Primjena stabilnih izotopa i mineralnih tvari u određivanju botaničkog i zemljopisnog podrijetla izabranih vrsta hrvatskoga meda

Bilić Rajs, Blanka

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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:109:487602

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

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

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Blanka Bilić Rajs

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA I MINERALNIH TVARI U ODREĐIVANJU BOTANIČKOG I ZEMLJOPISNOG PODRIJETLA IZABRANIH VRSTA HRVATSKOGA MEDA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Zavod za ispitivanje hrane i prehrane
Katedra za kakvoću hrane
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska
UDK: 638.162 (497.5) (043.3)

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Znanstvena grana: Inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XI. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 28. rujna 2018. godine.
Voditelj: prof. dr. sc. *Ljiljana Primorac*

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA I MINERALNIH TVARI U ODREĐIVANJU BOTANIČKOG I ZEMLJOPISNOG PODRIJETLA IZABRANIH VRSTA HRVATSKOGA MEDA

Blanka Bilić Rajs, 53/D

Sažetak:
Cilj rada bio je ispitati povezanost omjera stabilnih izotopa kao i mineralnog sastava meda s njegovim botaničkim i zemljopisnim podrijetlom. Izabrane vrste meda, med od bagrema, kestena, lipe, uljane repice, vriska i kadulje, opisane su karakterističnim vrijednostima omjera stabilnih izotopa ugljika ($\delta^{13}C$) u medu i proteinima meda i dušika ($\delta^{15}N$) u proteinima meda, te 20 analiziranih elemenata. Primjenom Kruskal-Wallis testa je pokazano da je na temelju $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$, kao i određenih elemenata moguće razlikovanje botaničkog podrijetla nekih od ispitivanih vrsta meda kao i zemljopisnog podrijetla meda od bagrema i lipe.
Premda je kod analiziranih omjera stabilnih izotopa nađen velik broj razlika između vrsta meda, analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis, PCA) je pokazala da isti nisu dovoljni za razdvajanje prema botaničkom podrijetlu. Uključivanjem udjela pojedinih mineralnih tvari kao skupine varijabli i fizikalno-kemijskih parametara dobiva se razdvajanje samo nekoliko vrsta meda. Primjenom PCA analize na dobivene omjere stabilnih izotopa postignuto je razdvajanje meda lipe iz primorske i kontinentalne regije, dok je razdvajanje meda bagrema iz dviju regija postignuto kombinacijom omjera stabilnih izotopa i mineralnih tvari.
Odabrane vrste meda su prvi puta u Hrvatskoj karakterizirane omjerom stabilnih izotopa, a za med od vriska i kadulje ovo su prvi podaci u literaturi uopće.

Ključne riječi: autentičnost meda, stabilni izotopi, mineralni sastav, botaničko podrijetlo, zemljopisno podrijetlo
Rad sadrži: 144 stranica
24 slika
42 tablica
57 priloga
146 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	dr. sc. *Dušanka M. Milojković Opsenica,* red. prof.	predsjednik
2.	dr. sc. *Ivica Strelec,* red. prof.	član
3.	dr. sc. *Ivana Flanjak,* izv. prof.	član
4.	dr. sc. *Lidija Jakobek Barron,* red. prof.	zamjena člana
5.	dr. sc. *Zlatko Puškadija*, red. prof.	zamjena člana

Datum obrane: 3. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te samo u elektroničkom obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku

BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Postgraduate University Study-Food Engineering
Department of Food and Nutrition Research
Subdepartment of Food Quality
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia
UDC: 638.162 (497.5) (043.3)

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. XI. held on September 28, 2018.
Mentor: Ljiljana Primorac, PhD, professor

APPLICATION OF STABLE ISOTOPES AND MINERAL COMPOSITION IN THE ASSESSMENT OF THE BOTANICAL AND GEOGRAPHICAL ORIGIN OF SELECTED CROATIAN HONEY TYPES

Blanka Bilić Rajs, 53/D

Summary:
The aim of this work was to examine the correlation between stable isotope ratio and mineral composition of honey with its geographical and botanical origin. Selected honey types, black locust, chestnut, lime, rape, winter savory and sage honey, are characterised with characteristic ranges of the stable carbon isotope ($\delta^{13}C$) in honey and honey proteins and stable nitrogen isotopes ($\delta^{15}N$) in honey proteins, as well with 20 determined mineral elements.
Kruskal-Wallis test showed that it is possible to differentiate the botanical origin of some analysed honey species and the geographical origin of black locust and lime honey with using $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ parameters, as well as with certain mineral elements. Although a large number of differences between honey types were found according to analyzed stable isotope ratio, principal component analysis (PCA) showed that they are not sufficient for separation according to botanical origin. By involving the mineral composition as group of variables and physico-chemical parameters, only a few honey types are separated. Separation of lime honey from the coastal and continental regions was achieved with using the PCA on stable isotope ratio parameters, while the separation of black locust honey from these two regions was achieved by the combination of stable isotope ratio and mineral composition.
Selected honey types are characterized by the stable isotopes ratio for the first time in Croatia, and for winter savory and sage honey these are the first data in the literature at all.

Key words: honey authenticity, stable isotopes, mineral content, geographical origin, botanical origin
Thesis contains: 144 pages
24 figures
42 tables
57 supplements
146 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Dušanka M. Milojković Opsenica*, PhD, prof. — chair person
2. *Ivica Strelec*, PhD, PhD, prof. — member
3. *Ivana Flanjak*, PhD, associate prof. — member
4. *Lidija Jakobek Barron*, PhD, prof. — stand-in
5. *Zlatko Puškadija*, PhD, prof. — stand-in

Defense date: September 3rd 2019
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek; President's office, University Library in Zagreb and only in electronic version in University Library in Osijek

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Ljiljani Primorac na nesebičnoj pomoći, prenesenom znanju, strpljenju i usmjeravanju tijekom izrade doktorske disertacije.

Boravci u Beogradu će mi uvijek ostati u lijepom sjećanju i zato hvala prof. dr. sc. Dušanki Milojković-Opsenica, prof. dr. sc. Živoslavu Tešiću, prof. dr. sc. Jeleni Mutić i njihovim suradnicima što su mi s povjerenjem otvorili vrata svojeg laboratorija. Hvala Vam na suradnji, pomoći, savjetima i lijepim trenucima provedenim u Beogradu!

Hvala Ivani što je uvijek bila spremna pomoći, dati savjet i uliti optimizma i onda kada ga je nedostajalo. Hvala Milici, Nataliji , Danieli i Ines na pomoći u izradi eksperimentalnog dijela disertacije, moralnoj podršci i uvijek korisnim savjetima.

Hvala mojim prijateljicama i kumama koje su uvijek vjerovale u moj uspjeh, bodrile me, bile uz mene u lijepim i teškim trenucima i razumjele moje izostanke sa zajedničkih druženja! Marija i Indira bile su uvijek tu kada mi je trebao razgovor, podrška ili dobar savjet, cure hvala Vam!

Posebno hvala mom Mladenu i Lari, našim obiteljima, roditeljima, bratu i sestri koji su vjerovali u mene, bodrili me i pomagali kada god je to bilo potrebno!

Tata, uvijek si se iskreno veselio i bio ponosan na svaki moj uspjeh! Sigurna sam da si i 'tamo gore' ponosan i sretan zbog mene i ovu disertaciju posvećujem tebi!

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 4
2.1 Definicija i podjela meda 5
2.2 Kemijski sastav meda 8
2.2.1. Voda 8
2.2.2 Ugljikohidrati 9
2.2.3. Proteini i aminokiseline 10
2.2.4. Organske kiseline 11
2.2.5. Enzimi 11
2.2.6. Vitamini 12
2.2.7. Mineralne tvari 12
2.2.7.1. Makro i mikro elementi u medu 13
2.2.7.2. Elementi u tragovima 16
2.3. Stabilni izotopi 18
2.3.1. Izotopsko frakcioniranje 19
2.3.2. Referentni materijali 20
2.3.3. Primjena određivanja stabilnih izotopa u analizama hrane 21
2.3.4. Primjena stabilnih izotopa u analizama meda 23
2.3.4.1. Dokazivanje krivotovorenja meda dodatkom šećernih sirupa 23
2.3.4.1.1. *SCIRA (*Stable Carbon Isotope Ratio Analysis) i *ISCIRA* (Internal Stable Carbon Isotope Ratio Analysis) metoda 23
2.3.4.2. Dokazivanje zemljopisnog i botaničkog podrijetla meda 25
3.EKSPERIMENTALNI DIO 29
3.1 Zadatak 30
3.2 Uzorci meda 31
3.3 Metode 36
3.3.1. Melisopalinološka analiza 36
3.3.2. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara u medu 36
3.3.3. Određivanje mineralnih tvari induktivno spregnutom plazmom optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES) 36
3.3.4. Određivanje omjera stabilnih izotopa ugljika ($\delta^{13}C$) i dušika ($\delta^{15}N$) u medu na EA-IRMS uređaju 37
3.3.5. Statistička obrada podataka 39
4. REZULTATI 41
5. RASPRAVA 66

6. ZAKLJUČCI 83
7.LITERATURA 86
8. PRILOZI 100

Popis oznaka, kratica i simbola

AAS	atomska apsorpcijska spektrometrija (Atom Absorption Spectrometry)
AES	atomska emisijska spektrometrija (Atom Emission Spectrometry)
AOAC	Međunarodno udruženje službenih analitičkih kemičara (Association of Analytical Communities)
BRC	certificirani referentni materijal (Community Bureau of Reference)
C3	biljke s Kalvin-Benson fotosintetskim ciklusom
C4	biljke Hatch-Slack fotosintetskim ciklusom
CAM	biljke s Crassulacean fotosintetskim ciklusom
DN	dijastatski broj
EA	analizator elemenata (Elemental Analyser)
EA-IRMS	analizator elemenata -maseni spektrometar za određivanje omjera izotopa (Elemental Analyser-Isotope Ratio Mass Spectrometer)
EU	Europska unija
F/G	omjer fruktoze i glukoze
GC	plinski kromatograf (Gass Chromatography)
HFCS	visoko fruktozni kukuruzni sirup (High Fructose Corn Syrup)
HFISS	visoko fruktozni invertni šećerni sirup (High Fructose Invert Sugar Syrup)
HMF	hidroksimetilfurfural
HPLC	visokotlačna tekućinska kromatografija (High Pressure Liquid Chromatography)
IAEA-N	certificirani referentni materijal za izotope dušika (International Atomic Energy Agency)
ICP-MS	induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
ICP-OES	induktivno spregnuta plazma-optička emisijska spektrometrija (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)
IHC	Međunarodna komisija za med (International Honey Commission)
IRMS	maseni spektrometar za određivanje omjera izotopa (Isotope Ratio Mass Spectrometry)
ISCIRA	analiza omjera stabilnih izotopa ugljika uz interni standard (Internal STable Carbon Isotope Ratio Analysis)
KW test	Kruskal-Wallis test
LC-IRMS	tekućinska kromatografija-maseni spektrometar za određivanje omjera izotopa (Liquid Chromatography-Isotope Ratio Mass spectrometry)
GD	granica detekcije

LSVEC	certificirani referentni materijal za izotope ugljika (International Atomic Energy Agency)
m/z	omjer mase i naboja
MP	Ministarstvo poljoprivrede
MPRRR	Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja
MWW test	Mann-Withney-Wilcoxon test
N	neutron
NBS-19	referentni materijal 8544, vapnenac
NMR	nuklearna magnetska rezonanca (Nuclear Magnetic Resonance)
PCA	analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis)
PDB	certificirani referentni materijal za određivanje izotopa ugljika (Peedee Belemnite)
PTWI	privremeni prihvatljivi tjedni unos
SCIRA	analiza omjera stabilnih izotopa ugljika (Stable Carbon Isotope Ratio Analysis)
SLAP	certificirani referentni materijal za određivanje izotopa vodika i kisika (Standard Light Antarctic Precipitation)
VSMOW	certificirani referentni materijal za određivanje izotopa vodika i kisika (Vienna Standard Mean Ocean Water)
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organisation)
XRF	rendgenska fluorescentna analiza (X-ray fluorescence)

1. UVOD

Med se definira kao prirodno sladak proizvod kojeg medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od sakupljenog nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, dodaju mu neke svoje specifične tvari, pohranjuju i izdvajaju vodu te odlažu u stanice saća do sazrijevanja (MP, 2015.). On sadrži velik broj različitih spojeva od čega najviše ugljikohidrata, glukoze i fruktoze (65-75%), te vode (15-20%) (Vincevica-Gaile i sur., 2011.). Osim ugljikohidrata i vode prisutne su i komponente koje se nalaze u malim količinama (slobodne aminokiseline, proteini, enzimi, vitamini, minerali, fenolni spojevi, tvari okusa i arome), a odgovorne su za senzorska i nutritivna svojstva meda (Silva i sur., 2009.). Na fizikalno-kemijski sastav meda utječu botaničko podrijetlo (Resende Ribeiro i sur., 2015.), ali i vremenski uvjeti, uvjeti okoliša i pčelarska praksa (Silva i sur., 2009.). Razlike u sastavu meda iste botaničke vrste dolaze ponajviše zbog razlika u zemljopisnom podrijetlu, odnosno klimatskim uvjetima (Juan-Borrás i sur., 2014.).

Brojna istraživanja zadnjih tridesetak godina usmjerena su na karakterizaciju meda s ciljem utvrđivanja njegovog botaničkog i zemljopisnog podrijetla. Obje karakteristike povezane su sa zahtjevima potrošača i cijenom meda. Med od određene biljne vrste koji u potpunosti ili većinom dolazi od navedenog izvora i posjeduje organoleptička, fizikalno-kemijska i mikroskopska svojstva tog izvora (uniflorni med) općenito je skuplji od poliflornog, a neke su vrste i višestruko skuplje. Slična je situacija i sa zemljopisnim podrijetlom. U zapadnoj Europi med podrijetlom s Dalekog Istoka i Latinske Amerike ima nižu cijenu od lokalno proizvedenog meda, a postoje i razlike između zemalja i regija unutar Europske unije (Ruoff i Bogdanov, 2004). Sve navedeno dobra je osnova za krivotvorenje meda.

Analitika meda pokušava udovoljiti zahtjevima za identifikaciju botaničkog i zemljopisnog podrijetla te se ulažu znatni napori za pronalaženje novih analitičkih metoda u svrhu rješavanja ovog problema. Jedan od novijih analitičkih pristupa je korištenje masenih spektrometara za određivanje izotopskog omjera (IRMS) čiji rezultati uz primjenu multivarijantnih statističkih metoda omogućuju dokazivanje podrijetla meda (Dinca i sur., 2015.; Milojković Opsenica i sur., 2015.; Ruoff, 2006.). Prvenstvena namjena određivanja omjera stabilnih izotopa ugljika u medu je otkrivanje krivotvorenja preko odnosa $\delta^{13}C$ ($^{13}C/^{12}C$) izotopa. Uzrok sve češćem krivotvorenju meda leži u činjenici da je med cijenjena i vrijedna hrana čija proizvodnja iziskuje puno vremena, truda i troškova. Krivotvorenje se najčešće provodi dodatkom šećernih sirupa (visoko fruktozni kukuruzni ili trščani šećer). Schellenberg i sur. (2010.) su dokazali i potvrdili da na omjer stabilnih izotopa ugljika utječu i vremenski čimbenici te da se oni mogu koristiti i kao pokazatelji zemljopisnog podrijetla meda. Osim određivanja stabilnih izotopa ugljika, za određivanje zemljopisnog podrijetla koriste se i izotopi dušika. Odnos izotopa dušika $\delta^{15}N$ ($^{15}N/^{14}N$) u izoliranim proteinima meda odraz je stanja tla područja u kojem su pčele skupljale

nektar, ali i botaničkog podrijetla s obzirom na to da pojedine biljke (bagrem, djetelina) fiksiraju dušik iz zraka.

Sastav mineralnih tvari u medu koristi se za određivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda, a njihova količina iznosi 0,02-1,03 g/100 g meda (White i Doner, 1978.a). Najzastupljeniji element, koji čini trećinu ukupnog sastava elemenata je kalij (Bogdanov i sur., 2007.). Velik je broj istraživanja koja se bave mineralnim sastavom različitih vrsta meda (Bilandžić i sur., 2014.; Chua i sur., 2012.; Conti i sur., 2007.; Hernández i sur., 2005.; Madejczyk i sur., 2008.; Terrab i sur., 2004.; Yucel i sur., 2013.) pri čemu je dokazano da on može biti i marker za kontaminaciju promatrane regije (Czipa i sur., 2015.). Određivanje mineralnog sastava u kombinaciji s omjerom stabilnih izotopa ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, $\delta^{2}H$, $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$) koristi se kao metoda određivanja autentičnosti, ne samo meda nego i različitih prehrambenih proizvoda (Bontempo i sur., 2017.; Drivelos i sur., 2012.; Gonzalves i sur. 2009.; Kropf i sur., 2010.b).

Cilj ove doktorske disertacije bio je ispitati povezanost omjera stabilnih izotopa ugljika i dušika kao i mineralnog sastava meda sa njegovim zemljopisnim i botaničkim podrijetlom. Izabrane vrste meda opisane su karakterističnim rasponom omjera izotopa ugljika ($^{13}C/^{12}C$) u medu i proteinima meda i dušika ($^{15}N/^{14}N$) u proteinima meda, te karakterističnim rasponom za svaki ispitani makro i mikro element. Nadalje, analiziran je i utjecaj zemljopisnog podrijetla unutar iste botaničke vrste na omjere stabilnih izotopa i mineralni sastav meda, a primjenom odgovarajućih statističkih alata ispitan je i doprinos ostalih fizikalno-kemijskih parametara sigurnosti identifikacije zemljopisnog i botaničkog podrijetla. U literaturi do sada nema podataka o omjeru stabilnih izotopa u hrvatskom medu, stoga je ovo prvo takvo istraživanje koje može biti značajno za dokazivanje njegove autentičnosti.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Definicija i podjela meda

Med se prema Direktivi Europske unije (The Council of the European Union, 2002.) i Pravilniku o medu (MP, 2015.) definira kao prirodno sladak proizvod kojeg medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od sakupljenog nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, dodaju mu neke svoje specifične tvari, pohranjuju i izdvajaju vodu te odlažu u stanice saća do sazrijevanja.

Podjela meda može biti prema podrijetlu i prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

1. Podjela meda prema podrijetlu:
    - cvjetni ili nektarni med koji se dobiva od nektara medonosnih biljaka,
    - medljikovac ili medun koji se dobiva uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) ili od sekreta živih dijelova biljaka (MP, 2015.).

Nektarni med može biti poliflorni te uniflorni, tj. može se označiti kao med od određene biljne vrste ako u potpunosti ili većinom dolazi od navedenog izvora i posjeduje organoleptička, fizikalno-kemijska i mikroskopska svojstva tog izvora (MP, 2015.; The Council of the European Union, 2002.). Prema hrvatskom Pravilniku o kakvoći uniflornog meda, uniflorni med je onaj med koji u netopivom sedimentu sadrži najmanje 45% peludnih zrnaca iste biljne vrste, uz postojanje određenih izuzetaka za specifične vrste meda koje potječu od biljaka koje su prirodno bogate ili siromašne peludnim zrncima (**Tablica 1**) (MPRRR, 2009.).

Medljikovac može biti podrijetlom od crnogorične ili bjelogorične medljike, a posebnu vrstu čini medljikovac dobiven od medljike medećeg cvrčka (*Metcalfa Pruinosa* Say) koji ima specifično visoku kiselost u usporedbi s ostalim vrstama medljikovaca (Persano Oddo i sur., 1995.).

2. Podjela meda prema načinu proizvodnje i/ili prezentiranja:
    - med u saću, med sa saćem ili med s dijelovima saća, cijeđeni med, vrcani med,
    - prešani med,
    - filtrirani med (MP, 2015.; The Council of the European Union, 2002.).
3. Med za industrijsku uporabu:
    - koristi se u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje, a može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevreo ili biti pregrijan (MP, 2015.; MP, 2017.).

Tablica 1 Minimalni udjeli peludnih zrnaca za određene uniflorne vrste meda (MPRRR, 2009.)

Naziv biljke	Udio peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu
Pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill.)	85%
Uljana repica (*Brassica napus* L.)	60%
Facelija (*Phacelia tanacetifolia* Benth.)	60%
Lipa (*Tilia* spp.)	25% (10%*)
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)	20%
Metvica (*Mentha* spp.)	20%
Vrijesak (*Calluna vulgaris* L.)	20%
Vrisak, Primorski vrijesak (*Satureja montana* L.)	20%
Maslačak (*Taraxacum officinale* Weber)	20%
Ružmarin (*Rosmarinus officinalis* L.)	20%
Kadulja (*Salvia officinalis* L.)	15% (10%*)
Planika (*Arbutus unedo* L.)	10%
Agrumi (*Citrus* spp.)	10% (5%*)
Lavanda (Lavandula spp.)	10% (5%*)

* uz karakteristična senzorska svojstva za određenu biljnu vrstu (miris, okus, boja)

Kemijski sastav meda proizlazi iz kombinacije nekoliko faktora, najvećim dijelom su to tvari koje potječu od same biljke ili ih pčele dodaju u med, no prisutne su i tvari koje su rezultat procesa sazrijevanja meda. Sastav meda koji potječe od iste botaničke vrste može se razlikovati uslijed utjecaja klime ili geografskog podrijetla (Anklam, 1998.). Kako bi se utvrdile granične vrijednosti za pojedine parametre kakvoće meda i uskladile metode za njihovo određivanje doneseni su međunarodni (Codex Alimentarius Comission, 2001.) i europski (The Council of the European Union, 2002.) propisi te je osnovana Međunarodna komisija za med (International Honey Comission, IHC). U Republici Hrvatskoj je donesen Pravilnik o medu (MP, 2015.; MP, 2017.) kojim se definiraju zahtjevi za kakvoću meda, a vrijednosti propisane Pravilnikom dane su u **Tablici 2**.

Tablica 2 Granične vrijednosti parametara kakvoće meda kojima med mora odgovarati prilikom stavljanja na tržište ili korištenja u bilo kojem proizvodu namijenjenom konzumaciji (MP, 2015.; MP, 2017.)

Parametar	Granična vrijednost
Količina šećera	
Količina fruktoze i glukoze (zbroj)	
cvjetni med	≥ 60 g/100 g
medljikovac, mješavine medljikovca i cvjetnog meda	≥ 45 g/100 g
Količina saharoze	
općenito	≤ 5 g/100 g
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.), lucerna (*Medicago sativa*), *Banksia menziesii*, slatkovina (*Hedysarum* spp.), eukaliptus (*Eucalyptus camadulensis*), *Eucryphia milliganii*, agrumi (*Citrus* spp.)	≤ 10 g/100 g
Lavanda (*Lavandula* spp.), boražina (*Borago officinalis*)	≤ 15 g/100 g
Količina vode	
općenito	≤ 20%
vrijesak (*Calluna vulgaris* L.) i med za industrijsku uporabu općenito	≤ 23%
med za industrijsku uporabu od vrijeska (*Calluna vulgaris* L.)	≤ 25%
Količina tvari netopljivih u vodi	
općenito	≤ 0,1 g/100 g
prešani med	≤ 0,5 g/100 g
Električna vodljivost	
vrste meda koje nisu dolje navedene i mješavine tih vrsta	≤ 0,8 mS/cm
medljikovac i med od kestena i njihove mješavine, osim dolje navedenih vrsta	≥ 0,8 mS/cm
iznimke: planika (*Arbutus unedo*), vrijes (*Erica* spp.), eukaliptus (*Eucalyptus* spp.), lipa (*Tilia* spp.), vrijesak (*Calluna vulgaris* L.), manuka (*Laptospermum scoparium*), čajevac (*Melaleuca* spp.)	
Slobodne kiseline	
općenito	≤ 50 mEq /1000 g
med za industrijsku uporabu	≤ 80 mEq /1000 g
Aktivnost dijastaze i količina hidroksimetilfurfurala (HMF), određene nakon prerade i miješanja	
Aktivnost dijastaze (po Schadeu)	
općenito, osim meda za industrijsku uporabu	≥ 8
vrste meda s niskom prirodnom količinom enzima (npr. medovi od citrusa) i količinom HMF ne većom od 15 mg/kg	≥ 3
HMF	
općenito, osim meda za industrijsku uporabu	≤ 40 mg/kg
medovi s označenim podrijetlom iz regije tropske klime i mješavine takvih medova	≤ 80 mg/kg

2.2 Kemijski sastav meda

Med sadrži više od 200 različitih spojeva od čega najveći udio u ukupnom sastavu zauzimaju ugljikohidrati (najvećim dijelom fruktoza i glukoza) i voda. Drugi sastojci prisutni u medu u manjim količinama su proteini i enzimi, organske kiseline, mineralne tvari, vitamini, pigmenti, fenolni spojevi te hlapive komponente (**Tablica 3**) (da Silva i sur., 2016.). Iako su prisutni u vrlo malim količinama u usporedbi s ugljikohidratima i vodom, oni imaju bitnu ulogu u senzorskim i nutritivnim svojstvima meda.

Med je specifična hrana s obzirom na varijabilnost kemijskog sastava pa se tako različite vrste meda kao i med unutar pojedine vrste mogu razlikovati po fizikalno-kemijskim i drugim parametrima uslijed razlika u klimatskim uvjetima, biljnom i zemljopisnom podrijetlu, pasmini pčela i načinu obrade i skladištenja meda (Anklam, 1998.). U posljednje vrijeme različiti načini krivotvorenja meda, uključujući i pogrešno označavanje meda, postaju sve veći problem stoga se pokušavaju pronaći komponente meda koje će služiti kao marker za potvrdu autentičnosti meda, njegovog botaničkog i geografskog podrijetla (Kaškonienė i Vanskutonis, 2010.; Soares i sur., 2017.; Wang i Li, 2011.).

Tablica 3 Prosječni sastav cvjetnog meda i medljikovca [g/100 g] (Bogdanov, 2008.)

Parametar	Cvjetni med	Medljikovac
Voda	17,2	16,3
Fruktoza	38,2	31,8
Glukoza	31,3	26,1
Saharoza	0,7	0,5
Drugi disaharidi	5,0	4,0
Melecitoza	<0,1	4,0
Erloza	0,8	1,0
Drugi oligosaharidi	3,6	13,1
Ukupni šećeri	79,7	80,5
Mineralne tvari	0,2	0,9
Aminokiseline, proteini	0,3	0,6
Kiseline	0,5	1,1

2.2.1. Voda

Udio vode u medu je jedan od važnijih parametara, budući da o njemu ovisi kakvoća meda, kristalizacija i otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) tijekom skladištenja i čuvanja (Bogdanov, 1999.). Povećanjem udjela vode u medu povećava se vjerojatnost fermentacije i nastanka nepoželjnih promjena senzorskih svojstava (npr. povećanje kiselosti uslijed nastanka octene kiseline) ili kvarenja meda (Zamora i Chirife, 2006.).

Poslije ugljikohidrata to je najzastupljeniji sastojak meda, a udio vode u medu kreće se između 15 i 23% (Krell, 1996.). Udio vode u medu nije konstantan nego se zbog higroskopnosti meda mijenja tijekom skladištenja. Smatra se da do fermentacije meda ne bi trebalo doći kod udjela vode do 18%, no ta mogućnost se ne može u potpunosti isključiti ni kod nižih udjela vode, budući da to ovisi i o količini kvasca u medu, raspodjeli i raspoloživosti vode nakon kristalizacije i o temperaturi čuvanja meda. Prema Pravilniku o medu koji se stavlja na tržište u Republici Hrvatskoj najveća dozvoljena količina vode iznosi 20% (MP, 2015.), s izuzećemmeda od vrijeska (*Calluna vulgaris* L.) i meda za industrijsku uporabu (**Tablica 2**) (MP, 2015.; MP, 2017.).

2.2.2 Ugljikohidrati

Velik broj ugljikohidrata potječe od nektara kojeg pčele sakupljaju na različitim biljnim vrstama, a određen broj se stvara i tijekom zrenja i skladištenja meda djelovanjem enzima pčela i kiselina (Ball, 2007.; Juan-Borrás i sur., 2014.). Ugljikohidrati su glavni sastojak meda i čine do 95% suhe tvari meda. Monosaharidi fruktoza i glukoza se nalaze u zbirnom udjelu od 85 do 95% od ukupne količine ugljikohidrata koji se nalaze u medu, a disaharidi i male količine drugih ugljikohidrata su prisutni s oko 10-15% (Doner LW, 1977., White, 2000.). Glukoza i fruktoza su odgovorne za energetsku vrijednost te najviše utječu na fizikalno-kemijska svojstva meda kao što su viskoznost, gustoća, sklonost kristalizaciji te higroskopnosti. Slatkoća meda povezana je, osim sa fruktozom i glukozom, i sa saharozom i maltozom.

Omjer fruktoze i glukoze (F/G) ukazuje na sklonost meda kristalizaciji, a nekoliko je čimbenika koji utječu na brzinu kristalizacije: biljna vrsta s koje su pčele uzele nektar, procesiranje i temperatura skladištenja (Hamdan, 2010.). Bagremov i kestenov med su vrste meda koje nisu sklone kristalizaciji i kod njih se omjer F/G kreće 1,5 – 1,7. Rjeđe su one vrste kod kojih je kristalizacija karakteristična pojava i u tu skupinu spadaju med od uljane repice, maslačka ili suncokreta. Kod takvih vrsta meda omjer F/G je manji od jedan ili oko jedan, odnosno te vrste meda imaju veći udio glukoze u svom sastavu (Bhandari i sur., 1999.).

U medu je, osim monosaharida, identificano i 11 disaharida: saharoza (0,4-10,1%), maltoza (0,5-2,8%), izomaltoza (0,5-1,5%), nigeroza (0,2-1,0%), turanoza (0,5-1,5%), kobioza, laminoriboza, α- i β- trehaloza (< 0,5%), gentiobioza, maltuloza, izomaltuloza, melibioza (< 0,5%). Oligosaharidi prisutni u medu su: erloza (< 3,5%), melecitoza (1,4-11%), α- i β-izomaltozilglukoza, maltotrioza, 1-kestoza, panoza, centoza, izopanoza i rafinoza (< 1%), te izomaltotetroza i izomaltopentoza (Sanz i sur., 2004.).

Za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca, ali i klasifikaciju uniflornih vrsta meda može se koristiti određivanje optičke aktivnosti otopine meda (Bogdanov i sur., 2004.; Primorac i sur., 2011.). Naime, otopine meda imaju sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti

zbog prisutnih ugljikohidrata. Tako nektarni med ima negativnu specifičnu rotaciju (zakreće ravninu polarizirane svijetlosti u lijevo) zbog većeg udjela fruktoze nad glukozom, dok medljikovac zbog većeg udjela glukoze ali i prisutnosti složenijih ugljikohidrata (saharoza, melecitoza, erloza) ima pozitivnu specifičnu rotaciju (zakreće ravninu polarizirane svijetlosti u desno).

Određivanje ugljikohidratnog profila veliku važnost ima pri određivanju krivotvorenja. Prema propisima Direktive Vijeća Europske Unije (The Council of the European Union, 2002.) i prema Pravilniku o medu (MP 2015., 2017.) kada se med stavlja na tržište ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju, medu se ne smiju dodavati nikakvi sastojci. Propisana je minimalna količina fruktoze i glukoze te maksimalna količina saharoze uz određene iznimke dane u **Tablici 2**. Najjednostavnija metoda krivotvorenja meda je dodatak šećernih otopina ili šećernih sirupa. U takvu svrhu mogu se koristiti bilo koji komercijalno dostupni šećerni sirupi kao što su visoko fruktozni kukuruzni sirup, invertni sirup od šećerne trske ili obična smjesa fruktoze i glukoze (Downey i sur., 2003.). S obzirom da je saharoza u prirodnom medu prisutna u malim količinama (s izuzetkom specifičnih vrsta meda u kojima je dopušten udio saharoze i do 15% npr. med od lavande ili med od boražine) njen dodatak u medu može se lako detektirati (White, 1979.). Različite su metode koje se koriste za detekciju dodatka šećera: visokotlačna tekućinska kromatografija (HPLC), plinska kromatografija (GC), nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR), određivanje stabilnih izotopa ugljika u medu (ISCIRA) i druge (Sobrino-Gregorio i sur., 2018.).

2.2.3. Proteini i aminokiseline

Proteini i aminokiseline koje se nalaze u medu uglavnom potječu od pčele, a dio u med dospijeva iz biljke (nektar i pelud) (Won i sur., 2008.). Proteini se mogu koristiti kao pokazatelji čistoće ili krivotvorenja meda, a s obzirom da je njihova količina povezana i sa biljnom vrstom, mogu biti karakteristični za pojedine vrste meda. Količina proteina u medu varira ovisno o vrsti pčele. Tako med kojeg naprave pčele *Apis cerana* sadrži od 0,1 do 3,3% proteina, dok med kojeg naprave pčele *Apis mellifera* sadrži od 0,2 do 1,6% proteina (Won i sur., 2009.).

Aminokiseline su odgovorne za 1% masenog udjela sastava meda, a njihov udio ovisi o podrijetlu meda (Hermosín i sur., 2003.). Najzastupljenija aminokiselina u medu i peludi je prolin, a osim njega tu su još glutaminska kiselina, asparaginska kiselina, γ-aminomaslačna kiselina, glutamin, histidin, glicin, treonin, β-alanin, arginin, alanin, tirozin, valin, metionin, cistein, izoleucin, leucin, triptofan, fenilalanin, ornitin, lizin, serin, aspargin i (Hermosín i sur., 2003.; Kečkeš i sur., 2013.; Taha i sur., 2019.).

Prolin čini 80-90% udjela svih aminokiselina, potječe od pčela i u med dospijeva tijekom prerade nektara u med, a njegov udio se predlaže kao jedan od indikatora zrelosti te u nekim

slučajevima i mogućeg krivotvorenja meda dodatkom šećera (Anklam, 1998.; Bogdanov i sur., 2004.). U zrelim i nekrivotvorenim medovima, udio prolina mora biti veći od 180 mg/kg, a prema nekim autorima veći od 200 mg/kg. U suprotnom se med smatra nezrelim i krivotvorenim (Hermosín i sur., 2003; da Silva i sur., 2016).

Brojna su istraživanja aminokiselinskog profila u određivanju botaničkog, pa i zemljopisnog podrijetla (Cotte i sur., 2004.; Hermosín i sur., 2003.; Serrano i sur., 2004.). S obzirom da značajan dio aminokiselina potječe od pčela, što upućuje na velike razlike u kvantitativnom i kvalitativnom sastavu aminokiselina unutar jedne vrste meda, preporuka je korištenje kombinacije aminokiselinskog profila i drugih metoda pri određivanju botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda (Hermosín i sur., 2003.).

2.2.4. Organske kiseline

Med sadrži čitav niz organskih kiselina, a najzastupljenija je glukonska kiselina koja u medu nastaje iz glukoze djelovanjem enzima glukoza oksidaze. U relativno većoj količini prisutne su i mravlja kiselina, oksalna, maslačna, octena, limunska, vinska, jabučna, piroglutaminska, mliječna, benzojeva, maleinska, valerijanska, jantarna, pirogrožđana, α-ketoglutarna, glikolna, 2,3-fosfogliceratna kiselina (Luque i sur., 2002.). Omjer glukonske kiseline i limunske kiseline može se koristiti kao parametar za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca (Mato i sur., 2007.). Udio organskih kiselina u medu kreće se od 0,17 do 1,17%, a prosječna vrijednost iznosi 0,57% (da Silva i sur., 2016.; Škenderov i Ivanov, 1986.).

2.2.5. Enzimi

Med sadrži invertazu, dijastazu, glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime (Škenderov i Ivanov, 1986.). Neki enzimi vode podrijetlo od pčela koje one dodaju u med prilikom prerade nektara, a ostali potječu iz peluda, nektara ili iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Vrlo su bitne komponente u sastavu meda s obzirom da ukazuju na kakvoću, stupanj zagrijavanja i trajnosti i čuvanje meda (White i sur., 1964.).

Jedan od glavnih parametara koji ukazuje na intenzitet zagrijavanja meda tijekom prerade i skladištenja je aktivnost enzima dijastaze. U medu se uglavnom pojavljuje kao α-amilaza, koja razlaže škrob na dekstrine, a manjim dijelom kao β-amilaza koja ga razlaže na maltozu. Njezina aktivnost u svježem medu razlikuje se ovisno o vrsti meda, a zagrijavanjem se smanjuje. Flanjak i sur. (2016.) ispitali su aktivnost dijastaze u različitim vrstama hrvatskog meda te pokazali da kestenov med ima najveću aktivnosti dijastaze, zatim slijede medljikovac, kaduljin i bagremov med. Prema Pravilniku o medu (MP, 2015.), u medu koji se stavlja na tržište u Republici Hrvatskoj količina dijastaze općenito ne smije biti manja od 8 (osim kod

meda za industrijsku uporabu i medove od citrusa).

2.2.6. Vitamini

Glavni izvor vitamina u medu su pelud i nektar, stoga zastupljenost pojedinih vitamina ovisi o botaničkoj vrsti meda. S obzirom na male količine vitamina u medu on se ne može smatrati dobrim izvorom ovih nutrijenata. Zbog svog antioksidativnog učinka najvažniji vitamin u medu je vitamin C, a vitamini topljivi u mastima (A, D, E, K) zastupljeni su u malim količinama (De-Melo i sur., 2018.).

2.2.7. Mineralne tvari

Med sadrži čitav niz mineralnih tvari koje se nalaze u malim količinama (0,1-0,2% u nektarnom medu i do 1% u medljikovcu). One se iz tla transportiraju do biljke kroz korijen te tako dolaze u nektar i med (Pohl, 2009.). Osim iz nektara medonosnog bilja mineralne tvari vode podrijetlo i iz medne rose i peludnih zrnaca (Madejczyk i Baralkiewicz, 2008.). Mineralni sastav u korelaciji je sa zemljopisnim i botaničkim podrijetlom, sastavom tla, a može ukazivati i na onečišćenje promatrane regije. Brojna su istraživanja provedena s ciljem dokazivanja povezanosti mineralnog sastava i podrijetla meda, no nisu svi zaključci provedenih istraživanja potvrdili postavljenu hipotezu. Chudzinska i sur. (2011.) su u svom istraživanju odredili 14 mineralnih tvari u uzorcima meda iz Poljske te su uspješno razlikovali uzorke s obzirom na botaničko podrijetlo na temelju količine kalija (K) i mangana (Mn), a količina aluminija (Al), magnezija (Mn) i cinka (Zn) najviše je utjecala na razlikovanje prema zemljopisnom podrijetlu. Suprotno od njih, Czipa i sur. (2018.) i Di Bella i sur. (2015.) nisu dokazali mogućnost razlikovanja uzoraka na temelju analiziranih mineralnih tvari u medu s obzirom na botaničko podrijetlo. Nešto bolje rezultate Czipa i sur. (2018.) dobili su kada su broj mineralnih tvari koji je korišten za statističku analizu bio smanjen (K, Na, Mg) no ni tada klasifikacija nije bila 100%-tna (nemogućnost razlikovanja meda od bagrema i meda od facelije). Di Bella i sur. (2015.) su bolje rezultate dobili za dokazivanje zemljopisnog podrijetla gdje su uspjeli razlikovati uzorke koje su podrijetlom iz dvije različite regije Italije. Uspješnu klasifikaciju uzoraka s obzirom na zemljopisno podrijetlo uspjeli su dobiti Batista i sur. (2012.) na uzorcima meda iz različitih regija Brazila. Broj analiziranih mineralnih tvari je bio velik (42), no klasifikacija je uspješno postignuta s pomoću nekoliko specifičnih elemenata (olova-Pb, talija-Tl, platine-Pt, holmija-Ho, erbija-Er) među kojima se neki rijetko mogu pronaći među elementima koji se određuju u medu. Istraživanja pokazuju da mineralni sastav može biti koristan alat za klasifikaciju meda s obzirom na podrijetlo, no ne rezultira uvijek uspješnom klasifikacijom. Razlog tomu leži vjerojatno u činjenici da na njega utječu mnogi faktori, najviše sastav tla, vrsta medonosne

biljke, biljna raznolikost, klimatski uvjeti te sastav nektara i peludi, a kombinacija s rezultatima nekih drugih parametara koji se određuju u medu moguće je rješenje za uspješniju klasifikaciju.

Najzastupljeniji mineral u medu je K koji čini od 45% do 85% ukupnog udjela mineralnih tvari. Ostale mineralne tvari koje su zastupljene u većim količinama su fosfor (P), kalcij (Ca), natrij (Na) i magnezij (Mg) (tzv. makro elementi), dok su bakar (Cu), željezo (Fe), cink (Zn) i Mn prisutni u nešto manjim količinama. Elementi u tragovima su zastupljeni u količinama manjim od 1 μg/g, a neki od elemenata koji pripadaju toj grupi su kadmij (Cd), krom (Cr) i nikal (Ni) (Pohl, 2009.). Tamniji tipovi meda općenito su bogatiji mineralnim tvarima (npr. med od kestena i medljikovac) u usporedbi sa svjetlijim vrstama meda (npr. med od bagrema) (Muñoz-Palmero, 2005.).

Prisutnost nekih mineralnih tvari u medu može biti posljedica antropogenog djelovanja. Pčele iz kontaminiranog okoliša tvari donose u košnicu te tako one dospijevaju i u med, stoga se on može smatrati i kao biomarker onečišćenja okoliša (zraka, vode, biljaka, tla) (Czipa i sur., 2015.; Devillers i sur., 2002.; Tuzen i sur., 2007.). Dokazano je da med čiji nektar ima podrijetlo većinom od aromatičnih biljaka karakterizira visoka koncentracija teških metala jer aromatične biljke imaju tendenciju zadržavanja teških metala više nego neke druge biljne vrste.

Uz sve postojeće metode (gravimetrijske, titrimetrijske, kolorimetrijske, kromatografske) spektroskopske metode se u posljednje vrijeme najčešće koriste za određivanje mineralnih tvari u medu i to atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS), atomska emisijska spektrometrija (AES), induktivno spregnuta plazma optička emisijska spektrometrija i masena spektrometrija (ICP-OES i ICP-MS) te rendgenska fluorescentna analiza (XRF) (Pascual-Maté i sur., 2018.).

2.2.7.1. Makro i mikro elementi u medu

U ovu grupu mineralnih tvari ubrajaju se bor (B), barij (Ba), Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, sumpor (S) i Zn. Najzastupljeniji makro element u gotovo svim vrstama meda je K koji čini ukupno 45 – 85% ukupnog udjela mineralnih tvari u medu (Pohl, 2009.). Njegova količina varira ovisno o vrsti meda, a najveće prosječne količine K imaju med od kestena i medljikovac što su u svom istraživanju pokazali i Bontempo i sur. (2017.) i González-Miret i sur. (2005.) dok su najmanje količine prisutne u medu od bagrema (Bilandžić i sur., 2014.; Czipa i sur., 2015., Jovetić i sur., 2017.) (**Tablica 4**). Nešto veće količine K pronađene su u bagremovom medu iz Italije (Bontempo i sur., 2017.). Istraživanje na hrvatskom medu od kadulje koje su proveli Gašić i sur. (2015.) pokazalo je prisutnost značajne količine K s prosječnom vrijednošću od 1285,11 mg/kg.

Minerali P, Ca, Mg i Na nalaze se u manjim količinama u medu u usporedbi s K. Izmjerena prosječna vrijednost P u mađarskom medu od lipe je 26,00 mg/kg (Czipa i sur., 2015.), dok su

prosječne vrijednosti za isti mineral u mađarskom i talijanskom medu od kestena i medljikovca puno veće (**Tablica 4**) (Bontempo i sur., 2017.; González-Miret i sur. 2005.). Prosječne vrijednosti dobivene za Ca u hrvatskom, talijanskom i španjolskom medu od kestena (Bilandžić i sur., 2014.; Bontempo i sur., 2017.; González-Miret i sur., 2005.), hrvatskom medu od lipe (Bilandžić i sur., 2014.) te u mađarskom i srpskom medu od suncokreta (Czipa i sur., 2015.; Jovetić i sur., 2017.) veće su od prosječnih literaturnih vrijednosti za druge botaničke vrste meda (**Tablica 4**).

Izmjerena prosječna količina Na u španjolskom medu od kestena iznosi 93,90 mg/kg (González-Miret i sur. 2005.). Isti autori izmjerili su također visoke količine i u španjolskom medljikovcu 87,91 mg/kg, dok je najmanja količina izmjerena u talijanskom medu od bagrema 4,10 mg/kg (Bontempo i sur., 2017.).

Istraživanja su pokazala da najveće prosječne vrijednosti za Mg imaju med od kestena i medljikovac, dok su nešto niže vrijednosti zabilježene u medu od lipe i suncokreta iz Mađarske (**Tablica 4).** Elementi B, Ba, Cu, i Mn u medu su zastupljeni u malim količinama, a povećane količine metala kao što su Fe ili Zn mogu biti rezultat slučajne kontaminacije nastale kontaktom meda s nezaštićenim površinama prilikom dorade (Merin i sur., 1998.). S obzirom na to da udio pojedinih elemenata ovisi o više čimbenika, najviše od botaničkog i zemljopisnog podrijetla, iz literaturnih vrijednosti za količine pojedinih elemenata u različitim vrstama meda vidljivo je da ne postoji pravilnost.

Tablica 4 Prosječni udio makro i mikro elemenata (mg/kg) u različitim vrstama meda ([1]Bontempo i sur.; 2017.; [2]Czipa i sur.; 2015.; [3]González-Miret i sur., 2005.; [4]Jovetić i sur.,2017.; [5]Gašić i sur., 2015.; [6]Bilandžić i sur., 2014.)

Vrsta meda	Zemlja	B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)	[2]Mađarska	/	/	23,60	0,13	0,43	181,00	12,80	0,84	/	26,90	8,90	1,58
	[4]Srbija	/	/	27,30	0,22	1,57	200,00	6,40	1,55	14,70	/	/	2,80
	[1]Italija	3,70	0,00	15,00	0,20	0,50	506,00	5,00	0,20	4,10	/	/	0,60
	[6]Hrvatska	/	/	349,3	35,8	1,51	304,7	1,89	/	9,83			0,63
Kesten (*Castanea sativa* Mill.)	[1]Italija	4,50	0,70	119,00	0,30	1,10	3875,00	49,00	8,30	11,90	/	/	1,00
	[3]Španjolska	/	0,00	102,46	0,69	4,68	1090,14	75,99	8,51	93,90	104,66	28,03	6,10
	[6]Hrvatska	/	/	486,7	6,19	3,57	2824,4	59,1	/	35,8	/	/	0,89
Lipa (*Tilia* spp.)	[2]Mađarska	/	/	45,70	0,32	0,61	955,00	28,60	1,36		26,00	23,50	2,15
	[6]Hrvatska	/	/	387,8	20,6	4,02	1574,8	25,5	/	31,9	/	/	6,78
Uljana repica (*Brassica napus* L.)	[2]Mađarska	/	/	51,20	0,16	1,35	332,00	17,70	0,61	/	42,20	23,20	3,66
Suncokret (*Helianthus annuus* L.)	[2]Mađarska	/	/	111,00	0,27	0,65	439,00	22,40	1,10	/	66,10	23,70	3,35
	[4]Srbija			87,00	0,26	1,75	398,00	22,40	0,75	21,20	/	/	3,20
Medljikovac	[3]Španjolska	/	0,02	69,47	0,94	4,26	824,38	94,63	8,76	87,91	156,21	29,72	4,73
	[1]Italija	5,80	0,10	51,00	1,20	3,10	2375,00	79,00	2,30	11,80	/	/	1,50
Kadulja (*Salvia officinalis* L.)	[5]Hrvatska	1,96	0,07	34,30	0,19	0,69	1285,11	10,48	0,41	10,67	43,18	29,91	1,52

/ - nema podataka

2.2.7.2. Elementi u tragovima

Ovoj grupi pripadaju elementi Al, As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni i Pb, a njihova količina u medu je u većini slučajeva manja od 1 mg/kg. Podaci o količini Al u medu su različiti, od vrijednosti koje su jedva mjerljive do vrijednosti koje su veće od 3 mg/kg kao što je slučaj kod talijanskog i španjolskog kestenovog meda i medljikovca (Bontempo i sur., 2017.; González-Miret i sur., 2005.) (**Tablica 5**). Privremeni prihvatljivi tjedni unos (PTWI) Al u organizam iznosi 1 mg/kg tjelesne mase (WHO, 2006.).

Aluminij pripada u skupinu potencijalno toksičnih elemenata uz As, Cd i Pb. S obzirom na to da je količina toksičnih elemenata u medu povezana sa sastavom istih elemenata u vodi, tlu i zraku može se smatrati dobrim indikatorom zagađenja okoliša (Czipa i sur., 2015.). Prema literaturno dostupnim podacima prosječne vrijednosti As u medu kreću se od 0,02 do 0,05 mg/kg i manje. Czipa i sur. (2015.) su u uzorcima mađarskog meda odredili prosječnu vrijednost za As od 0,02 mg/kg, u kaduljinom medu iz Hrvatske srednja vrijednost je bila ispod granice detekcije (GD) (Gašić i sur., 2015.) dok su te vrijednost za španjolski med od kestena i medljikovac bile nešto veće (González-Miret i sur., 2005.).

Vrijednosti za Pb za med od kestena i medljikovac iz Španjolske iznosile su 0,28, odnosno 0,23 mg/kg (González-Miret i sur., 2005.), dok su u istraživanjima na medu od bagrema, lipe i uljane repice dobivene niže prosječne vrijednosti (**Tablica 5**).

Prema istraživanju koje je izvršila Hrvatska angencija za hranu (2017.) na različitim vrstama hrane u Hrvatskoj zaključeno je da je rizik od arsena zanemariv, a s obzirom na njegove niske količine u medu ne predstavlja rizik za zdravlje ljudi. Za Pb ne postoji PTWI s obzirom na to da je odlučeno kako ne postoji privremeno tolerirana količina Pb koja bi bila zdravstveno prihvatljiva (WHO, 2011.) U literaturi nema puno dostupnih podataka o količinama Hg i Co u medu. Iz literaturnog pregleda danog u **Tablici 5** vidljivo je da su prosječne količine za Cd, Cr i Ni jako niske, a najveća izmjerena količina bila je u medljikovcu iz Španjolske za element Ni (0,20 mg/kg).

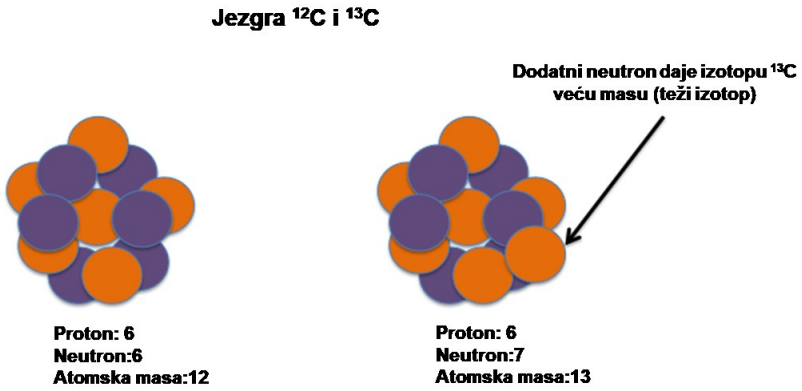
Tablica 5 Prosječni udio elemenata u tragovima (mg/kg) u različitim vrstama meda ([1]Bontempo i sur., 2017., [2]Czipa i sur., 2015., [3]González-Miret i sur., 2005., [4]Jovetić i sur.,2017., [5]Gašić i sur., 2015.)

Vrsta meda	Zemlja	Al	As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)	[2]Mađarska	0,50	0,02	0,00	[a]/	0,02	/	/	0,03
	[4]Srbija	/	/	0,00	0,11	0,07	/	0,07	/
	[1]Italija	0,00	/	0,00	/	/	/	0,10	0,00
Kesten (*Castanea sativa* Mill.)	[1]Italija	3,20	/	/	/	0,00	/	0,10	0,10
	[3]Španjolska	5,20	0,04	0,01	/	/	/	/	0,23
Lipa (*Tilia* spp.)	[2]Mađarska	1,20	0,02	0,01	/	0,04	/	/	0,06
Uljana repica (*Brassica napus* L.)	[2]Mađarska	1,12	0,02	0,00	/	0,01	/	/	0,03
Suncokret (*Helianthus annuus* L.)	[2]Mađarska	0,81	0,02	0,01	/	0,01	/	/	0,05
	[4]Srbija	/	/	0,01	0,07	0,05	/	0,04	/
Medljikovac	[3]Španjolska	3,04	0,05	0,01	/	/	/	/	0,28
	[1]Italija	3,60	/	/	/	0,00	/	0,20	0,10
Kadulja (*Salvia officinalis* L.)	[5]Hrvatska	0,30	<GD	0,06	<GD	0,00	/	0,03	<GD

[a] / - nema podataka

2.3. Stabilni izotopi

Izotopi su atomi istog kemijskog elementa koji u svojoj jezgri imaju različit broj neutrona (N). Gotovo svaki od 92 prirodno prisutna kemijska elementa ima više od jednog izotopskog oblika. Broj protona u jezgri atoma je svojstvo koje karakterizira neki element i određuje njegovu kemijsku prirodu. Najčešći oblik C atoma sadrži šest neutrona i ova vrsta zove se ugljik-12 (lakši) (^{12}C). Postoji i manje zastupljen oblik C čija jezgra sadrži također šest protona, ali ima sedam neutrona. S obzirom na to da se broj protona i elektrona ne mijenja, kemijske karakteristike ovog atoma su još uvijek iste onima koje posjeduje C, no dodatni neutron mijenja atomski broj na 13, te se takav izotop naziva ugljik-13 (teži) (^{13}C) (**Slika 1**). Oni izotopi koji nisu podložni radioaktivnom raspadanju nego opstaju u istoj formi elementa zovu se stabilni izotopi. Gotovi svi prirodni elementi na zemlji su stabilni, a manji broj onih koji nisu stabilni nazivaju se radio izotopi (Meier-Augenstein i Kemp, 2012.).



Slika 1 Teži i lakši izotop ugljika (C) (Montanari, 2012.)

Zastupljenost stabilnih izotopa lakših elemenata koji se najčešće pojavljuju u organskoj tvari dani su u **Tablici 6**.

Tablica 6 Stabilni izotopi lakih elemenata i njihova zastupljenost (Meier-Augenstein i Kemp, 2012.).

Kemijski element	Izotop	Zastupljenost [%]
Vodik	^{1}H	99,985
	^{2}H	0,015
Ugljik	^{12}C	98,89
	^{13}C	1,11
Dušik	^{14}N	99,63
	^{15}N	0,37
Kisik	^{16}O	99,76
	^{17}O	0,04
	^{18}O	0,20
Sumpor	^{32}S	95,02
	^{33}S	0,76
	^{34}S	4,22

Zastupljenost stabilnih izotopa u određenom materijalu izražava se kao omjer manje zastupljenog (obično težeg) i više zastupljenog (obično lakšeg) izotopa određenog elementa (npr. $^{2}H/^{1}H$ ili $^{13}C/^{12}C$) a izražava se kao *δ* vrijednost u jedinici promila [‰]. Delta vrijednost težeg izotopa *h* kemijskog elementa *E* u uzorku definiran je sljedećom formulom **(1)** (Kelly i sur., 2005.):

$$\delta\ ref = \left[\left(\frac{R\ uzorak - R\ standard}{R\ standard}\right)\right] * 1000 \quad \textbf{(1)}$$

Prethodno navedena formula (1) može se pojednostaviti formulom (2):

$$\delta\ ref = \left[\left(\frac{R\ uzorak}{R\ standard} - 1\right)\right] * 1000 \quad \textbf{(2)}$$

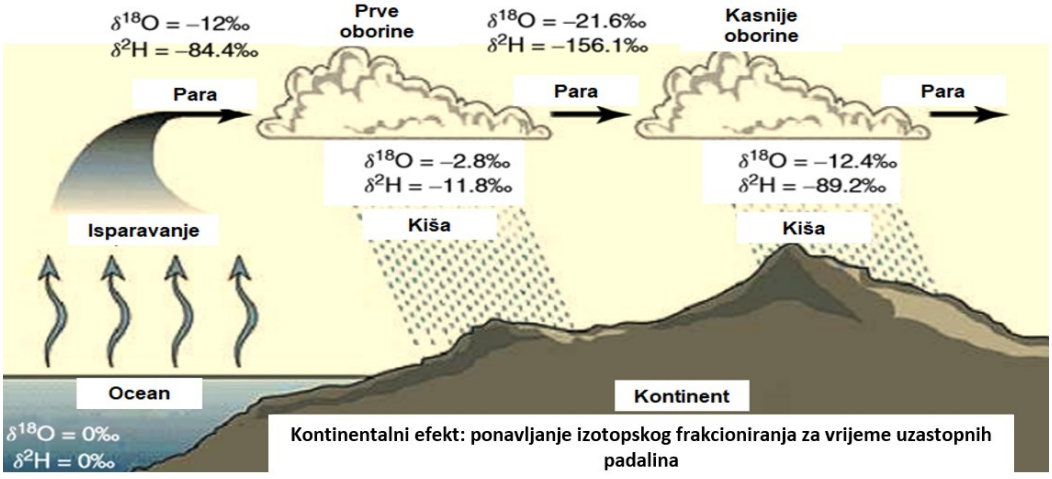
gdje je *δ ref* izotopski omjer elementa u uzorku (*R uzorak*) u odnosu na izotopski omjer u referentnom materijalu (*R standard*) izražen u obliku *δ* vrijednosti (Li, 2011.). Za određivanje omjera stabilnih izotopa koriste se različite konfiguracije uređaja s masenim detektorom (Isotope Ratio Mass Spectrometery – IRMS).

2.3.1. Izotopsko frakcioniranje

U velikoj mjeri tvrdnja da su kemijske karakteristike molekula koje sadrže različite izotope istog kemijskog elementa (kao npr. $^{13}CO_2$ i $^{12}CO_2$) jednake je točna. S obzirom na to da je razvoj novih analitičkih uređaja otišao toliko daleko, danas postoji mogućnost da se ustanove i najmanje razlike u kemijskom i fizikalnom ponašanju izotopskih molekula tj, izotopskih spojeva. Fenomen koji uzrokuje izotopsko razlikovanje naziva se izotopsko frakcioniranje (Mook, 2001.). Frakcioniranje se može dogoditi kao posljedica promjene jednog stanja u drugo, npr. promjena agregatnog stanja ili promjena iz CO_2 u biljni organski ugljik. Na primjer, u procesu

fotosinteze biljka uzima iz atmosferskog CO_2 pretežno lakšu molekulu $^{12}CO_2$, pa za posljedicu biljke sadrže više "lakšeg" ugljika nego atmosfera ($\delta^{13}C$ u atmosferskom CO_2 danas iznosi -8‰, a u biljkama oko -25‰). Frakcioniranje se može manifestirati i kao razlika u izotopskom sastavu između dva spoja koja su u kemijskoj ravnoteži, npr. otopljeni bikarbonat i CO_2, ili fizikalnoj ravnoteži, npr. voda u tekućem stanju i vodena para. Razlike u kemijskim i fizikalnim svojstvima izotopskih spojeva uzrokovane su razlikom u masi atomske jezgre, a posljedice te razlike su da teži izotopi imaju nižu pokretljivost i veću energiju vezanja (Mook, 2001.).

Izotopsko frakcioniranje možemo vidjeti na primjeru stvaranja oblaka i nastanka oborina. Ovaj vid frakcioniranja se odnosi na izotope vodika i kisika. Teže molekule vode koje sadrže ^2H i ^{18}O će teže isparavati, pa će tako ocean ostati bogatiji težim izotopima, a vodena para osiromašena, dakle imat će negativnije δ vrijednosti (δ^2H= -84,4‰ i $\delta^{18}O$= -12‰). Kondenzacija je proces u kojem se najprije kondenziraju teže molekule, tako padaline koje padaju sve kasnije na putu od obale oceana preko kontinenta imaju sve negativnije δ vrijednosti (δ^2H= -89,2‰ i $\delta^{18}O$= -12,4‰). Ovaj fenomen se koristi u određivanju zemljopisnog podrijetla proizvoda pomoću stabilnih izotopa (**Slika 2**) (Meier-Augenstein i Kemp, 2012.).



Slika 2 Izotopsko frakcioniranje tijekom formiranja oblaka i kasnijih oborina (Meier-Augenstein i Kemp, 2012.).

2.3.2. Referentni materijali

Vrijednosti za referentne materijale koji se koriste za određivanje omjera stabilnih izotopa određuju δ skalu prema kojoj se izražavaju promjene u izotopskom sastavu koje se prirodno događaju u nekom materijalu. Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) je jedan od referentnih materijala, a priprema se od destilirane oceanske vode uz malu količinu drugih voda. δ^2H i $\delta^{18}O$ vrijednosti u materijalima koji sadrže vodik i kisik trebaju se kalibrirati u odnosu na referentni materijal VSMOW i normalizirati prema definiranoj razlici između VSMOW i SLAP

(Standard Light Antarctic Precipitation). SLAP se priprema od inja sa Sjevernog pola i sada je zamijenjen sa SLAP2 koji je znatno osiromašen s težim izotopima (Carter i sur., 2011.).

Peedee Belemnite (PDB) je drugi referentni materijal koji se sastoji od kalcijevog karbonata ($CaCO_3$) podrijetlom iz zadnjeg perioda mezozoika. Ugljični dioksid (CO_2) koji se dobije iz PDB-a prihvaćen je kao nulta vrijednost za izotopska mjerenja kisika i ugljika. S obzirom na to da je referentni standard PDB u potpunosti iscrpljen, zamijenjen je s drugim karbonatom NBS-19 (referentni materijal 8544, vapnenac). VPDB skala ima izotopski omjer ugljika karakterističan za morski vapnenac te je bogat izotopima ^{13}C uzimajući u obzir i spojeve organskog ugljika (Carter i sur., 2011.). Preporučeno je da se $\delta^{13}C$ vrijednosti organskih i neorganskih materijala izražavaju u odnosu na VPDB skalu koja je normalizirana s vrijednošću sekundarnog refenrentnog materijala za mjerenje $\delta^{13}C$ dobivenog iz litijeva karbonata (LSVEC, Li_2CO_3 referentni materijal NIST RM 8545) čija vrijednost iznosi -46,6 ‰ (Coplen i sur., 2006.). Za sve analize izotopskog omjera dušika kao nulta vrijednost prihvaćen je izotopski sastav atmosferskog dušika (N_2) koji mora biti izoliran iz atmosfere bez pojave frakcioniranja. Osim navedenih materijala postoje i sekundarni prirodni ili sintetski referentni materijali koji su kalibrirani usporedbom s primarnim referentnim materijalima. Izotopski sastav izvornih referentnih materijala prikazan je u **Tablici 7**.

Tablica 7 Izotopski sastav izvornih referentnih materijala (Kelly, 2003.)

Referentni materijal	Izotopski omjer	δ [‰]	Skala
Vienna Standard Mean Ocean Water (SMOW2) (voda)	$^{2}H/^{1}H$	0,00±0,3	VSMOW
	$^{18}O/^{16}O$	0,00±0,02	
	$^{17}O/^{16}O$	0,00±0,03	
NBS-19 ($CaCO_3$)	$^{13}C/^{12}C$	+1,95	VPDB
	$^{18}O/^{16}O$	-2,20	

2.3.3. Primjena određivanja stabilnih izotopa u analizama hrane

Pomoću IRMS tehnike moguće je otkriti informacije o zemljopisnom, kemijskom i biološkom podrijetlu tvari koje se analiziraju. IRMS tehnika primjenuje se u različitim disciplinama počevši od arheologije, medicine, geologije, biologije, forenzike i određivanja autentičnosti hrane (Muccio i Jackson, 2009.). Dokazivanje autentičnosti hrane obuhvaća dokazivanje cijelog niza (mogućih) nesukladnosti između samog proizvoda i navoda na deklaraciji, kao npr. pogrešno označenog botaničkog ili zemljopisnog podrijetla, zamjene sličnim, ali jeftinijim sastojkom, provođenja nedeklariranih procesa pri obradi hrane, korištenje nedozvoljenih sastojaka hrane itd. (Camin i sur., 2016.). Neki od proizvoda koji se najčešće krivotvore su vino, sir, sok od naranče, med, maslinovo ulje, čaj, krumpir, meso, mlijeko, voće, riža, pivo itd.

Veći broj istraživanja (Adami i sur., 2010.; Bréas i sur., 1994.; Fan i sur., 2018.; Martin i sur., 1999.) je pokazao da se na temelju omjera stabilnih izotopa kisika može razlikovati vino iz različitih područja Kine, Brazila i europskih zemalja. Osim za dokazivanje autentičnosti u pogledu zemljopisnog podrijetla, omjer stabilnih izotopa u vinima može se koristiti i kao pokazatelj krivotvorenja dodatkom šećera i vode preko $\delta^{13}C$ u etanolu te $\delta^{18}O$ u vodi. Geana i sur. (2016.) napravili su istraživanje na vinima podrijetlom iz različitih zemalja te su dokazali da je 28% od svih prikupljenih uzoraka vina bilo krivotvoreno, a slično istraživanje proveli su Versini i sur. (2006.) u kojem su na temelju $\delta^{13}C$ dokazali krivotovorenje vina dodavanjem šećernih sirupa.

Camin i sur. (2010.) su dokazali mogućnost razlikovanja zemljopisnog podrijetla talijanskog maslinovog ulja na temelju razlika u omjeru stabilnih izotopa $\delta^{18}O$ i $\delta^{13}C$. Zemljopisno podrijetlo uzoraka soka naranče odredili su Rummel i sur. (2010.) pomoću omjera stabilnih izotopa $\delta^{2}H$, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ i $\delta^{34}S$ i $^{87}Sr/^{86}Sr$. Uzorci su bili podrijetlom s različitih kontinenata, a na temelju određivanih parametara, naročito uz prvi puta uvedene omjere stabilnih izotopa $\delta^{34}S$ i $^{87}Sr/^{86}Sr$, uspjeli su razlikovati uzorke sa zemljopisno različitih lokacija. Slična istraživanja proveli su i drugi znanstvenici na različitim vrstama namirnica, npr. Bat i sur. (2012.) na jabukama, Heaton i sur. (2008.) i Nakashita i sur. (2008.) na mesu goveda, Scampicchio i sur. (2012.) na uzorcima mlijeka itd. Određivanje omjera stabilnih izotopa primjenjivo je gotovo na svu vrstu hrane, a jedna od namirnica kod koje je određivanje stabilnih izotopa pronašlo široku primjenu, posebno u pogledu dokazivanja autentičnosti, jeste med.

2.3.4. Primjena stabilnih izotopa u analizama meda

2.3.4.1. Dokazivanje krivotovorenja meda dodatkom šećernih sirupa

Med se proizvodi od nektara različitih medonosnih biljaka, sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca, a po kemijskom sastavu je on glavnim dijelom smjesa različitih šećera među kojima prevladavaju fruktoza i glukoza. S obzirom na to da je vrlo cijenjena hrana i pojedine vrste meda postižu visoku cijenu na tržištu, često je predmet krivotvorenja koje se najčešće provodi dodatkom jeftinijih šećera u obliku sirupa od šećerne trske ili kukuruza. Mnogi laboratoriji i istraživači diljem svijeta bave se rješavanjem problema krivotvorenja meda dodatkom šećera koristeći različite analitičke tehnike. Prvenstvena namjera određivanja stabilnih izotopa u medu je otkrivanje krivotvorenja preko omjera stabilnih izotopa $^{13}C/^{12}C$. Naime, atmosferski CO_2 kojeg biljke koriste u procesu fotosinteze sadrži stabilne izotope ugljika obiju atomskih masa 12 i 13. Fotosintetska fiksacija atmosferskog CO_2 rezultira pojavom izotopskog efekta, na koji naknadne biokemijske reakcije nemaju značajan utjecaj, pa se izotopski omjer koji je bio uspostavljen fotosintetskim mehanizmom ne mijenja te je karakterističan za određeni mehanizam (White i Doner, 1978.a).

Biljke se prema fotosintetskom mehanizmu dijele na tri vrste: C_3 (Kalvin-Benson fotosintetski ciklus), C_4 (Hatch-Slack fotosintetski ciklus) i CAM (Crassulacean fotosintetski ciklus) biljke koje imaju sličan fotosintetski ciklus kao C_4 biljke (Kelly i sur., 2018.; Kropf i sur., 2010.a). C_3 biljkama pripadaju medonosne nektarne biljke i šećerna repa, CAM biljke su npr. pustinjske biljke i vrčonoše (biljke koje noću fiksiraju CO_2, a danju se odvija Calvinov ciklus fotosinteze), dok C_4 biljkama pripadaju kukuruz i šećerna trska pa se stoga dodatak sirupa od kukuruza ili šećerne trske na ovaj način može lako detektirati (Kelly i sur., 2018.; Kropf i sur., 2010.a; White i Doner, 1978.a). $\delta^{13}C$ vrijednost C_4 biljaka je u rasponu od -9 do -15‰, a kod C_3 biljaka varira od -23 do -28‰, pa se stoga smatra da su uzorci meda čije su vrijednosti veće od -23‰ suspektni (Cabańero i sur., 2006.).

2.3.4.1.1. *SCIRA (*Stable Carbon Isotope Ratio Analysis) i *ISCIRA* (Internal Stable Carbon Isotope Ratio Analysis) metoda

Detektiranjem krivotvorenja pomoću omjera stabilnih izotopa ugljika bave se mnogi istraživači (Cabańero i sur., 2006.; Cengiz i sur., 2018.; Elflein i Raezke, 2008.; Guler i sur., 2014., Padovan i sur., 2007.; Simsek i sur., 2012.), a metodu pod nazivom ***SCIRA*** su prvi objavili White i Doner (1978.a). Omjer stabilnih izotopa ugljika u medu izražava se kao $\delta^{13}C$ vrijednost, a predstavlja omjer između stabilnih izotopa ugljika u medu i materijalu koji se koristi kao referentni (V-PDB) (Craig, 1957.; Croft, 1987.). Analizom velikog broja autentičnih uzoraka meda dogovoren je raspon od -22,5 do -27,4‰, sa srednjom vrijednošću $\delta^{13}C$ -25,4‰ za med

koji nije krivotvoren. Vrijednost $\delta^{13}C$ za šećerni sirup kukuruza ili šećerne trske koji se najčešće kod krivotvorenog meda dodaju iznosi oko -10 ‰ (White i Doner, 1978.a, 1978.b). U **Tablici 8** su navedene vrijednosti $\delta^{13}C$ različitih ugljikohidratnih sirupa koji se dodaju kod krivotovorenja meda.

Tablica 8 Prosječne $\delta^{13}C$ vrijednosti u različitim vrstama ugljikohidratnih sirupa

Vrsta ugljikohidratnog sirupa	$\delta^{13}C$ ‰	Izvor
Visoko fruktozni invertni šećerni sirup (HFISS) 1 (mješavina šećera C3 i C4)	-19,8	Elflein i Raeske, 2008.
HFISS 2 (C3 šećeri)	-26,4	Elflein i Raeske, 2008.
HFISS 3 (C4 šećeri)	-11,3	Elflein i Raeske, 2008.
Sirup za prihranu pčela	-24,2	Elflein i Raeske, 2008.
Rižin sirup	-26,1	Elflein i Raeske, 2008.
HFCS (Visoko fruktozni kukuruzni sirup)	-9,73	Padovan i sur., 2003.
Sirup šećerne trske	-11,63	Padovan i sur., 2003.

Krivotvorenim su se smatrali uzorci meda s višim ili nižim $\delta^{13}C$ vrijednostima od navedenog prosjeka u medu. *SCIRA* metoda imala je i određene nedostatke. Dodatak šećernog sirupa od kukuruza u količini od 12% u med koji ima $\delta^{13}C$ vrijednost -25,7‰ promijenio bi tu vrijednost na -23,7‰ što bi i dalje bio iznos koji se nalazi u prihvatljivom rasponu za nekrivotvoreni med (White i sur., 1998.). Kako bi se otklonili nedostaci *SCIRA* metode osmišljena je nova metoda u kojoj se vrijednosti $\delta^{13}C$ u izoliranim proteinima meda koriste kao interni standard (White i sur., 1992.).

ISCIRA metoda ispravila je nedostatke prethodne metode, a podrazumijeva mjerenje $\delta^{13}C$ vrijednosti u izoliranim proteinima meda kao internog standarda za usporedbu sa $\delta^{13}C$ vrijednosti cjelokupnog uzorka meda (bulk) (White i sur., 1992.). Postupak izoliranja proteina u medu opisan je u AOAC metodi 998.12 (2000.), a temelji se na djelovanju kiseline i volframata te taloženju. White i sur. (1998.) objasnili su da općenito $\delta^{13}C$ vrijednost životinja i njihovih produkata ovisi o njihovoj hranidbi. S obzirom na to da se pčele hrane s medom i peludi te da većina proteina u medu vodi podrijetlo od pčele tj. enzima koji imaju ulogu kod sazrijevanja nektara slijedi da bi $\delta^{13}C$ vrijednost meda i njegovih izoliranih proteina trebala biti jednaka (White i sur., 1998). Dodatak šećernog sirupa mijenja $\delta^{13}C$ vrijednost meda, no ne i proteina izoliranih iz tog meda. Stoga je odlučeno da razlika između $\delta^{13}C$ u medu i $\delta^{13}C$ izoliranih proteina u medu veća od 1,00 ‰ ukazuje na krivotvorenje meda, pri čemu 1,00 ‰ odgovara dodanom sirupu u količini od 7%. Postotak krivotvorenja izračunava se prema jednadžbi (3), a negativni rezultati se interpretiraju kao 0% dodanog sirupa (White i Winters, 1989.).

$$\%\ \text{C4 šećera} = \frac{(\delta 13\text{C}_p - \delta 13\text{C}_\text{m})}{(\delta 13\text{C}_p - (-9{,}7\ ‰)} * \ 100 \quad \textbf{(3)}$$

U jednadžbi (3) $\delta^{13}C_p$ predstavlja omjer stabilnih izotopa ugljika u izoliranim proteinima meda, $\delta^{13}C_m$ omjer stabilnih izotopa u medu, a konstanta -9,7 predstavlja prosječnu vrijednost $\delta^{13}C$ kukuruznog sirupa (‰).

Na ovaj način, kod bulk analiza, može se utvrditi krivotvorenje šećernim sirupom kukuruza ili šećerne trske u količinama > 7% (ovisno o vrsti dodanog šećernog sirupa). No korištenjem još preciznijih tehnika kao što je tekućinska kromatografija (LC) s IRMS-om (LC-IRMS) ili analizator elemenata spojen s LC-IRMS-om (EA-LC-IRMS) postiže se veća osjetljivost i mogućnost detektiranja krivotvorenja meda s različitim vrstama šećernih sirupa proizvedenih od C3 i C4 biljaka (Elflein i Reazke, 2008.)

2.3.4.2. Dokazivanje zemljopisnog i botaničkog podrijetla meda

Osim za dokazivanje krivotvorenja, stabilni izotopi se koriste i za dokazivanje zemljopisnog podrijetla meda što su u svom opsežnom istraživanju dokazali Schellenberg i sur. (2010.). Analizom 800 uzoraka iz 20 različitih europskih regija ustanovili su da na stabilne izotope ugljika utječu vremenski čimbenici te se oni mogu koristiti kao pokazatelji zemljopisnog podrijetla meda. Manje razlike u $\delta^{13}C$ između uzoraka meda uzetih s iste zemljopisne lokacije u usporedbi s uzorcima meda iste botaničke vrste uzetih s različitih zemljopisnih lokacija dokazuju tu činjenicu. Također su potvrdili da vrijednost $\delta^{13}C$ u proteinima meda raste s povećanjem sunčanih dana i temperature i opadanjem vlage.

Odnos izotopa dušika $\delta^{15}N$ ($^{15}N/^{14}N$) u izoliranim proteinima meda odraz je stanja tla područja u kojem su pčele skupljale nektar, no osim dokazivanja zemljopisnog podrijetla koristi se i za dokazivanje botaničkog podrijetla s obzirom na to da pojedine biljke (bagrem, djetelina) fiksiraju dušik iz zraka (Kelly i sur., 2018.). Kropf i sur. (2010.a, 2010.b) određivali su $\delta^{15}N$ u uzorcima meda iz različitih regija Slovenije, a slično istraživanje proveli su Bontempo i sur. (2017.) na uzorcima talijanskog meda od kestena.

Omjer stabilnih izotopa vodika (δ^2H) u medu također se koristi kao pokazatelj zemljopisnog podrijetla meda s obzirom na to da na njih utječu vremenski čimbenici, pa tako δ^2H opada s povećanjem udaljenosti od mora te raste sa smanjenjem srednje temperature određene regije. Chesson i sur. (2011.) zaključili su da je tekući med zbog gubitka i vezanja vlage dosta nepogodan medij za određivanje zemljopisnog podrijetla pomoću δ^2H i $\delta^{18}O$ u medu, no za istu namjenu predlažu određivanje δ^2H u pčelinjem vosku.

Omjer stabilnih izotopa sumpora $\delta^{34}S$ u biljkama ovisi o $\delta^{34}S$ u tlu stoga i $\delta^{34}S$ vrijednost u izoliranim proteinima meda može ukazivati na zemljopisno podrijetlo meda (Schellenberg i sur., 2010.).

U **Tablici 9** dan je pregled literaturnih vrijednosti za omjer stabilnih izotopa ugljika ($\delta^{13}C$) i dušika ($\delta^{15}N$) u različitim vrstama meda s različitih zemljopisnih lokacija. Raspon vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu za sve vrste prikazane u **Tablici 9** kreće se od -23,1‰ za med od bagrema (Rumunjska) do -27,6‰ za cvjetni med (Turska), a za parametar $\delta^{13}C$ u proteinima meda -23,8‰ u medu od lipe (Kina) do -26,8‰ u cvjetnom medu (Turska). O $\delta^{15}N$ ima nešto manje podataka u literaturi, a vrijednosti se kreću od 0,7‰ u cvjetnom medu (Italija) do 4,0‰ u medu od citrusa (Italija). Ne postoje velike razlike u vrijednostima omjera navedenih stabilnih izotopa za pojedinu vrstu meda, a rasponi za neke vrste meda se i preklapaju. Vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu od kestena s područja srednje Europe su niže u usporedbi sa srednjom vrijednošću za med od kestena iz Turske, što je zbog velike razlike u lokaciji u skladu s onim što tvrde Schellenberg i sur. (2010.). To isto se nije potvrdilo kod rezultata $\delta^{13}C$ u medu od bagrema, gdje je bilo za očekivati veće razlike između kineskog meda i onoga s europskog područja. Iako vrijednosti iz literature ne daju još uvijek jasnu sliku o karakterističnim rasponima za pojedinu vrstu meda, vidljivo je da su za med bagrema karakteristične vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu kreću oko -24‰, med od kestena i med od lipe imaju vrijednosti koje su nešto negativnije i iznose oko -25‰, dok su za med uljane repice karakteristične još niže vrijednosti. Širenje baze podataka o omjeru stabilnih izotopa u različitim vrstama meda podrijetlom s različitih zemljopisnih lokacija dati će jasniju informaciju o svim mogućnostima primjene ove analitičke metode za dokazivanje autentičnosti meda.

Kombinacija rezultata određivanja stabilnih izotopa i drugih analitičkih metoda kao što je određivanje mineralnog sastava u medu, uz korištenje statističkih alata, pokazala se kao dobar put ka dokazivanju autentičnosti s aspekta botaničkog i zemljopisnog podrijetla (Bontempo i sur., 2017.; Dinca i sur., 2015.; Korpf i sur., 2010.a).

Za med od kadulje i med od vriska do sada nigdje nisu dane karakteristične vrijednosti omjera stabilnih izotopa, a za hrvatski med općenito tih podataka do sada u literaturi nema. Ovo istraživanje bit će korak naprijed ka dokazivanju autentičnosti hrvatskog meda, ali i šire.

Tablica 9 Prosječne literaturne vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) u medu i proteinima meda i $\delta^{15}N$ (‰) u proteinima meda

Vrsta meda	Zemlja podrijetla	Broj uzoraka	$\delta^{13}C$ med	$\delta^{13}C$ protein	$\delta^{15}N$ protein	Izvor
Kesten (*Castanea sativa* Mill.)	Italija	37	-25,2	-24,8	0,9	Bontempo i sur. (2017.)
	Slovenija	39	-25,8	-25,2	1,7	Kropf i sur. (2010.a) a
	Turska	4	-24,0	-25,1	/	Simsek i sur. (2012.)
	Francuska	/	-25,1	25,0	/	Daniele i sur. (2012.)
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)	Italija	60	-24,1	-23,9	2,2	Bontempo i sur. (2017.)
	Slovenija	55	-24,8	-24,0	2,9	Kropf i sur. (2010.a) a
	Rumunjska	13	-23,1	/	/	Dinca i sur. (2015.)
	Kina	/	-24,4	-24,7	/	Pang i sur. (2006.)
	Kina	6	-24,7	-24,3	/	Daniele i sur. (2012.)
	Francuska	/	-24,1	-24,3	/	Chen i sur. (2019.)
Citrus	Italija	18	-24,3	-24,7	4,0	Bontempo i sur. (2017.)
	Izrael	7	-24,0	/	/	Lindner i sur. (1996.)
Eukaliptus (*Eucaliptus* spp.)	Italija	13	-24,4	-24,2	3,0	Bontempo i sur. (2017.)
	Izrael	1	-24,1	/	/	Lindner i sur. (1996.)
Medljikovac	Italija	10	-25,3	-24,6	1,0	Bontempo i sur. (2017.)
	Rumunjska	4	-24,2	/	/	Dinca i sur. (2015.)

/ - nema podataka

*nastavak **Tablice 9**

Vrsta meda	Zemlja podrijetla	Broj uzoraka	$\delta^{13}C$ med	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	Izvor
Cvjetni	Italija	112	-25,3	-24,7	0,7	Bontempo i sur. (2017.)
	Turska	24	-23,9 do -27,6	-24,6 do -26,8	/	Simsek i sur. (2012.)
	Slovenija	43	-25,9	-24,8	2,9	Kropf i sur. (2010.a) a
	Rumunjska	9	-24,9	/	/	Dinca i sur. (2015.)
	Izrael	5	-24,6	/	/	Lindner i sur. (1996.)
	Kina	1	-25,2	-25,0	/	Chen i sur. (2019.)
Lipa (*Tilia* spp.)	Slovenija	32	-25,6	-24,9	1,8	Kropf i sur. (2010.a) a
	Rumunjska	4	-24,5	/	/	Dinca i sur. (2015.)
	Kina	/	-24,2	23,8	/	Pang i sur. (2006.)
	Francuska	/	-25,5	-25,9	/	Daniele i sur. (2012.)
Suncokret (*Helianthus annuus* L.)	Rumunjska	6	-25,4	/	/	Dinca i sur. (2015.)
	Kina	/	-24,8	-23,9	/	Pang i sur. (2006.)
	Francuska	/	-25,7	-25,4	/	Daniele i sur. (2012.)
Uljana repica (*Brassica* spp.)	Rumunjska	4	-25,7	/	/	Dinca i sur. (2015.)
	Francuska	/	-26,8	-26,3	/	Daniele i sur. (2012.)

/ - nema podataka

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Zadatak

Ciljevi istraživanja bili su:

- Ispitati povezanost omjera stabilnih izotopa ugljika i dušika i mineralnog sastava sa zemljopisnim podrijetlom i botaničkom vrstom meda.
- Analizirati utjecaj zemljopisnog podrijetla unutar iste botaničke vrste na omjer stabilnih izotopa i mineralni sastav meda.
- Ispitane botaničke vrste opisati s karakterističnim omjerima stabilnih izotopa ugljika ($^{13}C/^{12}C$) u medu i proteinima meda i dušika ($^{15}N/^{14}N$) u proteinima meda, te karakterističnim rasponom za svaki ispitivani makro i mikro element.
- Ispitati doprinos ostalih fizikalno-kemijskih parametara na sigurnost određivanja zemljopisnog i botaničkog podrijetla.

Istraživanje je obuhvatilo:

- Određivanje fizikalno-kemijskih parametara kakvoće meda i melisopalinološku analizu. Određeni su sljedeći fizikalno-kemijski parametri:
    - udio vode refraktometrijski,
    - električna provodnost konduktometrijski,
    - sastav i udio ugljikohidrata HPLC metodom,
    - udio hidroksimetilfurfurala (HMF) prema White-u,
    - aktivnost dijastaze Phadebas metodom.
- Određivanje makro i mikro elemenata u medu induktivno spregnutom plazmom optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES) uz prethodnu digestiju meda.
- Određivanje omjera stabilnih izotopa ugljika ($^{13}C/^{12}C$) u medu i proteinima meda i omjera stabilnih izotopa dušika ($^{15}N/^{14}N$) u proteinima meda na analizatoru elemenata-masenom spektrometru za određivanje izotopskih omjera (EA-IRMS) uz prethodnu izolaciju proteina iz meda.
- Prikupljanje podataka o padalinama i temperaturi za period i područje na kojem je med bio prikupljen.
- Statističku obradu podataka provedenu u programima Statistica 13 (Stat. Soft. Inc., USA), Microsoft Office Excel i R-3.5.2 statističkom programu.

3.2 Uzorci meda

Uzorci meda prikupljeni su na području Republike Hrvatske kroz dvije pčelarske sezone (2014. – 2015. godine; **Tablica 10**). Prikupljeno je šest uniflornih vrsta meda:

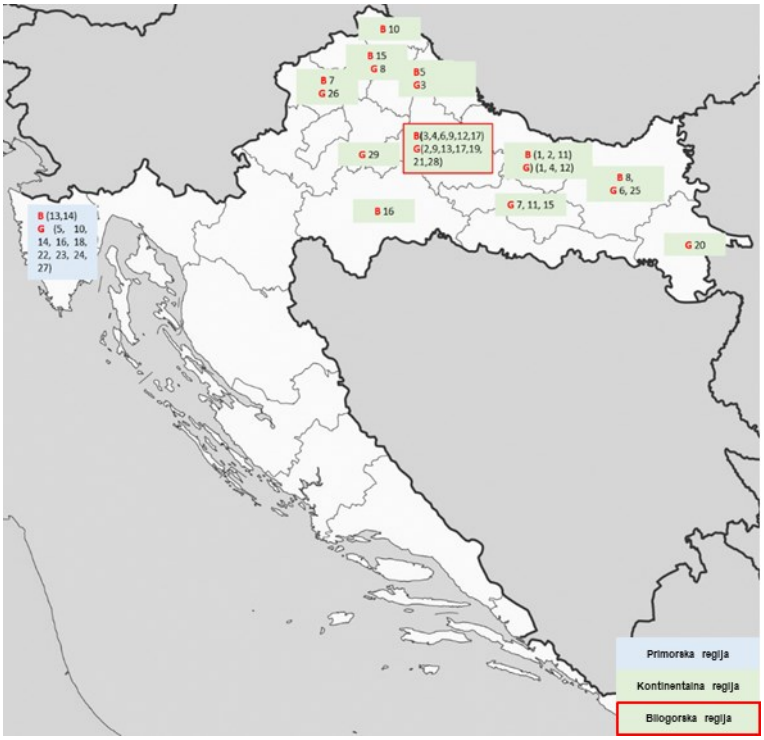
- med od bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.),
- med od kestena (*Castanea sativa* Mill.),
- med od lipe (*Tilia* spp.),
- med od uljane repice (*Brassica* spp.),
- med od vriska (primorski vrijesak) (*Satureja montana* L.),
- med od kadulje (*Salvia officinalis* L.).

Tablica 10 Popis analiziranih uzoraka meda

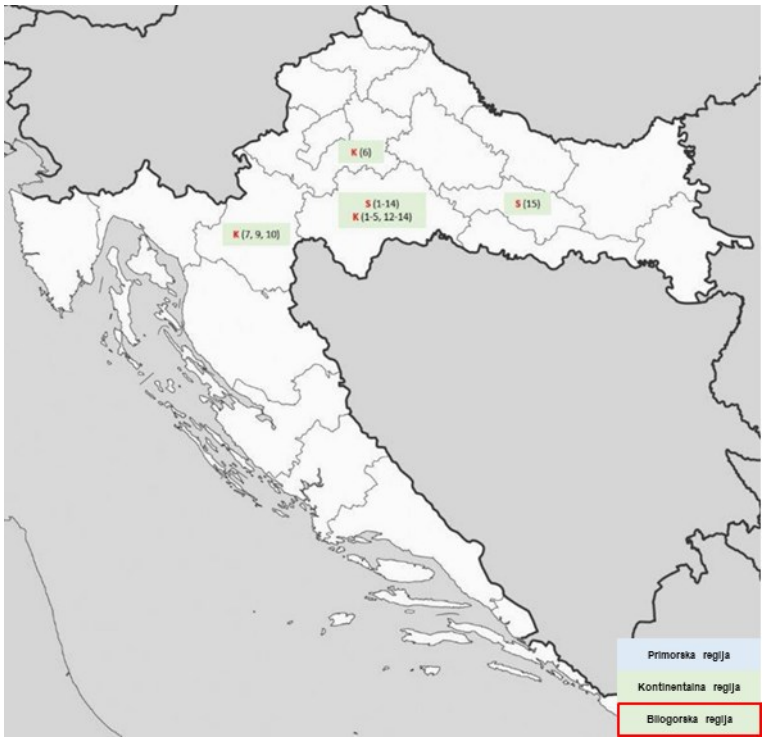
Vrsta meda	Godina proizvodnje	Broj uzoraka po godini	Broj uzoraka ukupno	Oznaka uzorka
Bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.)	2014.	17	46	B1 – B17
	2015.	29		G1 – G29
Kesten (*Castanea sativa* Mill.)	2014.	13	27	K1 – K10, K12 – K14
	2015.	14		S1 – S12, S14 – S15
Lipa (*Tilia* spp.)	2014.	12	26	L1 – L12
	2015.	14		T1 – T14
Uljana repica (*Brassica* spp.)	2014.	9	21	U1 – U9
	2015.	12		R1 – R12
Vrisak (*Satureja montana* L.)	2014.	11	11	V1 – V11
Kadulja (*Salvia officinalis* L.)	2015.	13	13	D1 – D13

Med od bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.) i lipe (*Tilia* spp.) karakteristične su vrste za kontinentalni dio Hrvatske, no određene količine proizvode se i u primorskom dijelu (Istarska i Primorsko-goranska županija) (**Slika 3** i **Slika 5**). Unutar kontinentalnog dijela za ove dvije vrste meda zbog specifičnosti područja izdvojena je mikrolokacija Bilogora. Med od kestena (*Castanea sativa* Mill.) i uljane repice (*Brassica* spp.) karakteristične su vrste za kontinentalnu

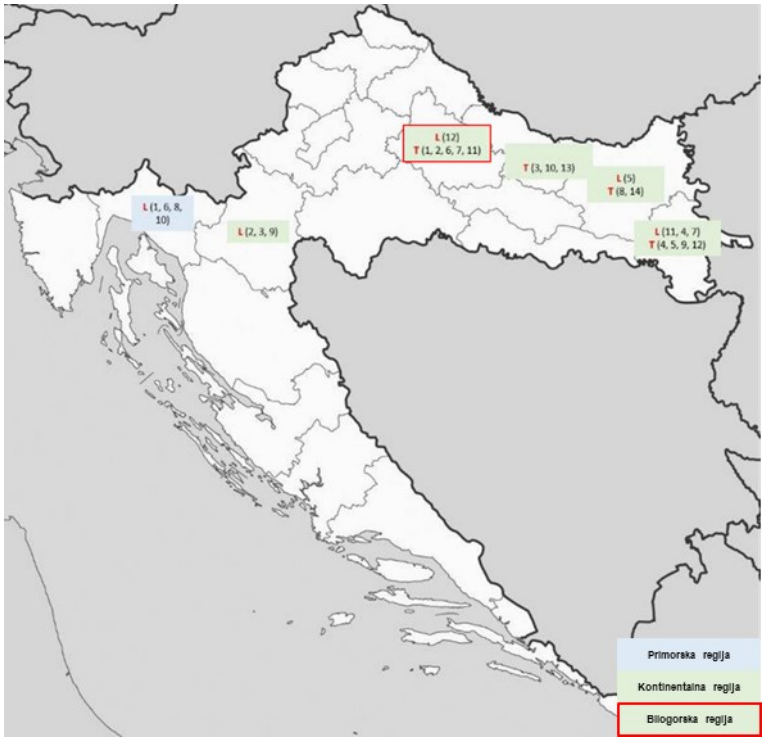
Hrvatsku (**Slika 4** i **Slika 6**), dok su uzorci meda od vriska (*Satureja montana* L.) i kadulje (*Salvia officinalis* L.) prikupljeni u primorskoj Hrvatskoj (**Slika 7** i **Slika 8**).



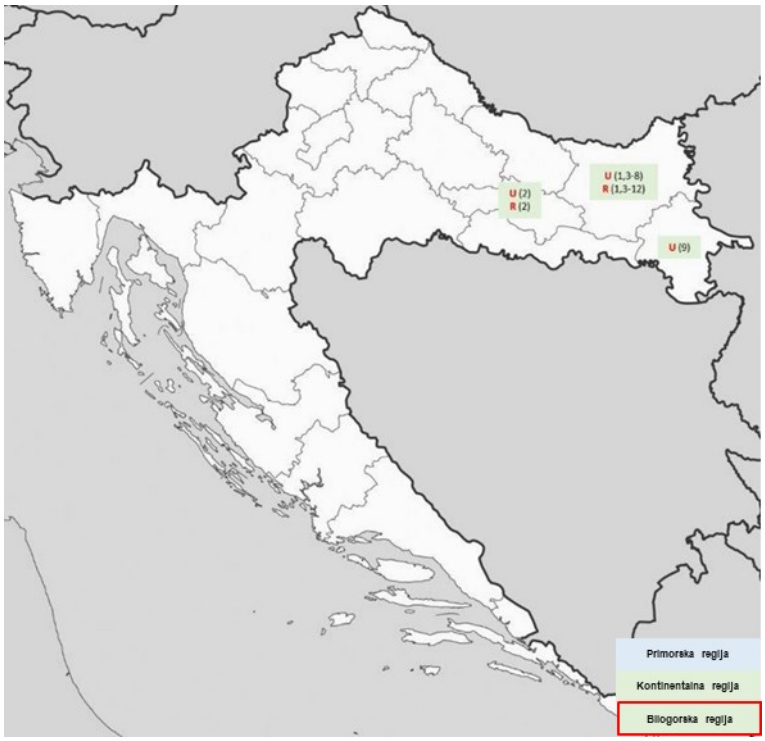
Slika 3 Lokacije prikupljanja uzoraka bagremovog meda prema regiji (**B** - 2014. godina, **G** - 2015. godina)



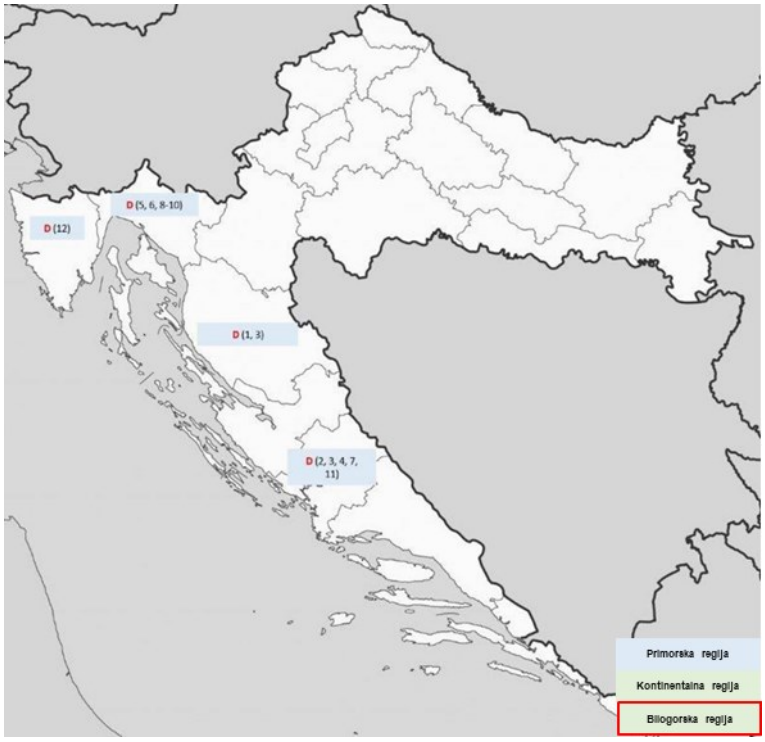
Slika 4 Lokacije prikupljanja uzoraka kestenovog meda prema regiji (**K** - 2014. godina, **S** - 2015. godina)



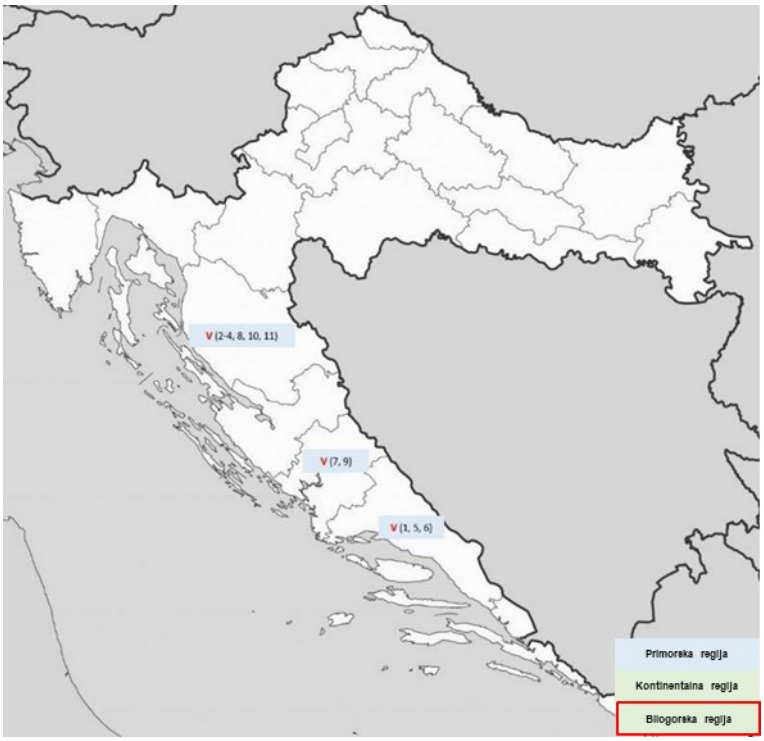
Slika 5 Lokacije prikupljanja uzoraka meda od lipe prema regiji (**L** - 2014. godina, **T** - 2015. godina)



Slika 6 Lokacije prikupljanja uzoraka meda od uljane repice prema regiji (**U** - 2014. godina, **R** - 2015. godina)



Slika 7 Lokacije prikupljanja uzoraka meda od kadulje prema regiji (**D** - 2015. godina)



Slika 8 Lokacije prikupljanja uzoraka meda od vriska prema regiji (**V** - 2014. godina)

3.3 Metode

3.3.1. Melisopalinološka analiza

Melisopalinološka analiza provedena je mikroskopski na Optika B 800 Ph mikroskopu opremljenim sa Optikam B3 pro kamerom i Optika Vision software-om (DIN 10760, 2002.). Identifikacija peludnih zrnaca u netopivom sedimentu provedena je usporedbom morfoloških karakteristika promatranih peludnih zrnaca s dostupnim literaturnim referencama (Kenjerić i sur., 2006.; von der Ohe, 2003., Primorac i sur., 2013.).

3.3.2. Određivanje fizikalno-kemijskih parametara u medu

Fizikalno-kemijski parametri u medu određeni su prema međunarodno priznatim metodama za analize meda (IHC, 2009.), a u skladu s propisima Codex Alimentarius komisije (2001.) i Direktive o medu (The Council of the European Union, 2002.).

Udio vode u medu određen je refraktometrijski, električna provodnost otopine meda određena je konduktometrijski, udio HMF-a određen je metodom prema White-u, a aktivnost dijastaze Phadebas metodom. Određen je udio sedam ugljikohidrata u uzorcima meda (fruktoza, glukoza, saharoza, ksiloza, maltoza, melecitoza i rafinoza) visokotlačnom tekućinskom kromatografijom (HPLC) (Bogdanov i sur., 1997.).

3.3.3. Određivanje mineralnih tvari induktivno spregnutom plazmom optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES)

Određivanje mineralnih tvari provedeno je na ICP-OES (iCAP 6500 Duo Thermo Scientific, UK) uređaju prema Bilandžić i sur. (2011.) i Chudzinksa i sur. (2011). Izvaganim uzorcima (0,5 g) je dodana smjesa 65% HNO_3 i 30% H_2O_2 te je provedeno mikrovalno razaranje na uređaju Ethos 1 Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italija. Uvjeti mikrovalnog razaranja bili su: zagrijavanje do 200 °C kroz 10 minuta, 15 minuta držanje na temperaturi od 200 °C i 10 minuta hlađenje do 50 °C. Nakon mikrovalne digestije uzorci su razrijeđeni do 25 mL s bidestiliranom vodom.

Na ICP-OES uređaju u uzorcima meda kvantificirano je 20 elemenata (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Zn), a mjerenja su provedena u tri ponavljanja. Parametri rada uređaja bili su: radio frekvencija 1150 kW; protok plazma plina (Ar) 12,0 L/min; protok pomoćnog plina (Ar) 0,50 L/min i protok plina nositelja (Ar) 0,50 L/min.

Odabrane valne duljine za očitanje količine pojedinog elementa navedene su u **Tablici 11**.

Tablica 11 Odabrane valne duljine (nm) za očitanje količine pojedinog elementa na ICP-OES uređaju

Element	Valna duljina (nm)	Element	Valna duljina (nm)
Al	396,1	Hg	184,9
As	189,0	K	766,4
B	208,9	Mg	280,2
Ba	233,5	Mn	259,3
Ca	393,3	Na	589,5
Cd	214,4	Ni	231,6
Co	238,8	P	177,4
Cr	267,7	Pb	220,3
Cu	224,7	S	180,7
Fe	238,2	Zn	202,5

3.3.4. Određivanje omjera stabilnih izotopa ugljika ($\delta^{13}C$) i dušika ($\delta^{15}N$) u medu na EA-IRMS uređaju

Prije analize na EA-IRMS uređaju iz uzoraka meda izolirani su proteini. Izoliranje proteina provedeno je dodatkom vode, 0,335 M sumporne kiseline (H_2SO_4) i 10% natrijevog volframata ($NaWO_4$ x $2H_2O$) u med prema AOAC metodi 998.12 (AOAC, 2000.). Pripremljena otopina termostatirana je na 80 °C do pojave vidljivih flokula (**Slika 9**) nakon čega je provedeno centrifugiranje pri 1500 *g* (Sigma 2-16, Germany). Dobiveni talog proteina prebačen je na predmetno stakalce i osušen (**Slika 10**). Osušeni proteini spremljeni su u tamne staklene posudice i čuvani na temperaturi od -5 °C do analize (**Slika 11**).



Slika 9 Flokule nastale tijekom postupka izolacije proteina iz meda



Slika 10 Izolirani proteini nakon sušenja

Određivanje omjera stabilnih izotopa $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ provedeno je na EA-IRMS (FlashEA 2000 HT – Thermo-Electron Delta V Advantage Isotope Ratio Mass Spectrometer, Thermo Scientific, UK) uređaju. Omjer stabilnih izotopa ugljika određen je prema AOAC 998.12 (AOAC, 2000.) službenoj metodi.

Odvagano je 0,2 – 0,6 mg meda ili proteina izoliranih uz meda u kositrene kapsule (*IVA* Analysentechnik, Germany) koje su potom zatvorene pincetom (**Slika 11**). Kapsule su smještene u uređaj za automatsko uzorkovanje (MAS 200R Thermo Scientific, UK) spojen na EA koji je povezan s IRMS uređajem preko ConFlow međuveze.



A B

Slika 11 A) Stavljanje izoliranih proteina u kositrene kapsule, B) zatvorene kositrene kapsule poslagane u držač EA-IRMS uređaja

Uvjeti rada uređaja bili su: helij (He) tlak 0,8 bara; ugljični dioksid (CO_2) tlak 2 bara. EA je radio u modu za određivanje dušika i ugljika (NC mode) te se kontrolirao Isodat 3.0 software-om. Postavke EA navedenu su u **Tablici 12**.

Tablica 12 Uvjeti rada EA (FlashEA 2000 HT, Thermo Scientific, UK)

Temperatura reaktora	1020 °C
Temperatura u GC	60 °C
Protok plina nositelja	100 mL/min
Protok O_2	250 mL/min
Vrijeme injektiranja O_2	1 s
Vrijeme zadržavanja u uređaju za automatsko uzorkovanje	16 s

Na kraju analize svakog uzorka pušten je puls referentnog plina CO_2 dva puta (20 s svaki), dok je referentni plin N_2 pušten dva puta (20 s svaki) na početku analize svakog uzorka. ConFlo međuveza razrijedila je CO_2 pik uzorka s He u omjeru 1:10, dok N_2 pik uzorka nije bio razrijeđen. IRMS maseni spektrometar s trostrukim kolektorom iona je korišten za istovremeno mjerenje signala kod omjera mase i naboja (m/z) 44, 45 i 46 za molekulske ione CO_2, te signala kod m/z 28, 29, 30 za molekulske ione N_2 nastale sagorijevanjem uzorka.

Kao referentni standard za ugljik korišten je PDB (AOAC, 2000.). Referentni plin CO_2 koji je korišten za računanje $\delta^{13}C$ u svakoj analizi uzorka kalibriran je s laboratorijskim standardima (glukoza monohidrat, acetanilid, asparaginska kiselina) koji su kalibrirani u odnosu na BCR referentni standard za stabilne izotope ugljika.

Referentni plin N_2 koji je korišten za računanje $\delta^{15}N$ u svakoj analizi uzorka kalibriran je s laboratorijskim standardima (acetanilid i asparaginska kiselina) koji su kalibrirani u odnosu na referentni standard za stabilne izotope dušika IAEA-N1 i IAEA-N. Laboratorijski standardi mjereni su u svakoj sekvenci mjerenja uzoraka najmanje četiri puta.

3.3.5. Statistička obrada podataka

Za rezultate fizikalno-kemijskih parametara meda i udio peludnih zrnaca izračunata je srednja vrijednost, standardna devijacija te minimalna i maksimalna vrijednost, a za rezultate određivanja mineralnih tvari izračunat je i medijan.

Rezultati određivanja $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ u medu dani su u grafičkom obliku, prikazana je srednja vrijednost, medijan, ekstremi te minimalna i maksimalna vrijednost (ne uključuje ekstreme).

Za statističku obradu podataka korišteni su neparametrijski testovi i to: Mann-Whitney-Wilcoxon (MWW) test za testiranje postojanja razlika u karakteristikama meda obzirom na godinu prikupljanja te Kruskall-Wallis test za testiranje razlika u karakteristikama meda obzirom na zemljopisno podrijetlo i botaničko podrijetlo istoga. Nakon provedenog Kruskall-Wallis testa, u slučaju odbacivanja hipoteze o jednakosti medijana pojedine karakteristike meda obzirom na njegovo botaničko podrijetlo, dodatno je i provedena post-hoc analiza Dunn

testom, s Holmovom korekcijom *p* vrijednosti. Za mineralne tvari čije vrijednosti su bile manje od granice detekcije u statističkoj obradi korištena je vrijednost granice detekcije. Svi zaključci doneseni su na razini značajnosti $p \leq 0.05$.

Za potencijalnu klasifikaciju meda prema botaničkom i zemljopisnom podrijetlu korištena je analiza glavnih komponenti (PCA). U slučaju klasifikacije meda prema zemljopisnom podrijetlu, najprije je na onim varijablama koje su se preliminarnom analizom pokazale potencijalno prediktivnima provedena PC analiza. Potom su odabrane dobivene komponente korištene kao regresori u modelu logističke regresije. Analizom varijance te Akaike kriterijem određeno je koji je od potencijalnih modela najpogodniji za modeliranje zemljopisnog podrijetla meda. Kako je broj podataka nedostatan za unakrsnu validaciju modela, isti je testiran na trening podacima. Kvaliteta odabranog modela komentirana je u ovisnosti o ukupnom postotku točne klasifikacije modela uz cutoff=0,6.
U slučaju klasifikacije meda prema botaničkom podrijetlu, na onim varijablama koje su se preliminarnom analizom pokazale potencijalno prediktivnima provedena je PC analiza. Potom je mogućnost za potencijalnu klasifikaciju meda prema botaničkom podrijetlu komentirana u ovisnosti o grafičkim prikazima dvaju odabranih PC komponenti.

4. REZULTATI

Rezultati istraživanja prikazani su u **30 Tablica**, **13 Slika** i **57 Priloga**.

Rezultati određivanja fizikalno-kemijskih parametara (udio vode, električna provodnost, udio HMF-a, aktivnost dijastaze, udio identificiranih ugljikohidrata, F+G, F/G) i melisopalinološke analize prikazani su u **Tablicama 13** i **14**. Prikazani su skupno za sve uzorke određene vrste meda prikupljene kroz dvije godine i zasebno za svaku godinu. Pojedinačni podaci za uzorke dani su u **Prilozima 1 – 20**.

U **Tablicama 15 – 18** prikazani su rezultati određivanja mineralnog sastava i razlika u udjelu pojedinog elementa između vrsta meda i proizvodnih godina. U **Tablicama 19 – 22** prikazan je udio mineralnih tvari i razlika u udjelu pojedinog elementa u medu od lipe i medu od bagrema prema regiji prikupljanja uzoraka. Pojedinačni podaci dani su u **Prilozima 21 – 40**.

Rezultati određivanja $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ vrijednosti u medu prikazani su na **Slikama 12 – 14** u obliku grafova skupno za sve uzorke određene vrste meda prikupljene kroz dvije godine. Na **Slikama 15 – 17** dan je prikaz $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ zasebno za svaku godinu u kojoj je med bio prikupljen. U **Tablici 23** prikazana je razlika vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ prema vrsti meda i proizvodnoj godini, a u **Tablici 24** dane su vrijednosti i razlike $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ u medu od bagrema i medu od lipe prema regiji. Prikaz broja uzoraka za koje se sumnja na krivotovorenje dan je u **Tablici 25** , a svi pojedinačni podaci $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ u medu nalaze se u **Prilozima 42 – 51**.

Analiza glavnih komponenti (PCA) prikazana je **na Slikama 18 – 24** koje pokazuju klasifikaciju meda s obzirom na zemljopisno i botaničko podrijetlo. U **Tablicama 26 – 42** dane su vrijednosti korelacijskog matriksa, struktura glavnih komponenti te uspješnosti klasifikacije modela.

Tablica 13 Fizikalno-kemijski parametri i udio specifičnih peludnih zrnaca u medu

Vrsta meda		Udio specifične peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF-a [mg/kg]	Aktivnost dijastaze [DN]	Udio fruktoze [%]	Udio glukoze [%]	Udio saharoze [%]	Udio ksiloze [%]	Udio maltoze [%]	Udio melecitoze [%]	Udio rafinoze [%]	F+G [%]	F/G
Bagrem	1	32±11	16,1±1,3	0,13±0,03	2,9±4,8	12,8±4,4	43,4±0,9	25,4±1,2	0,8±1,0	0,0±0,1	3,4±1,5	1,8±0,9	0,1±0,1	68,8±1,7	1,7±0,1
	2	15-62	14,2-20,0	0,10-0,22	0,0-25,5	8,1-31,0	40,3-45,6	23,0-27,5	0,0-3,6	0,0-0,2	0,7-5,0	0,2-3,5	0,0-0,2	65,6-72,1	1,5-1,9
Kesten	1	89±6	16,9±1,9	1,18±0,19	3,1±4,7	22,6±4,6	41,0±2,0	26,1±1,4	0,1±0,1	0,1±0,1	4,2±1,1	1,4±1,6	0,1±0,1	67,1±3,0	1,6±0,1
	2	80-98	13,9-22,0	0,87-1,65	0,0-17,7	12,0-31,0	36,6-44,8	24,0-29,0	0,0-0,2	0,0-0,4	2,6-6,5	0,0-5,4	0,0-0,5	61,4-72,2	1,4-1,7
Lipa	1	29±16	16,8±1,3	0,65±0,11	0,9±2,0	22,3±4,9	37,8±1,3	30,2±1,4	0,1±0,1	0,3±0,2	3,4±1,7	0,1±0,1	0,1±0,1	68,0±1,8	1,3±0,1
	2	8-68	14,2-19,2	0,36-0,82	0,0-7,2	13,2-34,2	35,5-40,4	28,0-32,9	0,0-0,5	0,0-0,6	1,0-5,3	0,0-0,6	0,0-0,4	64,5-70,9	1,1-1,4
Uljana repica	1	80±11	17,6±1,1	0,22±0,05	7,5±3,9	17,7±4,5	38,4±1,0	36,3±1,9	0,0±0,0	0,0±0,1	1,8±1,1	0,2±0,2	0,0±0,0	74,7±1,9	1,1±0,1
	2	60-98	16,4-19,9	0,15-0,32	3,0-15,3	10,2-31,0	36,8-40,5	31,4-39,8	0,0-0,1	0,0-0,2	0,6-4,3	0,0-0,8	0,0-0,1	71,8-79,2	1,0-1,3
Vrisak	1	32±14	17,3±1,0	0,28±0,09	4,6±1,7	26,3±6,8	43,0±1,1	28,0±0,7	0,2±0,1	0,0±0,1	3,6±0,8	0,5±0,3	0,1±0,0	71,0±1,4	1,5±0,1
	2	20-63	15,8-18,8	0,20-0,51	2,7-8,6	17,9-41,7	41,6-45,4	26,3-28,9	0,1-0,4	0,0-0,2	2,8-5,2	0,1-0,8	0,0-0,1	69,4-73,9	1,4-1,7
Kadulja	1	14±6	15,5±0,9	0,31±0,10	3,7±2,1	21,7±7,3	41,2±0,7	26,7±0,9	0,5±1,0	0,2±0,3	4,7±0,3	2,0±0,9	0,1±0,1	68,0±1,4	1,5±0,1
	2	9-27	14,5-17,2	0,20-0,51	0,5-8,7	11,1-32,9	40,1-42,7	24,3-27,9	0,1-3,7	0,0-0,7	4,2-5,3	0,8-3,8	0,0-0,3	64,4-69,4	1,5-1,6

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 - X_{min} - X_{max}

Tablica 14 Fizikalno-kemijski parametri i udio specifičnih peludnih zrnaca u medu prema proizvodnoj godini

Vrsta meda		Udio specifične peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF-a [mg/kg]	Aktivnost dijastaze [DN]	Udio fruktoze [%]	Udio glukoze [%]	Udio saharoze [%]	Udio ksiloze [%]	Udio maltoze [%]	Udio melecitoze [%]	Udio rafinoze [%]	F+G [%]	F/G
Bagrem (2014.)	1	34±11	16,6±1,2	0,15±0,03	6,3±6,6	14,4±5,6	43,9±0,8	26,3±0,8	0,1±0,0	0,1±0,0	1,5±0,5	1,3±0,4	0,1±0,0	70,2±1,2	1,7±0,1
	2	19-59	14,7-18,7	0,11-0,22	1,2-25,5	8,5-31,0	42,8-45,6	24,4-27,5	0,0-0,1	0,0-0,2	0,7-2,5	0,6-2,0	0,0-0,2	67,9-72,1	1,6-1,8
Bagrem (2015.)	1	32±11	15,9±1,2	0,12±0,01	0,9±6,0	11,9±3,4	43,1±9,2	24,9±12,0	1,2±1,0	0,0±0,0	4,5±0,4	2,1±1,0	0,1±0,1	68,0±1,3	1,7±0,1
	2	15-62	14,2-20,0	0,10-0,15	0,0-3,1	8,1-22,3	40,3-44,9	23,0-26,8	0,1-3,6	0,0-0,0	3,4-5,0	0,2-3,5	0,0-0,2	65,6-70,5	1,5-1,9
Kesten (2014.)	1	89±7	17,7±2,1	1,2±0,16	5,6±6,0	21,2±5,4	41,1±1,6	26,9±1,6	0,1±0,1	0,2±0,1	3,5±1,0	0,3±0,6	0,1±0,0	67,9±2,8	1,5±0,1
	2	80-98	15,1-22,0	1,1-1,5	0,0-17,7	12,0-29,0	38,6-44,6	24,0-29,0	0,0-0,2	0,0-0,4	2,6-6,5	0,0-2,0	0,0-0,1	62,6-72,2	1,4-1,7
Kesten (2015.)	1	89±6	16,3±1,6	1,13±0,21	1,0±1,1	23,8±3,6	40,9±2,4	25,5±0,9	0,1±0,0	0,1±0,1	4,8±0,7	2,4±1,6	0,1±0,1	66,4±3,0	1,6±0,1
	2	80-98	13,9-20,3	0,87-1,65	0,0-3,9	18,5-31,0	36,6-44,8	24,4-26,9	0,0-0,2	0,0-0,4	3,3-5,7	0,4-5,4	0,0-0,5	61,4-71,0	1,5-1,7
Lipa (2014.)	1	31±14	16,9±1,17	0,68±0,1	0,9±2,0	20,9±5,4	36,9±0,9	31,1±1,2	0,0±0,0	0,1±0,1	1,6±0,5	0,2±0,2	0,1±0,1	68,1±2,03	1,2±0,0
	2	13-54	15,6-18,9	0,40-0,80	0,0-6,0	13,2-34,2	35,5-38,3	29,0-32,9	0,0-0,1	0,0-0,2	1,0-2,5	0,0-0,6	0,0-0,4	64,5-70,5	1,1-1,2
Lipa (2015.)	1	27±18	16,6±1,4	0,62±0,12	0,9±2,1	23,5±4,3	38,5±1,1	29,4±1,1	0,2±0,2	0,4±0,1	4,9±0,3	0,1±0,0	0,0±0,0	67,9±1,7	1,3±0,1
	2	8-68	14,2-19,2	0,36-0,82	0,0-7,2	16,9-31,6	36,6-40,4	28,0-31,9	0,0-0,5	0,2-0,6	4,4-5,3	0,0-0,2	0,0-0,1	64,6-70,9	1,2-1,4
Uljana repica (2014.)	1	73±10	18,3±1,2	0,25±0,04	10,6±3,8	16,8±3,8	38,5±1,2	37,2±1,5	0,1±0,0	0,1±0,1	0,7±0,1	0,1±0,2	0,0±0,0	75,7±2,0	1,0±0,1
	2	60-87	16,6-19,9	0,19-0,32	5,2-15,3	10,2-24,8	36,8-40,5	35,0-39,8	0,0-0,1	0,0-0,2	0,6-0,8	0,0-0,7	0,0-0,0	73,4-79,2	1,0-1,1
Uljana repica (2015.)	1	84±10	17,2±0,6	0,20±0,05	5,2±2,1	18,4±5,1	38,4±0,9	35,6±1,9	0,0±0,0	0,0±0,0	2,6±0,7	0,2±0,2	0,0±0,0	74,0±1,4	1,1±0,1
	2	64-98	16,4-18,4	0,15-0,30	3,0-8,9	12,2-31,0	36,8-40,4	31,4-38,3	0,0-0,0	0,0-0,0	1,8-4,3	0,0-0,8	0,0-0,1	71,8-77,1	1,0-1,3

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 - X_{min} - X_{max}

Tablica 15 Udio makro i mikro elemenata u ispitivanim vrstama meda [mg/kg]

Vrsta meda		B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Bagrem	1	2,0±0,5	0,05±0,05	11,6±10,3	2,8±6,6	1,3±2,7	153,8±63,3	3,0±1,2	0,1±0,1	12,0±7,4	28,6±7,2	2,7±1,7	5,2±6,7
	2	2,0^{a}	0,01$^{a, c}$	9,1^{a}	1,1^{a}	0,4^{a}	124,5^{a}	2,6^{a}	0,1^{a}	16,6^{a}	28,1^{a}	2,7^{a}	3,0^{a}
	3	0,9-3,2	0,01-0,16	3,1-71,0	0,2-43,9	0,1-13,3	91,7-340,2	1,4-6,1	0,0-0,2	0,9-19,3	5,2-46,6	0,2-7,7	0,0-37,7
Kesten	1	3,6±9,1	0,29±0,32	138,8±20,4	1,6±1,5	1,8±1,0	2275,9±544,0	32,9±9,3	17,6±6,7	15,3±7,5	73,0±26,5	30,4±11,1	1,3±1,5
	2	1,7$^{a, b}$	0,01^{c}	140,6^{b}	0,9$^{a, b}$	1,8$^{b, c}$	2270,7^{b}	30,2^{b}	15,1^{b}	18,4^{b}	64,0$^{b, e, d}$	28,4$^{b, d}$	1,0^{b}
	3	0,9-48,1	0,01-0,90	83,4-175,8	0,4-7,6	0,4-5,9	1432,6-3486,1	17,7-50,7	5,9-32,0	5,3-28,0	46,9-145,1	14,6-56,0	0,1-7,7
Lipa	1	1,3±0,7	0,05±0,12	103,3±32,9	4,0±5,8	2,6±3,2	1190,5±334,7	17,7±6,9	1,6±1,2	14,8±8,3	51,8±18,4	18,1±8,2	4,4±5,5
	2	1,3^{b}	0,01^{a,b}	105,5$^{b, c}$	1,9^{a}	1,4$^{b, d}$	1217,5$^{b, d}$	16,7$^{b, c}$	1,4^{c}	19,7$^{a, b}$	50,4$^{b, c}$	17,0$^{c, d}$	2,4^{a}
	3	0,1-3,0	0,00-0,61	48,1-157,9	0,4-24,9	0,2-12,3	484,3-1688,9	8,4-31,5	0,3-5,9	3,9-25,0	6,5-102,3	3,6-39,0	0,6-26,5
Uljana repica	1	8,3±2,0	0,01±0,00	54,0±14,5	0,7±0,5	2,8±8,3	268,5±120,3	12,6±6,3	0,3±0,2	22,5±12,9	60,2±53,2	15,8±6,1	0,6±0,6
	2	8,2^{c}	0,01^{b}	52,1$^{c, d}$	0,6^{b,c}	0,9$^{a, c, d, e}$	254,6$^{a, e}$	9,7$^{c, d}$	0,3$^{c, d}$	20,2$^{b, d}$	32,0^{c}	13,9^{c}	0,5^{b}
	3	3,6-12,1	0,00-0,01	29,9-91,9	0,1-1,7	0,2-38,8	103,3-460,1	5,8-26,3	0,1-0,8	4,0-44,6	23,1-160,0	9,3-30,6	0,0-2,4
Vrisak	1	1,8±0,5	0,07±0,07	52,5±7,7	2,7±2,5	2,0±1,0	515,9±240,2	9,2±4,5	0,3±0,2	45,0±3,6	123,6±19,2	15,3±7,5	3,5±6,8
	2	1,7$^{a, b}$	0,05$^{a, c}$	51,8$^{c, d}$	1,9^{a}	1,7$^{b, e}$	450,7$^{c, d, e}$	8,4$^{c, d}$	0,2$^{a, c}$	44,6^{c}	117,9^{d}	13,6$^{c, d}$	1,5^{a,b}
	3	1,2-2,7	0,00-0,23	41,8-70,3	0,8-9,7	1,5-5,0	244,4-1105,3	3,7-18,4	0,1-0,7	38,0-50,6	105,2-170,4	4,1-28,1	0,5-23,8
Kadulja	1	18,8±15,4	0,01±0,00	27,2±10,3	11,8±21,2	2,1±5,2	389,3±170,5	5,4±3,5	0,3±0,5	23,8±3,1	23,8±13,4	13,6±6,4	15,5±33,4
	2	14,7^{c}	0,01$^{a, b}$	23,3$^{a, d}$	0,9$^{a, c}$	0,4$^{a, d}$	332,0$^{c, d, e}$	3,8$^{a, d}$	0,2$^{a, d}$	24,2$^{c, d}$	21,2^{a}	11,8^{c}	0,7^{a,b}
	3	7,4-62,9	0,01-0,01	16,3-47,9	0,2-68,9	0,2-19,4	193,9-737,5	1,9-12,4	0,1-1,9	19,3-27,9	7,0-53,0	6,8-29,6	0,0-110,2

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema KW testu (p≤0,05)

Tablica 16 Udio makro i mikro elemenata u ispitivanim vrstama meda prema proizvodnoj godini [mg/kg]

Vrsta meda		B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Bagrem (2014.)	1	2,1±0,4	0,11±0,02	11,6±3,2	1,0±0,7	1,0±1,0	222,0±56,1	4,2±1,1	0,1±0,0	2,53±1,17	34,0±5,7	2,3±2,3	2,6±4,0
	2	2,2[a]	0,11[a]	11,7[a]	0,9[a]	0,5[a]	213,9[a]	4,3[a]	0,1[a]	2,5[a]	33,2[a]	1,7[a]	1,0[a]
	3	1,4-3,2	0,07-0,16	6,8-17,8	0,6-3,6	0,3-3,5	151,9-340,2	2,1-6,1	0,1-0,2	0,94-5,81	25,0-46,6	0,2-7,7	0,3-15,5
Bagrem (2015.)	1	1,91±0,5	0,01±0,00	11,6±12,9	3,8±8,2	1,5±3,3	113,8±12,9	2,3±0,7	0,1±0,1	17,5±1,1	25,5±6,0	3,0±1,3	6,7±7,5
	2	1,9[a]	0,01[b]	7,6[b]	1,2[b]	0,2[b]	112,4[b]	2,2[b]	0,1[b]	17,5[b]	26,6[b]	3,2[b]	4,8[b]
	3	0,9-3,2	0,01-0,01	3,1-71,0	0,2-43,9	0,1-13,3	91,7-142,8	1,4-4,5	0,1-0,3	14,5-19,3	5,2-37,9	0,3-4,9	0-37,7
Kesten (2014.)	1	6,2±13,2	0,62±0,15	142,3±17,6	2,7±1,7	1,7±0,6	2711,6±393,2	38,5±8,1	20,5±6,8	7,7±1,5	57,8±5,5	21,8±4,7	2,2±1,9
	2	2,5[a]	0,56[a]	149,2[a]	2,3[a]	1,6[a]	2683,7[a]	39,6[a]	21,2[a]	8,0[a]	58,7[a]	21,8[a]	1,6[a]
	3	1,7-48,1	0,39-0,90	112,0-170,0	0,9-7,6	0,9-3,0	2149,4-3486,1	26,6-50,7	11,6-32,0	5,3-9,9	47,6-64,9	14,6-31,3	0,7-7,7
Kesten (2015.)	1	1,4±0,4	0,01±0,00	133,3±21,6	0,7±0,2	2,0±1,3	1902,5±335,9	28,1±7,5	15,1±5,6	21,9±2,4	86,1±30,5	37,8±9,6	0,6±0,4
	2	1,4[b]	0,01[b]	136,9[a]	0,6[b]	2,0[a]	1828,2[b]	27,9[b]	14,7[a]	21,9[b]	75,9[b]	37,7[b]	0,5[b]
	3	0,9-2,3	0,01-0,01	83,4-175,8	0,4-1,1	0,4-5,9	1432,6-2589,5	17,7-40,0	5,9-25,6	17,5-28,0	46,9-145,1	22,3-56,0	0,1-1,4
Lipa (2014.)	1	1,7±0,7	0,09±0,17	89,0±37,2	5,6±7,6	3,0±3,2	1433,3±274,4	19,3±7,6	1,0±0,7	6,4±3,1	44,1±10,2	12,2±5,7	3,7±3,0
	2	1,5[a]	0,03[a]	80,1[a]	2,2[a]	1,4[a]	1486,7[a]	18,1[a]	0,7[a]	5,3[a]	44,7[a]	11,4[a]	2,6[a]
	3	1,1-3,0	0,00-0,61	48,1-157,9	1,1-24,9	0,8-11,3	704,3-1689,0	8,7-31,1	0,3-2,7	3,9-12,8	26,7-60,0	3,6-24,2	1,0-9,6
Lipa (2015.)	1	1,0±0,7	0,01±0,00	115,6±23,6	2,7±3,6	2,4±3,4	982,3±224,9	16,4±6,2	2,1±1,4	22,0±1,8	58,4±21,5	23,2±6,6	5,0±7,1
	2	1,1[b]	0,01[a]	111,2[b]	1,4[a]	1,3[a]	1029,5[b]	13,2[a]	1,8[b]	21,6[b]	55,2[b]	23,4[b]	2,3[a]
	3	0,1-2,0	0,01-0,01	71,7-153,6	0,4-13,8	0,2-12,3	484,3-1293,8	8,4-31,5	0,7-5,9	19,4-25,0	6,5-102,3	14,2-39,0	0,6-26,5
Uljana repica (2014.)	1	7,5±1,9	0,00±0,00	59,4±14,5	1,1±0,4	1,0±0,4	381,4±77,1	18,7±4,9	0,4±0,2	25,3±19,8	103,6±58,1	19,3±8,1	0,9±0,3
	2	8,2[a]	0,00[a]	57,7[a]	1,0[a]	1,0[a]	378,8[a]	17,6[a]	0,3[a]	39,8[a]	141,6[a]	17,5[a]	0,9[a]
	3	3,6-10,1	0,00-0,00	44,4-91,9	0,6-1,7	0,5-1,6	251,4-460,1	12,0-26,3	0,2-0,8	4,0-44,6	41,5-160,0	10,4-30,6	0,4-1,3
Uljana repica (2015.)	1	9,0±2,0	0,01±0,00	50,0±13,8	0,4±0,4	4,2±11,0	183,8±61,1	8,0±1,4	0,3±0,2	20,4±2,6	27,7±2,9	13,2±1,9	0,4±0,8
	2	8,8[a]	0,01[b]	49,5[b]	0,3[b]	0,5[a]	167,5[b]	8,0[b]	0,3[a]	20,2[a]	27,7[b]	13,1[a]	0,0[b]
	3	6,5-12,1	0,01-0,01	29,9-82,5	0,1-1,5	0,2-38,8	103,3-273,2	5,8-10,6	0,1-0,7	17,1-26,6	23,1-32,2	9,3-15,7	0,0-2,4

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}

**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema MWW testu ($p \leq 0,05$)

Tablica 17 Udio elemenata u tragovima u ispitivanim vrstama meda [mg/kg]

Vrsta meda		Al	As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
Bagrem	1	1,129±2,899	0,163±0,056	0,006±0,005	0,035±0,014	0,038±0,021	0,021±0,011	0,118±0,231	0,120±0,291
	2	0,296	0,120	0,004	0,046	0,056	0,013[a]	0,042	0,076
	3	0,037-15,745	0,120-0,264	0,003-0,029	0,018-0,046	0,013-0,059	0,013-0,048	0,003-1,111	0,023-1,900
Kesten	1	1,755±0,870	0,152±0,043	0,005±0,002	0,034±0,017	0,037±0,023	0,027±0,016	0,100±0,144	0,074±0,023
	2	1,405	0,120	0,003	0,046	0,056	0,013	0,071	0,076
	3	0,744-3,805	0,115-0,242	0,003-0,013	0,018-0,076	0,013-0,083	0,013-0,051	0,019-0,769	0,038-0,171
Lipa	1	11,356±11,731	0,160±0,047	0,007±0,006	0,037±0,023	0,039±0,025	0,031±0,022	0,224±0,615	0,073±0,037
	2	9,310	0,120	0,005	0,46	0,056	0,013	0,075	0,076
	3	0,596-43,870	0,120-0,248	0,003-0,029	0,018-0,105	0,013-0,100	0,013-0,073	0,012-3,188	0,023-0,227
Uljana repica	1	0,803±1,087	0,168±0,060	0,005±0,002	0,034±0,015	0,074±0,069	0,022±0,012	0,051±0,084	0,059±0,026
	2	0,257	0,120	0,005	0,046	0,056	0,013	0,023	0,076
	3	0,037-3,372	0,120-0,304	0,002-0,010	0,018-0,051	0,013-0,233	0,013-0,043	0,012-0,408	0,023-0,097
Vrisak	1	2,449±0,306	0,447±0,704	0,010±0,006	0,018±0,000	0,175±0,015	0,028±0,007	0,482±1,045	0,035±0,016
	2	2,288	0,248	0,008	0,018	0,172	0,028	0,039	0,027
	3	2,123-2,998	0,179-2,566	0,007-0,027	0,018-0,018	0,160-0,211	0,015-0,040	0,018-3,466	0,023-0,064
Kadulja	1	0,316±0,995	0,120±0,000	0,014±0,031	0,046±0,000	0,056±0,00	0,013±0,000	0,220±0,375	0,082±0,023
	2	0,037	0,120	0,003	0,046	0,056	0,013	0,033	0,076
	3	0,037-3,625	0,120-0,120	0,003-0,115	0,046-0,046	0,056-0,056	0,013-0,013	0,023-1,374	0,076-0,158

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}

Tablica 18 Udio elemenata u tragovima u ispitivanim vrstama meda prema proizvodnoj godini [mg/kg]

Vrsta meda		Al	As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
Bagrem (2014.)	1	0,544±0,285	0,227±0,030	0,007±0,004	0,018±0,000	0,013±0,001	0,033±0,006	0,145±0,273	0,185±0,457
	2	0,395[a]	0,233[a]	0,006[a]	0,018[a]	0,013[a]	0,031[a]	0,041[a]	0,034[a]
	3	0,236-1,313	0,157-0,264	0,005-0,019	0,018-0,018	0,013-0,015	0,023-0,048	0,012-1,111	0,023-1,900
Bagrem (2015.)	1	1,526±3,728	0,120±0,000	0,005±0,005	0,046±0,000	0,056±0,001	0,013±0,000	0,100±0,202	0,076±0,000
	2	0,037[b]	0,120[b]	0,003[b]	0,046[b]	0,056[b]	0,013[b]	0,043[a]	0,076[b]
	3	0,037-15,745	0,120-0,120	0,003-0,029	0,046-0,046	0,056-0,059	0,013-0,013	0,023-0,983	0,076-0,076
Kesten (2014.)	1	1,365±0,641	0,189±0,038	0,006±0,003	0,018±0,000	0,013±0,000	0,043±0,008	0,139±0,209	0,071±0,035
	2	1,223[a]	0,191[a]	0,006[a]	0,018[a]	0,013[a]	0,046[a]	0,071[a]	0,065[a]
	3	0,744-2,858	0,115-0,242	0,004-0,013	0,018-0,018	0,013-0,013	0,026-0,051	0,019-0,769	0,038-0,171
Kesten (2015.)	1	2,090±0,920	0,120±0,000	0,003±0,000	0,048±0,008	0,058±0,007	0,013±0,000	0,067±0,018	0,076±0,000
	2	1,922[b]	0,120[b]	0,003[b]	0,046[b]	0,056[b]	0,013[b]	0,071[a]	0,076[b]
	3	0,901-3,805	0,120-0,120	0,003-0,003	0,046-0,076	0,056-0,083	0,013-0,013	0,040-0,097	0,076-0,076
Lipa (2014.)	1	1,582±1,208	0,206±0,027	0,010±0,007	0,018±0,000	0,016±0,010	0,052±0,015	0,371±0,900	0,071±0,055
	2	1,077[a]	0,204[a]	0,007[a]	0,018[a]	0,013[a]	0,054[a]	0,074[a]	0,062[a]
	3	0,596-4,640	0,170-0,248	0,005-0,029	0,018-0,018	0,013-0,046	0,022-0,073	0,012-3,188	0,023-0,227
Lipa (2015.)	1	19,733±9,983	0,120±0,000	0,004±0,002	0,054±0,020	0,060±0,012	0,013±0,000	0,097±0,073	0,076±0,000
	2	15,875[b]	0,120[b]	0,003[b]	0,046[b]	0,056[b]	0,013[b]	0,075[a]	0,076[b]
	3	7,250-43,870	0,120-0,120	0,003-0,010	0,046-0,105	0,056-0,100	0,013-0,013	0,041-0,329	0,076-0,076
Uljana repica (2014.)	1	1,738±1,092	0,233±0,030	0,007±0,001	0,018±0,000	0,111±0,095	0,034±0,006	0,038±0,025	0,037±0,027
	2	2,179[a]	0,228[a]	0,007[a]	0,018[a]	0,169[a]	0,036[a]	0,035[a]	0,023[a]
	3	0,471-3,372	0,201-0,304	0,005-0,010	0,018-0,018	0,013-0,233	0,025-0,043	0,012-0,086	0,023-0,097
Uljana repica (2015.)	1	0,101±0,166	0,120±0,000	0,003±0,001	0,047±0,001	0,046±0,014	0,013±0,000	0,060±0,111	0,076±0,000
	2	0,037[b]	0,120[b]	0,003[b]	0,046[b]	0,056[a]	0,013[b]	0,023[b]	0,076[b]
	3	0,037-0,589	0,120-0,120	0,002-0,006	0,046-0,051	0,023-0,063	0,013-0,013	0,023-0,408	0,076-0,076

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema MWW testu ($p \leq 0,05$)

Tablica 19 Udio makro i mikro elemenata u medu od bagrema prema regiji [mg/kg]

Regija		B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Primorska	1	2,0±0,4	0,0±0,0	17,0±19,6	1,7±2,0	1,6±3,8	147,4±57,0	2,6±1,4	0,086±0,049	15,4±5,4	27,6±7,9	3,7±1,6	5,8±3,2
	2	1,9 [a]	0,0[a]	10,7 [a]	1,1 [a]	0,2 [a]	126,2 [a]	2,0 [a]	0,064 [a]	17,6 [a]	25,1 [a]	3,2 [a]	6,8 [a]
	3	1,4-2,5	0,0-0,1	3,8-71,0	0,6-7,7	0,2-13,0	104,9-267,2	1,4-5,4	0,047-0,208	3,5-19,3	21,1-46,6	2,1-7,7	0,6-9,7
Kontinentalna	1	2,0±0,5	0,0±0,0	10,0±3,8	4,1±9,2	1,5±2,8	153,1±60,7	3,1±1,0	0,144±0,049	11,1±7,9	28,6±6,9	2,3±1,5	6,4±8,9
	2	2,0 [a]	0,0[a]	8,9 [a]	1,1 [a]	0,5 [a]	124,6 [a]	2,8 [a]	0,142 [b]	16,2 [a]	29,3 [a]	2,4 [a]	3,0 [a]
	3	0,9-3,2	0,0-0,2	5,5-21,3	0,2-43,9	0,1-13,3	99,2-340,2	1,5-5,0	0,075-0,245	0,9-19,1	5,2-37,8	0,2-4,9	0,0-37,7
Bilogorska	1	2,0±0,5	0,1±0,1	9,7±4,4	1,6±2,3	1,0±1,2	160,4±76,2	3,1±1,5	0,134±0,057	10,4±7,5	29,6±7,4	2,6±1,9	2,9±3,3
	2	2,1 [a]	0,0[a]	9,6 [a]	0,8 [a]	0,5 [a]	115,9 [a]	2,2 [a]	0,119 [b]	14,5 [a]	28,8 [a]	2,2 [a]	1,9 [a]
	3	1,2-2,6	0,0-0,1	3,1-18,5	0,4-9,0	0,1-3,5	91,7-326,9	1,8-6,1	0,068-0,249	1,5-18,4	15,4-42,1	0,2-6,7	0,5-12,4

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema KW testu (p≤0,05)

Tablica 20 Udio elemenata u tragovima u medu od bagrema prema regiji [mg/kg]

Regija		Al	As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
Primorska	1	2,791±5,157	0,134±0,035	0,004±0,001	0,041±0,012	0,048±0,017	0,017±0,009	0,054±,0,047	0,242±0,550
	2	0,382 [a]	0,120 [a]	0,003 [a]	0,046 [a]	0,056 [a]	0,013 [a]	0,036 [a]	0,076 [a]
	3	0,037-15,745	0,120-0,233	0,003-0,006	0,018-0,046	0,013-0,056	0,013-0,036	0,012-0,165	0,074-1,900
Kontinentalna	1	0,751±1,307	0,168±0,061	0,007±0,006	0,035±0,014	0,038±0,022	0,021±0,010	0,158±0,301	0,083±0,099
	2	0,332 [a]	0,120 [a]	0,005 [a]	0,046 [a]	0,056 [a]	0,013 [a]	0,046 [a]	0,076 [a]
	3	0,037-5,407	0,120-0,264	0,003-0,029	0,018-0,046	0,013-0,059	0,013-0,039	0,012-1,111	0,023-0,515
Bilogorska	1	0,196±0,192	0,168±0,056	0,006±0,003	0,033±0,015	0,036±0,022	0,022±0,012	0,101±0,129	0,067±0,034
	2	0,037 [a]	0,120 [a]	0,005 [a]	0,046 [a]	0,056 [a]	0,013 [a]	0,058 [a]	0,076 [a]
	3	0,037-0,585	0,120-0,252	0,003-0,012	0,018-0,046	0,013-0,056	0,013-0,048	0,012-0,473	0,023-0,131

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema KW testu (p≤0,05)

Tablica 21 Udio makro i mikro elemenata u medu od lipe prema regiji [mg/kg]

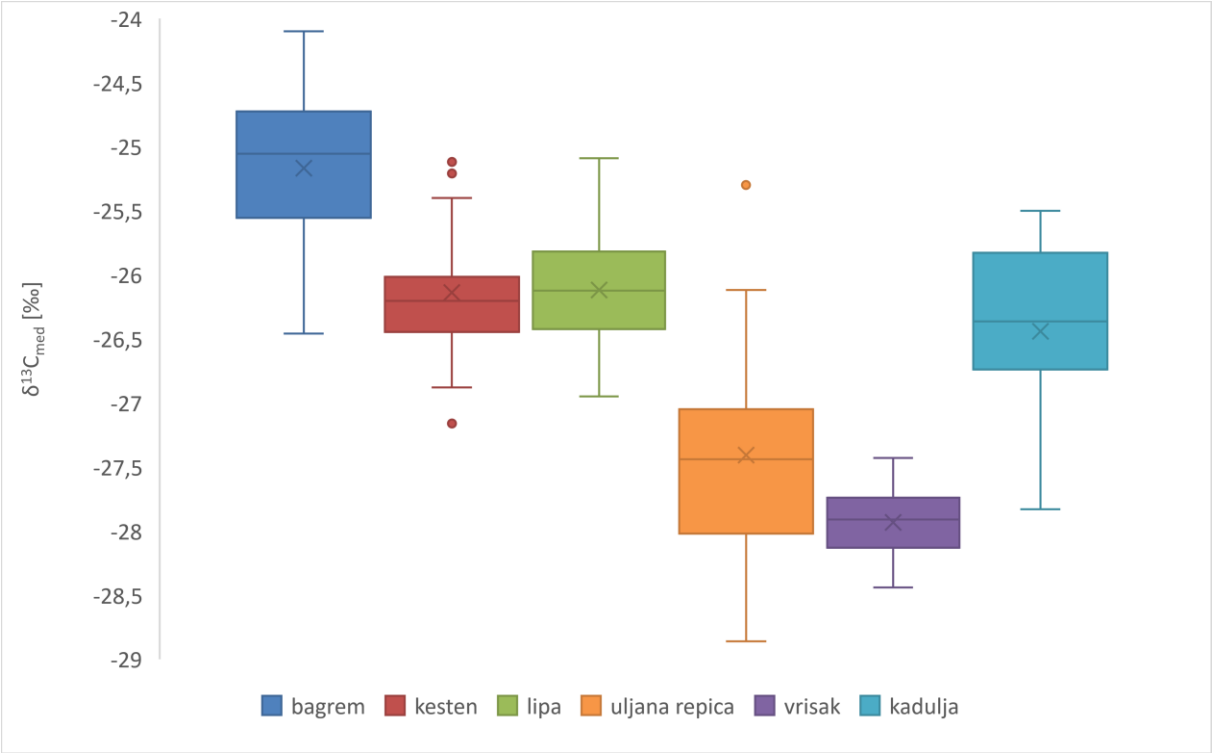
Regija		B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Primorska	1	1,3±0,2	0,01±0,02	57,8±9,6	1,9±0,7	1,9±1,7	1422,2±94,6	11,5±3,0	0,5±0,2	4,1±0,1	33,5±7,1	7,4±3,7	1,7±0,8
	2	1,3 [a]	0,00 [a]	58,1 [a]	1,8 [a]	1,1 [a]	1399,1 [a]	10,8 [a]	0,5 [a]	4,0 [a]	32,0 [a]	6,7 [a]	1,5 [a]
	3	1,1-1,6	0,00-0,04	48,1-67,0	1,2-2,8	0,8-4,4	1335,3-1555,4	8,7-15,7	0,3-0,7	3,9-4,3	26,7-43,4	3,6-12,4	1,1-2,8
Kontinentalna	1	1,6±0,8	0,07±0,15	116,6±29,9	5,4±7,1	3,2±3,7	1283,4±291,0	21,1±6,4	1,8±1,4	15,4±7,7	55,8±20,5	21,3±7,7	5,6±6,8
	2	1,5 [a]	0,01 [a]	113,1 [b]	2,6 [a]	1,6 [a]	1239,2 [a]	20,6 [b]	1,5 [b]	19,7 [b]	55,2 [b]	21,6 [b]	3,0 [a]
	3	0,1-3,0	0,00-0,61	57,5-157,9	0,5-24,9	0,4-12,3	725,8-1688,9	12,9-31,5	0,6-5,9	4,8-25,0	6,5-102,3	11,3-39,0	0,6-26,5
Bilogorska	1	0,7±0,6	0,01±0,00	98,1±20,2	1,8±1,8	1,6±2,6	788,1±188,9	12,9±3,6	1,7±1,0	20,2±5,8	53,2±9,2	16,7±5,3	2,8±1,4
	2	0,5 [a]	0,01 [a]	110,1 [ab]	1,2 [a]	0,5 [a]	797,0 [b]	12,1 [a]	1,7 [b]	22,0 [b]	50,7 [ab]	17,3 [ab]	2,3 [a]
	3	0,1-1,6	0,00-0,01	71,7-113,1	0,4-5,1	0,2-6,9	484,3-1001,7	8,4-18,5	0,6-3,3	9,0-24,6	45,8-71,3	8,7-25,0	1,1-5,2

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema KW testu (p≤0,05)

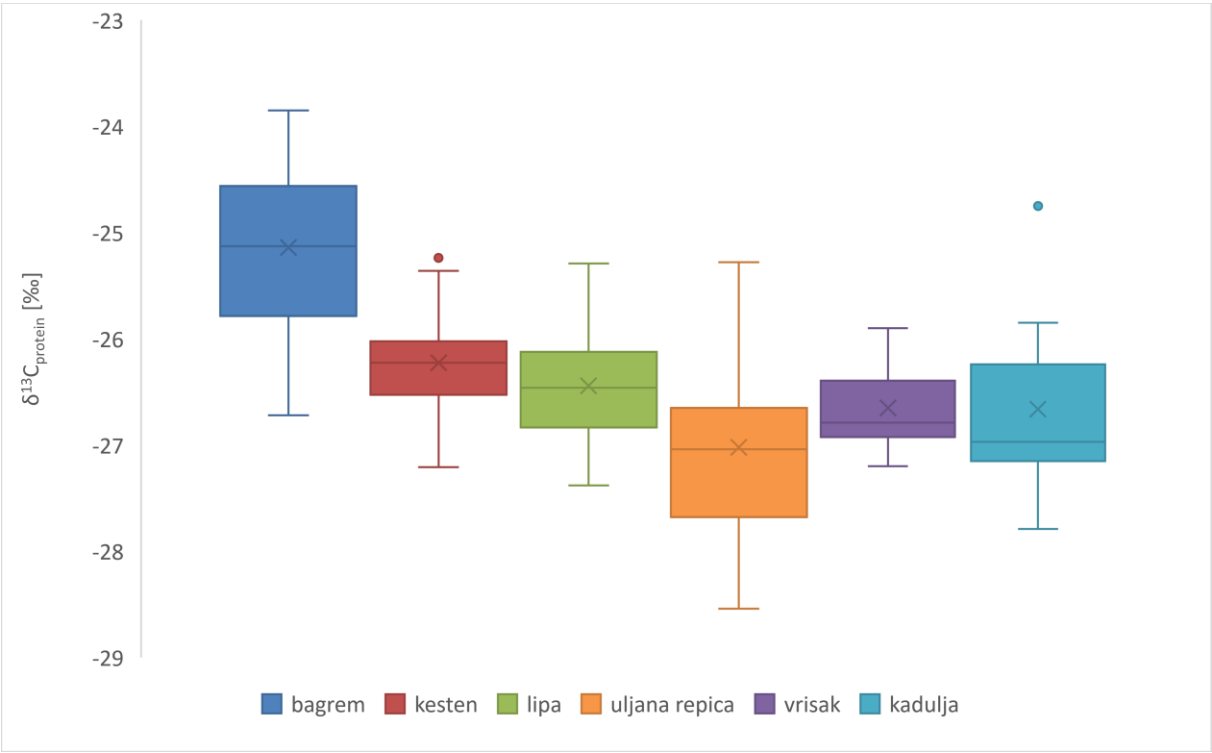
Tablica 22 Udio elemenata u tragovima u medu od lipe prema regiji [mg/kg]

Regija		Al	As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
Primorska	1	1,265±0,644	0,214±0,020	0,006±0,001	0,018±0,000	0,013±0,000	0,053±0,006	0,832±1,571	0,058±0,031
	2	1,274 [b]	0,218 [a]	0,005 [a]	0,018 [a]	0,013 [a]	0,054 [a]	0,064 [a]	0,061 [a]
	3	0,604-1,908	0,188-0,234	0,005-0,007	0,0218-0,018	0,013-0,013	0,045-0,058	0,012-3,188	0,023-0,086
Kontinentalna	1	14,288±13,509	0,154±0,045	0,008±0,007	0,037±0,023	0,042±0,026	0,031±0,024	0,129±0,137	0,079±0,043
	2	13,315 [a]	0,120 [b]	0,006 [a]	0,046 [a]	0,056 [a]	0,013 [b]	0,082 [a]	0,076 [a]
	3	0,596-43,870	0,120-0,248	0,003-0,029	0,018-0,105	0,013-0,100	0,013-0,073	0,023-0,560	0,023-0,227
Bilogorska	1	10,263±5,470	0,138±0,045	0,004±0,001	0,049±0,025	0,051±0,019	0,016±0,006	0,071±0,024	0,069±0,018
	2	11,990 [a]	0,120 [b]	0,003 [a]	0,046 [a]	0,056 [a]	0,013 [b]	0,075 [a]	0,076 [a]
	3	0,757-15,880	0,120-0,229	0,003-0,007	0,018-0,094	0,013-0,069	0,013-0,028	0,041-0,103	0,032-0,076

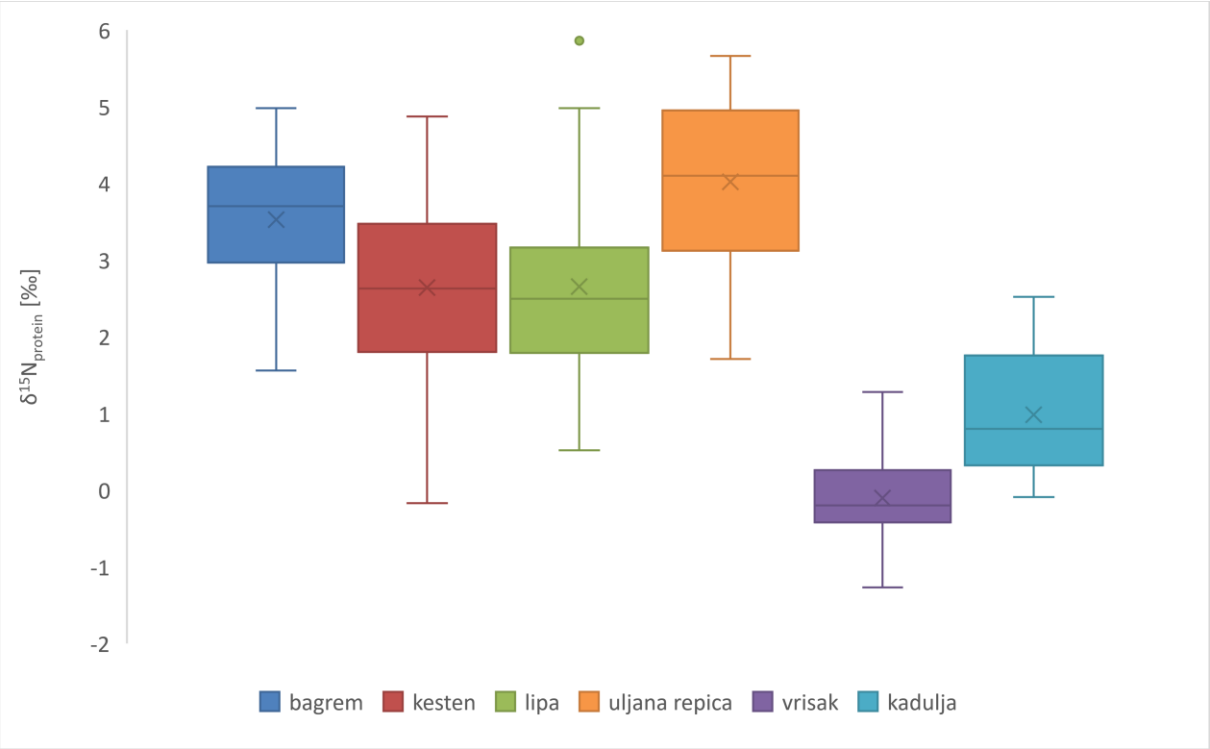
*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite prema KW testu (p≤0,05)



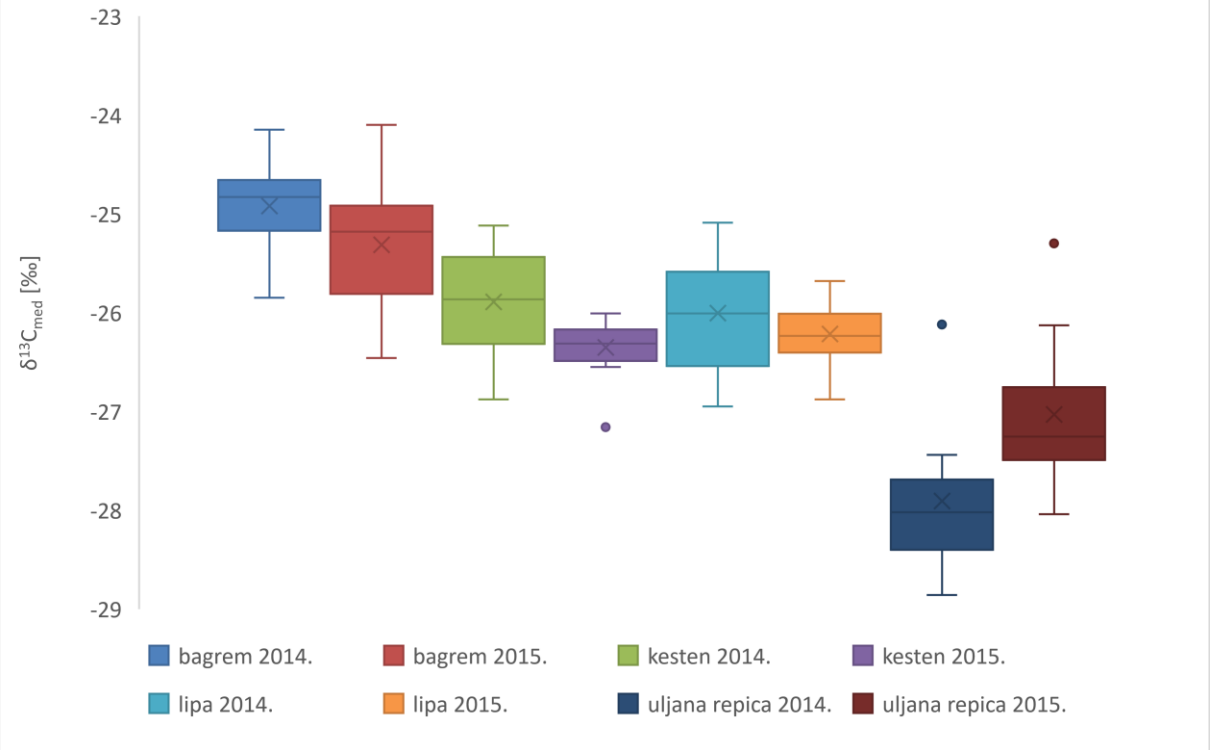
Slika 12 Prikaz skupnih vrijednosti $\delta^{13}C_{med}$ u medu (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ┬ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)



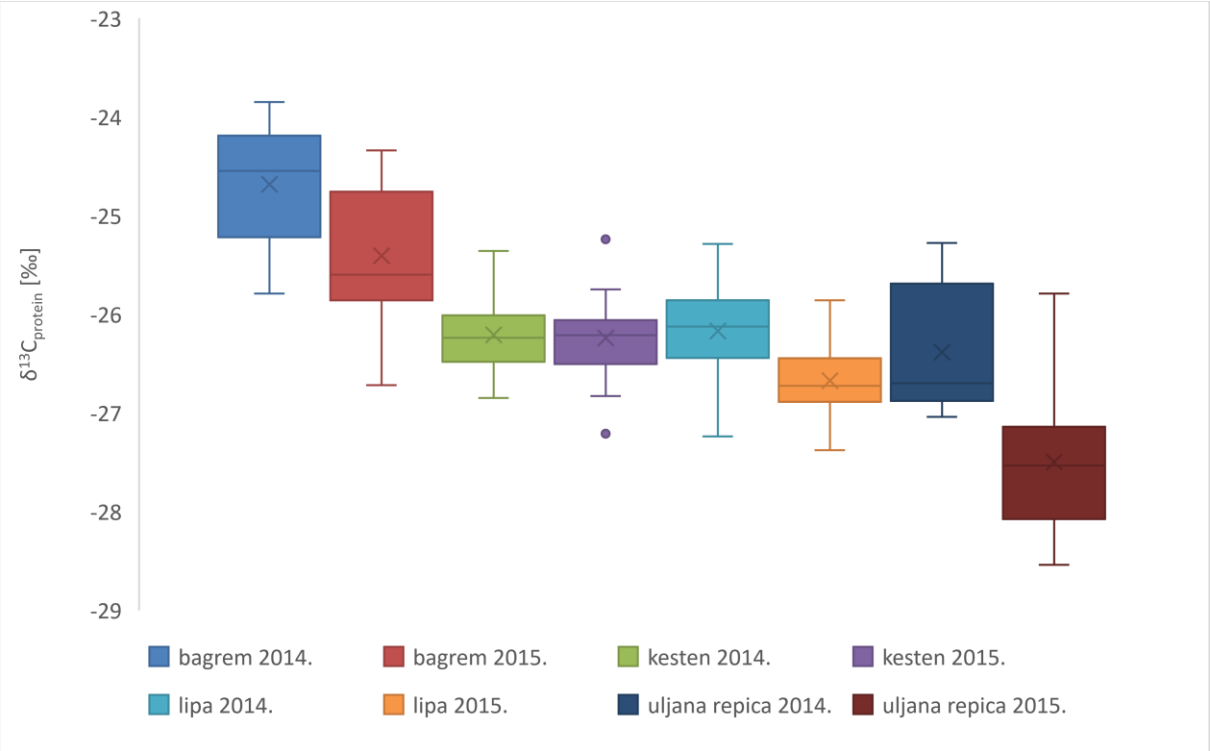
Slika 13 Prikaz skupnih vrijednosti $\delta^{13}C_{protein}$ u medu (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ┬ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)



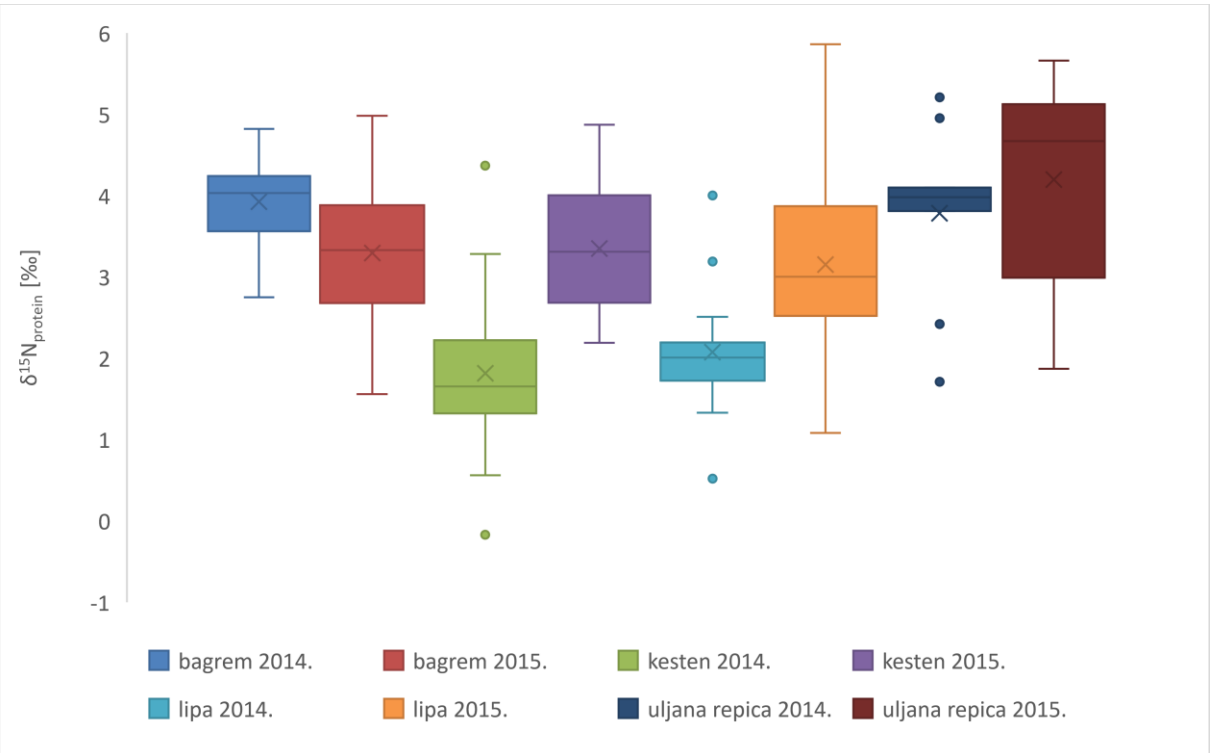
Slika 14 Prikaz skupnih vrijednosti $\delta^{15}N_{protein}$ u medu (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ┬ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)



Slika 15 Prikaz vrijednosti $\delta^{13}C_{med}$ u medu prema godini prikupljanja (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ┬ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)



Slika 16 Prikaz vrijednosti $\delta^{13}C_{protein}$ u medu prema godini prikupljanja (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ⊤ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)



Slika 17 Prikaz vrijednosti $\delta^{15}N_{protein}$ u medu prema godini prikupljanja (x srednja vrijednost; – medijan; **o** ekstrem; ⊥ ⊤ min i max koji ne uključuje ekstreme, ☐ Q1-Q3)

Tablica 23 Razlika vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ prema vrsti i proizvodnoj godini

Parametar	$\delta^{13}C_{med}$							$\delta^{13}C_{protein}$							$\delta^{15}N_{protein}$						
Vrsta	B	KS	L	UR	V	KD		B	KS	L	UR	V	KD		B	KS	L	UR	V	KD	
B		+	+	+	+	+	a		+	+	+	+	+	a		+	+		+	+	a
KS	+			+	+		a	+			+				+			+	+	+	a
L	+			+	+			+						a	+			+	+	+	a
UR	+	+	+				a	+	+					a		+	+		+	+	
V	+	+	+			+		+							+	+	+	+			
KD	+				+			+							+	+	+	+			

*B-bagrem, KS-kesten, L-lipa, UR-uljana repica, V-vrisak, KD-kadulja
** + postoji statistički značajna razlika s obzirom vrstu meda prema KW testu (p≤0,05)
*** a- postoji statistički značajna razlika s obzirom na proizvodnu godinu prema MWW testu (p≤0,05)

Tablica 24 Vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ u medu od bagrema i lipe

Vrsta meda		Regija	$\delta^{13}C$ med	$\delta^{13}C$ protein	$\delta^{15}N$ protein
bagrem	1	Primorska	-24.68±0.31	-24.77±0.63	3.13±0.74
	2		-24,69 [a]	-24,57 [a]	3,17 [a]
	3		-25,03 – -24,10	-26,10 – -24,19	1,57 – 4,03
	1	Kontinentalna	-25,25±0,49	-25,22±0,76	3,80±0,93
	2		-25,20 [b]	-25,19 [a]	4,21 [b]
	3		-26,12 – -24,36	-26,72 – -23,93	1,96 – 4,98
	1	Bilogorska	-25,44±0,66	-25,32±0,73	3,40±0,81
	2		-25,38 [b]	-25,62 [a]	3,64 [ab]
	3		-26,46 – -24,47	-26,17 – -23,85	1,56 – 4,23
lipa	1	Primorska	-25,41±0,46	-25,54±0,31	1,76±0,36
	2		-25.23 [a]	-25.45 [a]	1.80 [a]
	3		-26.07 – -25.09	-25.99 – -25.29	1.33 – 2.09
	1	Kontinentalna	-26.15±0.38	-26.60±0.45	2.52±1.27
	2		-26.05 [ab]	-26.60 [b]	2.50 [a]
	3		-26.95 – -25.66	-27.38 – -25.86	0.52 – 5.86
	1	Bilogorska	-26.51±0.31	-26.62±0.23	3.61±1.26
	2		-26.42 [b]	-26.58 [b]	3.54 [a]
	3		-26.90 – -26.17	-26.93 – -26.38	1.71 – 4.98
bagrem (2015.)	1	Primorska	-24.75±0.28	-24.87±0.65	3.02±0.76
	2		-24,78 [a]	-24,60 [a]	2,95 [a]
	3		-25,03 - -24,10	-26,10 - -24,34	1,57-3,88
	1	Kontinentalna	-25,39±0,46	-25,63±0,57	3,66±1,06
	2		-25,24 [b]	-25,60 [b]	3,99 [a]
	3		-26,12 - -24,61	-26,72 - -24,75	1,96-4,98
	1	Bilogorska	-25,90±0,46	-25,68±0,44	2,96±0,87
	2		-25,98 [b]	-25,86 [b]	3,30 [a]
	3		-26,46 - -25,16	-26,17 - -25,00	1,56-3,83
lipa (2014.)	1	Primorska	-25,41±0,46	-25,54±0,31	1,76±0,36
	2		-25.23	-25.45	1.80
	3		-26.07 - -25.09	-25.99 - -25.29	1.33-2.09
	1	Kontinentalna	-26.22±0.47	-26.50±0.45	1.98±0.81
	2		-26.02	-26.43	2.00
	3		-26.95 - -25.66	-27.24 - -26.12	0.52-3.19
	1	Bilogorska	-26.90±0.00	-26.38±0.00	4.00±0.00
	2		-26.90	-26.38	4.00
	3		-26.90 - -26.90	-26.38 - -26.38	4.00-4.00

*1 - $\overline{X} \pm SD$; 2 – medijan; 3 - X_{min} - X_{max}
**vrijednosti u istoj koloni s različitim eksponentima su statistički značajno različite KW testu (p≤0,05)

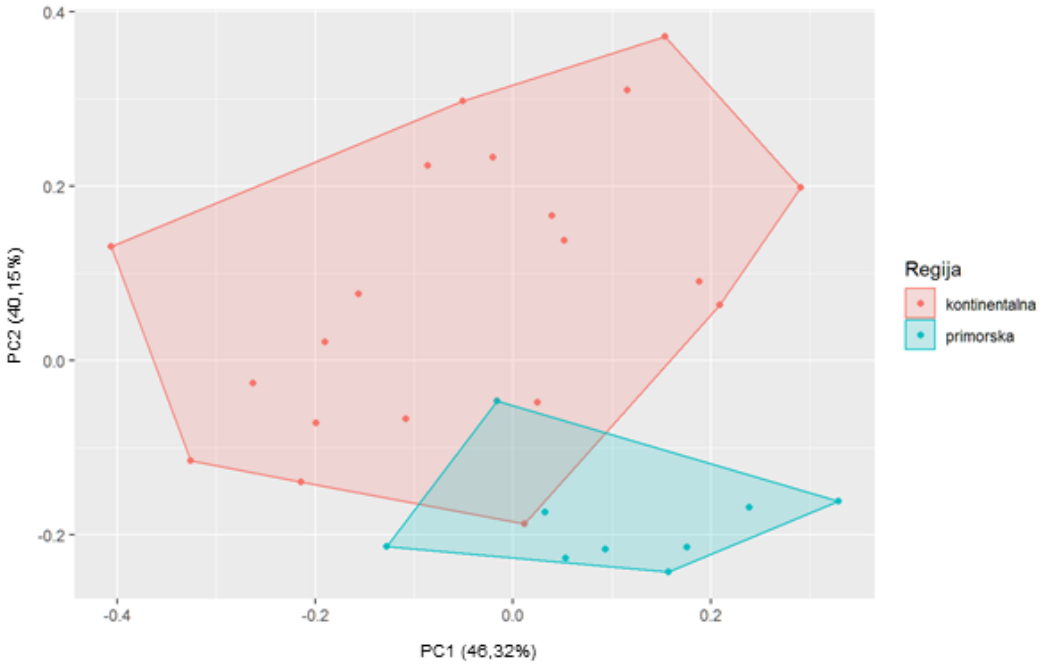
Tablica 25 Broj uzoraka sa detektiranim dodatkom šećernog sirupa ≥ 7%

Vrsta meda	Ukupan broj analiziranih uzoraka	Broj krivotvorenih uzoraka (količina dodanog šećernog sirupa 7%)	Broj krivotvorenih uzoraka (količina dodanog šećernog sirupa > 7%)
Bagrem	46	2	2
Kesten	28	1	2
Lipa	26	2	0
Uljana repica	21	1	0
Vrisak	11	0	0
Kadulja	13	1	0

Analiza glavnih komponenti (PCA)

Zemljopisno podrijetlo – med od bagrema

- **IRMS skupina varijabli**



Slika 18 Klasifikacija bagremovog meda na regije koristeći PC1 i PC2 kao funkcije IRMS varijabli

Tablica 26 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	1,389495	46,31651	46,31651
2.	1,204538	40,15127	86,46777
3.	0,405967	13,53223	100,00000

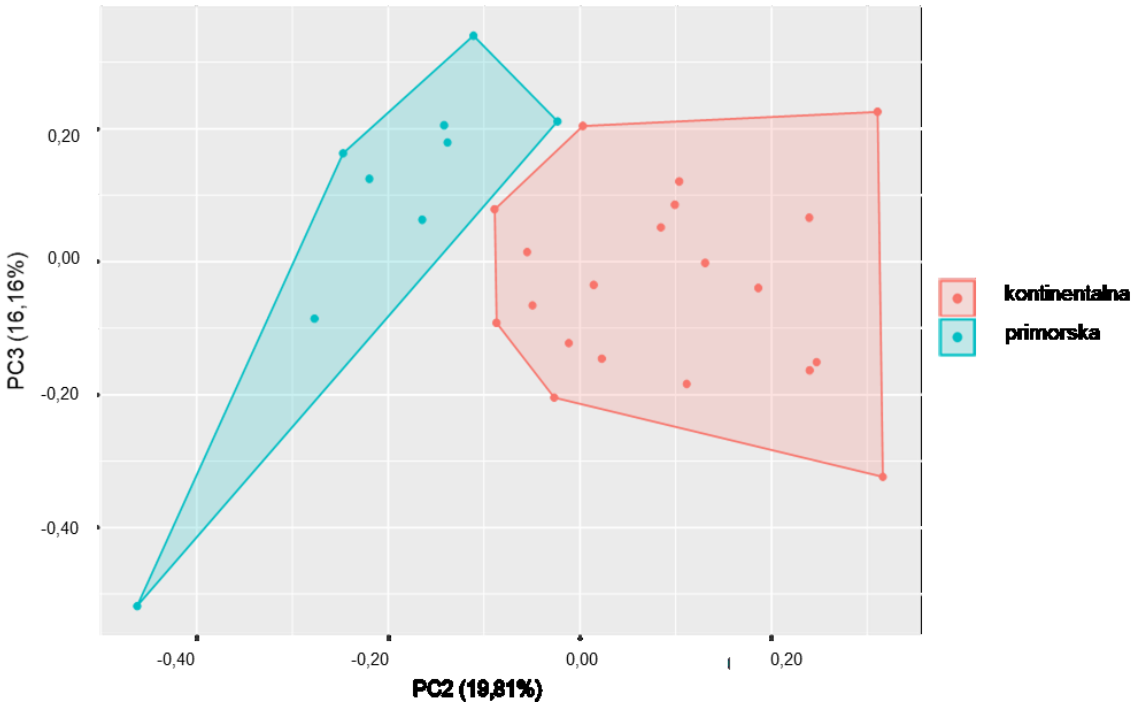
Tablica 27 Analiza strukture PC1 i PC2

Parametar	PC1	PC2
$\delta^{13}C_{med}$	-0,09788	-0,855612
$\delta^{13}C_{protein}$	0,67181	-0,433609
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,73423	-0,282686

Tablica 28 Uspješnost klasifikacije modela (cutoff=0,6)

Ukupan postotak točne klasifikacije modela (%)	Točna klasifikacija bagremovog meda iz kontinentalne regije (%)	Točna klasifikacija bagremovog meda iz primorske regije (%)
93,10	95,00	88,89

- **IRMS i ICP skupina varijabli**



Slika 19 Klasifikacija bagremovog meda na regije koristeći PC2 i PC3 kao funkcije IRMS i ICP varijabli

Tablica 29 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	2,04154	22,68379	22,68379
2.	1,78329	19,81437	42,49816
3.	1,45453	16,16147	58,65964
4.	1,01637	11,29300	69,95264
5.	0,86843	9,64924	79,60187
6.	0,73423	8,15816	87,76003
7.	0,51347	5,70521	93,46524
8.	0,34553	3,83921	97,30445
9.	0,24260	2,69555	100,00000

Tablica 30 Analiza strukture PC2 i PC3

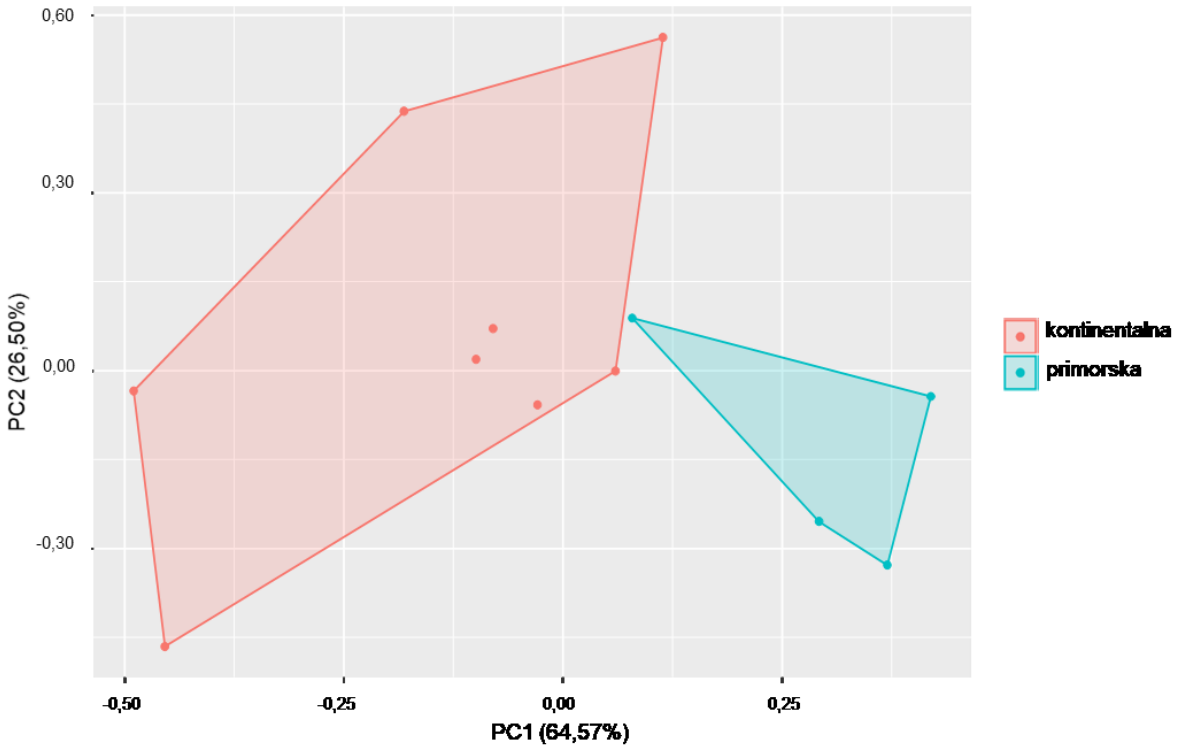
Parametar	PC2	PC3
Mn	2,41541	22,68379
Mg	1,78329	19,81437
Zn	1,45453	16,16147
Pb	1,01637	11,29300
P	0,86843	9,64924
K	0,73423	8,15816
$\delta^{13}C_{med}$	0,51347	5,70521
$\delta^{13}C_{protein}$	0,34553	3,83921
$\delta^{15}N_{protein}$	0,24260	2,69555

Tablica 31 Uspješnost klasifikacije modela (cutoff=0,6)

Ukupan postotak točne klasifikacije modela (%)	Točna klasifikacija bagremovog meda iz kontinentalne regije (%)	Točna klasifikacija bagremovog meda iz primorske regije (%)
100,00	100,00	100,00

Zemljopisno podrijetlo – med od lipe

- **IRMS skupina varijabli**



Slika 20 Klasifikacija meda od lipe na regije koristeći PC1 i PC2 kao funkcije IRMS varijabli

Tablica 32 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	1,93699	64,56629	64,56629
2.	0,79496	26,49875	91,06504
3.	0,26805	8,93496	100,00000

Tablica 33 Analiza strukture PC1 i PC2

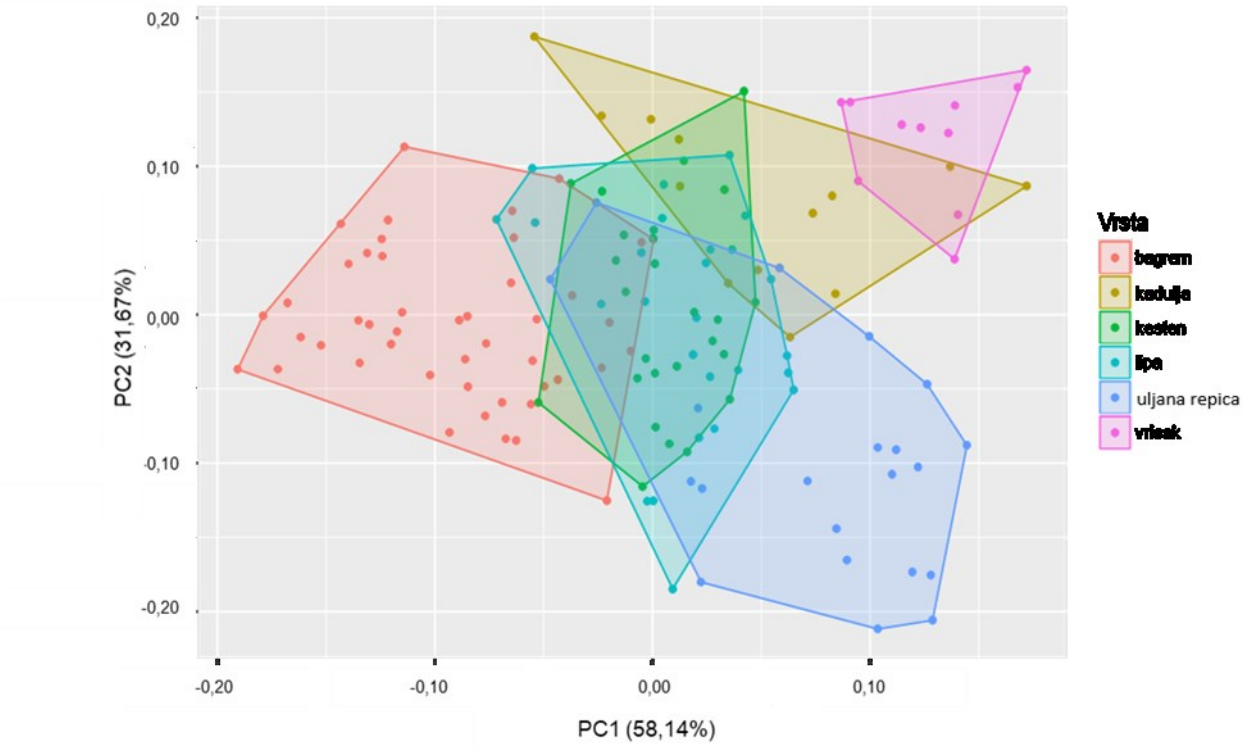
Parametar	PC1	PC2
$\delta^{13}C_{med}$	0,660988	-0,072674
$\delta^{13}C_{protein}$	0,570961	-0,597135
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,486927	-0,798842

Tablica 34 Uspješnost klasifikacije modela (cutoff=0,6)

Ukupan postotak točne klasifikacije modela (%)	Točna klasifikacija meda od lipe iz kontinentalne regije (%)	Točna klasifikacija meda od lipe iz primorske regije (%)
100,00	100,00	100,00

Klasifikacija s obzirom na botaničko podrijetlo

- **IRMS skupina varijabli**



Slika 21 Klasifikacija uzoraka meda s obzirom na botaničko podrijetlo koristeći PC1 i PC2 kao funkcije IRMS varijabli

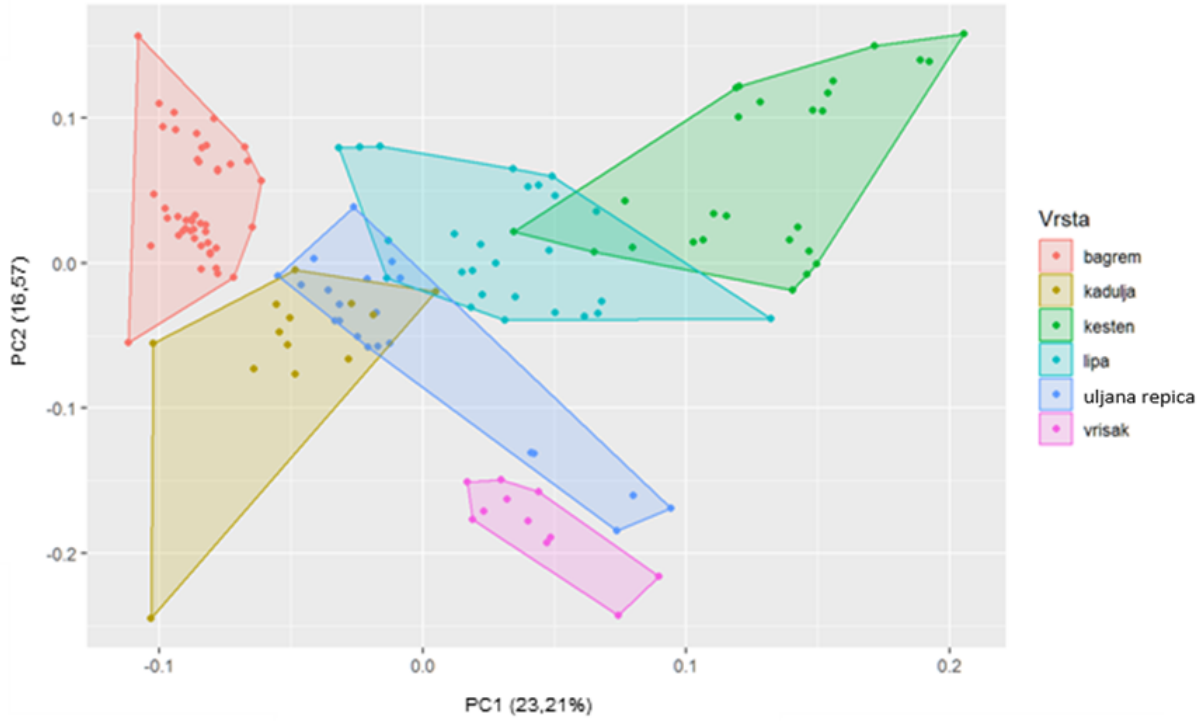
Tablica 35 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	1,74415	58,13824	58,13824
2.	0,95014	31,67127	89,80951
3.	0,30571	10,19049	100,00000

Tablica 36 Analiza strukture PC1 i PC2

Parametar	PC1	PC2
$\delta^{13}C_{med}$	-0,69126	0,10378
$\delta^{13}C_{protein}$	-0,66777	0,28640
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,27611	0,95247

- **IRMS i ICP skupina varijabli**



Slika 22 Klasifikacija uzoraka meda s obzirom na botaničko podrijetlo koristeći PC1 i PC2 kao funkcije IRMS i ICP varijabli

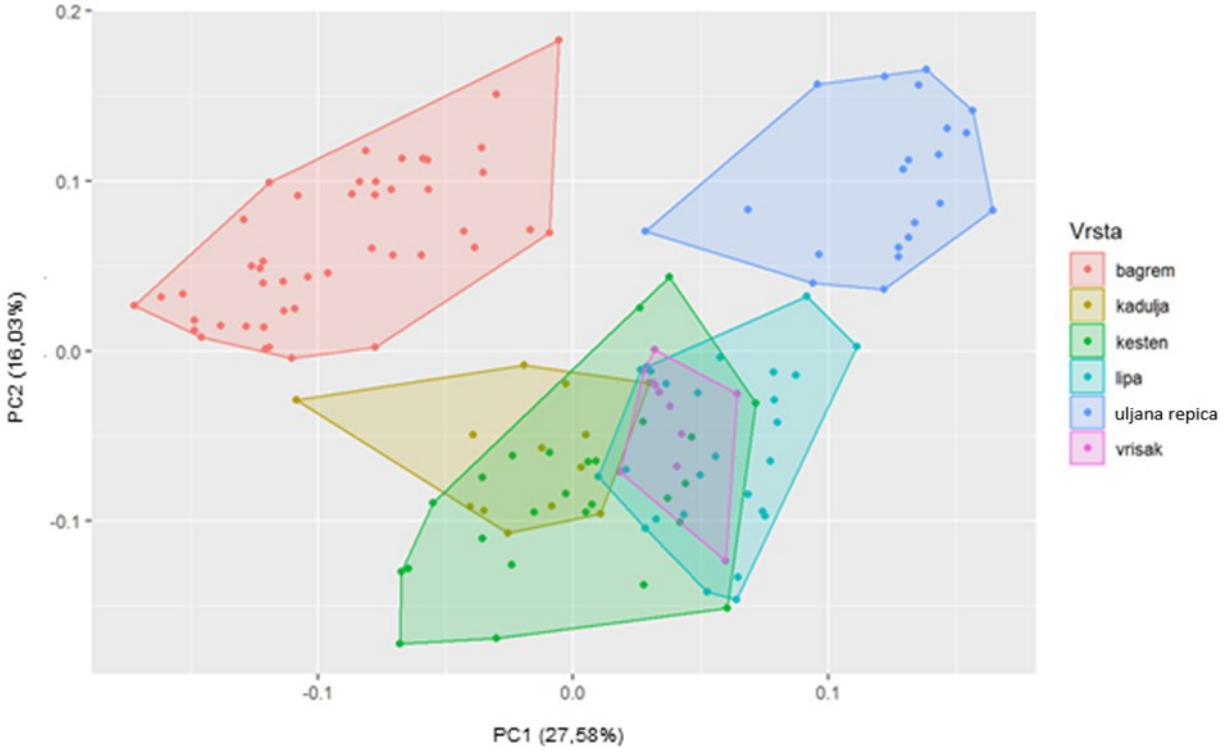
Tablica 37 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Parametar	PC1	PC2
Al	0,10917	-0,06189
As	0,05041	-0,10749
B	-0,03508	-0,09084
Ba	0,21957	0,24432
Ca	0,40239	0,07282
Cd	-0,04059	-0,15230
Cr	0,08302	-0,42745
Cu	-0,06208	-0,12653
Fe	0,02473	-0,03397
Hg	0,13152	0,15256
K	0,38629	0,19311
Mg	0,41425	0,11642
Mn	0,34335	0,20938
Na	0,08902	-0,46583
Ni	0,01319	-0,12321
P	0,28196	-0,27196
Pb	-0,05510	0,10430
S	0,37383	-0,08619
Zn	-0,09345	-0,12789
$\delta^{13}C_{med}$	-0,16626	0,37655
$\delta^{13}C_{protein}$	-0,16753	0,25345
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,10172	0,15328

Tablica 38 Analiza strukture PC1 i PC2

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	5,10649	23,21132	23,21132
2.	3,64503	16,56831	39,77963
3.	2,95980	13,45362	53,23325
4.	1,77160	8,05272	61,28597
5.	1,52191	6,91777	68,20373
6.	1,03995	4,72702	72,93076
7.	0,94287	4,28575	77,21651
8.	0,89535	4,06979	81,28629
9.	0,79595	3,61797	84,90426
10.	0,74817	3,40078	88,30504
11.	0,62086	2,82211	91,12715
12.	0,56654	2,57519	93,70234
13.	0,43819	1,99178	95,69412
14.	0,24201	1,10005	96,79417
15.	0,16942	0,77008	97,56425
16.	0,13517	0,61440	98,17865
17.	0,11261	0,51186	98,69052
18.	0,09015	0,40979	99,10030
19.	0,06540	0,29727	99,39757
20.	0,05583	0,25378	99,65135
21.	0,04363	0,19830	99,84965
22.	0,03308	0,15035	100,00000

- **IRMS i fizikalno-kemijske karakteristike kao skupina varijabli**



Slika 23 Klasifikacija uzoraka meda s obzirom na botaničko podrijetlo PC1 i PC2 kao funkcije IRMS i fizikalno-kemijskih karakteristika kao varijabli

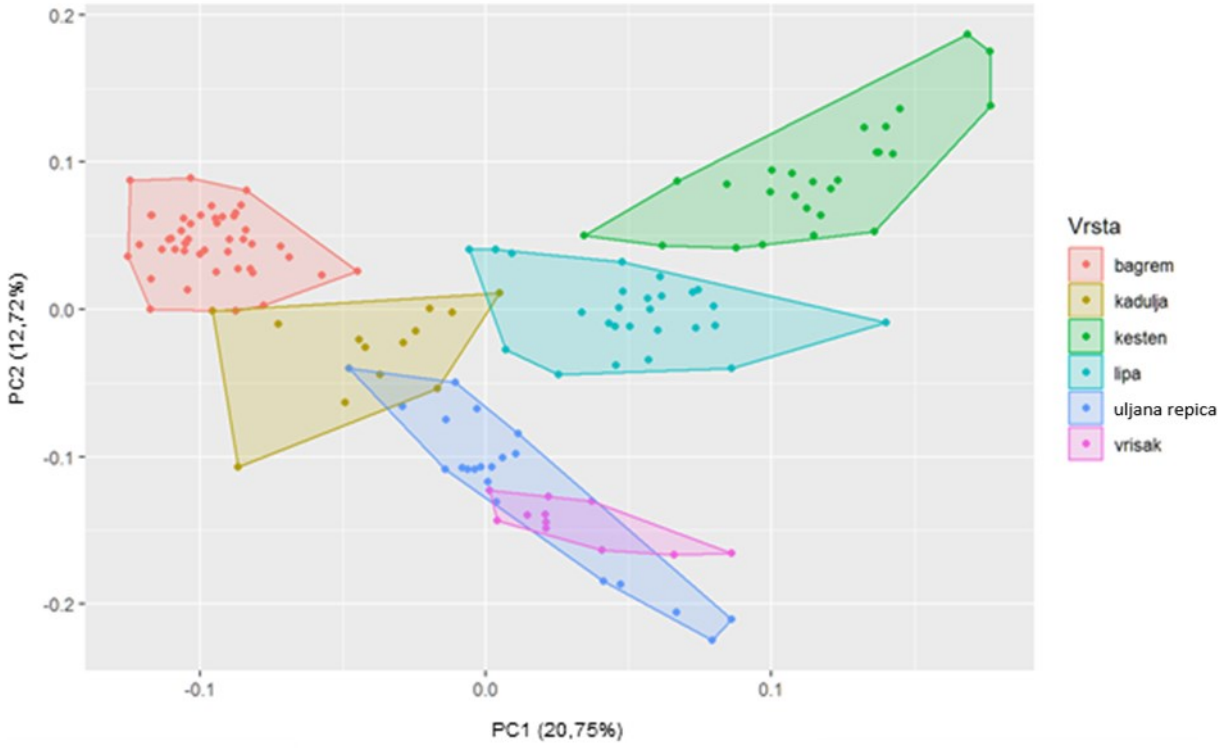
Tablica 39 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	3,86151	27,58220	27,58220
2.	2,24460	16,03286	43,61506
3.	1,47461	10,53296	54,14802
4.	1,17643	8,40309	62,55111
5.	0,98791	7,05652	69,60763
6.	0,92528	6,60916	76,21679
7.	0,75987	5,42768	81,64447
8.	0,70599	5,04275	86,68722
9.	0,51103	3,65022	90,33743
10.	0,44333	3,16663	93,50406
11.	0,34752	2,48231	95,98638
12.	0,29177	2,08406	98,07044
13.	0,17503	1,25020	99,32064
14.	0,09511	0,67936	100,00000

Tablica 40 Analiza strukture PC1 i PC2

Parametar	PC1	PC2
$\delta^{13}C_{med}$	-0,35996	0,04561
$\delta^{13}C_{protein}$	-0,32512	0,16542
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,01423	0,31376
Udio vode	0,07555	0,08958
El. provodnost	0,12161	-0,45530
HMF	0,18254	0,33371
DN	0,23279	-0,41070
KSI	0,12066	-0,27926
FRU	-0,33401	0,14180
GLU	0,43454	0,22293
SAH	-0,27732	0,10219
MAL	-0,23012	-0,43635
MEL	-0,38194	-0,06406
RAF	-0,28724	-0,15496

- **IRMS, ICP i fizikalno-kemijske karakteristike kao skupina varijabli**



Slika 24 Klasifikacija uzoraka meda s obzirom na botaničko podrijetlo koristeći PC1 i PC2 kao funkcije IRMS, ICP i fizikalno-kemijskih karakteristika kao varijabli

Tablica 41 Svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa

Redni broj	Svojstvena vijednost	Udio u varijanci (%)	Kumulativni udio u varijanci (%)
1.	6,84825	20,75228	20,75228
2.	4,19732	12,71915	33,47142
3.	3,32150	10,06514	43,53657
4.	2,96869	8,99604	52,53261
5.	2,27509	6,89420	59,42681
6.	1,66224	5,03709	64,46390
7.	1,28838	3,90419	68,36809
8.	1,20871	3,66275	72,03084
9.	1,14890	3,48152	75,51236
10.	1,02696	3,11200	78,62436
11.	0,92155	2,79258	81,41694
12.	0,83204	2,52132	83,93826
13.	0,78643	2,38313	86,32139
14.	0,70215	2,12772	88,44911
15.	0,62867	1,90506	90,35417
16.	0,49570	1,50212	91,85629
17.	0,46667	1,41414	93,27043
18.	0,36990	1,12090	94,39134
19.	0,33522	1,01582	95,40716
20.	0,24723	0,74917	96,15633
21.	0,23505	0,71227	96,86860
22.	0,21365	0,64744	97,51604
23.	0,16296	0,49382	98,00986
24.	0,11713	0,35493	98,36479
25.	0,11228	0,34023	98,70502
26.	0,10380	0,31453	99,01955
27.	0,08878	0,26902	99,28857
28.	0,06973	0,21129	99,49987
29.	0,04967	0,15051	99,65037
30.	0,04143	0,12553	99,77590
31.	0,03507	0,10628	99,88218
32.	0,03136	0,09502	99,97721
33.	0,00752	0,02279	100,00000

Tablica 42 Analiza strukture PC1, PC2

Parametar	PC1	PC2
Al	0,11640	-0,02097
As	0,03579	-0,10267
B	-0,01543	-0,09767
Ba	0,17335	0,20596
Ca	0,35155	0,09196
Cd	-0,02501	-0,08375
Cr	0,05785	-0,35614
Cu	-0,04159	-0,03880
Fe	0,02135	-0,04261
Hg	0,11964	0,03981
K	0,32625	0,22216
Mg	0,34733	0,12824
Mn	0,26668	0,25873
Na	0,06508	-0,33642
Ni	0,02132	-0,06406
P	0,22608	-0,20631
Pb	-0,03696	0,07087
S	0,31891	-0,00790
Zn	-0,07143	-0,02783
$\delta^{13}C_{med}$	-0,15121	0,36434
$\delta^{13}C_{protein}$	-0,16488	0,24919
$\delta^{15}N_{protein}$	-0,07940	0,05016
Udio vode	0,02254	-0,04472
El. provodnost	0,33028	0,21251
HMF	0,02159	-0,17471
DN	0,23975	-0,09604
KSI	0,11829	0,02231
FRU	-0,18861	0,12034
GLU	0,10076	-0,32086
SAH	-0,19008	0,06441
MAL	0,01498	0,13056
MEL	-0,14844	0,19190
RAF	-0,08161	0,17657

5. RASPRAVA

Uzorcima meda određeni su fizikalno-kemijski parametri (udio vode, električna provodnost, udio HMF-a, aktivnost dijastaze, udio fruktoze, glukoze, saharoze, maltoze, ksiloze i melecitoze) i provedena je melisopalinološka analiza. Botaničko podrijetlo meda određeno je na temelju rezultata melisopalinološke analize i određenih fizikalno-kemijskih karakteristika (električna provodnost, aktivnost dijastaze, sastav šećera) vodeći se zahtjevima Pravilnika o kakvoći uniflornog meda (MPRRR, 2009.), Pravilnika o medu (MP, 2015.), odnosno Direktive o medu (The Council of the European Union, 2002.), te literature. Skupni podaci, odnosno aritmetička sredina i raspon za pojedine vrste meda dani su u **Tablicama 13 – 14**, a podaci za uzorke pojedinačno u **Prilozima 1 – 20**.

Srednje vrijednosti udjela peludnih zrnaca bagrema (32±11%), kestena (89±6%), lipe (29±16%) i uljane repice (80± 11%) (**Tablica 13**) u istoimenom medu bile su unutar vrijednosti koje su navedene za glavne europske uniflorne vrste meda (med od bagrema 28,1±15,9%; kestena 94,5±4,5%; lipe 22,9±16,6%; uljane repice 82,8±11,2%) (Persano Oddo i Piro, 2004.). Med od kadulje i vriska ne nalaze se u bazi podataka glavnih europskih uniflornih vrsta meda (Persano Oddo i Piro, 2004.), a u literaturi ne postoji puno podataka za te dvije specifične vrste meda. Udio peludnih zrnaca u medu od vriska kretao se od 20 – 63%, a srednja vrijednost iznosila je 32% (**Tablica 13**). Nešto više vrijednosti (22 – 83%) za isti med dobili su Primorac i sur. (2013.). Srednja vrijednost udjela peludi kadulje u uzorcima meda od kadulje iznosila je 14%, a najmanji zabilježeni udio bio je 9%. U istraživanju koje su proveli Gašić i sur. (2015.) na istoj vrsti meda dva od osamnaest uzoraka imala su udio peludi kadulje manji od 3%, a njih deset je imalo udio u rasponu 3 – 15%.

Općenito se smatra da je med proizveden od jedne biljne vrste (uniflorni med) ako je pelud te biljne vrste prevladavajuća, tj. zastupljena s udjelom >45% ukupne peludi. Pelud određenih biljaka, npr. kestena je nadzastupljena, odnosno postotak peludi u sedimentu je veći od postotka odgovarajućeg nektara u medu, te je i zahtjev za minimalni udio peludi u medu >45%, npr. 60% kod repice, 85 - 90% kod kestena (MPRRR, 2009; Louveaux i sur., 1978.). Obrnuto, pelud agruma, bagrema, kadulje, lavande i lipe je podzastupljena, te je zahtjev za postotak peludi niži, 10 - 30% zavisno od biljne vrste. Kako melisopalinološka analiza može biti ograničavajući faktor, u određivanju botaničkog podrijetla meda koriste se i specifičnosti kemijskog sastava kao i senzorska svojstva (Louveaux i sur., 1978.; Persano Oddo i Bogdanov, 2004.).

Pojedine zemlje, među kojima je i Hrvatska, propisale su na nacionalnoj razini minimalni udio peludi koji određena vrsta meda mora imati, pa je tako Grčka propisala te vrijednosti za šest vrsta meda, Njemačka za devet, Srbija za osam, Italija za dvije a Hrvatska za četrnaest vrsta meda. S obzirom da do sada u Europi postoji preko 100 uniflornih vrsta meda premali je broj

vrsta za koje postoje propisi, no ohrabrujuća je činjenica da se vrijednosti koje su propisane u različitim zemljama u većini slučajeva slažu (Thrasyvoulou i sur., 2018.).

Udio peludnih zrnaca biljne vrste karakteristične za promatranu vrstu meda kod nekih uzoraka bio je ispod vrijednosti propisanih Pravilnikom (MPRRR, 2009.). Četiri uzorka meda od bagrema (B3, G10, G15, G27), šest uzoraka meda od kestena (K1, K4 – K6, K13, S2), jedan uzorak meda od lipe (T3) i dva uzorka meda od kadulje (D9 i D13) imali su udio peludnih zrnaca manji od propisane minimalne vrijednosti, no svi uzorci su imali karakteristična senzorska i fizikalno-kemijska svojstva te su uključeni u daljnje istraživanje.

U **Tablicama 13 – 14** prikazani su fizikalno-kemijski parametri kakvoće meda, pri čemu je samo za udio vode u jednom uzorku meda (K13, 22%) zabilježena veća vrijednost od one koja je propisana međunarodnim i europskim propisima (Codex Alimentarius Comission, 2001.; The Council of the European Union, 2002.). S obzirom da udio vode ne utječe na cilj istraživanja uzorak je uključen u daljnje analize.

Parametar koji se prvenstveno koristi za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca, ali i kao jedan od pokazatelja botaničke vrste meda je električna provodnost (Bogdanov i sur., 2004.; Lazarević i sur., 2012.; Primorac i sur., 2011.). Med od bagrema i med od uljane repice karakterizira niska električna provodnost, a prema Persano Oddo i Piro (2004.) raspon vrijednosti za med od bagrema iznosi 0,09 – 0,23 mS/cm i 0,10 – 0,28 mS/cm za med od uljane repice. Vrijednosti u ovom istraživanju iznosile su 0,10 – 0,22 mS/cm za med od bagrema što je unutar vrijednosti za europski prosjek i slično vrijednostima koje je prikazala Uršulin-Trstenjak (2012.) (0,12 – 0,22 mS/cm) za bagremov med iz Hrvatske, dok su za med od uljane repice vrijednosti bile malo iznad tog prosjeka (0,15 – 0,32 mS/cm) (**Tablica 13**). Dobro je poznato da je električna provodnost u korelaciji sa količinom mineralnih tvari i kiselina u medu (Vorwohl, 1964), a njihova količina u bagremovom medu izrazito je niska pa posljedično i vrijednost električne provodnosti (Kropf i sur., 2008.). Može se reći da su manje vrijednosti električne provodnosti bagremovog meda (pa i manje od 0,10 mS/cm) jedan od pokazatelja kvalitete tog meda. Slične vrijednosti su dobivene i u istraživanjima drugih autora kako za med od bagrema (Kropf i sur., 2010.b; Lazarević i sur., 2012.; Czipa i Kovácz, 2014.) tako i za med od uljane repice (Szczesna i Teper, 2011.; Persano Oddo i Piro, 2004.). Za med od kestena i med od lipe karakteristične su veće vrijednosti električne provodnosti, 0,86 – 1,91 mS/cm za kesten i 0,37 – 0,87 mS/cm za lipu (Persano Oddo i Piro, 2004.). Za med od kestena Pravilnikom o medu (MP, 2015.) propisana je minimalna provodnost od 0,8 mS/cm. Raspon vrijednosti električne provodnosti meda od lipe bio je 0,36 – 0,82 mS/cm dok je za med od kestena ta vrijednost iznosila 0,87 – 1,65 mS/cm (**Tablica 13**) što je unutar raspona kojeg su Persano Oddo i Piro (2004.) naveli za te vrste meda u Europi.

Za primorski dio Hrvatske specifični su med od kadulje i vriska čije su srednje vrijednosti električne provodnosti iznosile 0,28 mS/cm (0,20 – 0,51 mS/cm) za med od vriska i 0,31 mS/cm (0,20 – 0,51 mS/cm) za med od kadulje (**Tablica 13**), a dobivene vrijednosti usporedive su s literaturnim podacima (Kenjerić i sur., 2006.; Primorac i sur., 2013.; Šarić i sur., 2008.).

Količina pojedinih ugljikohidrata i kao i omjer prevladavajućih fruktoze i glukoze (F/G), jedan je od parametara za određivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla, ali i indikator krivotvorenja. Med od bagrema i kestena općenito karakterizira veći udio fruktoze dok su npr. med od uljane repice i maslačka specifični po većem udjelu glukoze (Persano Oddo i Piro, 2004; Piotraszewska-Pajak, 2001.). Vrijednosti dobivene za med od bagrema (1,5 – 1,9), kestena (1,4 – 1,7) i lipe (1,1 – 1,4) unutar su raspona navedenog za glavne europske uniflorne vrste meda (med od bagrema 1,4 – 1,8; kestena 1,1 – 1,9; lipe 0,9 – 1,4; uljane repice 0,8- 1,1) (Persano Oddo i Piro, 2004.), dok su za med od uljane repice one bile nešto veće (1,0 – 1,3). Naime, dva uzorka meda od uljane repice (R8 i R9) imala su vrijednosti F/G 1,3 i 1,2 što je nešto više od karakterističnih za tu vrstu meda, a razlog može biti prisutnost nektara bagrema. Oba uzorka imala su visok udio peludi uljane repice te karakteristična senzorska svojstva za tu vrstu meda, no pelud bagrema također je bila prisutna, a udio K u uzorku R8 bio je nešto niži što također upućuje na moguću prisutnost nekatara bagrema. Med od vriska imao je raspon F/G od 1,4 – 1,7 što je nešto više od onog kojeg su naveli Primorac i sur. (2013.) (1,1 – 1,4), dok je med od kadulje imao manji raspon (1,5 – 1,6) od onog kojeg su dobili Gašić i sur. (2015.) (1,3 – 4,4) i Kenjerić i sur. (2006.) (1,0 – 1,7). Osim F/G omjera određena je i količina saharoze čije su vrijednosti za med od bagrema, kadulje i kestena bile manje od onih koje su dobili Primorac i sur. (2011.). Količina saharoze propisana je Pravilnikom (MP, 2015.) i iznosi maksimalno 5%, osim za posebno naznačene vrste meda među kojima je i med od bagrema, kod kojih je dozvoljena količina saharoze do 10% odnosno 15%, a svi analizirani uzorci imali su vrijednosti saharoze ispod maksimalno dopuštene. Srednje vrijednosti udjela ksiloze i rafinoze bile su manje od 1% kod svih ispitivanih vrsta meda, kao i vrijednosti melecitoze u medu od lipe, uljane repice i vriska. U bagremovom medu udio melecitoze (1,8%) bio je sličan literaturnim vrijednostima (Primorac i sur., 2011.) (1,7%), dok je u medu od kestena (1,4%) i kadulje (2,0%) ta vrijednost bila višestruko veća od literaturne (Primorac i sur., 2011.) (0,2% i 0,8%). U medu od bagrema, lipe i vriska srednji udio maltoze bio je podjednak i kretao se od 3,4 – 3,6%, najveći udio zabilježen je kod meda od kestena i kadulje (4,2 i 4,7%), dok je najmanju vrijednost imao med od uljane repice (1,8%) s rasponom 0,6 – 4,3% što je slično vrijednosti koju su dobili Szczesna i Teper (2011.) (0,5 – 3,5%) u istraživanju na istoj vrsti meda.

Iako je glavni izvor dijastaze u medu pčela, aktivnost dijastaze varira ovisno o vrsti meda. Poznato je da neke vrste meda (med od bagrema, med od citrusa) kao i medovi iz tropskog

područja imaju prirodno nisku aktivnost dijastaze, dok je ona višestruko veća kod tamnijih vrsta meda (medljikovac, kesten), stoga se i ona može koristiti kao parametar karakterizacije ako je analizirana u svježem medu. Raspon vrijednosti aktivnosti dijastaze za med od kestena (12,0 – 31,0) bio je unutar vrijednosti koje su naveli Persano Oddo i Piro (2004.) (12,9 – 35,6), dok su rasponi za med od bagrema (8,1 – 31,0), lipe (13,2 – 34,2) i uljane repice (17,9 – 41,7) (**Tablica 13**) bili nešto više od europskih podataka (3,1 – 20,4; 10,4 – 23,6 i 15,3 – 36,8) (Persano Oddo i Piro, 2004.). Vrijednosti aktivnosti dijastaze kretale su se za med od vriska od 17,9 – 41,7 i od 11,1 – 32,9 za med od kadulje što je unutar podataka iz literature (Primorac i sur., 2013.; Šarić i sur., 2008.).

Osim uloge koju aktivnost dijastaze ima u karakterizaciji, ona se zajedno sa udjelom HMF-a koristi kao pokazatelj prekomjernog zagrijavanja te vremena i uvjeta skladištenja, odnosno svježine meda, te su propisani zahtjevi za aktivnost dijastaze(DN≥8) i udio HMF-a (≤40 mg/kg) (MP, 2015.).

Dobivene vrijednosti fizikalno-kemijskih karakteristika i udjela specifične peludi za med od bagrema, kestena, lipe i uljane repice najvećim djelom su unutar intervala prikazanih za glavne europske uniflorne vrste meda (Persano Oddo i Piro, 2004.). Kako među tim podacima nisu opisani med od vriska i med od kadulje, te za te vrste meda u literaturi ima malo podataka, pogotovo za med od vriska, dobivene vrijednosti koristit će za predlaganje standarda kvalitete za te vrste meda.

Udio mineralnih tvari (ukupno i pojedinačno) koristi se za određivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla meda, a s obzirom na njihovu zastupljenost u medu podijeljene su u dvije grupe (makro i mikro elementi, te elementi u tragovima). Njihova količina najviše ovisi o vrsti meda, vremenskim uvjetima i o načinu pripreme uzoraka za analizu (Hernández i sur., 2005.). Raspon vrijednosti mineralnih tvari, medijan i njihove srednje vrijednosti dane su u **Tablicama 15 – 18** kao i podaci testiranja značajnosti razlika u udjelima pojedinih elementa između vrsta meda i proizvodnih godina. Udio mineralnih tvari i razlika u udjelu pojedinog elementa u medu od lipe i medu od bagrema prema regiji prikupljanja uzoraka dana je u **Tablicama 19 – 22**. Dodatno u **Prilozima 21 – 40** prikazane su pojedinačne vrijednosti određivanja mineralnih tvari.

K je najzastupljeniji element u medu čiji ukupni udio u količini svih mineralnih tvari iznosi 45 – 85% (ovisno o vrsti meda). U analiziranim uzorcima njegov udio kreće se od 153,8 mg/kg u medu od bagrema do 2275,9 mg/kg u medu od kestena (**Tablica 15**). Statistički značajna razlika u udjelu K vidljiva je između bagremovog meda i svih ostalih vrsta osim meda od uljane repice, dok se med od kestena razlikovao od svih uzoraka osim od meda od lipe (**Tablica 15**). Literaturni podaci za K (**Tablica 4**) usporedivi su s onima dobivenim u ovom istraživanju, no

ima i izuzetaka. Rezultati za bagremov med i med od uljane repice bili su manji od talijanskih (Bontempo i sur., 2017.) i mađarskih (Czipa i sur., 2015.) vrijednosti za iste vrste meda. Gašić i sur. (2015.) su u istraživanju provedenom na uzorcima meda od kadulje iz Hrvatske dobili puno veće vrijednosti K (1285,11 mg/kg) od dobivenih u ovom istraživanju (389,3 mg/kg), dok za med od vriska nema dostupnih podataka u literaturi, a u ovom istraživanju prosječna vrijednost iznosila je 515,9 mg/kg (**Tablica 15**).

Najveća prosječna vrijednosti udjela **Ca** zabilježena je u uzorcima meda od kestena (138,8 mg/kg) i meda od lipe (103,3 mg/kg), dok su najmanje vrijednosti bile u bagremovom medu (11,6 mg/kg) (**Tablica 15**). Tri uzorka meda od lipe (L4,L11 i T4) imali su vrlo visoke udjele Ca (157,9 mg/kg,152,3 mg/kg i 153,6 mg/kg) (**Prilog 25 i 26**), a prikupljena su u Iloku (kontinentalna regija). Po udjelu Ca med od bagrema značajno se razlikuje od svih ostalih vrsta meda osim od kaduljinog meda, dok se kestenov med ne razlikuje samo od meda od lipe (**Tablica 15**). Udio Ca u bagremovom medu bio je manji od literaturnih vrijednosti za mađarski (Czipa i sur., 2015.) i talijanski (Bontempo i sur., 2017.) med od bagrema (**Tablica 15**), dok su rezultati za med od uljane repice i med od kestena bili usporedivi s onima za mađarski (Czipa i sur., 2015.) te slovenski (Kropf i sur., 2010.b) i talijanski med (Bontempo i sur., 2017.). Udio Ca u medu od lipe bio je veći od literaturnih vrijednosti (**Tablica 15**).

Med od vriska imao je najveću prosječnu vrijednost P (123,6 mg/kg), nakon koje slijedi med od kestena (73,0 mg/kg) i med od uljane repice (60,2 mg/kg). Kod ostalih vrsta meda raspon srednjih vrijednosti kretao se od 23,8 mg/kg u medu od kadulje do 51,8 mg/kg u medu od lipe. Za pretpostaviti je da je visoki udio P u medu od vriska (105,2 – 170,4 mg /kg) u odnosu na druge vrste karakteristika biljne vrste, zatim vremenskih uvjeta, a dijelom i sastava tla. Naime, primorska regija ima najopterećenije tlo s ovim elementom u državi (posebno u zoni od Splita do Omiša) (HGI, 2009.). S druge strane, 5 uzoraka repice (U5 – U9) iz 2014. godine imalo je također visoke udjele P s rasponom 141,6 – 160,0 mg/kg. (**Prilog 29 i 27**). Uzorci meda od uljane repice skupljeni su glavninom na području intenzivne poljoprivredne proizvodnje (HGI, 2009.) koja je mogući uzročnik povećane količine P u navedenim uzorcima. Vrijednosti za med od lipe i uljane repice bile su veće od literaturnih (Czipa i sur., 2015.), dok su rezultati za bagremov med usporedivi sa rezultatima iz istraživanja koje su proveli Jovetić i sur. (2017.). Med od kestena imao je nešto niže vrijednosti od onih prikazanih za španjolski med od kestena (González-Miret i sur., 2005.).

Udio **Na** bio je podjednak u uzorcima meda od bagrema (12,0 mg/kg), meda od kestena (15,3 mg/kg) te meda od lipe (14,8 mg/kg), dok su više vrijednosti imali med od uljane repice (22,5 mg/kg) i med od kadulje (23,8 mg/kg), a najviše med od vriska (45,0 mg/kg) (**Tablica 15**) koji se razlikovao od svih vrsta meda osim od meda od kadulje (**Tablica 15)**. Literaturni podaci pokazuju široke raspone udjela Na za iste vrste meda, što je osobito vidljivo kod srednjih

vrijednosti Na u medu od kestena gdje je talijanski med imao srednju vrijednost 11,90±9,0 mg/kg (Bontempo i sur., 2017.), španjolski 93,90±16,5 mg/kg (González-Miret i sur., 2005.), a hrvatski 35,8±5,03 mg/kg (Bilandžić i sur., 2014.) (**Tablica 4**).

Udio **Mg** bio je sličan udjelu **S** za istu vrstu meda, a oba elementa imala su najveće srednje vrijednosti u medu od kestena (Mg 32,9 mg/kg, S 30,4 mg/kg), dok su najmanje vrijednosti bile u bagremovom medu (Mg 3,0 mg/kg, S 2,7 mg/kg). Literaturni podaci pokazuju najveće vrijednosti Mg u medu od kestena, a najmanje u bagremovom medu (**Tablica 4**) što je komparabilno sa dobivenim rezultatima u ovom istraživanju. Udio S bio je manji od literaturnih u svim vrstama meda osim u medu od kestena koji je imao slične vrijednosti kao u istraživanju Czipe i sur. (2015.) (**Tablica 4**) .

Raspon medijana za Cu i Zn (0,6 – 1,9 mg/kg; 0,5 – 3,0 mg/kg) (**Tablica 15**) govori da su visoke srednje vrijednosti posljedica visokih vrijednosti kod nekolicine uzoraka, a prisutnost Cu i Zn u takvim uzorcima vjerojatno je povezana sa skladištenjem u neadekvatnoj ambalaži. Srednje vrijednosti udjela Cu kretale su se od 0,7 mg/kg u medu od uljane repice do 11,8 mg/kg u medu od kadulje (**Tablica 15**) koji je imao dva uzorka (D7 i D5) s ekstremno visokim vrijednostima Cu (68,9 mg/kg i 40,7 mg/kg) (**Prilog 30**). Usporede li se vrijednosti s onima iz literature s izuzetkom Hrvatske, sve su višestruko veće (**Tablica 4**). Visoke vrijednosti udjela Cu dobivene su u istraživanju hrvatskih autora (Bilandžić i sur., 2014.) za med od bagrema, med od kestena i med od lipe, dok je u istraživanju Uršulin-Trstenjak i sur. (2015.) bagremov med imao raspon vrijednosti Cu od 0,07 – 0,95 mg/kg. Slično je sa udjelima **Zn** kod kojeg su se srednje vrijednosti kretale od 0,6 mg/kg u medu od uljane repice do 15,5 mg/kg u medu od kadulje (**Tablica 15**) čiji je uzorak D7, osim visoke vrijednosti Cu, imao i ekstremno visoku vrijednost Zn (110,2 mg/kg).

Mn je bio prisutan u količinama <1 mg/kg, uz iznimku kod meda od kestena (17,6 mg/kg) i meda od lipe (1,6 mg/kg), a **B** je bio prisutan u količinama <10 mg/kg s iznimkom meda od kadulje gdje se raspon kretao od 7,4 – 62,9 mg/kg što je puno manje od vrijednosti koje su dobili Gašić i sur. (2015.). Količine **Ba** u ispitivanim uzorcima meda bile su ispod 1 mg/kg, s najvećom srednjom vrijednošću 0,29 mg/kg u medu od kestena (**Tablica 15**). Srednje vrijednosti udjela **Fe** bile su <3 mg/kg, a najveći srednji udio izmjeren je u medu od uljane repice i lipe (2,8 mg/kg i 2,6 mg/kg). Med od kestena se razlikovao s obzirom na udio Ba od meda od lipe, uljane repice i kadulje, dok se uljana repica razlikovala osim od kestenovog meda i od meda od bagrema i vriska. Količine Ba u medu od kadulje i uljane repice bile su nešto niže od prikazanih u literaturi (Chudzinska i sur., 2010., Gašić i sur., 2015.).

Elementi u tragovima prisutni su u medu u vrlo malim količinama, najčešće su pokazatelji moguće kontaminacije okoliša te njihova količina u medu ne može služiti za razlikovanje botaničkog podrijetla meda.

Al se izdvaja od ostalih elemenata u tragovima po najvećim izmjerenim srednjim vrijednostima u uzorcima koje su se kretale od 0,316 mg/kg u medu od kadulje do 11,356 mg/kg u medu od lipe. Posebno velike količine prisutne su u uzorcima iz 2015. godine, među kojima su izrazito visoki udjeli zabilježeni kod meda od bagrema (G 23 – 15,745 mg/kg) (**Prilog 32**) i meda od lipe (T10 – 43,870 mg/kg) (**Prilog 36**). Povećane količine mogu biti povezane sa načinom skladištenja meda, ali i ukazivati na onečišćenje promatrane regije što su u svom istraživanju naveli i Czipa i sur. (2015.). **As** je bio prisutan u uzorcima prikupljenim u 2014. godini s najvećom pojedinačnom vrijednošću u medu od vriska (2,566 mg/kg) (**Tablica 17**), a većina vrijednosti za **Co** i **Cr** bila je <GD. Vrijednosti za **Hg** i **Pb** bile su u 2015. godini <GD, a u 2014. godini najveće količine zabilježene su u medu od lipe (Hg 0,052 mg/kg) i medu od bagrema (Pb 0,185 mg/kg) (**Tablica 18**). Srednje vrijednosti količine **Ni** kretale su se od 0,051±0,02 mg/kg za med od uljane repice (2014.) do 0,482±1,05 mg/kg za med vriska. Literaturne vrijednosti su za većinu elemenata u tragovima manje od onih dobivenih u ovom istraživanju (**Tablica 5**).

Za glavninu elemenata kod svih vrsta meda (bagrem, kesten, lipa, uljana repica) postoji statistički značajna razlika udjela između dvije sezone, s izuzetkom Fe i Ni kod kojih je razlika dokazana samo kod meda od bagrema, odnosno uljane repice. Te razlike su kod pojedinih elemenata i vrsta meda jako velike ili višestruke (npr. Na u medu od bagrema, kestena i lipe; K u medu od bagrema, kestena, lipe, uljane repice) (**Tablica 16**). To se može objasniti vremenskim uvjetima koji utiču na zastupljenost pojedinih biljnih vrsta, kao i na medenje (Bilić Rajs i sur., 2017.). Naime, 2014. godina je bila jedna od lošijih godina za pčelare u kojoj su zabilježene velike količine oborina i općenito nepovoljni vremenski uvijeti u vrijeme cvatnje medonosnih biljaka što je utjecalo na sastav i kvalitetu meda. U **Prilogu 52 – 56** vidljivo je kako je količina padalina u 2014. godini bila puno veća u usporedbi sa 2015. godinom.

Uloga pojedinih elemenata u mogućnosti razlikovanja zemljopisnog podrijetla meda testirana je na uzorcima meda od bagrema i lipe koji su prikupljeni na tri lokacije (kontinentalna regija, primorska regija i bilogorska regija) (**Slika 3 i 5**) kroz dvije proizvodne godine. Iz analize KW testom razlike između pojedinih regija vidljive su samo s obzirom na udio Mn pri čemu se primorska regija razlikovala i od kontinentalne i bilogorske regije (**Tablica 19**). S obzirom da je gotovo za sve elemente potvrđena razlika u udjelu s obzirom na godinu prikupljanja uzoraka bagremovog meda te da većina uzoraka iz primorske regije potječe iz 2015. godine dodatno je napravljeno testiranje samo na uzorcima iz 2015. godine pri čemu je uz Mn samo još za K pronađena razlika između regija.

Kod meda od lipe puno je više elemenata preko kojih se uzorci iz primorske regije mogu razlikovati od onih iz kontinentalne, odnosno bilogorske. Uzorci iz kontinentalne regije se od onih iz primorske regije značajno razlikuju prema udjelu Al, As, Ca, Mg, Mn, Na, P i S (**Tablica 21 i 22.**). Med od lipe iz kontinentalne regije imao je veće srednje vrijednosti od onih iz primorske regije za Al, Ca, Mg, Mn, P i S od kojih su se sa najvećom razlikom između regija isticali Al (14,288 mg/kg i 1,274 mg/kg), Ca (116,6 m/kg i 57,8 mg/kg), P (55,8 mg/kg i 33,5 mg/kg) te S (21,3 mg/kg i 7,4 mg/kg) (**Tablica 21 i 22.)**.

Dobivene vrijednosti za pojedine elemente u medu mogu se povezati s vrijednostima za iste elemente u tlu Hrvatske. Naime za područje Istre, odakle su svi uzorci meda od lipe iz primorske regije, zbog flišnih zona izmjerene su najmanje količine Al u tlu primorske Hrvatske (HGI, 2009.). Fosfor je u tlima središnje Hrvatske (kontinentalna regija) najvećim djelom antropogenog podrijetla zbog intenzivne poljoprivredne proizvodnje i upotrebe gnojiva na bazi fosfora (HGI, 2009.), stoga su i količine u medu s tog područja veće nego u primorskoj regiji. Količine Na u tlu veće su u središnjoj Hrvatskoj (medijan 0,79%) nego u primorskoj (medijan 0,34%), a njegova količina povezana je s geološkom podlogom. U središnjoj Hrvatskoj područje Bilogore se ističe sa najvećim koncentracijama Na u tlu (HGI, 2009.), a isto je vidljivo i kroz udio tog elementa u medu. Srednja vrijednost Na u medu od lipe iz bilogorske regije iznosila je 20,2 mg/kg, dok je u ostale dvije regije ona iznosila 15,4 mg/kg (kontinentalna regija) i 4,1 mg/kg (primorska regija).

Uzorci s područja bilogorske regije imali su značajno manje vrijednosti K i Mg od onih iz kontinentalne regije. Med od lipe s područja bilogorske regije od onog iz primorske razlikovao se prema udjelima Al, As, Hg, K, Mn i Na (**Tablica 21 i 22**) s tim da su srednji udjeli za As, Hg i K bili viši u primorskoj regiji, dok su za ostale elemente vrijednosti bile više u uzorcima s područja bilogorske regije. Naime, tlo primorske regije sadrži najveće prosječne količine As (medijan 18 mg/kg) pri čemu se posebno ističe područje Istre, a razlog leži vjerojatno u pojavi boksitnih orudnjenja (HGI, 2009.).

Iz rezultata je vidljivo da se preko udjela određenih mineralnih tvari može razlikovati botaničko podrijetlo uzoraka meda i regionalno podrijetlo meda od bagrema i lipe. Slična istraživanja proveli su Chudzinska i sur (2011.), Garcilope i sur. (2012.) i Jovetić i sur. (2017.) gdje je dokazano uspješno korištenje mineralnih tvari u dokazivanju botaničkog i/ili zemljopisnog podrijetla. Također se može se zaključiti kako godina prikupljanja ima izuzetno veliki utjecaj na udio pojedinih elemenata u medu.

Određivanje $\delta^{13}C$ u medu prvenstveno se koristi za određivanje krivotvorenja meda dodatkom šećernih sirupa pri čemu vrijednost $\delta^{13}C$ izoliranih proteina meda predstavlja standard za usporedbu s vrijednostima $\delta^{13}C$ meda prema AOAC 998.12 (2000.). S obzirom da su u

istraživanju određena oba parametra koja omogućuju izračun krivotvorenja, u **Tablici 25** prikazan je broj uzoraka koji se smatra suspektnim. Sedam uzoraka imalo je vrijednosti dodatka šećernog sirupa blizu graničnih 7% propisanih AOAC 998.12 metodom (AOAC, 2000.), a kretale su se od 6,61 – 6,97%. Pojedini autori (Bontempo i sur., 2017.) vrijednosti koje su granične ne objašnjavaju kao krivotvorenje, nego uslijed izračuna nesigurnosti metode tumače i dalje kao autentične uzorke. Elflein i Raezke (2008.) u svom istraživanju tvrde da korištenje $\delta^{13}C$ proteina u medu kao internog standarda može biti i slaba strana ove metode, kao npr. visoka mjerna nesigurnost kod uzoraka koji imaju nizak udio proteina (med od bagrema ili lavande), ili rizik promijenjene vrijednosti $\delta^{13}C$ u proteinima meda koji sadrži visoku količinu kvasaca ili ostatke dodataka za prehranu pčela.

Ukupno četiri uzorka imala su vrijednosti dodatka šećernog sirupa >7% i to dva uzorka meda od bagrema G5 (12%) i G6 (11%), te dva uzorka meda od kestena K3 (10%) i K5 (9%). Raspon saharoze u tim uzorcima bio je nizak 0,0 – 1,0% (**Prilog 12 i 15**) što je ispod granice propisane Pravilnikom (MP, 2015.) i ukazuje da ona nije dodana. Sva četiri uzorka imala su fizikalno-kemijske karakteristike u skladu s Pravilnikom (MP, 2015.) te nisu upućivale na krivotovorenje (**Prilog 2 i 3**), a pčelari kod kojih su uzorci prikupljeni su poznati po dobroj pčelarskoj praksi te su dugogodišnji sudionici natjecanja u kvaliteti sortnih vrsta meda iz cijele Hrvatske, gdje dobivaju najviše ocjene. Imajući u vidu ove činjenice teško je prihvatiti hipotezu o krivotvorenosti ovih uzoraka. U više znanstvenih radova diskutirano je o nesigurnosti tih granica (Kropf i sur., 2010.a; Elflein i Raezke, 2008.). Korpf i sur. (2010.a) su se u svom radu susreli sa sličnom problematikom pri čemu je uz slične argumente u daljnju analizu uključeno šest uzoraka meda čiji se postotak krivotovorenja kretao od 7,9 do 20,9%. Za točniju analizu predlaže se korištenje EA/LC-IRMS tehnike koja ima prednost zbog veće osjetljivosti i veće mogućnosti detekcije krivotvorenja meda različitim šećernim sirupima podrijetlom od C3 i C4 biljaka (Elflein i Raezke, 2008.). Imajuću u vidu sve prethodno navedeno sva četiri uzorka uključena su u daljnje analize.

Stabilni izotopi se u analizama meda osim za dokazivanje krivotvorenja ($\delta^{13}C$) koriste i za dokazivanje zemljopisnog i botaničkog podrijetla. Prema Schellenbergu i sur. (2010.) na vrijednosti $\delta^{13}C$ u proteinima meda utječu vremenski uvjeti (broj sunčanih dana, padaline, temperatura, relativna vlažnost zraka), dok na vrijednosti $\delta^{15}N$ velik utjecaj ima sastav tla područja na kojem su pčele uzimale nektar. U ovom istraživanju određen je omjer stabilnih izotopi ugljika $\delta^{13}C$ u uzorcima meda i izoliranim proteinima meda, te je određen omjer stabilnih izotopa dušika $\delta^{15}N$ u proteinima meda. **Slike 12 – 14** prikazuju distribuiranost vrijednosti omjera stabilnih izotopa u medu za sve analizirane uzorke određene vrste meda, dok je na **Slikama 15 – 17** dan prikaz s obzirom na godinu prikupljanja meda. U **Tablici 23** prikazani su rezultati testiranja značajnosti razlika u sastavu $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ s obzirom na vrstu meda i godinu

prikupljanja uzoraka. Srednje vrijednosti i njihove razlike s obzirom na regiju prikupljanja uzoraka meda od bagrema i lipe prikazane su u **Tablici 24**. Pojedinačni podaci nalaze se u **Prilozima 42 – 51**.

Med od bagrema imao je raspon vrijednosti **δ^{13}C u medu** od -26,46 – -24,10‰ te je u usporedbi s drugim vrstama meda imao višu maksimalnu i prosječnu vrijednosti (-25,17‰) (**Slika 12**). Kestenov med, med od lipe i kadulje imali su vrlo bliske srednje vrijednosti (-26,14‰ , -26,12‰ i -26,44‰), a s najnižim srednjim vrijednostima izdvojili su se med od uljane repice i med od vriska (-27,41‰ i -27,93‰). Testiranje statističke značajnosti razlika δ^{13}C vrijednosti s obzirom na vrstu meda pokazalo je da se bagremov med razlikuje od ostalih vrsta, a med od kestena i med od lipe se osim od bagremovog meda razlikuju i od meda od uljane repice i vriska (**Tablica 23**). Također, statistički značajna razlika postoji između meda od vriska i meda od kadulje (**Tablica 23**). Kako bi se isključio utjecaj proizvodne godine i regije na dobivene razlike između vrsta, uspoređene su vrijednosti δ^{13}C u medu od uljane repice iz 2014. (**Prilog 48**) odnosno 2015. godine (**Prilog 49**) koji je prikupljen u kontinentalnoj regiji sa vrijednostima za med od bagrema iz kontinentalne regije (2015. godina) te med od lipe iz iste regije (2014. godina) (**Tablica 24**). Rezultati ukazuju da razlika i dalje postoji između meda od uljane repice te druge dvije promatrane vrste meda, a ona se kretala nešto više od 2‰.

Istraživanja nekih autora (Dinca i sur. 2015.; Kropf i sur. 2010.a) pokazala su da ispitivani parametar nije prikladan za razlikovanje botaničkih vrsta meda. Polaze od činjenice da većina medonosnih biljaka pripada C3 skupini stoga prava razlika s obzirom na δ^{13}C u medu i proteinima meda nije za očekivati. Iako su oni u svom istraživanju dobili razlike u srednjim vrijednostima za navedene parametre, rasponi za pojedine vrste su se preklapale. Dinca i sur. (2015.) i Kropf i sur. (2010.a) su za δ^{13}C u medu dobili najveće vrijednosti za med od bagrema (-23,14‰ i -24,8‰) te najniže vrijednosti za med od uljane repice (-25,72‰) (Dinca i sur. 2015.), koji je i u ovom istraživanju, uz med od vriska (-27,93‰), imao najnižu vrijednost (-27,41‰). Istraživanje Bontempo i sur. (2017.) slaže se s rezultatima ovog istraživanja, oni su uz još neke vrste meda na temelju δ^{13}C i δ^{15}N uspješno razlikovali uzorke meda od bagrema i meda od kestena. PCA analiza koja je uključivala IRMS i ICP parametre dala je određena razdvajanja koja nisu bila potpuna, no zaključili su kako je botanička vrsta jedan od najznačajnih čimbenika koji utječe na izotopski i mineralni sastav meda. Sve literaturne vrijednosti δ^{13}C u medu od bagrema, kestena, lipe, uljane repice bile su nešto više od dobivenih u ovom istraživanju (**Tablica 9, Slika 12**), a razlika se kretala oko 1‰. Za med od vriska i med od kadulje ovo su prvi dostupni podaci o omjeru stabilnih izotopa.

Prvenstvena namjena **δ^{13}C u proteinima meda** je otkrivanje krivotovorenja meda šećernim sirupima, no istraživanja su pokazala da su δ^{13}C vrijednosti proteina meda podložne promjenama pod utjecajem različitih vremenskih čimbenika i da se ovaj parametar može

koristiti za dokazivanje zemljopisnog podrijetla meda (Schellenberg i sur., 2010.). Vidljivo različit od ostalih je med od bagrema koji je imao najvišu srednju vrijednost (-25,14‰), dok su rasponi i srednje vrijednosti ostalih vrsta meda bile slične (kesten -26,23‰, lipa -26,44‰, uljana repica -27,02‰, vrisak -26,65‰, kadulja -26,66‰) (**Slika 13**). Testiranje značajnosti razlika $\delta^{13}C$ vrijednosti proteina je pokazalo da se med od bagrema razlikovao od ostalih, te med od uljane repice od kestena (**Tablica 23**). Za med od uljane repice do sada u literaturi postoji samo podatak za francuski med (-26,3‰) (Danielle i sur., 2012.) koji je viši od rezultata dobivenog u ovom istraživanju. Srednje vrijednosti koje su dobili Bontempo i sur. (2017.), Chen i sur. (2019.), Daniele i sur. (2012.), Kropf i sur. (2010.a), Pang i sur. (2006.), Simsek i sur. (2012.) za med bagrema, lipe i kestena bile su također više (**Tablica 9 i 10**). Schellenberg i sur. (2010.) su u svom istraživanju dobili raspon medijana $\delta^{13}C$ vrijednosti proteina bagremovog meda od oko -26,1‰ (Njemačka) do -24,2‰ (Francuska) što je rapon od oko 2‰ za različite regije u Europi, no s druge strane kada su komparirali razlike vrijednosti $\delta^{13}C$ proteina pet različitih vrsta meda unutar jednog područja (Francuska) dobivena je razlika od 1,8‰. U ovom istraživanju razlike između regija za bagremov med su 1,05‰ (**Tablica 24**), dok su razlike unutar jedne manje regije (kontinentalna) između vrsta (med od bagrema i uljane repice) (**Tablica 24, Prilog 49**) veće od 2‰. Iz navedenog je vidljivo da razlike između (nekih) vrsta postoje, te one mogu imati utjecaj i na razlike $\delta^{13}C$ proteina meda iz različitog područja.

Dušik je neophodan za metabolizam biljaka, a s obzirom na to kako se koja biljka prilagodila ovom elementu (npr. vrijesak *Caluna* spp. raste na tlima koja su siromašna dušikom) očekuje se da **$\delta^{15}N$ u proteinima meda** odražava i botaničko podrijetlo meda (Schellenberg i sur., 2010.). $\delta^{15}N$ odražava i sastav tla područja na kojem su pčele skupljale nektar, s obzirom na to da se aminokiseline i proteini u biljkama stvaraju od topljivih tvari u gornjem sloju zemlje na kojem biljke rastu (Schellenberg i sur., 2010.). Srednje vrijednosti $\delta^{15}N$ u medu od vriska i kadulje bile su -0,10‰, odnosno 0,95‰, što je puno niže od ostalih ispitivanih vrsta meda (**Slika14**). S najvišom srednjom vrijednošću $\delta^{15}N$ (4,02‰) izdvaja se med od uljane repice čiji svi uzorci potječu iz kontinentalne regije. Med od kestena i med od lipe imali su slične srednje vrijednosti (2,64‰ i 2,65‰), dok su vrijednosti za bagremov med bile više (3,53‰) (**Slika14**).Testiranje statističke značajnosti razlike $\delta^{15}N$ vrijednosti s obzirom na vrstu meda pokazalo je da se med od bagrema i med od uljane repice ne razlikuju, dok se sve druge vrste meda razlikuju od njih (**Tablica 23**). Uzorci meda od kadulje i vriska se međusobno ne razlikuju, no razlikuju se od svih drugih vrsta meda koje su prikupljene u kontinentalnoj regiji (**Tablica 23**). U literaturi do sada nema podataka o $\delta^{15}N$ u medu od uljane repice, kadulje i vriska. Srednje vrijednosti $\delta^{15}N$ u slovenskom i talijanskom medu kestena, lipe i bagrema niže su od onih dobivenih u ovom istraživanju (**Tablica 9** i **10**) (Bontempo i sur., 2017., Kropf i sur., 2010.a), no ako usporedimo $\delta^{15}N$ za slovenski bagremov i lipov med sa istima iz primorske

regije (Istra) koji su zemljopisno najbliže lokaciji slovenskog meda, vidljivo je da razlike gotovo ne postoje (**Tablica 9, Tablica 24**).

Kako bi se dobili što reprezentativniji podaci te ispitao utjecaj godine prikupljanja i vremenskih obilježja na omjer stabilnih izotopa uzorci meda prikupljeni su kroz dvije proizvodne godine. Značajna razlika $\delta^{13}C$ meda zabilježena je kod svih vrsta osim kod meda od lipe (**Tablica 23**), a s izuzetkom meda od uljane repice, vrijednosti su niže u 2015. godini (**Slika 15, Tablica 23**). Kod $\delta^{13}C$ u proteinima meda, s izuzetkom meda od kestena kod kojeg nema razlika između dviju godina, sve vrijednosti su niže u 2015. godini (**Slika 16, Tablica 23**). Iz podataka za srednje mjesečne temperature i ukupne količina padalina za period cvjetanja medonosnih biljaka za regije u kojima su uzorci bili prikupljeni (**Prilog 56**) je vidljivo da je, s izuzetkom bagrema, značajno veća količina oborina bila u 2014. godini, dok su razlike između temperatura bile zanemarive. Kako bi vrijednosti $\delta^{13}C$ proteina meda trebale rasti s povećanjem sunčanih dana, temperature i smanjenjem količine oborina (Schellenberg i sur., 2010.) za očekivati su niže vrijednosti izotopa ugljika u 2014. godini. Prosjeci oborina (142,7 mm i 146,5 mm) i temperatura (15,1 °C i 16,9 °C) za cijeli svibanj, u kojem cvjeta bagrem, nisu se puno razlikovali (**Prilog 56**), a objašnjenje viših vrijednosti dobivenih u 2014. godini leži u činjenici da su vremenski uvijeti u kratkim periodima cvjetanja u određenoj regiji, pa i mikrolokaciji, razlikuju od prosjeka za cijeli mjesec koji je prikazan u ovom istraživanju. Period cvjetanja u umjerenim klimatskim područjima je relativno kratak, dok on u području mediteranske klime traje puno duže. Promjene vremenskih obilježja koja se događaju za vrijeme tih kratkih perioda cvjetanja određene biljne vrste mogu značajno utjecati na metabolizam biljaka, a time i na $\delta^{13}C$ vrijednosti (Schellenber i sur., 2010.). Na rezultate također utječe i broj uzoraka iz pojedinog područja kao što je npr. slučaj kod uzoraka meda od lipe iz 2014. godine gdje su četiri uzorka bila iz primorske regije s nešto višim $\delta^{13}C$ vrijednostima (**Tablica 24**) što moguće utječe na veći prosijek za cijelu 2014. godinu, u odnosu na 2015. godinu kada niti jedan uzorak nije bio iz primorske regije. Precizniji rezultati dobili bi se višegodišnjim praćenjem $\delta^{13}C$ vrijednosti na točno određenih lokacijama i preciznijim praćenjem vremenskih karakteristika točno u danima cvatnje određene medosnosne biljke, što u ovom slučaju nije bilo moguće kontrolitati.

$\delta^{15}N$ vrijednosti najviše su povezane sa karakteristikama područja (tla) na kojem je prikupljen med, a značajno su se razlikovale s obzirom na godinu prikupljanja za sve vrste meda osim za med od uljane repice (**Tablica 23**). Med od bagrema jedini je imao višu srednju vrijednost u 2014. godini (3,93‰) nego u 2015. (3,30‰) (**Slika 17**). U 2014. godini prikupljena su dva uzorka bagremovog meda iz primorske regije, dok ih je u 2015. godini bilo devet. S obzirom da med iz te regije ima niže srednje vrijednosti $\delta^{15}N$ (3,13‰) (**Tablica 24**) u usporebi s kontinentalnom i bilogorskom (3,80‰ i 3,40‰) (**Tablica 24**), općenito niže vrijednosti $\delta^{15}N$

bagremovog meda u 2015. godini mogu biti posljedica većeg broja uzoraka iz primorske regije, odnosno posljedica su karakteristike tla tog područja. Isto se može povezati za med od lipe koji je u 2014. imao četiri uzorka iz primorske regije i niže srednje vrijednosti (2,07‰) nego u 2015. godini (3,15‰) (**Slika 17**) u kojoj niti jedan uzorak iz primorske regije nije prikupljen.

Jedan od ciljeva rada bio ispitati primjenu stabilnih izotopa za razlikovanje zemljopisnog podrijetla meda, a testiranje je provedeno na uzorcima meda od bagrema i lipe koji su prikupljeni u različitim regijama kroz dvije godine. Primjena KW testa na $\delta^{13}C$ vrijednosti u medu je pokazala je da se uzorci bagremovog meda iz primorske regije (-24,69‰) razlikuju od onih iz kontinentalne (-25,20‰) i bilogorske (-25,38‰) (**Tablica 24**). Također, i kod vrijednosti $\delta^{13}C$ proteina bagremovog meda najvišu je vrijednost imao med iz primorske regije (-24,57‰) no razlika između tri promatrane regije prema KW testu nije bila značajna (**Tablica 24**). Srednja količina padalina u vrijeme cvjetanja bagremovog meda u kontinentalnoj regiji iznosila je 147,5 mm, dok je za isti period u primorskoj regiji ta količina bila manja (62,3 mm) (**Prilog 57**). Razlika u vrijednostima $\delta^{13}C$ proteina mogu se povezati s istraživanjem Schellenberga i sur. (2010.) koji navode kako vremenske karakteristike (veća količina padalina i niža temperatura u kontinentalnoj regiji) utječu na razlike u vrijednostima $\delta^{13}C$ proteina. Iako KW test nije pokazao značajnu razliku vrijednosti medijana $\delta^{13}C$ proteina između uzoraka primorske i bilogorske regije, medijan meda iz primorske regije bio je za 1,05‰ (**Tablica 24**) veći od meda iz bilogorske što je u skladu i sa zabilježenom količinom padalina (172,4 mm) koja je bila skoro tri puta viša nego za isti period u primorskoj regiji (**Prilog 57**). Dodatno, analiza podataka samo iz 2015. godine, u kojoj je bio značajno veći broj uzoraka nego u 2014. godini i odgovarajuća zastupljenost uzoraka iz primorske regije je pokazala razliku u oba $\delta^{13}C$ parametra uzoraka iz primorske regije (-24,78‰ i -24,60‰) od onih iz kontinentalne (-25,24‰ i -25,60‰) i bilogorske regije(-25,98‰ i -25,86‰) (**Tablica 24**).

Analiza $\delta^{15}N$ vrijednosti je pokazala da kontinentalna regija ima najviše vrijednosti (4,21‰) i razlikuje se od primorske (3,17‰) ali ne i od bilogorske regije (3,64‰). Ove razlike u $\delta^{15}N$ vrijednostima bile su očekivane zbog velike razlike u sastavu i vrsti tla primorske i kontinentalne regije, čija velika površina je pod oranicama koje su podvrgnute različitim oblicima fertilizacije.

Med od lipe iz primorske regije razlikovao se od onoga iz bilogorske u vrijednostima $\delta^{13}C$ meda i proteina. Medijani za med primorske regije bili su viši za oba parametra (-25,23‰ i -25,45‰) od onih iz bilogorske (-26,42‰ i -26,58‰). Razlika je zabilježena i između uzoraka meda od lipe iz primorske (-25,45‰) i kontinentalne regije (-26,60‰) prema $\delta^{13}C$ u proteinima meda. Razlika u količini padalina i temperaturi između tri promatrane regije za mjesec lipanj kada cvjeta lipa nije bila velika kao u slučaju meda od bagrema (**Prilog 57**), stoga se rezultati određivanja $\delta^{13}C$ ne mogu povezati s vremenskim karakteristikama. Za $\delta^{15}N$ iz tri regije nije

utvrđena statistički značajna razlika, no vidljive su niske vrijednosti u primorskoj regiji (1,33 - 2,09‰) i veliki rasponi koji karakteriziraju kontinentalnu (0,52-5,86‰) i bilogorsku regiju (1,71-4,98‰). (**Tablica 24**). Zbog nedovoljnog broja uzoraka po pojedinim regijama, analiza KW testom za pojedine godine nije provedena.

Vidljivo je da hrvatski med karakteriziraju niže vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ od literaturnih, tj. od vrijednosti za iste vrste meda iz drugih zemalja. Za uzorke meda od bagrema i lipe iz primorske regije karakteristične su više vrijednosti $\delta^{13}C$ meda i proteina meda i niže $\delta^{15}N$ vrijednosti u usporedbi sa onima za ostale dvije regije. Kako svaki parametar zasebno nije pokazao uvijek potpunu učinkovitost kod određivanja zemljopisnog i/ili botaničkog podrijetla, u tu svrhu je provedena i **analiza glavnih komponenti**.

Na **Slikama 18 – 24** prikazana je PCA analiza klasifikacije meda s obzirom na botaničko ili zemljopisno podrijetlo. Uz svaku prikazanu analizu dane su tablice koje prikazuju svojstvene vrijednosti korelacijskog matriksa, strukturu PC regresora te uspješnost klasifikacije modela (u slučaju klasifikacije prema zemljopisnom podrijetlu) (**Tablice 26 – 42**).

U 2014. godini prikupljena su samo dva uzorka meda od bagrema s područja primorske regije stoga je PCA analiza rađena na uzorcima iz 2015. godine u kojoj je devet uzoraka bilo s tog područja. **Slika 18** prikazuje klasifikaciju meda od bagrema s obzirom na dvije regije. Za ovu PCA analizu glavne komponente PC1 i PC2 bile su funkcije svih triju IRMS varijabli ($\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein), a dobiven je PCA model u kojem prve dvije komponenete objašnjavaju 86,47% ukupne varijabilnosti među podacima, a uspješnost klasifikacije modela bila je 88,89% (**Tablica 26**). Dva su se uzorka meda od bagrema preklapala zbog sličnih vrijednosti omjera izotopa (**Slika 18**). Uzorak G4 (Virovitičko – podravska županija) preklapao se s područjem primorske regije, a njegove vrijednosti $\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein iznosile su -24,99‰; -24,75% i 3,99‰ (**Tablica 24).** Vrijednosti slične ovima imao je uzorak meda od bagrema iz primorske regije G23 (-25,01‰, -24,76‰, 3,82‰) (**Tablica 24**). Uzorak G14 (Istarska županija) imao je vrijednosti $\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein -24,78‰; -25,88‰ i 2,68‰ i preklapao se sa područjem uzoraka iz kontinentalne regije.

Za dokazivanje botaničkog i zemljopisnog podrijetla, osim omjera stabilnih izotopa, mnogi autori su koristili i veći broj parametara, a posebno kombinaciju s rezultatima količine mineralnih tvari u medu (Bontempo i sur., 2017.; Kropf i sur., 2010.a; Dinca i sur., 2015.; Jandrić i sur., 2015.). Uspješnost točne klasifikacije bagremovog meda s obzirom na regiju prikupljanja povećana je kada su glavne komponente PC2 i PC3 bile funkcija IRMS ($\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein) i ICP (Mn, Mg, Zn, Pb, P, K) varijabli i iznosila je 100% (**Slika 19**). Model je uspješno uspio grupirati uzorke s obzirom na regiju prikupljanja, a PC2 i PC3 objašnjavaju 35,97% ukupne varijabilnosti podataka (**Tablica 29**).

Isto je učinjeno i za med od lipe (**Slika 20**) gdje je uspješna 100%-tna klasifikacija s obzirom na regiju iz koje med potječe dobivena koristeći samo IRMS varijable ($\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein). Za analizu su korišteni podaci za uzorke meda od lipe iz 2014. godine s obzirom na to da u 2015. godini nije bilo uzoraka iz primorske regije. Prve dvije glavne komponente objašnjavaju 91,07% ukupne varijabilnosti među podacima.

Na sličan način provedena je klasifikacija meda prema botaničkom podrijetlu s obzirom na potencijalno prediktivne varijable određene preliminarnom analizom. PCA analiza obuhvatila je sve uzorke meda prikupljene u obje godine. U prvom slučaju glavne komponente PC1 i PC2 bile su funkcija IRMS varijabli ($\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein), glavne komponente objašnjavale su 89,81% ukupne varijabilnosti među podacima. Iz **Slike 21** vidljivo je da klasifikacija nije bila uspješna zbog velikih preklapanja podataka. Naime, razdvojen je med od vriska od svih uzoraka osim od meda od kadulje, te je med od bagrema osim od meda od vriska razdvojen i od meda od kadulje. Kako bi se dobila bolja klasifikacija meda s obzirom na botaničko podrijetlo prethodno korištenim varijablama dodane su i ICP varijable (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg,K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Zn), a glavne komponente PC1 i PC2 objašnjavaju 39,78% ukupne varijabilnosti među podacima. Ova klasifikacija, uz korištenje puno više varijabli nego u prethodnom slučaju, bila je uspješnija. Med od vriska i med od bagrema izdvojili su se u potpunosti od ostalih vrsta meda (**Slika 22**). Med od kestena prema grafičkom prikazu razlikuje se od svih drugih vrsta meda osim lipovog meda. Med od kadulje, osim od bagremovog i meda od vriska razlikovao se i od kestenovog meda, a značajno se preklapao s medom uljane repice te u jednoj točki s medom lipe koja odgovara uzorku D12, jedinom uzorku kadulje prikupljenom na području Istarske županije. Četiri uzorka lipe bila su iz Istarske županije, stoga je preklapanje moguće objasniti preko sličnosti lokaliteta. Med od uljane repice se prema provedenoj PCA analizi razlikuje od meda od bagrema, vriska i kestena dok se med od lipe razlikuje od meda od vriska, bagrema i kestena. Lošija klasifikacija od prethodne dobivena je korištenjem IRMS ($\delta^{13}C$ med, $\delta^{13}C$ protein i $\delta^{15}N$ protein) i fizikalno-kemijskih karakteristika kao varijabli (**Slika 23**). Najbolja klasifikacija dobivena je kada su glavne komponente PC1 i PC2 bile funkcija svih triju skupina analiza provedenih u ovom istraživanju (IRMS, ICP i fizikalno-kemijske karakteristike). Glavne komponenete PC1 i PC2 objašnjavaju 33,47% ukupne varijabilnosti podataka, a lošije razdvajanje dobiveno je jedino u slučaju meda od uljane repice i vriska (**Slika 24)**. Na **Slikama 12** i **13** vidljivo je kako se rasponi vrijednosti $\delta^{13}C$ za te dvije vrste meda preklapaju što je razlog lošijeg razdvajanja u PCA analizi (**Slika 24**).

Iako je istraživanje napravljeno na uzorcima meda prikupljenim na relativno malom području pomoću omjera stabilnih izotopa moguće je razlikovati uzorke meda s obzirom na zemljopisno podrijetlo. Mogućnost razlikovanja uzoraka s obzirom na botaničko podrijetlo povećava se

kombiniranjem parametara omjera stabilnih izotopa sa drugim ispitivanim parametrima, a najbolje razdvajanje postiže se kombinacijom sve tri skupine ispitivanih parametara (IRMS, ICP i fizikalno-kemijske karakteristike).

6. ZAKLJUČCI

- Botaničko podrijetlo meda određeno je na temelju rezultata melisopalinološke analize i određenih fizikalno-kemijskih te senzorskih karakteristika vodeći se zahtjevima propisa i literature, od koje je najznačajnija baza podataka za glavne europske uniflorne vrste meda (Persano Oddo i Piro, 2004). Rezultati ovog istraživanja su doprinos za proširenje te baze podacima za nove kao i za već opisane vrste meda.
- Na osnovi provedenih istraživanja omjera stabilnih izotopa ugljika ($\delta^{13}C$) u uzorcima meda i izoliranim proteinima meda, te omjera stabilnih izotopa dušika ($\delta^{15}N$) u proteinima meda vidljivo je da postoje razlike između ispitivanih vrsta meda. Najveći broj razlika između vrsta nađen je kod $\delta^{15}N$ u proteinima meda, a najmanji kod $\delta^{13}C$ u proteinima meda.
  Najviše prosječne vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu i proteinima meda imao je med od bagrema, -25,17‰ odnosno -25,14‰. Najniže prosječne vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu imao je med od vriska (-27,93‰), a u proteinima meda med od uljane repice (-27,02‰). Najviše prosječne vrijednosti $\delta^{15}N$ u proteinima meda imao je med uljane repice (4,02‰). S druge strane, po niskim vrijednostima se izdvajaju med od vriska i med od kadulje (-0,10‰ i 0,95‰).
- Srednje vrijednosti $\delta^{13}C$ hrvatskog meda su nešto niže, a $\delta^{15}N$ više u odnosu na dostupne vrijednosti iz literature, što može biti specifičnost, međutim za korištenje ovih parametara u dokazivanju podrijetla hrvatskog meda potrebno je puno više podataka kako o hrvatskom, tako i o medu iz ostalih država.
- Poznato je da je pojavnost i udio pojedinih elemenata u medu prvenstveno uvjetovan botaničkim podrijetlom. Potvrđeno je da je kalij je najzastupljeniji element u svim ispitivanim vrstama, a zatim prema srednjim vrijednostima slijede P i Na kod bagrema, Ca i P kod kestena i lipe te Ca kod vriska. Visok udio Mn je specifičnost meda od kestena, visok udio B meda od kadulje dok se med od vriska ističe sa visokim udjelom P.
- Premda je kod analiziranih IRMS parametara nađen velik broj razlika između vrsta meda, PCA analiza je pokazala da isti nisu dovoljni za razdvajanje prema botaničkom podrijetlu. Uključivanjem ICP skupine varijabli i fizikalno-kemijskih parametara dobiva se razdvajanje nekoliko vrsta meda, ali niti jedna kombinacija nije dala potpuno razdvajanje.
- Kruskal-Wallis analiza IRMS i ICP parametara je pokazala je da se uzorci meda od bagrema iz primorske regije razlikuju od onih iz kontinentalne i bilogorske regije prema udjelu Mn, koji je značajno niži u primorskoj regiji, te po višim vrijednostima $\delta^{13}C$ u medu. Dodatno, primorska od kontinentalne se razlikuje i prema $\delta^{15}N$ u proteinima meda. Između kontinentalne i bilogorske regije nema razlike niti u jednom parametru.
  Med od lipe iz različitih regija može se razlikovati prema IRMS i ICP parametrima. Med iz primorske regije ima više As i Hg, a manje Mn, Al, Na, P i S u odnosu na kontinentalnu i bilogorsku regiju. Osim toga, ima i više vrijednosti $\delta^{13}C$ u proteinima meda, te u odnosu na bilogorsku regiju i više vrijednosti $\delta^{13}C$ u medu. Uzorci meda od lipe iz kontinentalne i

bilogorske regije razlikuju se samo prema količini K i Mg, čija je količina značajno niža u medu s područja bilogorske regije.

- Uzorci meda od bagrema i lipe iz primorske regije imali su najveće srednje vrijednosti $\delta^{13}C$ parametara te najmanje $\delta^{15}N$ vrijednosti u usporedbi s s uzorcima iz kontinentalne i bilogorske regije.
- PCA analizom IRMS parametara postignuto je razdvajanje meda lipe iz primorske i kontinentalne regije, dok je razdvajanje meda bagrema iz dviju regija postignuto kombinacijom IRMS parametara i ICP parametara.
- Razlika u vrijednostima $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ između dviju godina prikupljanja uzoraka pokazala se značajnom za sve ispitivane vrste, kod bagrema za sva tri, a kod lipe, kestena i uljane repice za dva parametra. Također, razlike između godina su bile značajne za većinu analiziranih elemenata kod svih ispitivanih vrsta meda.
- Dobiveni podaci o omjeru stabilnih izotopa u medu od kadulje i vriska prvi su podaci općenito dostupni za te vrste meda, dok su na području Hrvatske sve ispitivane vrste meda prvi puta karakterizirane rasponom vrijednosti $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$.

7.LITERATURA

Adami L, Dutra AV, Marcon AR, Carnieli GJ, Roani CA, Vanderlinde R: Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analysis. Rapid Communication in Mass Spectrometry, 20:2943-2948, 2010.

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

AOAC Official Method: *C-4 PLant Sugars in Honey Internal Standard STable Carbon Isotope Ratio*. 998.12, 2000.

Ball DW: The chemical composition of honey. *Journal of Chemical Education,* 84:1643 – 1646, 2007.

Bat KB, Vidrih R, Nečemer M, Vodopivec BM, Mulič I, Kump P, Ogrinc N: Characterisation of Slovenian Apples with Respect to Their Botanical and Geographical Origin and Agricultural Production Practice. *Food Technology and Biotechnology*, 50:107-116, 2012.

Bhandari B, Arey BD, Kelly C: Rheology and chrystallization kinetics of honey: Present status. *International Journal of Food Properties*, 2:217-226, 1999.

Bilandžić N, Đokić M, Sedak M, Kolanović BS, Varenina I, Končurat A, Rudan N: Determination of trace elements in Croatian floral honeyoriginated from different regions. *Food Chemistry*, 128:1160-1164, 2011.

Bilandžić N, Gačić M, Đokić M, Sedak M, Ivanec Šipušić Đ, Končurat A, Tlak Gajger I: Major and trace element levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *Journal of Food Composition and Analysis* 33:132-138, 2014.

Bilić Rajs B, Flanjak I, Mutić J, Vukojević V, Đurđić S, Primorac Lj: Characterisation of Croatian Rape (Brassica sp.) Honey by Pollen Spectrum, Physicochemical Characteristics and and Multielement analysis by ICP-OES. Journal of *AOAC International*, 100:881-888., 2017.

Bogdanov S, Haldimann M, Ludinbühl W, Gallmann P: Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *Journal of Apicultur Research and Bee World* 46:269-275, 2007.

Bogdanov S, Haldimann M, Luginbűhl W, Gallmann P: Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *Journal of Apicultural Research and Bee World*, 46:269-275, 2007.

Bogdanov S, Jurendic T, Sieber R, Gallmann P: Honey for Nutrition and Health:a Review. *American Journal of the College of Nutrition*, 27:677-689, 2008.

Bogdanov S, Martin P, Lüllmann C: Harmonised methods of the European Honey Commission. *Apidologie (extra issue),* 28:1-59, 1997.

Bogdanov S, Ruoff K, Oddo L: Physico-chemical methods for the characterization of unifloral honeys: a review. *Apidologie*, 35:S4-S17, 2004.

Bogdanov S: Honey quality and international regulation standards: review by the International Honey Commision. *Bee World*, 80:61-69, 1999.

Bontempo L, Camin F, Ziller L, Perini M, Nicolini G, Larcher R: Isotopic and elemental composition of selected types of Italian Honey. *Measurement,* 93:283-289, 2017.

Bréas O, Reniero F, Serrini G, Martin GJ, Rossmann A: Isotope ratio mass spectrometry: Analysis of wines from different european countries. *Rapid communications in Mass Spectrometry*, 8:967-970, 1994.

Cabañero AI, Recio JL, Rupéres M: Liquid Chromatography Coupled to Isotope Ratio Mass Spectrometry: A New Perspective on Honey Adulteration Detection. *Agricultural and Food Chemistry*, 54:9719-9727, 2006.a

Camin F, Bontempo L, Perini M, Piasentier: STable Isotope Ratio Analysis for Assessing the Authenticity of Food of Animal Origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15:868-877, 2016.

Camin F, Larcher R, Perini M, Bontempo L, Bertoldi D, Gagliano G, Nicolini G, Versini G: Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by sTable isotope ratios of C, O and H and mineral composition. *Food Chemistry*, 118:901-909, 2010.

Carter JF, Barwick VJ: *Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry*. FIRMS Network, UK, 2011.

Cengiz MM, Tosun M, Topal M: Determination of the physicochemical properties and $^{13}C/^{12}C$ isotope ratios of some honeys from the northeast Anatolia region of Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 69:39-44, 2018.

Chen CT, Chen BY, Nai YS, Chang YM, Chen KH, Chen YW: Novel inspection of sugar residue and origin in honey based on the $^{13}C/^{12}C$ isotopic ratio and protein content. Journal of Food and Drug Analysis, In Press, 2019.

Chesson LA, Tripple BJ, Erkkila BR, Cerling TE, Ehleringer JR: B-HIVE: Beeswax hydrogen isotopes as validation of environment. Part I: Bulk honey and honeycomb sTable isotope analysis. Food Chemistry, 125:576-581, 2011.

Chua LS, Abdul-Rahaman N-L, Sarmidi MR, Aziz R: Multi-element composition and physical properties of honey samples from Malaysia. *Food Chemistry* 135:880-887, 2012.

Chua LS, Lee JY, Chan GF: Characterisation of the proteins in honey. *Analytical Letters*, 48:497-709, 2015.

Chudzinska M, Baralkiewicz D: Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity*, Food and Chemical Toxicology*, 49:2741-2749, 2011.

Chudzinska M, Baralkiewicz D: Estimation of honey authenticity by multielements characterisation using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics. *Food and Chemical Toxycology*, 48:284-290, 2010.

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

Coplen TB, Brand WA, Gehre M, Gröning M, Meijer HAJ, Toman B, Varkouteren RM: New Guidelines for $\delta^{13}C$ Measurements. *Analytical Chemistry*, 78:2439-2441, 2006.

Conti ME, Stripeikis J, Campanella L, Cucina D, Tudino MB: Characterization of Italian honeys (Marche Region) on the basis of their mineral content and some typical quality parameters. *Chemistry Central Journal,* 1:1-10, 2007.

Cotte JF, Casabianca H, Giroud B, Albert M, Lheritier J, Grenier-Loustalot MF: Characterisation of honey amino acid profiles using high-pressure liquid chromatogrphy to control authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 5:1342-1350, 2004.

Craig H: Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 582:125-136, 1957.

Croft LR: STable Isotope mass spectrometry in honey analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 6:206-209, 1987.

Czipa N, Andrási D, Kovács B: Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys. *Food Chemistry,* 175:536-542, 2015.

Czipa N, Kovács: Electrical conductivity of hungarian honeys. *J. Food Physics*, 27:13-20, 2014.

Daniele G, Maitre D, Casabianca: Identification, quantification and carbon sTable isotopes determination of organic acids in monofloral honeys. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26:1993-1998, 2012.

da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Oliviera Costa AC, Fett R: Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196:309-323, 2016.

De-Melo AAM, Almeida-Muradian LB, Sancho MT, Pascual-Maté A: Composition and properties of *Apis mellifera* honey: A review. *Journal of Apicultural Research*, 54:5-37., 2018.

Deutsches Institut für Normung: *Determination of relative pollen content of honey*, DIN 10760:2002

Devillers J, Doré JC, Marenco M, Poirieri-Duchěne F, Galand N, Viel C: Chemometrical Analysis of 18 Metallic and Nonmetallic Elements Found in Honeys Sold in France. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50:5998-6007, 2002.

Di Bella G, Turco VL, Potorti AG, Bua GD, Fede MR, Dugo G: Geographical discrimination of Italian honey by multi-element analysis with a chemometric approach. *Journal of Food Composition and Analysis*, 44:25-35, 2015.

Dinca O-R, Tonete RE, Popescu R, Costinel D, Radu G-L: Geographical and Botanical Origin Discrimination of Romanian Honey Using Complex STable Isotope Data and Chemometrics. *Food Analytical Methods* 8:401-412, 2015.

Doner LW: The Sugars of Honey – A Review. *J. Sci. Fd. Agric.*, 28:443 – 456, 1977.

Downey G, Fouratier V, Kelly D: Detection of honey adulteration by addition of fructose and glucose using near infrared transflectance spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 11:447-456, 2003.

Drivelos SA, Georgiou CA: Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry.* 40:38-51, 2012.

Elflein L, Raezke KP: Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}C/^{12}C$ sTable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}C$-EA/LC-IRMS). *Apidologie*, 39:574-587, 2008.

Fan S, Zhong Q, Gao H, Wang D, Li G, Huang Z: Elemental profile and oxygen isotope ratio ($\delta^{18}O$) for verifying the geographical origin of Chinese wines. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26:1033-1044, 2018.

Flanjak I, Strelec I, Kenjerić D, Primorac Lj: Croatian produced unifloral honey characterised according to the protein content and enzyme activities. *Journal of Apiculture Science*, 60:39-48, 2016.

Gašić UM, Natić MM, Mišić DM, Lušić DV, Milojković-Opsenica DM, Tešić ŽLj, Lušić D: Chemical markers for the authenticity of unifloral *Salvia officinalis* L. honey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 44:128-138, 2015.

Geana EI, Popescu R, Costiinel D, Dinca OR, Stefanescu I, Ionete RE, Bala C: Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the dana. *Food Control*, 62:1-9, 2016.

González-Miret ML, Terrab A, Hernanz D, Fernández-Recamales MA, Heredia FJ: Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53:2574-2580, 2005.

Gonzalvez A, Armenta S, de la Guardia M: Trace-element composition and sTable isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *Trends in Analytical Chemistry,* 28:1295-1311, 2009.

Guler A, Kocaokutgen H, Garipoglu AV, Onder H, Ekinci D, Biyik S: Detection of adulteration honey produced by honeybee (*Apis mellifera* L.) colonies fed with different levels of commercial industrial sugar (C_3 and C_4 plants) syrups by the carbon isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 155:155-160, 2014.

Hamdan K: Crystallization of honey. *Bee World*, 87:71-74, 2010.

Heaton K, Kelly SD, Hoogewerff J, Woolfe M: Varifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis. *Food Chemistry*, 107:506-515, 2008.

Hermosín I, Chicón RM, Cabezudo MD: Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 83:263-268, 2003.

Hernández OM, Fraga JMG, Jiménez AI, Jiménez F, Arias JJ: Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry,* 93:449-458, 2005.

Hrvatska agencija za hranu: ZNANSTVENO IZVJEŠĆE o određivanju anorganskog arsena u hrani. 2017.

Hrvatski geološki institut: *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 2009.

International Honey Commission: Harmonised methods of the International (European) Honey Commission., 2009. (18.05.2014.)

Jandrić Z, Haughey SA, Frew RD, McComb K, Galvin-King CT, Elliot CT, Cannavan A: Discrimination of honey of different floral origins by a combination of various chemical parameters. *Food Chemistry*, 189:52-59, 2015.

Jovetić M, Trifković J, Stanković D, Manojlović D, Milojković-Opsenica D: Mineral Content as a Tool for the Assessment of Honey Authenticity. *Journal of AOAC International*, 100:862-870, 2017.

Juan-Borrás M, Domenech E, Hellebrandova M, Escriche I: Effect of country origin on physicochemical, sugar and volatile composition of acacia, sunflower and tilia honey. *Foof Research Internatinal,* 60:86-91, 2014.

Kaškonienė V, Venskutonis R: Floral Marker sin Honey of Various Botanic and Geographic Origins: A Review. Food Science and Food Safety, 9:620-634, 2010.

Kečkeš J, Trifković J, Andrić F, Jovetić M, Tešić Ž, Milojković-Opsenica D: Amino acids of Serbian unifloral honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93:3368-3376, 2013.

Kelly S, Christopher B, Hilkert A: *Isotopic-Spectroscopic Technique: STable Isotope-Ratio Mass Spectrometry (IRMS).* Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition), Academic Press, 2018.

Kelly S, Heaton K, Hoogewerff J: Tracing the geographical origin of food: The application of multi-isotope analysis. *Trends in Food Science and Technology*, 16:555-567, 2005.

Kelly S: *Using sTable isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in food authentication and traceability.* Food Authenticity and Traceability, Woodhead Publiscing, UK, 156-183, 2003.

Kenjerić D, Primorac Lj, Mandić ML, Bubalo D, Perl Pirički A, Flanjak I: Dalmatian sage (*Salvia officinalis* L.) honey characterisation. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau,* 10:479-484,2006.

Krell R: *Value added products from beekeeping*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1996.

Kropf U, Golob T, Nečemer M, Kump P, Korošec M, Bartoncelj J, Ogrinc N: Carbon and Nitrogen Natural STable Isotopes in Slovene Honey: Adulteration and Botanical and Geographical Aspects. Journal of Food Chemistry, 58:12794-12803, 2010.a

Kropf U, Jamnik M, Bartoncelj J, Golob T: Linear Regression Model of the Ash Mass Fraction and Electric conductivity for Slovenian Honey. *Food Technol. Biotechnol.*, 46:335-340, 2008.

Kropf U, Korošec M, Bartoncelj J, Ogrinc N, Nečemer M, Kump P, Golob T: Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. *Food Chemistry* 121, 839-846, 2010.b

Lazarević KB, Andrić F, Trifković J, Tešić Ž, Milojković-Opsenica D: Characterisation of Serbian unifloral honeys according to their physicochemical parameters. *Food Chemistry*, 132:2060-2064, 2012.

Li A: Determination of the geographical origin of rice using sTable isotope ratio and multi-element analyses. *Magistarski rad.* The University of York, York, 2011.

Louveaux J, Maurizio A, Vorwohl G: MEthods of melissopalynology. *Bee World* 59:139-158, 1978.

Luque SS, Mato I, Huidobro JF, Simal-Lozano J, Sancho MT: Rapid determination of minority organic acids in honey by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 955:207-214,2002.

Madejczyk M, Balakiewicz D: Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral content using ICP-MS and F-AAS/AES. *Analytica Chimica Acta,* 617:11-17, 2008.

Madejczyk M, Balakiewicz D: Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral content using ICP-MS and F-AAS/AES. *Analytica Chimica Acta* 617:11-17, 2008.

Martin GJ, Mazure M, Jouitteau C, Martin YL, Aguile L, Allain P: Characterisation of the Geographic Origin of Bordeaux Wines by a Combined Use of Isotopic and Trace Element Measurements. *Am. J. Enol. Vitic*., 50:409-417, 1999.

Mato I, Huidobro JF, Simal-Lozano J, Sancho MT: Analytical MEthods for the Determination of Organic Acids in Honey. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 3:11, 2007.

Meier-Augenstein W, Kemp HF: STable Isotope Analysis: General Principles and Limitations. Wiley's Encyclopaedia of Forensic Science 2nd Ed., Jamieson A I Moenssens A, Wiley-Blackwell, 1-15, 2012.

Merin U, Bernstein S, Rosenthal I: A parameter for quality of honey. *Food Chemistry.* 63:241-242, 1998.

Milojković Opsenica D, Lušić D, Tešić Ž: Modern analytical techniques in the assessment of the authenticity of Serbian honey. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 66:233-241, 2015.

Ministarstvo poljoprivrede: *Pravilnik o medu.* Narodne novine, 53/15, 2015.

Ministarstvo poljoprivrede: *Pravilnik o izmjenama pravilnika o medu,* 47/17, 2017.

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

Montanari S: STable Isotope Ecology of Vertebrates in Arid Environments: Archives of Environment and Climate in the Fossil Record. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 32:144-144, 2012.

Mook WG: Environmental Isotopes in The Hydrological Cycle, Principles and Applications. Pradeep Aggarwal, International Atomic Energy Agency, Austria, 2001.

Muccio Z, Jackson GP: Isotope ratio mass spectrometry. The Royal Society of Chemistry, 134:213-222.

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

Nakashita R, Suzuki Y, Akamatsu F, Iizumi Y, Korenaga T, Chikaraishi Y: STable carbon, nitrogen, and oxygen isotope analysis as a potential tool for verifying geographical origin of beef. *Analytica Chimica Acta*, 617:148-152, 2008.

Oddo L, Bogdanov S: Determination of honey botanical origin: problems and issues. *Apidologie*, 35:S2-S3, 2004.

Padovan GJ, Jong D.D., Rodrigues LP, Marchini JS: Detection of adulteration of commercial honey samples by the $^{13}C/^{12}C$ isotopic ratio. Food Chemistry, 82:633-636, 2003.

Padovan GJ, Rodrigues LP, Leme IA, Jong DD, Marchini JS: Presence of C4 Sugars in Honey Samples Detected by The Carbon Isotope Ratio Measured by IRMS. *Eurasian Journal of Analyrical Chemistry*, 2:134-141, 2007.

Pang GF, Fan CL, Cao YZ, Zhang JJ, Li XM, Li ZY, Jia GQ: Study on distribution pattern of sTable carbon isotope ratio of Chinese honeys by isotope ratio mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86:315-319, 2006.

Pascual-Maté A, Osés SM, Fernández-Muiño MA, Sancho MT: Methods of analysis of honey. *Journal of Apicultural Research*, 57:38-74, 2018.

Persano Oddo L, Piazza MG, Sabatini AG, Accorti M: Characterisation of unifloral honeys. *Apidologie,* 26:453-465. 1995.

Persano Oddo L, Piro R: Main European unifloral honey:descriptive sheet. *Apidologie,* 35:38-81, 2004.

Piotraszewska-Pajak A: Sugar composition of nectar honey. *Zywnosc* 8:89-100, 2001.

Pohl P: Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. Trend in Analytical Chemistry, 28:117-128, 2009.

Primorac Lj, Flanjak I, Kenjerić D, Bubalo D, Topolnjak Z: Specific Ratio and Carbohydrate Profile of Croatian Unifloral Honeys. *Czech journal of food sciences.* 29:515:519, 2011.

Primorac Lj, Flanjak I, Kenjerić D, Bubalo D, Novak I: Physicochemical parameters of winter savory (*Satureja montana* L.) honey. *Agronomski glasnik,* 245-254,2013.

Resende Ribeiro RO, Teixeira Mársico E, Carneiro CS, Siqueira Simoes J, Ferreira MS, Oliveira de Jesus EF, Almeida E, Conte Junior CA: Seasonal variation in trace and minor

elements in Brazilian honey by total reflection X-ray fluorescence. *Environ Monit Assess* 69:1-8, 2015.

Rummel S, Hoelzl S, Horn P, Rossmann A, Schlicht C: The combination of sTable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}Sr/^{86}Sr$ for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chemistry*, 118:890-900, 2010.

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

Ruoff K: Authentication of the Botanical Origin of Honey. *Doktorska disertacija.* ETH Zurich, Zurich, 2006.

Sanz ML, Sanz J, Martínez-Castro I: Gas chromatographic-mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of dasaccharides and trisaccharides in honey. *Journal of Chromatography A*, 1059:143-148, 2004.

Scampicchio M, Mimmo T, Capici C, Huck C, Innocente N, Drusch S, Cesco S: Identification of Milk Origin and Process-Induced Changes in Milk by STable Isotope Ratio Mass Spectrometra. *Agricultural and Food Chemistry*, 60:11268-11273, 2012.

Schellenberg A, Chmielus S, Schlicht C, Camin F, Perini M, Bontempo L, Heinrich K, Kelly SD, Rossmann A, Thomas F, Jamin E, Horacek M: Multielement sTable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry* 121:770-777, 2010.

Serrano S, Villarejo M, Espejo R, Jodral M: Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. *Food Chemistry*, 87:619-625, 2004.

Silva LR , Videira R, Monteiro AP, Valentão P, Andrade PB: Honey from Luso region (Portugal): Physicochemical characteristics and mineral contents. *Microchemical Journal* 93:73-77, 2009.

Simsek A, Bilsel M, Goren AC: $^{13}C/^{12}C$ pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS. *Food Chemistry*, 130:1115-1121, 2012.

Soares S, Amaral JS, Oliviera MBPP, Mafra I: A Comprehensive Review on the Main Honey Authenticity Issues: Production and Prigin. Food Science and Food Safety, 16:1072—1100, 2017.

Sobrino-Gregorio L, Bataller R, Soto J, Escriche I: Monitoring honey adulteration with sugar syrups using an automatic pulse voltammetric electronic tongue. *Food Control*, 91:254-260, 2018.

Szczęsna T, Rybak-Chmielewska H, Waś E, Kachaniuk K, Teper D: Characterisation of Polish honeys. I Rape honey (*Brassica napus* L. var *Oleifera* Metzger). *Journal of Apicultural Science*, 55:111-119.

Šarić G, Matković D, Hruškar M, Vahčić N: Characterisation and Classification of Croatian Honey by Physicochemical Parameters. Food Technology and Biotechnology, 46:355-367, 2008.

Škenderov S, Ivanov C*: Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje*. Nolit, Beograd, 1986.

Taha EKA, Kahtani SA, Taha R: Protein content and aminoacids composition of bee-pollens from major floral sources in Al-Ahsa, eastern Saudi Arabia. Saudi Journal of Biological Sciences, 26:232-237, 2019.

Terrab A, Recamales AF, Hernanz D, Heredia FJ: Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral content. *Food Chemistry,* 88:537-542, 2004.

Thrasyvoulou A, Tananaki C, Gorasa G, Karazafiris E, Dimou M, Liolios V, Kanelis D, Gounari S: Legislation of honey criteria and standards. *Journal of Apicultural Research*, 57:88-89, 2018.

The 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.

Tuzen M, Silici S, Mendil D, Soylak M: Trace elements levels in honey from different regions of Turkey. *Food Chemistry*, 103:325-330, 2007.

Uršulin-Trstenjak N: Makro i mikro elementi u karakterizaciji bagremovog meda. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2012.

Uršulin-Trstenjak N, Levanić D, Primorac Lj, Bošnir J, Vahčić N, Šarić G: Mineral profile of Croatian honey and differences due to its geographical origin. Czech Journal of Food Science, 33:156-164, 2015.

Versini G, Camin F, Ramponi M, Dellacassa E: STable isotope analysis in grape products: ^{13}C-based internal standardisation methods to improve the detection of some types of adulteration. *Analytica Chimica Acta*, 563:325-330, 2006.

Vincevica-Gaile Z, Klavins M, Rudovica V, Viksna A: Geographical dissemination of trace and major elements in honey. *Sustainability Today* 167:211-220, 2011.

Vorwohl G: The measurement of the electrical conductivity of honey and the use of the measuring values for honey type determination and as a proof of falsifications with honey from sugar fed bees., *Z. Bienenforsch,* 7:37–47, 1964.

von der Ohe K: CMS Celle's Melissopalynological Collection, 2nd edition, Niedersächsisches Landesinstitut für Bienenkunde, Celle, Germany, 2003.

Von der Ohe W, Dustmann JH, von der Ohe K: Prolin als Kriterium der Reife des Honigs. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 87:383:386, 1991.

Wang J i Li QX: Chemical composition, characterisation and differentiation of honey botanical and geographical origins. *Adventures in Food and Nutrition Research*, 62:89-137, 2011.

White JW, Doner LW: Mass spectrometric detection of high fructose corn syrup in honey by use of 13C/12C ratio: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 61:746-750, 1978.b

White JW, Doner LW: The $^{13}C/^{12}C$ ration in honey. *Journal of Apicultural Research*, 17: 94-99, 1978.a

White JW, Subers MH: Studies on Honey Inhibite.3. Effect of Heat. *Journal of Apiculture Research*, 3:45-50, 1964.

White JW, Winters K, Martin P, Rossmann A: STable Carbon Isotope Ratio Analysis of Honey: Validation of Internal Standard Procedure for Worldwide Application. *Journal of AOAC International* 81:610-619, 1998.

White JW, Winters K: Honey Protein as Internal Standard for STable Carbon Isotope Ratio Detection of Adulteration of Honey. *Journal Association of Official Analytical Chemists* 72: 907-911, 1989.

White JW: Honey. In *The Hive and the Honey Bee*. Dadant&Sons, Hamilton, Illinois, 969 -918, 2000.

White JW: Internal Standard STable Carbon Isotope Ratio Method for Determination of C-4 Plant Sugar in Honey: Collaborative Study, and Evaluation of Improved Protein Preparation Procedure. *Journal of AOAC International* 75:543-548, 1992.

White JW: Methods for determinging carbohydrates, hydroxymethylfurfural, and proline in honey: collaborative study. *Association of Official Analytical Chemists,* 62:515-526., 1979.

WHO: Evaluation of certain contaminants in food. Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Technical Report Series 959, World Health Organisation, 2011., http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44514/WHO_TRS_959_eng.pdf;jsessionid=4E811D3BC001AB209DDF80D84BDB229E?sequence=1 (04.09.2018.)

WHO: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Technical Report Series 940, World Health Organisation, 2007., http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43592/WHO_TRS_940_eng.pdf?sequence=1%20EVALUATION%20OF%20CERTAIN%20FOOD%20ADDITIVES%20AND%20CONTAMINANTS (03.09.2018.)

Won SR, Li DC, Ko SH, Kim JW, Rhee HI: Honey major protein characterisation and its application to adulteration detection. *Food Research International,* 41:952:956, 2008.

Won SR, Li SY, Kim YW, Rhee HI: Immunological characterization of honey major protein and its application. *Food Chemistry*, 113:1334-1338, 2009.

Yucel Y, Sultanoğlu P: Characterization of Hatay honeys according to their multi-element analysis using ICP-OES combined with chemometrics. *Food Chemistry*, 140:231-237, 2013.

Zamora MC, Chirife J: Determination of the water activity change due to crystallisation in honeys from Argentina. *Food Control*, 1:59-64, 2006.

8. PRILOZI

Prilog 1 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od bagrema iz 2014.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
B1	26	17,8	0,16	2,0	10,3
B2	31	14,7	0,11	3,0	8,5
B3	19	15,8	0,19	4,0	14,1
B4	21	17,9	0,18	2,0	19,0
B5	49	17,0	0,11	3,4	10,5
B6	36	15,5	0,13	3,4	11,1
B7	38	15,1	0,13	1,5	12,3
B8	20	17,0	0,14	1,2	19,6
B9	40	16,2	0,11	4,9	13,3
B10	40	16,1	0,15	1,7	14,2
B11	45	16,6	0,13	25,5	12,0
B12	36	16,1	0,17	16,8	9,4
B13	24	18,1	0,21	11,1	21,1
B14	23	17,5	0,22	10,6	31,0
B15	31	14,8	0,19	7,5	14,3
B16	59	17,1	0,16	7,0	12,6
B17	34	18,7	0,13	1,7	10,9

Prilog 2 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od bagrema iz 2015.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
G1	27	15,8	0,11	0,6	8,8
G2	36	15,7	0,11	0,3	12,8
G3	40	15,4	0,10	0,5	8,7
G4	21	14,6	0,11	0,3	11,8
G5	24	15,9	0,14	1,5	22,3
G6	25	14,4	0,11	0,2	13,8
G7	36	15,7	0,12	0,3	10,7
G8	62	15,0	0,11	1,1	9,4
G9	46	15,5	0,11	0,2	8,2
G10	19	14,4	0,13	2,5	16,2
G11	34	16,1	0,11	0,2	11,1
G12	48	16,2	0,11	0,5	9,4
G13	30	16,7	0,10	0,0	10,0
G14	30	15,3	0,12	0,9	13,9
G15	15	15,9	0,12	0,9	10,5
G16	24	15,2	0,13	2,1	14,4
G17	22	15,9	0,13	1,7	11,5
G18	38	14,2	0,12	0,9	11,9
G19	44	17,0	0,10	0,3	8,2
G20	23	16,1	0,11	0,0	16,5
G21	31	15,4	0,11	0,3	8,1
G22	42	16,6	0,13	2,5	13,8
G23	39	16,7	0,11	1,1	8,9
G24	22	14,9	0,12	0,9	18,0
G25	35	18,7	0,12	0,0	12,6
G26	38	15,3	0,11	0,5	11,9
G27	18	16,4	0,15	0,6	13,0
G28	23	20,0	0,10	3,1	8,5
G29	30	14,7	0,12	2,3	9,2

Prilog 3 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od kestena iz 2014.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
K1	80	15,1	1,29	4,0	24,0
K2	93	19,4	1,37	0,0	25,2
K3	86	19,2	1,12	7,8	17,9
K4	81	15,7	1,06	17,7	12,2
K5	83	15,7	1,05	17,7	12,0
K6	83	17,7	1,33	2,0	19,9
K7	98	16,3	1,53	0,8	21,5
K9	98	16,9	1,24	4,3	23,4
K10	98	16,3	1,42	3,0	27,9
K12	88	19,5	1,12	5,1	22,8
K13	83	22,0	1,08	1,7	29,0
K14	95	18,1	1,29	3,5	19,1

Prilog 4 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od kestena iz 2015.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
S1	89	15,0	1,07	3,9	21,3
S2	80	15,2	1,15	0,5	27,6
S3	87	13,9	1,34	1,3	26,2
S4	98	16,9	1,17	0,6	19,2
S5	85	14,8	0,94	1,2	31,0
S6	96	16,6	0,90	1,5	24,5
S7	86	17,2	1,00	0,3	25,4
S8	96	16,8	1,31	0,0	24,6
S9	87	14,9	1,07	2,4	20,3
S10	88	15,4	1,05	0,1	21,6
S11	85	16,5	0,87	0,1	23,1
S12	86	17,8	1,30	0,0	18,5
S14	97	20,3	1,65	0,0	27,7
S15	86	17,2	1,06	1,4	22,5

Prilog 5 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od lipe iz 2014.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
L1	28	17,4	0,71	0,0	17,8
L2	19	18,9	0,76	0,0	21,0
L3	13	18,2	0,72	0,0	23,1
L4	54	15,7	0,79	0,0	20,7
L5	32	18,0	0,63	6,0	18,4
L6	41	15,6	0,66	0,0	20,2
L7	48	18,0	0,70	0,0	24,0
L8	48	16,4	0,63	0,0	13,2
L9	15	15,7	0,72	0,0	15,9
L10	22	15,7	0,63	0,0	17,4
L11	33	16,2	0,80	4,3	25,0
L12	17	17,1	0,40	0,4	34,2

Prilog 6 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od lipe iz 2015.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
T1	23	15,5	0,52	0,0	28,0
T2	23	15,7	0,60	0,0	17,8
T3	8	15,5	0,61	0,0	25,5
T4	40	14,2	0,76	7,2	22,6
T5	68	19,2	0,68	0,0	24,8
T6	33	16,5	0,58	0,0	16,9
T7	22	17,7	0,62	0,0	21,9
T8	14	18,0	0,49	0,0	31,6
T9	62	18,2	0,63	0,0	21,0
T10	11	17,3	0,82	0,0	27,0
T11	10	17,1	0,36	4,1	25,7
T12	27	15,8	0,75	1,1	21,4
T13	22	15,4	0,61	0,2	26,2
T14	18	16,7	0,65	0,0	18,1

Prilog 7 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od uljane repice iz 2014.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
U1	71	19,4	0,24	7,2	16,4
U2	71	19,9	0,27	11,3	10,2
U3	85	16,8	0,19	8,8	17,1
U4	87	16,6	0,20	5,2	16,6
U5	87	18,9	0,23	12,4	15,7
U6	71	19,0	0,28	6,5	24,8
U7	63	17,0	0,27	14,5	17,5
U8	67	18,5	0,32	14,1	17,9
U9	60	18,4	0,26	15,3	15,4

Prilog 8 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od uljane repice iz 2015.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
R1	70	16,4	0,30	6,9	25,3
R2	64	17,4	0,22	3,5	17,4
R3	91	17,7	0,18	4,3	12,2
R4	94	16,5	0,16	4,8	18,7
R5	79	16,7	0,27	4,5	18,0
R6	98	18,4	0,19	8,4	14,7
R7	88	16,6	0,19	8,9	18,0
R8	86	17,3	0,16	3,0	14,0
R9	85	17,6	0,19	3,1	16,2
R10	92	17,5	0,21	7,1	16,9
R11	83	16,4	0,23	3,0	31,0
R12	83	17,3	0,15	5,1	18,6

Prilog 9 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od vriska iz 2014.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
V1	20	16,5	0,35	3,8	27,0
V2	21	16,3	0,23	4,4	21,7
V3	22	17,1	0,26	3,9	31,1
V4	26	17,3	0,24	3,4	20,4
V5	25	16,4	0,25	5,1	27,8
V6	37	18,8	0,20	2,7	20,0
V7	40	18,6	0,30	3,5	29,9
V8	21	18,2	0,28	4,6	28,5
V9	50	16,8	0,51	3,7	41,7
V10	27	18,2	0,27	8,6	17,9
V11	63	15,8	0,20	7,0	23,4

Prilog 10 Fizikalno-kemijske karakteristike i udio peludi u medu od kadulje iz 2015.

Oznaka uzorka	Udio peludi [%]	Udio vode [%]	Električna provodnost [mS/cm]	Udio HMF [mg/kg]	Dijastaza [DN]
D1	27	15,0	0,20	4,5	13,1
D2	19	15,7	0,22	2,0	16,9
D3	13	15,5	0,23	5,8	16,4
D4	21	14,9	0,20	0,5	11,1
D5	19	16,0	0,31	1,8	32,9
D6	12	15,8	0,23	4,5	27,6
D7	10	15,3	0,27	8,7	11,4
D8	13	17,2	0,39	3,9	20,3
D9	9	15,0	0,40	4,5	25,4
D10	12	14,5	0,43	1,7	26,0
D11	10	14,5	0,26	4,0	24,0
D12	11	15,4	0,51	3,6	27,8
D13	9	17,1	0,35	2,3	29,6

Prilog 11 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od bagrema iz 2014.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
B1	0,1	44,7	26,8	0,1	1,1	1,2	0,1	1,7
B2	0,1	42,8	27,0	0,0	2,1	2,0	0,1	1,6
B3	0,1	44,9	27,2	0,1	1,3	1,4	0,0	1,7
B4	0,1	43,9	27,5	0,1	1,0	0,7	0,1	1,6
B5	0,1	43,7	26,4	0,0	1,9	1,4	0,1	1,7
B6	0,1	43,6	25,6	0,0	1,8	1,7	0,1	1,7
B7	0,2	45,6	25,3	0,1	2,1	1,6	0,1	1,8
B8	0,2	44,6	27,0	0,1	2,0	1,1	0,0	1,7
B9	0,1	43,5	24,4	0,0	2,5	1,9	0,0	1,8
B10	0,1	44,4	26,6	0,1	1,4	1,5	0,1	1,7
B11	0,1	43,0	25,7	0,1	1,7	1,6	0,1	1,7
B12	0,2	43,4	25,5	0,1	0,7	1,8	0,1	1,7
B13	0,1	43,2	26,4	0,1	1,0	0,6	0,1	1,6
B14	0,1	42,8	26,7	0,1	1,0	0,6	0,1	1,6
B15	0,0	43,7	26,0	0,0	1,6	1,5	0,2	1,7
B16	0,1	44,1	26,3	0,0	1,4	1,2	0,1	1,7
B17	0,2	43,9	27,2	0,1	1,0	1,0	0,1	1,6

Prilog 12 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od bagrema iz 2015.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
G1	0,0	40,3	26,8	2,8	4,4	0,2	0,0	1,5
G2	0,0	43,9	24,7	1,7	4,4	0,2	0,0	1,8
G3	0,0	43,2	24,1	1,6	4,5	0,2	0,1	1,8
G4	0,0	43,0	24,4	3,6	4,9	0,2	0,0	1,8
G5	0,0	44,2	26,3	0,2	4,4	1,8	0,1	1,7
G6	0,0	43,1	24,5	1,0	4,7	2,7	0,1	1,8
G7	0,0	42,8	24,5	1,5	4,4	2,6	0,1	1,7
G8	0,0	42,7	23,0	2,7	4,7	3,2	0,2	1,9
G9	0,0	42,0	23,6	3,5	4,7	3,3	0,1	1,8
G10	0,0	44,9	25,4	0,5	4,7	2,4	0,1	1,8
G11	0,0	44,5	25,7	0,7	5,0	2,4	0,2	1,7
G12	0,0	43,2	25,2	1,5	5,0	2,7	0,1	1,7
G13	0,0	43,5	25,1	0,8	4,3	2,5	0,1	1,7
G14	0,0	43,9	25,0	0,4	4,7	2,5	0,2	1,8
G15	0,0	42,3	26,2	1,2	4,9	2,5	0,1	1,6
G16	0,0	43,6	24,7	0,4	4,7	2,6	0,2	1,8
G17	0,0	43,4	24,5	1,0	4,3	2,7	0,2	1,8
G18	0,0	42,9	23,4	1,1	4,8	3,5	0,2	1,8
G19	0,0	42,9	24,5	0,9	3,9	2,5	0,2	1,7
G20	0,0	43,1	25,4	0,5	4,6	2,3	0,2	1,7
G21	0,0	42,8	23,6	1,8	4,6	2,9	0,2	1,8
G22	0,0	44,0	26,5	0,2	4,3	1,7	0,1	1,7
G23	0,0	43,2	25,2	0,3	4,2	1,9	0,2	1,7
G24	0,0	43,2	24,4	1,0	4,4	2,7	0,2	1,8
G25	0,0	42,2	26,6	0,2	3,7	1,3	0,1	1,6
G26	0,0	42,7	23,9	1,6	4,4	2,9	0,2	1,8
G27	0,0	42,3	24,9	0,2	4,5	1,9	0,2	1,7
G28	0,0	42,2	25,9	0,1	3,4	1,2	0,1	1,6
G29	0,0	42,6	24,1	2,7	5,0	2,7	0,2	1,8

Prilog 13 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od lipe iz 2014.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
L1	0,0	36,0	30,4	0,0	1,3	0,2	0,1	1,2
L2	0,0	35,6	30,6	0,0	1,3	0,0	0,1	1,2
L3	0,1	37,1	32,9	0,0	1,1	0,0	0,1	1,1
L4	0,0	38,0	32,2	0,0	2,5	0,2	0,1	1,2
L5	0,1	38,0	31,7	0,0	1,4	0,2	0,1	1,2
L6	0,1	37,3	30,5	0,0	1,7	0,5	0,1	1,2
L7	0,1	36,904	31,5	0,0	1,3	0,0	0,1	1,2
L8	0,2	36,323	29,5	0,0	1,9	0,1	0,1	1,2
L9	0,1	35,548	29,0	0,1	2,2	0,6	0,4	1,2
L10	0,2	36,741	30,6	0,0	1,7	0,4	0,1	1,2
L11	0,2	37,605	32,5	0,0	2,0	0,2	0,1	1,2
L12	0,1	38,305	32,2	0,0	1,0	0,1	0,0	1,2

Prilog 14 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od lipe iz 2015.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
T1	0,4	39,2	29,8	0,3	4,6	0,1	0,0	1,3
T2	0,2	38,5	28,5	0,5	4,6	0,1	0,1	1,4
T3	0,3	39,5	28,5	0,1	4,9	0,1	0,1	1,4
T4	0,4	39,1	31,9	0,2	4,9	0,0	0,0	1,2
T5	0,6	36,6	28,0	0,0	5,3	0,1	0,0	1,3
T6	0,6	37,7	29,9	0,2	4,8	0,1	0,0	1,3
T7	0,4	38,0	30,3	0,0	5,1	0,1	0,1	1,3
T8	0,4	38,7	29,4	0,0	5,0	0,1	0,0	1,3
T9	0,6	37,3	28,3	0,0	5,1	0,1	0,1	1,3
T10	0,3	37,5	28,5	0,0	5,0	0,1	0,1	1,3
T11	0,2	40,4	29,0	0,1	4,4	0,1	0,1	1,4
T12	0,5	37,9	29,9	0,5	5,2	0,2	0,1	1,3
T13	0,4	39,8	28,9	0,1	4,5	0,1	0,1	1,4
T14	0,5	38,4	31,2	0,1	5,0	0,0	0,1	1,2

Prilog 15 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od kestena iz 2014.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
K1	0,2	44,6	27,6	0,2	3,4	0,2	0,0	1,6
K2	0,4	40,3	25,6	0,0	3,5	0,1	0,1	1,6
K3	0,0	40,6	24,5	0,0	3,7	0,1	0,0	1,7
K4	0,2	42,4	28,8	0,2	3,3	0,5	0,0	1,5
K5	0,2	42,3	29,0	0,2	3,4	0,5	0,1	1,5
K6	0,3	38,6	24,0	0,0	6,5	2,0	0,1	1,6
K7	0,0	41,9	26,0	0,1	3,6	0,1	0,1	1,6
K9	0,2	41,1	27,6	0,1	3,4	0,0	0,1	1,5
K10	0,2	41,6	27,3	0,1	3,4	0,0	0,1	1,5
K12	0,0	39,8	27,9	0,1	2,8	0,1	0,1	1,4
K13	0,0	39,2	26,9	0,0	2,6	0,1	0,0	1,5
K14	0,2	40,6	27,1	0,1	2,7	0,1	0,1	1,5

Prilog 16 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od kestena iz 2015.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
S1	0,0	39,8	24,4	0,0	5,3	4,3	0,1	1,6
S2	0,1	36,8	25,0	0,0	5,6	5,4	0,2	1,5
S3	0,1	41,7	26,8	0,0	5,1	2,2	0,0	1,6
S4	0,1	43,0	25,5	0,0	5,1	1,3	0,0	1,7
S5	0,0	43,9	25,9	0,1	4,8	0,9	0,0	1,7
S6	0,1	44,8	26,2	0,1	4,7	0,8	0,0	1,7
S7	0,1	40,1	24,6	0,0	5,0	3,3	0,1	1,6
S8	0,0	42,2	26,9	0,2	4,7	1,0	0,5	1,6
S9	0,0	40,8	25,1	0,0	3,4	1,1	0,1	1,6
S10	0,0	42,9	26,1	0,1	4,8	2,4	0,1	1,6
S11	0,0	41,4	26,0	0,0	5,0	1,9	0,1	1,6
S12	0,1	39,7	24,7	0,0	5,0	2,9	0,1	1,6
S14	0,4	39,6	24,4	0,0	3,3	0,4	0,0	1,6
S15	0,0	36,6	24,8	0,0	5,7	4,9	0,2	1,5

Prilog 17 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od uljane repice iz 2014.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
U1	0,2	36,8	37,3	0,1	0,7	0,7	0,0	1,0
U2	0,0	37,3	36,2	0,1	0,6	0,0	0,0	1,0
U3	0,0	39,0	39,2	0,1	0,7	0,0	0,0	1,0
U4	0,0	39,4	39,8	0,1	0,6	0,0	0,0	1,0
U5	0,2	38,0	37,3	0,1	0,8	0,0	0,0	1,0
U6	0,1	37,7	37,3	0,1	0,8	0,0	0,0	1,0
U7	0,0	40,5	35,9	0,0	0,7	0,1	0,0	1,1
U8	0,2	39,6	36,4	0,1	0,7	0,0	0,0	1,1
U9	0,1	38,4	35,0	0,1	0,7	0,0	0,0	1,1

Prilog 18 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od uljane repice iz 2015.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
R1	0,0	38,5	35,2	0,0	2,5	0,2	0,0	1,1
R2	0,0	38,1	35,5	0,0	2,4	0,2	0,0	1,1
R3	0,0	38,0	36,9	0,0	2,0	0,1	0,0	1,0
R4	0,0	38,0	36,3	0,0	2,4	0,2	0,0	1,0
R5	0,0	38,4	36,4	0,0	2,4	0,2	0,0	1,1
R6	0,0	38,0	35,7	0,0	2,0	0,0	0,0	1,1
R7	0,0	38,8	38,3	0,0	2,4	0,0	0,0	1,0
R8	0,0	40,4	31,4	0,0	2,8	0,8	0,1	1,3
R9	0,0	39,5	32,8	0,0	3,0	0,3	0,0	1,2
R10	0,0	37,9	35,2	0,0	4,3	0,2	0,0	1,1
R11	0,0	38,1	37,2	0,0	1,8	0,2	0,0	1,0
R12	0,0	36,8	36,4	0,0	3,7	0,1	0,0	1,0

Prilog 19 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od vriska iz 2014.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
V1	0,0	42,4	28,0	0,1	5,2	0,3	0,1	1,5
V2	0,0	44,3	28,8	0,2	4,4	0,8	0,0	1,5
V3	0,0	43,0	27,9	0,1	4,3	0,1	0,1	1,5
V4	0,0	43,3	28,3	0,2	4,2	0,1	0,1	1,5
V5	0,0	42,6	28,3	0,1	3,0	0,5	0,1	1,5
V6	0,0	43,3	27,4	0,1	2,8	0,5	0,1	1,6
V7	0,0	42,5	27,8	0,1	3,3	0,4	0,1	1,5
V8	0,0	41,6	28,9	0,1	3,1	0,5	0,1	1,4
V9	0,2	41,6	27,9	0,1	3,8	0,8	0,1	1,5
V10	0,0	43,4	26,3	0,1	3,1	0,8	0,1	1,7
V11	0,2	45,4	28,5	0,4	3,0	0,6	0,1	1,6

Prilog 20 Rezultati određivanja udjela šećera (%) u medu od kadulje iz 2015.

Uzorak	Ksiloza	Fruktoza	Glukoza	Saharoza	Maltoza	Melecitoza	Rafinoza	F/G
D1	0,2	41,0	27,9	0,6	4,7	2,1	0,1	1,5
D2	0,6	41,7	26,8	0,3	4,3	2,3	0,1	1,6
D3	0,5	41,6	26,2	0,5	4,2	2,3	0,1	1,6
D4	0,0	40,1	24,3	3,7	4,9	3,8	0,1	1,6
D5	0,0	41,7	27,6	0,1	4,4	1,5	0,1	1,5
D6	0,1	42,7	26,6	0,1	4,5	1,1	0,1	1,6
D7	0,0	40,6	25,9	0,5	4,9	2,4	0,1	1,6
D8	0,0	41,0	27,2	0,1	4,4	1,1	0,0	1,5
D9	0,3	41,4	26,9	0,1	4,7	1,6	0,3	1,5
D10	0,1	41,0	26,4	0,3	5,3	2,2	0,1	1,6
D11	0,7	42,1	27,3	0,5	4,5	1,2	0,0	1,5
D12	0,0	40,1	27,0	0,2	5,2	3,2	0,1	1,5
D13	0,0	41,1	27,5	0,1	4,4	0,8	0,0	1,5

Prilog 21 Količina makro i mikro elemenata u medu od bagrema iz 2014.

Oznaka uzorka	**B** [mg/kg]	**Ba** [mg/kg]	**Ca** [mg/kg]	**Cu** [mg/kg]	**Fe** [mg/kg]	**K** [mg/kg]	**Mg** [mg/kg]	**Mn** [mg/kg]	**Na** [mg/kg]	**P** [mg/kg]	**S** [mg/kg]	**Zn** [mg/kg]
B1	2,1	0,1	8,8	3,6	3,4	227,9	3,1	0,1	2,3	29,7	1,3	15,5
B2	2,4	0,1	14,2	0,6	0,5	165,5	4,8	0,1	1,7	31,2	0,9	3,0
B3	2,5	0,1	15,3	0,8	0,4	326,9	6,1	0,2	3,9	41,4	4,8	0,5
B4	2,2	0,1	12,7	0,9	0,5	263,6	5,3	0,1	3,6	42,1	6,7	1,0
B5	1,7	0,1	12,2	1,1	0,4	162,3	3,6	0,2	0,9	28,9	0,2	0,6
B6	2,3	0,1	12,8	1,1	3,5	205,4	4,7	0,2	2,3	33,2	1,7	0,5
B7	1,4	0,1	7,8	0,9	0,6	174,2	2,5	0,1	1,4	25,0	0,2	0,9
B8	3,2	0,2	17,8	1,1	1,0	188,6	4,7	0,2	2,6	30,6	3,1	9,6
B9	2,0	0,1	9,9	0,6	2,4	167,6	2,9	0,1	1,5	32,8	0,2	0,8
B10	1,8	0,1	9,1	0,6	1,0	213,9	4,1	0,2	1,6	34,7	2,5	0,7
B11	1,8	0,1	11,2	0,9	0,4	182,7	3,2	0,1	1,8	32,9	1,4	1,1
B12	1,7	0,1	9,6	0,7	1,1	240,0	4,1	0,1	2,5	34,9	1,9	1,9
B13	2,3	0,1	11,7	0,8	0,4	253,5	4,3	0,1	3,5	38,0	3,4	0,6
B14	2,5	0,1	16,6	1,0	0,4	267,2	5,4	0,1	5,8	46,6	7,7	1,2
B15	2,2	0,1	13,3	1,2	1,1	340,2	5,0	0,2	2,8	36,6	2,2	1,4
B16	1,8	0,1	8,1	0,6	0,3	241,7	4,7	0,1	2,5	34,6	0,7	0,3
B17	2,3	0,1	6,8	0,6	0,3	151,9	2,1	0,2	2,5	25,2	0,2	4,4

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,033; Ba 0,004; Ca 0,017; Cu 0,015; Fe 0,015; K 2,462; Mg 0,001; Mn 0,003; Na 0,005; P 0,064; S 0,154; Zn 0,002)

Prilog 22 Količina makro i mikro elemenata u medu od bagrema iz 2015.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
G1	2,6	<GD	5,5	0,2	0,1	100,7	2,3	0,1	18,7	27,4	2,5	0,0
G2	2,6	<GD	18,5	2,3	0,2	112,1	2,1	0,1	17,1	26,8	3,4	2,5
G3	2,2	<GD	9,9	43,9	0,2	99,2	2,4	0,1	16,7	19,6	0,3	37,7
G4	2,4	<GD	9,1	11,3	1,9	111,8	2,7	0,2	16,1	35,3	1,1	22,2
G5	2,4	<GD	10,7	7,7	1,2	129,0	1,6	0,1	17,7	25,8	4,8	6,8
G6	3,2	<GD	9,3	4,1	0,2	112,8	2,8	0,1	16,3	37,9	4,7	4,0
G7	1,8	<GD	7,2	3,7	2,0	132,7	2,3	0,2	18,0	28,9	3,8	4,9
G8	2,0	<GD	6,8	2,9	13,3	108,6	1,8	0,2	18,6	24,8	2,9	3,0
G9	2,2	<GD	5,4	0,8	0,2	106,4	2,1	0,1	16,7	28,8	2,2	1,8
G10	2,3	<GD	7,6	1,0	0,2	113,4	2,0	0,0	16,8	28,7	2,9	9,0
G11	1,8	<GD	7,1	2,2	3,1	109,7	1,5	0,1	17,4	26,6	2,4	3,0
G12	1,5	<GD	6,5	1,2	1,9	110,5	2,2	0,1	19,1	30,0	3,3	4,5
G13	2,1	<GD	6,1	1,5	2,6	91,7	2,0	0,1	17,6	22,3	0,6	12,4
G14	2,1	<GD	6,1	1,5	0,2	122,7	1,4	0,1	19,3	21,6	2,6	3,0
G15	2,2	<GD	10,6	1,5	0,2	116,5	3,2	0,2	17,5	31,4	3,3	6,3
G16	1,8	<GD	5,8	1,1	0,2	133,8	1,7	0,1	17,6	25,1	4,3	4,2
G17	1,3	<GD	5,9	1,2	0,5	112,4	2,2	0,1	18,4	31,0	3,3	4,8
G18	1,9	<GD	6,8	1,7	0,2	117,9	1,6	0,1	17,5	27,2	2,1	7,7
G19	1,2	<GD	3,1	0,4	0,4	94,7	1,8	0,1	17,4	24,3	1,6	0,6
G20	2,1	<GD	8,2	0,3	0,1	115,0	2,3	0,1	16,5	27,4	4,2	1,2
G21	1,6	<GD	11,0	0,8	0,1	115,9	2,7	0,1	17,2	27,2	4,0	3,4
G22	1,9	<GD	3,8	0,6	0,2	126,2	1,8	0,1	16,6	22,3	2,8	7,3
G23	1,5	<GD	71,0	1,1	1,3	109,8	4,5	0,1	17,6	23,7	3,2	8,7
G24	1,4	<GD	32,2	1,1	0,2	104,9	2,7	0,1	18,9	23,3	2,4	9,7
G25	2,5	<GD	21,3	0,9	0,2	114,5	3,4	0,1	18,5	5,2	3,7	9,9
G26	0,9	<GD	7,1	0,8	0,2	100,0	2,0	0,2	15,9	22,9	0,8	9,2
G27	1,5	<GD	15,3	1,1	13,0	142,8	2,2	0,2	18,4	21,1	4,8	5,9
G28	1,4	<GD	8,7	9,0	0,2	95,8	2,1	0,2	14,5	15,4	3,4	0,0
G29	1,4	<GD	8,6	5,7	0,2	138,5	2,8	0,2	18,1	27,2	4,9	1,5

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,067; Ba 0,012; Ca 0,058; Cu 0,027; Fe 0,163; K 0,051; Mg 0,012; Mn 0,011; Na 0,033; P 0,191; S 0,274; Zn 0,007)

Prilog 23 Količina makro i mikro elemenata u medu od kestena iz 2014.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
K1	3,0	0,5	161,8	2,2	1,1	3001,5	39,5	15,3	9,9	63,0	26,4	1,9
K2	48,1	0,9	112,0	3,1	0,9	3063,8	26,6	15,2	6,2	51,0	17,8	2,4
K3	2,7	0,9	149,3	2,0	3,0	2405,6	38,3	25,0	8,6	51,4	19,6	1,2
K4	3,1	0,6	149,2	2,0	2,3	2459,0	28,9	12,1	8,9	64,9	23,4	1,3
K5	2,8	0,5	143,8	7,6	2,0	2403,8	27,8	11,6	8,8	62,6	22,4	3,9
K6	2,2	0,7	159,7	2,4	1,8	2784,5	47,9	28,2	5,5	62,3	31,3	7,7
K7	1,8	0,5	151,9	3,0	1,4	3486,1	50,7	32,0	5,3	58,1	24,3	1,3
K9	1,7	0,4	136,2	2,8	1,3	2684,8	43,8	22,2	7,5	61,0	21,1	1,5
K10	2,0	0,5	153,9	3,4	2,3	3107,3	45,0	27,7	7,0	59,3	25,2	1,5
K12	3,1	0,7	140,6	1,3	1,4	2310,9	42,1	21,6	8,6	55,6	17,2	1,7
K13	1,7	0,7	114,7	1,2	1,7	2149,4	31,9	20,7	7,2	56,4	14,6	0,7
K14	1,7	0,5	170,0	0,9	1,1	2682,7	39,7	14,0	8,5	47,6	18,2	1,7

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,033; Ba 0,004; Ca 0,017; Cu 0,015; Fe 0,015; K 2,462; Mg 0,001; Mn 0,003; Na 0,005; P 0,064; S 0,154; Zn 0,002)

Prilog 24 Količina makro i mikro elemenata u medu od kestena iz 2015.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
S1	1,8	<GD	140,6	0,7	5,9	2230,5	28,6	25,6	21,4	85,3	40,9	0,4
S2	1,5	<GD	111,6	0,9	2,0	1669,0	40,0	12,4	23,0	139,5	56,0	0,9
S3	1,4	<GD	175,8	1,1	1,9	2393,2	30,8	12,1	28,0	145,1	46,4	1,4
S4	1,8	<GD	138,0	0,9	2,6	1985,5	39,5	18,6	23,3	86,0	39,0	0,9
S5	1,5	<GD	148,3	0,5	1,1	1836,9	27,1	14,8	21,9	76,5	32,8	0,4
S6	1,4	<GD	142,8	0,4	2,2	1819,5	25,9	14,1	20,9	75,2	32,5	0,1
S7	1,2	<GD	138,4	0,6	2,4	2025,4	28,8	18,2	22,8	96,8	43,1	0,3
S8	1,1	<GD	135,8	0,5	0,6	1545,9	21,7	13,1	22,4	67,3	31,2	0,6
S9	2,3	<GD	117,5	0,6	2,1	1516,7	19,3	5,9	22,7	67,1	36,4	0,2
S10	1,1	<GD	131,0	0,8	1,4	1778,0	26,6	25,1	21,9	65,3	30,4	1,2
S11	1,2	<GD	83,4	0,4	1,6	1432,6	17,7	6,7	20,7	61,0	26,0	0,4
S12	0,9	<GD	153,2	0,7	1,4	2058,2	29,6	15,0	20,1	66,2	39,9	0,8
S14	1,2	<GD	119,3	0,4	0,4	2589,5	18,7	14,8	17,5	46,9	22,3	0,3
S15	1,4	<GD	130,3	0,9	2,0	1753,6	39,1	14,6	19,4	127,4	52,6	0,5

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,067; Ba 0,012; Ca 0,058; Cu 0,027; Fe 0,163; K 0,051; Mg 0,012; Mn 0,011; Na 0,033; P 0,191; S 0,274; Zn 0,007)

Prilog 25 Količina makro i mikro elemenata u medu od lipe iz 2014.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
L1	1,2	0,0	51,2	2,8	4,4	1555,4	15,7	0,4	4,3	43,4	12,4	1,1
L2	1,2	0,0	87,8	2,3	1,1	1670,0	22,9	1,3	5,5	57,9	16,5	0,9
L3	1,5	0,1	92,6	1,6	1,9	1508,8	17,6	1,6	5,9	42,1	11,3	2,4
L4	2,8	0,0	157,9	6,0	2,4	1674,7	31,1	0,9	12,8	48,5	17,0	8,7
L5	1,5	0,2	119,8	1,6	1,5	1199,3	21,6	2,7	4,8	46,1	11,3	3,3
L6	1,3	<GD	67,0	2,1	0,9	1414,9	11,0	0,7	3,9	32,8	6,9	1,2
L7	2,5	0,6	96,5	24,9	7,3	1464,7	18,6	0,6	5,1	41,4	11,4	9,6
L8	1,1	<GD	48,1	1,5	1,4	1335,3	8,7	0,3	4,0	26,7	3,6	1,8
L9	1,4	<GD	57,5	17,5	11,3	1600,6	28,4	1,7	5,8	60,0	24,2	5,7
L10	1,6	<GD	65,0	1,2	0,8	1383,3	10,6	0,5	4,0	31,2	6,5	2,8
L11	3,0	0,0	152,3	1,1	1,2	1688,9	29,4	0,7	12,0	48,9	16,2	1,3
L12	1,6	<GD	72,4	5,1	1,3	704,3	15,6	0,6	9,0	50,0	8,7	5,2

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,033; Ba 0,004; Ca 0,017; Cu 0,015; Fe 0,015; K 2,462; Mg 0,001; Mn 0,003; Na 0,005; P 0,064; S 0,154; Zn 0,002)

Prilog 26 Količina makro i mikro elemenata u medu od lipe iz 2015.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
T1	0,1	<GD	111,4	1,7	0,2	730,4	12,8	2,0	20,2	45,8	17,1	3,7
T2	0,7	<GD	113,1	2,4	0,6	863,6	18,5	3,3	24,6	71,3	25,0	2,4
T3	1,1	<GD	106,4	5,7	0,4	937,7	20,5	3,2	20,7	6,5	25,0	8,2
T4	2,0	<GD	153,6	3,5	1,0	1242,8	20,3	1,3	22,2	64,2	27,7	2,9
T5	1,2	<GD	85,2	2,9	1,4	1088,5	12,9	0,7	19,4	57,4	26,5	3,0
T6	0,4	<GD	111,0	0,4	0,3	944,2	10,8	2,1	23,4	48,5	17,5	1,1
T7	0,3	<GD	109,1	0,5	0,5	1001,7	11,3	1,4	23,4	52,6	17,7	2,2
T8	0,7	<GD	104,5	0,7	1,5	725,8	13,2	1,8	21,7	58,4	20,6	0,9
T9	1,5	<GD	98,0	2,9	1,2	1063,7	13,2	0,6	20,0	52,9	22,7	13,5
T10	1,2	<GD	145,4	1,1	1,6	1293,8	31,5	5,9	21,4	102,3	39,0	0,9
T11	1,2	<GD	71,7	0,7	6,9	484,3	8,4	0,9	20,6	51,4	14,2	2,3
T12	2,0	<GD	139,0	13,8	3,5	1235,7	22,9	1,4	25,0	78,6	30,4	26,5
T13	1,8	<GD	144,8	0,7	2,0	1082,7	20,7	2,8	24,1	77,6	24,1	1,1
T14	0,1	<GD	124,7	0,5	12,3	1057,2	12,9	1,7	20,6	50,8	16,7	0,6

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,067; Ba 0,012; Ca 0,058; Cu 0,027; Fe 0,163; K 0,051; Mg 0,012; Mn 0,011; Na 0,033; P 0,191; S 0,274; Zn 0,007)

Prilog 27 Količina makro i mikro elemenata u medu od uljane repice iz 2014.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
U1	5,9	<GD	48,3	0,6	1,6	366,1	13,3	0,4	5,4	42,2	12,0	0,4
U2	8,2	<GD	60,3	0,9	0,6	433,4	16,7	0,7	4,4	43,9	10,4	0,6
U3	3,6	<GD	44,4	1,3	0,7	271,8	12,0	0,2	4,0	42,7	11,1	0,8
U4	6,7	<GD	57,2	1,4	0,5	251,4	15,6	0,2	4,5	41,5	13,9	1,3
U5	10,1	<GD	57,7	0,8	1,0	372,6	20,9	0,3	40,2	141,6	21,6	0,9
U6	8,3	<GD	60,8	1,1	1,6	439,1	21,5	0,3	41,9	149,6	26,2	0,8
U7	8,5	<GD	68,1	0,7	1,1	378,8	24,2	0,2	43,3	160,0	30,6	1,2
U8	8,4	<GD	91,9	1,0	1,0	460,1	26,3	0,8	44,6	154,6	30,1	1,1
U9	7,9	<GD	45,5	1,7	0,9	459,2	17,6	0,2	39,8	156,0	17,5	1,0

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,033; Ba 0,004; Ca 0,017; Cu 0,015; Fe 0,015; K 2,462; Mg 0,001; Mn 0,003; Na 0,005; P 0,064; S 0,154; Zn 0,002)

Prilog 28 Količina makro i mikro elemenata u medu od uljane repice iz 2015.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
R1	9,5	<GD	82,5	1,5	0,5	268,6	9,0	0,4	18,2	27,2	15,7	2,4
R2	10,2	<GD	43,2	0,2	0,2	235,5	7,3	0,5	18,8	29,3	13,3	0,0
R3	12,1	<GD	42,5	0,1	1,3	147,5	9,7	0,2	21,4	23,7	11,4	0,0
R4	7,9	<GD	64,2	0,7	0,2	128,5	6,0	0,1	26,6	23,1	12,6	1,4
R5	10,7	<GD	52,2	0,1	0,2	273,2	8,3	0,2	23,6	32,0	12,9	0,0
R6	12,0	<GD	51,6	0,3	38,8	139,7	10,6	0,5	20,2	32,2	14,4	0,0
R7	9,5	<GD	47,5	0,2	0,6	162,0	8,9	0,3	17,8	29,4	13,9	0,2
R8	6,5	<GD	29,9	0,3	0,2	117,1	5,8	0,2	17,1	25,4	9,3	0,0
R9	6,9	<GD	36,2	0,2	5,2	173,0	7,0	0,1	20,3	28,3	11,5	0,0
R10	7,1	<GD	52,1	0,4	1,7	202,8	7,8	0,4	21,4	29,1	14,9	0,5
R11	8,1	<GD	56,9	0,2	1,2	254,6	8,0	0,7	19,5	26,6	15,4	0,0
R12	7,2	<GD	41,4	0,3	0,3	103,3	8,0	0,2	20,2	26,3	12,8	0,0

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,067; Ba 0,012; Ca 0,058; Cu 0,027; Fe 0,163; K 0,051; Mg 0,012; Mn 0,011; Na 0,033; P 0,191; S 0,274; Zn 0,007)

Prilog 29 Količina makro i mikro elemenata u medu od vriska iz 2014.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
V1	2,3	0,0	70,3	1,0	2,4	753,5	14,3	0,2	47,5	138,1	28,1	0,8
V2	1,2	0,0	48,0	0,8	1,7	413,5	6,1	0,3	44,3	109,1	13,4	0,6
V3	1,7	0,1	41,9	1,6	5,0	450,7	8,4	0,7	42,2	117,9	21,1	2,4
V4	1,6	0,1	52,5	3,1	2,0	439,3	7,2	0,3	45,7	123,9	13,6	2,8
V5	1,9	0,1	56,0	2,5	1,6	434,3	5,6	0,1	43,8	115,8	14,2	2,4
V6	1,7	0,1	58,1	3,5	1,6	252,5	4,9	0,2	38,0	105,2	8,4	1,5
V7	1,7	<GD	51,8	1,5	1,5	559,3	11,4	0,2	44,6	134,1	4,1	0,9
V8	2,7	0,1	45,3	1,5	1,7	532,1	11,7	0,1	46,6	129,2	17,4	0,9
V9	2,3	0,0	49,9	9,7	1,8	1105,3	18,4	0,3	49,5	170,4	26,9	23,8
V10	1,4	0,2	47,2	1,9	1,6	489,7	9,6	0,2	50,6	109,4	11,9	0,5
V11	1,2	0,0	56,2	3,0	1,6	244,4	3,7	0,1	41,8	106,1	9,4	2,0

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,033; Ba 0,004; Ca 0,017; Cu 0,015; Fe 0,015; K 2,462; Mg 0,001; Mn 0,003; Na 0,005; P 0,064; S 0,154; Zn 0,002)

Prilog 30 Količina makro i mikro elemenata u medu od kadulje iz 2015.

Oznaka uzorka	B [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	Zn [mg/kg]
D1	62,9	<GD	42,2	1,3	19,4	193,9	4,3	0,3	26,3	12,2	11,8	2,0
D2	34,7	<GD	18,0	0,2	0,2	232,9	2,6	0,1	20,2	12,0	9,1	0,0
D3	24,8	<GD	21,5	0,9	0,2	249,5	3,5	0,1	23,6	21,7	11,2	0,3
D4	19,8	<GD	16,4	0,2	1,1	248,6	1,9	0,1	19,3	7,0	6,8	0,1
D5	17,3	<GD	18,2	40,7	0,2	391,9	3,8	0,2	26,7	17,5	12,5	8,2
D6	14,7	<GD	18,0	26,6	0,2	270,9	2,8	0,1	20,7	20,2	7,3	63,5
D7	14,9	<GD	37,4	68,9	0,2	332,0	3,7	0,2	24,2	10,3	7,2	110,2
D8	13,0	<GD	32,1	5,8	0,3	514,0	7,6	0,3	27,9	33,1	18,0	14,8
D9	10,2	<GD	23,3	0,8	1,3	527,7	12,2	0,2	26,8	41,1	18,9	0,1
D10	8,7	<GD	32,6	0,5	1,1	624,2	7,1	0,5	27,3	32,8	18,4	0,6
D11	8,3	<GD	19,8	6,0	1,3	275,4	3,3	0,1	25,1	21,2	11,0	0,7
D12	8,1	<GD	47,9	0,7	1,7	737,5	12,4	1,9	22,5	53,0	29,6	0,0
D13	7,4	<GD	26,8	0,6	0,4	462,7	4,6	0,2	19,4	27,7	14,3	0,7

GD – granica detekcije mg/kg (B 0,067; Ba 0,012; Ca 0,058; Cu 0,027; Fe 0,163; K 0,051; Mg 0,012; Mn 0,011; Na 0,033; P 0,191; S 0,274; Zn 0,007)

Prilog 31 Količina elemenata u tragovima u medu od bagrema iz 2014.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
B1	0,236	0,232	0,005	<GD	<GD	0,039	0,098	0,043
B2	1,313	0,246	0,007	<GD	<GD	0,039	0,120	<GD
B3	0,384	0,214	0,006	<GD	<GD	0,029	0,026	0,106
B4	0,306	0,252	0,007	<GD	<GD	0,031	<GD	0,027
B5	0,642	0,257	0,006	<GD	<GD	0,037	0,021	0,078
B6	0,332	0,244	0,007	<GD	<GD	0,048	0,018	<GD
B7	0,535	0,231	0,006	<GD	<GD	0,039	0,025	0,034
B8	0,835	0,264	0,019	<GD	<GD	0,030	1,111	0,515
B9	0,585	0,218	0,007	<GD	<GD	0,030	0,203	<GD
B10	0,364	0,234	0,005	<GD	<GD	0,028	0,119	<GD
B11	0,547	0,173	0,006	<GD	<GD	0,029	0,041	0,065
B12	0,395	0,225	0,005	<GD	<GD	0,025	0,078	<GD
B13	0,382	0,157	0,005	<GD	<GD	0,036	0,078	1,900
B14	0,951	0,233	0,006	<GD	<GD	0,035	<GD	0,074
B15	0,385	0,257	0,009	<GD	<GD	0,023	0,018	0,027
B16	0,768	0,233	0,005	<GD	<GD	0,028	<GD	<GD
B17	0,293	0,191	0,010	<GD	<GD	0,036	0,473	0,131

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,028; As 0,056; Cd 0,002; Co 0,018; Cr 0,013; Hg 0,015; Ni 0,012 ;Pb 0,023)

Prilog 32 Količina elemenata u tragovima u medu od bagrema iz 2015.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
G1	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,048	<GD
G2	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,065	<GD
G3	<GD	<GD	0,029	<GD	<GD	<GD	0,983	<GD
G4	<GD	<GD	0,012	<GD	<GD	<GD	0,436	<GD
G5	2,681	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,165	<GD
G6	0,300	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,035	<GD
G7	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,063	<GD
G8	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,052	<GD
G9	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,035	<GD
G10	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,049	<GD
G11	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,045	<GD
G12	<GD	<GD	0,005	<GD	<GD	<GD	0,042	<GD
G13	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,058	<GD
G14	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,029	<GD
G15	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,058	<GD
G16	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,036	<GD
G17	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,062	<GD
G18	<GD	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,038	<GD
G19	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
G20	5,407	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
G21	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,043	<GD
G22	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
G23	15,745	<GD	0,005	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
G24	9,714	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,025	<GD
G25	3,608	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,035	<GD
G26	1,245	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
G27	1,048	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,117	<GD
G28	<GD	<GD	0,012	<GD	<GD	<GD	0,217	<GD
G29	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,075	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,037; As 0,120; Cd 0,003; Co 0,046; Cr 0,056; Hg 0,013; Ni 0,023 ;Pb 0,076)

Prilog 33 Količina elemenata u tragovima u medu od kestena iz 2014.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
K1	1,308	0,193	0,006	<GD	<GD	0,049	0,118	0,065
K2	1,533	0,193	0,007	<GD	<GD	0,044	0,244	0,082
K3	0,910	0,169	0,006	<GD	<GD	0,046	0,035	0,065
K4	1,138	0,242	0,005	<GD	<GD	0,051	0,094	0,054
K5	0,744	0,239	0,004	<GD	<GD	0,049	0,143	0,045
K6	2,858	0,115	0,013	<GD	<GD	0,035	0,769	0,171
K7	1,404	0,180	0,006	<GD	<GD	0,046	0,030	0,089
K9	0,873	0,147	0,009	<GD	<GD	0,036	0,095	0,053
K10	1,355	0,239	0,004	<GD	<GD	0,050	0,047	0,080
K12	2,350	0,190	0,006	<GD	<GD	0,026	0,046	0,068
K13	1,120	0,171	0,004	<GD	<GD	0,034	0,024	0,038
K14	0,782	0,195	0,004	<GD	<GD	0,046	0,019	0,046

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,028; As 0,056; Cd 0,002; Co 0,018; Cr 0,013; Hg 0,015; Ni 0,012 ;Pb 0,023)

Prilog 34 Količina elemenata u tragovima u medu od kestena iz 2015.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
S1	3,347	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,058	<GD
S2	3,078	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,086	<GD
S3	2,649	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,072	<GD
S4	1,711	<GD	<GD	0,08	<GD	<GD	0,079	<GD
S5	1,137	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,057	<GD
S6	1,162	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,051	<GD
S7	3,805	<GD	<GD	<GD	0,083	<GD	0,079	<GD
S8	0,901	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,043	<GD
S9	2,818	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,071	<GD
S10	2,184	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,088	<GD
S11	1,264	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,040	<GD
S12	1,663	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,071	<GD
S14	1,405	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,042	<GD
S15	2,132	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,097	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,037; As 0,120; Cd 0,003; Co 0,046; Cr 0,056; Hg 0,013; Ni 0,023 ;Pb 0,076)

Prilog 35 Količina elemenata u tragovima u medu od lipe iz 2014.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
L1	1,718	0,188	0,007	<GD	<GD	0,058	3,188	0,083
L2	0,920	0,248	0,006	<GD	<GD	0,061	0,031	0,064
L3	2,113	0,197	0,007	<GD	<GD	0,073	0,023	0,041
L4	2,938	0,173	0,029	<GD	0,046	0,069	0,168	0,227
L5	0,596	0,178	0,007	<GD	<GD	0,066	0,071	0,059
L6	0,830	0,234	0,006	<GD	<GD	0,056	0,077	0,086
L7	1,235	0,185	0,018	<GD	<GD	0,048	0,147	0,079
L8	0,604	0,225	0,005	<GD	<GD	0,053	<GD	0,039
L9	4,640	0,234	0,015	<GD	<GD	0,048	0,560	0,092
L10	1,908	0,211	0,005	<GD	<GD	0,045	0,051	<GD
L11	0,728	0,170	0,006	<GD	<GD	0,022	0,034	<GD
L12	0,757	0,229	0,007	<GD	<GD	0,028	0,087	0,032

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,028; As 0,056; Cd 0,002; Co 0,018; Cr 0,013; Hg 0,015; Ni 0,012 ;Pb 0,023)

Prilog 36 Količina elemenata u tragovima u medu od lipe iz 2015.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
T1	7,250	<GD	<GD	<GD	0,069	<GD	0,046	<GD
T2	15,880	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,076	<GD
T3	18,810	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,093	<GD
T4	15,870	<GD	<GD	<GD	0,100	<GD	0,071	<GD
T5	29,990	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,045	<GD
T6	12,610	<GD	<GD	0,094	<GD	<GD	0,041	<GD
T7	13,710	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,103	<GD
T8	14,640	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,063	<GD
T9	24,340	<GD	0,007	<GD	<GD	<GD	0,138	<GD
T10	43,870	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,113	<GD
T11	11,370	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,073	<GD
T12	31,260	<GD	0,010	0,105	<GD	<GD	0,329	<GD
T13	24,670	<GD	0,004	<GD	<GD	<GD	0,121	<GD
T14	11,990	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,054	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,037; As 0,120; Cd 0,003; Co 0,046; Cr 0,056; Hg 0,013; Ni 0,023 ;Pb 0,076)

Prilog 37 Količina elemenata u tragovima u medu od uljane repice iz 2014.

Oznaka uzorka	**Al** [mg/kg]	**As** [mg/kg]	**Cd** [mg/kg]	**Co** [mg/kg]	**Cr** [mg/kg]	**Hg** [mg/kg]	**Ni** [mg/kg]	**Pb** [mg/kg]
U1	1,086	0,208	0,005	<GD	<GD	0,037	0,014	<GD
U2	0,471	0,228	0,006	<GD	<GD	0,026	<GD	0,030
U3	0,562	0,241	0,007	<GD	<GD	0,025	<GD	0,097
U4	0,563	0,304	0,007	<GD	<GD	0,031	0,026	<GD
U5	3,372	0,240	0,010	<GD	0,169	0,031	0,055	0,067
U6	2,898	0,201	0,007	<GD	0,233	0,036	0,058	<GD
U7	2,179	0,224	0,007	<GD	0,179	0,039	0,035	<GD
U8	2,230	0,219	0,009	<GD	0,192	0,041	0,086	<GD
U9	2,282	0,229	0,007	<GD	0,176	0,043	0,046	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,028; As 0,056; Cd 0,002; Co 0,018; Cr 0,013; Hg 0,015; Ni 0,012 ;Pb 0,023)

Prilog 38 Količina elemenata u tragovima u medu od uljane repice iz 2015.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
R1	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,033	<GD
R2	<GD	<GD	<GD	<GD	0,023	<GD	<GD	<GD
R3	<GD	<GD	0,002	<GD	0,028	<GD	<GD	<GD
R4	<GD	<GD	<GD	<GD	0,031	<GD	<GD	<GD
R5	0,589	<GD	0,006	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
R6	<GD	<GD	0,004	<GD	0,030	<GD	0,068	<GD
R7	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
R8	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
R9	0,257	<GD	0,002	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
R10	<GD	<GD	0,004	<GD	0,044	<GD	0,408	<GD
R11	<GD	<GD	0,006	0,051	0,063	<GD	<GD	<GD
R12	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,037; As 0,120; Cd 0,003; Co 0,046; Cr 0,056; Hg 0,013; Ni 0,023 ;Pb 0,076)

Prilog 39 Količina elemenata u tragovima u medu od vriska iz 2014.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
V1	2,252	2,566	0,007	<GD	0,173	0,024	0,030	<GD
V2	2,123	0,179	0,007	<GD	0,183	0,040	0,018	<GD
V3	2,986	0,248	0,008	<GD	0,171	0,028	0,064	0,040
V4	2,396	0,273	0,008	<GD	0,188	0,036	0,190	0,029
V5	2,439	0,295	0,009	<GD	0,163	0,030	0,231	0,064
V6	2,247	0,206	0,011	<GD	0,160	0,031	0,039	0,060
V7	2,257	0,220	0,008	<GD	0,172	<GD	0,032	<GD
V8	2,288	0,256	0,007	<GD	0,178	0,023	1,173	<GD
V9	2,998	0,256	0,027	<GD	0,163	0,031	3,466	0,046
V10	2,695	0,189	0,008	<GD	0,211	0,026	0,030	<GD
V11	2,261	0,232	0,009	<GD	0,165	0,022	0,031	0,027

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,028; As 0,056; Cd 0,002; Co 0,018; Cr 0,013; Hg 0,015; Ni 0,012 ;Pb 0,023)

Prilog 40 Količina elemenata u tragovima u medu od kadulje iz 2015.

Oznaka uzorka	Al [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
D1	<GD	<GD	<GD	<GD	0,062	<GD	0,061	<GD
D2	3,625	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
D3	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
D4	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD
D5	<GD	<GD	0,006	<GD	<GD	<GD	0,348	<GD
D6	<GD	<GD	0,023	<GD	<GD	<GD	0,356	<GD
D7	<GD	<GD	0,115	<GD	<GD	<GD	1,374	0,158
D8	<GD	<GD	0,010	<GD	<GD	<GD	0,384	<GD
D9	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,154	<GD
D10	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,029	<GD
D11	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,033	<GD
D12	0,074	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	0,024	<GD
D13	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD	<GD

GD – granica detekcije mg/kg (Al 0,037; As 0,120; Cd 0,003; Co 0,046; Cr 0,056; Hg 0,013; Ni 0,023 ;Pb 0,076)

Prilog 41 Ukupna količina svih analiziranih mineralnih tvari [mg/kg] u medu

		Bagrem	Kesten	Lipa	Uljana repica	Vrisak	Kadulja
2014.	a	284,8±62,6	3018,3±410,3	1621,7±301,5	620,7±160,9	775,4±279,7	532,5±184,9
	b	270,9	2986,8	1687,5	671,7	697,3	537,9
	c	62,6-407,0	2402,3-3818,2	874,8-1966,5	393,6-822,7	472,1-1465,3	321,5-915,7
2015.	a	189,5±24,4	2231,8±358,0	1251,1±275,1	317,9±72,3	/	/
	b	184,5	2153,8	1272,7	305,7	/	/
	c	146,0-258,5	1653,4-2840,1	674,4-1688,4	212,2-435,7	/	/
skupno	a	224,7±63,5	2594,8±548,3	1422,2±338,9	447,7±191,8	/	/
	b	206,3	2596,4	1424,1	393,6	/	/
	c	146,0-407,0	1653,4-3818,2	674,4-1966,5	212,2-822,7	/	/

a - $\overline{X} \pm SD$; b – median; c - X_{min} - X_{max}

Prilog 42 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od bagrema iz 2014.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
B1	-25,17	-25,05	4,22
B2	-25,85	-25,22	4,39
B3	-25,08	-25,41	3,86
B4	-25,38	-25,79	3,64
B5	-24,71	-24,01	4,73
B6	-24,47	-24,55	4,19
B7	-24,36	-23,93	4,82
B8	-24,90	-24,84	3,55
B9	-24,62	-24,21	4,23
B10	-24,83	-24,65	4,31
B11	-25,70	-25,63	4,24
B12	-25,02	-25,62	3,56
B13	-24,15	-24,19	4,03
B14	-24,66	-24,40	3,17
B15	-24,69	-24,19	2,75
B16	-25,32	-24,12	3,10
B17	-24,77	-23,85	3,93
$\overline{X}$	-24,92	-24,69	3,93
SD	0,46	0,65	0,57
Medijan	-24,83	-24,55	4,03
X_{min}	-25,85	-25,79	2,75
X_{max}	-24,15	-23,85	4,82

Prilog 43 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od bagrema iz 2015.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
G1	-24,95	-25,60	4,74
G2	-25,43	-26,05	3,76
G3	-25,59	-26,72	4,98
G4	-24,99	-24,75	3,99
G5	-24,10	-26,10	3,17
G6	-24,61	-26,44	4,46
G7	-25,23	-25,39	4,20
G8	-26,09	-25,85	3,59
G9	-26,33	-25,86	3,33
G10	-24,87	-24,60	3,83
G11	-25,81	-25,60	2,82
G12	-25,18	-26,05	4,59
G13	-25,16	-26,17	3,83
G14	-24,78	-25,88	2,68
G15	-25,24	-25,17	3,39
G16	-24,68	-24,63	2,74
G17	-25,96	-25,00	1,56
G18	-25,03	-24,34	3,88
G19	-26,46	-25,63	1,96
G20	-25,69	-24,98	2,38
G21	-25,98	-25,19	3,30
G22	-24,92	-24,41	2,55
G23	-25,01	-24,76	3,82
G24	-24,63	-24,57	2,95
G25	-25,09	-25,77	4,42
G26	-25,46	-25,09	2,02
G27	-24,69	-24,56	1,57
G28	-26,00	-25,86	3,01
G29	-26,12	-25,82	1,96
$\overline{X}$	-25,3	-25,4	3,3
SD	0,6	0,7	1,0
Medijan	-25,18	-25,6	3,33
X_{min}	-26,5	-26,7	1,6
X_{max}	-24,1	-24,3	5,0

Prilog 44 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od kestena iz 2014.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
K1	-25,69	-25,36	1,49
K2	-25,40	-26,26	2,10
K3	-25,12	-26,85	0,56
K4	-25,45	-26,22	1,79
K5	-25,21	-26,70	1,52
K6	-25,68	-25,68	1,44
K7	-26,04	-25,99	1,84
K9	-26,37	-26,55	2,58
K10	-26,30	-26,37	3,28
K12	-26,11	-26,46	0,97
K13	-26,88	-26,02	4,37
K14	-26,45	-26,05	-0,17
$\overline{X}$	-25,89	-26,21	1,82
SD	0,55	0,42	1,20
Medijan	-25,87	-26,24	1,66
X_{min}	-26,88	-26,85	-0,17
X_{max}	-25,12	-25,36	4,37

Prilog 45 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od kestena iz 2015.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
S1	-26,46	-26,04	3,51
S2	-26,20	-25,75	2,63
S3	-26,21	-25,24	4,32
S4	-26,52	-26,58	2,99
S5	-26,35	-26,59	2,84
S6	-26,01	-27,21	3,35
S7	-27,16	-26,17	2,41
S8	-26,55	-26,12	4,16
S9	-26,28	-25,87	2,19
S10	-26,16	-26,83	4,19
S11	-26,44	-26,28	4,87
S12	-26,04	-26,27	3,27
S14	-26,50	-26,20	2,63
S15	-26,07	-26,23	3,54
$\overline{X}$	-26,35	-26,24	3,35
SD	0,30	0,48	0,80
Medijan	-26,32	-26,22	3,31
X_{min}	-27,16	-27,21	2,19
X_{max}	-26,01	-25,24	4,87

Prilog 46 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od lipe iz 2014.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
L1	-26,07	-25,99	1,58
L2	-26,54	-26,12	2,02
L3	-26,55	-26,12	1,84
L4	-25,81	-26,13	2,00
L5	-26,95	-26,97	3,19
L6	-25,37	-25,42	2,03
L7	-26,00	-26,49	0,52
L8	-25,09	-25,47	1,33
L9	-26,02	-27,24	1,77
L10	-25,09	-25,29	2,09
L11	-25,66	-26,43	2,51
L12	-26,90	-26,38	4,00
$\overline{X}$	-26,00	-26,17	2,07
SD	0,64	0,59	0,88
Medijan	-26,01	-26,13	2,01
X_{min}	-26,95	-27,24	0,52
X_{max}	-25,09	-25,29	4,00

Prilog 47 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od lipe iz 2015.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
T1	-26,88	-26,93	3,00
T2	-26,43	-26,43	1,71
T3	-25,99	-26,75	3,00
T4	-25,73	-26,90	2,48
T5	-25,68	-26,25	1,08
T6	-26,41	-26,86	3,08
T7	-26,28	-26,50	4,98
T8	-26,39	-26,70	4,04
T9	-26,08	-26,76	1,17
T10	-26,29	-27,38	2,65
T11	-26,17	-26,65	4,92
T12	-25,85	-25,86	2,79
T13	-26,68	-26,38	3,36
T14	-26,19	-27,08	5,86
$\overline{X}$	-26,22	-26,67	3,15
SD	0,34	0,38	1,41
Medijan	-26,28	-26,70	3,00
X_{min}	-26,88	-27,38	1,08
X_{max}	-25,68	-25,86	5,86

Prilog 48 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od uljane repice iz 2014.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
U1	-27,69	-26,88	2,42
U2	-26,12	-25,28	1,71
U3	-28,86	-26,70	4,02
U4	-28,62	-26,65	3,86
U5	-27,81	-25,52	4,95
U6	-28,40	-26,88	4,10
U7	-28,02	-27,04	5,21
U8	-28,22	-26,83	3,81
U9	-27,44	-25,69	3,98
$\overline{X}$	-27,91	-26,39	3,79
SD	0,81	0,68	1,10
Medijan	-28,02	-26,70	3,98
X_{min}	-28,86	-27,04	1,71
X_{max}	-26,12	-25,28	5,21

Prilog 49 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od uljane repice iz 2015.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
R1	-27,68	-27,15	4,80
R2	-27,05	-26,38	1,87
R3	-28,04	-27,68	5,05
R4	-27,26	-27,94	2,60
R5	-27,82	-28,04	4,94
R6	-27,43	-28,54	5,35
R7	-26,93	-27,39	4,18
R8	-26,13	-27,11	4,54
R9	-26,23	-27,29	5,66
R10	-27,25	-28,50	3,12
R11	-25,30	-25,79	2,59
R12	-27,27	-28,19	5,66
$\overline{X}$	-27,03	-27,50	4,20
SD	0,79	0,83	1,32
Medijan	-27,26	-27,54	4,67
X_{min}	-28,04	-28,54	1,87
X_{max}	-25,30	-25,79	5,66

Prilog 50 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od vriska iz 2014.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
V1	-27,43	-26,15	-0,23
V2	-28,05	-26,70	-0,20
V3	-27,63	-26,79	-0,25
V4	-28,15	-26,96	0,73
V5	-27,82	-25,90	-0,17
V6	-27,91	-26,81	-0,59
V7	-27,74	-26,52	-0,17
V8	-28,24	-26,97	1,28
V9	-27,74	-26,27	0,69
V10	-28,44	-26,89	-0,95
V11	-28,11	-27,20	-1,27
$\overline{X}$	-27,93	-26,65	-0,10
SD	0,30	0,40	0,75
Medijan	-27,91	-26,79	-0,20
X_{min}	-28,44	-27,20	-1,27
X_{max}	-27,43	-25,90	1,28

Prilog 51 Vrijednosti $\delta^{13}C$ (‰) i $\delta^{15}N$ (‰) u medu od kadulje iz 2015.

Oznaka uzorka	δ13C med	δ13C protein	δ15N proteini
D1	-26,66	-27,03	2,52
D2	-26,43	-27,21	0,63
D3	-26,62	-26,91	0,97
D4	-27,58	-27,23	0,06
D5	-26,30	-26,60	2,09
D6	-25,50	-24,75	-0,09
D7	-27,83	-27,79	0,00
D8	-26,98	-27,05	1,90
D9	-25,97	-27,13	1,71
D10	-25,84	-26,27	1,06
D11	-25,80	-26,15	0,51
D12	-25,78	-25,85	0,41
D13	-25,66	-25,48	0,56
$\overline{X}$	-26,38	-26,57	0,95
SD	0,74	0,84	0,86
Medijan	-26,30	-26,91	0,63
X_{min}	-27,83	-27,79	-0,09
X_{max}	-25,50	-24,75	2,52

Prilog 52 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupna količina padalina (mm) u 2014. godini u kontinentalnoj Hrvatskoj

Meteorološka stanica	Period cvjetanja					
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Osijek	13,2	16,4	20,7	22,1	21,0	Temperatura (°C)
	80,6	163,9	77,2	74,5	73,4	Oborine (mm)
Slavonski Brod	12,8	15,7	20,0	21,7	20,6	Temperatura
	119,0	134,1	78,2	76,2	131,4	Oborine (mm)
Gradište	13,3	16,2	20,7	22,0	20,9	Temperatura (°C)
	87,8	165,0	46,2	83,3	94,2	Oborine (mm)
Bilogora	12,7	14,7	19,9	21,3	19,8	Temperatura (°C)
	65,5	183,6	82,7	135,9	99,0	Oborine (mm)
Bjelovar	13,0	15,4	20,2	21,6	20,2	Temperatura (°C)
	105,9	168,1	80,0	143,9	126,4	Oborine (mm)
Gorice	12,9	15,0	19,5	20,7	19,8	Temperatura (°C)
	86,2	178,2	58,5	150,2	167,8	Oborine (mm)
Daruvar	12,3	14,9	19,6	21,0	19,7	Temperatura (°C)
	123,1	191,4	54,3	132,2	125,8	Oborine (mm)
Sisak	13,1	15,8	20,3	21,7	20,2	Temperatura (°C)
	123,6	193,0	73,8	152,5	169,2	Oborine (mm)
Križevci	12,7	15,0	19,8	21,2	19,5	Temperatura (°C)
	56,5	118,2	99,4	120,6	98,6	Oborine (mm)
Varaždin	12,7	15,0	19,3	21,1	19,2	Temperatura (°C)
	105,3	108,5	117,9	133,5	153,1	Oborine (mm)
Zagreb	14,1	16,3	21,1	22,4	20,9	Temperatura (°C)
	71,3	104,0	137,2	94,8	120,7	Oborine (mm)
Sljeme	7,8	9,8	14,6	16,2	14,8	Temperatura (°C)
	112,1	134,4	179,7	180,0	149,3	Oborine (mm)
Karlovac	12,8	15,2	19,6	21,0	19,6	Temperatura (°C)
	124,8	154,7	88,1	135,1	210,3	Oborine (mm)
Krapina	12,9	14,9	19,2	20,7	19,1	Temperatura (°C)
	80,7	96,5	115,3	135,5	248,4	Oborine (mm)
Ogulin	12,0	14,4	18,5	20,0	18,9	Temperatura (°C)
	209,8	161,9	153,2	209,6	182,2	Oborine (mm)

Prilog 53 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupna količina padalina (mm) u 2014. godini u primorskoj Hrvatskoj

Meteorološka stanica	Period cvjetanja					
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Parg	8,9	11,4	16,0	17,1	16,2	Temperatura (°C)
	183,1	164,7	142,9	128,9	150,8	Oborine (mm)
Rijeka	14,6	16,6	22,4	22,6	22,6	Temperatura (°C)
	91,9	95,9	83,5	149,9	158,7	Oborine (mm)
Pazin	11,9	14,4	19,6	20,0	19,4	Temperatura (°C)
	46,1	113,4	74,9	156,0	90,5	Oborine (mm)
Pula	14,0	16,5	22,1	22,2	22,4	Temperatura (°C)
	34,8	38,7	75,0	181,4	62,9	Oborine (mm)
Senj	15,3	17,4	23,2	23,8	23,8	Temperatura (°C)
	96,7	77,7	57,9	160,3	140,2	Oborine (mm)
Zavižan	3,7	6,2	11,4	12,6	12,0	Temperatura (°C)
	156,8	208,0	95,8	275,3	197,6	Oborine (mm)
Gospić	10,5	12,9	17,7	18,6	18,3	Temperatura (°C)
	152,5	97,7	75,0	264,1	61,7	Oborine (mm)
Knin	12,9	15,4	21,0	21,9	21,5	Temperatura (°C)
	164,7	54,4	118,4	82,3	62,8	Oborine (mm)
Zadar	13,8	16,2	22,3	22,7	22,5	Temperatura (°C)
	98,7	45,4	50,6	287,7	37,7	Oborine (mm)
Šibenik	14,8	17,3	23,1	23,9	24,4	Temperatura (°C)
	71,6	41,7	67,0	98,7	40,5	Oborine (mm)
Makarska	15,6	17,8	23,0	24,8	25,8	Temperatura (°C)
	93,2	47,3	78,6	50,8	32,9	Oborine (mm)
Split	15,6	18,3	23,9	24,6	25,5	Temperatura (°C)
	120,6	45,0	127,0	110,2	44,1	Oborine (mm)

Prilog 54 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupna količina padalina (mm) u 2015. godini u kontinentalnoj Hrvatskoj

Meteorološka stanica	Period cvjetanja					
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Osijek	12,2	18	21,1	24,8	24,05	Temperatura (°C)
	13,2	109,9	21,65	25,25	72,35	Oborine (mm)
Slavonski Brod	11,6	17,7	20,7	24,9	23,5	Temperatura (°C)
	28,2	143	26,3	15,2	78,5	Oborine (mm)
Gradište	12,7	18,2	21,1	24,9	24	Temperatura (°C)
	24,3	98,7	25,8	9,5	48,7	Oborine (mm)
Bilogora	12	16,5	20,2	24,2	23,4	Temperatura (°C)
	49	173,3	51,8	50,4	44,2	Oborine (mm)
Bjelovar	12,1	17,2	20,8	24,2	23,4	Temperatura (°C)
	21,4	144,7	39,4	40,4	51,6	Oborine (mm)
Gorice	11,7	16,8	20,2	23,9	22,6	Temperatura (°C)
	37	190,4	32,3	44,6	75,4	Oborine (mm)
Daruvar	11,2	16,6	20	23,4	22,4	Temperatura (°C)
	34	173,4	34,8	50,6	71,7	Oborine (mm)
Sisak	12,2	17,4	20,8	24,4	23	Temperatura (°C)
	50,1	171	61,9	25,7	117,2	Oborine (mm)
Križevci	11,4	16,4	19,8	23,1	22,2	Temperatura (°C)
	23,7	135,9	72,4	46,3	37	Oborine (mm)
Varaždin	11,4	16,4	19,8	23	21,9	Temperatura (°C)
	20,7	164,6	78,8	97,5	90,3	Oborine (mm)
Zagreb	12,9	18,3	21,6	25,4	24,1	Temperatura (°C)
	24,4	121,5	64,6	74,4	75,2	Oborine (mm)
Sljeme	6,5	12	15,5	19,3	18,6	Temperatura (°C)
	34	153	67,4	141,8	140,8	Oborine (mm)
Karlovac	11,4	17,1	20,2	23,6	22,1	Temperatura (°C)
	44,1	184,4	70,6	87,4	128,5	Oborine (mm)
Krapina	11,7	16,5	19,8	23	21,9	Temperatura (°C)
	30,6	106	94,7	73,6	86,2	Oborine (mm)
Ogulin	10,6	16,1	19,2	22,9	21,2	Temperatura (°C)
	73,9	179,2	66,2	47,8	117,2	Oborine (mm)

Prilog 55 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupna količina padalina (mm) u 2015. godini u primorskoj Hrvatskoj

Meteorološka stanica	Period cvjetanja					
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Parg	7,6	12,8	16,1	20,4	18,5	Temperatura (°C)
	47,8	177,2	154,9	89,8	90,4	Oborine (mm)
Rijeka	13,2	18,5	23,1	27,4	25,6	Temperatura (°C)
	38,2	60,0	58,5	66,1	99,3	Oborine (mm)
Pazin	10,4	16,0	20,2	24,9	21,7	Temperatura (°C)
	42,5	42,8	46,7	54,8	112,7	Oborine (mm)
Pula	12,4	18,0	22,6	26,8	25,0	Temperatura (°C)
	14,3	23,1	71,7	3,3	57,1	Oborine (mm)
Senj	13,9	19,3	24,0	28,2	26,7	Temperatura (°C)
	56,2	39,1	41,7	35,0	45,0	Oborine (mm)
Zavižan	2,1	8,2	11,0	16,3	14,9	Temperatura (°C)
	91,6	167,4	97,5	94,5	60,0	Oborine (mm)
Gospić	9,0	15,1	18,0	22,4	20,4	Temperatura (°C)
	48,0	118,5	54,6	31,0	84,0	Oborine (mm)
Knin	12,2	17,6	21,3	25,7	23,7	Temperatura (°C)
	54,1	94,0	129,2	53,4	100,4	Oborine (mm)
Zadar	12,6	18,4	23,0	27,3	24,9	Temperatura (°C)
	19,1	145,5	6,3	40,4	15,0	Oborine (mm)
Šibenik	13,8	19,9	23,7	28,0	26,5	Temperatura (°C)
	41,3	60,0	35,0	21,4	90,2	Oborine (mm)
Makarska	14,5	20,0	24,2	28,4	27,0	Temperatura (°C)
	61,0	22,4	73,6	32,0	116,3	Oborine (mm)
Split	14,3	20,4	24,4	29,5	27,6	Temperatura (°C)
	62,1	85,7	49,0	14,4	52,2	Oborine (mm)

Prilog 56 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupne količina padalina za period cvjetanja medonosnih biljaka

Biljan vrsta	2014.		2015.	
	Temperatura (°C)	Oborine (mm)	Temperatura (°C)	Oborine (mm)
Bagrem	15,1	142,7	16,9	146,5
Kesten	19,9	113,1	20,5	65,8
Lipa	20,1	77,8	20,3	41,9
Uljana repica	13,3	84,2	12,5	18,8

Prilog 57 Srednje mjesečne temperature (°C, suhi termometar) i ukupna količina padalina s obzirom na regiju prikupljanja meda od bagrema i lipe kroz dvije godine

Regija	Temperatura (°C)	Oborine (mm)	Vrsta meda
	svibanj		
Kontinentalna regija	15,7	147,5	Bagrem
Bilogorska regija	15,9	172,4	
Primorska regija	16,7	62,3	
	lipanj		
Kontinentalna regija	20,0	60,7	Lipa
Bilogorska regija	20,1	57,2	
Primorska regija	22,4	83,5	