GLAVNI DIO

2.1. KEMIJSKI SASTAV I FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Med je glavni i najdostupniji pčelinji proizvod te prvo sladilo koje je čovjek koristio, i ne može se proizvesti industrijskim putem. Ugljikohidrati su glavne komponente meda, zastupljeni u rasponu od 75 do 80 %. Prevladavaju jednostavni šećeri ili monosaharidi glukoza (22,9 - 40,7 %) i fruktoza (30,9 - 44,3 %), a identificirani su i disaharidi, trisaharidi i oligosaharidi u manjoj količini. Omjer glukoze i fruktoze bitan je za određivanje botaničkog podrijetla meda (Ball, 2007.). Kristalizacija je prirodno svojstvo meda koje podrazumijeva prelazak meda iz tekućeg u kristalizirano stanje. Veličina nastalih kristala i sama brzina kristalizacije funkcija su sadržaja vode, temperature te odnosa fruktoze i glukoze. Kristalizacija se najbrže odvija na temperaturi od 14 °C. Temperaturni raspon u kojem je kristalizacija usporena su temperature niže od 5 °C i više od 25 °C (Grujić i Popov-Raljić, 2007.; Pčelarstvo Antolčić, 2010.). Higroskopnost tj. sposobnost upijanja vlage posljedica je visokog sadržaja ugljikohidrata u medu. Pri skladištenju meda treba dobro paziti na uvjete u kojima se skladišti jer lako i brzo upija vanjske mirise. Čuvati ga treba u zatvorenim posudama na sobnoj temperaturi na tamnom i suhom mjestu. Ukoliko se čuva na temperaturama od 5 do 10 °C med može dugo sačuvati svoja svojstva. Skladištenje meda pri temperaturi od 11 do 21 °C predstavlja najnepovoljnije uvjete zbog razvoja osmofilnih kvasaca koji se nalaze u medu (Pčelarstvo Antolčić, 2010.). Drugi najvažniji sastojak meda sa udjelom od 15 do 23 % je voda. Sadržaj vlage u medu utječe na viskoznost, okus, gustoću, indeks refrakcije (White i Donner, 1980.). Udio organskih kiselina u medu iznosi od 1 do 4 %. Med je kisele prirode sa pH vrijednošću od 3,0 do 6,5. Glavna kiselina u medu je glukonska kiselina, a identificirane su još i mravlja, oksalna, limunska, jantarna, mliječna, vinska, maslačna, jabučna i druge kiseline (Ball, 2007.). Povećana kiselost može biti indikator početka kvarenja meda ili starog meda. Udio mineralnih tvari kreće se u rasponu od 0,02 - 1,03 % (Ball, 2007.). Kalij je glavni element pronađen u medu pored mnogih drugih elemenata koji su potrebni organizmu. Med bogatiji mineralnim tvarima tamnije je boje. Vitamini su u medu prisutni u vrlo malim količinama. U medu se nalaze B_1, B_2, B_3, B_5, B_6, E, K, C i karoten (Pčelarstvo Antolčić, 2010.). Količina proteina meda ovisi o botaničkom podrijetlu. U medu ima jako malo prisutnih aminokiselina, ali su skoro sve esencijalne za čovjeka. Stvaraju ih pčele ili potječu iz cvijetnog praha i nektara (Pčelarstvo Antolčić, 2010.). Prirodne boje nektara su odgovorne za boju meda, a to su: karoten, tanini, ksantofil, klorofil i fenolne komponente (Ball, 2007.). Raspon boja meda

ide od gotovo prozirne, žućkaste, zlatne, smeđe pa sve do zagasito tamne boje (**Slika 1**). Boja meda je jedan od faktora koji određuje njegovu cijenu na tržištu, a i prihvatljivost od strane potrošača. Okus, aroma, miris, konzistencija i boja ovise o njegovom sastavu. Viskoznost je još jedno svojstvo meda i odgovorna je za reološka svojstva (Bogdanov, 2007.; Pčelarstvo Antolčić, 2010.).

Med ima mnogo pozitivnih učinaka na zdravlje ljudi kao što su: antibakterijska svojstva, antioksidativna aktivnost, aktivator imunosustava, antimutageno i antikancerogeno svojstvo te je idealan energetski proizvod. Međtuim, dužim skladištenjem meda dolazi do degradacije kakvoće i smanjenja ljekovitih svojstava (Bogdanov, 2007.; Pčelarstvo Antolčić, 2010.).



Slika 1 Raspon boja meda (Beekeeping, 2016.)

2.2. AUTENTIČNOST MEDA

Autentičnost meda je od velike važnosti za potrošače i za industriju. Iako krivotvorenje meda nije zdravstveni problem, ono negativno utječe na prodaju jer se smanjuje povjerenje kupaca. Pojava krivotvorenja meda pojavila se 70-tih godina prošlog stoljeća kada se visoko fruktozni sirup počeo koristiti u prehrambenoj industriji. Najčešći razlog krivovorenja je znatno viša cijena meda na tržištu u odnosu na konzumni šećer (Mehryar i Esmaiili, 2011.).

2.2.1. Autentičnost proizvodnje

Pri procesu proizvodnje med ne smije biti podvrgnut procesima koji bi mu mogli narušiti kvalitetu ili promijeniti njegov sastav. U med ne smije biti dodano ništa, uključujući konzervanse, prirodne ili umjetne boje, aromatizirajuća sredstva ili bilo koja druga tvar koja nema podrijetlo iz meda. Također, niti jedna komponenta prirodno prisutna u medu ne smije se iz njega izdvojiti (Codex Alimentarius Commission, 2001.; Council of the European Union, 2002.; MPRRR, 2015.). Potrebno je voditi računa da med ne poprimi strane arome prilikom skladištenja jer njegova boja, okus i miris moraju biti svojstveni biljci od koje med potječe. Kada se govori o procesiranju najčešće se misli na zagrijavanje meda pri različitim temperaturama kroz različito vrijeme. Temperaturni režim mora biti takav da se što manje promijene svojstva meda (Bogdanov, 2007.).

2.2.1.1. Zagrijavanje meda

Med se zagrijava u svrhu otapanja, dekristalizacije i pasterizacije. Osmofilni kvasci prirodno prisutni u medu koji podnose visoke koncentracije šećera, uništavaju se brzim zagrijavanjem i hlađenjem. Temperatura i vrijeme pasterizacije najčešće su 63 °C/7,5 min ili 69 °C/1 min (Bogdanov i Martin, 2002.). Zagrijavanje meda narušava njegovu kvalitetu, koja se očituje u smanjenju hlapljivih aromatičnih i topljivih sastojaka, porastu udjela HMF-a, smanjenju enzimske aktivnosti (invertaze i dijastaze) te porastu intenziteta boje. Prekomjerno zagrijavanje meda, odnosno njegova svježina može se odrediti međunarodno priznatim parametrima, udjelom HMF-a i aktivnosti dijastaze, a vrijednost invertaze je propisana u nekim zemljama (Njemačka, Belgija). Propisana je vrijednost HMF-a i prema propisu ne smije

prelaziti 40 mg/kg (MPRRR, 2015.). Ukoliko je u pitanju med ekstra kvalitete, neke zemlje (Njemačka, Italija, Austrija, Belgija) propisuju maksimalnu vrijednost HMF-a na 15 mg/kg (Ruoff i Bogdanov, 2004.).

2.2.1.2. Filtriranje meda

Iz meda se ne smiju uklanjati peludna zrnca niti njegovi drugi prirodno prisutni sastojci (MPRRR, 2015.). Iznimka u ovoj odredbi Pravilnika dopušta uklanjanje jedino u slučaju kada je to potrebno ukloniti strane organske ili anorganske tvari. Ukoliko je potrebno uklanjanje primjenjuje se proces filtracije i to upotrebom filtra s minimalnim promjerom očica 0,2 mm (Bogdanov i Martin, 2002.). Veličina očica koja je propisana omogućuje uklanjanje nečistoća i očuvanje peludnih zrnaca. U slučaju da se peludna zrna ne mogu sačuvati, med se mora označiti kao „filtriran med“. Filtracija onemogućava peludnu analizu pomoću koje se određuje autentičnost botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda (Ruoff i Bogdanov, 2004.).

2.2.1.3. Količina vode u medu i utjecaj na kvalitetu meda

Prema međunarodnim i nacionalnim propisima sadržaj vode u medu ne smije biti viši od 20 %, iznimno ako je u pitanju med vrijeska *(Calluna vulgaris* L.) i pekarski med čiji udio vode ne smije biti veći od 23 % (Bogdanov i Martin, 2002.). Ovisno o botaničkom podrijetlu, klimatskim uvjetima i drugim faktorima sadržaj vode u medu varira, od 13,6 do 23 %. Voda je količinski drugi najvažniji sastojak meda. Med je podložniji fermentaciji ukoliko je visoka vlažnost pri procesiranju i skladištenju zbog mogućnosti da vlaga razrjedi gornji sloj meda. Visoka temperatura pri skladištenju povećava rizik fermentacije. Titracija kiselinom može determinirati fermentirani med. Istraživanja su pokazala kako faktori poput aktiviteta vode, vlage, temperature skladištenja i koncentracije kvasaca mogu utjecati na fermentaciju meda. Istraživanje je pokazalo da aktivitet vode manji od 0,57, vlažnost manja od 18 %, temperatura skladištenja niža od 10 °C i koncentracija kvasaca niža od 100 UFC/g mogu smanjiti rast kvasaca u medu (Zábrodská i Vorlová, 2014.). Kvarenje meda može se provjeriti mikroskopskim brojenjem kvasaca, ali je određivanje produkata fermentacije (glicerola, etanola, butandiola) pouzdanije. Med skupljen prije nego je sazrio u saću ima udio vode veći od 25 % i naziva se „zeleni med“ (Bogdanov i Martin, 2002.). Količina vode se može smanjiti

centrifugiranjem ili vakuum uparavanjem. Aromatske se tvari sušenjem gube, a u med se vraćaju modernom tehnologijom po završetku procesa sušenja. Voda se u med može dodati do zakonski propisane granice. Krivotvorenje meda dodatkom vode je jako rijetko zbog velikog rizika fermentacije meda, a time i kvarenja (Bogdanov i Martin, 2002.).

2.2.1.4. Krivotvorenje meda dodatkom šećera

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

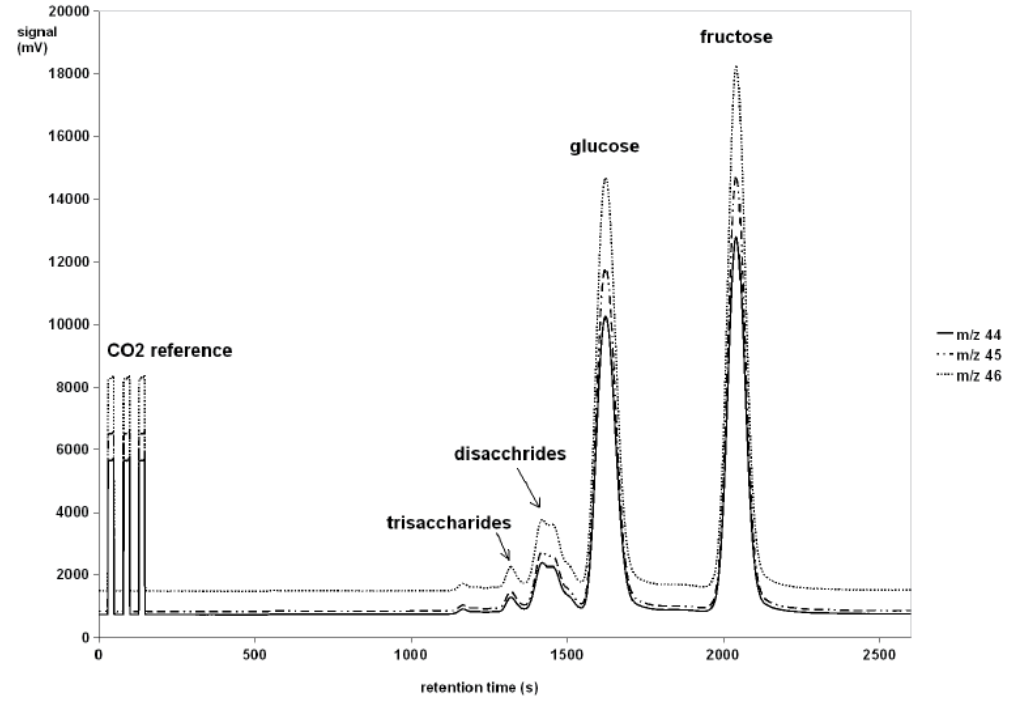
Šećerni sirupi koje se koriste za krivotvorenje meda su s obzirom na metabolizam ugljika u biljakama podijeljene na šećere dobivene iz C3 i C4 biljaka. Riža, pšenica i šećerna repa su C3 biljke, a kukuruz i šećerna trska su C4 biljke. C3 biljke koje koriste Calvin-ov ciklus imaju niži $^{13}C/^{12}C$ omjer od C4 biljaka koje koriste Hatch-Slack ciklus (Zábrodská i Vorlová, 2014.). U krivotvorenim medovima detektirana je prisutnost šećernih sirupa i melase dobivenih enzimskom ili kiselinskom razgradnjom kukuzura, šećerne repe, šećerne trske te dodatak javorovog sirupa (Bogdanov, 2009.). Med krivotvoren šećerom ima nižu enzimsku aktivnost, udio HMF-a, električnu provodnost i udio prolina, ali se u obzir mora uzeti varijabilnost parametara poput HMF-a i dijastaze koji se mijenjaju skladištenjem i zagrijavanjem meda. Udio prolina je kriterij kvalitete koji je prihvaćen za određivanje krivotvorenja meda šećerom. U prirodnom medu ima ga više od 180 mg/kg, što ovisi o vrsti meda, ali kada je ta količina manja, med može biti krivotvoren, ali se mora paziti na činjenicu da postoje vrste meda (med od bagrema) koje imaju prirodni nizak udio prolina. Med dobiven hranjenjem pčela saharozom ima veću količinu saharoze i erloze, iako opet neke vrste meda imaju veću količinu tih šećera (med od lavande, med od bagrema) i sa stajanjem im se količina smanjuje (Bogdanov i Martin, 2002.).

Za provjeru autentičnosti meda koriste se različite tehnike ovisno o vrsti šećernog sirupa. Dodatak šećernih sirupa iz šećerne trske i kukuruza može se detekritati mikroskopski te

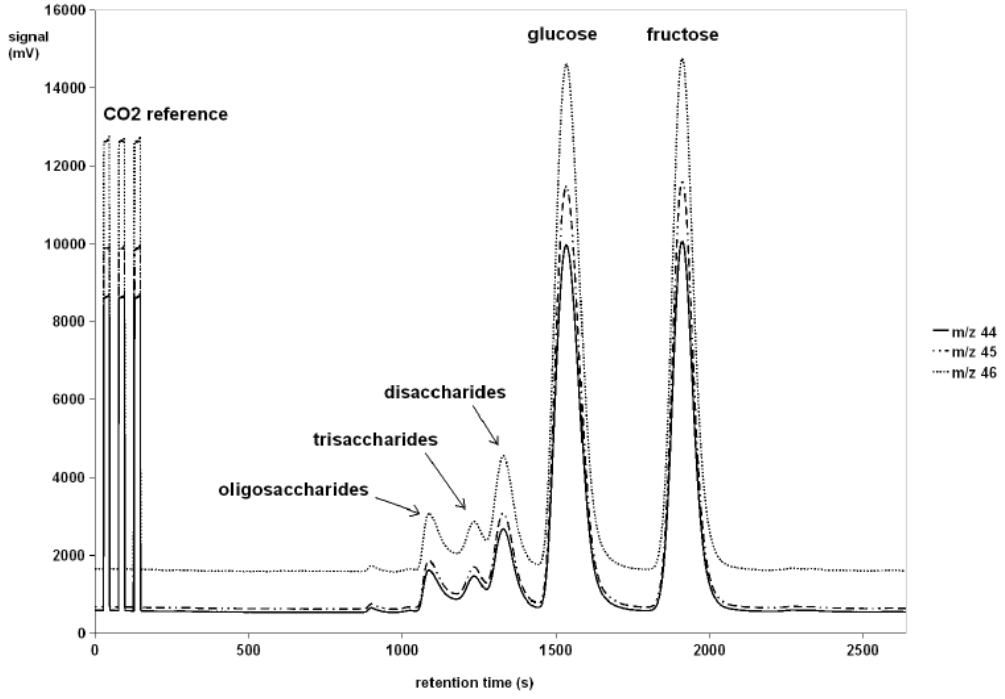
dodatno provjeriti analizom omjera stabilnih izotopa ugljika, dok najnovija istraživanja uključuju primjenu nuklarne magnetske rezonancije. Krivotvorenje dodatkom visoko fruktoznog kukuruznog sirupa može se otkriti analizom oligosaharida koji nisu prirodno prisutni u medu metodom plinske kromatografije. Nedavno su objavljena istraživanja detektiranja dodatka šećernih sirupa iz šećerne repe i trske primjenom infracrvene spektroskopije (Bogdanov, 2009.).

Analiza omjera stabilnih izotopa ugljika (SCIRA) je službena metoda za otkrivanje dodatka šećernog sirupa iz kukuruza i šećerne trske u med. Metoda je bazirana na analizi $^{13}C/^{12}C$ omjera ugljikovih izotopa. Metodom se uspoređuje omjer ugljikovih izotopa u medu i omjer ugljikovih izotopa u proteinima koji su izdvojeni iz meda. Metoda je skupa i zahtjeva vrlo sposobne analitičare. Osnova metode je da omjer u biljkama varira ovisno o tipu fotosinteze. Omjeri izotopa ugljika u proteinu i šećeru meda bi trebali biti isti ukoliko dolaze iz istog izvora i usporedbom tih omjera laboratorij može otkriti radi li se o krivotvorenom medu i može procijeniti postotak primjesa razlikom u omjeru $^{13}C/^{12}C$ između šećera u medu i njegovog proteina. Metoda detektira dodatak šećera koji prelazi 7 % (do 10 %) (White, 1998.).

Tekućinska kromatografija spojena sa masenom spektometrijom za određivanje omjera stabilnih izotopa (LC-IRMS) je nova metoda za detekciju pojedinačnih šećera (saharoze, glukoze i fruktoze) i omjera ^{13}C izotopa. Ova metoda je razvijena kako bi se poboljšala izotopna metoda (SCIRA) za određivanje autentičnosti meda. Prednosti metode su brzina, jednostavnost te smanjena potrošnja reagensa te je prva izotopna metoda koja omogućuje detekciju dodatka šećera šećerne repe. LC-IRMS metodom analizirano je krivotvorenje meda C3 biljkama, repom, rižom, pšenicom i cikorijom u rasponu δ13C vrijednosti od -22 do -30‰. Prvi korak metode je separiranje šećera kromatografijom i zatim kemijskom oksidacijom pretvaranje u CO_2. Treći korak metode je razdvajanje od eluenta i transformacija na IRMS i zadnji korak je mjerenje $^{13}C/^{12}C$ omjera izotopa fruktoze, glukoze, di- i trisaharida (Elflein i Raezke, 2008.). Kromatogrami nekrivotvorenog i krivotvorenog meda na **Slikama 2** i **3**.

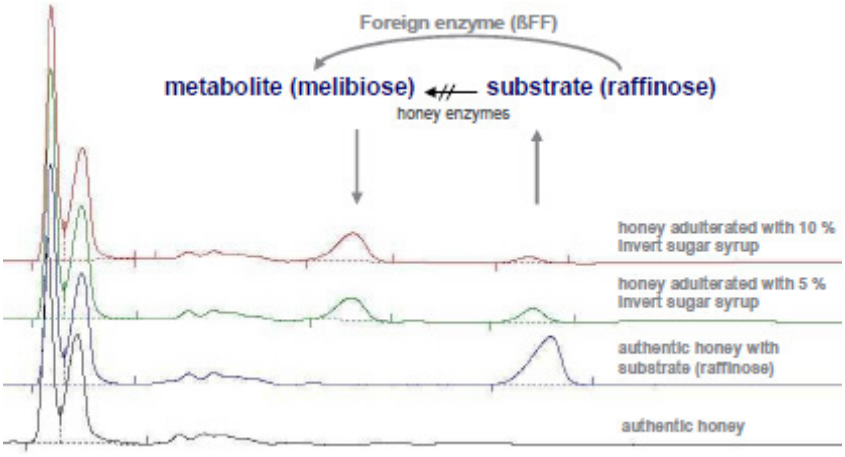


Slika 2 LC-IRMS kromatogram nekrivotvorenog multiflornog meda (Elflein i Raezke, 2008)



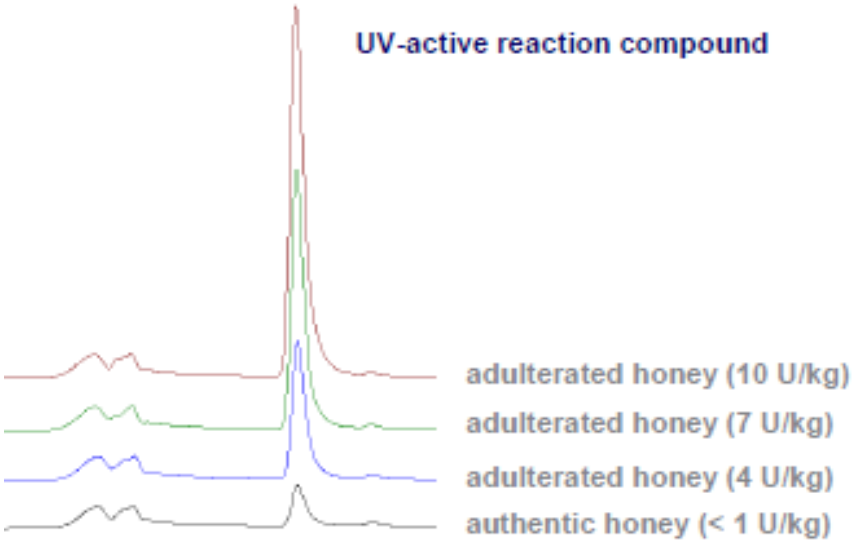
Slika 3 LC-IRMS kromatogram multiflornog meda krivotvorenog sa 11 % rižinog sirupa (Elflein i Raezke, 2008.)

Obzirom da se danas šećerni sirupi uglavnom proizvode enzimskom hidrolizom škroba i saharoze, moguće je enzime koji se koriste u procesu proizvodnje šećernih sirupa koristiti kao markere za provjeru autentičnosti meda. Enzimi koji se koriste u proizvodnji invertnog sirupa, kao što su β-fruktofuranozidaza, β-amilaza i γ-amilaza (glukoamilaza) nisu prirodno prisutni u medu. Upravo zbog te činjenice, određivanje enzima koji nisu prirodno prisutni u medu mogu dokazati dodatak šećernih sirupa. Prikaz rezultata analize nekrivotvorenog i krivotvorenog meda sa invernim šećernim sirupom mjerenjem aktivnosti β-fruktofuranozidaze prikazan je na **Slici 4** (Valkov i sur., 2010.).



Slika 4 Određivanje metabolita enzimske reakcije katalizirane β-fruktofuranozidazom u medu krivotvorenim sa C3 invertnim šećernim sirupom (Valkov i sur., 2010.)

Određivanje β- i γ-amilaze može otkriti dodatak šećenih sirupa iz škroba. Prikaz rezultata mjerenja produkata enzimske reakcije katalizirane β- i γ-amilazama u nekrivotvorenom i krivotvorenom medu prikazan je na **Slici 5** (Valkov i sur., 2010.).



Slika 5 Rezultati određivanja produkta enzimske reakcije katalizirane β/γ-amilazama u medu krivotvorenim C3 invertnim šećerom (Valkov i sur., 2010.)

Visoko djelotvorna kromatografija anionske izmjene s pulsnom amperometrijskom detekcijom (HPAEC-PAD) je jednostavan i lagan način temeljen na tretiranju aktivnim ugljenom kako bi se razdvojili ugljikohidrati meda i zatim se analizirali dijelovi oligosaharida navedenom metodom. Metoda je razvijena kako bi detektirao dodatak kukuruznog sirupa (CS) i visoko fruktoznog kukuruznog sirupa (HFC) u originalnim uzorcima meda i krivotvorinama nastalih hranjenjem pčela. Prednost ove metode je u tome što zahtjeva manje vremena za provođenje i jeftinija je. Morales i sur. (2008.) proveli su istraživanje profila oligosaharida kako bi otkrio dodatak kukuruznog sirupa (CS) i visoko fruktoznog kukuruznog sirupa (HFCS). Analizirani su oligosaharidi iz 9 sirupa i 25 uzoraka meda HPAEC-PAD metodom. Detektirano je krivotvorenje sa 5 % CS. Krivotvorenje sa HFCS je također uspješno detektirano sa različitim stupnjevima izomerizacije (20% i 40%).

2.2.1.5. Krivotvorenje dodatkom bojila

Boja meda značajno utječe na prihvatljivost potrošača i u konačnici na cijenu proizvoda. Iako potrošači u mnogim zemljama preferiraju svjetli med, lagane arome i okusa, u nekim zemljama, poput Austrije, Njemačke, Belgije, cjenjenije su i potrošači preferiraju tamnije vrste meda (Bogdanov i Martin, 2002.; Ruoff i Bogdanov, 2004.). Tamni med se obično naziva

i „šumski med“, a zbog veće cijene na tržištu, kako bi se dobila tamnija boja dodaje se bojilo sulfitno-amonijačni karamel (E 150d). Prisutnost sulfitno-amonijačnog karamela moguće je odrediti tekućinskom kromatografijom uz masenu spektrometriju (LC-MS/MS). Koncentracija bojila E 150d iznad granica kvantifikacije metode (> 5mg/kg) smatra se kršenjem propisa i takav med ne smije se nalaziti na tržištu (Zábrodská i Vorlová, 2014.). Prema ispitivanjima provedenim u laboratoriju Intertek Food Service u Bremenu, u Njemačkoj, u čak 36 % odnosno 19 % uzoraka meda analiziranih u 2012. i 2013. godini, prisutnost bojila E 150d bila je detektirana (Elflein, 2013.).

2.2.2. Autentičnost u pogledu deklariranja

Kvaliteta meda i njegove specifične karakteristike određene su florom i vegetacijom područja iz kojeg med potječe. Anklam (1998.) je istraživala problem otkrivanja autentičnosti uključujući izbor odgovarajućih parametara za određivanje zemljopisnog i botaničkog podrijetla meda. Određivanje pojedinačnih parametara kao što su udio HMF-a, udio vode, enzimska aktivnost, dušične komponente, monosaharidi, disaharidi, ostaci lijekova i pesticida ne daju potpunu informaciju o botaničkom i geografskom podrijetlu meda. Botaničko podrijetlo može se odrediti analizom flavonoida, peludi, aromatskih komponenata i drugih specifičnih komponenata. Druge tvari kao što su oligosaharidi, aminokiseline ili elementi u tragovima mogu jedino biti korišteni u određivanju zemljopisnog podrijetla. Kako bi se dobila prava slika i ispravno odredilo botaničko podrijetlo meda, neophodno je objediniti rezultate peludne i senzorske analize te fizikalno-kemijskih parametara kakvoće (Zábrodská i Vorlová, 2014.).

2.2.2.1. Određivanje botaničkog podrijetla meda

Botanički izvor može biti označen ako med u potpunosti ili uglavnom potječe od pojedinog izvora i ima organoleptičke, fizikalno-kemijske i mikroskopske karakteristike tog podrijetla (Bogdanov, 2007.). Potvrda botaničkog podrijetla meda danas se određuje senzorskom analizom, mikroskopskom analizom (peludnom analizom) i određivanjem rutinskih fizikalno-kemijskih parametara (Bogdanov i Gallmann, 2008., Milojković Opsenica i sur., 2015.). Danas se pokušavaju pronaći specifične kompoenente ili grupa komponenti koje su specifične za

pojedinu vrstu med i na taj način olaškati i ubrzati proces određivanja botaničkog podrijetla meda. Kao rezultat velikog insteresa i broja znanstvenih istraživanja, identificiran je veliki broj markera biljnog podrijetla meda kao što su hlapive komponente, fenolne komponente, ugljikohidrati, komponente koje sadrže dušik i druge komponente prisutne u malim količinama (Kaškonienė i Venskutonis, 2010.).

Senzorsku analizu provodi trenirani panel koji mora ispitati jesu li ispunjeni zahtjevi vezeni za boju, okus i miris za određenu vrstu meda. Razlikovanje medljikovaca je mnogo teže iz razloga što medljikovci često nisu čisti te je nužno treniranje panela i uspostava referenci za čisti med medljikovca. Senzorska analiza puno pomaže kod graničnih slučajeva. Rezultati senzorske analize mogu otkriti različite vrste krivotvorenja meda: slučaj kada je med proizveden niti iz nektara ni iz medljike (kada je dodana saharoza ili proizvodi koji imaju sličan sastav i konzistenciju medu), u slučajevima kada je krivotvoreni med dobiven hranjenjem pčela sa šećerom ili šećernim sirupima ili u slučajevima kada se prirodni med miješa sa krivotvorenim medom (Milojković Opsenica i sur., 2015.). Senzorska analiza je korisna i u otkrivanju neadekvatnog označavanja meda vezano za botaničko podrijetlo i detektiranja defekata uzrokovanih izlaganjem meda temperaturama većim od dozvoljenih u svrhu dekristalizacije meda. Ponekad prisutnost vrlo malih količina drugog nektara intenzivne arome može u značajnoj mjeri promijeniti miris i okus uniflornog meda (Piana i sur., 2004.).

Peludna analiza je klasična metoda za određivanje botaničkog podrijetla meda, a trenutno se koristi i za određivanje zemljopisnog podrijetla meda. To je jedna od najstarijih i najmučnijih metoda koja zahtjeva visoke vještine i dobro uvježbane analitičare. Dakle, mikroskopska analiza peludi je najvažniji alat za određivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda, ali uklanjanje peludi filtracijom otežava ili čak onemogućuje određivanje autentičnosti (Bogdanov i Gallmann, 2008.). Ova metoda provodi se na mikroskopu brojanjem zrna peludi. Peludna zrna se razlikuju po veličini, građi, boji, obliku eksine (glatka, šupljikava, brazdasta), obliku (loptast, elipsodian, trokutast) i svaka od ovih svojstava karakteristična je za određenu biljnu vrstu (Bogdanov i Martin, 2002.). Peludna analiza može biti kvalitativna i kvantitativna. Kvalitativna analiza određuje botaničko i zemljopisno podrijetlo na temelju vrste peludnih zrnaca, a kvantitativnom analizom se određuje broj zrnaca i postotak pojedine vrste u 10 g uzorka meda (Louveaux i sur., 1978.). Prednost ove metode je u tome što ne zahtjeva skupu

opremu, a nedostatak je potreba za visoko specijaliziranim osobljem. Prema Pravilniku o kakvoći uniflornog meda (MPRRR, 2009.) dani su zahtjevi kojima mora udovoljiti uniflorni med pri proizvodnji i stavljanju na tržište. Uniflorni med se može nazvati prema određenoj biljnoj vrsti ako u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45 % peludnih zrnaca iste biljne vrste. No postoje biljke koje prirodno imaju podzastupljenu ili prezastupljenu pelud u odnosu na nektar. Tako su u Pravilniku o kakvoći unifloranog meda (MPRRR, 2009.) navedene i minimalno propisane količine peludnih zrnaca za uniflorni med proizveden od takvih biljaka. Da bi se, na primjer med od kadulje (*Salvia officinalis* L.) smatrao uniflornim udio peludnih zrnaca mora biti minimalno 15 % ili 10 % uz karakterističan miris, boju i okus za tu biljnu vrstu. Med od bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.) mora sadržavati najmanje 20 % peludnih zrnaca, med od pitomog kestena (*Castanea sativa* Mill.) najmanje 85 % dok med od uljane repice (*Brassica napus* L.) mora sadržavati minimalno 60 % peludnih zrnaca u netopivom sedimentu (MPRRR, 2009.). Razlike u peludnom spektru između vrsta meda iz sasvim različitih zemljopisnih i klimatskih zona se lako otkrivaju, ali ako su zemljopisne zone bliže, razlike se teže detektiraju (Arvanitoyannis i sur., 2005.). Mnogi istraživači uspješno kombiniraju peludne analize sa statističkom analizom diskriminacije ili klaster analizom koje su u mogućnosti razlikovati med koji potječe iz bližih geografskih zona. Mikroskopskom analizom u medu medljikovca se osim peludnih zrnaca mogu pronaći vidljivi tragovi mediljke, kao što su mikroalge, micela, gljiva i spora (Louveaux i sur., 1978.). U posljednih nekoliko godina med je podvrgnut DNK analizi u svrhu određivanja zemljopisnog i botaničkog podrijetla (Zábrodská i Vorlová, 2014.).

Rezultat raznolikosti u količini peludnih zrna medonosnih biljaka je potreba za nalaženjem fizikalno-kemijskih parametara ili specifičnih kemijskih sastojaka meda koji bi bili sigurni indikatori podrijetla meda (Bogdanov i Martin, 2002.). Fizikalno-kemijski paramatri koji se najčešće koriste pri određivanju botaničkog podrijetla meda su električna provodnost i međusobni odnos glukoze i fruktoze. Cjelokupni spektar ugljikohidrata određuje se metodom kapilarne plinske kromatografije ili tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) u svrhu određivanja uniflornih vrsta meda. Specifični markeri uniflornih vrsta meda su tvari arome i flavonoidi. Specifični marker nektarnog podrijetla meda citrusa (*Citrus* spp) je flavonoid hesperedin i on nije nađen ni u jednoj drugoj vrsti meda. Fenolne komponente se također koriste kao specifični markeri za dokazivanje

botaničkog podrijetla meda. Metilantalinat je fenol koji se koristi kao specifični marker za med citrusa (*Citrus* spp), a kemferol je fenol koji se koristi kao specifični marker za med ružmarina (*Rosmarinus officinalis*). Aminkoliseline i elementi u tragovima su također parametri koji se određuju u svrhu određivanja botaničkog podrijetla meda. Mjerenjem električne provodnosti moguće je razlikovati medljikovac od nektarnog meda, ali se električna provodnost razlikuje i unutar netktarnih vrsta meda (Bogdanov i Martin, 2002.).

2.2.2.2. Određivanje zemljopisnog podrijetla meda

Med zaštićenog zemljopisnog podrijetla može se smatrati prirodnim proizvodom dobrog okusa i arome koji potječe od samoniklog medonosnog bilja koje raste u okruženju minimalno izloženom kontaminaciji, kontroliranog podrijetla, uvjeta proizvodnje i prerade (Zábrodská i Vorlová, 2014.). Autentičnost obzirom na zemljopisno podrijetlo je bitno odrediti kako bi potrošač dobio potrebne informacije o podrijetlu i kvaliteti meda i zbog cijene meda. Različite vrste meda, ovisno o botaničkom i zemljopisnom podrijetlu imaju različitu marketinšku vrijednost. Tako je svijetliji med kao što je bagremov i narančin cijenjeniji i postiže višu cijenu od drugih uniloralnih i miješanih vrsta dok je u nekim državama (Austrija, Njemačka, Švicarska) cjenjeniji tamniji med, medljikovac. U Zapadnoj Europi, zemljama poput SAD-a i Japana med uvezen iz Dalekog istoka ili Južne Amerike ima nižu vrijednost od lokalno proizvedenog meda (Bogdanov, 2007.). Za dokazivanje zemljopisnog podrijetla meda koristi se peludna analiza i niz kemijskih analiza. Kao markeri zemljopisnog podrijetla mogu se koristiti: mineralne tvari, elementi u tragovima, električna provodnost, kiselost, pH, sadržaj šećera i boja (Zábrodská i Vorlová, 2014.).

Hrvatska poljoprivredna agencija u suradnji sa Hrvatskim pčelarskim savezom pokrenula je projekt dobrovoljno označavanje meda znakom „*Med iz Lijepe naše*“ (**Slika 6**). Putem ovog znaka se potrošačima želi dati informacija o podrijetlu i utvrđenoj kvaliteti meda koji je proizveden na hrvatskim pčelinjacima (Hrvatska poljoprivredna agencija, 2016.).



Slika 6 Oznaka i certifikat kvalitete „Med iz Lijepe naše“ (Hrvatska poljoprivredna agencija, 2016.)

Zaštiti autohtonih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda danas se pridaje velika pozornost. Oznaku Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI) prvi je dobio Slavonski med. Na nacionalnoj razini su zaštićeni slavonski med od uljane repice, bagrema, kestena, lipe, suncokreta i hrasta sladuna. Kreće se i u proces da se Slavonski med zaštiti i na razini Europske unije (034Portal.hr, 2016.).

3. ZAKLJUČAK

Temeljem podataka pronađenih u literaturi i iznesenih u ovom radu može se zaključiti slijedeće:

- Povećanjem zahtjeva tržišta i povećanjem konkurencije sve učestalije su prijevare koje ostavljaju nepopravljive posljedice za pošten sektor, odnosno na sektor čija je profesija u skladu sa propisima. Pčelarstvo nije pošteđeno prijevara, a moguće ih je provesti pri procesiranju dodatkom sirupa ili prijevara koje se odnose na deklariranje.

- Zbog sve većeg krivotvorenja razvijen je velik broj metoda kako bi se suzbile prijevare i dokazala autentičnost meda.

4. LITERATURA

034Portal.hr: *Slavonski med dobio oznaku izvornosti*, 034Portal.hr, 2016. http://www.034portal.hr/clanak.php?id=22884&naslov=slavonski-med-dobio-oznaku-izvornosti [09.07.2016.]

Anklam E: A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food chemistry*, 63(4):549-562, 1998.

Arvanitoyannis IS, Chalhoub C, Gotsiou P, Lydakis-Simantiris N, Kefalas P: Novel quality control methods in conjunction with chemometrics (multivariate analysis) for detecting honey authenticity. *Critical reviews in food science and nutrition*, 45:193-203, 2005.

Ball DW: The chemical compositin of honey. *Journal of Chemical Education*, 84(10):1643-1646, 2007.

Beekeeping: *Different types of honey*, Beekeeping, 2016. http://keepingbee.org/different types-of-honey/ [30.06.2016.]

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

Bogdanov S, Martin P: Honey authenticity: a Review. *Swiss Bee Research Centre,* 1-20, 2002

Bogdanov S: Authenticity of honey and other bee products: State of the art. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca*, 63-64, 2007.

Bogdanov S: *The Book of honey.* 2009. http://www.bee-hexagon.net/ [29.05.2016.]

Codex Alimentarius Commission: Revised Codex Standard for honey. *Alinorm*, 19-26, 2001.

Council of the European Union: Council Directive 2001/110/EC of Dec 20, 2001, relating to honey. *Official Journal of European Community*, L10:47-52, 2002.

Elflein L: *Curent issues and trends of honey quality in the global honey market.* https://www.apimondia.com/congresses/2013/Technology-Quality/Plenary-

Session/Current%20Issues%20and%20Trends%20Of%20Honey%20Quality%20in%20the%20Global%20Honey%20Market%20-%20Lutz%20Elflein.pdf [07.07.2016.]

Elflein L, Raezke K-P: Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}C/^{12}C$ stable carbon isotope rations pf protein and sugar compounds with a combination of elementar analyzer.isotope ration mass spectrometry and liquid chromatography-isotope rationmass spectrometry ($\delta^{13}C$-EA/LC-IRMS). *Apidologie* 39:574-587, 2008.

Grujić S, Popov-Raljić J: Pregled metoda za određivanje geografskog porijekla i autentičnost meda. U Zbornik plenarnih i naučnih radova XV Naučno savetovanje sa međunarodnim učešćem, Proizvodnja i promocija meda i pčela, str. 123-128, Poljoprivredni fakultet Beograd, Beograd, 2007.

Hrvatska poljoprivredna agencija: *Med iz lijepe naše*, Hrvatska poljoprivredna agencija, 2016. http://www.hpa.hr/sektori/sektor-za-registre-informatiku-i-potporu-poslovanju/odjel-za-trziste-i-marketing-poljoprivrednih-proizvoda/med-iz-lijepe-nase/ [07.07.2016.]

Kaškonienė V, Venskutonis PR: Floral markers in honey of various botanical and geographic origins: a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 9:620-634, 2010.

Louveaux J, Maurizio A, Vorwohl G: Methods of melissopalynology. *Bee World* 59:139-157, 1978.

Mehryar L, Esmaiili M: Honey & honey adulteration detection: a review. U *Proceedings of the 11th International congress on engineering and food*, str. 1713-1714, National Technical Universitiy of Athen, Athen, Greece, 2011.

Milojković Opsenica D, Lušić D, Tešić Ž: Modern analytical techniques in the assessment of the authenticy of Serbian honey. *Arhiv za higijenu rada I toksikologiju* 66:233-241, 2015.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o medu*. Narodne novine, 53/15, 2015.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o kakvoći uniflornog meda*. Narodne novine,122/09, 2009.

Morales V, Corzo N, Sanz ML: HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulterations of honey with sugar syrups. *Food Chemistry* 107:922-928, 2008.

Pčelarstvo Antolčić: *Med*, Pčelarstvo Antolčić, 2010. http://www.antolcic-med.com/med.html [07.07.2016.]

Piana ML, Persano Oddo L, Bentabol A, Bruneau E, Bogdanov S, Guyot Declerck C: Sensory analisys applied to honey: state of the art. *Apidologie* 35:S26-S37,2004.

Ruoff K, Bogdanov S: Authenticity of honey and other bee products. *Apiacta* 38:317-327, 2004.

Valkov V, Elflein L, Raezke K-P: *Determination of foreing enzymes in honey to detect adulterations with sugar syrups*. Intetek, Bremen, 2010. http://www.pcelinjak.hr/OLD/images/stories/test2/aaa/publication_foreign_enzymes_05.02.10.pdf [07.07.2016.]

White JW, Donner W: Honey composition and properties*. Beekeeping in United States: Agriculture Handbook* 335:82-91, 1980.

White JW, Winters K, Martin P, Rossmann A: Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Honey: Valdiation of the Internal Standard Procedure for Worldwide Application. Journal of AOAC International 81(3):610-619, 1998.

Zábrodská B, Vorlová L: Adulteration of honey and available methods for detection - a review. *Acta veterinaria Brno* 83:S85-S102, 2014.