

Povezanost izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika i vremena skladištenja meda

Mendešević, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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:109:202308>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-22**



image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Nikolina Mendešević

**Povezanost izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika
i vremena skladištenja meda**

završni rad

Osijek, 2014.

**SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**

Nikolina Mendešević

**Povezanost izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika i
vremena skladištenja meda**

Završni rad

Osijek, listopad 2014.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Kontrola kakvoće hrane

**Povezanost izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika i
vremena skladištenja meda**

Završni rad

Studentica: Nikolina Mendešević

MB: 3488/11

Mentor: dr. sc. Ljiljana Primorac, red. prof.

Predano:

Pregledano:

Ocjena:

Potpis mentora:

Povezanost izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika i vremena skladištenja meda

Sažetak:

Zadatak ovog rada je bio ispitati utjecaj vremena skladištenja na izabrane fizikalno-kemijske karakteristike meda. Analizirano je 5 uzoraka meda kestena (*Castanea sativa* Mill.), 5 uzoraka kadulje (*Salvia officinalis* L.), 3 uzorka meda bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.) i 4 uzorka medljikovca. Uzorci su skladišteni na sobnoj temperaturi, u tamnom, a u trenutku analize uzorci bagrema i medljike bili su stari 4,5, a kadulje i kestena 5,5 godina. Određeni su udio hidrosimetilfurfurala (HMF-a), aktivnost enzima dijastaze te boja spektrofotometrijski i pomoću Lovibond komparatora.

Rezultati su pokazali velike razlike praćenih parametara obzirom na vrstu meda, ali i na postajanje razlika između uzoraka jedne vrste, posebice kod meda kestena. Došlo je do sljedećih promjena: povećanje udjela HMF-a, smanjenje aktivnosti enzima dijastaze te povećanje intenziteta boje, koje je vidljivo najizraženije kod meda kadulje i bagrema. Svi uzorci medljikovca i dio uzoraka kestena zadovoljili su kriterije Pravilnika o medu (MPRRR, 2009.) s obzirom na udio HMF-a i dijastatski broj, dok uzorci meda kadulje i bagrema nisu udovoljili propisima.

Ključne riječi: med, HMF, dijastaza, boja, vrijeme skladištenja

Relationship of the selected physicochemical characteristics and honey storage duration

Summary:

The aim of this study was to determine the effect of storage duration on selected physicochemical properties of honey. 5 samples of chestnut honey (*Castanea sativa* Mill.), 5 samples of sage (*Salvia officinalis* L.), 3 samples of acacia honey (*Robinia pseudoacacia* L.) and 4 samples honeydew honey have been analysed. Samples were stored at room temperature, in the dark, and at the time of the analysis, samples of acacia and honeydew honey were 4,5, and sage and chestnut 5,5 years old. Following parameters were determined: hidroxymethylfurfural (HMF), diastase activity and color intensity (spectrophotometric determination and Lovibond).

The results showed significant differences of the monitored parameters according to the type of honey and within same honey samples, especially in chestnut honey. Changes of later characteristics were determined: increase of HMF content, decrease of enzymatic activity and increase of color intensity which is visually more expressed in sage and acacia honey. All samples of honeydew and a part of chesnut honey samples met the criteria of the Regulations relating to honey (MPRRR, 2009.) considering HMF content and diastase number, while samples of sage and acacia honey did not meet the regulations.

Keywords: honey, HMF, diastase, color, storage duration

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA	4
2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	4
2.2.1. Ugljikohidrati	4
2.2.2. Voda.....	5
2.2.3. Proteini i aminokiseline	5
2.2.4. Enzimi	5
2.2.5. Organske kiseline.....	6
2.2.6. Mineralne tvari	6
2.2.7. Vitamini	6
2.3. UTJECAJ SKLADIŠTENJA NA IZABRANE FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE MEDA	7
2.3.1. Stvaranje hidroksimetilfurfurala (HMF).....	7
2.3.2. Aktivnost enzima dijastaze	8
2.3.3. Boja meda.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1. ZADATAK	10
3.2. MATERIJAL I METODE.....	10
3.2.1. Određivanje hidroksimetilfurfurala (HMF) po White-u	10
3.2.2. Određivanje aktivnosti dijastaze prema Shade-u	11
3.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje boje	11
3.2.4. Određivanje boje pomoću Lovibond komparatora	11
4. REZULTATI	12
5. RASPRAVA	17
6. ZAKLJUČCI	21
7. LITERATURA	23

1. UVOD

Održivost proizvoda ili trajnost je u propisima definirana datumom (datum minimalne trajnosti) do kojeg hrana zadržava svoja karakteristična svojstva, ako se skladišti na pravilan način (Vijeće EU, 2011.). Za med se često kaže da mu trajnost nije ograničena, odnosno, da se ne može pokvariti, već samo kristalizirati (Bauer, 2013.). Pod tim se misli da je kao proizvod s visokom koncentracijom šećera i niskim aktivitetom vode mikrobiološki stabilan, no med je podložan fizikalnim i kemijskim promjenama koje rezultiraju tamnjenjem, gubitkom okusa i komponenata arome. Osim toga dolazi do promjene parametara koji su regulirani Pravilnikom o medu (MPRRR, 2009.), hidroksimetilfurfurala (HMF-a) i aktivnosti dijastaze (DN), a zavise od duljine i uvjeta skladištenja (Castro-Vázquez et al., 2012.; Fallico et al., 2004.). Stoga med ne spada u kategoriju proizvoda izuzetih od navođenja datuma minimalne trajnosti (Vijeće EU, 2011.). Međutim, dokazano je da intenzitet kojim se odvijaju promjene tijekom skladištenja ovise o vrsti meda te nakon dužeg vremena neke vrste meda i dalje zadržavaju svoja karakteristična svojstva (Fallico et al., 2004.; Islam et al., 2012.).

Cilj ovog rada bio je ispitati vrijednosti izabranih fizikalno-kemijskih karakteristika u uzorcima odabranih vrsta hrvatskog meda (kesten, kadulja, bagrem i medljikovac) skladištenih 4,5 odnosno 5,5 godina.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I PODJELA MEDA

Med je sladak, gust, viskozni, tekući ili kristalizirani proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja. Prema podrijetlu ga dijelimo na cvijetni ili nektarni med i medljikovac ili medun, a prema načinu proizvodnje razlikujemo: med u saću, med sa saćem ili med s dijelovima saća, cijeđeni med, vrcani med, prešani med i filtrirani med (MPRRR, 2009.). Nektarni med može biti uniflorni ili poliflorni ovisno o tome prevladava li jedna biljna vrsta ili se sastoji od više njih (Flanjak, 2013.).

Med ima izrazito složen kemijski sastav te u osnovi ne postoje dva jednaka uzorka. Njegova senzorska svojstva i fizikalno-kemijske karakteristike u velikoj mjeri ovise o biljnom podrijetlu, klimatskim i ekološkim uvjetima te načinu procesiranja i skladištenja (Castro-Vázquez et al., 2012.; Šarić i sur., 2012.; Turhan et al., 2008.).

2.2. KEMIJSKI SASTAV MEDA

2.2.1. Ugljikohidrati

Ugljikohidrati, odnosno šećeri, su glavni sastojak meda i čine 95 – 99 % suhe tvari. Takav sastav čini med koncentriranom otopinom šećera što rezultira u karakterističnim fizikalnim svojstvima meda – viskoznost, „ljepljivost“, gustoća, kristalizacija, higroskopnost te otpornost na neke vrste kvarenja.

Glukoza i fruktoza, najzastupljeniji šećeri u medu, su jednostavni šećeri ili monosaharidi koji čine oko 85 % suhe tvari. Pored monosaharida, identificirano je 11 disaharida: saharoza, maltoza, izomaltoza, nigerzoza, turanoza, kobioza, laminoriboza, α - i β -trehaloza, gentiobioza maltuloza i izomaltuloza melibioza, a prisutni su još i oligosaharidi (White and Doner, 1980.).

U usporedbi s nektarom i medljikom, pčelinji med sadrži značajno više šećera. Većina

šećera sintetizira se pod uplivom invertaze i djelovanjem ždrijelnih žlijezda pčele, no mogu nastati i uslijed djelovanja organskih kiselina na koncentrirane šećere u medu (Tucak i sur., 2004).

2.2.2. Voda

Voda je drugi najzastupljeniji sastojak meda poslije ugljikohidrata, čini između 13 i 25 %, a prema Pravilniku o medu (MPRRR, 2009.), općenito, smije biti najviše 20 %. Količina vode značajno utječe na neka fizikalna svojstva (kristalizaciju, viskoznost, specifičnu težinu) meda, a ovisi o različitim čimbenicima koji su prisutni kod zrenja, uključujući vremenske uvjete i količinu vode u nektaru (White and Doner, 1980.; Tucak i sur., 2004). Zbog higroskopnosti meda, količina vode je promjenjiva pri čuvanju i ovisi o uvjetima skladištenja (National Honey Board; Tucak i sur., 2004.).

2.2.3. Proteini i aminokiseline

Proteini u medu uglavnom potječu od žlijezda slinovnica kojima pčele u mednom želucu prerađuju nektar i medljiku u med (Bauer, 2013.). Drugi mogući izvori su nektar, koji sadrži minimalne količine proteina, i polen (cvjetni prah) koji je bogat proteinima (10 – 35 %), ali je njegova količina u medu neznatna. Količina ukupnih proteina u medu iznosi 0 – 1,7 %, a njihova prisutnost uzrokuje nižu površinsku napetost što rezultira u većoj tendenciji stvaranja pjene i formiranja zračnih mjehurića u medu (White and Doner, 1980.; Tucak i sur., 2004.).

Slobodnih aminokiselina u medu ima malo, a najzastupljenija je prolin. Produkti žute ili smeđe boje, koji nastaju u reakciji aminokiselina sa šećerima, jedan su od mogućih uzroka promjene boje meda tijekom starenja.

2.2.4. Enzimi

Med prirodno sadrži male količine enzima koji u njega dospijevaju od pčela tijekom različitih faza proizvodnje meda. Osim od pčela, enzimi mogu potjecati iz peludi, nektara ili kvasaca i mikroorganizama prisutnih u medu. Najzastupljeniji enzimi su dijastaza, invertaza i

glukoza-oksidadaza. Drugi enzimi, poput katalaze i kisele fosfataze, su prisutni u manjim količinama (National Honey Board; White and Doner, 1980.). Enzimi su vrlo značajne komponente meda jer se njihova aktivnost smatra pokazateljem kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti te čuvanja meda (Vahčić i Matković, 2011.).

2.2.5. Organske kiseline

Kiseline u medu čine manje od 0,5 % suhe tvari, ali unatoč tome doprinose mirisu, okusu i mikrobiološkoj stabilnosti meda. Najzastupljenija je glukonska kiselina koja nastaje iz glukoze uz pomoć enzima glukoza-oksidadaze (White and Doner, 1980.). Ostale prisutne kiseline u medu su mravlja, jabučna, limunska, oksalna, jantarna, valerijanska, benzojeva, mliječna i vinska (Bauer, 2013.). Ukupna kiselost je važan pokazatelj kakvoće meda zbog njegove povezanosti sa fermentacijskim procesima, okusom i mirisom te baktericidnim svojstvima meda (Vahčić i Matković, 2011.).

2.2.6. Mineralne tvari

Mineralnih tvari u medu ima jako malo (prosječno 0,2 %), ali unatoč tome su važne za ljudski organizam jer se u takvom prirodnom obliku lako unose i apsorbiraju. Zastupljeni su kalij, kalcij, natrij, fosfor, magnezij, sumpor, željezo, bakar, mangan, aluminijski, kobalt, antimon, olovo i klor. Dokazano je da su tamnije vrste meda bogatije mineralima nego svjetlije, a najbogatiji mineralima je medljikovac i šumski med (Bauer, 2013.; White and Doner, 1980.).

2.2.7. Vitamini

Vitamina u medu ima u malim količinama koje se nedovoljne za potrebe ljudskog organizma. Zastupljeni su C vitamin i neki vitamini B kompleksa (riboflavin, pantotenska kiselina, piridoksin, biotin, nikotinska kiselina), malo vitamina K te E vitamina. Količina vitamina u medu ovisi o biljci s koje pčele skupljaju nektar, zrelosti meda, peludi i uvjetima skladištenja (Bauer, 2013.; Tucak i sur., 2004.).

2.3. UTJECAJ SKLADIŠTENJA NA IZABRANE FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE MEDA

2.3.1. Stvaranje hidrosimetilfurfurala (HMF)

HMF (5-hidroksi-2-furaldehid ili hidrosimetilfurfural) je ciklički aldehid koji u medu nastaje uglavnom dehidracijom heksoza (glukoze ili fruktoze) u kiselom mediju, a može nastati i kao produkt Maillardovih reakcija (reakcija neenzimskog posmeđivanja) (Vahčić i Matković, 2011.). Udio HMF-a je priznati indikator svježine i procesiranja meda. Razlog tome je njegova odsutnost u svježoj hrani, dok mu se količina povećava tijekom procesiranja i/ili skladištenja. Slijedeći faktori utječu na formiranje HMF-a: temperatura, vrijeme zagrijavanja, uvjeti skladištenja, uporaba metalne ambalaže, izloženost svjetlosti te kemijske karakteristike koje zavise od biljnog podrijetla meda (pH, ukupna kiselost, aktivitet vode i količina mineralnih tvari) (Fallico et al., 2004.; Islam et al., 2012; Ajlouni i Sujirapinyokul, 2010.).

Povišena temperatura i duže vrijeme zagrijavanja povoljno utječu na stvaranje HMF-a (Fallico et al., 2004.). Međutim, dokazano je da se dužim skladištenjem pri nižim temperaturama i dalje povećava udio HMF-a, ali manjom brzinom. U tim slučajevima je povećanje količine HMF-a rezultat Maillardovih reakcija (Turhan et al., 2008.). Med iz suptropskih krajeva ima prirodno viši sadržaj HMF-a zbog viših temperatura zraka, bez dodatnog procesiranja i zagrijavanja (National Honey Board; White et al., 1964.).

Također, nastajanje HMF-a pri nižim temperaturama je u korelaciji sa pH vrijednosti meda. Dokazano je da kod vrsta meda koje imaju niži pH (npr. med citrusa), skladištenje pri istim uvjetima dovesti će do većeg porasta udjela HMF-a nego kod vrsta meda s višim pH (npr. med kestena) (Fallico et al., 2004.; Ajlouni i Sujirapinyokul, 2010.). Prisutnost organskih kiselina i niski aktivitet vode također pogoduju formiranju HMF-a (Ajlouni i Sujirapinyokul, 2010.).

Prema Pravilniku o medu, udio HMF-a općenito smije biti najviše 40 mg/kg, dok kod meda iz regija tropske klime smije biti najviše 80 mg/kg (MPRRR, 2009.).

2.3.2. Aktivnost enzima dijastaze

Dijastaza je enzim koji se u medu sastoji od α -amilaze, koja razlaže škrob na dekstrine i od β -amilaze koja ga razlaže na maltozu. Potječe od pčela, ali njezina uloga u zrenju meda nije razjašnjena. Aktivnost enzima dijastaze je uz HMF pokazatelj kvalitete, stupnja zagrijavanja te uvjeta skladištenja meda (Vahčić i Matković, 2011). Izražava se kao dijastatski broj (DN) koji predstavlja količinu potrebnog enzima da se hidrolizira 0,01 g škroba u toku 1 sata na 40 °C pod uvjetima testa. Aktivnost enzima se smanjuje procesiranjem i skladištenjem, a prema Pravilniku o medu (MPRRR, 2009.) ne smije biti manja od 8.

Niske vrijednosti dijastatskog broja u svježem medu mogu biti indikator intenzivnog zagrijavanja meda tijekom procesiranja (Ajrouni i Sujirapinyokul, 2010.), no to nije uvijek slučaj. Poznato je da određene vrste meda, npr. citrusa i bagrema, kao i medovi iz proizvedeni u toplijim klimatskim područjima prirodno imaju nisku aktivnost dijastaze, dok je aktivnost dijastaze višestruko veća kod tamnijih vrsta meda, npr. kestena i medljikovca (Flanjak, 2013.; Vahčić i Matković, 2011.).

2.3.3. Boja meda

Boja meda prvenstveno ovisi o botaničkom podrijetlu, a najčešće se izražava u milimetrima Pfundove skale i svrstava u sedam kategorija: vodeno bijela (< 8 mm Pfund), ekstra bijela (9 – 7 mm Pfund), bijela (19 – 34 mm Pfund), ekstra svijetlo jantarna (35 – 85 mm Pfund), svijetlo jantarna (51 – 85 mm Pfund), jantarna (86 – 114 mm Pfund) i tamno jantarna (> 114 mm Pfund) (National Honey Board).

Tijekom skladištenja dolazi do kristalizacije meda što rezultira u stvaranju bijelih kristala glukoze te med postaje svjetliji. Također, tamnjenje meda tijekom skladištenja i pod utjecajem visokih temperatura je prirodna pojava, a intenzitet tamnjenja stoji u korelaciji sa sastavom meda. Tamnjenje je rezultat Maillardovih reakcija koje ovise o udjelu reducirajućih šećera (glukoze i fruktoze), proteina i aminokiselina, udjelu vode i pH, karamelizaciji fruktoze te reakcijama fenolnih komponenata. Tamnjenje meda se povećava linearno s duljinom skladištenja i više je izraženo kod tamnijih vrsta meda (Flanjak, 2013.; Vahčić i Matković, 2011.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati povezanost izabranih fizikalno-kemijski karakteristika (udio HMF-a, aktivnost dijastaze, boja) i vremena skladištenja meda.

3.2. MATERIJAL I METODE

Analizirano je 17 uzoraka meda s područja Republike Hrvatske: med kestena (5 uzoraka), med kadulje (5 uzoraka), med bagrema (3 uzorka) i medljikovac (4 uzorka). Početne vrijednosti ispitivanih parametara i uzorci preuzeti su iz doktorskog rada Ivane Flanjak (2012.). Uzorci su skladišteni na sobnoj temperaturi, u tamnom, a u trenutku analize uzorci bagrema i medljikovca bili su stari 4,5 godina, a uzorci kadulje i kestena 5,5 godina.

3.2.1. Određivanje hidrosimetilfurfurala (HMF) po White-u

Određivanje sadržaja HMF-a se temelji na određivanju UV apsorbancije HMF-a na 284 nm. Kako bi se izbjegao utjecaj ostalih komponenti koje apsorbiraju na 284 nm, odredi se razlika između apsorbancije čiste otopine uzorka i otopine u koju je prethodno dodan Nabisulfit koji blokira aldehidnu skupinu. Sadržaj HMF-a se izračunava nakon oduzimanja apsorbancije na 336 nm prema slijedećoj formuli:

$$\text{HMF [mg/kg]} = (A_{284} - A_{336}) \times 149,7 \times 5 \times D/W,$$

gdje je:

A_{284} = apsorbancija na 284 nm

A_{336} = apsorbancija na 336 nm

149,7 = faktor

D = faktor razrjeđenja (ako je razrjeđenje bilo potrebno)

W = masa uzorka meda.

Rezultati se izražavaju u mg/kg na jedno decimalno mjesto (Bogdanov et al., 1997.). Metoda po White-u se može primijeniti za sve vrste meda.

3.2.2. Određivanje aktivnosti dijastaze prema Shade-u

Princip metode se zasniva na hidrolizi standardne otopine škroba pod djelovanjem enzima iz uzorka uz standardne uvjete. Standardna otopina škroba razvija sa otopinom joda plavu boju čiji se intenzitet smanjuje i mjeri u određenim intervalima. Vrijeme potrebno za postizanje apsorbancije 0.235 određuje se iz dijagrama apsorbancija / vrijeme ili iz jednadžbe regresije. Dijastatski broj (DN) se računa prema formuli:

$$DN = 300 / t,$$

gdje je t vrijeme potrebno za postizanje apsorbancije 0.235. Metoda je pogodna za analizu svih vrsta meda.

Rezultat se izražava u Gothe jedinicama (ili Shade jedinicama) po gramu meda. Gothe jedinica ili jedinica aktivnosti dijastaze se definira kao količina potrebnog enzima koja će hidrolizirati 0.01 g škroba u toku jednog sata na 40 °C pod uvjetima testa (Bogdanov et al., 1997.).

3.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje boje

Metoda se temelji na mjerenju apsorbancije pri 450 i 720 nm u profiltriranoj 50 %-tnoj vodenoj otopini meda. Intenzitet boje predstavlja razliku izmjerenih apsorbancija pomnožena s faktorom 1000 (Flanjak, 2013.).

3.2.4. Određivanje boje pomoću Lovibond komparatora

Određivanje boje pomoću Lovibond komparatora se temelji na mjerenju transmitancije uzorka meda pri 430 i 530 nm. Transmitancija je izražena preko milimetara Pfundove skale koja je podijeljena u 7 kategorija, od prozirne do tamnožute boje (Flanjak, 2013.).

4. REZULTATI

Tablica 1 Udio HMF-a u uzorcima na početku i nakon određenog vremena skladištenja

Uzorak	HMF [mg/kg] ¹	HMF [mg/kg]	Vrijeme skladištenja
Kestenov med 1	0,0	8,5	5,5 godina
Kestenov med 2	2,1	75	
Kestenov med 3	1,4	92,3	
Kestenov med 5	0,0	22,8	
Kestenov med 6	0,0	31,8	
$\bar{x} \pm SD$	0,7 ± 1,0	46,1 ± 35,8	
x min – x max	0,0 – 21	8,5 – 92,3	
Kaduljin med 1	3,5	234,5	
Kaduljin med 2	3,3	160,9	
Kaduljin med 3	3,5	221,7	
Kaduljin med 4	2,3	254,9	
Kaduljin med 5	1,7	146,3	
$\bar{x} \pm SD$	2,9 ± 0,8	203,7 ± 47,5	
x min – x max	1,7 – 3,5	146,3 – 254,9	
Medljikovac 2	0,0	3	4,5 godine
Medljikovac 3	0,2	13,1	
Medljikovac 4	0,0	15,8	
Medljikovac 5	0,9	5,1	
$\bar{x} \pm SD$	0,3 ± 0,4	9,3 ± 6,2	
x min – x max	0,0 – 0,9	3 – 15,8	
Med bagrema 1	0,5	73,2	
Med bagrema 3	2,4	80	
Med bagrema 4	4,8	98,5	
$\bar{x} \pm SD$	2,6 ± 2,2	83,9 ± 13,1	
x min – x max	0,5 – 4,8	73,2 – 98,5	

¹ Flanjak (2013.)

Tablica 2 Aktivnost dijastaze (DN) u uzorcima na početku i nakon određenog vremena skladištenja

Uzorak	DN ¹	DN	Vrijeme skladištenja
Kestenov med 1	18,7	13,5	5,5 godina
Kestenov med 2	25,0	14,7	
Kestenov med 3	22,4	11,7	
Kestenov med 5	17,6	11,7	
Kestenov med 6	25,3	15,5	
$\bar{x} \pm SD$	21,8 ± 3,5	13,4 ± 1,7	
x min – x max	17,6 – 25,3	11,7 – 15,5	
Kaduljin med 1	16,4	8,4	
Kaduljin med 2	8,7	4,7	
Kaduljin med 3	16,4	7,9	
Kaduljin med 4	19,4	8,9	
Kaduljin med 5	19,1	10,1	
$\bar{x} \pm SD$	16,0 ± 4,3	8,0 ± 2,0	
x min – x max	8,7 – 14,9	4,7 – 10,1	
Medljikovac 2	31,8	15,9	4,5 godine
Medljikovac 3	15,1	9,8	
Medljikovac 4	31,3	21,6	
Medljikovac 5	18,2	12,8	
$\bar{x} \pm SD$	24,1 ± 8,7	15,0 ± 5,0	
x min – x max	15,1 – 31,8	9,8 – 21,6	
Med bagrema 1	11,9	5,9	
Med bagrema 3	6,9	3,5	
Med bagrema 4	13,1	7,3	
$\bar{x} \pm SD$	10,6 ± 3,3	5,6 ± 1,9	
x min – x max	6,9 – 13,1	3,5 – 7,3	

¹ Flanjak (2013.)

Tablica 3 Intenzitet boje meda mjereno spektrofotometrijskom metodom u uzorcima na početku i nakon određenog vremena skladištenja

Uzorak	Neto apsorbancija [mAU] ¹	Neto apsorbancija [mAU]	Vrijeme skladištenja
Kestenov med 1	425	1480	5,5 godina
Kestenov med 2	409	1225	
Kestenov med 3	463	1940	
Kestenov med 5	279	988	
Kestenov med 6	401	1370	
$\bar{x} \pm SD$	395 ± 69	1401 ± 353	
x min – x max	279 – 463	988 – 1940	
Kaduljin med 1	188	912	
Kaduljin med 2	212	806	
Kaduljin med 3	310	1129	
Kaduljin med 4	249	1021	
Kaduljin med 5	282	964	
$\bar{x} \pm SD$	248 ± 50	996 ± 121	
x min – x max	188 – 310	806 – 1129	
Medljikovac 2	979	1367	4,5 godine
Medljikovac 3	309	743	
Medljikovac 4	881	1786	
Medljikovac 5	387	673	
$\bar{x} \pm SD$	639 ± 340	1142 ± 531	
x min – x max	309 – 979	673 – 1786	
Med bagrema 1	31	112	
Med bagrema 3	35	116	
Med bagrema 4	64	162	
$\bar{x} \pm SD$	43 ± 18	130 ± 28	
x min – x max	31 – 64	112 – 162	

¹ Flanjak (2013.)

Tablica 4 Intenzitet boje meda prema Pfundovoj skali (Lovibond) u uzorcima na početku i nakon određenog vremena skladištenja

Uzorak	Boja Lovibond [mm Pfund] ¹	Boja Lovibond [mm Pfund]	Vrijeme skladištenja
Kestenov med 1	62	98	5,5 godina
Kestenov med 2	64	98	
Kestenov med 3	64	130	
Kestenov med 5	58	82	
Kestenov med 6	63	98	
$\bar{x} \pm SD$	62 ± 2	101 ± 18	
x min – x max	58 – 64	82 – 130	
Kaduljin med 1	44	95	
Kaduljin med 2	51	91	
Kaduljin med 3	59	102	
Kaduljin med 4	56	96	
Kaduljin med 5	49	91	
$\bar{x} \pm SD$	52 ± 6	95 ± 5	
x min – x max	44 – 59	91 – 102	
Medljikovac 2	112	128	4,5 godine
Medljikovac 3	n.o.	137	
Medljikovac 4	97	132	
Medljikovac 5	79	122	
$\bar{x} \pm SD$	96 ± 17	130 ± 6	
x min – x max	79 – 112	122 – 137	
Med bagrema 1	3	16	
Med bagrema 3	4	19	
Med bagrema 4	7	26	
$\bar{x} \pm SD$	5 ± 2	20 ± 5	
x min – x max	3 – 7	16 – 26	

¹ Flanjak (2013.)

5. RASPRAVA

Zadatak ovoga rada je bio ustanoviti povezanost izabranih fizikalno-kemijskih parametara i vremena skladištenja meda. U tu svrhu analizirano je 17 uzoraka izabranih vrsta hrvatskog meda (kesten (5), kadulja (5), bagrem (3) i medljikovac (4)). U uzorcima je određen udio HMF-a, aktivnost enzima dijastaze te boja spektrofotometrijski i pomoću Lovibond komparatora. Rezultati analiziranih parametara prikazani su u **Tablicama 1 – 4**.

Prema Pravilniku o medu (MPRRR, 2009.), udio HMF-a nakon procesiranja i miješanja ne smije biti veći od 40 mg/kg s izuzećem meda koji potječe iz krajeva sa tropskom klimom i za koji je gornja granica 80 mg/kg. Početne vrijednosti svih uzoraka su bile između 0 i 5 mg/kg (**Tablica 1**). Nakon skladištenja od 4,5 godina (medljikovac i bagrem) i 5,5 godina (kadulja i kesten), došlo je do porasta HMF-a kod svih uzoraka što je bilo i očekivano. Unatoč tome, udio HMF-a kod svih uzoraka medljikovca i dijela uzoraka kestena (3 uzorka od 5) ne prelazi 40 mg/kg i time udovoljavaju navedene zahtjeve. Srednja vrijednost za medljikovca iznosi 9,3 mg/kg (**Tablica 1**) što ga prema nekim zemljama (Njemačka, Belgija, Italija, Austrija i Španjolska) i nakon dužeg vremena skladištenja svrstava u „kvalitetan“ med kako mu je udio HMF-a niži od 15 mg/kg (Bogdanov et al., 1999.).

Međutim, udio HMF-a kod dijela uzoraka kestena (2 od 5), svih uzoraka kadulje i bagrema prelazi propisanih 40 mg/kg i time ne udovoljavaju propisima. Najveći porast HMF-a je vidljiv kod meda kadulje čija je srednja vrijednost porasla sa 2,9 na 203,7 mg/kg tijekom 5,5 godina skladištenja. Srednja vrijednost HMF-a za med bagrema je porasla sa 2,6 na 83,9 mg/kg tijekom 4,5 godina skladištenja (**Tablica 1**).

Formiranje HMF-a, što se da zaključiti iz rezultata, je prvenstveno zavisno od vrste meda. Svi uzorci su skladišteni pri istim uvjetima što eliminira utjecaj različitih uvjeta skladištenja na formiranje HMF-a. Vrsta meda, tj. botaničko podrijetlo utječe na njegov kemijski sastav koji se odražava na pH i udio reducirajućih šećera. Dokazano je da kod vrsta meda koje imaju niži pH (kao što su kadulja i bagrem), skladištenje pri istim uvjetima dovesti će do većeg porasta udjela HMF-a nego kod vrsta meda s višim pH (kao što su medljikovac i kesten) (Fallico et al., 2004.; Ajlouni i Sujirapinyokul, 2010.). Medljikovac je i zbog svog manjeg udjela reducirajućih šećera stabilniji s obzirom na povećanje udjela HMF-a (Flanjak, 2013.).

Aktivnost enzima dijastaze (izražena kao dijastatska broj ili DN) je uz udio HMF-a pokazatelj kvalitete, stupnja zagrijavanja te uvjeta skladištenja meda (Bogdanov 1999.;

2004.). Zbog svoje proteinske prirode, za očekivati je smanjenje enzimske aktivnosti tijekom procesiranja i skladištenja, a prema Pravilniku o medu (MPRRR, 2009.) ne smije biti manja od 8,0, a ako je niža od 8,0, HMF ne smije biti veći od 15 mg/kg. Gotovo sve početne vrijednosti dijastatskog broja su kod svih uzoraka bile veće od 8,0, izuzetak je samo jedan uzorak meda bagrema sa DN 6,9 (**Tablica 2**).

Iz **Tablice 2** je vidljivo da svi uzorci meda kestena, medljikovca i dio uzoraka meda kadulje (3 od 5) imaju DN veći od 8,0, dok dio meda kadulje (2 od 5) i svi uzorci meda bagrema imaju DN manji od 8,0 i time nisu udovoljili zahtjevima Pravilnika o medu (MPRRR, 2009.). Najmanje promjene su se dogodile kod medljikovca, kojemu se srednja vrijednost DN smanjila sa 24,1 na 15,0, te kestena kod kojega se DN smanjio sa 21,8 na 13,4. Srednje vrijednosti za med kadulje (8,0) i bagrema (5,6) su očekivano niske (**Tablica 2**). Naime, tijekom interpretacije rezultata za dijastatsku aktivnost u obzir treba uzeti da pojedini vrste meda, npr. med bagrema i citrusa, imaju prirodno nisku dijastatku aktivnost, dok druge (tamnije) vrste meda, npr. medljikovac i kesten, pokazuju višestruko veću dijastatsku aktivnost (Vahčić i Matković, 2011.; Bogdanov et al., 1999.) što dokazuju i rezultati analize.

Boja je fizikalna karakteristika meda koja se najprije uočava, a kreće se od bistre i bezbojne preko tamno žute (jantarne) do gotovo crne boje. Prvenstveno ovisi o botaničkom podrijetlu, odnosno vrsti meda (Vahčić i Matković, 2011.).

Rezultati mjerenja boje spektrofotometrijskom metodom su izraženi kao neto apsorbanacija i prikazani su u **Tablici 3**. Najveća promjena se dogodila kod meda kestena kojemu je neto apsorbanacija porasla sa prosječnih 395 na 1401 mAU, zatim slijedi medljikovac (639 – 1142 mAU), kadulja (248 – 996 mAU) i najmanji porast je zabilježen kod meda bagrema (43 – 130 mAU). Iako je medljikovac na početku bio najtamniji i imao najvišu vrijednost neto apsorbanacije, nije pokazao najveću promjenu boje kao što je bilo za očekivati. Vidljive razlike u boji meda su rezultat različitog sastava i udjela pigmenta koji su prisutni u medu (karotenoidi, klorofil, produkti Maillardovih reakcija) (Flanjak, 2013.).

Mjerenje boje pomoću Lovibond komparatora daje rezultate samo o intenzitetu žute (jantarne) nijanse meda, ali unatoč tom ograničenju se u mnogim zemljama koristi kao standardna metoda za procjenu boje. Rezultati mjerenja boje pomoću Lovibond komparatora se izražavaju u milimetrima Pfundove skale i prikazani su u **Tablici 4**. Najniže

početne i krajnje vrijednosti je imao med bagrema. Početna srednja vrijednost od 5 mm Pfundove skale bi ga prema USDA klasifikaciji svrstavalo u vodeno bijelu kategoriju boje meda, dok ga izmjereni raspon od 16 do 26 mm Pfundove skale svrstava u bijelu kategoriju boje meda. Med kestena je na početku pripadao kategoriji za ekstra svijetlu jantarnu boju meda, a nakon skladištenja od 5,5 godina je srednja vrijednost porasla na 101 mm Pfundove skale što ga pribraja jantarnoj kategoriji boje meda. Vrijednosti kod meda kadulje su porasle sa početnih 52 mm na 95 mm Pfundove skale te s obzirom na te vrijednosti je prešao iz svijetlo jantarne u jantarnu kategoriju. Intenzitet boje je kod medljikovca porastao sa početnih 96 mm na 130 mm Pfundove skale te je prema klasifikaciji prešao iz jantarne u tamno jantarnu kategoriju boje meda.

Tijekom skladištenja došlo je do značajne promjene boje kod meda kadulje i kestena, dok je promjena kod medljikovca i bagrema značajno manja. Međutim, i nakon skladištenja od 4,5 odnosno 5,5 godina, boja svih uzoraka kestena i bagrema još uvijek je u rasponima danim za iste u Opisnim listama glavnih europskih uniflornih vrsta meda (Persado Oddo i Piro, 2004.), medljikovac se više ne nalazi u rasponu, dok za kadulju nisu dostupni podaci u literaturi.

6. ZAKLJUČCI

U ovom radu je određen udio HMF-a, aktivnost enzima dijastaze, te boja spektrofotometrijski i pomoću Lovibond komparatora kako bi se ustanovila povezanost navedenih parametara i vremena skladištenja meda. Kod svih uzoraka je došlo do povećanja udjela HMF-a i intenziteta boje, dok se aktivnost dijastaze smanjila.

Tijekom skladištenja od 4,5 odnosno 5,5 godina, kod meda bagrema i kadulje dogodile su se tolike promjene udjela HMF-a i aktivnosti dijastaze da ti uzorci ne udovoljavaju zahtjevima Pravilnika o medu (MPRRR, 2009.). S druge strane, svi uzorci medljikovca te većina uzoraka kestena još uvijek su u okviru propisanih granica.

Promjene tijekom skladištenja se odvijaju većim ili manjim intenzitetom ovisno o vrsti meda, stoga je trajnost meda ograničena zahtjevima Pravilnika o medu (MPRRR, 2009.) i zahtjevima koje postavljaju potrošači.

7. LITERATURA

- Ajibola A, Chamunorwa JP, Erlwanger KH: Nutraceutical values of natural honey and its contribution to human health and wealth. *Nutrition & Metabolism* 9:61, 2012.
- Ajlouni S, Sujirapinyokul P: Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian Honey. *Food Chemistry* 119:1000-1005, 2010.
- Bauer V: *Zdravlje iz košnice – Med i drugi pčelinji proizvodi*. Paradox, Rijeka, 2013.
- Bogdanov S, Martin P, Lüllmann C: Harmonised methods of the European Honey Commission. *Apidologie (extra issue)* 28:1-59, 1997.
- Bogdanov S, Lüllmann C, Martin P, von der Ohe W, Russmann H, Vorwohl G, Persano Oddo L, Sabatini AG, Marcazzan GL, Piro R, Flamini C, Morlot M, Lheretier J, Borneck R, Marioleas P, Tsigouri A, Kerkvliet J, Ortiz A, Ivanov T, D'Arcy B, Mossel B, Vit P: Honey quality and International regulatory standards: review of the International Honey Commission. *Bee world* 80(2):61-69, 1999.
- Bogdanov S, Rouff K, Persano Oddo L: Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review. *Apidologie* 35:S4-S17, 2004.
- Castro-Vázquez L, Elena Alañon M, Gonzalez-Viñas MA, Soledad Pérez-Coello M: Changes in the volatile fractions and sensory properties of heather honey during storage under different temperatures. *European Food Research and Technology* 235:185-193, 2012.
- Fallico B, Zappala M, Arena E, Verzera A: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry* 85:305-313, 2004.
- Flanjak I: Antioksidativni kapacitet meda i promjene tijekom procesiranja i skladištenja. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Islam A, Khalil I, Islam N, Moniruzzaman M, Mottalib A, Sulaiman SA, Gan SH: Physicochemical and antioxidant properties of Bangladeshi honeys stored for more than one year. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 12:177, 2012.
- Khalil MI, Sulaiman SA, Gan SH: High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year. *Food and Chemical Toxicology* 48:2388-2392, 2010.
- Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o medu*. Narodne novine, 93/09, 2009.
- National Honey Board: Honey, a Reference Guide to Nature's Sweetener. <http://www.honey.com/images/uploads/general/refguide.pdf> [03. 09. 2014]
- Persano Oddo L, Piro R: Main European unifloral honeys:descriptive sheets. *Apidologie* 35:S38-S81, 2004.

- Rogulja D: *Kako i zašto koristiti med? Mali podsjetnik za svakodnevnu upotrebu meda*. Tisak Augustini, Zagreb, 2009. <http://www.pcelinjak.hr/OLD/index.php/Apiterapija/kako-i-zato-koristiti-med.html> [03. 09. 2014.]
- Šarić G, Marković K, Major N, Krpan M, Uršulin-Trstenjak N, Hruškar M, Vahčić N: Changes of Antioxidant Activity and Phenolic Content in Acacia and Multifloral Honey During Storage. *Food Technology and Biotechnology* 50(4):434-441, 2012.
- Tucak Z, Bačić t, Horvat S., Puškadija Z: *Pčelarstvo*. Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2004.
- Turhan I, Tetik N, Karhan M, Gurel F, Tavukcuoglu HR: Quality of honeys influenced by thermal treatment. *LWT-Food Science and Technology* 41:1396-1399, 2008.
- Vahčić N, Matković D: *Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda*. 2011. <http://www.pcelinjak.hr/OLD/index.php/Prehrana-i-biotehnologija/kemijske-fizikalne-i-senzorske-znaajke-med.html> [21. 04. 2014.]
- Vijeće Europske unije: Uredba (EU) br. 1169/2011 Europskog parlamenta i vijeća od 25. Listopada 2011. O informiranju potrošača o hrani, *Službeni list Europske unije* 15/Sv. 20:168-213, 2011.
- White JW, Kushnir I, Subers MH: Effect of storage and processing temperatures on honey quality. *Food Technology* 18(4):153-156, 1964.
- White JW, Doner LW: Honey composition and properties. *Beekeeping in the United States: Agriculture Handbook* 335:82-91, 1980.