

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

PODIPLOMSKI ŠTUDIJ BIOLOŠKIH IN
BIOTEHNIŠKIH ZNANOSTI

Urška KROPF

**ELEMENTNA IN IZOTOPSKA SESTAVA MEDU
IZ RAZLIČNIH GEOGRAFSKIH REGIJ SLOVENIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**ELEMENTAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF HONEY
FROM DIFFERENT GEOGRAPHICAL REGIONS OF SLOVENIA**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2009

Doktorska disertacije je zaključek Podiplomskega študija Bioloških in biotehniških znanosti s področja živilstva, na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani.

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani, ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete, in sklepa Senata Univerze z dne 27. junija 2006 je bilo potrjeno, da kandidatka izpolnjuje pogoje za neposreden prehod na doktorski **Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti ter opravljanje doktorata znanosti s področja živilstva**. Za mentorico je bila imenovana prof. dr. Terezija Golob in za somentorico prof. dr. Vekoslava Stibilj.

Raziskovalno delo je bilo opravljeno na Katedri za vrednotenje živil, Oddelka za živilstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene osnovne fizikalnokemijske analize vzorcev. Analize vsebnosti elementov v medu so bile opravljene na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani, določanje elementov z metodo instrumentalne nevtronske aktivacijske analize (k_0 -INAA) na Odseku za kemijo okolja, z metodo rentgenske fluorescenčne spektrometrije s popolnim odbojem (TXRF) pa na Odseku za fiziko nizkih in srednjih energij. Analize vsebnosti ogljikovih in dušikovih izotopov v medu so bile izvedene na Odseku za kemijo okolja Instituta Jožef Stefan. Statistična analiza podatkov je bila opravljena na Katedri za vrednotenje živil, Oddelka za živilstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani in na Odseku za fiziko nizkih in srednjih energij Instituta Jožef Stefan v Ljubljani.

Mentorica: prof. dr. Terezija GOLOB

Somentorica: prof. dr. Vekoslava STIBILJ

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: doc. dr. Nives OGRINC
Ljubljana, Institut Jožef Stefan, Odsek za kemijo okolja

Član: prof. dr. Terezija GOLOB
Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo

Član: prof. dr. Vekoslava STIBILJ
Ljubljana, Institut Jožef Stefan, Odsek za kemijo okolja

Član: prof. dr. Nada VAHČIĆ
Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnički fakultet, Zavod za poznavanje i kontrolu surovina i prehrambenih proizvoda

Datum zagovora: 12. 6. 2009

Doktorska disertacija je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Doktorandka:
Urška Kropf

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dd
DK	UDK 638.165.8(497.4):638.162:543.641.062:543.427.4:543.522:543.51(043) = 163.6
KG	med / kemijski elementi / rentgenska fluorescenčna spektroskopija s popolnim odbojem / TXRF / instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza / INAA / izotopsko razmerje / $\delta^{13}\text{C}$ / $\delta^{15}\text{N}$ / $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ / $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ / IRMS / naravnogeografske pokrajine / geografsko poreklo / Slovenija / fizikalnokemijski parametri / električna prevodnost / pepel / pH / barva / proste in skupne kisline / prolin / beljakovine / diastazno število / rotacija / korelacije
AV	KROPF, Urška, univ. dipl. inž. živil. tehnol.
SA	GOLOB, Terezija (mentorica), STIBILJ, Vekoslava (somentorica)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti, znanstveno področje živilstvo
LI	2009
IN	ELEMENTNA IN IZOTOPSKA SESTAVA MEDU IZ RAZLIČNIH GEOGRAFSKIH REGIJ SLOVENIJE
TD	Doktorska disertacija s področja živilstva
OP	XVIII, 200 str., 32 pregl., 33 sl., 62 pril., 186 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Z raziskavo smo določili vsebnost elementov in vsebnost stabilnih ogljikovih in dušikovih izotopov v 271 vzorcih sedmih vrst slovenskega medu, v akacijevem, cvetličnem, lipovem, kostanjevem, gozdnem, smrekovem in hojevem medu. Elemente smo določili z instrumentalno nevtronsko aktivacijsko analizo (k_0 -INAA) in z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo s popolnim odbojem (TXRF). Hitrejšo metodo TXRF smo primerjali z občutljivejšo metodo k_0 -INAA in ugotovili, da je TXRF zanesljiva in ponovljiva v območju vsebnosti elementov nad 1 mg/kg. Z metodo določanja izotopskega razmerja z masno spektroskopijo (IRMS) smo določali vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v medu, v proteinih izoliranih iz medu pa smo poleg vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ določili tudi vrednost $\delta^{15}\text{N}$. Ob elementni in izotopski sestavi smo v vzorcih medu določili še osnovne fizikalnokemijske parametre: vsebnost vode, pepela, prostih in skupnih kislin, laktонov, saharoze, proline in beljakovin, vrednost pH, električno prevodnost, diastazno število, specifično rotacijo in parametre barve L*, a* in b*. Vzorci medu so bili iz različnih submakroregij Slovenije. Z različnimi statističnimi metodami smo preverili, ali se vzorci iste vrste iz različnih regij razlikujejo med seboj. Test ANOVA je pokazal nekaj statistično značilnih razlik, Kruskal-Wallisov test oziroma Wilcoxon-Mann-Whitneyev test sta pokazala več razlik, ker sta manj občutljiva. Multivariatni testi so dali različne rezultate. Metoda glavnih osi (PCA) in hierarhično grupiranje s pomočjo dendrogramov nista pokazala značilnih razlik med medovi ene vrste iz različnih regij, medtem ko je test linearne diskriminantne analize (LDA) pokazal razlike. Izkazalo se je, da so med posameznimi vrstami medu dokazljive razlike v analiziranih parametrih ter da je možno s temi parametri in izbranimi statističnimi testi določiti tudi značilnosti določene vrste medu iz posameznih regij. Tako bo možno določanje in preverjanje geografskega porekla medu znotraj Slovenije z uporabo elementne in izotopske sestave medu.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 638.165.8(497.4):638.162:543.641.062:543.427.4:543.522:543.51(043) = 163.6
CX honeys / chemical elements / total reflection X-ray spectroscopy / TXRF / instrumental neutron activation analysis / INAA / isotope ratio / $\delta^{13}\text{C}$ / $\delta^{15}\text{N}$ / $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ / $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ / IRMS / natural-geographical regions / geographical origin / Slovenia / physico-chemical parameters / electrical conductivity / total ash / pH / colour / free and total acids / proline / proteins / diastase number / rotation / correlations
AU KROPF, Urška
AA GOLOB, Terezija (supervisor), STIBILJ, Vekoslava (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study of Biological and Biotechnical Sciences, Field: Food Science and Technology
PY 2009
TI ELEMENTAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF HONEY FROM DIFFERENT GEOGRAPHICAL REGIONS OF SLOVENIA
DT Doctoral dissertation
NO XVIII, 200 p., 32 tab., 33 fig., 62 annl., 186 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Elemental content and content of stable carbon and nitrogen isotopes were determined in 271 samples of seven honey types from Slovenia: acacia, multifloral, lime, chestnut, forest, spruce and fir honey. Elements were determined with the instrumental neutron activation analysis (k_0 -INAA) and the total reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). The faster TXRF method was compared to the more sensitive k_0 -INAA method. Findings revealed that the TXRF is very appropriate for analysing large number of samples and is repeatable in the range of elemental content above 1 mg/kg. $\delta^{13}\text{C}$ value in honey and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in protein fraction isolated from honey were determined with the isotopic ratio mass spectroscopy (IRMS). Several basic physico-chemical parameters were determined besides elemental and isotopic content: content of water, ash, free and total acids, lactones, sucrose, proline and protein and also electrical conductivity, pH value, diastase number, specific rotation and colour parameters L^* , a^* , b^* . Honey samples were obtained from different macroregions of Slovenia. Various statistical methods were used to examine differences among honey samples of the same honey type but from different geographical regions. The ANOVA test pointed out some statistically significant differences, Kruskal-Wallis test and Wilcoxon-Mann-Whitney test showed more differences since these tests are less sensible. Multivariate tests showed different results. With the principle component analysis (PCA) and the hierarchical classification with dendograms no differences among regions were detected. On the other hand, with the linear discriminant analysis (LDA) differences among regions were found for all honey types. It was concluded that analysed types of honey statistically significantly differ in some analysed parameters. Analysed parameters are also applicable for characterization of the honey type from distinct region. The research proved that it would be possible to determine and verify geographical origin of Slovenian honey by use of elemental and isotopic composition of honey.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	IX
KAZALO SLIK	XI
KAZALO PRILOG	XIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XVII

1 UVOD	1
1.1 UTEMELJITEV PREDLAGANE RAZISKAVE.....	1
1.2 NAMEN DELA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE.....	3
2 PREGLED OBJAV	4
2.1 SPLOŠNO O MEDU	4
2.2 BOTANIČNO POREKLO MEDU	5
2.3 GEOGRAFSKO POREKLO MEDU	6
2.3.1 Regionalizacija Slovenije	7
2.3.2 Metode določanja geografskega porekla medu	9
2.4 ELEMENTNA SESTAVA MEDU.....	10
2.4.1 Spektrometrične metode.....	10
2.4.2 Določanje botaničnega porekla s pomočjo elementne sestave medu	13
2.4.2.1 Vsebnost makroelementa kalija v medu	15
2.4.2.2 Vsebnost mikroelementov (Al, B, Ba, Br, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr, Zn) v medu	16
2.4.2.3 Vsebnost elementov v sledovih (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb) v medu	18
2.4.3 Določanje geografskega porekla s pomočjo elementne sestave medu	20
2.5 DOLOČANJE VSEBNOSTI IZOTOPOV V MEDU.....	21
2.5.1 Stabilni izotopi, njihova porazdelitev v naravi in možnosti frakcionacije.....	21
2.5.2 Vplivi na porazdelitev stabilnih izotopov ^{12}C in ^{13}C	22
2.5.2.1 Rastline C3	23
2.5.2.2 Rastline C4	23
2.5.2.3 Rastline CAM.....	24
2.5.3 Vplivi na porazdelitev stabilnih izotopov ^{14}N in ^{15}N	25
2.5.4 Določanje vsebnosti ogljikovih izotopov v medu.....	25
2.5.5 Metoda SCIRA (angl. <i>Stable Carbon Isotope Ratio Analysis</i>).....	26
2.5.6 Metoda ISCIRA (angl. <i>Internal Standard Isotope Ratio Analysis</i>)	27
2.5.7 Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu in proteinih v medu	28
2.5.8 Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih v medu	29

2.5.9	Določanje geografskega porekla drugih živil s pomočjo stabilnih izotopov.....	30
2.6	DOLOČANJE OSNOVNIH FIZIKALNOKEMIJSKIH PARAMETROV	31
2.6.1	Določila slovenske in evropske zakonodaje	31
2.6.2	Vrednosti posameznih fizikalnokemijskih parametrov.....	32
2.7	UPORABA KEMOMETRIČNIH METOD	34
3	MATERIAL IN METODE.....	36
3.1	VZORCI	36
3.2	SENZORIČNA ANALIZA MEDU	38
3.3	DOLOČANJE VSEBNOSTI POSAMEZNIH KEMIJSKIH ELEMENTOV V MEDU	39
3.3.1	Instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza (k_0-INAA).....	39
3.3.2	Rentgenska fluorescenčna spektrometrija s totalnim odbojem (TXRF)	41
3.4	DOLOČANJE VSEBNOSTI OGLJKOVIH IN DUŠIKOVIH IZOTOPOV V MEDU	42
3.4.1	Določanje razmerja $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v medu (SCIRA – Stable Isotope Ratio Analysis) (AOAC 998.12, 1999).....	42
3.4.2	Določanje $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v proteinih medu (ISCIRA – Internal Standard Isotope Ratio Analysis) (AOAC 998.12, 1999)	43
3.4.3	Določanje $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ v proteinih medu	45
3.5	OSNOVNE FIZIKALNOKEMIJSKE ANALIZE	46
3.5.1	Vsebnost vode – refraktometrično določanje (AOAC 969.38, 1999).....	46
3.5.2	Električna prevodnost (χ) – konduktometrično določanje	46
3.5.3	Vsebnost pepela (AOAC 920.181, 1999).....	47
3.5.4	Vrednost pH.....	47
3.5.5	Skupne (titrabilne) kisline - titrimetrična metoda (AOAC 962.19, 1999).....	47
3.5.6	Aktivnost diastaze – fotometrično določanje (AOAC 958.09, 1999)	48
3.5.7	Vsebnost prolina – fotometrično določanje (po Oughu, modificirana metoda po Bogdanovu)	48
3.5.8	Vsebnost beljakovin – posredno določanje preko dušika (po Kjeldahlu) (AOAC 962.18, 1999)	49
3.5.9	Vsebnost saharoze – polarimetrično določanje (AOAC 920.184, 1999).....	50
3.5.10	Specifična rotacija	50
3.5.11	Barva medu ($L^* a^* b^*$)	51
3.6	STATISTIČNA ANALIZA	52
3.6.1	Univariatna analiza	52
3.6.2	Bivariatna analiza	52
3.6.2.1	Relacijska analiza (Košmelj, 2007).....	52
3.6.2.2	Analiza primerjav dveh ali več neodvisnih vzorcev	53
3.6.3	Multivariatna analiza.....	54
3.6.3.1	Kvantitativna določitev lastnosti	54
3.6.3.2	Razvrščanje v skupine	54
3.6.3.3	Faktorska analiza.....	55
3.6.3.4	Diskriminantna analiza.....	55

4	REZULTATI	57
4.1	VSEBNOST ELEMENTOV V MEDU, DOLOČENIH Z METODO K_0 -INAA	57
4.2	VSEBNOST ELEMENTOV V MEDU, DOLOČENIH Z METODO TXRF	60
4.2.1	Povprečna vsebnost elementov, določenih z metodo TXRF, v različnih vrstah medu	60
4.2.2	Mediana in interval vsebnosti elementov v posameznih vrstah medu	63
4.3	VSEBNOST OGLJIKOVIH IZOTOPOV V MEDU TER OGLJIKOVIH IN DUŠIKOVIH IZOTOPOV V PROTEINIH MEDU	64
4.3.1	Povprečna vsebnost izotopov v različnih vrstah medu	64
4.3.2	Mediana in interval vsebnosti izotopov po posameznih vrstah medu	66
4.4	OSNOVNI FIZIKALNOKEMIJSKI PARAMETRI MEDU	67
4.4.1	Povprečni osnovni fizikalnokemijski parametri v različnih vrstah medu	67
4.4.2	Mediane in intervali osnovnih fizikalnokemijskih parametrov medu	71
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	75
5.1	RAZPRAVA	75
5.1.1	Primerjava vsebnosti elementov v medu določenih z metodama k_0-INAA in TXRF.....	75
5.1.2	Preverjanje potvor medu.....	78
5.1.3	Korelacije med analiziranimi parametri medu	79
5.1.3.1	Zveza med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela.....	80
5.1.3.2	Zveze med elementi določenimi z metodo TXRF	81
5.1.3.3	Zveze med vsebnostjo pepela in električno prevodnostjo na eni ter vsebnostjo K in Rb na drugi strani	83
5.1.3.4	Zveze med vsebnostjo pepela in K ter električno prevodnostjo na eni in vrednostjo pH na drugi strani	83
5.1.3.5	Zveza med električno prevodnostjo in specifično rotacijo.....	84
5.1.3.6	Zveze med parametri barve	85
5.1.3.7	Zveze med parametrom barve L^* in a^* na eni strani ter vsebnostjo pepela, električno prevodnostjo in vsebnostjo K ter Rb na drugi strani	86
5.1.3.8	Regresija med vsebnostjo skupnih in prostih kislin	88
5.1.3.9	Zveze med vsebnostjo beljakovin in prolina ter distaznim številom	88
5.1.3.10	Regresija med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	89
5.1.4	Razlike med posameznimi vrstami medu	90
5.1.5	Vpliv leta na sestavo različnih vrst medu	92
5.1.6	Značilnosti medu iz različnih geografskih pokrajin	95
5.1.7	Razlike med medovi iz različnih geografskih regij	102
5.1.8	Primerjava rezultatov z literaturnimi podatki.....	105
5.1.8.1	Vsebnosti elementov v slovenskem medu in podatki iz literature	105
5.1.8.2	Razmerje naravnih stabilnih izotopov ogljika in dušika v slovenskem medu in podatki iz literature	109
5.1.8.3	Osnovni fizikalnokemijski parametri slovenskega medu in podatki iz literature ..	111
5.1.9	Zaključne ugotovitve.....	117
5.2	SKLEPI	118

6	POVZETEK.....	120
6.1	SUMMARY	123
7	VIRI.....	126

ZAHVALA

PRILOGE

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1. Primerjava metod po možnostih določanja elementov v medu.....	11
Preglednica 2. Vsebnost makroelementa kalija (mg/kg) v nekaterih vrstah medu	15
Preglednica 3. Vsebnost mikroelementov (mg/kg) v nekaterih vrstah medu	17
Preglednica 4. Vsebnost elementov v sledovih (mg/kg) v nekaterih vrstah medu	19
Preglednica 5. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ za različne ogljikove hidrate in glicerin	26
Preglednica 6. Povprečna vrednost $\delta^{13}\text{C}$ (%) v medu in v proteinih medu v tujih vrstah medu.....	29
Preglednica 7. Minimalne in maksimalne vrednosti kriterijev kakovosti medu, določenih s slovensko zakonodajo, ki je usklajena z evropsko zakonodajo (Pravilnik o medu, 2004; Pravilnik o spremembi pravilnika o medu, 2004).....	31
Preglednica 8. Analizirani vzorci medu slovenskega porekla	36
Preglednica 9. Geografska razdelitev vzorcev na makro- in submakroregije Slovenije.....	37
Preglednica 10. Osnovni statistični parametri vsebnosti elementov, določenih z metodo $k_0\text{-INAA}$, v različnih vrstah medu slovenskega porekla	58
Preglednica 11. Osnovni statistični parametri vsebnosti elementov, določenih z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla	61
Preglednica 12. Osnovni statistični parametri vsebnosti ogljikovih in dušikovih izotopov v različnih vrstah slovenskega medu.....	65
Preglednica 13. Osnovni statistični parametri vsebnosti pepela, saharoze, laktonov, prostih in skupnih kislin, proline in beljakovin v različnih vrstah slovenskega medu	68
Preglednica 14. Osnovni statistični parametri električne prevodnosti, vrednosti pH, diastaznega števila, specifične rotacije in parametrov barve različnih vrst slovenskega medu	70
Preglednica 15. Razlika med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ ter izračunan odstotek dodanega sladkorja	78
Preglednica 16. Statistično značilne zveze med analiziranimi parametri slovenskega medu	79
Preglednica 17. Uvrščanje v skupine glede na vrsto medu (število vzorcev).....	91
Preglednica 18. Povprečja analiziranih parametrov akacijevega medu po geografskih makroregijah Slovenije	95
Preglednica 19. Povprečja analiziranih parametrov cvetličnega medu po geografskih makroregijah Slovenije	96
Preglednica 20. Povprečja analiziranih parametrov lipovega medu po geografskih makroregijah Slovenije	97

Preglednica 21. Povprečja analiziranih parametrov kostanjevega medu po geografskih makroregijah Slovenije	98
Preglednica 22. Povprečja analiziranih parametrov gozdnega medu po geografskih makroregijah Slovenije	99
Preglednica 23. Povprečja analiziranih parametrov smrekovega medu po geografskih makroregijah Slovenije	100
Preglednica 24. Povprečja analiziranih parametrov hojevega medu po geografskih makroregijah Slovenije	101
Preglednica 25. Vsebnost elementov (mg/kg) v akacijevem in cvetličnem medu.....	106
Preglednica 26. Vsebnost elementov (mg/kg) v lipovem in kostanjevem medu	107
Preglednica 27. Vsebnost elementov (mg/kg) v gozdnem, smrekovem in hojevem medu	108
Preglednica 28. Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v medu in v proteinih iz medu v analiziranih vrstah medu	110
Preglednica 29. Fizikalnokemijski parametri slovenskega akacijevega in cvetličnega medu	112
Preglednica 30. Fizikalnokemijski parametri slovenskega lipovega in kostanjevega medu	114
Preglednica 31. Fizikalnokemijski parametri slovenskega smrekovega in hojevega medu	115
Preglednica 32. Fizikalnokemijski parametri slovenskega gozdnega medu	116

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1. Makroregije Slovenije (Perko, 1998: 28).....	8
Slika 2. Submakroregije Slovenije (Perko, 1998: 29).....	8
Slika 3. Geografsko poreklo analiziranih vzorcev medu.....	38
Slika 4. CIE L [*] a [*] b [*] barvni prostor (HunterLab color scale, 1996)	51
Slika 5. Mediana in interval vsebnosti S, Cl, K in Ca, določeno z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla.....	63
Slika 6. Mediana in interval vsebnosti Mn, Zn, Br in Rb, določeno z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla	64
Slika 7. Mediana in interval vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ v različnih vrstah slovenskega medu	67
Slika 8. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost χ in vsebnost pepela v različnih vrstah medu slovenskega porekla ter določilo Pravilnika o medu (2004) glede χ	72
Slika 9. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost pH in vsebnosti laktonov, prostih in skupnih kislin v različnih vrstah medu slovenskega porekla.....	72
Slika 10. Mediana in najmanjša ter največja vsebnost saharoze, prolina in beljakovin ter diastazno število v različnih vrstah medu slovenskega porekla ter določila Pravilnika o medu (2004) glede vsebnosti saharoze in DN	73
Slika 11. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost parametrov barve (CIE L [*] a [*] b [*]) in specifične rotacije v različnih vrstah slovenskega medu	74
Slika 12. Primerjava vsebnosti kalija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA	76
Slika 13. Primerjava vsebnosti kalcija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA	76
Slika 14. Primerjava vsebnosti broma v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA	77
Slika 15. Primerjava vsebnosti rubidija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA	77
Slika 16. Shematska predstavitev regresij (rdeče puščice) in zvez (črne puščice) med posameznimi obravnavanimi parametri	80
Slika 17. Regresija med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela v slovenskem medu	81
Slika 18. Zveza med vsebnostjo Rb in K v medu slovenskega porekla	81
Slika 19. Zveza med vsebnostjo Mn in K za vse vrste slovenskega medu (levo) in za vse vrste razen kostanjevega medu (desno).....	82

Slika 20.	Zvezi med vsebnostjo Rb in Mn (levo) in med vsebnostjo Mn in Rb (desno) v medu slovenskega porekla	82
Slika 21.	Zvezi med vrednostjo pH in vsebnostjo K (levo) ter med vrednostjo pH in električno prevodnostjo (desno) v medu slovenskega porekla	83
Slika 22.	Zveza med specifično rotacijo in električno prevodnostjo za vse analizirane vzorce medu vključno s kostanjevim (levo) in brez (desno)	84
Slika 23.	Zveze med parametri barve, L*, a* in b*, za vse analizirane vzorce slovenskega medu	85
Slika 24.	Zveza med parametri barve predstavljena v 3D prikazu za vse analizirane vzorce medu slovenskega porekla	86
Slika 25.	Zvezi med L* in električno prevodnostjo (levo) ter med L* in vsebnostjo pepela (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu	87
Slika 26.	Zvezi med parametrom a* in vsebnostjo K (levo) ter parametrom a* in električno prevodnostjo (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu	87
Slika 27.	Regresija med vsebnostjo skupnih in prostih kislin v vzorcih slovenskega medu	88
Slika 28.	Regresija med vsebnostjo beljakovin in prolina v vzorcih slovenskega medu	88
Slika 29.	Zvezi med diastaznim številom in vsebnostjo prolina (levo) ter diastaznim številom in vsebnostjo beljakovin (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu	89
Slika 30.	Regresija med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ v vzorcih medu slovenskega porekla	89
Slika 31.	Razvrstitev posameznih vzorcev slovenskega medu glede na vrsto s pomočjo metod PCA (levo) in LDA (desno)	91
Slika 32.	Razporeditev vzorcev slovenskega akacievega, lipovega, gozdnega, smrekovega in hojevega z metodo LDA	102
Slika 33.	Razporeditev vzorcev slovenskega cvetličnega (levo) in kostanjevega medu (desno) z metodo LDA	103

KAZALO PRILOG

	str.
Priloga A1. Podrobni podatki o vzorcih akacijevega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	138
Priloga A2. Podrobni podatki o vzorcih cvetličnega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	139
Priloga A3. Podrobni podatki o vzorcih lipovega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	140
Priloga A4. Podrobni podatki o vzorcih kostanjevega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	141
Priloga A5. Podrobni podatki o vzorcih gozdnega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	142
Priloga A6. Podrobni podatki o vzorcih smrekovega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	143
Priloga A7. Podrobni podatki o vzorcih hojevega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)	144
 Priloga B1. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega akacijevega in cvetličnega medu (Golob in sod., 2008)	145
Priloga B2. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega lipovega in kostanjevega medu (Golob in sod., 2008).....	146
Priloga B3. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega gozdnega, smrekovega in hojevega medu (Golob in sod., 2008)	147
 Priloga C1. Prikaz geografskega porekla vseh vzorcev na zemljevidu makroregij Slovenije.....	148
Priloga C2. Prikaz geografskega porekla vzorcev posameznih vrst medu na zemljevidu makroregij Slovenije	149
 Priloga D1. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v štirih paralelkah akacijevega medu (vzorec A18).....	150
Priloga D2. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v štirih paralelkah lipovega medu (vzorec L23)	150
Priloga D3. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v dveh paralelkah gozdnega medu (vzorec G14).....	151
Priloga D4. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v dveh paralelkah kostanjevega medu (vzorec K10).....	151
 Priloga E1. Ponovljivost metode TXRF testirana v šestih paralelkah lipovega medu (vzorec L23)	152

Priloga F1.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v akacijevem medu slovenskega porekla	153
Priloga F2.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v cvetličnem medu slovenskega porekla	154
Priloga F3.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v lipovem medu slovenskega porekla	155
Priloga F4.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v kostanjevem medu slovenskega porekla	156
Priloga F5.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v gozdnem medu slovenskega porekla	157
Priloga F6.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v smrekovem medu slovenskega porekla	158
Priloga F7.	Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v hojevem medu slovenskega porekla	159
Priloga G1.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih akacijevega medu slovenskega porekla.....	160
Priloga G2.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih cvetličnega medu slovenskega porekla	161
Priloga G3.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih lipovega medu slovenskega porekla.....	162
Priloga G4.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih kostanjevega medu slovenskega porekla.....	163
Priloga G5.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih gozdnega medu slovenskega porekla	164
Priloga G6.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih smrekovega medu slovenskega porekla	165
Priloga G7.	Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih hojevega medu slovenskega porekla	166
Priloga H1.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev akacijevega medu slovenskega porekla	167
Priloga H2.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla	168
Priloga H3.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev lipovega medu slovenskega porekla	169
Priloga H4.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev kostanjevega medu slovenskega porekla	170
Priloga H5.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla	171

Priloga H6.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla	172
Priloga H7.	Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev hojevega medu slovenskega porekla	173
Priloga I1.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev akacievega medu slovenskega porekla.....	174
Priloga I2.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla	175
Priloga I3.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev lipovega medu slovenskega porekla.....	176
Priloga I4.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev kostanjevega medu slovenskega porekla.....	177
Priloga I5.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla	178
Priloga I6.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla	179
Priloga I7.	Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev hojevega medu slovenskega porekla	180
Priloga I8.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^*a^*b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev akacievega medu slovenskega porekla.....	181
Priloga I9.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^*a^*b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla	182
Priloga I10.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^*a^*b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev lipovega medu slovenskega porekla.....	183
Priloga I11.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^*a^*b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev kostanjevega medu slovenskega porekla.....	184
Priloga I12.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^*a^*b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla	185

Priloga I13.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^* a^* b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla	186
Priloga I14.	Povprečna vsebnost prolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve $L^* a^* b^*$ in specifična rotacija posameznih vzorcev hojevega medu slovenskega porekla	187
Priloga J1.	Primerjava vsebnosti elementov v vzorcih slovenskega medu določenih z metodama TXRF in k_0 -INAA.....	188
Priloga K1.	Pearsonovi korelacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu	189
Priloga K2.	Spearmanovi korelacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu	191
Priloga L1.	Značilnosti akacijevega in cvetličnega medu različnih letnikov slovenskega porekla	193
Priloga L2.	Značilnosti lipovega in hojevega medu različnih letnikov slovenskega porekla.....	194
Priloga L3.	Značilnosti kostanjevega medu različnih letnikov slovenskega porekla	195
Priloga L4.	Značilnosti gozdnega in smrekovega medu različnih letnikov slovenskega porekla	196
Priloga M1.	Primerjava vrst medu z metodo PCA (SPSS 15.0 Evaluation Version)	197
Priloga M2.	Primerjava vrst medu z metodo LDA (StatistiXL 1.8)	199
Priloga M3.	Klasificiranje vzorcev različnih vrst medu (StatistiXL 1.8)	200

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

$[\alpha]^{20}_{\text{D}}$	specifična rotacija – kot zasuka polarizirane svetlobe pri 20 °C in D črti natrijeve svetlobe
ANN	umetna nevronska mreža (angl. <i>Artifical Neural Network</i>)
ANOVA	analiza variance (angl. <i>Analysis of Variance</i>)
ASV	anodna stripping voltametrija (angl. <i>Anodic Stripping Voltammetry</i>)
CAM rastline	rastline, ki uporabljajo metabolizem kislin, kot ga imajo Crasulacee (angl. <i>Crassulacean Acid Metabolism</i>)
C3 rastline	rastline, ki imajo Calvinov metabolni cikel
C4 rastline	rastline, ki imajo Hatch-Slackov metabolni cikel
CV	koeficient variacije
CZE	kapilarna conska elektroforeza (angl. <i>Capillary Zone Electrophoresis</i>)
DN	diastazno število
ETAAS	elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija (angl. <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAAS	plamenska atomska absorpcijska spektrometrija (angl. <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
H_0	ničelna hipoteza
HFCS	koruzni sirup z visokim deležem fruktoze (angl. <i>High Fructose Corn Syrup</i>)
HMF	hidroksimetilfurfural
IC	ionska kromatografija
ICP-AES	atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
k_0 -INAA	k_0 instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza (angl. <i>k_0 Instrumental Neutron Activation Analysis</i>)
IRMS	masna spektrometrija za določanje izotopskega razmerja luhkih elementov (angl. <i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i>)
ISCIRA	analiza razmerja stabilnih ogljikovih izotopov z internim standardom (angl. <i>Internal Standard Carbon Isotope Ratio Analysis</i>)
KW test	Kruskal-Wallisov test
LDA	linearna diskriminantna analiza (angl. <i>Linear Discriminant Analysis</i>)
n	število statističnih enot
p	stopnje tveganja pri statističnem sklepanju
PCA	analiza glavnih osi (angl. <i>Principal Component Analysis</i>)
PCR	regresija glavnih osi (angl. <i>Principal Component Regresion</i>)
PDO	označba geografskega porekla (angl. <i>Protected Designation of Origin</i>)

PIXE	rentgenska emisija vzbujena z nabitimi delci ali protoni (angl. <i>Particle/Proton Induced X-Ray Emission</i>)
PLS	metoda najmanjših kvadratov (angl. <i>Partial Least Square</i>)
QDA	kvadratna diskriminantna analiza (angl. <i>Quadratic Discriminant Analysis</i>)
r	Pearsonov koeficient korelacije
r^2	koeficient determinacije
r_s	Spearmanov koeficient korelacije rangov
s	standardni odklon
SCIRA	analiza razmerja stabilnih ogljikovih izotopov (angl. <i>Stable Carbon Isotope Ratio Analysis</i>)
SNIF-NMR	SNIF nuklearna magnetna resonanca (angl. <i>Site Specific Natural Isotope Fraction Measured by Nuclear Magnetic Resonance</i>)
SR	specifična rotacija
TLC	tankoplastna kromatografija (angl. <i>Thin Layer Chromatography</i>)
TXRF	rentgenska fluorescenčna spektrometrija s popolnim odbojem (angl. <i>Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>)
\bar{x}	aritmetična sredina
x_{max}	največja vrednost
x_{min}	najmanjša vrednost
XRF	rentgenska fluorescenčna spektrometrija (angl. <i>X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>)
χ	električna prevodnost

1 UVOD

1.1 UTEMELJIITEV PREDLAGANE RAZISKAVE

Potreba po določanju geografskega porekla živil in tudi medu se je pojavila v zadnjih letih. Natančno definiranih še ni niti parametrov niti kriterijev. Raziskovalne institucije po svetu se trudijo z razvijanjem in preverjanjem različnih metod, ki bi to omogočale. Na splošno velja prepričanje, da je geografsko poreklo možno določiti s kompleksnim poznavanjem različnih parametrov, senzoričnih, fizikalnokemijskih in mikroskopskih.

Sestava medu je odvisna od njegovega porekla, dokazano od botaničnega in verjetno tudi od geografskega. Vsebnost elementov v medu je različna, odvisno od vrste medu in lastnosti tal na izvornem področju (Plestenjak in Golob, 1998; Golob in sod., 2005). Vsebnost elementov v medu je lahko indikator geografskega porekla medu, kakor tudi onesnaženosti okolja v izvornem področju (Rodriguez-Otero in sod., 1994; Conti, 2000; Buldini in sod., 2001; Przyblowski in Wilczynska, 2001).

Raziskovalci iz držav Evropske unije, zlasti Španije, se v zadnjem času precej ukvarjajo z ugotavljanjem možnosti določanja geografskega porekla medu (Crecente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Latorre in sod., 1999; Paramás in sod., 2000; Barez in sod., 2000; Soria in sod., 2004). Po njihovih ugotovitvah je za tovrstno določanje potrebno imeti, poleg podatkov o vsebnosti elementov, tudi čim več drugih podatkov o medu, npr. o razmerju stabilnih izotopov, proteinov, posameznih aminokislin, aromatičnih komponent, ogljikovih hidratov, fermentacijskih produktov, fenolnih spojin (flavonoidov in fenolnih kislin), organskih alifatskih kislin in aktivnosti encimov. V pomoč je lahko tudi melisopalinologija ter določanje snovi značilnih za posamezno vrsto medu (možni markerji).

Izotopska sestava ogljika ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) v medu se je izkazala kot enostavna in zanesljiva metoda za dokazovanje prisotnosti trsnega sladkorja oz. sladkorjev, ki so pridobljeni iz C4 rastlin (npr. koruza, slatkorni trs). Kot dopolnilna metoda se uporablja t.i. metoda internega standarda, pri kateri določimo izotopsko sestavo ogljika v proteinih medu in jo primerjamo z $\delta^{13}\text{C}$ medu. Indikator ponarejanja medu je razlika večja od 1 ‰ med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ (White in Winters, 1989; White in sod., 1998). Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ naravnega medu se gibajo med -27,4 ‰ in -22,5 ‰ s povprečno vrednostjo -25,4 ‰ (Doner in White, 1977). Iz tega lahko sklepamo, da čebele nabirajo med večinoma na C3 rastlinah, kjer prevladuje Calvinov fotosintezični cikel in imajo izotopsko sestavo okrog -25 %. C4 rastline s Hatch-Slackovim fotosintezičnim ciklom pa imajo izotopsko sestavo blizu -10 %. Raziskovalci so ugotovili tudi, da je izotopska sestava živil, tudi medu, pogojena z vremenskimi vplivi na območju geografskega izvora teh živil (Spangenberg in Ogrinc, 2001; Ogrinc in sod., 2002; Piasanier in sod., 2003; Anderson in Smith, 2006).

Geografska območja v Sloveniji imajo različne klimatske in pedološke razmere. Zato je smiselno uporabiti delitev Slovenije na naravnogeografske regije (Perko, 1998). Značilnost tal in klimatski pogoji vplivajo na dostopnost kemijskih elementov rastlinam, ki lahko nekatere elemente aktivno črpajo in izločajo, medtem ko druge le kopičijo. Zato se značilnosti geografskih območij odražajo na elementni sestavi rastlin. Večina elementov pride v med s pelodom, le majhen del doprinesejo čebele s svojimi izločki. Ker imamo v Sloveniji le eno vrsto čebel, kranjsko sivko (*Apis mellifera carnica*), je čbelji doprinos k

elementni sestavi medu stalen in ni povezan z geografskim poreklom. Poleg različne elementne sestave medu so zaradi različnih vremenskih vplivov pričakovane tudi razlike v izotopski sestavi slovenskega medu iz različnih pokrajin, kar do sedaj še ni bilo raziskano.

Pri karakterizaciji prehrambenih izdelkov je potrebno zagotoviti veliko število izmerjenih parametrov, kar povzroča težave pri ovrednotenju rezultatov. Zato se v analitiki živil za karakterizacijo in klasifikacijo glede na avtentičnost uporabljajo različne kemometrijske metode. Za ugotavljanje povezav med različnimi parametri izdelka se uporabljajo različne multivariatne umeritvene in regresijske metode. Pri ugotavljanju podskupin/razredov med podatki lahko govorimo o analizi grupiranja ali nenadzorovanem razvrščanju v razrede. V te namene uporabljamamo metodo glavnih osi (PCA – angl. *Principal Component Analysis*) in druge metode grupiranja. Pri ugotavljanju podobnosti neznanega vzorca s skupinami drugih poznanih vzorcev pa se uporabljajo diskriminantne analizne metode kot so Kohonenske nevronske mreže (KANN – angl. *Kohonen Artificial Neural Networks*) in linearna ter kvadratna diskriminantna analiza (LDA – angl. *Linear Discriminant Analysis*, QDA – angl. *Quadratic Discriminant Analysis*). Te in druge podobne metode so že uporabili različni raziskovalci za določanje geografskega porekla medu iz različnih pokrajin v Španiji (Creciente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Latorre in sod., 1999; Paramas in sod., 2000; Terrab in sod., 2004; Soria in sod., 2004).

Iz do sedaj opravljenih raziskav raziskovalcev je razvidno, da je za določanje geografskega porekla najbolj pomembno imeti bogato bazo podatkov s čim večjim številom merjenih parametrov medu iz posameznega področja. To bazo lahko osnujemo le z različnimi analizami velikega števila vzorcev medu v Sloveniji prisotnih vrst medu iz različnih let in seveda iz vseh predelov Slovenije.

1.2 NAMEN DELA

Namen doktorske raziskave je bil z analizo sistematsko zbranih vzorcev medu različnega botaničnega in geografskega izvora ter različnih letnikov vzpostaviti osnovno bazo podatkov, na osnovi katere bo možno izdelati smernice za certificiranje kakovosti in porekla slovenskega medu. V okviru raziskave smo določili vsebnost posameznih kemikalij v medu z metodama rentgenske fluorescenčne spektrometrije s popolnim odbojem – TXRF (angl. *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*) in instrumentalne nevtronske aktivacijske analize – k_0 -INAA (angl. *k₀ Instrumental Neutron Activation Analysis*), določili smo osnovne izotopske parametre, in sicer izotopsko sestavo celokupnega ogljika v medu (bulk $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$), izotopsko sestavo ogljika v proteinih medu kot internega standarda ($\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$) ter izotopsko sestavo dušika v proteinih medu ($\delta^{15}\text{N}$). Določili smo tudi osnovne fizikalnokemijske lastnosti medu (vrednost pH, vsebnost prostih in skupnih kislin, laktонov, saharoze, diastazno število itd.). Dobljene rezultate smo obdelali s pomočjo metode glavnih osi (PCA), linearne diskriminantne analize (LDA) in hierarhičnim grupiranjem. S tem smo dopolnili eksperimentalne metode pri določanju geografskega porekla in raziskali vpliv provinience na posamezne vrste medu.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Sklepali smo, da obstajajo statistično značilne razlike med medovi določene vrste iz različnih geografskih pokrajin zaradi klimatskih in pedoloških vplivov na rastline. Ugotoviti smo želeli ali se razlike odražajo na analiziranih parametrih. Preverjali smo tudi domnevo o prisotnosti značilne vsebnosti enega ali več elementov oziroma značilnih razmerij vsebnosti elementov ter o značilnem razmerju ogljikovih izotopov za posamezno naravnogeografsko pokrajino.

Z določitvijo vsebnosti elementov in izotopskih parametrov ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$, $\delta^{15}\text{N}$) smo dopolnili dosedanje in vzporedno potekajoče fizikalnokemijske analize medu. S tem smo dopolnili tudi metodo določanja nektarnega, maninega in drugega izvora (možnost potvorb) ogljikovih hidratov v medu v naših geografskih pogojih. Rezultati so omogočili opredelitev parametrov, ki karakterizirajo med. S tem je omogočeno označevanje geografskega porekla medu in posledično tudi preverjanje pravilnosti tega označevanja, kar bo prispevalo h krepitvi konkurenčne sposobnosti slovenske živilsko predelovalne industrije. S tem bomo podprli tudi razvoj sistema za zagotavljanje sledljivosti surovin oziroma kmetijskih proizvodov in razvoj metod za izvajanje uradne kontrole živil. Z našim prispevkom smo se skušali približati visoko razvitim institucijam v zahodni Evropi na tem področju. Celotna raziskava je bila v takšnem obsegu izvedena prvič v Sloveniji.

Glavni pričakovani prispevki predlagane raziskave so bili:

- testiranje primernosti in uporabnosti metod TXRF in k_0 -INAA za določanje vsebnosti posameznih kemijskih elementov v medu,
- določitev statistično značilnih in močnih korelacij med nekaterimi obravnavanimi parametri, ki jih bomo poskušali vsebinsko razložiti,
- vzorci medu iz posameznih pokrajin bodo izstopali po vsebnostih posameznih prehransko ali toksikološko pomembnih elementov ali razmerjih vsebnosti elementov znotraj vrst medu,
- vzorci medu iz posameznih pokrajin bodo izstopali po razmerjih določenih izotopov ali osnovnih fizikalno kemijskih parametrov znotraj vrst medu,
- določene bodo razlike izmerjenih parametrov v vzorcih iste vrste medu med posameznimi leti,
- ovrednoteno bo razmerje stabilnih ogljikovih izotopov v medu in proteinih medu ter razmerje stabilnih dušikovih izotopov v proteinih medu.

2 PREGLED OBJAV

2.1 SPLOŠNO O MEDU

Med je naravna sladka snov, ki jo izdelajo čebele *Apis mellifera*, iz nektarja cvetov ali izločkov živih delov rastlin ali izločkov insektov na živih delih rastlin, ki jih čebele zborejo, predelajo z določenimi lastnimi snovmi, shranijo, posušijo in pustijo dozoreti v satju (Council directive, 2001; Pravilnik o medu, 2004). Med je lahko tekoč ali kristaliziran, odvisno od vsebnosti vode in razmerja med v medu prevladujočima ogljikovima hidratoma, glukozo in fruktozo. Med vsebuje tudi mnoge druge ogljikove hidrate, mono-, di- in oligosaharide. Poleg tega pa so v medu beljakovine, proste aminokisline, organske kisline, snovi z antioksidativnim delovanjem, različni encimi, vitamini in tudi mnogi kemijski elementi. Vsebnost teh sestavin v medu je odvisna od vrste medu in geografskega porekla medu.

Med je od nekdaj naravno in zelo cenjeno sladilo. Zaradi tega še vedno prihaja do potvorb medu, saj je proizvodnja medu počasna in relativno draga. Po Pravilniku o medu (2004) je med živilo, ki se mu ne sme nič dodati in nič odvzeti. Potvorbe medu so se najprej dogajale z dodajenjem kuhinjskega sladkorja. V deželah, kjer raste slatkorni trs in kjer je v uporabi trsn sladkor, je odkrivanje takšnega dodajanja sladkorja medu dokaj enostavno dokazljivo z izotopsko analizo (White in Doner, 1978a; 1978b). V Evropi je zaradi splošne uporabe pesnega sladkorja prevladovalo dodajanje slednjega, kar pa je težje izsledljivo.

Avtentičnost medu ima dva vidika: avtentičnost proizvodnje, kar je opisano zgoraj, in avtentičnost glede deklaracije, na primer deklaracije botaničnega in geografskega porekla (Arvanitoyannis in sod., 2005). Tudi evropska zakonodaja določa, kako se mora med označevati (Council directive, 2002). V zadnjem času se vse več potrošnikov zaveda obstoja različnih vrst medu in zato na tržišču išče določeno vrsto medu. Razlogi za to so precej različni, posameznikove preference so lahko odvisne od določenih senzoričnih lastnosti različnih vrst medu, lahko temeljijo na domnevnom pozitivnem vplivu na zdravje ali pa so le modna muha. Tako vedno in povsod obstajajo vrste medu, ki imajo višjo ceno. Do tega lahko pride zaradi večjega povpraševanja ali zaradi manjših količin določene vrste. Višja cena določenih vrst medu pa lahko vodi k ponarejanju v smislu deklariranja napačne vrste medu ali redčenja dražje vrste medu s cenejšo, ki pa nima prevladujočih senzoričnih lastnosti. Dokazovanje takšnega ponarejanja je težavno, ker je med vselej mešanica različnih vrst nektarjev in mane. Vrsto medu lahko deklariramo, kadar so senzorične lastnosti značilne za tisto vrsto in/ali kadar je to potrjeno s pelodno analizo (Persano-Oddo in Bogdanov, 2004). Dokazovanje avtentičnosti določene vrste medu tako vsebuje senzorično in pelodno analizo ter fizikalnokemijske analize.

V zadnjem času, ko »svet postaja vse manjši« – blago in ljudje enostavno in hitro potujejo sem in tja – postaja vedno bolj pomembna tudi deklaracija geografskega porekla blaga. Pomembno je, ali med izvira iz Slovenije, iz območja Evropske unije ali iz dežel tretjega sveta. Pri potrošnikih pa je vedno bolj zaželeno tudi označevanje ozkega geografskega porekla, kot je na primer Kraški ali Kočevski med. Dokazovanje, da med res izvira od tam, kot je deklarirano, pa je še v povojuh. Preden bomo lahko preverjali resničnost podatkov na deklaracijah, je potrebno vzpostaviti baze podatkov o značilnostih medu iz določenih geografskih območij. Sem spadajo fizikalnokemijski podatki o medu, ki se morajo

razlikovati med različnimi geografskimi območji vsaj v nekaterih parametrih. To pomeni, da morajo biti v različnih geografskih območjih tako drugačni vplivi na iste medonosne rastline, da se bo to odražalo na sestavi medu. Ti vplivi verjetno ne bodo opazni v senzoričnih lastnostih, s fizikalnokemijskimi analizami različnih parametrov pa bi jih lahko zaznali. Vse do takrat je preverjanje z analizami nemogoče. Geografsko poreklo lahko trenutno preverjamo le s sledljivostjo dokumentov, ki spremljajo blago.

2.2 BOTANIČNO POREKLO MEDU

Med nastaja iz medicine, slednja pa je lahko nektar ali mana, zaradi česar med delimo na med iz nektarja in med iz mane. Nektar so izločki nektarnih žlez – nektarijev v cvetovih rastlin. Mana pa so izločki živilih delov rastlin in tudi izločki insektov (uši, kaparji, škržat), ki sesajo rastlinski sok in ga delno spremenjenega, saj izkoristijo le nekaj odstotkov prisotnih ogljikovih hidratov, izločijo na zadku. Čebele rade nabirajo mano, ker vsebuje veliko ogljikovih hidratov in se pojavlja tudi takrat, ko ni nektarne paše (Šivic, 1998).

Med je zelo kompleksno živilo. Vsebuje snovi, ki jih vnesejo čebele, nekatere snovi se tvorijo iz drugih med zorenjem medu, nekatere pa izvirajo iz rastlin. Med vsebuje tudi eksogene snovi, kot so sledovi voska, različne količine na sladkor tolerantnih kvasovk in pelod (Anklam, 1998). Vrsta medu je odvisna od vrste nektarja oziroma mane in v večini primerov (ni pa nujno) je to povezano z vrsto peloda, prisotnega v medu. Znano je namreč, da imajo nekatere rastline več peloda kot druge, zato pelod delimo na prevladajoč (kostanj, več kot 86 % kostanjevega peloda glede na skupni pelod, evkaliptus > 83 %, oljna repica > 60 %, facelija > 60 %), normalno prisoten (jesenska resa, več kot 45 %) in malo zastopan (akacija 7-60 %, lipa 1-56 %, regrat 5-40 %) (von der Ohe in sod., 2004). Tako je lahko določanje botaničnega porekla medu le s pelodno analizo zavajajoče, saj bi lahko na podlagi pelodne sestave medu analitik določil vrsto, ki je čebele sploh niso obiskovale z namenom nabiranja nektarja ali mane, temveč le zaradi nabiranja peloda. Običajno se prav zaradi tega vrsta medu določa na podlagi pelodne analize v kombinaciji z rezultati fizikalnokemijskih analiz medu ter senzorično analizo medu. Celokupno ustrezanje vzorca določenem vrsti medu po senzoričnih lastnostih je pomembnejše kot določen odstotek peloda, saj lahko zelo majhna količina nektarja ali mane z močno aromo (primer: kostanjev med) vpliva na senzorične lastnosti medu s šibko aromo, kot je akacijev med. Nasprotno pa velike količine nektarja s šibko izraženimi senzoričnimi lastnostmi nimajo vpliva na senzorične lastnosti vrst medu z močno izraženimi senzoričnimi lastnostmi (Piana in sod., 2004).

V Sloveniji je sedem vrst medu, ki se pojavljajo najpogosteje. To so: akacijev, cvetlični, lipov, kostanjev, gozdni, smrekov in hojev med. Akacijev in cvetlični med spadata med medove iz nektarja. Lipov in kostanjev med sta po izvoru mešana, saj sta tako iz nektarja omenjenih rastlin kot tudi iz mane. Gozdni, smrekov in hojev med pa so iz mane.

Botanično poreklo medu se določa s pomočjo kombinacije pelodne analize, senzorične analize in fizikalnokemijske analize medu (Persano-Oddo in Bogdanov, 2004). Pelodna analiza je draga in zamudna metoda, potreben pa je tudi zelo izkušen analitik, ki prepoznavata pelod. Za določanje vrste medu so lahko včasih dovolj že osnovni fizikalnokemijski parametri, kot so vsebnost pepela (Felsner in sod., 2004), električna

prevodnost medu (χ), vsebnost pepela in vrednost pH (Corbella in sod. 2006) ali barva, χ , pH in vsebnost ogljikovih hidratov (Mateo in Bosch-Reig, 1998). Pregled fizikalnokemijskih metod, ki se lahko uporablajo za karakterizacijo posameznih vrst medu so zbrali Bogdanov in sod. (2004). Ugotovili so, da so primerne rutinske metode kot so določanje barve, merjenje optične aktivnosti (specifične rotacije), električne prevodnosti in vrednosti pH, določanje vsebnosti ogljikovih hidratov, kislin, proline, HMF-a (hidroksimetilfurfurala) in določanje aktivnosti encimov.

Mnogi raziskovalci pa iščejo vedno nove načine določanja botaničnega porekla, ki bi bili neodvisni od subjektivnosti analitika pri pelodni analizi. Bogdanov in sod. (2004) tako omenjajo tudi zahtevnejše metode, kot so določanje vsebnosti fenolnih kislin in flavonoidov, analiza hlapnih komponent, določanje aminokislinske sestave, vsebnosti proteinov, elementov in alifatskih organskih kislin. Nozal in sod. (2005) so uporabili kemometrijo in ogljikohidratne profile medu – vsebnost različnih ogljikovih hidratov v medu. Soria in sod. (2004) pa so iskali razlike v hlapnih komponentah nektarnega in maninega medu. Ti skupini medu se razlikujeta tudi v aminokislinski sestavi, predvsem v vsebnosti glutaminske kisline in triptofana (Iglesias in sod., 2004). Marini in sod. (2004) so pripravili karakterizacijo šestih vrst medu (kostanjev, cvetlični, manin, evkaliptusov, resin in med iz medenice (*Hedysarum coronarium* L.) iz Italije, pri čemer so uporabili podatke o vrednosti pH, električni prevodnosti, specifični rotaciji, barvi, diastazni aktivnosti, vsebnosti vode, laktonov, prostih in skupnih kislin, ogljikovih hidratov, HMF in izotopski sestavi medu. Istega leta sta karakterizacijo glavnih vrst medu v Evropi objavila Persano-Oddo in Piro (2004), v sodelovanju z vsemi inštitucijami, ki se ukvarjajo z analizami medu v Evropi. V tej publikaciji najdemo podatke tudi o vrstah, ki se pojavljajo v Sloveniji.

2.3 GEOGRAFSKO POREKLO MEDU

V državah članicah EU, ki so tudi proizvajalke medu, se znanstveniki že ukvarjajo z analiziranjem medu iz različnih pokrajin posameznih držav in iskanjem parametrov, po katerih bi se med iz različnih pokrajin ločil. Največ na tem področju so naredili v Španiji (Crecente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Latorre in sod., 1999; Paramás in sod., 2000; Barez in sod., 2000; Soria in sod., 2004; Terrab in sod., 2004; Hernandez in sod., 2005; Garcia in sod., 2006). Po njihovih ugotovitvah je za tovrstno določanje potrebno imeti čim več podatkov o medu, npr. podatkov o vsebnosti elementov in stabilnih izotopov ter proteinov, posameznih aminokislin, aromatičnih spojin, ogljikovih hidratov, fermentacijskih produktov, flavonoidov, fenolnih kislin, organskih alifatskih kislin in aktivnosti encimov. V pomoč je lahko tudi melisopalinologija ter določanje snovi, značilnih za posamezno vrsto medu (možni markerji). Problemi, s katerimi se soočajo, pa so verjetno enaki kot pri nas: kakšno delitev države uporabiti, saj regije, osnovane na socialno-geografskih parametrih – občine, dežele, province – ne sovpadajo z regijami, osnovanimi na naravno-geografskih parametrih. Pridelovalci medu pa so običajno organizirani v društva in zveze prav glede na socialno-geografske regije (občine, dežele, province ...) in zaradi tega pogosto želijo zaščititi ravno te geografske regije kot izvor medu.

Kmetijski pridelki oziroma živila z geografskim poreklom so tesno povezani z območjem, katerega ime nosijo. Da se lahko označijo z geografskim poreklom, morajo izpolnjevati dva pogoja:

- vsi postopki pridelave, predelave in priprave za dajanje na trg morajo potekati znotraj določenega geografskega območja, katerega ime nosi proizvod;
- proizvod mora imeti neko lastnost, ki je izključno ali bistveno rezultat naravnih ali človeških dejavnikov določenega geografskega okolja (Označevanje predpaketiranega medu, 2007).

V Sloveniji nosita zaščitno označbo geografskega porekla (PDO – angl. *Protected Designation of Origin*) Kočevski gozdni med (Združenje Kočevski med) (Pravilnik o označbi geografskega porekla Kočevski gozdni med, 2004) in Kraški med (Čebelarsko društvo Sežana) (Pravilnik o označbi geografskega porekla Kraški med, 2005).

Naslednji problem predstavlja botanično poreklo medu ali na kratko vrsta medu. Slednje je odvisno od vrste rastja, le-to pa od tipa podnebja, prsti in kamnin. Ker se v različnih regijah pojavlja različno rastje, so posledično tudi različne vrste medu v različnih regijah (Crecente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Paramas in sod., 2000). Mnogi raziskovalci so žal na ta pomemben faktor pozabili in primerjali med iz ene pokrajine z medom iz druge pokrajine ter najdene razlike zmotno pripisali vplivu pokrajine. Raziskovalci Sanz in sod. (1995) so primerjali sosednji območji v pokrajini La Rioja. Prvo je planota, porasla z gozdom, drugo pa dolina, prekrita z obdelovalnimi površinami in travniki. Velike razlike med medom iz ene in druge pokrajine so bile pravzaprav posledica razlike v vrsti medu, saj je bil v prvem primeru gozdni med, v drugem pa cvetlični med. Seveda je bila razlika med pokrajinama velika, vendar takšno primerjanje ni smiselno. Pravilno bi bilo le, če bi primerjali med enake vrste po poreklu iz različnih pokrajin. To so ugotovili tudi Bogdanov in sod. (2007), ki so skušali primerjati med iz različnih geografskih območij Švice, pri čemer so uporabili delitev države glede na stopnjo poseljenosti in obdelanost tal na mestno, primestno in vaško okolje ter gozdove. Potrdili so obstoj številnih razlik med vzorci medu iz različnih območij, vendar so te razlike v največji meri pripisali vplivu vrste medu.

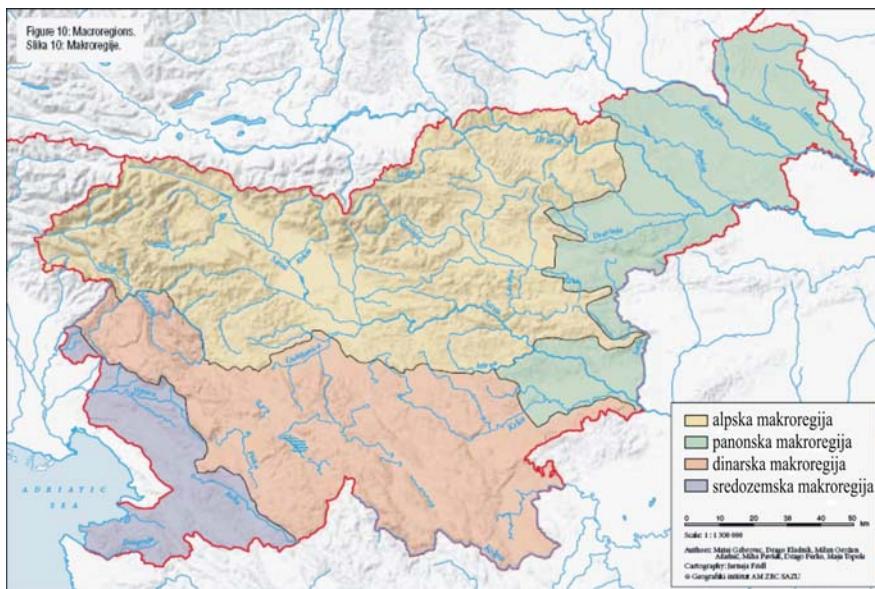
2.3.1 Regionalizacija Slovenije

Slovenija je majhna, vendar zelo raznolika dežela. Tu se namreč mešajo različni podnebni vplivi, sestava tal je precej raznolika in od vsega tega je odvisno rastje. Slednje pa odločilno vpliva na vrste medu, ki jih pridelujemo v Sloveniji.

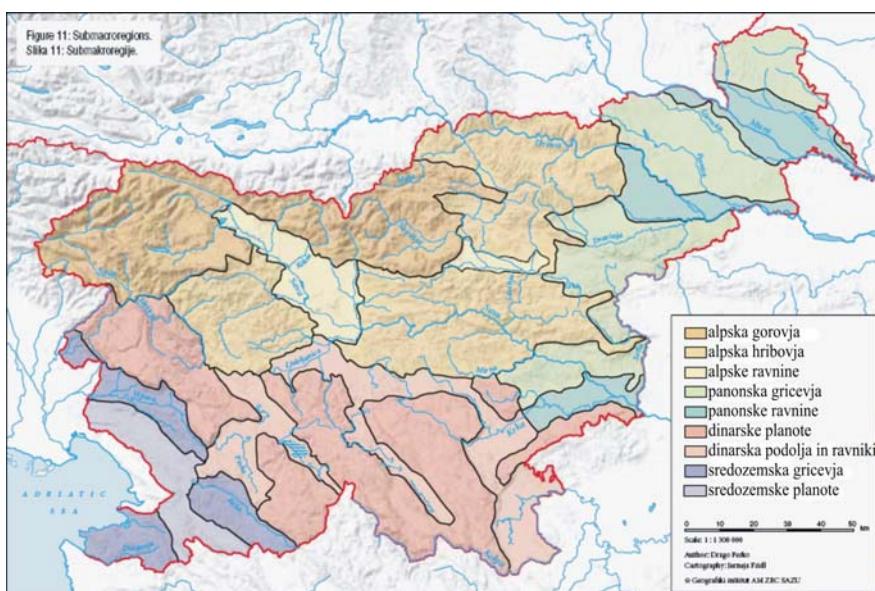
V zgodovini razvoja geografskih znanosti v Sloveniji so se mnogi strokovnjaki lotili regionalizacije Slovenije, kar pa se je izkazalo kot težavna in zapletena naloga prav zaradi raznolikosti pokrajin. Pri teh regionalizacijah so upoštevali ali socialno-geografske dejavnike ali pa naravno-geografske dejavnike. Regionalizacija Slovenije je tako sčasoma napredovala, kar kaže na neprestan razvoj znanosti geografije. Vsekakor pa ima vsaka regionalizacija svoje dobre in slabe strani. Ker se naravno-geografski vplivi spremenjajo veliko počasneje kot sociološko geografski, je tudi naravno geografska regionalizacija bližje ljudem oziroma jim je bolj poznana. Do sedaj so znane štiri takšne delitve, zadnjo in hkrati najbolj popolno je predstavil Perko (1998). Ta delitev temelji na naravnih elementih pokrajine in tistih socialnih faktorjih, ki so močno povezani z njimi. Delitev je izdelana na

principih enostavnosti, jasnosti, sistematizacije in preprostosti razumevanja. Delitev upošteva višinske pasove, nagib tal, vrste kamnin, podnebja, rastja in rabe zemljišč (Perko, 1998).

V primeru določanja geografskega porekla medu, je zaradi vpliva naravnih dejavnikov na lastnosti medu, primerno uporabiti naslednjo naravno-geografsko delitev Slovenije. Le-ta deli Slovenijo na 48 mezoregij, ki so nato združene v 9 submakroregij in 4 makroregije, kar je predstavljeno na slikah 1 in 2.



Slika 1. Makroregije Slovenije (Perko, 1998: 28)
Figure 1. Macroregions of Slovenia (Perko, 1998: 28)



Slika 2. Submakroregije Slovenije (Perko, 1998: 29)
Figure 2. Submacroregions of Slovenia (Perko, 1998: 29)

2.3.2 Metode določanja geografskega porekla medu

Določanje geografskega porekla medu je še v razvoju, saj se trenutno iščejo metode oziroma kombinacije metod, ki bi to omogočale. Sestava medu istega botaničnega porekla lahko namreč variira zaradi sezonskih klimatskih razlik in/ali zaradi različnega geografskega porekla. Iz literature je znano, da za določanje geografskega porekla največ obeta določanje vsebnosti različnih kemičkih elementov v medu, določanje izotopske sestave medu in določanje drugih snovi, ki so v medu (posamezni ogljikovi hidrati, aminokislinska sestava, posamezne snovi v sledovih kot so različni markerji, encimi ...) (Anklam, 1998).

Večina elementov pride v med s pelodom in le majhen del doprinesejo čebele s svojimi izločki. Ker imamo v Sloveniji le eno vrsto čebel, kranjsko sivko (*Apis mellifera carnica*), je čebelji doprinos k elementni sestavi medu stalen in tako ni povezan z geografskim poreklom. Sestava medu je odvisna od njegovega porekla, od botaničnega in verjetno tudi od geografskega. Vsebnost elementov v medu je odvisna od vrste medu in lastnosti tal na izvornem področju (Plestenjak in Golob, 1998; Golob in sod., 2005). Vsebnost elementov v medu je indikator geografskega porekla medu, kakor tudi onesnaženosti okolja v izvornem področju (Rodriguez-Otero in sod., 1994; Conti, 2000; Przyblowski in Wilczynska, 2001; Buldini in sod., 2001; Garcia in sod., 2006). Slednje še zlasti velja za elemente, kot so kadmij, baker, svinec in cink.

Izotopska sestava medu je odvisna od geografskih dejavnikov, klimatskih in pedoloških razmer. V literaturi še ne obstaja veliko podatkov o meritvah $\delta^{13}\text{C}$ v medu. Doner in White (1977) sta raziskovala možnost določitve geografskega porekla s pomočjo meritve izotopske sestave ogljika v medu ($\delta^{13}\text{C}$), Ziegler in sod. (1977, 1979) pa so poleg tega izvedli tudi meritve izotopske sestave vodika (δD – razmerje med devterijem in vodikom) v medu z različnim geografskim poreklom. Vsi so ugotovili, da se vrednosti δD in $\delta^{13}\text{C}$ spremenljajo v odvisnosti od geografske lege. Višje vrednosti so zasledili v medu iz toplejših področij, bližje ekvatorju. White in sod. (1998) so ugotovili, da se kitajski med ne razlikuje v vrednostih $\delta^{13}\text{C}$ od medu iz drugih področij enake geografske širine (Evropa, ZDA). Iz raziskav je razvidno, da določanje geografskega porekla le na osnovi $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti v medu ni selektivno, vendar pa se predvsem v kombinaciji z drugimi parametri in z uporabo kemometričnih metod verjetnost določitve geografskega porekla znatno poveča (Crecente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Latorre in sod., 1999; Paramas in sod., 2000; Terrab in sod., 2004; Soria in sod., 2004; Hernandez in sod., 2005). V zadnjem času se za določanje geografskega porekla živil uporabljajo tudi meritve $\delta^{15}\text{N}$ (Piasentier in sod., 2003; Schmidt in sod., 2005).

Pri določanju geografskega porekla pa so lahko v pomoč tudi druge tehnike, na primer spremjanje vrednosti pH in električne prevodnosti med razredčevanjem medu (Acquarone in sod., 2006) ali določanje hlapnih komponent (Soria in sod., 2004).

2.4 ELEMENTNA SESTAVA MEDU

Določanje elementne sestave medu je zahtevno iz več razlogov. Kot prvega omenjamo zelo majhno vsebnost elementov v medu, saj je le kalija nad 1 mg na kg medu, vsi ostali elementi se uvrščajo v skupino mikroelementov oziroma elementov v sledovih. Pri mnogih metodah je potrebno pred samo izvedbo vzorce medu razkrojiti. Zato se te metode imenujejo destruktivne metode. Njihova pomanjkljivost je v možnosti napak pri predkoncentriranju elementov v vzorcu, saj lahko pride do kontaminacij ali izgub določenih elementov pri razkroju vzorcev. Boljša izbira pri analiziranju elementne sestave medu so zato nedestruktivne metode, ki so precej različne in rabijo zelo različne količine vzorca, od nekaj µg do nekaj gramov.

Naslednja težava pri določanju elementne sesatave medu je v tem, da ni mogoče preveriti pravilnosti rezultatov analiz medu, saj še ne obstaja certificiran referenčni material za vsebnost mikroelementov in elementov v sledovih v medu (Caroli in sod., 2000).

Tretji problem pa je velika možnost kontaminacije medu z mikroelementi in elementi v sledovih med samim procesom pridobivanja medu. Pri točenju medu pride namreč med večkrat v stik z različnimi kovinskimi orodji in čebelarskimi pripomočki (čebelarske vilice, nož, cedilo, točilo, kovinski sodi za shranjevanje medu ...). Temu se je praktično nemogoče izogniti, saj bi potrebivali že pri vzorčenju medu strokovnjaka na terenu, ki bi med iztočil brez kontaminacije. To bi bilo zelo drago in tudi zamudno, zato raziskovalci medu ta postopek preskočijo in analizirajo že iztočen ali celo že v končno embalažo pakiran med.

Za določanje posameznih kemijskih elementov v medu se lahko uporabljam različne spektrometrične in elektrokemične metode ter ionska kromatografija. Buldini in sod. (2001) so s slednjo metodo določali kadmij, kobalt, baker, železo, mangan, nikelj, svinec in cink v raztopinah medu. Med elektrokemične metode sodi anodna stripping voltametrija (ASV – angl. *Anodic Stripping Voltammetry*), ki so jo uporabili Sanna in sod. (2000), Buldini in sod. (2001) in Muñoz in Palmero (2006) za določanje nekaterih kovin v medu: Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb in Zn. Uporabljam pa se tudi druge metode, kot na primer kapilarna conska elektroforeza (CZE – angl. *Capillary Zone Electrophoresis*) (Suárez-Luque in sod., 2005).

Določanje elementne sestave medu z namenom določanja geografskega porekla medu zahteva poleg vsega prej naštetege tudi hitro izvedbo analize in relativno nizko ceno analize, saj je potrebno v kratkem času analizirati veliko vzorcev.

2.4.1 Spektrometrične metode

Skupina spektrometričnih metod je najobširnejša skupina. Sem spadajo atomska absorpcijska sprektrometrija (AAS – angl. *Atomic Absorption Spectroscopy*), atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno (spojeno) plazmo (ICP-AES – angl. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS – angl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*), nevtronska aktivacijska analiza (NAA – angl. *Neutron Activation Analysis*), rentgenska fluorescenčna spektroskopija (XRF – angl. *X-Ray Fluorescence Analysis*) in

mnoge druge. Do sedaj uporabljene metode za določanje elementne sestave medu so predstavljene v preglednici 1. Izbor metode je odvisen od tega, katere elemente želimo analizirati, s kakšno natančnostjo, v kakšnem času moramo priti do rezultatov in predvsem koliko denarja imamo na razpolago.

Preglednica 1. Primerjava metod po možnostih določanja elementov v medu

Table 1. Comparison of the methods according to ability of elemental determination in honey

Metoda	Ag	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Vir
FAAS							+	+		+	+	+	1-16
ETAAS		+	+					+		+	+	+	12, 13, 15-24
ICP-MS		+	+	+	+			+			+	+	14, 25, 26, 27
ICP-AES	+	+	+	+	+		+	+		+	+	+	26, 28-36
INAA		+	+		+	+	+		+	+	+	+	37-41
TXRF			+			+	+		+		+	+	42-44
XRF												+	42
PIXE						+	+				+	+	43
ASV								+		+		+	46
IC								+		+		+	46
kapilarna conska elektroforeza							+						47

Metoda	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Vir
FAAS	+			+		+	+		+	+		+	1-16
ETAAS	+						+			+		+	12, 13, 15-24
ICP-MS	+						+			+		+	14, 25, 26, 27
ICP-AES	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	26, 28-36
INAA	+	+	+	+		+	+		+	+			37-41
TXRF	+			+			+			+	+	+	42-44
XRF	+						+						42
PIXE	+			+			+					+	43
ASV	+						+			+		+	46
IC	+						+			+		+	46
kapilarna conska elektroforeza				+	+	+	+		+	+			47

Metoda	Pt	Rb	S	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Ti	Th	U	V	Zn	Vir
FAAS									+				+	1-16
ETAAS						+							+	12, 13, 15-24
ICP-MS	+						+					+	+	14, 25, 26, 27
ICP-AES			+	+	+	+	+		+	+		+	+	26, 28-36
INAA		+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	37-41
TXRF	+	+			+				+			+		42-44
XRF												+		42
PIXE												+		43
ASV												+		46
IC												+		46
kapilarna conska elektroforeza														47

Vir: 1 – Đarmati in sod. (1985), 2 – Gomez in sod. (1993), 3 – Abu-Tarbush in sod. (1993), 4 – Trstenjak Petrović in sod. (1994), 5 – Üren in sod. (1998), 6 – Yilmaz in Yavuz (1999), 7 - López-García in sod. (1999), 8 –Rashed in Soltan (2004), 9 – Hernández in sod. (2005), 10 – Erbilir in Erdoğrul (2005), 11 – Osman in sod. (2007), 12 – Paramas in sod. (2000), 13 – Conti (2000), 14 – Madeyczk in Baralkiewicz (2008), 15 – Silici in sod. (2008), 16 – Stankovska in sod. (2008), 17 – Reith in sod. (1974); 18 – Viñas in sod. (1997), 19 – Čelechovská in Vorlová (2001), 20 – Vorlová in Čelechovská (2002), 21 – Garcia in sod. (2003), 22 – Taddia in sod. (2004), 23 – Garcia in sod. (2005b), 24 – Garcia in sod. (2005a), 25 – Bogdanov in sod. (2007), 26 – Caroli in sod. (1999), 27 – Packer in Giné (2001), 28 – Al-Khalifa in Al-Arify (1999), 29 - Devillers in sod. (2002), 30 – Terrab in sod. (2003), 31 –Terrab in sod. (2005), 32 – Ioannidou in sod. (2005), 33 – Fernández-Torres in sod. (2005), 34 – Lachman in sod. (2007), 35 – Nozal Nalda in sod. (2005), 36 – Pisani in sod. (2008), 37 – Sevimli in sod. (1992), 38 – Iskander (1995), 39 – Iskander (1996), 40 – Soliman in Zikovsky (1999), 41 – Freitas in sod. (2006), 42 – Kump in sod. (1996), 43 – Braziewicz in sod. (2002), 44 – Adebiyi in sod. (2004), 45 – Golob in sod. (2005), 46 – Buldini in sod. (2001), 47 – Suárez-Luque in sod. (2005)

Mnogo raziskovalcev je uporabljalo plamensko (FAAS – angl. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) in elektrotermično AAS (ETAAS – angl. *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) za določanje elementne sestave medu. ETAAS je dražja kot FAAS, število določenih elementov pa je odvisno predvsem od denarnih sredstev, saj je potrebno imeti za vsak element svojo votlo katodo, meja detekcije pa je pri tej metodi 10 do 100 krat nižje kot pri FAAS. Metoda atomske emisijske spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES – angl. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) je bolj vsestransko uporabna kot FAAS, saj je možno sočasno določati večino elementov. Uporaba metode masne spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS – angl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) je trenutno v vzponu, saj jo uporablja vedno več raziskovalcev, žal pa še ni veliko objav na področju analize medu. Vse te metode so destruktivne, ker zahtevajo razkroj vzorca, in zaradi tega neprimerne za želen tip raziskave, ki zahteva hitro, nedestruktivno, ponovljivo in robustno metodo, ki vključuje le minimalno pripravo vzorca.

Nevtronska aktivacijska analiza je zelo vsestranska in se uporablja tako za kvalitativno kot tudi kvantitativno določanje elementov v različnih vzorcih, predvsem takšnih, ki jih ni mogoče razgraditi, pretvoriti v tekočino ali ki jih je količinsko zelo malo. Instrumentalna tehnika NAA (INAA - angl. *Instrumental Neutron Activation Analysis*) se nanaša na merjenje aktivnosti gama induciranih radionuklidov nastalih pri obsevanju vzorca s termičnimi nevroni. Kot posledica aktivacije nastane zakasneli signal (karakteristično sevanje nestabilnega jedra, nastalega po reakciji, z značilnim razpolovnim časom za posamezen radioizotop), ki ga lahko merimo po poteku določenega časa po končanem obsevanju. V večini primerov pri predpripravi vzorcev ni potrebno dodajati nobenih reagentov, zato je metoda brez virov kontaminacije. Glavna prednost te metode je v tem, da je nedestruktivna in da osnova vzorca, ki vsebuje vodik, kisik, ogljik, dušik, fosfor in silicij, ne absorbira gama sevanja radionuklidov v veliki meri, zato so matrične korekcije praktično nepotrebne. Pod določenimi pogoji je s to metodo možno hkrati analizirati več kot 70 elementov z visoko stopnjo občutljivosti (do 10^{-12} g elementa v gramu vzorca) in dobro ponovljivostjo (Jaćimović, 1999). Pomanjkljivost te metode pa je draga oprema, saj je potreben jedrski reaktor. Analiza je odvisna od merjenja želenih induciranih radionuklidov, ki jih delimo v tri skupine: kratkoživi, srednje dolgoživi in dolgoživi elementi (Biziuk in Kuczynska, 2007). Dolgo časa je bil problem te metode standardizacija postopka analize, ki bi ob preprostem eksperimentalnem delu zagotavljal zanesljive rezultate. Eksperimentalno so določili t.i. faktorje k za vsak element (Au, Fe, Zn), ki ga soobsevamo, in razvili »kvazi« absolutno metodo, imenovano k_0 -INAA, kjer se jedrski podatki zamenjajo s sestavljenimi jedrskimi konstantami – faktorji k_0 , ki so sicer določeni eksperimentalno, a z veliko zanesljivostjo, zato so splošno uporabni in neodvisni od obsevalnih naprav in naprav za štetje (Jaćimović, 1999). Metoda k_0 -INAA je ena izmed najbolj natančnih metod, vendar njena uporaba ni razširjena predvsem zaradi visoke cene analiz. Velikokrat pa to metodo uporabljajo kot referenčno metodo pri certifikaciji standardnih referečnih materialov.

Rentgenska fluorescenčna spektroskopija (XRF – angl. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) je ena izmed najstarejših spektrometričnih tehnik in je osnovana na vzbujanju vzorca z rentgenskim sevanjem in ionizacijo atomov v zunanjih orbitalah. Vzbujen atom oziroma ion se v procesu relaksacije vrne v osnovno stanje in pri tem lahko izseva fluorescenčno rentgensko svetlobo, karakteristično za vzbujen atom. Metoda omogoča na osnovi

karakterističnega fluorescenčnega sevanja kvalitativno in kvantitativno določanje elementov. Fluorescenčna rentgenska svetloba se v vzorcu absorbira in tako matrika vzorca vpliva na merjenje jakosti sevanja. Pri analizi je zato navadno potrebno merjenje jakosti popraviti zaradi matričnih vplivov. Občutljivost te metode je slabša kot pri INAA (Biziuk in Kuczynska, 2007). Občutljivost metode XRF pa se poveča pri vzbujanju s fokusirano rentgensko svetlobo v posebni geometriji, kar imenujemo tehnika rentgenske fluorescenčne spektroskopije s popolnim odbojem (TXRF – angl. *Total Reflection X-Ray Spectroscopy*). Ta tehnika je primerna tako za analizo medu (Kump in sod., 1996; Golob in sod., 2005; Nečemer in sod., 2009) kot tudi za analizo drugih živil. Rentgensko fluorescenčno sevanje pa lahko vzbudimo in merimo tudi po obstreljevanju atomov v vzorcu s protoni ali drugimi nabitimi delci. To metodo imenujemo PIXE (Biziuk in Kuczynska, 2007) in je uporabna tudi pri analizi medu (Braziewicz in sod., 2002).

Pohl (2009) v svojem preglednem članku ugotavlja, da obstaja velika množica metod za določanje posameznih elementov v medu, ki večinoma temeljijo na določanju absolutne vsebnosti elementov po popolnem razklopu vzorca. To se mu zdi slabo, saj takšne metode ne omogočajo speciacij elementov in raziskovanja dejanskega vpliva posameznih frakcij na zdravje ljudi preko biodostopnosti in absorptivnosti posameznih elementov v prebavnem traktu. Ena izmed metod, ki omogočajo separacijo je ekstrakcija na trdno fazo (SPE – angl. *Solid-Phase Extraction*), kjer se uporablajo različna vlakna (ionski izmenjevalci). Pričakuje, da bodo druge tehnike, kot so ultrafiltracija in izključitvena kromatografija, pripomogle k separaciji frakcij kovinskih delcev vezanih na organske molekule različnih molskih mas. Poleg tega pričakuje tudi porast uporabe metod, ki so hitre, nedestruktivne, ponovljive in robustne ter vključujejo minimalno pripravo vzorca. Ena izmed takšnih metod je tudi TXRF.

2.4.2 Določanje botaničnega porekla s pomočjo elementne sestave medu

Elementna sestava se pogosto uporablja pri določanju botaničnega porekla, saj so mnogi avtorji dokazali številne razlike med posameznimi vrstami medu v vsebnostih različnih elementov. Terrab in sod. (2003) so s pomočjo statističnih analiz uspešno ločili le evkaliptov in manin med, medtem ko so se rezultati za ostale vzorce medu (med iz citrusov, med iz kobulnic (*Apiaceae*) in med iz navadne krvenke (*Lythrum salicaria L.*)) prekrivali. Zgolj podatki o elementi sestavi namreč niso bili dovolj za ločitev vseh petih vrst medu iz Maroka. Rashed in Soltan (2004) sta s pomočjo diskriminantnih metod uspešno ločila vzorce egipčanskega medu po vsebnosti elementov glede na botanično poreklo (sezamov, deteljni in pomarančni med). Fernández-Torres in sod. (2005) so ločili španske medove glede na vrsto (evkaliptov, resov, pomarančni, rožmarinov). Lachman in sod. (2007) so ločili vzorce češkega medu na med iz nektarja in med iz mane, vendar so za uspešno ločitev potrebovali ne le podatke o elementni sestavi medu, temveč tudi električno prevodnost medu. Madeyczk in Baralkiewicz (2008) sta dokazala razlike med repičnim medom in medom iz mane, obe analizirani vrsti medu sta bila iz Poljske. Ti vrsti medu sta se statistično značilno razlikovali v vsebnostih skoraj vseh elementov, ki so jih določali. Tudi Pisani in sod. (2008) so dosegli uspešno razlikovanje italijanskih medov glede na botanično poreklo (cvetlični, manin, deteljni in medenični med) z uporabo podatkov o elementni sestavi.

Obilica ali pomanjkanje elementov v tleh, kamninah ali vodi ter tudi okoljski in sezonski vplivi se odražajo na elementni sestavi rastlin in posledično tudi elementni sestavi nektarja, peloda in mane (Petrović in sod., 1993). Že Varju (1970) je ugotovil povezave med elementno sestavo akacijevega medu in rastlinami ter zemljo. Pedološke razmere, vrsta kamnin in prsti ter klimatski pogoji vplivajo na dostopnost kemijskih elementov rastlinam. Elementna sestava rastlin je odvisna od značilnosti geografskih območij. Rastline lahko enostavno absorbirajo elemente iz vrhnjih plasti zemlje. Elementi, ki v največji meri sodelujejo v kroženju znotraj gozdnega ekosistema, so alkalijski (Li, Na, K, Rb, Cs) in zemljoalkalijski elementi (Mg, Ca, Sr, Ba) ter nekateri elementi, ki pridejo v gozd z onesnaženim zrakom (Cd, Ni, V, Mn, Cu in Zn). Ker so ti elementi vključeni v prehransko verigo in ker imajo veliko afiniteto do organskih snovi, so najbolj koncentrirani prav v vrhnjih plasteh, v horizontu 01 (globina 0-9 cm) in horizontu 02 (globina 9-14 cm), ki vsebujeta 27-33 % organske snovi (Tyler, 2004a).

Tyler (2004b) je z določanjem mnogih elementov v zemlji in koreninah bukve ugotovil, da je ionov z visokim nabojem več v zemlji kot v koreninah rastlin, kar pomeni, da jih rastline teže črpajo iz tal. Ioni z nižjim nabojem pa imajo razmerje med količino v koreninah in količino v zemlji večje, zaradi lažjega prehoda v koreninski sistem rastlin. Poleg tega ni opazil bistvenih razlik med za rastline esencialnimi in neesencialnimi elementi, posebej kadar je primerjal ione s podobnim nabojem. Wytttenbach in sod. (1995) so z analizami zemlje in korenin smreke ugotovili, da je razmerje prisotnosti K^+ v koreninah in zemlji neodvisno od vrste in lastnosti zemlje. Vnos Rb^+ in Cs^+ v rastline pa je močno odvisen od lastnosti zemlje. Rastline absorbirajo Rb^+ in Cs^+ iz zemlje skozi korenine z enakim ali zelo podobnim mehanizmom kot K^+ . Skupna vsebnost Rb v zemlji namreč ne vpliva na količino absorbiranega Rb^+ v rastlinah (Wytttenbach in sod., 1995; Tyler, 1997), temveč je količina slednjega odvisna od količine prisotnega K^+ v zemlji ter od kislosti oziraoma vrednosti pH zemlje. Najverjetneje od vrednosti pH odvisne reakcije regulirajo topnost Rb^+ v zemlji in vplivajo na povečano absorpcijo Rb^+ v primeru pomanjkanja K^+ . Vendar pa v primeru zadostnih količin K^+ v zemlji, nižja vrednost pH ne spodbuja absorpcije Rb^+ (Tyler, 1997). Pomemben vpliv na koncentracijo Rb^+ in Cs^+ v raztopinah zemlje in s tem na razpoložljivost teh elementov rastlinam pa imajo tudi adsorpcijske lastnosti zemlje (Wytttenbach in sod., 1995).

Rastline lahko nekatere elemente izločajo, medtem ko druge le kopičijo. Alkalijske kovine imajo poleg podobnih kemijskih lastnosti tudi podobno fiziološko vedenje v rastlinah. To pomeni, da se lahko podobni elementi do neke mere medsebojno nadomeščajo. Vezna mesta za K^+ v citoplazemskih membranah namreč ne ločijo Rb^+ od K^+ (Erdei in Trivedi, 1991). Rastline nekatere elemente enakomerno porazdeljujejo po vseh tkivih, tudi v pelod, druge pa kopičijo v posameznih tkivih. Ko je Rb prisoten v rastlini, se razporedi po vseh delih rastline. Shinonaga in sod. (1999) so proučevali mobilnost posameznih elementov z induciranimi radionuklidmi, ki so jih rastlinam dodajali z listnim gnojilom. Radionuklide so nato dokazovali v vseh delih rastline (semenih, strokih, kožici, steblu in koreninah). Ugotovili so, da je Rb mobilni element, saj je med različnimi dodanimi radionuklidmi prav ^{83}Rb pokazal največjo mobilnost v rastlini soje. Sledil je Se, ki je prav tako mobilni element. Mn pa se je izkazal kot srednje mobilen.

Z določanjem vsebnosti elementov v listju bukve, je Tyler (2005) ugotovil, da je koncentracija K , Mg , Na , P , Rb in Sr na gram suhe snovi največja v zelenem listju in da z

rzavenjem močno upade. Količina Ba, Ca in Sr se ne spremeni z rjavenjem. Količina Fe, Ni in Mn pa z rjavenjem listja naraste. Količina Rb in Sr v odpadlem listju se s časom ne zmanjšuje, ampak ostaja enaka. Količina Ba, Fe, Ni, Mn, P, Se se poveča s časom, količina ostalih elementov pa zmanjša.

V Sloveniji so večinoma prisotne le naslednje vrste medu: akacijev, cvetlični, lipov, kostanjev, gozdnii, smrekov in hojev med. V nadaljevanju so prikazani zbrani literaturni podatki za te vrste medu. Kjer je bilo teh podatkov zelo malo, je bil nabor literature razširjen tudi na druge vrste medu.

2.4.2.1 Vsebnost makroelementa kalija v medu

V literaturi je mnogo podatkov o vsebnostih različnih elementov v medu, a precej virov ni zanesljivih, saj so analizirali zelo malo vzorcev medu. Zaradi tega so v pregledu literature predstavljeni le viri, ki imajo podatke za več kot tri vzorce. Zelo informativno je območje vsebnosti posameznih elementov v različnih vrstah medu, vednar so zaradi preobsežnosti te teme, predstavljene le za povprečne vsebnosti posameznih elementov.

Preglednica 2. Vsebnost makroelementa kalija (mg/kg) v nekaterih vrstah medu
Table 2. Content of macroelement potassium (mg/kg) in some honey types

Vrsta medu	Poreklo	Metoda	Število vzorcev	K	Vir
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	Slovenija	TXRF	9	390	Golob in sod. (2005)
	Slovenija	TXRF	9	2000	Golob in sod. (2005)
	Italija	ICP-AES	41	1093	Pisani in sod. (2008)
	Španija	AAS in AES	22	1345	Latorre in sod. (1999)
	Irska	AAS	50	566	Downey in sod. (2005)
	Poljska	PIXE	7	2080	Braziewicz in sod. (2002)
		TXRF	7	1960	
cvetlični	Turčija	AAS	8	3884	Silici in sod. (2008)
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Slovenija	TXRF	7	780	Golob in sod. (2005)
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Slovenija	TXRF	25	3500	Golob in sod. (2005)
	Španija	ICP-AES	4	1090	Gonzalez-Miret in sod. (2005)
gozdnii	Slovenija	TXRF	7	5100	Golob in sod. (2005)
	Italija	ICP-AES	41	3440	Pisani in sod. (2008)
	Španija	ICP-AES	4	824	Gonzalez-Miret in sod. (2005)
		AES in ICP-AES	9	1764	Nozal Nalda in sod. (2005)
smrekov (<i>Picea abies</i>)	Poljska	ICP-MS	19	2387	Madejczyk in Baralkiewicz (2008)
hojev (<i>Abies alba</i>)	Slovenija	TXRF	7	2400	Golob in sod. (2005)
	Slovenija	TXRF	8	2100	Golob in sod. (2005)

Vsebnost makroelementov v medu je zelo enolična, saj je le vsebnost kalija v območju nad 1 g/kg (preglednica 2). Razpon vsebnosti kalija v medu je največji v primerjavi z vsebnostjo ostalih elementov, od 390 mg/kg v slovenskem akacijevem (Golob in sod.,

2005) do 3440 mg/kg v italijanskem gozdnem (Pisani in sod., 2008) ter celo do 5100 mg/kg v slovenskem gozdnem medu (Golob in sod., 2005).

2.4.2.2 Vsebnost mikroelementov (Al, B, Ba, Br, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr, Zn) v medu

V medu je prisotnih veliko različnih mikroelementov: Al, B, Ba, Br, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr in Zn, ki so v medu prisotni v količinah nad 1 mg/kg. Pregled objav o vsebnostih teh elementov v vrstah medu, kot se pojavljajo v Sloveniji, je podan v preglednici 3.

Podatki za vsebnost aluminija so zelo različni, od 0,156 mg/kg v turškem cvetličnem medu (Tuzen in sod., 2007) do 27,1 mg/kg v španskem gozdnem medu (Nozal Nalda in sod., 2005).

Vsebnost bora je večja, od 3,17 mg/kg v španskem gozdnem medu (Nozal Nalda in sod., 2005) do 30,4 mg/kg v češkem gozdnem medu (Lachman in sod., 2007).

Po podatkih Pisani in sod. (2008) vsebuje italijanski cvetlični med 0,915 mg Ba/kg in gozdni 1,061 mg Ba/kg.

Vsebnost broma pa je po vseh objavah dokaj majhna, najmanjša je v poljskem cvetličnem medu, Braziewicz in sod. (2002) navajajo vrednost 0,5 mg/kg. Največja vsebnost Br je po podatkih Golob in sod. (2005) v slovenskem cvetličnem medu, 1,1 mg/kg.

Vsebnost kalcija je najmanjša (9,4 mg/kg) v akacijevem medu iz Slovenije (Golob in sod., 2005), največja pa v gozdnem medu iz Italije, 356 mg/kg (Pisani in sod., 2008).

Najmanjšo vsebnost klora zasledimo v slovenskem akacijevem medu, 110 mg/kg, največjo pa v slovenskem hojevem medu, 360 mg/kg (Golob in sod., 2005). O vsebnosti Cl v medu ni veliko objav.

Vsebnost železa močno niha, od 0,278 mg/kg v akacijevem medu iz Švice (Bogdanov in sod., 2007) do 23,6 mg/kg v cvetličnem medu iz Turčije (Sevimli in sod., 1992). Pohl in Prusisz (2007) sta ugotovila, da je bilo v poljskem akacijevem in gozdnem medu okrog 25 % železa vezanega v kationski kompleks, v cvetličnem medu pa delež te oblike Fe znaša kar 40 %. Cvetlični med s poreklom EU je imel Fe v tej obliki le v deležu 15 %. V kompleksu anionske oblike sta imela akacijev in cvetlični med iz Poljske okrog 32 % Fe, gozdni med je imel kar 40 % Fe v tej obliki, cvetlični med iz EU pa le 12,5 % Fe v tej obliki. Neidentificirane oblike pa je ostalo pri akacijevem medu 42 % Fe, pri gozdnem 34 %, pri cvetličnem iz Poljske 29 % in pri cvetličnem iz EU kar 72 % Fe.

Vsebnost magnezija je tudi zelo različna, od 8,71 v francoskem akacijevem medu (Devillers in sod., 2002) do 139 mg/kg v italijanskem gozdnem medu (Pisani in sod., 2008). Vrednost, ki sta jih določili Madejczyk in Baralkiewicz (2008), odstopa od drugih objav navzdol, saj je zelo nizka, 3,43 mg/kg v gozdnem medu. Pohl in Prusisz (2006) sta ugotovila, da sta kalcij in magnezij v medu večinoma (96 – 100 %) v obliku kationskih

kompleksov, ki vključujejo proste kovinske katione in stabilne kationske komplekse z organskimi ligandi z nizko molekulsko maso. Ca je prisoten v 11,2 – 17,7 % deležu v obliki prostih kovinskih kationov, Mg pa je v takšni obliki v 35,6 – 62,1 % deležu. Anionska frakcija teh elementov v medu je praktično zanemarljiva.

Preglednica 3. Vsebnost mikroelementov (mg/kg) v nekaterih vrstah medu
Table 3. Content of microelements (mg/kg) in some honey types

Vrsta medu	Poreklo	Metoda	Število vzorcev	Al	B	Ba	Br	Ca	Cl	Fe	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sr	Zn	Vir
akacijski med (Robinia pseudoacacia)	Slovenija	TXRF	9				0,8	9,4	110			1,5			1,2	51			1
	Francija	ICP-AES	150	0,374				22,86		1,167	8,71	0,777		73,45		15,39		0,746	2
	Švica	ICP-MS	7							0,278		0,453						0,217	3
cvetlični med	Slovenija	TXRF	9				1,1	49	340			3,2			11	66			1
	Italija	ICP-AES	41			0,915		254		2,49	52,3	1,68	94,9				1,42	1,85	4
	Češka	ICP-AES	12	2,9	15,3			82,9			38,1	2,87						1,20	5
	Švica	ICP-MS	7							1,545		0,900						1,017	3
	Španija	AAS in ICP-AES	22							3,7	77,0	5,2	115		1,5			2,0	6
	Irska	AAS	50					110		0,85			98					0,5	7
	Poljska	PIXE	7				0,5	101		10,3		3,0						7,1	8
		TXRF	7					111		9,6		2,4						6,9	
	Turčija	INAA	5				0,81			23,6								1,54	9
		AAS	25	0,156						4,6		1,36						3,6	10
		AAS	8	0,192				89,1		3,37	40,3	23,6						1,75	11
kostenjev med (Tilia spp.)	Slovenija	TXRF	7				1,0	43	290			2,8			2,3	50			1
	Švica	ICP-MS	7							0,654		1,292						0,999	3
	Slovenija	TXRF	25				0,9	150	150			28			22	140			1
	Španija	ICP-AES	4	5,20							75,99		93,9	104,7		28,03			12
	Švica	ICP-MS	7							0,602		6,167						0,662	3
gorzni med (Castanea sativa)	Slovenija	TXRF	7				1,0	63	240			4,3			8,1	140			1
	Italija	ICP-AES	41			1,061		356		10,1	139	1,7	148				1,76	1,87	4
	Češka	ICP-AES	12	14,3	30,4			34,9			70,1	7,01						2,51	5
	Španija	ICP-AES	4	3,04				69,47		4,26	94,63	8,76	87,91	156,2		29,72		4,73	12
		AES in ICP-AES	9	27,1	3,17			95,2		5,56	63,6	0,79	37					1,78	13
	Poljska	ICP-MS	19	23,35	3,22			25,72		7,20	3,43	4,09	29,0					3,83	14
smrekov med (Picea abies)	Slovenija	TXRF	7				1,0	41	260			6,6			15	88			1
hojev med (Abies alba)	Slovenija	TXRF	8				0,8	39	360			3,2			13	59			1
	Švica	ICP-MS	7							3,436		6,077						1,963	3

Vir: 1 – Golob in sod. (2005), 2 – Devillers in sod. (2002), 3 – Bogdanov in sod. (2007), 4 – Pisani in sod. (2008), 5 – Lachman in sod. (2007), 6 – Latorre in sod. (1999), 7 – Downey in sod. (2005), 8 – Braziewicz in sod. (2002), 9 – Sevimli in sod. (1992), 10 – Tuzen in sod. (2007), 11 – Silici in sod. (2008), 12 - Gonzalez-Miret in sod. (2005), 13 – Nozal Nalda in sod. (2005), 14 – Madejczyk in Baralkiewicz (2008),

Vsebnost mangana je od 0,453 mg/kg v akacijevem medu iz Švice (Bogdanov in sod., 2007) do 23,6 mg/kg v cvetličnem medu iz Turčije (Silici in sod., 2008). Golob in sod. (2005) navajajo, da kostanjev med iz Slovenije vsebuje kar 28 mg/kg. Možno je, da je to ena izmed izjem, vendar bi bilo to potrebno potrditi z nadaljnimi analizami.

Natrija je po nekaterih podatkih v medu zelo veliko, 148 mg/kg v italijanskem gozdnem (Pisani in sod., 2008), po drugih podatkih pa precej malo, 29,0 mg/kg v poljskem gozdnem (Madejczyk in Baralkiewicz, 2008). Zanimivo je, da, kjer so uporabili metodo INAA, so vsebnosti vedno precej majhne, 12 mg/kg (Soliman in Zikovsky, 1999) in 15 mg/kg (Iskander, 1996), kar kaže na možno napako pri analizah z drugimi metodami (AAS, ICP-AES), saj je pri določanju natrija vedno velika možnost kontaminacije.

O vsebnosti fosforja v medu ni veliko podatkov. Devillers in sod. (2002) poročajo o 73,45 mg/kg v akacijevem medu iz Francije, Gonzalez-Miret in sod. (2005) pa so v španskem gozdnem medu določili 156,21 mg/kg.

Vsebnosti rubidija se gibljejo od 1,2 mg/kg v akacijevem medu do 22 mg/kg v kostanjevem medu iz Slovenije (Golob in sod., 2005).

Vsebnost žvepla v medu je lahko majhna, 15,39 mg/kg v francoskem akacijevem medu (Devillers in sod., 2002), 28,03 ozioroma 29,72 mg/kg v španskem kostanjevem in gozdnem medu (Gonzalez-Miret in sod., 2005), ali velika, do 140 mg/kg v slovenskem gozdnem in kostanjevem medu (Golob in sod., 2005). Slednji podatek je nekoliko nezanesljiv, ker metoda TXRF za določanje S ni najbolj primerna, saj je občutljivost metode v območju določanja žvepla zmanjšana.

Po podatkih Pisani in sod. (2008) vsebuje italijanski cvetlični med 1,42 mg stroncija na kg, gozdni pa 1,76 mg Sr/kg. Drugih podatkov za ta element ni.

Vsebnost cinka v medu je nekoliko večja od večine drugih mikroelementov. Najmanjša vsebnost tega elementa je v kostanjevem medu iz Švice, 0,662 mg/kg (Bogdanov in sod., 2007), največja pa v kostanjevem medu iz Španije, 6,10 mg/kg (Gonzalez-Miret in sod., 2005). Pohl in Prusisz (2007) navajata, da je cink v medu večinoma v kompleksu kationske oblike. Določila sta namreč 85,3 % delež te oblike Zn v akacijevem medu, 100 % v cvetličnem medu in 90,3 % delež v gozdnem medu iz Poljske. V anionskem kompleksu sta cink določila le v deležu med 1,6 in 7,2 % v medu iz Poljske. Cvetlični med s poreklom iz EU je imel 41,4 % Zn v kationskem kompleksu, v anionskem pa 8,4 %, medtem ko je delež neidentificirane oblike znašal več kot 50 % pri tej vrsti medu. Pri ostalih analiziranih vzorcih je v slednji obliki ostalo le 4,9 ozioroma 7,5 % Zn.

2.4.2.3 Vsebnost elementov v sledovih (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb) v medu

Elementi, ki so v medu v koncentracijah nižjih od 1 mg/kg, spadajo v skupino elementov v sledovih. Sem se uvrščajo naslednji elementi: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, U in Th. V preglednici 4 je podan pregled objav o vsebnostih teh elementov v vrstah medu, kot se pojavljajo v Sloveniji.

Devillers in sod. (2002) so edini, ki so v nam zanimivih vrstah medu določali srebro. Določili so 0,596 mg/kg v akacijevem medu.

V medu je zelo malo arzena, od 0,005 mg/kg v madžarskem cvetličnem medu (Ajtony in sod., 2007) do 0,05 mg/kg v španskem gozdnem medu (Gonzalez-Miret in sod., 2005).

Vsebnost kadmija je najmanjša v akacijevem medu iz Švice, saj so Bogdanov in sod. (2007) določili Cd pod mejo detekcije. Majhne vsebnosti so določili še v cvetličnem medu iz Turčije, 0,0009 (Tuzen in sod., 2007) in 0,001 mg/kg (Silici in sod., 2008), ter v cvetličnem in kostanjevem medu iz Švice (Bogdanov in sod., 2007), 0,001 mg/kg. Največ Cd pa vsebuje gozjni med iz Španije, 0,04 mg/kg (Nozal Nalda in sod., 2005).

Preglednica 4. Vsebnost elementov v sledovih (mg/kg) v nekaterih vrstah medu
Table 4. Content of trace elements (mg/kg) in some honey types

Vrsta medu	Poreklo	Metoda	Število vzorcev	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Vir
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	Madžarska	ETAAS	14		0,009	0,0016		0,016	0,139				0,046	1
	Hrvaška	FAAS	21					0,152						2
	Francija	ICP-AES	150	0,596			0,091	0,187	0,163	0,07	0,441			3
	Švica	ICP-MS	7					0,003	0,180			0,056	0,013	4
cvetlični	Madžarska	ETAAS	22		0,005	0,0017		0,014	0,245				0,062	1
	Hrvaška	FAAS	22					0,098						2
	Turčija	AAS	25			0,005		0,009	0,64			0,013	0,026	5
		AAS	8			0,001	0,003	0,002	0,019			0,013	0,012	6
	Španija	AAS in AES	22				< 0,05		0,89	9,2				7
	Poljska	PIXE	7					4,25	1,2					8
		TXRF	7					2,8	1,5					
	Češka	ICP-AES	12						0,40			0,20		9
		ETAAS	10			0,00185							0,042	10
	Italija	ICP-AES	41		0,0066		0,00864		0,647			0,273		11
	Švica	ICP-MS	7			0,001		0,005	0,449			0,101	0,034	4
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Madžarska	ETAAS	14					0,0018	0,169					1
	Švica	ICP-MS	8			0,002		0,003	0,382			0,040	0,038	4
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Španija	ICP-AES	4		0,04	0,01			0,69				0,23	12
	Švica	ICP-MS	7			0,001		0,003	0,399			0,041	0,030	4
gozdni	Italija	ICP-AES	41		0,0123	0,00268	0,0445		4,4			0,531	0,0939	11
	Češka	ICP-AES	12						0,45			0,82		9
		ETAAS	10			0,0193							0,095	10
	Poljska	ICP-MS in FAAS	19					0,028	1,02			0,96		13
	Španija	ICP-AES	4		0,05	0,01			0,94				0,28	12
		ICP-AES	9			0,04	0,08	0,29	0,74			0,26	0,11	14
hojev (<i>Abies alba</i>)	Švica	ICP-MS	7			0,016		0,005	2,605			1,569	0,037	4

Vir: 1 – Ajtony in sod. (2007), 2 – Trstenjak-Petrović in sod. (1994), 3 – Devillers in sod. (2002), 4 – Bogdanov in sod. (2007), 5 – Tuzen in sod. (2007), 6 – Silici in sod. (2008), 7 – Latorre in sod. (1999), 8 – Braziewicz in sod. (2002), 9 – Lachman in sod. (2007), 10 – Vorlova in Čelechovska (2002), 11 – Pisani in sod. (2008), 12 – Gonzalez-Miret in sod. (2005), 13 – Madejczyk in Baralkiewicz (2008), 14 – Nozal Nalda in sod. (2005)

Kobalta je v medu zelo malo, od 0,003 mg/kg v turškem cvetličnem medu (Silici in sod., 2008) do 0,091 mg/kg v francoskem akacijevem medu (Devillers in sod., 2002).

Tudi vsebnost kroma je zelo majhna, 0,002 mg/kg v turškem cvetličnem (Silici in sod., 2008) in 0,003 mg/kg v švicarskem lipovem in kostanjevem medu (Bogdanov in sod., 2007). Odstopa rezultat Braziewicza in sod. (2002), ki so z metodama PIXE in XRF v cvetličnem medu iz Poljske določili povprečno kar 2,8 in 4,25 mg/kg Cr.

Pri določanju bakra zasledimo velike razlike med objavami. Najmanjše vsebnosti smo zasledili za turški cvetlični med, 0,019 (Silici in sod., 2008), največje pa za gozdn med iz Italije, 4,4 mg/kg (Pisani in sod., 2008).

Vsebnost litija je v mejah od 0,07 mg/kg v akacijevem medu iz Francije (Devillers in sod., 2002) do 9,2 mg/kg cvetličnega medu iz Španije (Latorre in sod., 1999).

Edini podatek o vsebnosti molibdena v medu je za akacijev med, Devillers in sod. (2002) so ga določili 0,441 mg/kg.

Nikelj je eden izmed elementov, ki jih je v medu zelo malo. Vsebnost niklja niha od 0,013 mg/kg v cvetličnem medu iz Turčije (Tuzen in sod., 2007; Silici in sod., 2008) do 1,569 mg/kg v hojevem medu iz Švice (Bogdanov in sod., 2007).

Vsebnost svinca je v mejah od 0,012 mg/kg v cvetličnem medu iz Turčije (Tuzen in sod., 2007) do 0,28 mg/kg v gozdnem medu iz Španije (Gonzalez-Miret in sod., 2005).

2.4.3 Določanje geografskega porekla s pomočjo elementne sestave medu

Elementna sestava se pogosto uporablja tudi pri določanju geografskega porekla medu. Latorre in sod. (1999) so s pomočjo določanja elementne sestave medu ugotovljali avtentičnost cvetličnega medu iz pokrajine Galicije v Španiji. Za 80 do 100 % pravilno klasifikacijo vzorcev so potrebovali podatke o vsebnosti le treh elementov, Cu, Mn in Li. Paramas in sod. (2000) pa so poleg elementne sestave (17 elementov) uporabili še podatke o osnovnih fizikalnokemijskih parametrih za razlikovanje med šestimi pridelovalnimi območji medu v provincah Salamanca, Zamora in Caceres (Španija). Ugotovili so, da je diskriminacija med temi območji možna, saj z uporabo fizikalnokemijskih podatkov dosežejo do 52 % pravilno klasifikacijo. Ta odstotek se poveča na 91, če se upošteva tudi elementna sestava. Ugotovili so tudi, da se podatki o vsebnosti vode, HMF, netopnih snovi in diastazni aktivnosti ne smejo uporabljati kot predstavniki vrste medu, temveč le kot indici nepravilnega rokovanja z medom in nezrelosti medu. Terrab in sod. (2004) so s pomočjo metode glavnih osi (PCA – angl. *Principal Component Analysis*) in elementne sestave ločili vzorce timijanovega medu glede na geografsko poreklo, na obalno in kontinentalno območje. Največjo težo pri uspešni ločitvi je imela skupna vsebnost elementov, saj vzorci medu iz obalnega območja vsebujejo precej več elementov. Hernandez in sod. (2005) so s pomočjo kemometričnih metod ugotovili, da je možna karakterizacija in klasifikacija medu s Kanarskih otokov. PCA in diskriminantna analiza sta omogočili karakterizacijo medu s Kanarskih otokov z vsebnostjo Na, K, Sr, Mg, Ca in Cu. Po elementni sestavi pa so tudi uspeli ločiti med s Kanarskih otokov in med od drugod.

Garcia in sod. (2006) so s pomočjo določanja 13 elementov dokazali, da je elementni profil medu zadosten kriterij za ločevanje medu glede na geografsko poreklo (podeželsko, mestno ali industrijsko okolje v pokrajini Galicija, Španija) in da bi med lahko bil indikator onesnaženosti okolja v Galiciji. Tudi drugi raziskovalci (Rodriguez-Otero in sod., 1994; Conti, 2000; Przyblowski in Wilczynska, 2001; Buldini in sod., 2001) so ugotovili, da lahko med uporabimo kot indikator onesnaženja okolja v določenih pokrajinah. Stankovska in sod. (2008) so ugotovili, da sta povisani vrednosti kadmija in bakra v medu posledica metalurške aktivnosti v okolici pasišča čebel. Z medom pa je mogoče preveriti tudi onesnaženost okolja z žveplovim dioksidom (Ponikvar in sod., 2005). V Italiji redno spremljajo vsebnost radionuklidov v medu in čebeljem tkivu in poročajo, da so vrednosti precej pod dovoljenimi mejami (Porrini in sod., 2003). Bonazzola in sod. (1991) pa so s pomočjo določanja radionuklidov, ^{40}K in $^{134/137}\text{Cs}$, v akacijevem in kostanjevem medu ugotavljali onesnaženje regije Piemont v Italiji po okvari jedrske elektrarne v Černobilu. Ugotovili so, da večina radionuklidov pride v med z nektarjem in da je njihovo kopiranje močno odvisno od vrste rastlin.

Vsi raziskovalci so zbrane parametre obdelali z različnimi statističnimi metodami in dokazali, da je mogoče s pomočjo teh parametrov uvrstiti med v določeno geografsko regijo, saj se med iz različnih regij značilno razlikuje. Pri tem je lahko ključnega pomena prisotnost ali odsotnost posameznega elementa v vzorcu in razmerje med elementi.

Raziskovalci poročajo tudi o možnosti kontaminacije medu med procesom točenja medu ali med skladiščenjem medu, saj je med kislo živilo in predvsem Cr in Zn pogosto prehajata v to živilo iz nerjavečega in galvaniziranega jekla (Đarmati in sod., 1985). Zaradi tega je pri zbiranju vzorcev medu potrebno poskrbeti, da se ta morebiten vpliv na elementno sestavo medu izključi oziroma minimizira.

2.5 DOLOČANJE VSEBNOSTI IZOTOPOV V MEDU

2.5.1 Stabilni izotopi, njihova porazdelitev v naravi in možnosti frakcionacije

V literaturi zasledimo podatke o določanju različnih stabilnih izotopov v živilih. Najbolj pogosto omenjeno je določanje razmerja vsebnosti ogljikovih stabilnih izotopov ^{13}C in ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$), sledi razmerje dušikovih izotopov ^{15}N in ^{14}N ($\delta^{15}\text{N}$), razmerje med devterijem in vodikom ($^2\text{H}/^1\text{H}$ - δD), razmerje med kisikovima izotopoma ^{18}O in ^{16}O ($\delta^{18}\text{O}$) in razmerje med izotopi žvepla ^{34}S in ^{32}S ($\delta^{34}\text{S}$) (Cordella in sod., 2002). Izotopsko sestavo oziroma razmerje med težjim in lažjim izotopom v spojnini izražamo vedno z vrednostjo, ki predstavlja relativno razliko izotopske sestave raziskovanega vzorca (vz) glede na izbrani standard (st), in jo izražamo v promilih (%):

$$\delta A = \frac{R_{vz} - R_{st}}{R_{st}} \cdot 1000 \quad \dots(1)$$

V enačbi 1 pomeni A težji izotop določenega elementa (^{13}C , ^{15}N), vrednost R pa je razmerje med izotopi ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in jo vedno podajamo kot razmerje redkejšega, težjega izotopa proti bolj pogostemu, lažjemu izotopu. Mednarodne standarde sta določila Mednarodna agencija za atomsko energijo na Dunaju (IAEA) in Nacionalni institut za

standarde in tehnologijo iz ZDA (NIST). Ti standardi so točno določene homogenizirane naravne spojine. Delta (δ) vrednost vsakega standarda pa je definirana z vrednostjo 0 %. Pozitivne vrednosti pomenijo, da vsebuje vzorec več težkega izotopa kot standard, negativne pa, da ga vsebuje manj. Za ogljik je privzet standard V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite – kalcijev karbonat iz fosiliziranih lupin organizma *Belemnitella americana* v kredni formaciji PeeDee v Južni Karolini) z vrednostjo $R_{st}=0,0112372$ (Craig, 1957). Za dušik pa je privzet standard atmosferski zrak (AIR), ki vsebuje 0,3663 Atom % dušikovega izotopa ^{15}N (od 100 molekul v zraku je 0,3663 molekul, ki vsebujejo ^{15}N) in ima vrednost $R_{st}=0,0036765$ (Ghidini in sod. 2006).

Vsebnost naravnih stabilnih izotopov je v principu konstantna (zato tudi njihova razmerja) in določena z nastankom elementov oziroma s sestavo Zemlje ob njenem nastanku. Vendar pa so v naravi opazna določena nihanja v vrednostih razmerij zaradi izotopske frakcionacije. Razlike v razmerju $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ so na primer posledica izotopskih učinkov, do katerih pride pri nastanku in razpadu vezi, v katerih je bil vključen ogljikov atom ali zaradi drugih procesov. Izotopski učinki se pogosto delijo na kinetične in termodinamske.

Kinetični izotopski učinek je posledica različnih vibracijskih nivojev vezi, v katerih so udeleženi težji izotopi. Pri procesih, kjer gre za cepitev vezi, se vplettenost molekule s težjim izotopom odraža v kinetiki same reakcije, zato je eden izmed produktov favoriziran (bodisi tisti z lažjim, bodisi tisti s težjim izotopom). To dejstvo pride še zlasti do izraza v različnih biokemijskih reakcijah v naravi. Prvi primer kinetičnega učinka je razlika v dvojni difuzivnosti $^{13}\text{CO}_2$ in $^{12}\text{CO}_2$ v zraku, drugi pa razlika v kinetični konstanti reakcije $^{12}\text{CO}_2$ oziroma $^{13}\text{CO}_2$ z encimom imenovanim rubisco. Oba primera kinetičnega učinka sta v korist lažjega izotopa.

Termodinamski učinek pa predstavlja ravnotežje med kinetičnima učinkoma kemijskega ravnotežja in je v splošnem manjši kot posamezni kinetični učinek. Odraža se predvsem v fizikalnih lastnostih, kot so parni tlak, vrelišče, tališče ipd. in pride do veljave, kadar imamo opravka s snovnim prenosom med dvema fazama (difuzija, izparevanje, kristalizacija ipd.). Do frakcionacije izotopov prihaja tako v atmosferi kot v tleh, najpomembnejše razlike pa nastanejo zaradi frakcionacije v samih organih rastline.

Martin (1990) navaja, da pride v vsaki fizikalni, kemijski, fiziološki in biokemijski transformaciji do izotopske frakcionacije. Difuzija svetlobe in izotopov z različno težo v rastlino je odvisna od njene vrste in geoklimatskih razmer. Rastlina proizvaja nektar in/ali mano z izotopsko sestavo, na katero vplivajo okolje in leto nastanka (klimatološka frakcionacija), raznolikost med posameznimi vrstami (fiziološka frakcionacija) in vrsta fotosinteze, ki jo rastlina uporablja za sintezo ogljikovih hidratov (biokemijska frakcionacija).

2.5.2 Vplivi na porazdelitev stabilnih izotopov ^{12}C in ^{13}C

Primarna rezervoarja ogljika v naravi sta HCO_3^- v hidrosferi in CO_2 v atmosferi. Velika količina ogljika v morskih vodah omogoča nadzor izotopskega razmerja $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v večini bioloških sistemov preko različnih ravnotežnih reakcij, v katerih je udeležen tudi

atmosferski CO₂. Rezultat te izotopske frakcijacije je, da je razmerje ¹³C/¹²C v večini bioloških sistemov v primerjavi z morji vedno občutno nižje (Bréas in sod., 1994).

Prisotnost izotopa ¹³C v naravi je 1,11 % skupnega ogljika (Ghidini in sod., 2006). Razmerje ¹³C/¹²C pri ogljikovem dioksidu, ki nastane iz organskih materialov, pa je lahko precej drugačno od razmerja pri mineralnih karbonatih in atmosferskem CO₂. Vzrok za to razliko je izotopska frakcijacija med fotosintezo pri višjih rastlinah, kjer določeni encimi raje vežejo ¹³CO₂. Proizvodi iz rastlin s C₄ ciklom so praviloma znatno bogatejši s težjimi izotopi glede na proizvode rastlin s C₃ ciklom (Guček in sod., 1998). Te razlike so dovolj velike, da lahko na njihovi osnovi določimo botanično poreklo omenjenih spojin, kar omogoča potrjevanje avtentičnosti končnih izdelkov. Primarni encim, odgovoren za fiksacijo anorganskega ogljika, je ribuloza 1,5-difosfat karboksilaza/oksigenaza (rubisco), ki močno diskriminira težji izotop ¹³C, tako da so vrednosti izotopske frakcijacije do 27 ‰ v primerjavi z izotopsko vrednostjo izvornega ogljika. Značilne vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ za rastline s C₃ ciklom se gibljejo med -32 in -24 ‰. Rastline, ki uporabljajo C₄ pot fotosinteze, imajo alternativni encim, fosfoenolpiruvat karboksilazo (PEP karboksilaza), za prvi korak fiksacije CO₂. Izotopski učinek, povezan s tem encimom je veliko manjši od učinka encima rubisco, zato imajo C₄ rastline bolj pozitivno izotopsko sestavo v obsegu od -8 do -18 ‰, povprečno -11 ‰.

2.5.2.1 Rastline C3

V Calvinovem ali C₃ ciklu, se atmosferski CO₂ takoj po vstopu v kloroplast veže na akceptor, to je na ribulozo-1,5-difosfat. Reakcijo katalizira encim ribuloza-1,5-difosfat-karboksilaza/oksigenaza, bolj poznan kot rubisco. V omenjeni reakciji nastane vmesni produkt s šestimi C-atomi, ki hitro razpade v dve molekuli 3-fosfoglicerata. Ta snov ima tri C-atome, zato se ta pot imenuje C₃ cikel in zato so rastline, ki uporabljajo to pot, C₃ rastline. Encim rubisco kaže nagnjenost k manjši vezavi ¹³CO₂ (Boyer, 2005). Rastline C₃ imajo zato vrednost $\delta^{13}\text{C}$ med -28 in -23 ‰. Sem spada večina kmetijskih rastlin in so najbogatejši viri medicíne. Te rastline uspevajo predvsem v zmernih podnebnih pasovih, nekatere pa tudi v toplejših krajih. Tudi sladkorna pesa je C₃ rastlina in ima vrednost $\delta^{13}\text{C}$ okrog -25,5 ‰ (Gonzales-Martin in sod., 1997).

2.5.2.2 Rastline C4

Druga fotosintetska pot je poznana pod imenom Hatch-Slackov cikel ali C₄ cikel. To je posebna oblika fotosinteze, ki poteka v listih predvsem tropskih trav, kot sta sladkorni trs in koruza, značilna pa je tudi še za družino amarantovk, mlečkovk in tolščakovk. Gre izključno za rastline, ki spadajo v družino kritosemenk. Rastline, ki uporabljajo to fotosintetsko pot, imajo posebne prilagoditve. Listne žile so obdane z debelostenimi fotosintetskimi ovojnimi celicami, v katerih je posebna vrsta kloroplastov. Celicam ovojnica sledita ena ali dve plasti zelenih tankostenih mezofilnih celic. Različni vrsti celic sta povezani s številnimi plazmodezmami (Dermastia, 2007).

V tej poti atmosferski CO₂ pronica v list skozi reže in se veže v mezofilnih celicah, v katerih ni rubisca. CO₂ vstopa v cikel z vezavo na fosfoenolpiruvično kislino, nastane

oksalocetna kislina, ki ima štiri C-atome. Zaradi tega se rastline, ki uporabljajo to pot, imenujejo C₄ rastline, fotosintetska pot pa C₄ cikel. Oksalocetna kislina razпадa na jabolčno in aspartamsko kislino, ki se premakneta skozi plazmodezme v celice ovoja, kjer se nato dekarboksilirata, pri čemer nastaneta piruvat in CO₂. Sproščeni CO₂ se veže na ribulozo-1,5-difosfat ter tako vstopi v Calvinov cikel, piruvat pa se vrne v mezofilne celice in se uporabi za regeneracijo fosfoenolpiruvata (Boyer, 2005; Dermastia, 2007).

Encim, ki katalizira začetno vezavo atmosferskega CO₂, je fosfoenolpiruvat karboksilaza in kaže preferenco k vezavi ¹³CO₂. Ta cikel je imenovan C₄ in rastline, ki uporabljajo to pot, so C₄ rastline (Boyer, 2005). Te rastline imajo veliko selekcijsko prednost, ki je izrednega pomena predvsem v suhem in vročem podnebju. C₄ cikel namreč izboljša celokupno vezavo CO₂, posebno v primerih, kjer primanjkuje vode in/ali je močno sončno obsevanje rastlin, saj fotosinteza teče kljub temu, da so listne reže zaprte in ni fotorespiracije. Rastline C₄ namreč kopijo CO₂, preden le-ta vstopi v C₃ cikel. Tako lahko v močni sončni pripeki C₄ rastline vežajo dvakrat več CO₂ ter so tako občutno učinkovitejše kot C₃ rastline, ki v pripeki zapro listne reže zaradi zmanjšanja fotorespiracije, s tem pa se pri teh rastlinah ustavi fotosinteza (Uno in sod., 2001). C₄ rastline imajo vrednost $\delta^{13}\text{C}$ med -13 in -9 ‰, primer je sladkorni trs, ki ima vrednost $\delta^{13}\text{C}$ okrog -11,5 ‰ (Gonzales-Martin in sod., 1997).

2.5.2.3 Rastline CAM

Najmanjša skupina rastlin so CAM rastline, ki so doobile ime po tako imenovani CAM poti (angl. *Crassulacean Acid Metabolism*). Ta redka oblika fotosinteze je bila namreč preučevana na družini *Crassulaceae*, ki vključuje predvsem sukulente. Poleg teh imajo CAM fotosintezo tudi kaktusi, orhideje, ananas in druge. Razmerje med izgubo vode in vnosom CO₂ je v rastlinah s CAM ciklom bistveno nižje kot v C₃ in C₄ rastlinah, ker imajo te rastline listne reže odprte le ponoči, ko so temperature nižje, zračna vlažnost pa višja. To pa prispeva k manjšemu izhlapevanju vode (Uno in sod., 2001).

Te rastline uporabljajo oba zgoraj opisana cikla vezave CO₂, cikel C₃ in različico C₄ cikla, kar jim omogoča, da časovno ločijo pridobivanje in pretvarjanje CO₂ iz zraka ter nadaljnjo porabo CO₂ v C₃ ciklu. Ponoči vstopa CO₂ skozi odprte listne reže in se veže v vakuolah s fosfoenolpiruvatom, pri čemer nastane oksalocetna kislina. Le-ta se reducira in nastane jabolčna kislina, ki se kopiči v vakuolah listnih celic. Podnevi, ko so listne reže zaprte, se malat transportira najprej v citosol in nato v kloroplaste, kjer se dekarboksilira. Nastaneta piruvat in CO₂, ki nato vstopi v C₃ cikel (Uno in sod., 2001).

Ziegler in sod. (1979) so analizirali več avtentičnih medov iz CAM rastlin in določili vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v intervalu od -18 do -12 ‰. Rossmann in sod. (1992) pa poročajo, da je v medu iz aloe, ki je CAM rastlina, vrednost $\delta^{13}\text{C}$ -14,7 ‰. Ob preiskovanju mehiškega medu, ki potrjeno vsebuje nektar C₃, C₄ in tudi CAM rastlin, so Cienfuegos in sod. (1997) ugotovili, da so vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ tega medu (povprečna vrednost -25,55 ‰) primerljive z vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$ medu iz C₃ rastlin iz ZDA (White in Doner, 1978a).

2.5.3 Vplivi na porazdelitev stabilnih izotopov ^{14}N in ^{15}N

Primaren rezervoar dušika v naravi je v atmosferi in razmerje $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ v atomsferi je tudi standard pri določanju $\delta^{15}\text{N}$. Nekaj dušika je vezanega tudi v zemlji in tam so vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ večinoma pozitivne, kar pomeni, da je v zemlji več težjega dušika kot ga je v zraku. Izotopsko razmerje dušika v rastlinah je povezano s tem, če rastline vežejo dušik iz zraka ali ga le črpajo iz zemlje (Virginia in Delwiche, 1982). Znanstveniki so ugotovili, da imajo rastline, ki nimajo sposobnosti vezave atmosferskega dušika, večinoma pozitivne vrednosti $\delta^{15}\text{N}$, kar potrjuje dejstvo, da je v zemlji večinoma več izotopa ^{15}N kot v zraku. Obstajajo pa mnoge izjeme, ki so bile najdene v gozdnih in grmičastih ekosistemih, z močno negativnimi vrednostmi, ki jih ne znajo povsem pojasniti (Virginia in Delwiche, 1982). Rastline, ki lahko vežejo atmosferski dušik, imajo vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v negativnem območju (Virginia in Delwiche, 1982). Vitousek in sod. (1989) pa so ugotovili, da je vrednost $\delta^{15}\text{N}$ v rastlinah odvisna tudi od zemlje, kjer rastline rastejo, saj so z analizo listov enakih rastlin, ki so rastle na različno stari zemlji, ugotovili velike razlike. Rastline na mladi zemlji so imele vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ okrog -2 ‰, rastline na stari zemlji pa okrog 3,6 ‰.

Izotopsko razmerje dušika v živalih narašča znotraj prehranjevalne verige (DeNiro in Epstein, 1981), plenilec ima za 3 ‰ višje razmerje $\delta^{15}\text{N}$ kot njegov plen (Ghidini in sod., 2006). To se odraža tudi na živalskih produktih kot so mleko pri kravah (Kornexl in sod., 1997) in matični mleček pri čebelah (Stocker in sod., 2006). V obeh primerih so raziskovalci potrdili odvisnost lastnosti produkta od vrste hrane živali.

2.5.4 Določanje vsebnosti ogljikovih izotopov v medu

Nihanja v razmerju izotopov istega elementa so izredno majhna, zato je za merjenje odstopanj potrebno imeti občutljiv instrument. Izotopsko sestavo luhkih elementov merimo z masnim spektrometrom za analitiko stabilnih izotopov (IRMS – angl. *Isotope Ratio Mass Spectrometry*). To je naprava, v kateri najprej ioniziramo delce (atome, molekule ali fragmente molekul), nato pa snop takih delcev v električnem polju pospešimo ter v magnetnem polju odklonimo. Odklon je odvisen od razmerja med maso delca in nabojem (m/z). Iz odklona, ki ga merimo, sklepamo na zvrst delca ali na masno število izotopa. Natančnost meritev se izboljša, ker vzorec primerjamo s standardom, ki ima natančno znano izotopsko sestavo. V masni spektrometer uvajamo vzorec vedno v obliki plina, zato imamo za določanje razmerja $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ v trdnih in tekočih vzorcih različne preparacijske sisteme. Masni spektrometer je povezan z elementnim analizatorjem, kjer vzorec v toku čistega kisika sežgemo, nastalo plinsko mešanico pa ločimo na kromatografski koloni in plin CO_2 ali N_2 uvajamo v ionski izvor. Pri tem je nujno zagotoviti popolno pretvorbo organskega ogljika v CO_2 z metodo, ki se izogne kakršnikoli izotopski frakcionaciji in omogoča zbiranje plina brez vsakršnih izgub. Pri določanju vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ moramo vse v procesu izgorevanja nastale produkte dušika ($\text{NO}, \text{NO}_2 \dots$) reducirati do N_2 , saj samo to obliko dušika uvajamo v ionski izvor.

Določanje razmerja ogljikovih izotopov v medu, razmerje med ^{13}C in ^{12}C , imenovano tudi vrednost $\delta^{13}\text{C}$, sta prvič uporabila Doner in White (1977). Ugotovila sta, da je vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v različnih vrstah medu relativno enotno. Najvišje vrednosti sta določila pri citrusovih medovih (-23,4 ‰), najnižje pa pri sojinem (-26,8 ‰). Kasneje je njuna metoda postala

uradna metoda AOAC za ugotavljanje potvarjanja medu z dodajanjem sladkorja, ki izvira iz sladkornega trsa ali koruze. Metoda se imenuje SCIRA (angl. *Stable Carbon Isotope Ratio Analysis*) in je bila prvič predstavljena leta 1978. Na ta način so lahko ugotovili potvorbe medu z dodatkom približno 20 % drugega sladkorja (White in Doner, 1978a, 1978b). Metoda je osnovana na naslednjem principu: C4 rastline, kot sta slatkorni trs (*Saccharum officinarum* L.) in koruza (*Zea mays* L.), absorbirajo med fotosintezo več $^{13}\text{CO}_2$ kot C3 rastline, ki so sicer glavni vir medu. Razlikovanje med C3 in C4 rastlinami je nastalo po ugotovitvi, da obstaja pri višjih rastlinah temeljna razlika v tvorbi primarnih produktov med fotosintezo.

2.5.5 Metoda SCIRA (angl. *Stable Carbon Isotope Ratio Analysis*)

Količina v medu prisotnih izotopov ^{13}C in ^{12}C se izraža kot vrednost $\delta^{13}\text{C}$, kar je definirano kot razmerje med to količino in materialom, ki se uporablja kot standard, to je V-PDB (Craig, 1957; Croft, 1987). Pri analizi med ali sladkor zgori in nastali CO_2 se kvantitativno vodi na masni spektrometer za določanje izotopskega razmerja luhkih elementov (IRMS – angl. *Isotope Ratio Mass Spectrometer*), kjer se določi vrednost $\delta^{13}\text{C}$. Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ čiste koruze ali trsnega sladkorja je okrog -10 ‰ (White in Doner, 1978a, 1978b). Pri analizi 119 avtentičnih vzorcev medu sta White in Doner (1978a, 1978b) ugotovila, da so vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ medu med -22,5 in -27,4 ‰, srednja vrednost pa je bila -25,4 ‰. Kot potvorenji so veljali vzorci z razmerjem enakim ali manjšim od tega povprečja in dvakratne standardne deviacije (2s limita), torej z razmerjem manjšim ali enakim -23,5 ‰ (White in Doner, 1978a, 1978b).

Kasneje so pri analiziranju citrusovega medu ugotovili, da imajo lahko nekateri avtentični vzorci medu vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ rahlo višje (White in Robinson, 1983). Zaradi tega so postavili novo mejo: vzorci med -21,5 ‰ (4s limita) in -23,5 ‰ (2s limita) so veljali za potvorenje le v primeru, da so odstopanja od običajnega zasledili tudi pri določanju sladkornega spektra s tankoplastno kromatografijo (TLC – angl. *Thin Layer Chromatography*) (Kushnir, 1979). Vendar ima TLC precej slabosti, saj je precej zamudna, rezultat pa je močno odvisen od osebe, ki poda kvantitativno oceno prisotnosti posameznih spojin, ki so se ločile na kromatografski plošči. Zaradi tega ta metoda ni bila primerna za redne analize medu. Vzorci medu z vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$ pod -21,5 ‰ (4s limita) so veljali za potvorenje z verjetnostjo napake manjšo ali enako kot 1:25000. To pa je še vedno dovoljevalo potvarjanje z dodatkom do 20 % koruznega ali trsnega sladkorja. V preglednici 5 so predstavljene vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ različnih ogljikovih hidratov.

Preglednica 5. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ za različne ogljikove hidrate in glicerin
Table 5. $\delta^{13}\text{C}$ values for different carbohydrates and glycerine

Vrsta ogljikovih hidratov	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Vir
HFCS – koruzni sirup z visokim deležem fruktoze	-9,70 do -9,78	Padovan in sod., 2003
saharoza iz sladkornega trsa	-11,33 do -11,78	
	-11,40	
saharoza iz sladkorne pese	-23,95	
fruktoza	-24,94	Martin in sod., 1998
glukoza	-25,05	
glicerin	-23,64	

2.5.6 Metoda ISCIRA (angl. *Internal Standard Isotope Ratio Analysis*)

Učinkovitost metode SCIRA so izboljšali z uvedbo internega standarda, za kar so uporabili proteine v medu. Nova metoda se imenuje ISCIRA (angl. *Internal Standard Carbon Isotope Ratio Analysis*). Pri metodi internega standarda določimo izotopsko sestavo ogljika v proteinih izoliranih iz medu in jo primerjamo z vrednostjo $\delta^{13}\text{C}$ celotnega (bulk) medu. Proteine je potrebno najprej izolirati iz medu, kar storimo z dializo ali s centrifugiranjem po obarjanju z volframatom, kar je enako učinkovito,ceneje in enostavnejše (White, 1992). Edini problem se pojavi pri izoliranju proteinov iz medu, ki je potvorjen z dodatkom 50 % ali več sladkorja, saj je v tem primeru proteinov tako malo, da direktno obarjanje in centrifugiranje ni učinkovito. V tem primeru je učinkovitejša dializa (Cienfuegos in sod., 1997).

Razlika med $\delta^{13}\text{C}$ medu in $\delta^{13}\text{C}$ proteinov izoliranih iz medu, ki je večja od 1 ‰ je indikator ponarejanja medu. Večina proteinov pride v med iz čebel v obliki encimov, ki jih čebele dodajajo v medičino med zorenjem medu. Čebele pa se hranijo z medičino in pelodom (White in Winters, 1989; White in sod., 1998). Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ živali, njihovih tkiv in produktov, so popolnoma odvisne od prehrane živali, torej imajo proteini in sladkor enak izvor. Zaradi tega morata biti vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ proteinov medu in $\delta^{13}\text{C}$ medu podobni, ne pa popolnoma enaki, kajti čebele nabirajo pelod tudi na rastlinah, ki ne medijo. Tako se lahko $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti v proteinih spremenijo zaradi vpliva drugačnega peloda v čebelji prehrani, medtem ko $\delta^{13}\text{C}$ v medu ostaja enak (White in sod., 1998).

Dodatek trsnega ali pesnega sladkorja v med po točenju spremeni $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti medu, ne pa tudi $\delta^{13}\text{C}$ proteinov medu (White in Winters, 1989; White in sod., 1998). Rossmann in sod. (1992) so ugotovili, da je pri nepotvorjenih vzorcih povprečna razlika med $\delta^{13}\text{C}$ medu in $\delta^{13}\text{C}$ proteinov 0,1 ‰, interval pa od +1,1 do -0,9 ‰. Vendar po njihovih ugotovitvah potvorba medu z dodatkom sladkorja C3 rastlin na ta način ni dokazljiva. Odstotek potvorbe se izračuna po enačbi 2, negativne rezultate pa naj bi obravnavali kot 0 % dodanega sladkorja (White in Winters, 1989).

$$\% \text{ potvorbe} = 100 \cdot \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{med}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - (-9,7 \text{ ‰})} \quad \dots(2)$$

Tako je možno dokazati potvorbe medu z dodatkom sladkorja od 7 do 20 %, vendar ob tem ni mogoče trditi, da je tolikšen delež dodanega sladkorja, ampak le, da je med zanesljivo potvorjen z dodatkom sladkorja (White in Winters, 1989; Rossmann in sod., 1992). ISCIRA je še vedno uradna metoda AOAC za določanje potvorb medu s temi tipi sladkorjev in se uporablja povsod po svetu za dokazovanje ponarejanja medu (Cienfuegos in sod., 1997; Martin in sod., 1997; Giraudon in sod., 2000; Padovan in sod., 2003; Cotte in sod., 2007). Cotte in sod. (2007) so potrdili, da je dokazljiv laboratorijski dodatek 9-10 % sladkornega sirupa iz C4 rastlin.

Razvijajo pa se vedno nove metode in ena izmed njih je tudi mikroskopsko določanje potvorb medu z dodatkom trsnega sladkorja. Pri tej metodi se v preparatu medu iščejo za trsni sladkor značilni delci izvirne rastline, torej sladkornega trsa, kot so parenhimske celice in podobno (Kerkvliet in Meijer, 2000).

Za dokazovanje potvorbe medu s sladkorji C3 rastlin, ki so v Evropi najbolj razširjeni, pa se uporablja kombinacija metod IRMS (angl. *Isotope Ratio Mass Spectrometry*) za določanje $\delta^{13}\text{C}$ in ^2H SNIF-NMR (angl. *Site-Specific Natural Isotope Fractionation Measured by Nuclear Magnetic Resonance*) za določanje razmerij $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$ in $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$ v etanolu, ki nastaja pri vodenih fermentacijah medu in se loči z destilacijo (Lindner in sod. 1996; Cotte in sod., 2007). Lindner in sod. (1996) so na ta način karakterizirali citrusove medove in predlagali to kombinacijo metod za potrjevanje avtentičnosti teh vrst medu, saj samo z določanjem $\delta^{13}\text{C}$ tega ni možno potrditi, ker so vrednosti podobne drugim vrstam medu in tudi sicer značilne za C3 rastline. Giraudon in sod. (2000) so karakterizirali nekatere vrste medu (akacijev, lipov ...), ki izvirajo iz C3 rastlin. Metoda nakazuje dodatek C3 sladkorjev v med, vendar bi bilo potrebno sestaviti bazo podatkov o avtentičnem medu, preden bi lahko potrdili rezultate. Cotte in sod. (2007) so ugotovili, da je s SNIF-NMR dokazljiv šele laboratorijski dodatek 20 % sladkornega sirupa iz C4 rastlin, kar je daleč od zadovoljive vrednosti. Poleg tega so ugotovili tudi, da parameter $\delta^{13}\text{C}$ ni uporaben za ločevanje med vrstami medu, razen za med oljne repice, ki ima bolj negativne vrednosti (-27,06 ‰). Z razmerjem D/H (devterij/vodik) se lahko loči določene botanične vrste medu (akacijev 98,59 ppm), druge vrste pa imajo to razmerje preveč podobno (kostanjev 94,88 ppm, sivkov 95,47 ppm).

Ena izmed najnovejših možnosti ugotavljanja potvorb medu pa je uporaba kombinacije tekočinske kromatografije v povezavi z IRMS. Na ta način najprej ločimo ogljikove hidrate iz medu na posamezne frakcije (fruktoza-glukoza, fruktoza-saharoza in glukoza-saharoza), nato pa določamo vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v posameznih frakcijah. Na ta način lahko ugotovimo dodajanje posameznih sladkorjev v med, saj se pri tem spremeni vrednost $\delta^{13}\text{C}$ posamezni frakciji. Metoda je uporabna za dokazovanje potvorb medu z dodajanjem trsnega sladkorja in tudi pesnega sladkorja ter, morda najpomembnejše, dodajanje visoko fruktoznega koruznega sirupa – HFCS (angl. *High-Fructose Corn Syrup*), pri čemer je meja detekcije med 1 in 10 odstotnim dodatkom (Cabañero in sod., 2006). Metoda je časovno zelo ugodna in občutljiva, kar potrjujejo ugotovitve Elfleina in Raezkeja (2008).

2.5.7 Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu in proteinih v medu

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ naravnega medu se gibajo med -27,4 ‰ in -22,5 ‰, s povprečno vrednostjo -25,4 ‰ (Doner in White, 1977). Iz tega lahko sklepamo, da čebele nabirajo med večinoma na C3 rastlinah, kjer prevladuje Calvinov fotosintezni cikel in imajo izotopsko sestavo okrog -25 ‰. C4 rastline, imajo Hatch-Slackov fotosintezni cikel in izotopsko sestavo blizu -10 ‰.

V preglednici 6 so predstavljene vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu in v proteinih izoliranih iz medu za različne tuge vrste medu. Opazne so precejšnje razlike med posameznimi vrstami. Opozoriti pa je treba tudi na precejšnja razhajanja vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ med različnimi avtorji znotraj posameznih vrst, npr. sivkinem medu. Tu navajajo vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu od -27,7 ‰ v Španiji (Bonvehí in Coll, 1995) do -24,33 ‰ v Franciji (Cotte in sod., 2007). Najvišje vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ so pri citrusovih medovih, od -24,9 ‰ (Elflein in Raezke, 2008) do -23,4 ‰ (Doner in White, 1977). O visoki vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ poročata že White in Robinson (1983), ki sta izmerila vrednosti od -25,5 do -22,1 ‰ v citrusovem medu iz ZDA in območje od -24,6 do -22,0 ‰ v nektarju citrusovih dreves.

Preglednica 6. Povprečna vrednost $\delta^{13}\text{C}$ (%) v medu in v proteinih medu v tujih vrstah medu
Table 6. Average $\delta^{13}\text{C}$ value (%) in honey and in honey proteins in foreign types of honey

Vrsta medu	Poreklo	Število vzorcev	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	Vir
evkaliptus (<i>Eucalyptus spp.</i>)	Italija	12	-25,818	-26,56	Marini in sod. (2004)
	Španija	/	-25,4	-25,2	Bonvehí in Coll (1995)
sivka (<i>Lavendula stoechas L.</i>)	Španija	/	-27,7	-27,8	Bonvehí in Coll (1995)
	Francija	37	-24,33	-24,46	Cotte in sod. (2007)
	Francija	29	-25,0	-25,5	Giraudon in sod. (2000)
rožmarin (<i>Rosmarinus officinalis L.</i>)	Španija	/	-25,1	-25,2	Bonvehí in Coll (1995)
resa (<i>Erica spp. in Calluna vulgaris</i>)	Italija	12	-26,75	-26,27	Marini in sod. (2004)
	Španija	/	-24,8	-24,4	Bonvehí in Coll (1995)
timijan (<i>Thymus spp.</i>)	Španija	/	-25,4	-25,5	Bonvehí in Coll (1995)
citrusi (<i>Citrus spp.</i>)	Španija	/	-23,7	-24,2	Bonvehí in Coll (1995)
	Francija	12	-24,4	-24,9	Giraudon in sod. (2000)
	Izrael	7	-24,0	/	Lindner in sod. (1996)
	ZDA	3	-23,4	/	Doner in White (1977)
sončnica (<i>Helianthus annus L.</i>)	Francija	23	-26,0	-26,5	Giraudon in sod. (2000)
	Španija	/	-26,4	26,5	Bonvehí in Coll (1995)
oljna ogrščica	Francija	3	-27,06	-26,29	Cotte in sod. (2007)
	svet	51	-26,1	/	Elflein in Raezke (2008)

/ – ni podatka

2.5.8 Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih v medu

Na področju določanja dušikovih izotopov v medu je zelo malo napisanega. Plenge in sod. (2007) so poleg vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu in v proteinih v medu določali tudi vrednost $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih. S preiskovanjem neobdelanega medu in z različno gostimi filteri filtriranega medu so ugotovili, da se izotopska sestava proteinskega izolata ne spreminja s filtriranjem, kar pomeni, da so izotopski parametri medu odvisni od čebel (vir medicine in čebelji doprinos v med) in ne od cvetnega prahu. Sklepali so tudi, da je izotopska sestava medu tako odvisna od regionalnih razmer, kamor lahko prištejemo tudi izotopski profil geografskega območja, kjer so čebele nabirale med. Vrednost $\delta^{15}\text{N}$ določena v proteinih v medu bo mogoče eden izmed parametrov, ki bodo omogočali določanje geografskega porekla medu. To potrjujejo tudi ugotovitve Romero Arauco in sod. (2008), ki so določali vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih izoliranih iz vzorcev brazilskega medu in ugotovili, da so vrednosti v območju med 1,8 in 15,4 %. Ugotovili so razlike med vzorci medu različnega botaničnega porekla, evkaliptov med (povprečno 2,0 %) je imel nižje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ kot pomarančni med (povprečno 4,8 %). Evkalipti so rastli na negnojenih tleh, medtem ko so pomarančevci rastli na intenzitvnih kmetijskih zemljiščih gnojenih z organskimi gnojili, ki tla znatno obogatijo z ^{15}N izotopom, kar se odraža tudi na višjih vrednostih $\delta^{15}\text{N}$ pomarančnega medu. Primerjali so tudi medove iz različnih pokrajjin Brazilije in ugotovili velike razlike v vrednostih $\delta^{15}\text{N}$ med določenimi pokrajinami (najnižja povprečna vrednost je bila 3,2 %, najvišja pa 14,4 %), medtem ko razlik v vrednostih $\delta^{13}\text{C}$ praktično ni bilo, saj so bile povprečne vrednosti po pokrajinah med -26 % in -25 %.

Stocker in sod. (2006) so z določanjem $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ v matičnem mlečku ugotovili, da je s tem parametrom možno dokazati potvorjenost matičnega mlečka z neustreznim hranjenjem čebel, uporaba HFCS sirupov kot vira sladkorja in uporaba suhega kvasa kot

vira dušika v hrani čebel. V naravnem matičnem mlečku so vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ variirale v območju med -26,7 in -24,9 ‰, vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ pa med -1,1 in 5,8 ‰.

2.5.9 Določanje geografskega porekla drugih živil s pomočjo stabilnih izotopov

Znano je, da rastline v vlažnih okoljih vežejo več $^{13}\text{CO}_2$, pri rastlinah v suhih okoljih pa je razmerje med ^{13}C in ^{12}C nižje. Garten (1993) je dokazal, da poleg tega, klimatske in pedološke razmere vplivajo na razmerje dušikovih izotopov v rastlinah. Višje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ imajo rastline, ki privzemajo več v zemlji raztopljenega anorganskega dušika, nižje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ pa imajo rastline, ki privzemajo več atmosferskega dušika, ki ima manjši delež izotopa ^{15}N . Guy in Holowchuk (2001) sta ugotovila, da $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti v rastlinah padajo z naraščanjem količine padavin. Anderson in Smith (2006) sta preverjala vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ pistacij. Njune ugotovitve so bile naslednje: po geografskem poreklu (Turčija, Iran in Kalifornija v ZDA) se pistacije dobro ločijo, medtem ko imata sezona in sorta manjši vpliv. Perez in sod. (2006) pa so določali elementno in izotopsko sestavo ($\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$) hrušk, jagod in borovnic iz različnih geografskih območij (Oregon, ZDA vs. Argentina, Mehika, Čile). S pomočjo različnih statističnih tehnik (analiza glavnih osi, kanonska diskriminantna analiza, nevronske mreže, hierarhična drevesa ...) so dokazali precejšnje razlike med geografskimi območji.

Metoda določanja ogljikovih izotopov v kombinaciji z določanjem vodikovih izotopov s SNIF-NMR se je že izkazala kot primerna za določanje geografskega porekla pri analizi vin, kjer so z uporabo statističnih metod uspešno ločili vse tri vinorodne dežele v Sloveniji (Košir in sod., 2001; Ogrinc in sod., 2001). Hkrati je ta kombinacija metod uporabna tudi za določanje potvor oljčnih in bučnih olj z dodatkom drugih olj ali olj iz drugih dežel (Spangenberg in Ogrinc, 2001) ter določanje potvor vin in sadnih sokov z dosladkanjem (Ogrinc in sod., 2002; Ogrinc in sod., 2003). Brooks in sod. (2002) so ugotovili razlike v vrednostih $\delta^{13}\text{C}$ med različnimi vrstami piva in med različnimi pivovarnami, saj se uporaba različnih izhodnih surovin, ječmen, koruza ali kombinacija (C3 ali C4 rastline), močno odraža na izotopski sestavi živila. Jamin in sod. (1998) pa so določali razmerja $\delta^{13}\text{C}$ v soku in tudi v iz soka izoliranih proteinih, kjer so poleg ogljikovih določali tudi dušikove izotope, $\delta^{15}\text{N}$. Ugotovili so, da je pri ananasovem soku možno s pomočjo teh podatkov določiti geografsko poreklo posameznih vzorcev. Značilne razlike so dokazali med skupinami vzorcev iz južne Afrike, Kenije in zahodne Afrike.

Piasentier in sod. (2003) so razmerje med dušikovima izotopoma ^{15}N in ^{14}N , poleg $\delta^{13}\text{C}$, uporabili za določanje avtentičnosti jagnjetine. Ugotovili so, da se $\delta^{13}\text{C}$ mesa odraža iz prehranjevalnega režima živali. Dušikove izotope so določali v iz mesa izoliranih proteinih in ugotovili, da to razmerje ni pogojeno s prehrano in da so opazne razlike med različnimi pasmami ovc iz različnih dežel, ki so bile hranjene s podobno hrano. Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ mesa so bile pozitivne. S pomočjo vsebnosti ogljikovih, dušikovih in žveplovih izotopov pa so Schmidt in sod. (2005) dokazali razlike med govejim mesom iz Evrope in mesom iz Brazilije in Združenih držav Amerike. Razlog za to so našli v različnem deležu C3 in C4 rastlin v prehrani goveda.

Kornexl in sod. (1997) so določali ogljikove, dušikove in kisikove izotope v mleku, sirotki in kazeinu. Ugotovili so, da so vsi ti parametri odvisni od okolja, v katerem živijo živali, ki

dajejo mleko. Prehrana goveda je pogojevala vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ mleka (živali na paši so dajale mleko z nižjimi vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$, živali, hranjene s korozo, pa so dajale mleko z višjimi vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$), na vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ pa je poleg tega vplivala tudi vrsta tal, intenzivnost kmetovanja na danem območju in klima. Kazein je bil glede na izhodno mleko bogatejši z ^{13}C in ^{15}N izotopi, sirotka pa je vsebovala malo več ^{13}C izotopov in manj ^{15}N izotopov glede na izhodno mleko. Raziskava je potekala več kot eno leto in vrednosti δ mleka in posameznih frakcij so se v tem času gibale v območju $\pm 1\text{ ‰}$, kar pomeni, da trenutne vremenske razmere nimajo večjega vpliva na izotopsko sestavo mleka. To omogoča določanje in preverjanje geografskega porekla mleka in tudi izdelkov iz mleka (siri ...).

2.6 DOLOČANJE OSNOVNIH FIZIKALNOKEMIJSKIH PARAMETROV

2.6.1 Določila slovenske in evropske zakonodaje

Za določanje geografskega porekla medu se lahko uporabijo tudi vrednosti posameznih osnovnih fizikalnokemijskih parametrov. Z evropsko (Council directive, 2002) in slovensko zakonodajo (Pravilnik o medu, 2004; Pravilnik o spremembah pravilnika o medu, 2004) so predpisane analize električne prevodnosti (χ), vrednosti pH, aktivnosti encima diastaze, vsebnosti pepela, hidroksimetilfurfurala (HMF), prostih in skupnih kislin ter laktonov, fruktoze, glukoze, saharoze in vode. Zakonsko določene meje za posamezne parametre so zbrane v preglednici 7. Vsebnost HMF ni bila analizirana v sklopu te raziskave, saj je HMF pokazatelj neprimerenega rokovanja z medom (pogrevanje na več kot 40 °C ali skladiščenje na previsoki temperaturi), analizirani pa so bili le sveži vzorci medu.

Preglednica 7. Minimalne in maksimalne vrednosti kriterijev kakovosti medu, določenih s slovensko zakonodajo, ki je usklajena z evropsko zakonodajo (Pravilnik o medu, 2004; Pravilnik o spremembah pravilnika o medu, 2004)

Table 7. Minimum and maximum values of honey quality criteria according to Slovenian legislation that is harmonized with the European legislation (Pravilnik o medu, 2004; Pravilnik o spremembah pravilnika o medu, 2004)

Parameter	Vrsta medu	Količina	
		najmanj	največ
vsebnost fruktoze in glukoze(vsota) (g/100 g)	cvetlični	60	–
	gozdni, mešanica gozdnega in cvetličnega	45	–
vsebnost saharoze (g/100 g)	splošno	–	5
	akacija, lucerna, francoski kovačnik, rdeči gumi	–	10
	sivka	–	15
vsebnost vode (%)	splošno	–	20
	resa in pekovski med splošno	–	23
	pekovski med iz rese	–	25
vsebnost v vodi netopnih snovi (g/100 g)	splošno	–	0,1
	prešan med	–	0,5
χ (mS/cm)	vse vrste razen izjem	–	0,8
	gozdni, kostanjev, smrekov in hojev ter njihove mešanice	0,8	–
proste kisline (miliekivalenti/100 g)	splošno	–	50
	pekovski med	–	80
diastazno število	splošno	8	–
	med z majhno naravno vsebnostjo encimov	3	–
HMF (mg/kg)	splošno	–	40

– vrednost ni predpisana

2.6.2 Vrednosti posameznih fizikalnokemijskih parametrov

Za določanje botaničnega in geografskega porekla se lahko uporabijo tudi vsebnosti proteinov, posameznih aminokislin, aromatičnih komponent, posameznih ogljikovih hidratov, predvsem oligosaharidov, fermentacijskih produktov, flavonoidov, fenolnih kislin in organskih alifatskih kislin ter tudi aktivnost encimov in optična rotacija (Bogdanov in sod., 2004). V preglednicah 29 – 34, v poglavju Razprava, v podpoglavlju Osnovni fizikalnokemijski parametri slovenskega medu in podatki iz literature, so zbrani podatki iz nam dostopne literature, o večini fizikalno-kemijskih parametrov v vrstah medu, ki se pojavljajo tudi v Sloveniji. Podatki o vsebnosti vode niso predstavljeni, ker je ta parameter le indikator kakovosti in zrelosti medu in ne daje nobene informacije o botaničnem ali geografskem poreklu medu.

Vsebnost pepela ni več predpisana, zaradi zahtevnosti analize pa se ta parameter počasi opušča, saj ga nadomešča merjenje električne prevodnosti (Bogdanov in sod., 1997). Nektarne, svetlejše vrste medu imajo nižji masni delež pepela kot manine vrste medu, ki so temnejše barve (Kropf in sod., 2008). Med električno prevodnostjo in pepelom je sorazmerje, saj je prevodnost odvisna od vsebnosti elementov v medu, ki jih lahko skupno določimo tudi kot masni delež pepela (Vorwohl, 1964; Sancho in sod., 1991; Sancho in sod., 1992; Downey in sod., 2005; Kropf in sod., 2008).

Vsebnost saharoze je zakonsko omejena zaradi možnosti potvorb, namernih z dosladkanjem medu in nemernih z dohranjevanjem čebel s kuhinjskim sladkorjem v času, ko ni paše. Zaradi tega je dovoljeno do 5 g saharoze na 100 g medu, le pri akaciji je dovoljeno do 10 g (Pravilnik o medu, 2004).

Skupne kisline obsegajo proste kisline in laktone. Določanje skupnih kislin s titracijo do končne točke je težavno zaradi nenatančno definirane končne točke titracije. Ta se s titracijo stalno premika zaradi hidrolize laktонov. Ponovljivost te metode je slaba, kar se odraža tudi na slab primerljivost med laboratoriji. Posredna metoda določanja skupnih kislin preko posameznega določanja laktonov in prostih kislin je boljša (Bogdanov in sod., 1997). Zakonodaja (Pravilnik o medu, 2004) dovoljuje do 50 mekv prostih kislin na kg medu, kar je predstavljeno v preglednici 7.

Prolin je ena izmed prostih aminokislin, ki je v medu največ, od 50 do 85 % skupnih aminokislin (Gonzalez Paramas in sod., 2006). Je indikator zrelosti medu in v nekaterih primerih lahko tudi indikator ponarejanja, saj prolina ni v sladkorju, ki ga dodajajo medu, zato se vsebnost prolina v medu po dosladkanju zmanjša (Bogdanov in sod., 1997). Zaradi tega je v kontrolnih laboratorijih sprejeta meja, da naj bi nepotvorjen med vseboval več kot 180 mg prolina na kg (Bogdanov, 1999), česar ne dosega le cvetlični med iz Turčije (Yilmaz in Yavuz, 1999). Vsebnost prolina močno niha med vrstami medu (Sanchez in sod., 2001), poleg tega pa je prolin zelo odvisen tudi od geografskih in vremenskih pogojev. Vsebnost prolina v medu narašča v prvih šestih mesecih po točenju, kar je verjetno posledica razgradnje beljakovin (encimski procesi) v medu, nato pa se začne zmanjševati (Iglesias in sod., 2006).

Beljakovin je v medu izredno malo. Anklam (1998) v svojem preglednem članku navaja, da je delež beljakovin v medu običajno manjši od 0,5 %. Njihova vsebnost je odvisna od

vrste medu (Azeredo in sod., 2002). Problem pri določanju beljakovin v medu je uporaba različnih metod, ki dajejo zelo različne rezultate (Azeredo in sod., 2002). Edini podatek o beljakovinah je iz Turčije, kjer so Küçük in sod. (2007) uporabili Lowrijevo metodo. Zelo malo beljakovin in prostih aminokisline ima svoj izvor v rastlinah (v nektarju, floemskem soku in cvetnem prahu), večji delež pa v čebelah (Bergner in Diemair, 1975), kar so potrdili tudi Plenge in sod. (2007). Količine beljakovin in prostih aminokislín v medu so majhne, zato jih pogosto določamo kot skupne dušikove spojine. Primer takšne metode, ki je v živilski praksi najpogosteje uporabljen, je Kjeldahlova metoda ($f = 6,25$) (AOAC, 962.18). Vsebnost različnih prostih aminokislín v medu pa je lahko tudi orodje za razlikovanje med maninim in nektarnim medom (Iglesias in sod., 2004).

Električna prevodnost (χ) je pri vseh vrstah nektarnega medu pod 0,8 mS/cm (preglednica 30), pri medovih, ki so maninega izvora (preglednica 34), pa je nad to mejo. Pri slovenskih vrstah medu je izjema le lipov med (Pravilnik o medu, 2004; Pravilnik o spremembni pravilnika o medu, 2004), za katerega ni omejitev glede električne prevodnosti.

Vrednost pH medu je običajno med 3,5 in 5,5. Vrednost pH je posledica organskih kislin v medu, ki prispevajo k aromi in mikrobiološki stabilnosti medu (Bogdanov in sod., 2004). Vrednost pH je v sorazmerju z vsebnostjo pepela in električno prevodnostjo, več kot je pepela, višja je prevodnost, višji je tudi pH. Zveza med pH in drugima parametromi ni enostavna in gre verjetno preko puferne kapacitete medu.

Diastazno število (DN – angl. *Diastase Number*) je merilo za aktivnost encima diastaze. To število se s staranjem medu znižuje in je najvišje takoj po točenju medu. Je indikator kakovosti medu, saj se z gretjem medu in staranjem močno zniža. Med vrstami medu so opazne razlike v DN, verjetno je to posledica različno hitre proizvodnje nektarja v rastlinah in fiziološkega stanja čebeljih žlez med sezono medenja (Persano-Oddo in Piro, 2004). Znano je namreč, da večino encimov dodajo v med prav čebele (Bogdanov in sod., 2004).

Barva je poleg arome in vonja ena izmed značilnosti medu, s katerimi je mogoče določiti vrsto medu. Barva je v korelaciiji z vsebnostjo elementov in vrsto ter količino cvetnega prahu v medu, torej je značilna za posamezno vrsto medu. Že leta 1932 sta Schuette in Remy (1932) sklepala, da je barva medu odvisna od količine elementov, prisotnih v medu, kasneje pa so to potrdili. Svetli medovi vsebujejo manj elementov, temni medovi pa več (González-Miret in sod., 2005). Barvo lahko določamo senzorično (subjektivna metoda) ali instrumentalno (objektivne metode). Med slednje spada uporaba Pfundove skale, merjenje absorbance in metoda CIE $L^* a^* b^*$ tristimulus, kjer je L^* komponenta svetlosti (angl. *Lightness*), a^* in b^* pa sta barvni komponenti. Vrednost a^* je v pozitivnem območju rdeča barva, v negativnem pa zelena. Negativne vrednosti parametra a^* so le pri lipovem medu, ki je značilno rumeno zelene barve, in pri akacijevem medu, ki je značilno skoraj brezbarven do svetlo rumen. Vrednost b^* je v pozitivnem območju rumena barva, v negativnem pa modra. Ker noben med ni modre barve, se negativne vrednosti parametra b^* pri medu sploh ne pojavljajo (Terrab in sod., 2002; Bogdanov in sod., 2004).

Specifična rotacija (SR) medu je posledica optične aktivnosti ogljikovih hidratov v medu. Pri potovanju polarizirane svetlobe skozi sladkorno raztopino se ravnila polarizacije zavrti v desno, v smeri urinega kazalca (pozitivna specifična rotacija, desnosučni ogljikovi hidrati) ali levo, nasprotna smer urinega kazalca (negativna specifična rotacija, levosučni

ogljikovi hidrati). Obseg vrtenja, znan kot kotna sučnost ali rotacija, je v standardnih pogojih značilen za vsak posamezen ogljikov hidrat, ki ima kiralni center. Med ima kot raztopina različnih ogljikovih hidratov specifično rotacijo, ki je odvisna od vrste in količine v medu prisotnih ogljikovih hidratov. V medu prevladujeta dva monosaharida, glukoza s pozitivno SR ($[\alpha]^{20}_D = +52,7$) in fruktoza z negativno SR ($[\alpha]^{20}_D = -92,4$). Tako je rotacija medu odvisna predvsem od razmerja med glukozo in fruktozo. V maninah medovih (gozdni, smrekov, hojev med) je več glukoze in zato imajo pozitivno SR (preglednici 31 in 32). Nektarni medovi (akacijev, cvetlični) pa imajo več fruktoze in zato negativno SR (preglednica 29). Lipov in kostanjev med, ki sta po izvoru tako iz mane kot iz nektarja, imata po podatkih iz literature negativno specifično rotacijo (preglednice 32). SR je tako zelo dober parameter za ločevanje medu glede na botaničen izvor, nektar ali mana (Piazza in sod., 1991).

Crecente in Latorre (1993) sta s pomočjo določanja osnovnih fizikalnokemijskih parametrov (vsebnosti vode, pepela, netopnih snovi, reducirajočih ogljikovih hidratov, saharoze, prostih in skupnih kislin ter laktonov, električne prevodnosti, HMF in vrednosti pH) dokazala razlike med medovi iz dveh pokrajin v Španiji, Lugo in Orense. Pri ločevanju sta imela največji pomen vsebnost vode in prostih kislin. Pomanjkljivost njune raziskave je v tem, da niso znani podatki o botaničnem poreklu vzorcev, ki bi pravzaprav lahko bili glavni razlog za njune izsledke. Enako pomanjkljivost zasledimo v raziskavi Sanz in sod. (1995), ki so primerjali vzorce medu iz dveh delov pokrajine La Rioja v Španiji, dolino in planoto. Območji se razlikujeta v agroklimatskih pogojih in posledično v flori, kar se odraža na različnih vrstah medu. S pomočjo kemometričnih metod obdelave fizikalnokemijskih parametrov so ugotovili razlike med območjema in jih pripisali različnemu geografskemu poreklu, ne da bi upoštevali botanično poreklo. Soria in sod. (2004) so za določanje geografskega porekla uporabili poleg fizikalnokemijskih parametrov tudi vsebnost hlapnih spojin v medu in pelodno analizo.

2.7 UPORABA KEMOMETRIČNIH METOD

Pri karakterizaciji prehrambenih izdelkov je potrebno zagotoviti čim večje število izmerjenih parametrov. Ovrednotenje teh rezultatov pa je zelo težavno prav zaradi velikega števila parametrov, zato se za karakterizacijo in tudi klasifikacijo glede na avtentičnost uporablja različne kemometrične metode. Metode, ki se uporablja za določanje lastnosti proizvoda, so ponavadi različne multivariatne umeritvene in regresijske metode. Namen kemometričnih metod je razbitje velike mešane strukture podatkov v manjše komponente. Multivariatne statistične metode se uporablja, da se zmanjša relativno veliko število spremenljivk na manjše število ortogonalnih vektorjev (Szefer, 2007).

Pri ugotavljanju podskupin/razredov med podatki lahko govorimo o analizi grupiranja ali nenadzorovanem razvrščanju v razrede. V te namene uporabljamo metodo glavnih osi (PCA – angl. *Principal Component Analysis*) in faktorsko analizo (FA – angl. *Factor Analysis*) ter druge metode grupiranja. Pri PCA je možno ustvariti novo dimenzijo podatkov in ovrednotiti zmanjšano število neodvisnih faktorjev ali glavnih osi, ki opisujejo informacijo, ki je vključena v sistem značilnih, a delno odvisnih spremenljivk (Szefer, 2007). PCA in FA sta metodi, ki iščeta nove faktorje, s katerimi pojasnjujemo glavne variacije podatkov. Vsak faktor pri teh analizah je linearna kombinacija originalnih

podatkov z utežmi. Rangiranje faktorjev je odvisno od količine variacij, ki razlagajo faktorje. Včasih se pojavijo težave pri interpretiraju rezultatov, ker manjkajo informacije o pomenu posameznih spremenljivk (Szefer, 2007).

Pri ugotavljanju podobnosti neznanega vzorca s skupinami drugih poznanih vzorcev se uporablja diskriminantne analizne metode kot so Kohonenske nevronske mreže (KANN – angl. *Kohonen Artificial Neural Networks*) in linearna ter kvadratna diskriminantna analiza (LDA – angl. *Linear Discriminant Analyisis*, QDA – angl. *Quadratic Discriminant Analysis*). Te in druge podobne metode so že uporabili različni raziskovalci za določanje geografskega porekla medu iz različnih pokrajin v Španiji (Crecente in Latorre, 1993; Sanz in sod., 1995; Latorre in sod., 1999; Paramas in sod., 2000; Terrab in sod., 2004; Soria in sod., 2004; Nozal in sod., 2005). Latorre in sod. (1999) so s pomočjo PCA, LDA, KANN in SIMCA (angl. *Soft Independent Modelling of Class Analogy*) dokazali razlike med medovi iz Galicije v Španiji in medovi od drugod, ki so zelo podobni po senzoričnih lastnostih in jih zaradi tega prodajajo kot dražje galicijske medove. Paramas in sod. (2000) so s pomočjo LDA dokazali razlike v elementni sestavi medu iz 6 različnih pokrajin v Španiji. Terrab in sod. (2004) so s pomočjo PCA in elementne sestave dokazali razlike pri vzorcih timijanovega medu z različnim geografskim poreklom, primerjali so obalno in kontinentalno območje. Hernandez in sod. (2005) so s PCA in diskriminantno analizo ugotovili, da je možna karakterizacija medu s Kanarskih otokov z vsebnostjo Na, K, Sr, Mg, Ca in Cu in da je možna tudi klasifikacija, torej ločevanje medu s Kanarskih otokov in medu od drugod. Devillers in sod. (2002) so s pomočjo kemometričnih metod (PCA, dendrogram) ugotovili, da je med, ki izvira iz listapadnih rastlin, manj onesnažen v primerjavi z medovi, ki izvirajo iz zimzelenih rastlin, in da dišavnice bolj koncentrirajo polutante kot zelišča.

Kemometrične metode se uspešno uporabljajo tudi za ločevanje in karakterizacijo medu glede na botanično poreklo, torej glede na vrsto medu. Terrab in sod. (2003) so s pomočjo LDA in PCA uspešno ločili le evkaliptov in manin med, medtem ko so se ostali vzorci prekrivali. Rashed in Soltan (2004) sta s pomočjo diskriminantnih metod uspešno ločila vzorce medu po vsebnosti elementov glede na botanično poreklo (sezamov, deteljni in pomarančni med). Fernández-Torres in sod. (2005) so s pomočjo LDA, PCA in diskriminantne analize ter dendrogramov ločili medove glede na vrsto (evkaliptus, resa, pomaranča, rožmarin). Lachman in sod. (2007) so s pomočjo hierarhične diskriminantne analize, ločili vzorce češkega medu na med iz nektarja in med iz mane. Tudi Madeyczk in Baralkiewicz (2008) sta uporabila Wardovo metodo (diskriminantna analiza), Pisani in sod. (2008) pa so s pomočjo PCA uspešno ločili medove po vsebnosti elementov glede na botanično poreklo (cvetlični, manin, deteljni in medenični med).

Iz do sedaj opravljenih raziskav in mnenj raziskovalcev sklepamo, da je za določanje geografskega porekla najpomembnejše imeti bogato bazo podatkov s čim večjim številom merjenih parametrov medu iz posameznih področij. Takšno bazo lahko osnujemo le s kompleksnimi analizami velikega števila vzorcev medu v Sloveniji prisotnih vrst iz različnih let in seveda iz vseh predelov Slovenije.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 VZORCI

Odvzem vzorcev medu so opravili čebelarji takoj po točenju medu v posamezni sezoni točenja v letih 2004, 2005 in 2006. Do analiz so bili vzorci na Biotehniški fakulteti shranjeni v plastični embalaži, ki je primera za hranjenje živil in omogoča lažje rokovanje kot steklena embalaža, in v temnem prostoru pri sobni temperaturi. Izmed vseh zbranih vzorcev medu – v treh letih zbiranja smo dobili 1030 vzorcev – smo s pomočjo senzorične analize za potrebe te disertacije izbrali le tipične predstavnike posamezne vrste medu.

Analizirali smo 271 vzorcev slovenskega medu letnikov 2004, 2005 in 2006, različnega botaničnega in geografskega porekla (preglednica 8). Podrobni podatki o poreklu posameznih vzorcev so zbrani v prilogah A1 do A7.

Preglednica 8. Analizirani vzorci medu slovenskega porekla
Table 8. Analysed honey samples of Slovenian origin

Vrsta medu	Izvor medičine	Število vzorcev			
		letnik 2004	letnik 2005	letnik 2006	skupaj
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	nekter	16	17	22	55
cvetlični	nekter	14	16	13	43
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	nekter in mana	18	1	13	32
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	nekter in mana	12	15	12	39
gozdni	mana	15	15	10	40
smrekov (<i>Picea abies</i>)	mana	16	11	5	32
hojev (<i>Abies alba</i>)	mana	15	0	15	30
skupaj		106	75	90	271

Glede na botanično poreklo pripadajo zbrani vzorci medu sedmim najpogostejsim slovenskim vrstam medu, t.j. akacijev, cvetlični, lipov, kostanjev, gozdni, smrekov in hojev med. Ti vzorci medu so tipični predstavniki posameznih vrst medu, saj je bilo njihovo botanično poreklo preverjeno s senzorično analizo, ki so jo v vseh primerih opravili najmanj trije kvalificirani senzorični preskuševalci za med. Vsi vzorci medu so ustrezali senzoričnim parametrom za posamezno vrsto medu. Opisi posameznih senzoričnih lastnosti sedmih najpogostejsih vrst medu v Sloveniji so priloženi v prilogah B1, B2 in B3.

Med nastaja iz medičine, slednja pa je lahko nektar ali mana. Tako poznamo delitev medu na med iz nektarja in med iz mane. Akacijev in cvetlični med spadata med medove iz nektarja. Lipov in kostanjev med sta po izvoru mešana, saj sta tako iz nektarja omenjenih rastlin kot tudi iz mane. Gozdni, smrekov in hojev med pa so iz mane.

Pri vzorčenju smo skušali zagotoviti 10 do 15 tipičnih vzorcev posamezne vrste v vsakem letu. Vendar se je izkazalo, da je vzorčenje medu močno odvisno od letnika, saj se v izbranih letih vse vrste medu niso pojavljale enakomerno. V letu 2005 smo tako ostali popolnoma brez tipičnih vzorcev hojevega medu in skoraj brez lipovega medu. Prav tako je bilo zmanjšano število vzorcev kostanjevega medu v letih 2004 in 2006, smrekovega medu v letih 2005 in 2006 ter gozdnega medu v letu 2006. Kljub vsemu pa smo za vsako posamezno vrsto zagotovili najmanj 30 tipičnih vzorcev.

Glede na geografsko poreklo smo uporabili delitev Slovenije na geografske regije po Perku (1998), kar je prikazano v preglednici 9 ter na slikah 1 (delitev na štiri makroregije) in 2 (delitev na devet submakroregij). Uporabljeni geografski delitev Slovenije upošteva vrste kamnin, podnebja in rastja na posameznih območjih Slovenije.

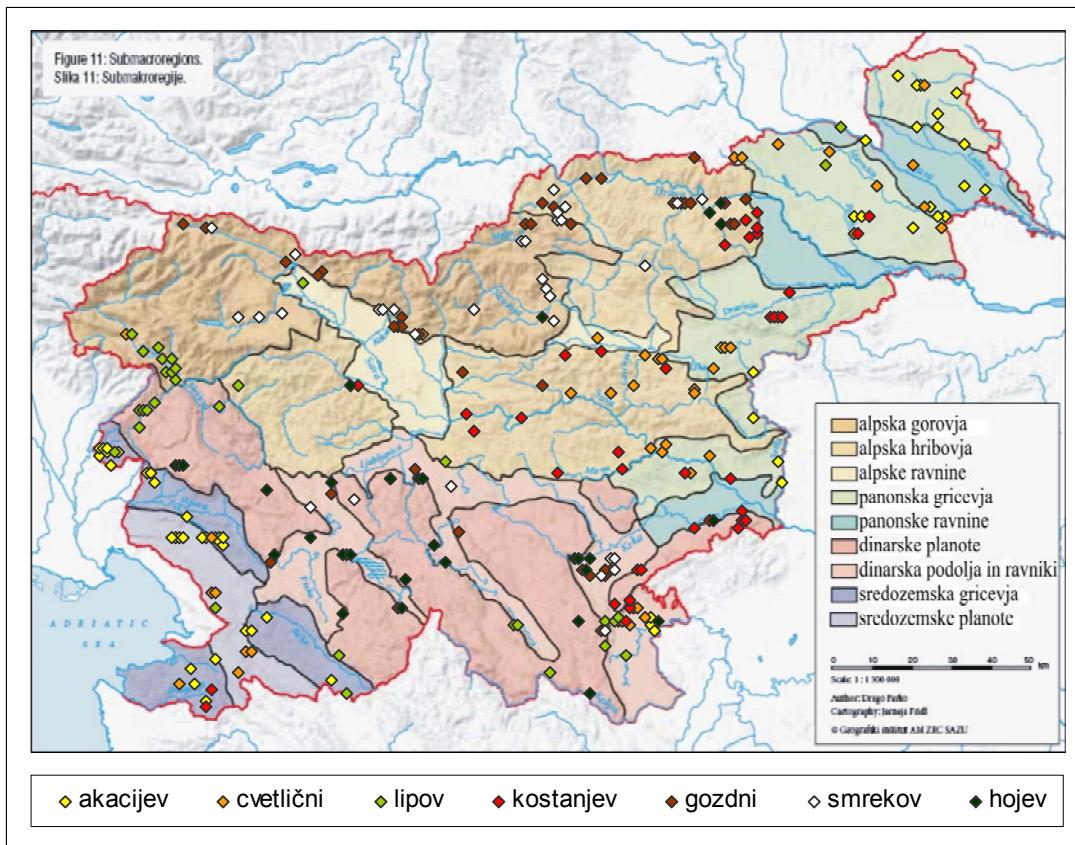
Preglednica 9. Geografska razdelitev vzorcev na makro- in submakroregije Slovenije

Table 9. Geographical distribution of samples to macro- and submacroregions of Slovenia

Makroregije Slovenije	Submakroregije	Število vzorcev po vrstah in po submakroregijah*							Število vzorcev po makroregijah
		akacijev	cvetlični	lipov	kostanjev	gozdni	smrekov	hojev	
alpska	alpska gorovja		2	9		13	18	1	43
	alpska hribovja		8	1	17	14	6	4	50
	alpske ravnine		1	1					2
panonska	panonska gričevja	14	16	1	5				36
	panonske ravnine	8	2	1	3				14
dinarska	dinarske planote			14	12	7	3	23	59
	dinarska podolja in ravniki	3	6	2		6	5	2	24
sredozemska	sredozemska gričevja	28	3	2	2				35
	sredozemske planote	2	5	1					8
skupaj		55	43	32	39	40	32	30	271

* glej sliko 3

Porazdelitev vzorcev medu po makro- in tudi submakroregijah ni enakomerna, saj smo z vzorčenjem v prvi vrsti žeeli doseči približno enakomerno porazdelitev vzorcev po vrstah medu. To je vidno na sliki 3 in še bolj podrobno prikazano v prilogi C1. Za primerjavo med regijami je pravzaprav najpomembnejša porazdelitev vzorcev po regijah znotraj posameznih vrst medu, kar je prikazano v preglednici 9. Iz te porazdelitve je razvidno, da je porazdelitev vzorcev glede na vrsto medu neenakomerna, saj se niti v eni regiji ne pojavijo vse vrste. Poleg tega pa je v vseh regijah pristen le lipov med.



Slika 3. Geografsko poreklo analiziranih vzorcev medu
Figure 3. Geographical origin of the analysed honey samples

Vzorce smo pred analizami homogenizirali z mehanskim mešanjem v izvorni embalaži. V primeru, da je bil za analizo potreben tekoč vzorec medu, smo del vzorca iz izvorne embalaže prenesli v steklen tehtič in ga šele nato segrevali pri 40 °C do popolnega utekočinjenja.

3.2 SENZORIČNA ANALIZA MEDU

Princip:

Pri senzorični analizi ugotavljamo in vrednotimo lastnosti medu s čutili. Ocenjujemo videz, vonj, okus in aroma. S senzorično analizo potrdimo vrsto medu, deklarirano s strani čebelarjev, brez točkovanja.

Izvedba:

Ocenjevalno senzorično komisijo so sestavljeni najmanj trije preskuševalci, ki so pri ocenjevanju videza, vonja, okusa in aromi upoštevali značilne lastnosti za posamezno vrsto medu.

Pri ocenjevanju medu je bila preskuševalcem v pomoč predhodno izmerjena vrednost električne prevodnosti. Za med iz nektarja mora biti vrednost le-te $\leq 0,8 \text{ mS/cm}$, za medove iz mane in kostanjev med pa $> 0,8 \text{ mS/cm}$. Dovoljeno je odstopanje $\pm 10\%$.

3.3 DOLOČANJE VSEBNOSTI POSAMEZNIH KEMIJSKIH ELEMENTOV V MEDU

3.3.1 Instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza (k_0 -INAA)

Princip:

Pri instrumentalni metodi NAA določamo vsebnosti posameznih radionuklidov v vzorcu s pomočjo njihove razpolovne dobe. Vzorcu po obsevanju v jedrskem reaktorju merimo gama aktivnost radionuklidov. Vsebnost posameznih elementov določimo relativno glede na komparator, ki je zlato (0,1 % Au v Al).

Reagenti:

- HNO_3 (Merck, Nemčija)

Aparatura:

- ultrazvočna kopel,
- analitska tehnicka,
- reaktor TRIGA Mark II.

Priprava vzorcev za analizo:

Vzorce medu za analizo vsebnosti elementov s standardizirano metodo instrumentalne nevtronske aktivacijske analize (k_0 -INAA) smo pripravili po navodilih, opisanih v članku Caroli in sod. (1999). Med smo najprej homogenizirali v ultrazvočni kopeli (10 min pri 45 °C). Nato smo v stekleno epruveto prenesli približno 10 g homogeniziranega medu ter dodali približno 5 g destilirane vode. Z 10 minutnim obračanjem epruvete smo med popolnoma raztopili in raztopino nato segrevali do 50 °C v ultrazvočni kopeli 15 min. S kapalko smo odvezeli 3 g homogenizirane raztopine medu in jo prenesli v polietilenske ampule za obsevanje, ki so bile predhodno očiščene z mešanico HNO_3 in H_2O v razmerju 1:1. Vratove ampul smo očistili z vatiranimi palčkami ter jih nato nad plamenom zatalili. Tako zaprte kapsule smo zatalili še v PVC vrečko.

Izvedba analize:

Vzorce v polietilenskih ampulah smo skupaj s standardom Al-Au (0,1 %) obsevali okoli 20 ur v vrtljaku reaktorja TRIGA Mark II. Po obsevanju smo zunanjost ampul očistili z 10 % HNO_3 , jih segrevali nekaj minut v vodni kopeli na 50 °C in nato raztopine prenesli v števne kivete. Na absolutno umerjenem HPGe detektorju smo izmerili gama aktivnost radionuklidov (Jaćimović in sod., 2003). Spektre smo obdelali s programom HyperLab 2002 (HyperLab 2002 Systems, 2002). Efektivne prostorske kote med vzorcem in detektorjem gama smo izračunali s programom SOLCOI, vsebnost zlata smo izračunali s programom KAYZERO, ki sta del programskega paketa KAYZERO/SOLCOI (KAYZERO/SOLCOI® Ver. 5a..., 2003).

Ponovljivost:

Ponovljivost metode smo preverjali z analizo dveh vzorcev medu (en vzorec akacijevega in en vzorec lipovega medu) v štirih paralelkah. Akacijev med smo izbrali kot vrsto medu, ki nikoli ne kristalizira; lipov med pa smo izbrali, ker izredno hitro kristalizira. Preveriti smo namreč že leli ali stopnja in hitrost kristalizacije medu vpliva na homogenizacijo medu med pripravo vzorcev za analizo z metodo k_0 -INAA. Paralelke so pripravili iz iste izhodne

raztopine medu (priprava je opisana v poglavju 3.2.1.1) in zato smo lahko na ta način preverili tudi ustreznost takšne priprave vzorca medu.

V akacijevem medu (vzorec A18) je bilo le 6 elementov nad mejo detekcije. Vsebnost teh elementov v štirih paralelkah je prikazana v prilogi D1. Tam so prikazani tudi osnovni statistični parametri. Koeficienti variacije za posamezne vsebnosti elementov v tem vzorcu medu so pod 10 %, razen pri Cs je CV 18,3 %, kar je posledica zelo majhne vsebnosti Cs v medu (povprečna vsebnost je $5,8 \cdot 10^{-4}$ mg/kg medu). Najnižji CV (2,5 %) je bil pri K in Na, elementih, ki sta v tem vzorcu določena v največjih količinah. Nizke vrednosti CV kažejo na to, da je bila raztopina medu dobro homogenizirana.

V lipovem medu (vzorec L23) pa je bila nad mejo detekcije vsebnost 11 elementov (prikazano v prilogi D2, kjer so dodani tudi izračunani osnovni statistični parametri za vsebnosti teh elementov). Tudi v primeru tega vzorca medu so CV vrednosti pod 10 % za vse elemente, razen za Cr (18, 5 %) in Sc (11,3 %). Nekoliko višji CV pri teh dveh elementih je posledica zelo nizke vsebnosti teh dveh elementov v tem vzorcu medu. Najnižji CV pa je bil v tem vzorcu medu v primeru Br (2,4 %) in Rb (2,5 %). Sama priprava vzorca medu se je tako tudi v tem primeru izkazala kot primerna.

Vzorec lipovega medu je vseboval elemente v višjih koncentracijah kot akacijev med, zato je preverjanje ponovljivosti metode na tem vzorcu bolj zanesljivo. Ugotovili smo tudi, da hitrost kristalizacije medu ne vpliva na pripravo raztopine medu, saj sta bili obe raztopini, tako raztopina akacijevega medu, kot tudi raztopina lipovega medu, dobro homogenizirani.

Ker sta se oba vzorca medu, tako akacijev kot tudi lipov, izkazala za relativno »prazna« glede na vsebnost elementov, kar pomeni, da sta imela dokaj majhno vsebnost posameznih elementov, smo dodatno analizirali še gozdni in kostanjev med, ki vsebujeva več elementov. Ta dva vzorca smo analizirali v dveh paralelkah. Rezultati teh analiz pa so prikazani v prilogah D3 (gozdni med, vzorec G 14) in D4 (kostanjev med, vzorec K10).

V vzorcu gozdnega medu je bilo 14 elementov nad mejo detekcije. Največ je bilo K, najmanj pa Sm. CV so bili nižji od 10 % pri vseh elementih, razen pri Cd (15,3%) in pri Sm (10, 4 %). Najnižji CV (3,5 %) je bil pri K, Na, Br in Rb.

V kostanjevem medu (vzorec K10) je bilo 11 elementov nad mejo detekcije. CV je bil pri vseh elementih nižji od 10 %, razen pri Fe (17,3 %) in Sr (18,0 %). Najnižji CV (3,5 %) je bil pri K, Na in Rb. Teh elementov je bilo v tem vzorcu medu največ.

Metoda k_0 -INAA se je izkazala kot dobro ponovljiva pri različnih vrstah medu in tudi pri zelo različni vsebnosti elementov. V teh štirih vzorcih medu smo namreč določili največ kalija (povprečno 4000 mg/kg medu v vzorcu kostanjevega medu) in najmanj skandija (povprečno 0,00017 mg/kg medu v vzorcu lipovega medu). Koeficienti variacij so bili prav pri vseh določenih elementih v vseh vzorcih medu pod 20 %.

Skupna napaka meritev znaša približno 3,5 % končne vsebnosti posameznega elementa (Jeran in sod., 2007).

3.3.2 Rentgenska fluorescenčna spektrometrija s totalnim odbojem (TXRF)

Princip:

Merjenje multielementnega spektra oddane rentgenske fluorescenčne svetlobe pri vzbujanju sušine vzorca na nosilnem kvarčnem steklu z molibdenovo monokromatsko svetlogo, ki pada na vzorec pod zelo majhnim kotom ($\leq 1,8$ mrad), pri čemer pride do popolnega odboja vpadnega snopa rentgenske svetlobe.

Reagenti:

- Ga (vodna raztopina s koncentracijo 0,01 g Ga/L) (CertiPUR®, Gallium ICP Standard) (Merck, Nemčija),
- HNO_3 (Merck, Nemčija).

Aparatura:

Eksperimentalni sistem je sestavljen iz rentgenske cevi kot izvora rentgenskega sevanja, totalno refleksijskega modula in energijsko disperzijskega rentgenskega spektrometra. Rentgenska cev (Seifert, Nemčija) z molibdenovo anodo in energijo molibdenove $\text{K}\alpha$ črte (17,4 keV). Totalno refleksijski modul je bil izdelan na Institutu Jožef Stefan. Sestavljen je iz kolimatorja, monokromatorja in nosilca vzorca. Monokromator je izdelan iz več tankih plasti ogljika in volframa. Uporabljen rentgenski spektrometer (Princeton Gamma Tech Co., ZDA) temelji na visokoločljivostnem polprevodniškem Si(Li) detektorju. Elektronski sistem detektorja sestavlja: visokonapetostni vir, ojačevalnik, analogno digitalni pretvornik ter večkanalni analizator (MCA), (Canberra, ZDA).

Pribor:

- avtomatske pipete,
- nosilna kvarčna stekla ($\Phi = 3$ cm, debelina 2 mm),
- infrardeča svetilka.

Delovni pogoji:

Merjenje spektra vsakega vzorca poteka 5 minut pri sobni temperaturi, pri napetosti 40 kV in električnem toku 30 mA na rentgenski cevi.

Priprava vzorcev za analizo:

- A) Vzorec: Odtehtamo 0,3 g ($\pm 0,0001$ g) vzorca medu v 25 mL stekleno čašo in ga raztopimo v dvakrat destilirani vodi, ki jo dolijemo do oznake 10 ml. Ko se med raztopi, dodamo interni standard, 1 mL standardne raztopine galija s koncentracijo 0,01 g/L. Raztopino homogeniziramo 1 uro v ultrazvočni kopeli. Nato odpipetiramo 10 μL raztopine vzorca na nosilno kvarčno steklo in pustimo čez noč v eksikatorju, da se posuši. Do analize hranimo vzorce v eksikatorju, da ne pride do kontaminacije s prahom. Izmerimo spekter rentgenske fluorescenčne svetlobe z metodo TXRF.

- B) Splei vzorec: Izmerimo spekter čistega kvarčnega stekla.

Izvedba analize:

Sušino vzorca medu z dodanim internim standardom vstavimo v spektrometer in izmerimo fluorescenčni spekter. Meritev spektra vsakega vzorca poteka 5 minut. Določimo ponovljivost metode z analizo vzorcev v šestih paralelkah, ki so pripravljene iz skupne raztopine istega vzorca.

Izračun rezultatov:

Elementno sestavo vzorca izračunamo s programom QAES, ki je bil razvit na Institutu Jožef Stefan. Na osnovi dodanega internega standarda izračunamo koncentracijo vseh ostalih prisotnih elementov v vzorcu medu. Pri izračunu program upošteva faktor razredčitve, koncentracijo internega standarda glede na odtehto vzorca in sisanje rentgenske fluorescenčne svetlobe. Rezultati za posamezne elemente se izpišejo v g/g vzorca.

Glede na energijo karakterističnega sevanja smo identificirali atome v vzorcu (kvalitativna analiza), iz intenzitete emitiranega sevanja pa določili ustrezeno vsebnost elementa v vzorcu (kvantitativna analiza). Za vsako meritev posameznih elementov v vzorcu smo izračunali mejo detekcije (LOD) na podlagi razmerja med jakostjo šuma (ozadje) in jakostjo signala posameznega elementa. Rezultati, ki so bili blizu ali manjši kot meja detekcije, niso bili upoštevani v obdelavi podatkov.

Ponovljivost:

Ponovljivost metode smo določili tako, da smo en vzorec analizirali v šestih paralelkah (šest nanosov na reflektor iz ene raztopine vzorca). Z metodo TXRF smo določili hkrati 13 elementov. Ponovljivost smo testirali na vzorcu lipovega medu, L23, in ugotovili, da je ponovljivost dobra v primeru S, Cl, K, Ca, Pb in Rb, saj so bili pri teh elementih koeficienti variacije med paralelkami manjši od 15 %, kar je podrobno prikazano v prilogi E1. Pri Mn in Br smo opazili nekoliko slabšo, a zadovoljivo ponovljivost, 24 in 22 %. Zelo slaba ponovljivost pa je bila pri Cr, Fe, Ni, Cu in Zn, ker so ti elementi prisotni v medu v nizkih koncentracijah. Zaradi tega teh elementov ne bomo obravnavali podrobneje, ampak se bomo omejili le na tistih osem elementov, ki so imeli CV pod 25 %.

Rezultati testiranja ponovljivosti metode so primerljivi s podatki, ki so jih objavili Golob in sod. (2005). Tudi ti raziskovalci so dobili pri manganu slabšo ponovljivost (8,5 – 29,4 %, odvisno od vrste medu).

Meja detekcije se določa posebej za vsak element v vsakem vzorcu na podlagi vsebnosti posameznih elementov in osnove vzorca. Po izkušnjah Golob in sod. (2005) so meje detekcije posameznih elementov primerljive med vzorci medu različnih vrst in znašajo za žveplo 20,3 mg/kg, za klor 8,17 mg/kg, za kalij 3,29 mg/kg, za kalcij 2,56 mg/kg, za mangan 0,60 mg/kg, za brom 0,50 mg/kg in za rubidij 0,58 mg/kg.

3.4 DOLOČANJE VSEBNOSTI OGLJKOVIH IN DUŠIKOVIH IZOTOPOV V MEDU

3.4.1 Določanje razmerja $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v medu (SCIRA – Stable Isotope Ratio Analysis) (AOAC 998.12, 1999)

Princip:

Metoda temelji na merjenju izotopskega razmerja med deležem težjega in lažjega izotopa ogljika v medu. Izotopska razmerja podajamo z vrednostjo δ v ‰, $\delta^{13}\text{C}$, definiranega z enačbo (1).

Reagenti:

- interni, laboratorijski standard: ureaC (urea), (Kemika, Hrvaška),
- referenčni standardi: IAEA-NBS 22 (oil), IAEA-CH-7 (polyethylen), IAEA-CH-6 (sucrose), (IAEA, Avstrija).

Aparatura in pribor:

- kositrove kapsule dimenzije 6x4 mm (SerCon, Velika Britanija),
- plastični nosilci za kapsule,
- pinceta za zatesnitev kositrovih kapsul,
- masni spektrometer Europa Scientific 20-20 z ANCA-SL modulom za trdne in tekoče vzorce (Europa Scientific, Velika Britanija).

Priprava vzorcev za analizo:

Utekočinjen med smo najprej homogenizirali v ultrazvočni kopeli (1 ura). Nato smo 1 do 2 µg vzorca medu prenesli z ozko spatulo v kositrovo kapsulo, ki smo jo s pinceto zatisnili in oblikovali v kroglico ter prenesli v nosilec za kapsule. Nosilec smo postavili na avtomatski podajalnik masnega spektrometra. Sledil je sežig posameznih vzorcev.

Izvedba analize:

- Pred merjenjem vzorcev je potrebno pripraviti tudi ustrezone standarde. Za spremeljanje kvalitete meritev je občasno potrebno analizirati naslednje referenčne standarde IAEA-NBS (oil), 22 (oil), IAEA-CH-7 (polyethylen), IAEA-CH-6 (sucrose), ki imajo sledeče $\delta^{13}\text{C}$ vrednostmi $-29,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$, $-31,8 \pm 0,2 \text{ ‰}$ in $-10,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$. Standarde pripravimo podobno kot vzorec. Za vsakodnevno preverjanje pravilnosti meritev pa se uporablja laboratorijski standard ureaC. 3 µl standarda ureaC nanesemo na absorbent v kapsulah. Izotopsko sestavo standarda, ki znaša $-30,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$, je potrebno določiti na začetku in koncu merjenja ter na vsakih pet do deset izmerjenih vzorcev. Napaka meritev znaša 0,2 ‰.
- Meritev je potekala pri napetosti 2605 V in toku 134 µA.

Preverjanje ponovljivosti metode:

Ponovljivost metode smo preverili tako, da smo 6 vzorcev analizirali v šestih paralelkah. Ugotovili smo dobro ponovljivost metode, saj je povprečen CV znašal le 0,45 ‰, po posameznih vzorcih pa so se vrednosti CV gibale od 0,001 ‰ do 3,2 %. Preostale vzorce smo nato analizirali v 2 paralelkah ter rezultate podali kot aritmetično sredino teh dveh meritev.

3.4.2 Določanje $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v proteinih medu (ISCIRA – Internal Standard Isotope Ratio Analysis) (AOAC 998.12, 1999)

Princip:

Metoda temelji na merjenju izotopskega razmerja med deležem težjega in lažjega izotopa ogljika v proteinih izoliranih iz medu. Izotopska razmerja podajamo z vrednostjo δ v ‰, $\delta^{13}\text{C}$, definiranega z enačbo (1).

Reagenti:

- Na_2WO_4 (10 % vodna raztopina), (Sigma-Aldrich, Švica),
- H_2SO_4 (0,33 M – 1,88 mL H_2SO_4 /100 mL vode), (Merck, Nemčija),
- interni, laboratorijski standard: ureaC (urea), (Kemika, Hrvaška),
- referenčni standardi: IAEA-NBS 22 (oil), IAEA-CH-7 (polyethylen), IAEA-CH-6 (sucrose), (IAEA, Avstrija).

Aparatura in pribor:

- 50 mL plastične centrifugirke z zamaškom,
- centrifuga Eppendorf 5810 (možnost centrifugiranja pri 1500 G), (Eppendorf, Nemčija),
- 2 ml ependorfke,
- kositrove kapsule dimenzije 6x4 mm (SerCon, Velika Britanija),
- plastični nosilci za kapsule,
- pinceta za zatesnitev kositrovih kapsul,
- masni spektrometer Europa Scientific 20-20 z ANCA-SL modulom za trdne in tekoče vzorce (Europa Scientific, Velika Britanija).

Priprava vzorcev za analizo – izolacija proteinov (White in Winters, 1989):

Odtehtali smo 10-12 g medu v 50 mL plastično centrifugirko z navojem in dodali 4 mL vode ter med raztopili s pomočjo mešanja s stekleno palčko. V časi smo zmešali 2 mL 10 % raztopine volframata in 2 mL (0,33 M) žveplove (VI) kisline ter mešanico med mešanjem dodali v centrifugirko. Sledilo je segrevanje centrifugirke na vodni kopeli (80°C), da so se tvorili vidni kosmiči in bister supernatant. V primeru, da se kosmiči niso tvorili ali je supernatant ostal moten, smo dodali še po 2 mL kisline in med dodatki segrevali, dokler niso nastali kosmiči. Nato smo dopolnili centrifugirke z destilirano vodo do oznake 50 mL ter jih centrifugirali 5 minut pri 1500 G, odlili supernatant in sprali oborino 5 krat s po 50 mL destilirane vode (oborina se mora dobro očistiti). S Pasteurjevo pipeto smo prenesli oborino z minimalno vodo (supernatanta) v nizko epruveto ali vialo, jo pokrili in potopili v vrelo vodo za 2 minuti, da so proteini popolnoma koagulirali (ta korak ni potreben, če nadaljnja analiza poteka takoj po obarjanju). Vzorec v viali smo ponovno centrifugirali 5 minut pri 1500 G in s Pasteurjevo pipeto odstranili večino supernatanta. Oborino smo sušili v sušilniku pri 75°C (vsaj 3 ure). Tako pripravljeni izolirani proteini so obstojni v hladilniku (hladen in temen prostor) v zaprti epruveti/viali ali že v kapsulah.

Izvedba analize:

Izvedba analize je enaka, kot je opisano pri metodi SCIRA. Napaka meritev znaša 0,2 %.

Izračun potvorbe medu:

Potvorba medu se izračuna po enačbi 2, zapisani na strani 27. Negativne rezultate obravnavamo kot nepotvorjene, torej kot 0 % dodanega sladkorja. Ta metoda pokriva območje od 7 do 20 % dodanega sladkorja.

Preverjanje ponovljivosti metode:

Ponovljivost metode smo preverili tako, da smo 6 vzorcev analizirali v šestih paralelkah. Ugotovili smo dobro ponovljivost metode, saj je povprečen CV znašal le 0,99 %, po posameznih vzorcih pa so se vrednosti CV gibale od 0,08 do 4,1 %. Preostale vzorce smo nato analizirali v 2 paralelkah ter rezultate podali kot aritmetično sredino teh dveh meritev.

3.4.3 Določanje $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ v proteinih medu**Princip:**

Metoda temelji na merjenju izotopskega razmerja med deležem težjega in lažjega izotopa dušika v proteinih izoliranih iz medu. Izotopska razmerja podajamo z vrednostjo δ v ‰, $\delta^{15}\text{N}$, definiranega z enačbo (1).

Reagenti:

- Na_2WO_4 (10 % vodna raztopina), (Sigma-Aldrich, Švica),
- H_2SO_4 (0,66 N – 1,88 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ mL vode), (Merck, Nemčija),
- interni, laboratorijski standard: europaN (ammonium sulphate), (Europa Scientific, Velika Britanija),
- referenčni standardi: IAEA-N-1 (ammonium sulphate), IAEA-N-2 (ammonium sulphate), (IAEA, Avstrija).

Aparatura in pribor:

- 50 mL plastične centrifugirke z zamaškom,
- centrifuga Eppendorf 5810 (možnost centrifugiranja pri 1500 G), (Eppendorf, Nemčija),
- 2 ml ependorfke,
- kositrove kapsule dimenziije 6x4 mm (SerCon, Velika Britanija),
- plastični nosilci za kapsule,
- pinceta za zatesnitev kositrovih kapsul,
- masni spektrometer Europa Scientific 20-20 z ANCA-SL modulom za trdne in tekoče vzorce (Europa Scientific, Velika Britanija).

Priprava vzorcev za analizo:

Vzorce medu pripravimo enako, kot je opisano pri metodi ISCIRA v poglavju 3.4.2, v podpoglavlju Priprava vzorcev za analizo - izolacija proteinov medu.

Izvedba analize:

- Pred merjenjem vzorcev je potrebno pripraviti tudi ustrezne standarde. Za spremljanje kvalitete meritev je občasno potrebno analizirati naslednja referenčna standarda IAEA-N-1 (ammonium sulphate) in IAEA-N-2 (ammonium sulphate), ki imata sledeče $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti: $0,4 \pm 0,2$ ‰ in $20,3 \pm 0,2$ ‰. Standarde pripravimo podobno kot vzorec. Za vsakodnevno preverjanje pravilnosti meritev pa se uporablja laboratorijski standard europaN. Na adsorbent v kapsulah nanesemo 3 μl standarda europaN. Izotopsko sestavo standarda, ki znaša $-30,6 \pm 0,2$ ‰, je potrebno določiti na začetku in koncu merjenja ter na vsakih pet do deset izmerjenih vzorcev. Napaka meritev znaša 0,2 ‰.

- Meritev je potekala pri napetosti 4023 V in toku 425 μ A.

Preverjanje ponovljivosti metode:

Ponovljivost metode smo preverili tako, da smo 6 vzorcev analizirali v šestih paralelkah. Ugotovili smo dobro ponovljivost metode, saj je povprečen CV znašal le 3,9 %, po posameznih vzorcih pa so se vrednosti CV gibale od 0,08 do 7,1 %. Preostale vzorce smo nato analizirali v 2 paralelkah ter rezultat podajali kot aritmetično sredino dveh meritev.

3.5 OSNOVNE FIZIKALNOKEMIJSKE ANALIZE

3.5.1 Vsebnost vode – refraktometrično določanje (AOAC 969.38, 1999)

Princip:

Metoda temelji na določanju vsebnosti vode z ročnim refraktometrom.

Aparatura:

- Abbejev refraktometer s prilagojeno skalo za med (ATAGO, HHR-2N, Japonska).

Izvedba:

Metoda za refraktometrično določanje vsebnosti vode v utekočinjenem medu je opisana v AOAC 969.38 (1999) in v Harmoniziranih metodah Mednarodne komisije za med (Bogdanov in sod., 1997).

3.5.2 Električna prevodnost (χ) – konduktometrično določanje

Princip:

Merjenje električne prevodnosti 20 % (w/w) vodne raztopine medu (20 % se nanaša na suho snov medu) pri 20 °C, s konduktometrom. Določanje električne prevodnosti temelji na merjenju električne upornosti, ki je recipročna vrednost električne prevodnosti. Rezultat se poda v miliSiemensih na centimeter (mS/cm).

Reagenti:

- destilirana voda,
- KCl (0,1 M standardna raztopina za umerjanje celice konduktometra), (Hanna, Madžarska).

Aparatura:

- konduktometer CyberScan 510 PC (Eutech Instruments, Singapur).

Izvedba:

Metoda za konduktometrično določanje specifične električne prevodnosti v medu je opisana v Harmoniziranih metodah Mednarodne komisije za med (Bogdanov in sod., 1997). Uporabili smo modifikacijo te metode. Namesto volumskega razmerja (masa medu/100 mL raztopine) smo pri pripravi vzorcev uporabili utežno razmerje (masa medu/100 g raztopine) zaradi manjše porabe steklovine in hitrejše priprave raztopine medu. Modifikacija se je izkazala kot dobra in je opisana v članku Kropf in sod. (2008).

3.5.3 Vsebnost pepela (AOAC 920.181, 1999)

Princip:

Pepel je ostanek po žarjenju medu pri 600°C in se izraža kot utežni odstotek.

Aparatura in pribor:

- keramični žarilni lončki,
- električna kuhalna plošča,
- električna žarilna peč,
- eksikator,
- analitična tehnicka.

Izvedba:

Metoda za določanje vsebnosti celokupnega pepela v medu je opisana v AOAC 920.181 (1999). Metodo smo modificirali z nadomestitvijo Pt žarilnih lončkov s keramičnimi in zamenjavo začetnega žarjenja vzorca pod IR svetilko z žarjenjem na električni plošči. Izraz celokupni pepel lahko nadomestimo z izrazom pepel, ker med ne vsebuje silicija.

3.5.4 Vrednost pH

Princip:

Vrednost pH se meri v 10 % vodni raztopini medu.

Aparatura:

- pH meter MA 5736 (Metrel, Slovenija).

Izvedba:

Metoda za določanje pH vrednosti medu je opisana v Harmoniziranih metodah Mednarodne komisije za med (Bogdanov in sod., 1997).

3.5.5 Skupne (titrabilne) kisline - titrimetrična metoda (AOAC 962.19, 1999)

Princip:

Titracija vzorca z 0,05 M NaOH do pH 8,5, dodatek 10 mL 0,05 M NaOH in ponovna titracija z 0,05 M HCl do pH 8,3.

Reagenti:

- NaOH (0,05 M), (Merck, Nemčija),
- HCl (0,05 M), (Merck, Nemčija).

Aparatura in pribor:

- pH meter MA 5736 (Metrel, Slovenija),
- magnetno mešalo.

Izvedba:

Titracijska metoda z določanjem ekvivalentne točke za določanje prostih in skupnih kislin ter laktónov medu je opisana v AOAC 962.19 (1999).

3.5.6 Aktivnost diastaze – fotometrično določanje (AOAC 958.09, 1999)**Princip:**

Metoda temelji na enourni hidrolizi 1 % raztopine škroba z encimom iz 1 g medu pri temperaturi 40 °C.

Reagenti:

- NaCl (0,5 M raztopina), (Merck, Nemčija): 14,5 g NaCl smo raztopili v prekuhanu destilirani vodi in dopolnili do 500 mL.
- acetatni pufer (pH 5,3): 87 g natrijevega acetata ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$), (Merck, Nemčija), smo raztopili v 400 mL destilirane vode, uravnali pH raztopine na 5,3 z dodatkom približno 10,5 mL ledocetne kisline (Merck, Nemčija) in razredčili do 500 mL z destilirano vodo.
- škrobovica: odtehtali smo količino škroba, (Merck, Nemčija), ki ustreza masi 2,0 g brezvodnega škroba in ga pomešali z 90 mL destilirane vode v 250 mL erlenmajerjevi bučki. Suspenzijo smo takoj segreli nad gorilnikom in pustili zmerno vreti 3 min. Nato smo raztopino ohladili do sobne temperature in jo prenesli v 100 mL merilno bučko in temperirali v vodni kopli (40 °C) ter dopolnili bučko do oznake z destilirano vodo.
- I/KI – osnovna raztopina (0,07 M): pomešali smo 8,8 g joda (Merck, Nemčija) z 22 g kalijeva jodida p.a. (Merck, Nemčija) in zmes raztopili v 30-40 mL destilirane vode ter nato razredčili do 1 L.
- I/KI – delovna raztopina (0,0007 M): v 30-40 mL destilirane vode smo raztopili 20 g kalijevega jodida p.a. (Merck, Nemčija), prelimi v 500 mL merilno bučko, dodali 5 mL osnovne raztopine jodida (I/KI) in dopolnili z destilirano vodo do oznake.

Aparatura in pribor:

- vodna kopel
- spektrofotometer Cecil CE 2021 (valovna dolžina 510 nm), (Cecil Instruments, Velika Britanija)

Izvedba:

Izvedba fotometričnega določanja diastazne aktivnosti je opisano v AOAC 958.09 (1999), kjer je podana enačba za izračun.

3.5.7 Vsebnost prolina – fotometrično določanje (po Oughu, modificirana metoda po Bogdanovu)**Princip:**

Vsebnost prolina določamo z Oughovo fotometrično metodo, modificirano po Bogdanovu in sod. (1997). Prolin in ninhidrin tvorita rumen barvni kompleks. Po dodatku 2-propanola merimo absorbanco v raztopini vzorca in referenčni (standardni) raztopini pri valovni dolžini 510 nm. Delež prolina določimo računsko ob upoštevanju razmerij.

Reagenti:

- ninhidrin (3 % raztopina): 3,0 g ninhidrina (Merck, Nemčija) smo raztopili v 100 mL etilenglikolmonometil etra (Merck, Nemčija). Raztopina je obstojna 1 teden v temi.
- L(-) prolin (Merck, Nemčija): vakuumsko osušen prolin hranimo v eksikatorju,
 - a) Standardna raztopina prolina (0,8 mg/mL): 40 mg vakuumsko osušenega prolina smo razredčili z destilirano vodo do volumna 50 mL. Raztopino smo pripravljali tedensko in jo do uporabe hranili v hladilniku.
 - b) Delovna raztopina prolina (0,032 mg/mL): 1 mL standardne raztopine prolina smo razredčili do 25 mL z destilirano vodo. Raztopino smo pripravili vsak dan svežo.
- 2-propanol (Merck, Nemčija), razredčen z destilirano vodo v razmerju 1:1 (v:v),
- mravljinčna kislina, HCOOH (Merck, Nemčija).

Aparatura:

- spektrofotometer Cecil CE 2021 (valovna dolžina 510 nm), (Cecil Instruments, Velika Britanija)

Izvedba:

Podroben opis izvedbe analize je podala Bertoncelj (2008).

3.5.8 Vsebnost beljakovin – posredno določanje preko dušika (po Kjeldahlu) (AOAC 962.18, 1999)

Princip:

Kjeldahlova metoda temelji na posrednem določanju beljakovin preko dušika, ob upoštevanju, da je ves v živilu prisoten dušik beljakovinski. Za preračunavanje dušika v beljakovine uporabimo splošni empirični faktor, ki znaša 6,25. Vzorec pred analizo razklopimo z mokrim sežigom ob pomoči kisline, katalizatorja in visoke temperature. Z destilacijo z vodno paro ob dodatku močne baze sprostimo amoniak (NH_3), ki ga lovimo v prebitek borove kisline, nastali amonijev borat nato titriramo s standardno raztopino klorovodikove kisline.

Reagenti:

- H_2SO_4 (koncentrirana), (Merck, Nemčija),
- katalizator Kjeltabs Cu / 3,5 (305 g K_2SO_4 + 0,4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Foss, Švedska),
- H_3BO_3 (nasičena raztopina ca 3 %), (Merck, Nemčija),
- NaOH (30 % raztopina), (Merck, Nemčija),
- HCl (0,1 M), (Merck, Nemčija).

Aparatura in pribor:

- blok za razklop ali mokri sežig vzorca (Digestion Unit K-426, Büchi, Švica),
- enota za odvod zdravju škodljivih hlapov (Scrubber, Büchi, Švica),
- destilacijska enota (Distillation Unit B-324, Büchi, Švica),
- titracijska enota (Titrino 702 SM, Metrohm, Švica),
- sežigne epruvete (Büchi, Švica).

Izvedba:

Podroben opis izvedbe analize je podala Bertoncelj (2008).

3.5.9 Vsebnost saharoze – polarimetrično določanje (AOAC 920.184, 1999)

Princip:

Merjenje kota zasuka bistre raztopine medu pred in po inverziji na polarimetru v območju 175-180 kotnih stopinj.

Reagenti:

- aluminijeva kaša (Al kaša): pripravili smo nasičeno vodno raztopino AlCl_3 (Merck, Nemčija) (lahko tudi $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$), jo oborili s koncentriranim NH_3 (25 % raztopina, Merck, Nemčija), filtrat spirali z destilirano vodo, dokler rekacija na Cl^- ali SO_4^{2-} ni bila negativna. Aluminijevo kašo smo sprali s filtrirnega papirja v steklenico z vodo, da smo dobili suspenzijo.
- HCl (koncentrirana), (Merck, Nemčija),
- NaOH (8 M), (Merck, Nemčija).

Aparatura:

- polarimeter (Carl Zeiss, Nemčija).

Izvedba:

Pripravili smo osnovno raztopino medu: 50 g medu v 250 mL destilirane vode.

Določanje direktnih ogljikovih hidratov – pred inverzijo:

V 100 mL merilno bučko smo odpipetirali 50 mL osnovne raztopine medu, dodali 3 mL Al kaše, dopolnili z destilirano vodo do 100 mL, premešali in filtrirali skozi filtrirni papir z oznako modri trak ter izmerili kot zasuka v območju 175-180 kotnih stopinj.

Določanje celokupnih ogljikovih hidratov – po inverziji:

V 100 mL merilno bučko smo odpipetirali 50 mL osnovne raztopine medu, dodali 25 mL destilirane vode ter 5 mL koncentrirane HCl. Za 5 min smo postavili v termostat (67-70 °C) in nato hitro ohladili pod tekočo vodo ali v vodi z ledom ter nevtralizirali z 8 M NaOH ob prisotnosti lakmus papirja. Dodali smo 3 mL Al kaše in dopolnili z destilirano vodo do 100 mL. Nato smo premešali in filtrirali skozi filtrirni papir z oznako modri trak ter polarimetrali v območju 175-180 kotnih stopinj.

Izračun:

$$\text{vsebnost saharoze } (\%) = (\text{kot zasuka pred inverzijo} - \text{kot zasuka po inverziji}) \cdot 5,725 \quad \dots(3)$$

3.5.10 Specifična rotacija

Princip:

Specifična optična rotacija $[\alpha]^{20}_D$ je kot zasuka polarizirane svetlobe pri valovni dolžini natrijeve D črte, merjen pri 20 °C v vodni raztopini medu, ki vsebuje 1 g medu/mL, pri 1 dm globine. Kotni zasuk v čisti bistri vodni raztopini se meri s pomočjo polarimетra v območju 0-10 kotnih stopinj (rotacija v desno – pozitivne vrednosti) ter v območju 170-180 kotnih stopinj (rotacija v levo – negativne vrednosti).

Reagenti:

- raztopina Carrez I: 10,6 g kalijevega heksacianoferata (II), $(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O})$ (Riedel de Haën, Nemčija), smo raztopili v destilirani vodi in razredčili do 100 mL,

- raztopina Carrez II: 24 g cinkovega acetata, $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O})$ (Merck, Nemčija), smo raztopili v destilirani vodi in dodali 3 g ledocetne kisline ter razredčili do 100 mL z destilirano vodo.

Aparatura:

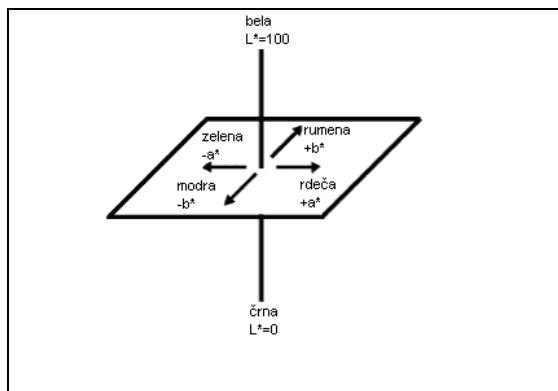
- polarimeter z natrijevo svetilko in 2 dm kiveto, (Carl Zeiss, Nemčija).

Izvedba:

Specifično rotacijo medu smo merili po metodi opisani v Harmoniziranih metodah Mednarodne komisije za med (Bogdanov in sod., 1997).

3.5.11 Barva medu ($L^* a^* b^*$)**Princip:**

Kromameter Minolta CR-200B v CIE $L^* a^* b^*$ sistemu je splošno znan sistem za merjenje barve živil. Deluje na principu odboja svetlobe, ki ga naše oko zazna v obliki barve. Barvo vzorca razdeli na tri komponente (L^* , a^* in b^*), ki jih predstavi v določenem koordinatnem sistemu. Vrednost L^* določa svetlost barve vzorca; večja kot je vrednost, svetlejše je živilo; vrednosti a^* in b^* pa določata odtenek barve. Parameter a^* določa intenziteto rdeče barve v pozitivnem območju in zelene barve v negativnem območju. Parameter b^* predstavlja intenziteto rumene barve v pozitivnem območju in modre v negativnem.



Slika 4. CIE $L^* a^* b^*$ barvni prostor (HunterLab color scale, 1996)
 Figure 4. CIE $L^* a^* b^*$ color scale (HunterLab color scale, 1996)

Sistem CIE $L^* a^* b^*$ s kromametrom Minolta CR-200B ima priključen računalnik DATA DP 100 za obdelavo podatkov. Sestavlja ga merilna glava in mikroprocesorska podatkovna enota. Pred merjenjem je potrebno kromameter umeriti na beli standard (González-Miret in sod., 2005).

Aparatura:

- kromameter Minolta CR-200B, (Konica Minolta, Japonska),
- računalnik DATA DP 100, (Konica Minolta, Japonska).

Izvedba:

Podrobnejši opis izvedbe analize je podala Bertoncelj (2008).

3.6 STATISTIČNA ANALIZA

V poskusu zbrane podatke smo zbrali in uredili v programu Microsoft Excel 2003. Tako urejene podatke smo statistično obdelali v programu SPSS (SPSS 15.0 for Windows. Evaluation Version, 2006). Uporabili smo različne statistične obdelave: opisna statistika, korelacijska analiza, primerjava dveh vzorcev in treh ali več vzorcev ter tudi kemometrijske metode.

3.6.1 Univariatna analiza

Opisna statistika ali univariatna analiza podatkov vsebuje izračune različnih povprečnih mer (aritmetična sredina, mediana), standardnega odklona, koeficiente variacij in minimalnih ter maksimalnih vrednosti. Opravili smo jo v programu SPSS (SPSS 15.0 for Windows. Evaluation Version, 2006).

3.6.2 Bivariatna analiza

V bivariatno analizo spadajo metode, ki testirajo medsebojni vpliv dveh spremenljivk, ki sta lahko neodvisni, ali pa je ena odvisna, druga pa neodvisna.

3.6.2.1 Relacijska analiza (Košmelj, 2007)

Dve spremenljivki sta lahko v različnih relacijah. Prva relacija je odvisnost, druga pa povezanost. Pod pojmom odvisnost razumemo relacijo, kjer vrednosti ene spremenljivke vplivajo na vrednost druge spremenljivke, v obratno smer pa ni vpliva. Pod pojmom povezanost oz. soodvisnost pa razumemo relacijo, ko se vrednosti obeh spremenljivk spreminjajo hkrati. Namen študija povezanosti spremenljivk je izračunati ustrezeno mero, ki vrednoti jakost povezanosti dveh spremenljivk. Prva mera takšne povezanosti je enostavna linearna regresija, druga pa korelacija, kamor spadata dve meri povezanosti, Pearsonov koeficient korelacije (r) in Spearmanov koeficient korelacije (koeficient korelacije rangov - r_s).

Enostavna linearna regresija

Če med spremenljivkama obstaja enostavna linearna povezava, lahko narišemo razsevni grafikon in skozi podatke potegnemo regresijsko premico, ki opisuje linearno zvezo med spremenljivkama. Regresijsko premico narišemo z uporabo metode najmanjših kvadratov. Regresijski model je lahko boljši ali slabši in ena izmed najenostavnnejših mer, ki vrednotijo kakovost modela, je koeficient determinacije (r^2). To je merilo povezanosti dveh spremenljivk in izraža odstotek variabilnosti odvisne številske spremenljivke (y), ki je pojasnjен z regresijskim modelom ene ali več neodvisnih številskih spremenljivk (x).

Korelacija

Korelacijsko analizo smo izbrali, ker obravnavamo naključne kvantitativne spremenljivke. Ker nobene izmed teh spremenljivk ne izberemo sami vnaprej, ne moremo govoriti o odvisnosti ene od druge, ampak le o njuni medsebojni povezanosti.

Koeficient korelacije po Pearsonu (r) je merilo za stopnjo povezanosti med dvema spremenljivkama in pove, kako velika je korelacija. Vrednost koeficiente korelacije je definirana na intervalu od -1 do 1, kjer -1 pomeni popolno negativno linearno povezanost, 0 pomeni, da linearne povezanosti med spremenljivkami ni, 1 pa pomeni popolno in

pozitivno linearne povezanost. Koeficient korelacijskega nam ne pove, če je povezanost značilna ali ne. Zato značilnost korelacijskega ocenjujemo s *t*-testom pri *m* stopnjah prostosti. Pearsonov korelacijski koeficient se uporablja, kadar so spremenljivke normalno porazdeljene. Koeficient determinacije (r^2) je kvadrat Pearsonovega koeficiente korelacijskega (*r*) in je tako definiran na območju od 0 do 1, kjer vrednosti pod 0,5 pomenijo, da je povezava šibka, vrednosti med 0,5 in 0,8 pomenijo srednje močno povezavo, vrednosti nad 0,8 pa zelo močno povezavo.

Spearmanov koeficient korelacijskega (r_s) meri intenzivnost povezanosti dveh spremenljivk, vendar ne temelji na predpostavki, da je ta povezanost linearна. Uporablja se za ugotavljanje monotone povezanosti dveh spremenljivk.

3.6.2.2 Analiza primerjav dveh ali več neodvisnih vzorcev

Parametrični testi (Košmelj in Kastelec, 2003)

Parametrični testi temeljijo na predpostavki, da se spremenljivke porazdeljujejo normalno. Kadar to ni izpolnjeno, je velika možnost napake pri interpretaciji rezultatov. Vendar pa imajo ti testi veliko moč odkrivanja statističnih značilnosti. Pri teh testih se vedno uporablja aritmetične sredine kot povprečna vrednost.

- ***t*-test**

Statistični test z imenom *t*-test se uporablja za primerjavo dveh neodvisnih vzorcev. Predpostavlja se, da sta varianci obeh vzorcev enaki. Ta test primerja povprečne vrednosti dveh vzorcev.

- **Analiza variance (ANOVA)**

S testom ANOVA preverjamo domnevo o enakosti povprečij treh ali več neodvisnih vzorcev. Pri tej metodi testiramo vpliv ene ali več neodvisnih spremenljivk na odvisno spremenljivko. Ta test je eden izmed parametričnih testov in temelji na predpostavkah, da so spremenljivke normalno porazdeljene in da so variance po vzorcih enake oz. homogene. Slednje preverjamo s preizkusi homogenosti varianc po obravnavanjih, kamor spada tudi Levenov preizkus. Pri tem preizkusu izvedemo ANOVO, kjer H_0 pravi, da med variancami vzorcev ni razlik. Če H_0 ne moremo zavrniti, ugotovimo, da razlike med variancami po vzorcih ne obstajajo. Tako je tudi drugi predpogoj za izhodno ANOVO izpolnjen in s statistično obravnavo lahko nadaljujemo.

Ničelna hipoteza (H_0) pri testu ANOVA trdi, da so povprečja (aritmetične sredine) po obravnavanjih enaka, alternativna hipoteza pa, da obstaja vsaj en par, kjer povprečji po obravnavanjih nista enaki. V primeru, da H_0 ne moremo zavrniti, je statistična analiza končana. Kadar H_0 zavrnemo, sprejmemo alternativno hipotezo in s tem domnevo, da med povprečnimi vrednostmi po obravnavanjih obstajajo statistično značilne razlike. V tem primeru lahko statistično obravnavo nadgradimo z uporabo *post-hoc* testov ali testov mnogoterih primerjav. ANOVA je tako preliminaren test, ki pove, ali se statistična obravnava nadaljuje ali ne (Košmelj in Kastelec, 2003).

Duncanov test je eden izmed najbolj uporabnih *post-hoc* testov (testov mnogoterih primerjav), s katerim ugotavljamo, kakšne so razlike med povprečnimi vrednostmi posameznih statističnih vzorcev.

Neparametrični testi (Košmelj in Kastelec, 2002)

Neparametrični testi so enostavnnejši od parametričnih in imajo manj predpostavk, vendar imajo tudi manjšo moč odkrivanja statističnih značilnosti. Ne temeljijo na predpostavki o normalni porazdelitvi spremenljivk. Kljub temu so precej uporabni, saj so hitri in preprosti.

- **Wilcoxon-Mann-Whitney test**

Ta test se uporablja za primerjavo dveh vzorcev in primerja njuni mediani. Ničelna hipoteza pravi, da med medianama vzorcev ni razlik. Test temelji na primerjavi vsot rangov po vzorcih.

- **Kruskal-Wallisov test**

Kruskal-Wallisov test se uporablja za primerjavo treh ali več vzorcev. Ničelna hipoteza pravi, da so mediane po vzorcih enake. Test temelji na primerjavi vsot rangov po vzorcih.

3.6.3 Multivariatna analiza

Kemometrične metode so nadvse uporabne pri obdelavi podatkov analiz živil, ki so zelo kompleksne mešanice. Živila in med njimi tudi med vsebujejo veliko različnih snovi in tako imamo pri njihovi analizi mnogo parametrov. Z naraščanjem števila vzorcev se tako znatno poveča tudi količina podatkov, posledica je zmeda in nepreglednost. Velikokrat nas ne zanimajo le vrednosti določenih parametrov, ampak tudi odgovori na mnogo kompleksnejša vprašanja o avtentičnosti vzorca, skladnosti vzorca z deklariranimi podatki kot so geografsko poreklo, letnik itd. Na ta vprašanja lahko odgovorimo šele s kombinacijo analiznih podatkov, za kar je nujna uporaba različnih kemometričnih metod. V analizi prehrambenih izdelkov obstajajo tri pomembnejša področja dela, pri katerih je uporaba kemometričnih metod nujna in to so: kvantitativna določitev sestavin in lastnosti proizvoda, ugotavljanje podskupin/razredov med podatki in ugotavljanje podobnosti neznanega vzorca s skupinami drugih poznanih vzorcev.

3.6.3.1 Kvantitativna določitev lastnosti

Na tem področju se uporabljam različne multivariatne umeritvene in regresijske metode, kot na primer metoda najmanjših kvadratov (angl. *Partial Least Squares – PLS*) in regresija glavnih osi (angl. *Principal Component Regression – PCR*). Te metode so namenjene iskanju relacij med meritvami in lastnostmi vzorcev.

3.6.3.2 Razvrščanje v skupine

Analiza grupiranja ali nenadzorovano razvrščanje v razrede se uporablja za ugotavljanje podskupin ali razredov med podatki. Proučevane enote razvrstimo v nekaj skupin med seboj podobnih enot zaradi pregledovanja ali zgoščevanja podatkov. Metode razvrščanja v skupine delimo na nehierarhične metode (metoda prestavljanj, metoda voditeljev) in hierarhične metode. Slednje delimo na metode združevanja, kjer v vsakem koraku postopka združimo dve ali več skupin v novo skupino, in metode cepitev, kjer na vsakem koraku izbrano skupino razcepimo na dve ali več skupin (Adams, 1998).

Pri teh metodah je potrebno vnaprej določiti število iskanih razvrstitev. Te metode razvrščajo enote tako, da z izbranim optimizacijskim kriterijem izboljšujejo vnaprej podano začetno razvrstitev. Največkrat so iteracijske, kar pomeni, da začnejo z začetno razvrstitvijo s podanim številom skupin in nato prestavljajo enote iz ene v drugo skupino. Namen prestavljanja je, da s tem dosežemo zmanjšanje izbrane kriterijske funkcije (Adams, 1998).

Rezultate razvrščanja lahko predstavimo na dvodimenzionalnem grafu z osema x in y, kjer so posamezne skupine vzorcev prikazane s krožnico ali elipso okrog posameznih točkovno prikazanih vzorcev. Drug način prikaza razvrščanja v skupine je z uporabo dendrograma, kjer je potrebna tudi količinsko izražena medsebojna podobnost vzorcev, za kar največkrat koristimo računanje evklidske razdalje med posameznimi pari vzorcev (Adams, 1998).

3.6.3.3 Faktorska analiza

Faktorska analiza je metoda za redukcijo podatkov. Z njo analiziramo povezave med spremenljivkami tako, da poizkušamo najti novo množico spremenljivk, ki predstavljajo to, kar je skupnega opazovanim spremenljivkam. Iščemo torej tiste spremenljivke, ki so »za« merjenimi spremenljivkami in ki so »krive«, da se merjene spremenljivke obnašajo tako kot se oz. da so povezave takšne kot so. Iščemo torej latentne razsežnosti, ki pojasnjujejo strukturo nekega pojava. Cilj je, da ugotovimo ali je zveze med opazovanimi spremenljivkami mogoče pojasniti z manjšim številom posredno opazovanih spremenljivk ali faktorjev.

Metode faktorske analize so metoda glavnih osi (angl. *Principle Components Analysis – PCA*), metoda največjega verjetja, alfa faktorska analiza in image faktorska analiza.

- **PCA**

Metoda PCA je zelo primerna za vizualizacijo kompleksnih podatkovnih matrik. Z njo skrčimo informacije na nekaj osi v večdimenzionalnem prostoru. Ponavadi že tri do pet osi predstavlja zadostno vrednost variance, da lahko predstavimo najpomembnejše podatkovne strukture (Adams, 1998). Metoda glavnih osi je transformacija koordinatnega sistema na osnovi statističnih količin, pri tem tvorimo nove osi iz linearne kombinacije starih (izhodnih) podatkov. Osnovno izhodišče PCA je predpostavka, da so stare koordinate med seboj odvisne, torej obstajajo med njimi določene korelacije. Namen PCA je poiskati tiste koordinate, ki so v danem merskem prostoru najbolj značilne (nosijo največji odstotek vseh informacij) (Adams, 1998).

3.6.3.4 Diskriminantna analiza

Diskriminantne analizne metode ali tako imenovano nadzorovano razvrščanje v razrede (uvrščanje v razrede) se uporabljam za ugotavljanje podobnosti neznanega vzorca s skupinami drugih poznanih vzorcev.

Diskriminantna analiza je posplošitev analize variance. Cilj te metode je čim bolj ločiti skupine med seboj. Ugotoviti želimo, kako dobro nam zna dano število spremenljivk ločiti

skupine med seboj. Nato poskušamo s pomočjo merjenih spremenljivk kar se da dobro prirediti posamezno enoto optimalni skupini. Ker imamo vnaprej določene skupine, lahko ta postopek imenujemo tudi uvrščanje v skupine. Diskriminantna analiza poišče linearo kombinacijo spremenljivk, ki bo najbolje ločila skupine med seboj, pri čemer bo napaka pri uvrščanju najmanjša. To stori tako, da določi novo smer z linearo kombinacijo merjenih spremenljivk, pri tem morajo biti razlike med povprečji kar se da velike, in hkrati mora biti kar se da majhno prekrivanje med skupinami. To analizo lahko izvedemo za dve ali več skupin podatkov (Adams, 1998).

Sem spadajo umetne nevronske mreže (angl. *Artificial Neural Networks – ANN*) in linearna ter kvadratna diskriminantna analiza (angl. *Linear Discriminant Analysis – LDA*, angl. *Quadratic Discriminant Analysis - QDA*).

• LDA

Linearna diskriminantna analiza se uporablja za ločevanje med dvema ali več skupinami podatkov. Glavni princip delovanja je najti tiste smeri v večvariatnem prostoru, ki najbolje ločujejo posamezne skupine vzorcev. Ko določimo prvo novo smer, poiščemo naslednjo takšno smer z enakimi zahtevami oziroma lastnostmi, toda z omejitvijo, da informacije, vsebovane v obeh smereh, ne korelirajo. Postopek iskanja novih smeri se zaključi, ko poiščemo zadostno število novih smeri, ki zadovoljivo opišejo sistem. V principu se lahko katerakoli matematična funkcija uporabi kot diskriminantna funkcija (Adams, 1998).

4 REZULTATI

Rezultati naše raziskave so podani v več sklopih, prvo poglavje zajema rezultate vsebnosti elementov v medu, določenih z metodo k_0 -INAA, drugo poglavje obsega vsebnost elementov v medu, določenih z metodo TXRF, tretje poglavje obravnava vsebnost stabilnih ogljikovih izotopov v medu in ogljikovih ter dušikovih izotopov v proteinih izoliranih iz medu, v zadnjem, četrtem poglavju pa so predstavljeni vsi analizirani fizikalnokemijski parametri medu.

Pravilnosti metod za določanje vsebnosti elementov v medu nismo mogli preverjati z analiziranjem certificiranega referenčnega materiala (CRM), ker trenutno CRM za med še ne obstaja. Akacijev med, ki so ga izbrali kot prvi CRM za mikroelemente v medu je še vedno v postopku certificiranja (Caroli in sod., 2000).

4.1 VSEBNOST ELEMENTOV V MEDU, DOLOČENIH Z METODO k_0 -INAA

Z metodo k_0 -INAA smo določili vsebnost 37 elementov v 28 vzorcih medu (štirje vzorci vsake vrste medu), vendar je bila vsebnost nekaterih elementov pod mejo detekcije. Rezultati vsebnosti elementov v vseh analiziranih vzorcih so prikazani v Prilogah F1 do F7. Vsebnost elementov v medu je bila zelo različna, največ je bilo kalija, sledili so ostali elementi v naslednjem vrstnem redu: klor, kalcij, žveplo, mangan, rubidij, natrij, cink, svinec, brom in cezij ter drugi elementi v sledovih.

V vseh sedmih najpogostejših slovenskih vrstah medu smo z metodo k_0 -INAA določili naslednjih osem elementov: Br, Ca, Cs, Fe, K, Na, Rb in Zn. V preglednici 10 so predstavljene njihove povprečne vsebnosti v posameznih vrstah medu. Ti elementi so se pojavili v vsaj dveh vzorcih posamezne vrste.

Vsebnosti elementov so bile zelo različne. V vseh vrstah medu je največ K, nato Ca, Rb in Na. Sledili so Zn in Fe ter nato Br. Med elementi, ki so se pojavili v vseh vrstah, pa je najmanj Cs.

Levenov test homogenosti variance, ki je predpogoj za test analize variance (ANOVA), je bil izpolnjen le v primeru kalcija in železa, kar pomeni, da so variance podatkov pri različnih vrstah medu enake le v primeru teh dveh elementov. Tako smo lahko test ANOVA izvedli le za ta dva elementa, za ostale pa ne.

Medovi iz mane, gozdni, smrekov in hojev med, se statistično značilno ločijo od vseh ostalih vrst medu po povprečno večji vsebnosti železa (aritmetična sredina). Vsebnost Fe je bila v maninah medovih od 2,66 mg/kg v gozdnem medu do 3,36 mg/kg v smrekovem medu, v vseh ostalih vrstah pa je bila pod 1,10 mg/kg medu (lipov med).

Povprečna vsebnost (aritmetična sredina) kalcija je bila zelo različna v različnih vrstah medu, najmanjša je bila v akacijevem medu (11 mg/kg) in največja v kostanjevem medu (146 mg/kg). Kostanjev med se statistično značilno loči od vseh ostalih vrst medu po največji vsebnosti Ca. Tudi med ostalimi vrstami medu so opazne statistično značilne razlike, ki so predstavljene v preglednici 10 z različnimi nadpisanimi indeksi v stolpcih.

Akacijev med se razlikuje po vsebnosti Ca od vseh vrst medu razen od hojevega medu. Cvetlični med se razlikuje od akacijevega, kostanjevega, smrekovega in hojevega medu. Lipov med se po vsebnosti Ca loči le od akacijevega, hojevega in kostanjevega medu. Gozdni med se značilno razlikuje po tem elementu od akacijevega in kostanjevega medu. Smrekov med je, glede na rezultate te analize, možno razlikovati od akacijevega, cvetličnega in kostanjevega medu. Hojev med pa se po vsebnosti Ca loči od cvetličnega, lipovega in kostanjevega medu.

Preglednica 10. Osnovni statistični parametri vsebnosti elementov, določenih z metodo k_0 -INAA, v različnih vrstah medu slovenskega porekla

Table 10. Basic statistics of elemental content determined with the k_0 -INAA method in different honey types of Slovenian origin

Vrsta medu	Statistični parameter	Enota	Br	Ca	Cs	Fe	K	Na	Rb	Zn
akacijev	\bar{x}	mg/kg	0,06	11,0 ^a	0,9**	0,22 ^a	269	3,4	0,5	0,31
	mediana	mg/kg	0,07	10,2	0,5**	0,22	241	3,4	0,4	0,29
	s	mg/kg	0,03	2,3	0,8**	0,02	101	0,6	0,1	0,11
	CV	%	52,9	21,3	91,0	9,5	37,4	16,6	25,2	35,8
cvetlični	\bar{x}	mg/kg	0,32	60,5 ^d	8,1**	0,64 ^a	1110	12,7	4,2	1,25
	mediana	mg/kg	0,31	66,1	8,8**	0,64	1130	13,7	3,0	1,18
	s	mg/kg	0,04	15,5	3,1**	0,07	175	5,1	2,0	0,62
	CV	%	13,2	25,6	38,8	11,4	15,7	39,9	47,4	49,5
lipov	\bar{x}	mg/kg	0,84	54,4 ^{c,d}	2,4**	1,10 ^a	1710	3,5	3,1	0,67
	mediana	mg/kg	0,85	53,4	2,4**	1,10	1520	3,4	3,0	0,46
	s	mg/kg	0,20	7,1	1,2**	0,36	386	0,6	0,8	0,56
	CV	%	23,6	13,0	51,7	33,0	22,6	17,3	24,5	83,6
kostanjev	\bar{x}	mg/kg	0,27	146 ^e	68**	0,71 ^a	4520	8,2	23,1	0,81
	mediana	mg/kg	0,28	142	64**	0,71	4450	8,3	22,6	0,69
	s	mg/kg	0,02	28	20**	0,07	841	0,8	3,8	0,43
	CV	%	7,1	19,1	29,9	9,7	18,6	10,0	16,5	52,3
gozdni	\bar{x}	mg/kg	0,26	39,0 ^{b,c,d}	55**	2,66 ^b	3370	9,5	12,2	3,74
	mediana	mg/kg	0,24	39,7	41**	2,80	3460	9,2	11,3	4,11
	s	mg/kg	0,08	8,7	34**	0,58	404	2,1	3,4	1,34
	CV	%	31,1	22,4	62,0	21,9	12,0	21,5	27,6	35,9
smrekov	\bar{x}	mg/kg	0,19	35,7 ^{b,c}	0,13	3,36 ^b	3960	8,5	19,0	2,96
	mediana	mg/kg	0,16	35,8	0,12	3,28	3910	8,2	18,2	2,96
	s	mg/kg	0,06	9,1	0,11	0,74	319	1,6	12,8	1,46
	CV	%	29,8	25,5	79,8	22,1	8,1	18,5	67,3	49,3
hojev	\bar{x}	mg/kg	0,17	21,5 ^{a,b}	0,20	3,15 ^b	3470	5,7	21,8	1,73
	mediana	mg/kg	0,11	22,4	0,21	2,95	3470	4,4	22,6	1,57
	s	mg/kg	0,14	7,2	0,05	0,76	71	3,2	3,2	0,47
	CV	%	82,8	33,5	22,4	24,2	2,0	56,6	14,6	27,1
Kruskal-Wallisov test*		p	0,002	0,001	0,001	0,007	0,000	0,006	0,001	0,002

a, b, c, d, e – ANOVA: povprečne vrednosti v stolpcih Ca in Fe, označene z različnim indeksom, se med sabo statistično značilno razlikujejo pri $p < 0,05$

* - mediane v stolpcih, kjer je $p < 0,05$ se med sabo statistično značilno razlikujejo

** - vrednost je podana v $\mu\text{g}/\text{kg}$

Legenda: \bar{x} : aritmetična sredina, s : standardni odklon, CV : koeficient variacije

Kruskal-Wallisov test primerjave različnih vrst medu pokaže, da lahko s 95 % zanesljivostjo trdimo, da obstajajo statistično značilne razlike med vrstami v povprečnih

vsebnostih (mediana) prav vseh elementov. Rezultati testa so prikazani v zadnji vrstici preglednice 10.

Elementi, določeni z metodo k_0 -INAA, so po povprečni vsebnosti v vseh vzorcih, ne glede na vrsto medu, razporejeni v naslednjem vrstnem redu: K > Ca > Rb > Na > Zn > Fe > Br > Cs. Ta vrstni red ni bil enak pri posameznih vrstah medu. Pri akacijevem, cvetličnem in lipovem medu je bilo več natrija kot rubidija. Poleg tega je bilo v cvetličnem in smrekovem medu več železa kot cinka.

Najmanj kalija smo določili v akacijevem medu, 269 mg/kg, največ pa v kostanjevem medu, 4520 mg/kg, kar je skoraj 17-krat več kot v akacijevem medu.

Na drugem mestu po povrečni vsebnosti v vseh analiziranih vzorcih je bil kalcij. Najmanjša povprečna vsebnost kalcija je bila določena v akacijevem medu, kjer ga je bilo le 11,0 mg/kg medu. Največja povprečna vsebnost Ca pa je bila v kostanjevem (146 mg/kg) in cvetličnem medu (60,5 mg/kg).

Rubidij, kot tretji najpogostejsi element (določano z metodo k_0 -INAA), je bil v najnižji koncentraciji v akacijevem medu (0,5 mg/kg), v najvišji pa v kostanjevem (23,1 mg/kg) in hojevem medu (21,8 mg/kg).

Povprečna vsebnost natrija je bila v območju od 3,4 mg/kg v akacijevem medu in 3,5 mg/kg v lipovem medu do 12,7 mg/kg v cvetličnem medu. Ostale vrste medu so imele zelo podobne povprečne vsebnosti Na, med 8,2 in 9,5 mg/kg, le hojev med je imel nekoliko nižjo povprečno vrednost tega elementa, 5,7 mg/kg.

Vsebnost cinka je bila v povprečju najmanjša v akacijevem medu, 0,31 mg/kg. Sledil je lipov med z vsebnostjo tega elementa 0,67 mg/kg medu. Največje povprečne vsebnosti Zn smo določili v gozdnem (3,74 mg/kg) in smrekovem medu (2,96 mg/kg).

Vsebnost železa je bila podobna vsebnosti cinka, le nekoliko manjša. Najnižje vrednosti smo določili v akacijevem (0,22 mg/kg) in cvetličnem medu (0,64 mg/kg). Najvišje vrednosti pa smo določili v smrekovem (3,36 mg/kg) in hojevem medu (3,15 mg/kg).

Na prezadnjem mestu po povprečni vsebnosti je brom. Vsebnosti tega elementa so v območju od 0,06 mg/kg v akacijevem, 0,17 mg/kg v hojevem in 0,19 mg/kg v smrekovem medu do 0,84 mg/kg v lipovem medu.

Cezijski element, za katerega smo ugotovili, da je sicer prisoten v vseh vrstah medu, a v najnižjih povprečnih koncentracijah. Najmanj tega elementa je bilo v akacijevem medu, le 0,0009 mg/kg, največ pa v smrekovem (0,133 mg/kg) in hojevem medu (0,204 mg/kg).

4.2 VSEBNOST ELEMENTOV V MEDU, DOLOČENIH Z METODO TXRF

Vsi podatki o vsebnostih posameznih elementov v medu določeno z metodo TXRF so v prilogah G1 do G7. Skupno smo v medu z metodo TXRF določili 14 elementov, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S in Zn. Fosfor smo zaradi zmanjšane občutljivosti metode v območju, kjer se nahaja P, izločili iz nadaljnje obravnave, saj smo dobili za vsebnost tega elementa zelo malo podatkov. Cr, Cu, Fe in Ni sestavljajo žice, ki so v bližini detektorskega kristala v kriostatu (Kump in sod., 1996) in tako tega prihaja do motenj pri določanju teh elementov. Zaradi tega smo te elemente izpustili iz obravnave, saj nismo uspeli zagotoviti, da vse izmerjene vrednosti izvirajo le iz vzorca medu. Železo smo poleg tega dokazali tudi v steklenih reflektorjih, na katere nanašamo vzorec. Železo se namreč uporablja med izdelavo teh reflektorjev pri poliranju površine stekla. Iz obravnave smo izpustili tudi svinec, ker smo ga dokazali v sami konfiguraciji detektorja, kar je proizvajalec kasneje popravil z zamenjavo spornega dela naprave, vendar niso bili vsi vzorci analizirani pod enakimi pogoji glede vsebnosti Pb. Poleg naštetih elementov nismo upoštevali tudi cinka, saj smo pri preverjanju ponovljivosti metode ugotovili, da je določanje cinka le slabo ponovljivo.

V prilogah G1 do G7 so prikazani podatki vseh vzorcev za vsebnost naslednjih sedmih elementov: S, Cl, K, Ca, Mn, Br in Rb. Pred statistično obdelavo podatkov smo izločili podatke po posameznih parametrih in vrstah medu, ki so se izkazali za osamelce ali celo ekstremne osamelce. To so vrednosti, ki močno odstopajo od drugih podatkov. Te podatke smo v preglednici v prilogah G1 do G7 označili z rumeno (osamelci) in rdečo barvo (ekstremni osamelci).

4.2.1 Povprečna vsebnost elementov, določenih z metodo TXRF, v različnih vrstah medu

Povprečne vsebnosti posameznih elementov, aritmetična sredina in mediana ter drugi statistični parametri so predstavljeni v preglednici 11.

Kalij je bil najbolj pogost element v medu, povprečna vsebnost K v vseh vzorcih je bila 2100 mg/kg medu. Med vrstami medu obstajajo velike razlike v vsebnosti K, najnižjo povprečno vsebnost smo določili v akacijevem medu (278 mg/kg), najvišjo pa v kostanjevem medu (3590 mg/kg). Absolutno najmanj K je imel vzorec A40 (174 mg/kg), absolutno največ pa vzorec K27 (5230 mg/kg). Koeficienti variabilnosti za K so bili v območju od 17 % pri smrekovem medu do 31 % pri cvetličnem medu.

Klor je na drugem mestu pri vseh vrstah medu po povprečni vsebnosti določeni s TXRF metodo. Povprečno ga med, ne glede na vrsto, vsebuje 260 mg/kg. Najmanjšo povprečno vsebnost Cl smo določili v akacijevem medu (95,1 mg/kg), največjo pa v hojevem medu (333 mg/kg). Absolutno najmanj Cl smo izmerili v vzorcu A41 (24,2 mg/kg), največ v vzorcu L24 (700 mg/kg). Koeficienti variabilnosti za Cl so v območju od 23 % pri smrekovem medu do 55 % pri akacijevem medu.

Kalcij je tretji element na lestvici pogostosti elementov, določenih z metodo TXRF. Povprečna vsebnost tega elementa je bila kar 61,7 mg/kg medu. Vrsta medu z najvišjo

povprečno vsebnostjo Ca je kostanjev med (148 mg/kg). Akacijev med pa je tega elementa vseboval najmanj med vsemi analiziranimi vrstami medu (povprečno le 17,3 mg/kg). Tudi absolutno najnižji rezultat smo zabeležili pri akacijevem medu, pri vzorcu A54 (3,27 mg/kg). Absolutno najvišjo vsebnost Ca je imel vzorec K31 (219 mg/kg). Najbolj enakomerna vsebnost Ca je bila v kostanjevem medu, saj je njegov koeficient variacije tu znašal le 22 %, medtem ko je bil CV vsebnosti Ca v hojevem medu kar 53 %.

Preglednica 11. Osnovni statistični parametri vsebnosti elementov, določenih z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla

Table 11. Basic statistics of elemental content, determined with the TXRF method, in different honey types of Slovenian origin

Vrsta medu	Statistični parameter	Enota	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
akacijev	\bar{x}	mg/kg	46,5 ^a	95,1	278	17,3	1,68	0,60	0,72
	mediana	mg/kg	48,6	79,4	263	15,7	1,04	0,64	0,72
	s	mg/kg	19,2	52,1	78	7,7	1,27	0,26	0,32
	CV	%	41	55	28	45	75	44	45
	n		9	53	54	53	46	15	43
cvetlični	\bar{x}	mg/kg	55,5 ^{a,b}	264	1120	61,0	3,12	0,65	2,97
	mediana	mg/kg	55,2	271	1153	52,4	2,97	0,64	2,47
	s	mg/kg	24,8	85	352	25,1	1,59	0,25	1,63
	CV	%	45	32	31	41	51	39	55
	n		15	38	42	43	40	26	42
lipov	\bar{x}	mg/kg	50,4 ^{a,b}	379	1800	68,5	3,55	1,02	5,50
	mediana	mg/kg	43,8	316	1743	66,1	3,22	1,04	4,02
	s	mg/kg	27,1	139	349	23,1	1,56	0,43	2,90
	CV	%	54	37	19	34	44	42	53
	n		10	31	32	31	22	23	32
kostanjev	\bar{x}	mg/kg	42,4 ^a	240	3590	148	23,2	0,55	17,0
	mediana	mg/kg	34,7	217	3643	152	23,1	0,49	16,6
	s	mg/kg	24,0	88	657	33	9,0	0,23	7,7
	CV	%	57	36	18	22	39	42	45
	n		8	36	38	38	39	26	39
gozdni	\bar{x}	mg/kg	56,5 ^{a,b}	310	2940	59,2	6,74	0,59	13,7
	mediana	mg/kg	53,1	312	2945	58,1	6,61	0,50	11,1
	s	mg/kg	21,4	79	561	19,3	2,51	0,25	7,8
	CV	%	38	25	19	33	37	43	57
	n		26	36	39	39	39	23	38
smrekov	\bar{x}	mg/kg	70,1 ^b	322	2950	46,9	7,07	0,58	13,9
	mediana	mg/kg	70,2	301	2858	43,5	7,16	0,54	10,9
	s	mg/kg	26,2	74	494	16,9	2,30	0,22	6,1
	CV	%	37	23	17	36	33	39	44
	n		18	28	32	25	32	16	31
hojev	\bar{x}	mg/kg	70,5 ^b	333	3170	34,5	5,03	0,59	21,9
	mediana	mg/kg	65,8	263	3215	29,8	4,42	0,62	21,8
	s	mg/kg	26,3	134	555	18,3	1,93	0,12	7,0
	CV	%	37	40	18	53	38	21	32
	n		23	27	30	24	26	9	30
Kruskal-Wallisov test		p	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000

^{a, b} – ANOVA: povprečne vrednosti v stolpcu S označene z različnim indeksom se med sabo statistično značilno razlikujejo pri $p < 0,05$

* – mediane v stolpcih, kjer je $p < 0,05$ se med sabo statistično značilno razlikujejo

Legenda: \bar{x} : aritmetična sredina, s: standardni odklon, CV: koeficient variacije, n: število vzorcev

Žveplo je po naših rezultatih, dobljenih z metodo TXRF, četrti najpogostejši element v medu. Povprečna vsebnost S v analiziranih vzorcih medu je bila 59,2 mg/kg, Najnižjo povprečno vrednost za vsebnost S smo določili v kostanjevem (42,4 mg/kg), najvišjo v hojevem medu (70,5 mg/kg). Absolutno najnižjo vsebnost S je imel vzorec A21, 15,5 mg/kg, najvišjo pa vzorec H4, 119 mg/kg. Koeficienti variabilnosti za vsebnost S so bili v mejah od 37 % pri smrekovem in hojevem medu do 57 % v kostanjevem medu. Žveplo je edini parameter med elementi, kjer je Levenov test homogenosti variance pokazal, da smemo nadaljevati statistično analizo z ANOVO in Duncanovim testom. ANOVA je potrdila statistično značilne razlike med posameznimi vrstami v vsebnosti S. Z Duncanovim testom smo pokazali, da se akacijev in kostanjev med značilno razlikujeta od smrekovega in hojevega medu po manjši vsebnosti S. Med ostalimi vrstami medu ni statistično značilnih razlik.

Vsebnost preostalih elementov se je gibala pod 20 mg/kg. Povprečna vsebnost rubidija v medu je bila 10,2 mg/kg. Med različnimi vrstami medu so precejšnje razlike, saj ga je akacijev med povprečno vseboval le 0,71 mg/kg, hojev med pa povprečno kar 21,9 mg/kg. Absolutno najmanjša vsebnost Rb je bila določena v vzorcu A22 (0,20 mg/kg), absolutno največja pa v vzorcih K4 (34,2 mg/kg) in H28 (34,1 mg/kg). Med posameznimi vrstami medu je vsebnost tega elementa dokaj spremenljiva, najnižji CV je bil pri cvetličnem in hojevem medu (32 %), najvišji pa pri gozdnem medu (57 %).

Povprečna vsebnost Mn v medu ne glede na vrsto je bila 7,4 mg/kg. Najnižjo povprečno vrednost smo določili v akacijevem medu (1,67 mg/kg), najvišjo pa v kostanjevem medu (23,2 mg/kg). Enaka razporeditev je bila pri absolutnih vrednostih, vzorec kostanjevega medu A18 je imel najmanjšo vsebnost Mn (0,38 mg/kg), vzorec kostanjevega medu K29 pa največjo (44,0 mg/kg). Vsebnost mangana je precej variirala, kar kažejo višji koeficienti variacij, ki so bili v območju od 33 % pri smrekovem medu do 77 % pri akacijevem medu.

Element, ki smo ga metodo TXRF še lahko določili je bil brom. Povprečna vsebnost je znašala le 0,7 mg/kg. Najmanjšo povprečno vsebnost tega elementa je imel kostanjev med (0,55 mg/kg), absolutno najmanjšo vsebnost pa vzorec C6 (0,20 mg/kg). Največjo povprečno vsebnost Br je imel lipov med (1,02 mg/kg), absolutno največjo vsebnost Br pa vzorec L8 (1,66 mg/kg). Vsebnost tega elementa je bila med različnimi vrstami medu dokaj stabilna, saj so bili CV v območju od 21 % pri smrekovem medu do 44 % v akacijevem medu.

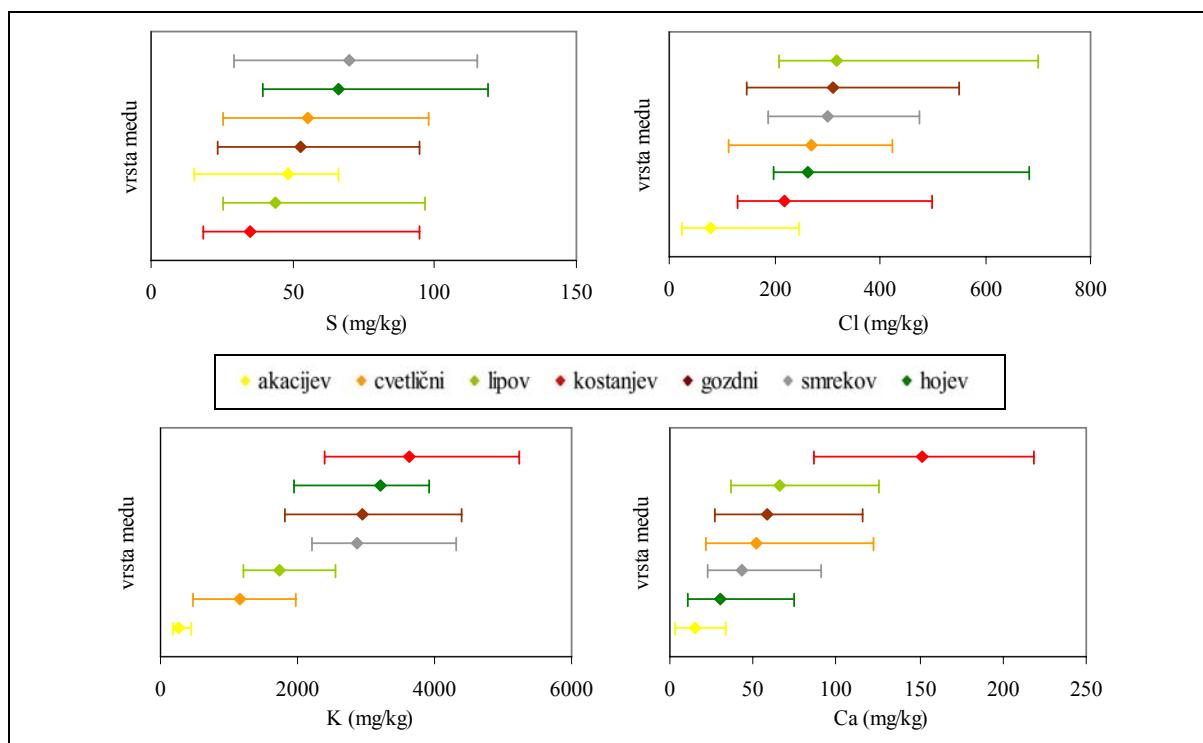
Kruskal-Wallisov test primerjave vsebnosti elementov po različnih vrstah medu je pokazal, da lahko s 95 % zanesljivostjo trdimo, da obstajajo statistično značilne razlike med vrstami medu v povprečni vsebnosti (median) vseh elementov razen Pb. Rezultati testa so prikazani v zadnji vrstici preglednice 11. Žal s tem testom ni mogoče natančneje razložiti opaženih razlik ali statistično primerjavo nadaljevati s kakšnim drugim testom.

V medu je prisotno ogromno različnih elementov in le nekatere izmed mnogih smo lahko določili z metodo TXRF. Ti elementi si sledijo po povprečnih vsebnostih v vseh analiziranih vzorcih medu v naslednjem vrstnem redu: K > Cl > Ca > S > Rb > Mn. Ta vrstni red ni enak pri vseh vrstah medu. Pri akacijevem in lipovem medu je večja vsebnost mangana kot rubidija. Pri gozdnem, smrekovem in hojevem medu pa je obrnjeno razmerje med vsebnostjo kalcija in žvepla. Slednjega je namreč več.

Z metodo k_0 -INAA smo v vseh analiziranih vzorcih medu določili 19 elementov, z metodo TXRF pa še dodatne tri. Po povprečni vsebnosti v vseh vzorcih medu lahko elemente razporedimo v naslednji vrstni red: K > Cl > Ca > S > Rb > Mn > Na > Fe > Zn > Pb > Ba > Sr > Cr > Cs > Co > Cd > Mo > As > La > Sb > Sc. Kalij je edini makroelement, klor, kalcij, žveplo, rubidij, mangan, natrij, železo, cink in svinec lahko uvrstimo med mikroelemente, ostali določani elementi so prisotni le v sledovih.

4.2.2 Median in interval vsebnosti elementov v posameznih vrstah medu

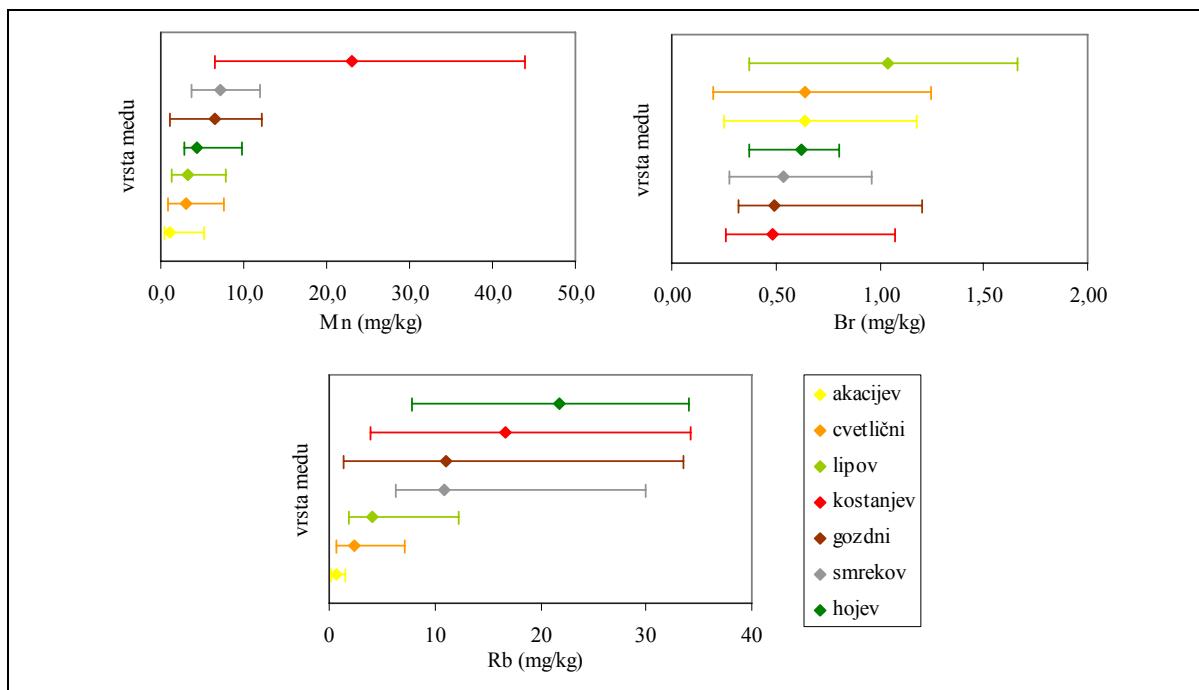
Na spodnjih slikah, 5 in 6, sta s koncem črte prikazani najmanjša in največja vsebnost elementov za posamezno vrsto medu, s karo pa so označene mediane. Vrste medu so urejene glede na mediano, in sicer je med z najmanjšo mediano vedno povsem spodaj.



Slika 5. Median in interval vsebnosti S, Cl, K in Ca, določeno z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla

Figure 5. Median and interval of S, Cl, K and Ca content determined with TXRF method in different types of Slovenian honey

Slike 5 je lepo vidno, da je element, v medu prisoten v največjih količinah, K. Sledijo Cl, Ca in S. Vsebnost teh elementov je v posameznih vrstah medu zelo različna, kar opazimo v vedno drugačnem vrstnem redu medov tudi na sliki 6, kjer so predstavljene vsebnosti Mn, Br in Rb.



Slika 6. Mediana in interval vsebnosti Mn, Zn, Br in Rb, določeno z metodo TXRF, v različnih vrstah medu slovenskega porekla

Figure 6. Median and interval of Mn, Zn, Br and Rb content determined with TXRF method in different types of Slovenian honey

4.3 VSEBNOST OGLJIKOVIH IZOTOPOV V MEDU TER OGLJIKOVIH IN DUŠIKOVIH IZOTOPOV V PROTEINIH MEDU

Vsi podatki o vsebnostih ogljikovih izotopov v medu in proteinih, izoliranih iz medu, ter o vsebnosti dušikovih izotopov v proteinih iz medu so v prilogah H1 do H7. Pred statistično obdelavo podatkov smo izločili vrednosti po posameznih parametrih in vrstah medu, ki so se izkazale za osamelce ali celo ekstremne osamelce. To so vrednosti, ki močno odstopajo od drugih podatkov. Te podatke smo v preglednici v prilogah H1 do H7 označili z rumeno (osamelci) in rdečo barvo (ekstremni osamelci).

4.3.1 Povprečna vsebnost izotopov v različnih vrstah medu

Povprečne vsebnosti izotopov, aritmetična sredina in mediana, in drugi statistični parametri so predstavljeni v preglednici 12. Najbolj negativne povprečne vrednosti, najnižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu smo določili v gozdnom (-26,1 ‰) in smrekovem medu (-26,0 ‰), medtem ko smo najnižjo vrednost zasledili pri cvetličnem medu, pri vzorcu C16 (-27,36 ‰). Najmanj negativne povprečne vrednosti, torej najvišje vrednosti, $\delta^{13}\text{C}$ v medu pa smo določili v akacijevem (-24,8 ‰) in hojevem medu (-25,3 ‰). Najvišje razmerje $\delta^{13}\text{C}$ je imel vzorec akacijevega medu, -23,4 ‰ (vzorec A2). Standardni odkloni obravnavanega parametra so bili majhni, kar je razvidno tudi iz nizkih vrednosti CV , ki so se gibale od 1 % pri kostanjevem do 3 % pri akacijevem, cvetličnem, lipovem in hojevem

medu. Po povprečnih vrednostih $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ so si vrste medu sledile v naslednjem zaporedju: gozdni < smrekov < cvetlični < kostanjev < lipov < hojev < akacijev.

Preglednica 12. Osnovni statistični parametri vsebnosti ogljikovih in dušikovih izotopov v različnih vrstah slovenskega medu

Table 12. Basic statistics of carbon and nitrogen isotope values in different Slovenian honey types

Vrsta medu	Statistični parameter	Enota	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	$\delta^{15}\text{N}$
akacijev	\bar{x}	‰	-24,8	-24,0	2,9
	mediana	‰	-24,7	-23,8	3,0
	s	‰	0,8	0,8	1,5
	CV	%	3	3	51
	n		51	54	54
cvetlični	\bar{x}	‰	-25,8	-24,8	2,2
	mediana	‰	-26,0	-24,7	2,2
	s	‰	0,8	0,8	1,1
	CV	%	3	3	52
	n		41	43	42
lipov	\bar{x}	‰	-25,6	-24,9	1,8
	mediana	‰	-25,6	-25,0	1,7
	s	‰	0,7	0,4	1,8
	CV	%	3	2	100
	n		32	29	32
kostanjev	\bar{x}	‰	-25,8	-25,2	1,7
	mediana	‰	-25,7	-25,2	1,9
	s	‰	0,3	0,4	1,0
	CV	%	1	2	58
	n		35	35	39
gozdní	\bar{x}	‰	-26,1	-25,2	1,2
	mediana	‰	-26,2	-25,2	1,0
	s	‰	0,5	0,6	1,3
	CV	%	2	2	109
	n		38	38	37
smrekov	\bar{x}	‰	-26,0	-25,3	1,0
	mediana	‰	-26,1	-25,4	1,5
	s	‰	0,5	0,4	2,0
	CV	%	2	2	189
	n		32	31	31
hojev	\bar{x}	‰	-25,3	-24,9	1,2
	mediana	‰	-25,4	-24,9	1,3
	s	‰	0,9	0,7	1,4
	CV	%	3	3	114
	n		30	30	28
Kruskal-Wallisov test*		p	0,000	0,000	0,000

* - mediane v stolpcih, kjer je $p < 0,05$ se med sabo statistično značilno razlikujejo

Legenda: \bar{x} : aritmetična sredina, s : standardni odklon, CV : koeficient variacije, n : število vzorcev

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ so bile nekoliko višje od vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu. Najnižje povprečne vrednosti so bile pri smrekovem (-26,05 ‰) in kostanjevem medu (-25,21 ‰), najnižjo vrednost pa smo določili pri gozdnem medu, vzorec G24 je imel le -26,65 ‰. Najvišje vrednosti so bile pri akacijevem (-24,00 ‰) in cvetličnem medu (-24,77 ‰), najvišji posamezni rezultat smo zabeležili pri vzorcu A23, -22,88 ‰. Standardni odkloni tega

parametra so majhni in posledično imajo nizke vrednosti tudi koeficienti variacije znotraj vrste. Po povprečnih vrednostih $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ so si medovi sledili malo drugače kot pri $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, in sicer je bil vrstni red naslednji: smrekov < kostanjev < gozdni < lipov < hojev < cvetlični < akacijev.

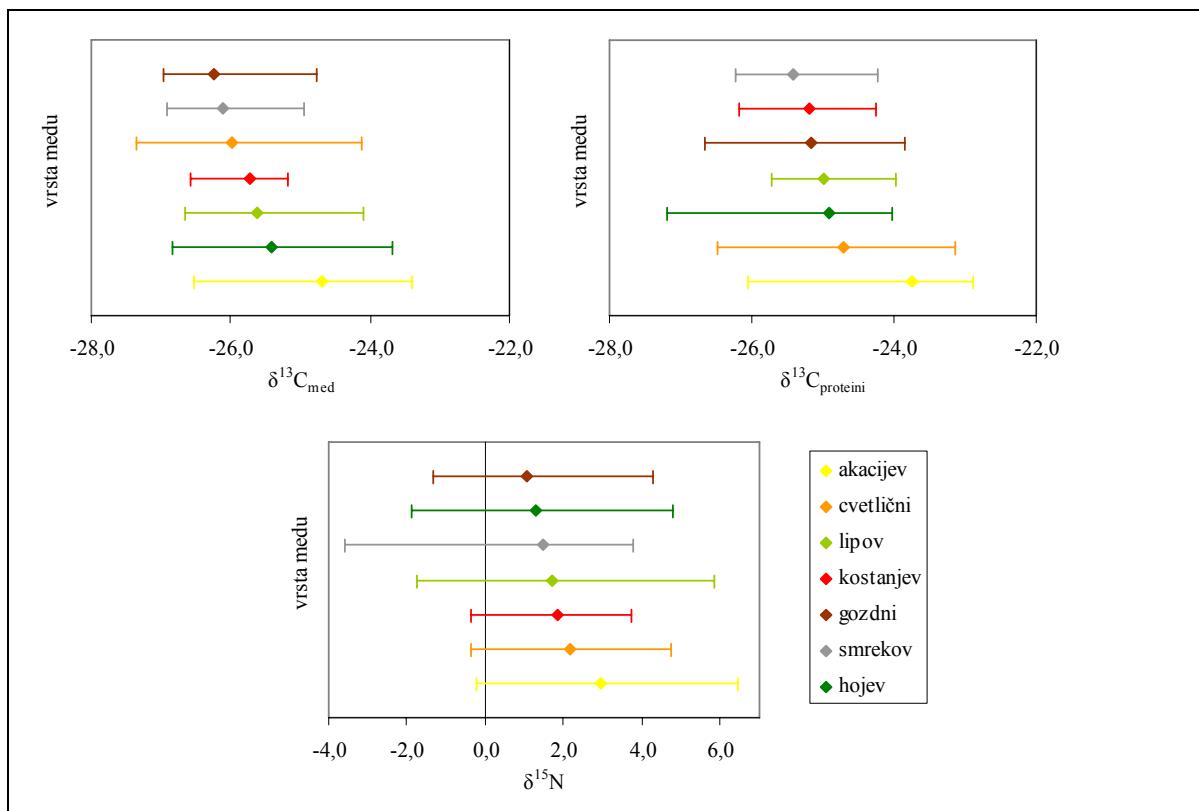
Vrednost $\delta^{15}\text{N}$ je lahko pozitivna ali negativna, vsa povprečja posameznih vrst medu so bila pozitivna, najvišja povprečna vrednost je bila pri akacijevem medu (2,91 ‰), najnižja pa pri smrekovem medu (1,06 ‰). Najvišjo vrednost tega parametra smo zasledili pri akacijevem vzorcu A40, kjer smo določili vrednost 6,44 ‰. Za njim je le malo zaostajal vzorec L16 z vrednostjo 5,85 ‰. Najnižjo vrednost $\delta^{15}\text{N}$ smo določili vzorcu smrekovega medu S2 (-3,61 ‰). Negativne vrednosti tega parametra so se pojavljale prav pri vseh vrstah medu, kar je lepo vidno na sliki 7. Standardni odkloni tega parametra so bili precej večji kot v primeru vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$. Zato so se CV gibali od 51 % pri akacijevem, 52 % pri cvetličnem medu in 58 % pri kostanjevem medu, preko 100 % pri lipovem, gozdnem in hojevem medu vse do 189 % pri smrekovem medu. Ta parameter je očitno lahko zelo različen tudi znotraj posameznih vrst medu. Po povprečnih vrednostih $\delta^{15}\text{N}$ pa lahko vrste medu razporedimo tako: smrekov < hojev < gozdni < kostanjev < lipov < cvetlični < akacijev.

Podatki za posamezna izotopska razmerja znotraj posameznih vrst medu nimajo normalne porazdelitve in med variancami teh parametrov med vrstami medu in znotraj vrst ni razlik, zato nismo mogli zavrniti H_0 pri Levenovem testu homogenosti varianc. Zaradi tega jih ne smemo statistično obravnavati s pomočjo parametričnih testov (*t*-test, ANOVA ...), temveč lahko uporabimo le neparametrične teste. Eden izmed slednjih je Kruskal-Wallisov test, ki je pokazal, da med medianami $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ različnih vrst medu obstajajo statistično značilne razlike. Rezultati tega testa so prikazani v zadnjih vrstici preglednice 12.

4.3.2 Median in interval vsebnosti izotopov po posameznih vrstah medu

Na sliki 7 so predstavljene vrednosti median za $\delta^{13}\text{C}$ v medu, $\delta^{13}\text{C}$ v proteinih medu in $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih medu ter intervali teh parametrov v posameznih vrstah. Mediane so predstavljene s karo, zgornja in spodnja meja intervala, torej najmanjša in največja vrednost, pa z ročajem. Mediane $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ so po vrstah medu razporejene od najmanjše do največje enako, kot je zapisano pri aritmetičnih sredinah na strani 67. Mediane $\delta^{15}\text{N}$ pa so bile razporejene po vrstah medu po naslednjem vrstnem redu: gozdni < hojev < smrekov < lipov < kostanjev < cvetlični < akacijev.

Podatki o vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ so bili v najožjem intervalu pri kostanjevem medu (od -26,6 do -25,7 ‰) in v najširšem intervalu pri cvetličnem medu (od -27,4 do -24,4 ‰). Lipov (od -25,7 do -24,0 ‰), kostanjev (od -26,2 do -24,3 ‰) in smrekov med (od -26,2 do -24,2 ‰) so imeli vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ v precej ozkem intervalu, medtem ko so bili podatki pri hojevem (od -26,1 do -23,4 ‰), cvetličnem (od -26,5 do -23,5 ‰) in akacijevem medu (od -26,0 do -22,9 ‰) v dokaj širokem intervalu. Kostanjev med ima tudi vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v najožjem intervalu (od -0,4 do 3,7 ‰), medtem ko imata najširši interval za ta parameter smrekov (od -3,6 do 3,8 ‰) in lipov med (od -1,7 do 5,8 ‰), kar je razvidno s slike 7.

Slika 7.
Figure 7.

Mediana in interval vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ v različnih vrstah slovenskega medu
 Median and interval of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in different Slovenian honey types

4.4 OSNOVNI FIZIKALNOKEMIJSKI PARAMETRI MEDU

Vsi podatki o fizikalnokemijskih parametrih medu so v prilogah I1 do I14. Pred statistično obdelavo podatkov smo izločili vrednosti pri posameznih parametrih in vrstah medu, ki so se izkazale za osamelce ali celo ekstremne osamelce. To so vrednosti, ki močno odstopajo od drugih podatkov. Te podatke smo v preglednicah v prilogah I1 do I14 označili z rumeno (osamelci) in rdečo barvo (ekstremni osamelci). Iz nadaljnje obravnave smo izpustili tudi podatke za električno prevodnost cvetličnega medu pri vzorcih, kjer je vrednost χ presegala 0,8 mS/cm, kar je določilo Pravilnika o medu (2004). Po tem kriteriju smo izločili podatek za vzorec C18, kar je označeno z zeleno barvo.

4.4.1 Povprečni osnovni fizikalnokemijski parametri v različnih vrstah medu

Vsebnost vode v analiziranih vzorcih medu je bila v območju od 13,5 % do 18,5 %. Glede na to bi se lahko vsi ti vzorci uvrstili v razred višje kakovosti. Vsebnost vode v medu je parameter kakovosti medu, ki je odvisen le od načina čebelarjenja ter prakse čebelarja. Vsebnost vode ni odvisna od izvora nektarja ali mane in zato ni pokazatelj vrste medu. To je glavni razlog, da tega parametra nismo podrobnejše obravnavali.

Povprečne vrednosti, aritmetična sredina in mediana ter drugi statistični parametri osnovnih fizikalnokemijskih parametrov so predstavljeni v preglednicah 13 in 14. V prvi

preglednici so statistični podatki za vsebnost pepela, saharoze, laktonov, prostih in skupnih kislin, proлина in beljakovin v posameznih vrstah medu.

Preglednica 13. Osnovni statistični parametri vsebnosti pepela, saharoze, laktonov, prostih in skupnih kislin, proлина in beljakovin v različnih vrstah slovenskega medu

Table 13. Basic statistics of ash, sucrose, lactones, free and total acids, proline and protein content in different Slovenian honey types

Vrsta medu	Parameter	Pepel	Saharoza	Laktoni	Proste kisline	Skupne kisline	Prolin	Beljakovine (f = 6,25)
		Enota	g/100 g	g/100 g	mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	mg/kg
akacijev	\bar{x}	0,06	2,34	3,88	12,58	16,29	265	0,156
	mediana	0,06	2,29	3,47	10,97	15,78	232	0,150
	s	0,02	1,41	1,85	4,29	3,71	104	0,032
	CV (%)	25	60	48	34	23	39	20
	n	16	48	55	55	54	55	55
cvetlični	\bar{x}	0,21	1,84	3,78	19,39	23,51	436	0,297
	mediana	0,21	1,57	4,02	19,08	23,02	441	0,297
	s	0,05	1,02	1,20	6,19	7,08	91	0,057
	CV (%)	25	55	32	32	30	21	19
	n	14	35	40	40	41	38	43
lipov	\bar{x}	0,26	1,31	2,35	14,06	15,35	337	0,206
	mediana	0,26	1,19	2,26	12,82	15,61	329	0,200
	s	0,05	0,84	1,46	5,75	3,94	84	0,047
	CV (%)	19	64	62	41	26	25	23
	n	17	26	32	30	28	31	30
kostanjev	\bar{x}	0,68	1,79	2,46	12,69	15,13	552	0,346
	mediana	0,67	1,79	2,46	12,08	14,13	531	0,338
	s	0,09	0,93	1,36	3,35	4,08	100	0,036
	CV (%)	13	52	55	26	27	18	10
	n	18	32	38	37	37	38	39
gozdni	\bar{x}	0,54	3,05	1,13	26,58	27,71	441	0,289
	mediana	0,56	3,18	0,78	24,98	25,60	430	0,281
	s	0,10	1,18	1,27	7,14	6,77	66	0,048
	CV (%)	18	39	113	27	24	15	17
	n	21	33	39	39	39	36	37
smrekov	\bar{x}	0,57	3,16	0,65	31,12	32,31	438	0,300
	mediana	0,56	3,25	0,26	32,36	33,17	406	0,302
	s	0,09	1,18	0,82	6,45	6,05	137	0,059
	CV (%)	16	37	125	21	19	31	20
	n	22	20	28	32	32	32	32
hojev	\bar{x}	0,52	3,03	2,26	20,51	22,36	416	0,254
	mediana	0,57	3,33	2,10	20,34	22,89	425	0,250
	s	0,10	1,22	1,84	3,49	4,02	48	0,038
	CV (%)	19	40	82	17	18	12	15
	n	15	30	30	29	30	29	28
Kruskal-Wallisov test*	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

* - mediane v stolpcih, kjer je $p < 0,05$ se med sabo statistično značilno razlikujejo

Legenda: \bar{x} : aritmetična sredina, s: standardni odklon, CV: koeficient variacije, n: število vzorcev

Vsebnost pepela je bila najnižja v akacijevem (0,06 mg/kg), najvišja pa v kostanjevem medu (0,67 mg/kg). Vsebnost saharoze je bila v vseh vzorcih pod zakonsko dovoljeno mejo. Povprečne vrednosti so bile v območju od 1,31 g/100 g v lipovem do 3,16 g/100 g v smrekovem medu. Vsebnost skupnih kislin je bila v območju od 8,37 mekv/kg (vzorec

L28) do 45,33 mekv/kg (vzorec S33). Najnižjo povprečno vsebnost skupnih kislin (15,13 mekv/kg) je imel kostanjev med, najvišjo pa smrekov med (32,31 mekv/kg). Vsebnost laktinov je precej manjša, zato laktini predstavljajo manjši del skupnih kislin v medu. Določili smo vrednosti od 0 mekv/kg (več vzorcev) do 7,47 mekv/kg (vzorec A50). Povprečna vsebnost laktinov je bila najmanjša v smrekovem medu (0,65 mekv/kg) in največja v cvetličnem medu (3,78 mekv/kg). V akacijevem medu je bila najmanjša vsebnost prostih kislin (12,58 mekv/kg), v smrekovem pa največja (31,12 mekv/kg). Absolutno najmanj prostih kislin smo določili v vzorcu L28 (6,08 mekv/kg), največ pa v vzorcu S23 (45,10 mekv/kg). Najmanjšo povprečno vsebnost prolina smo določili v akacijevem medu (265 mg/kg), največjo pa v kostanjevem medu (552 mg/kg). Absolutno najmanjšo vsebnost prolina je imel vzorec A37 (101 mg/kg), največjo pa vzorec K2 (776 mg/kg). Beljakovine so podobno razporejene po vrstah medu enako kot prolin, najmanjšo vsebnost smo določili pri akacijevem medu (povprečno 0,156 g beljakovin v 100 g medu in absolutno najmanjšo pri vzorcu A47, 0,106 g beljakovin/100 g medu). Največjo vsebnost beljakovin pa smo ugotovili v kostanjevem medu (povprečno 0,346 g/100 g in absolutno največjo vsebnost v vzorcu K20, 0,438 g beljakovin/100 g medu).

Različni parametri so se izkazali za precej različno variabilne. Najmanj variabilni sta bili vsebnosti pepela in beljakovin (CV od 10 do 25 %), medtem ko so bile vsebnost saharoze, prostih in skupnih kislin ter laktinov za posamezno vrsto medu v precej večjem razponu, koeficienti variabilnosti so se gibali med 13 in 82 % (preglednica 13).

Obravnavani fizikalnokemijski parametri za vzorce iste vrste medu nimajo normalne porazdelitve, variance teh parametrov med vrstami medu in znotraj vrst so primerljive, kar smo preverili z Levenovim testom homogenosti varinc (H_0 nismo mogli zavrniti). Zaradi tega jih ne moremo statistično obravnavati s pomočjo parametričnih testov, temveč lahko uporabimo le neparametrične teste. Eden izmed teh je Kruskal-Wallisov test, ki je pokazal obstoj statistično značilnih razlik med medianami vseh fizikalnokemijskih parametrov različnih vrst medu (zadnja vrstica preglednic 13 in 14).

V preglednici 14 so predstavljeni statistični podatki za električno prevodnost, vrednost pH, diastazno število, parametre barve po CIE $L^* a^* b^*$ sistemu in vrednost specifične rotacije v analiziranih vrstah medu.

Povprečno najnižjo električno prevodnost je imel akacijev med (0,172 mS/cm), najvišjo kostanjev med (1,479 mS/cm). Absolutno najnižjo χ smo izmerili vzorcem A4, A32 in A45 (0,114 mS/cm), najvišjo pa vzorcu K1 (1,931 mS/cm). Najnižjo povprečno vrednost pH smo določili v akacijevem medu (4,09) in najvišjo v hojevem medu (5,12). Absolutno najnižjo vrednost pH smo izmerili vzorcu A16 (3,65), najvišjo pa vzorcu K27 (6,18).

Diastazno število smo določali, ko smo zbrali vzorce medu (takoj po točenju medu) ter tako zanemarili vpliv staranja. Vrednosti DN so se močno razlikovale med vrstami. Povprečno najnižje vrednosti DN sta imela akacijev (13,0) in lipov med (13,5). Absolutno najnižje vrednosti smo določili vzorcu A53 (5,9), najvišje pa vzorcu K10 (28,4). Akacijev med je med slovenskimi vrstami medu izjema glede DN, saj ima lahko vrednosti tega parametra tudi pod 8, kar je meja za ostale vrste medu. Glede na to določilo Pravilnika o medu (2004) so bili vsi analizirani vzorci ustrezni.

Preglednica 14. Osnovni statistični parametri električne prevodnosti, vrednosti pH, diastaznega števila, specifične rotacije in parametrov barve različnih vrst slovenskega medu

Table 14. Basic statistics of electrical conductivity, pH value, diastase number, specific rotation and colour parameters of different types of Slovenian honey

Vrsta medu	Parameter	Električna prevodnost	pH	Diastazno število	Barva			Specifična rotacija
					L*	a*	b*	
akacijev	Enota	mS/cm						
	\bar{x}	0,172	4,09	10,2	65,12	-2,52	16,82	-21,5
	mediana	0,168	4,11	10,3	64,83	-2,41	15,88	-22,0
	s	0,043	0,19	2,6	1,64	0,93	6,25	4,8
	CV (%)	25	5	25	3	37	37	23
cvetlični	n	55	55	18	55	55	55	50
	\bar{x}	0,534	4,39	18,1	55,91	0,57	42,31	-16,4
	mediana	0,575	4,35	17,0	55,52	0,19	43,37	-16,6
	s	0,136	0,27	4,2	3,15	2,60	4,97	4,9
	CV (%)	26	6	23	6	453	12	30
lipov	n	42	42	19	42	43	43	42
	\bar{x}	0,796	4,85	13,5	60,62	-2,80	32,99	-10,3
	mediana	0,780	4,76	13,3	61,10	-3,18	33,90	-12,7
	s	0,111	0,45	1,8	3,39	0,95	7,54	10,7
	CV (%)	14	9	13	6	34	23	104
kostanjev	n	32	32	25	32	30	32	31
	\bar{x}	1,479	5,40	22,8	47,94	7,64	40,48	-15,4
	mediana	1,525	5,30	23,5	48,30	8,31	41,23	-15,8
	s	0,267	0,42	3,2	3,64	3,56	3,96	7,7
	CV (%)	18	8	14	8	47	10	50
gozdni	n	38	39	19	37	38	36	39
	\bar{x}	1,229	4,87	16,6	43,64	9,29	34,66	9,5
	mediana	1,238	4,83	17,2	43,59	9,73	35,28	9,0
	s	0,179	0,26	3,4	3,12	2,18	4,39	10,4
	CV (%)	15	5	20	7	24	13	109
smrekov	n	40	39	35	35	37	36	40
	\bar{x}	1,270	4,74	18,0	44,16	9,78	35,76	10,7
	mediana	1,276	4,73	17,5	44,44	9,51	35,72	10,3
	s	0,208	0,21	3,7	2,44	2,13	3,05	7,4
	CV (%)	16	4	21	6	22	9	69
hojev	n	32	31	26	30	30	30	30
	\bar{x}	1,376	5,12	17,7	41,89	8,54	32,16	12,8
	mediana	1,372	5,13	18,1	43,07	8,67	35,08	12,3
	s	0,104	0,22	3,2	5,02	2,11	6,64	6,9
	CV (%)	8	4	18	12	25	21	54
Kruskal-Wallisov test*	n	26	29	29	30	30	30	29
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

* – mediane v stolpcih, kjer je $p < 0,05$ se med sabo statistično značilno razlikujejo

Legenda: \bar{x} : aritmetična sredina, s: standardni odklon, CV: koeficient variacije, n: število vzorcev

Barvo smo merili po sistemu CIE in ovrednotili parametre L^* , a^* in b^* . Najnižje vrednosti parametra L^* , ki predstavlja svetlost, smo zasledili pri hojevem medu (povprečno 41,89), kjer smo našli tudi vzorec z absolutno najnižjo vrednostjo, vzorec H26 je imel vrednost tega parametra le 32,75. Najvišje vrednosti parametra L^* smo določili v akacijskem medu, povprečno kar 65,12. Tudi absolutno najvišjo vrednost smo izmerili vzorcu akacijskega medu, to je bil vzorec A39 z vrednostjo 68,49. Parameter a^* predstavlja zeleno

komponento v negativnem območju, v pozitivnem pa rdečo komponento barve medu. Negativne povprečne vrednosti parametra a^* smo določili v akacijevem (-2,52) in v lipovem medu (-2,80). Absolutni minimum je dosegel vzorec A36 z vrednostjo -4,96. Ostale vrste medu so v pozitivnem območju in med njimi je imel najvišjo vrednost tega parametra smrekov med (9,78). Vzorec K40 je dosegel absolutni maksimum z vrednostjo 15,62. Parameter b^* predstavlja rumeno komponento barve medu v pozitivnem območju. Najnižjo povprečno vrednost smo določili v akacijevem medu (16,82), najvišjo povprečno vrednost pa v cvetličnem medu (42,31). Absolutno najnižjo vrednost tega parametra smo izmerili vzorcu A32 (6,20) in najvišjo vzorcu S38 (50,84).

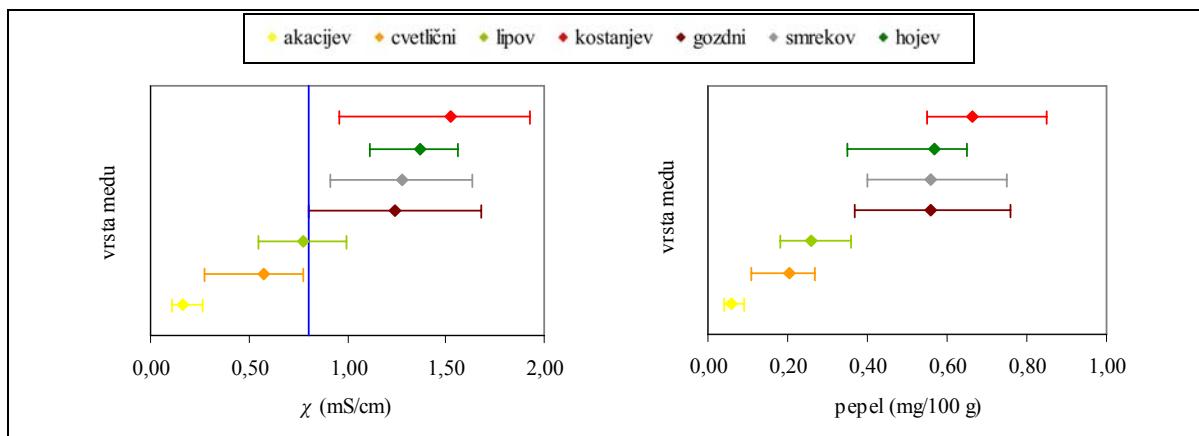
Negativne povprečne vrednosti specifične rotacije imajo akacijev, cvetlični, kostanjev in lipov med (-21,5; -16,4; -15,4 in -10,3). Ostali medovi so glede na SR v pozitivnem območju (gozdni 9,5; smrekov 10,7 in hojev 12,8). Absolutno najnižjo vrednost SR je imel vzorec A12 (-28,9), najvišjo pa vzorec G5 (33,3).

Različni parametri so se izkazali za precej različno variabilne. Najmanj variabilen je bil parameter L^* z vrednostmi CV od 3 do 12 %. Vrednosti za ostale parametre so imele po posameznih vrstah medu precej večji razpon, njihovi koeficienti variabilnosti medu so se gibali med 19 in 450 %, kar je prikazano v preglednici 14 v vrsticah označenih s CV . Izstopajo vrednosti CV za parameter a^* v cvetličnem medu (453 %), kar je posledica tega, da je nekaj podatkov v negativnem in nekaj v pozitivnem območju, to pa pomeni nizko povprečje in velik standardni odklon. Enak razlog je za vrednosti CV okrog 100 % pri specifični rotaciji lipovega in gozdnega medu.

4.4.2 Mediane in intervali osnovnih fizikalnokemijskih parametrov medu

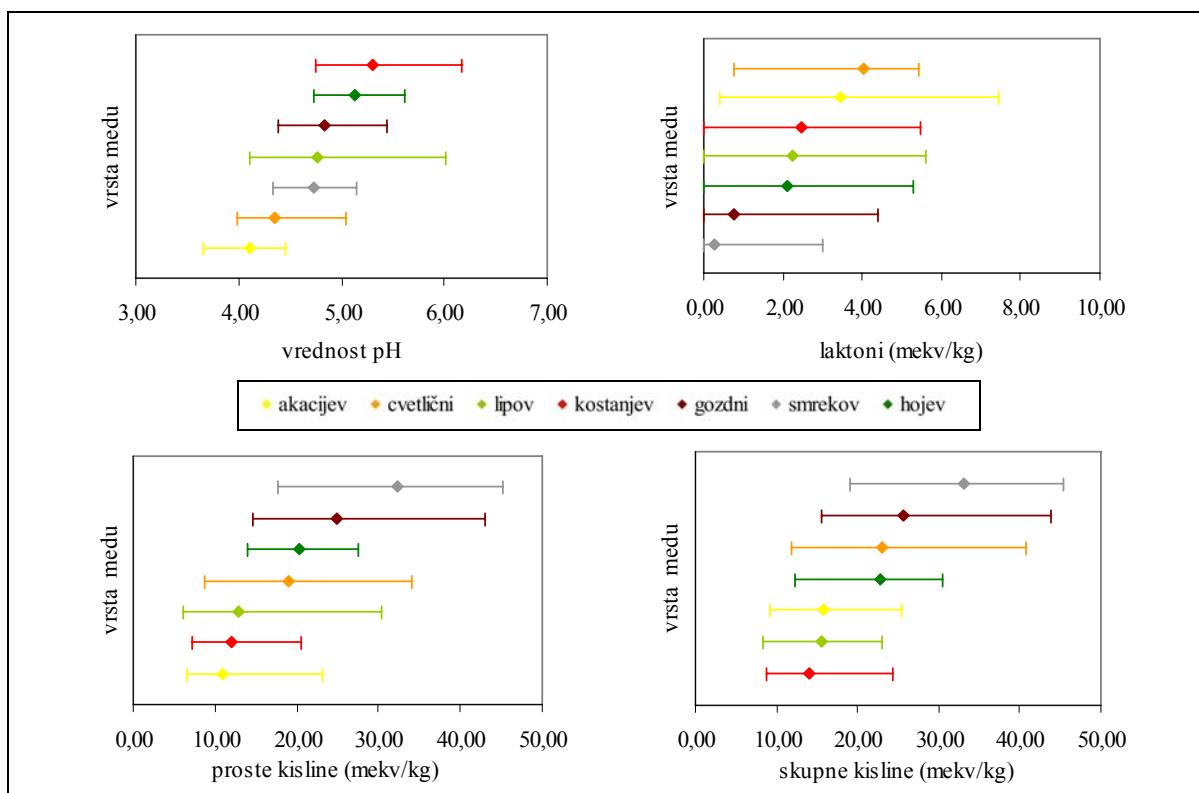
Slike 8, 9, 10 in 11 prikazujejo mediano in najmanjše ter največje vrednosti obravnavanih fizikalnokemijskih parametrov medu. Mediana je označena s karo, absolutne vrednosti pa z ročajjem na koncu črte.

Slika 8 prikazuje električno prevodnost in vsebnost pepela v analiziranih vrstah medu. Mediane vrednosti χ in vsebnosti pepela posamzenih vrst medu so enako razporejene od najmanjše do največje, najnižje je vedno akacijev med, nato sledijo: cvetlični, lipov, gozdni, smrekov, hojev in kostanjev. Pri električni prevodnosti je vidno, da sta akacijev in cvetlični med v območju pod 0,8 mS/cm, kar je meja za med iz nektarja, ki jo določa Pravilnik o medu (2004) in je na sliki predstavljena z modro pokončno črto. Lipov med je po Pravilniku o medu (2004) izjema in sme imeti električno prevodnost pod ali nad to mejo. Med iz mane in kostanjev med morajo imeti prevodnost nad 0,8 mS/cm.



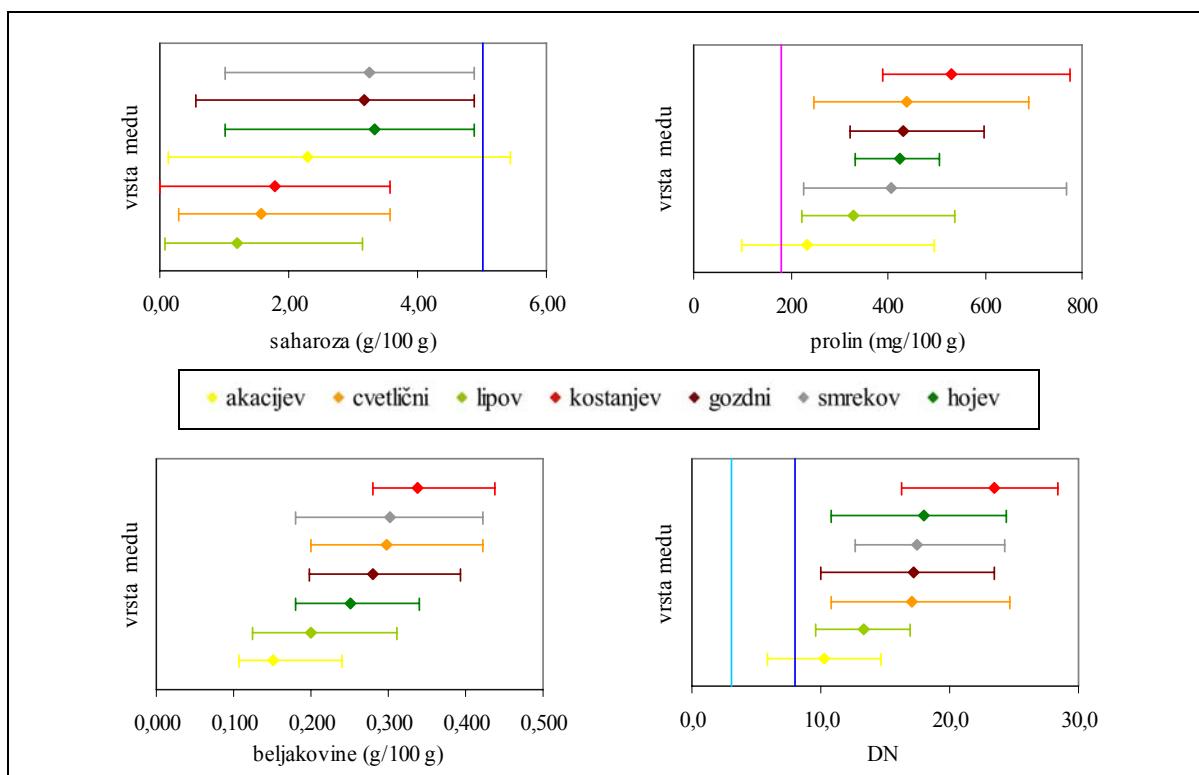
Slika 8. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost χ in vsebnost pepela v različnih vrstah medu slovenskega porekla ter določilo Pravilnika o medu (2004) glede χ
Figure 8. Median, minimum and maximum of χ value and total ash content in different types of Slovenian honey and legislation concerning χ according to Pravilnik o medu (2004)

Slika 9 prikazuje vrednost pH in vsebnosti skupnih in prostih kislin ter laktonov v različnih vrstah medu. Različne vrste medu so glede teh parametrov zelo različne, kar je vidno iz vedno drugačnega zaporedja medov glede na mediano. Vsebnost prostih kislin je omejena s Pravilnikom o medu (2004) na največ 50 mekv/kg medu. Iz slike 9 je razvidno, da so vsi analizirani vzorci medu ustrezali temu določilu.



Slika 9. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost pH in vsebnosti laktonov, prostih in skupnih kislin v različnih vrstah medu slovenskega porekla
Figure 9. Median, minimum and maximum of pH value and content of lactones, free and total acids in different types of Slovenian honey

Slika 10 prikazuje vsebnost saharoze, prolina in beljakovin ter diastazno število v različnih vrstah medu. Med sme vsebovati po Pravilniku o medu (2004) do 5 g saharoze/100 g medu, kar je predstavljeno na sliki z modro pokončno črto. Izjema je akacijev med, kjer je meja za vsebnost saharoze 10 g/100 g medu. Iz slike je vidno, da vsi podatki ustrezajo temu določilu.

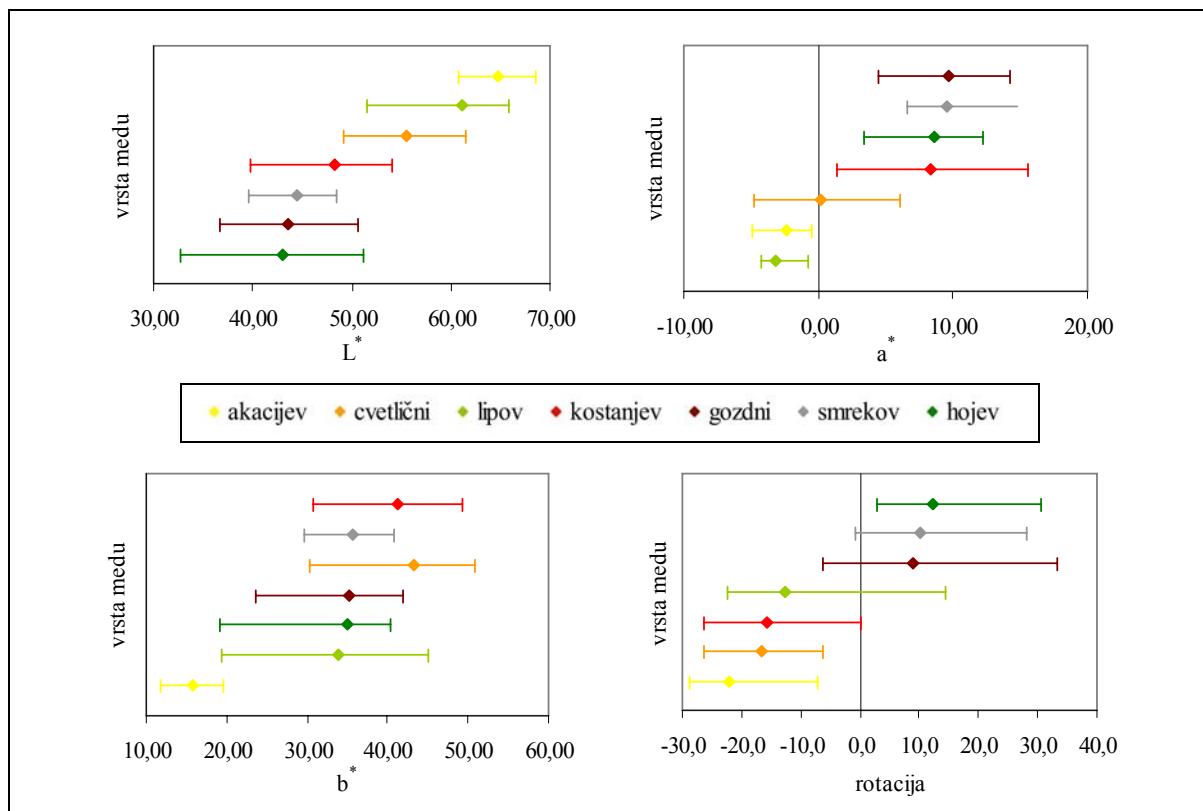


Slika 10. **Mediana in najmanjša ter največja vsebnost saharoze, prolina in beljakovin ter diastazno število v različnih vrstah medu slovenskega porekla ter določila Pravilnika o medu (2004) glede vsebnosti saharoze in DN**
Figure 10. **Median, minimum and maximum of sucrose, proline and protein content and diastase number in different types of Slovenian honey and legislation concerning sucrose content and diastase number according to Pravilnik o medu (2004)**

Vsebnost prolina in beljakovin v medu ni zakonsko omejena, vendar je v laboratorijih praksa, da se vzorci z manj kot 180 mg prolina na 100 g medu obravnavajo kot ponarejeni. Ta meja je na sliki predstavljena z rožnato pokončno črto. Med analiziranimi vzorci je 14 vzorcev akacijevega medu z vsebnostjo prolina pod to mejo. Glede na veliko število teh vzorcev in upoštevaje dejstvo, da so vsi vzorci akacijevega medu, je zelo možno, da postavljeni meji ni primerna za akacijev med, kjer so vsebnosti prolina po naših ugotovitvah mnogokrat tudi nižje od 180 mg/kg medu.

Diastazno število predstavlja aktivnost encima diastaze. Po Pravilniku o medu (2004) mora biti vrednost tega parametra nad 8, razen v medovih z naravno nizko aktivnostjo tega encima, kjer mora biti ta parameter nad 3. V slednjo kategorijo spada tudi akacijev med. Meja pri vrednosti 3 je prikazana s svetlo modro črto, meja pri vrednosti 8 pa s temno modro črto. Iz slike 10 je razvidno, da tem določilom ustrezajo vsi vzorci.

Slika 11 prikazuje parametre barve in specifično rotacijo v različnih vrstah. Noben izmed teh parametrov ni zakonsko omejen. Rotacija se lahko uporablja za ločevanje medu glede na izvor, saj imajo medovi iz nektarja negativno rotacijo, medovi iz mane pa pozitivno. Na sliki je tovrstno ločevanje dobro vidno, saj so v negativnem območju akacijev, cvetlični, kostanjev in delno lipov med. Prvi dve vrsti sta po izvoru iz nektarja, drugi dve pa sta mešana, vendar pri rotaciji kostanjevega medu prevladajo lastnosti nektarja.



Slika 11. Mediana in najnižja ter najvišja vrednost parametrov barve (CIE $L^* a^* b^*$) in specifične rotacije v različnih vrstah slovenskega medu
Figure 11. Median, minimum and maximum values of colour parameters (CIE $L^* a^* b^*$) and specific rotation in different types of Slovenian honey

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

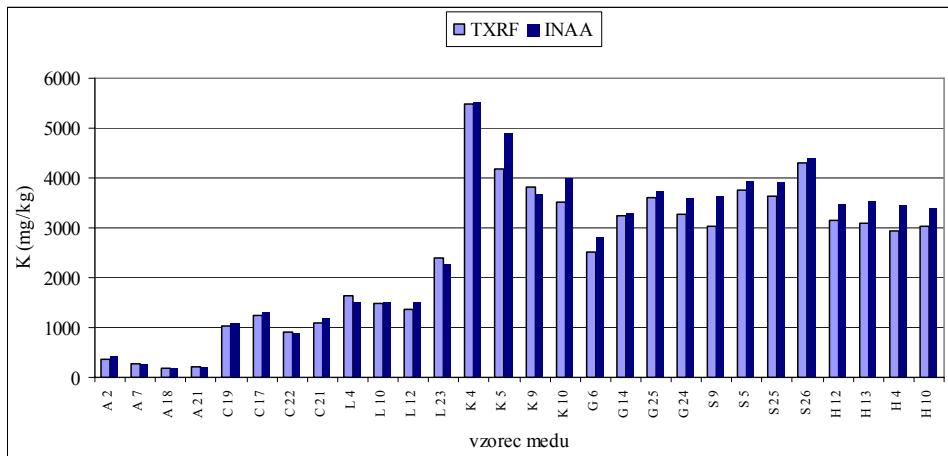
Razprava je sestavljena iz devetih sklopov. Najprej je primerjava rezultatov vsebnosti elementov v medu dobljenih z dvema metodama, rentgensko fluorescenčno spektroskopijo s popolnim odbojem (TXRF) in instrumentalno nevtronsko aktivacijsko analizo (k_0 -INAA). Sledi prevrjanje potvorb medu z metodo ISCIRA (angl. *Internal Standard Carbon Isotope Ratio Analysis*). V tretjem podoglavlju so obravnavane statistično značilne korelacije in zveze med posameznimi analiziranimi parametri. V četrtem podoglavlju so opisane značilnosti posameznih vrst in statistične metode, ki omogočajo delitev vzorcev glede na botanično poreklo. Sledi podoglavlje, ki obravnava vpliv leta na lastnosti posamzenih vrst medu. V šestem podoglavlju so opisane značilnosti medu iz posameznih geografskih pokrajin, za tem pa so v naslednjem podoglavlju obravnavane statistične metode, ki omogočajo delitev vzorcev znotraj posameznih vrst medu glede na njihovo geografsko poreklo. V zadnjem podoglavlju v razpravi so primerjani osnovni rezultati te raziskave z literaturnimi podatki.

5.1.1 Primerjava vsebnosti elementov v medu določenih z metodama k_0 -INAA in TXRF

Rentgensko fluorescenčno spektroskopijo s popolnim odbojem (TXRF) smo preverjali z metodo k_0 instrumentalne nevtronke aktivacijske analize (k_0 -INAA), saj kljub dobro razviti metodiki določanja elementov v živilih, še vedno ne obstaja certificiran referenčni material za mikroelemente in elemente v sledovih v medu. Z obema uporabljenima metodama lahko določimo le sedem istih elementov, in sicer K, Ca, Cr, Fe, Zn, Br in Rb. Vendar smo Cr, Fe in Zn izpustili iz te primerjave, ker je določanje kovin z metodo TXRF nenatančno zaradi nizke vsebnosti teh elementov.

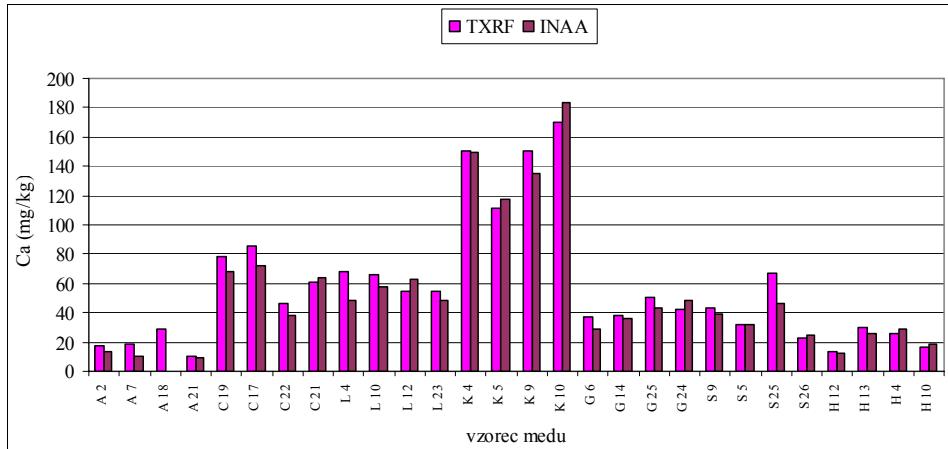
Vsebnosti K, Ca, Br in Rb, določenih v 28 vzorcih medu (po štirje vzorci posamezne vrste) z obema metodama, so prikazane v prilogi J1, kjer so izračunana tudi posamezna odstopanja v % za vsebnosti elementov, določenih z metodo TXRF, od vsebnosti elementov, določenih z metodo k_0 -INAA.

Vsebnost K, določena s TXRF metodo, odstopa v povprečju za 7 % od vsebnosti K, določene z metodo k_0 -INAA. Odstopanja variirajo od 0 do 17 %. Primerjava vsebnosti K v vseh 28 vzorcih medu, določenih z metodama TXRF in k_0 -INAA, je prikazana na sliki 12.



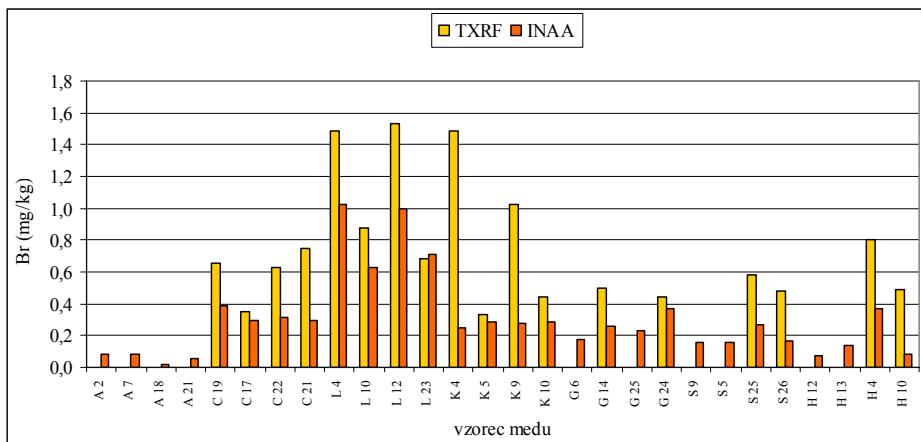
Slika 12. Primerjava vsebnosti kalija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA
Figure 12. Comparison of potassium content in honey (mg/kg) determined with TXRF and k_0 -INAA

Pri določanju Ca so odstopanja večja, so v razponu od 1 do 82 %, v povprečju pa znašajo 17 %. Primerjava vsebnosti Ca, določene z metodama TXRF in k_0 -INAA, je prikazana na sliki 13. Ujemanje metod je zelo dobro, kljub temu, da je bila masa vzorcev zelo različna, pri k_0 -INAA 2 g medu in pri TXRF le 0,3 µg medu.



Slika 13. Primerjava vsebnosti kalcija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA
Figure 13. Comparison of calcium content in honey (mg/kg) determined with TXRF and k_0 -INAA

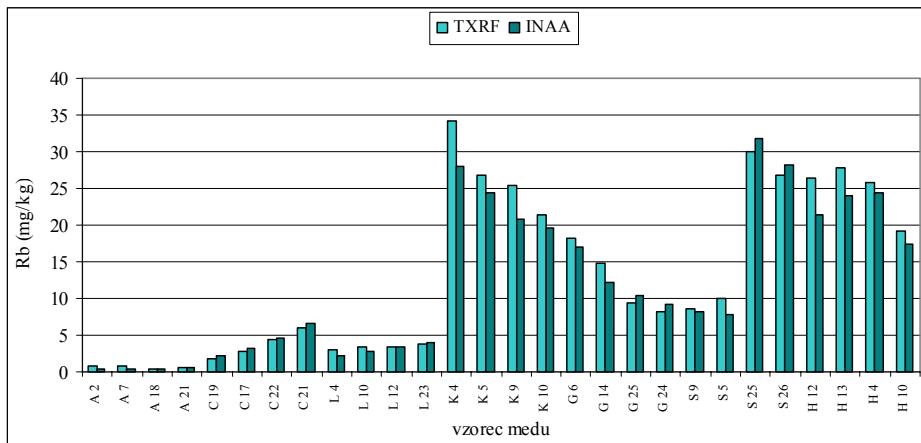
Povprečno odstopanje vsebnosti Br, določenega po TXRF metodi, od vsebnosti Br, določene po k_0 -INAA metodi, je kar 130 % (razpon od 5 do 500 %). Tako veliko odstopanje gre na račun precej majhne vsebnosti Br v medu, saj je določanje Br z metodo TXRF v tem območju blizu meje detekcije, zato vrednosti za vsebnost Br variirajo. Poleg tega je možno tudi, da je Br odhlapel iz vzorca medu pri sušenju raztopine medu na kvarčnem steklu (priprava vzorca pri metodi TXRF). Primerjava vsebnosti Br, določene z metodama TXRF in k_0 -INAA, je prikazana na sliki 14. Kjer na sliki ni stolpca pri posameznem vzorcu pomeni, da je bila vsebnost Br pod mejo detekcije.



Slika 14.
Figure 14.

Primerjava vsebnosti broma v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA
Comparison of bromine content in honey(mg/kg) determined with TXRF and k_0 -INAA

Odstopanja pri določanju Rb so podobna kot pri določanju Ca, v povprečju odstopajo vsebnosti določene z metodo TXRF za 18 %, razpon odstopanj pa je od 2 do 92 %. Primerjava vsebnosti Rb, določene z metodama TXRF in INAA, je prikazana na sliki 15. Visoki odstotki odstopanj so zaradi zelo majhnih vsebnosti Rb.



Slika 15.
Figure 15.

Primerjava vsebnosti rubidija v medu (mg/kg) določene z metodama TXRF in k_0 -INAA
Comparison of rubidium content in honey (mg/kg) determined with TXRF and k_0 -INAA

Primerjavo metod TXRF in k_0 -INAA lahko sklenemo z ugotovitvijo, da rezultati vsebnosti kalija, dobljeni z metodo TXRF, odstopajo od rezultatov metode k_0 -INAA za povprečno 7 %. Rezultati vsebnosti Ca in Rb odstopajo malo bolj, 17 oziroma 18 %. Najslabše ujemanje smo zasledili pri bromu, kjer je odstopanje metod v povprečju kar 130 %. Vsebnost broma v medu je tako majhna, da je pri metodi TXRF skoraj na meji detekcije, kar lahko povzroča nepravilno določene vrednosti.

Ugotovili smo, da je metoda TXRF primerna za analizo velikega števila vzorcev medu, saj je hitra in cenovno ugodna, vendar primerna le za določanje vsebnosti elementov, ki so v

medu prisotni v koncentracijah nad 1 mg na kg medu. Zaradi tega smo rezultate za vsebnost broma, določeno z metodo TXRF, izpustili iz nadaljnje obravnave. Menimo pa, da je metoda TXRF primerna za raziskavo, kot je naša, kjer imamo veliko vzorcev in potrebujemo le podatke o vsebnosti najbolj pogostih elementov.

Metoda k_0 -INAA je tehnično precej bolj zahtevna, potrebna je veliko dražja oprema. Vse to doprinese k občutno višji ceni analize na vzorec medu. S to metodo lahko določimo mnogo več elementov kot z metodo TXRF, vendar so njihove koncentracije v medu zelo nizke. To bi bilo primerno pri iskanju elementov, ki se pojavijo le v določeni vrsti in/ali določeni geografski pokrajini. A ugotovili smo, da je med živilo, ki je v postopku pridobivanja iz satovja podvrženo številnim možnim kontaminacijam. Le-te lahko bistveno spremenijo vsebnost elementov, ki so v medu prisotni le v sledovih.

5.1.2 Preverjanje potvorb medu

Potvorbe medu preverjamo z metodo ISCIRA, ki je opisana v poglavju 2.5.3. Izračun odstotka dodanega sladkorja je prikazan v enačbi 2. Ob pregledu podatkov, ki so predstavljeni v prilogah H1 do H7, je razvidno, da je razlika med vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ večja od 1 % le pri šestih vzorcih, kar je predstavljeno v preglednici 15. Od tega so bili trije vzorci izločeni, ker so bile njihove vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ osamelci (vzorec G20) ali celo ekstremni osamelci (vzorca A39 in K15). Vzorec L20 pa je bil izločen iz nadaljnje obravnave zaradi ekstremno izstopajoče vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$.

Preglednica 15. Razlika med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ ter izračunan odstotek dodanega sladkorja
Table 15. Difference between $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteins}}$ and calculated percent of sugar addition

Vzorec	$\delta^{13}\text{C}$ v medu	$\delta^{13}\text{C}$ v proteinih	Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$)	% potvorbe	Saharoza (g/100 g)	Status vzorca
A39	-21,4*	-23,7	2,3	16,8	3,29	izločen
L20	-26,2	-27,8*	1,6	8,9	0,57	izločen
K15	-22,7*	-26,2	3,5	20,9	1,57	izločen
G20	-24,3*	-25,5	1,2	7,9	3,15	izločen
H4	-23,7	-25,4	1,7	10,8	4,49	
H22	-23,9	-25,1	1,2	7,9	2,43	

* – označene vrednosti so bili osamelci ali ekstremni osamelci, zato smo jih izločili iz nadaljnje obravnave

Vzorca H4 in H22 lahko ocenimo kot potvorjena, a ob tem ne moremo trditi, da je medu dodan izračunan odstotek sladkorja (10,8 % v prvi vzorec ter 7,9 % sladkorja v drugi vzorec), temveč le, da je med zanesljivo potvorjen (White in Winters, 1989; Rossmann in sod., 1992). V preglednici 15 so podani tudi podatki o vsebnosti polarimetrično določene saharoze v teh vzorcih medu, vendar dovoljene vsebnosti saharoze (5 g/100 g medu oz. 10 g/100 g medu v primeru akacijskega medu) niso bile nikjer presežene. Iz tega lahko sklepamo, da je bil dodan kakšen drug sladkor, na primer glukoza, fruktoza in/ali njuna mešanica, ki izvirajo iz sladkorja C4 rastlin.

Metodo ISCIRA, ki je še vedno uradna metoda AOAC za dokazovanje ponarejanja medu (AOAC 998.12, 1999), so uporabili tudi mnogi drugi raziskovalci, predvsem za preverjanje

deleža potvorenega medu na tržiščih posamzenih držav. Cienfuegos in sod. (1997) so ugotovili, da je bilo v času njihove raziskave na mehiškem trgu okrog 18 % potvorenih vzorcev medu. Padovan in sod. (2003) so pri analiziranju 40 vzorcev brazilskega medu ugotovili, da je bilo 6 potvorenih, kar je 15 %. Cotte in sod. (2007) so ugotovili, da imajo trije vzorci od 97 analiziranih razliko med vrednostmi $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ večjo od 1 ‰, kar kaže na potvorbo. Vendar so sum na potvorbo ovrgli zaradi preverjenja vzorcev medu z drugimi metodami in zaradi nadzorovanja čebelarjev, ki so pridelali med. Zaradi tega opozarjajo, da obstaja možnost, da metoda ISCIRA ni veljavna v vseh primerih.

5.1.3 Korelacije med analiziranimi parametri medu

Pri iskanju statistično značilnih in močnih povezav med spremenljivkami smo izračunali Pearsonov (r) in Spearmanov korelacijski koeficient (r_s). Preglednica s korelacijskimi koeficienti, izračunanimi med vsemi analiziranimi parametri medu, je predstavljena v prilogah K1 in K2. V prilogi K1 so Pearsonovi korelacijski koeficienti, v prilogi K2 pa Spearmanovi korelacijski koeficienti. Odebeljeno so predstavljene vrednosti višje ali enake 0,7, kar pomeni močno povezavo med dvema parametrom. Statistična značilnost povezave med parametri je ponazorjena z zvezdicami v oklepaju. Ena zvezdica pomeni, da je povezava statistično značilna pri $p < 0,05$, dve zvezdici pa pomenita, da je zveza statistično značilna pri $p < 0,01$. Kjer zvezdic ni, pomeni, da zveza ni statistično značilna in je zaradi tega ne smemo obravnavati dalje. Kjer pa zvezdice so in je vrednost nižja od 0,7, pomeni, da je zveza le zmerna in je zaradi tega ni smiselnobravnavati.

V preglednici 16 so prikazane samo močne ($r \geq 0,7$) in statistično značilne ($p < 0,01$) zveze med analiziranimi parametri. Povezanost vzorcev pomeni, da se vrednosti obeh spremenljivk spremenijo hkrati, vendar spremenljivki nista nujno odvisni ena od druge. Vzrok za povezanost je namreč lahko drugje.

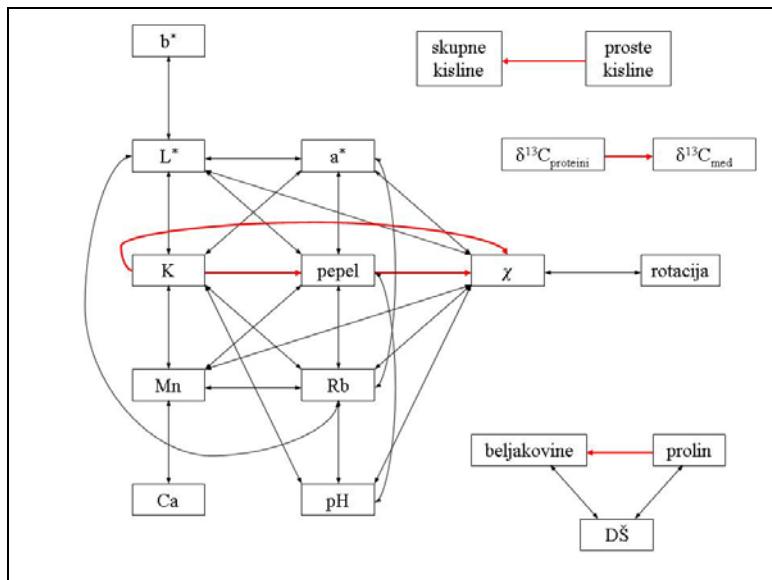
Preglednica 16. Statistično značilne zveze med analiziranimi parametri slovenskega medu

Table 16. Statisticaly significant correlations between analysed parameters of Slovenian honey

Par parametrov	Pearsonov korelacijski koeficient (r)	Spearmanov korelacijski koeficient (r_s)	Par parametrov	Pearsonov korelacijski koeficient (r)	Spearmanov korelacijski koeficient (r_s)
χ – pepel	0,988	0,976	L^* – K	-0,848	-0,838
χ – pH	0,807	0,804	a^* – K	0,838	0,786
pepel – pH	0,775	0,764	χ – Mn	/	0,817
SK – PK	0,976	0,965	pepel – Mn	/	0,768
DN – prolin	0,748	0,744	K – Mn	/	0,812
DN – beljakovine	0,773	0,764	Ca – Mn	0,806	/
prolin – beljakovine	0,786	0,779	χ – Rb	0,744	0,837
χ – L^*	-0,852	-0,838	pepel – Rb	0,729	0,764
χ – a^*	0,837	0,778	pH – Rb	/	0,734
pepel – L^*	-0,802	-0,706	L^* – Rb	-0,730	-0,797
pepel – a^*	0,833	0,749	a^* – Rb	/	0,733
L^* – a^*	-0,935	-0,896	K – Rb	0,751	0,839
χ – K	0,986	0,981	Mn – Rb	/	0,709
pepel – K	0,992	0,983	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ – $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	0,708	/
pH – K	0,833	0,830			

/ - korelacija ni močna ($r < 0,7$)

Na sliki 16 so shematsko predstavljene povezave med analiziranimi parametri. Rdeče puščice ponazarjajo regresije, črne pa zveze med parametri. Pri regresijah konec puščice označuje odvisno spremenljivko, začetek črte pa neodvisno spremenljivko. Zvezne so ponazorjene s črtami, ki imajo puščici na obeh koncih, s čimer smo želeli nakazati, da je pri zvezah le posredna povezava med spremenljivkama.

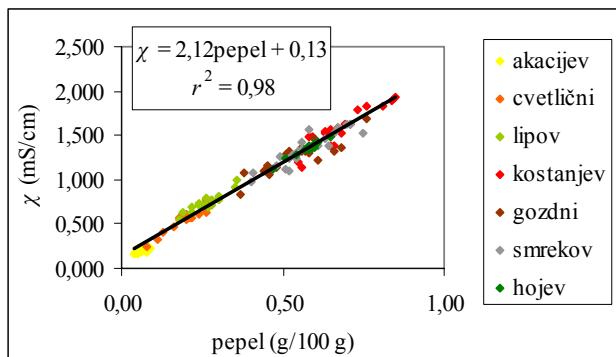


Slika 16. Shematska predstavitev regresij (rdeče puščice) in zvez (črne puščice) med posameznimi obravnavanimi parametri
Figure 16. Schematic presentation of regressions (red arrows) and correlations (black arrows) between analysed parameters

5.1.3.1 Zveza med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela

Prva korelacija, ki smo jo obravnavali med fizikalnokemijskimi parametri, je pravzaprav regresija med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela v medu. Električna prevodnost je namreč odvisna in vsebnost pepela neodvisna spremenljivka, saj je χ posredno odvisna od vsebnosti pepela. Več kot je pepela v medu, torej več kot je anorganskih soli, topnih in netopnih, višja je električna prevodnost, saj je električna prevodnost odvisna od količine v medu raztopljenih soli. Raztopljene soli pa poleg neraztopljenih določimo v analizi določanja skupnega pepela. Zveza med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela je statistično značilna pri $p < 0,01$ in je grafično predstavljena na sliki 17, kjer je podana tudi matematična oblika povezanosti teh dveh spremenljivk.

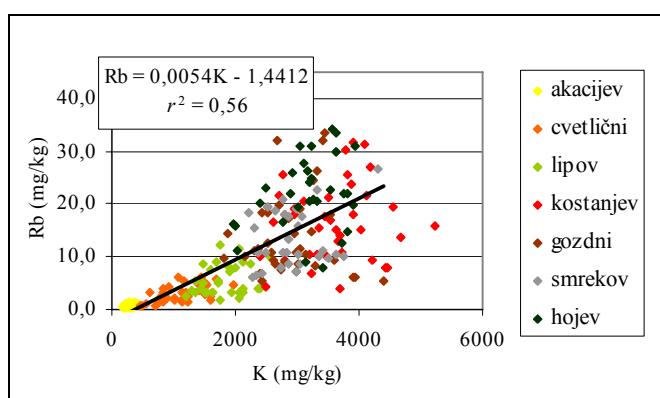
Izračunana enačba je primerljiva z raziskavo Kropf in sod. (2008), kjer so dobili naslednjo enačbo: $\chi = 2,04\text{pepel} + 0,15$ pri analizi 105 senzorično zelo dobro ocenjenih vzorcev medu, tipičnih predstavnikov posameznih vrst, in enačbo: $\chi = 2,11\text{pepel} + 0,15$ pri analizi vseh 290 vzorcev medu, ne glede na njihovo senzorično oceno. Oznaka pepel predstavlja vsebnost pepela v medu, χ pa električno prevodnost. Povezanost med tem spremenljivkama je izredno močna, saj determinacijski koeficient znaša kar 0,98, kar pomeni, da 98 % spremenljivosti χ pojasnjuje vsebnost soli, ki jih določimo kot skupni pepel.



Slika 17. Regresija med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela v slovenskem medu
Figure 17. Regression between electrical conductivity and total ash content in Slovenian honey

5.1.3.2 Zveze med elementi določenimi z metodo TXRF

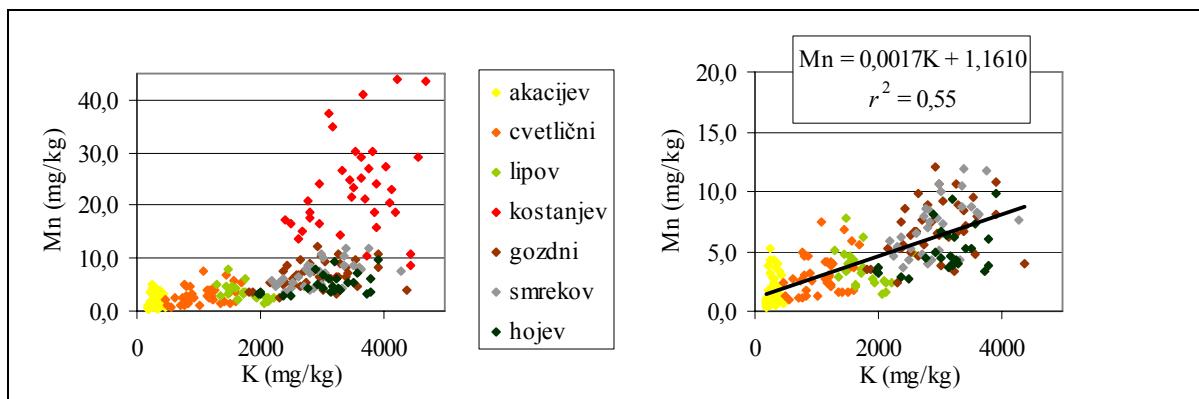
Močno zvezo smo dokazali med rubidijem in kalijem ($r = 0,751$; $r_s = 0,837$), ki je grafično predstavljena na sliki 18. Znano je, da ima rubidij veliko značilnosti, podobnih kalijevim in da zaradi tega rastline ob pomanjkanju kalija v zemlji, kjer rastejo, črpajo več rubidija in ga vežejo na mesta, kjer bi bil kalij. Poleg tega rastline nimajo mehanizmov za izločanje rubidija. Vse to se odraža v močni povezanosti teh dveh elementov v medu. Zveza med vsebnostjo K in Rb je linearна in je grafično ter matematično predstavljena na sliki 18. Determinacijski koeficient znaša 0,56, kar pomeni, da je 56 % variabilnosti Rb pojasnjeno z variabilnostjo K. Iz literature je znano, da rastline črpajo Rb vzporedno s K in da včasih nadomeščajo K z Rb, če prvega primanjkuje v okolju (Erdei in Trivedi, 1991; Wytenbach in sod., 1995; Tyler, 1997). S tem je delno pojasnjena večja vsebnost Rb v medu, ki vsebuje tudi več K.



Slika 18. Zveza med vsebnostjo Rb in K v medu slovenskega porekla
Figure 18. Correlation between Rb and K content in honey of Slovenian origin

Na sliki 19 je predstavljena zveza med vsebnostjo mangana in kalija. Na levem grafu je prikaz za vse analizirane vzorce medu. Zveza med temi parametromi pri vseh vrstah medu je monotona in statistično značilna, r_s znaša 0,812. To pomeni, da višja kot je vsebnost K, višja je tudi vsebnost Mn, vendar zveza ni linearна, kaže se le trend naraščanja. Iz levega grafa je razvidno, da pri kostanjevem medu prihaja do odstopanj zaradi izredno visokih

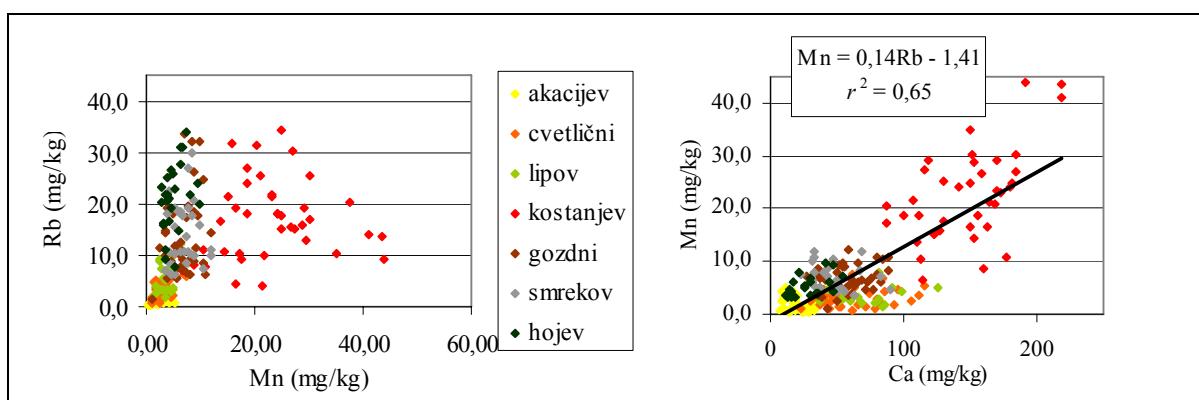
vsebnosti mangana. Zaradi tega smo pri nadaljnji primerjavi to vrsto medu izpustili iz obravnave. Ugotovili smo, da je zveza med vsebnostjo K in Mn pri vseh ostalih obravnavanih vrstah medu linearna in jo lahko opišemo z enačbo premice, ki je predstavljena na desnem grafu na sliki 19. Mangan in kalij nimata podobnih kemijskih ali fizikalnih lastnosti, zato sklepamo, da je njuna statistična povezanost posledica hkratne prisotnosti teh dveh elementov v neki organski spojini. Torej, zveza med Mn in K je odvisna od nekega nam nepoznanega vpliva.



Slika 19. Zveza med vsebnostjo Mn in K za vse vrste slovenskega medu (levo) in za vse vrste razen kostanjevega medu (desno)

Figure 19. Correlation between Mn and K content for all Slovenian honey types (left) and for all types except chestnut (right)

Na sliki 20 je na levem grafu predstavljena zveza med vsebnostjo rubidija in mangana. Zveza med temi parametromi je monotona in statistično značilna, r_S znaša 0,709. To pomeni, da višja kot je vsebnost K, višja je tudi vsebnost Mn, kaže se le trend naraščanja. Linearna zveza med manganom in kalcijem je predstavljena na desnem grafu na sliki 20. Koeficient korelacije znaša 0,806, iz tega pa sledi, da je 65 % variabilnosti Mn pojasnjeno z variabilnostjo Ca. Vsebnost Mn ni odvisna od vsebnosti Ca. Narava njune povezanosti ni jasna, saj ta dva elementa nista kemijsko sorodna. Verjetno je statistična povezava posledica nepoznanega vpliva.



Slika 20. Zvezi med vsebnostjo Rb in Mn (levý) in med vsebnostjo Mn in Rb (pravý) v medu slovenskega porekla

Figure 20. Correlation between Rb and Mn content (left) and between Mn and Rb (right) in honey of Slovenian origin

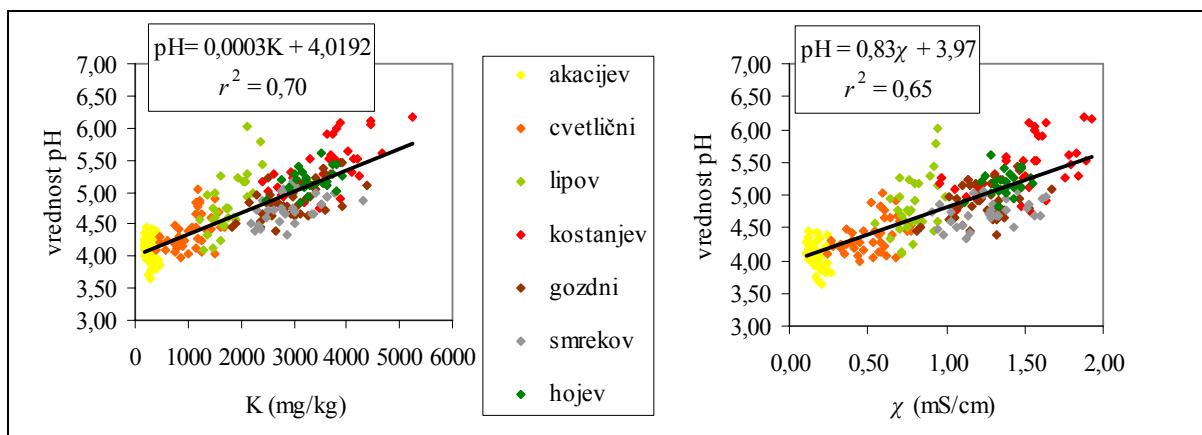
5.1.3.3 Zveze med vsebnostjo pepela in električno prevodnostjo na eni ter vsebnostjo K in Rb na drugi strani

V medu je od vseh elementov največ kalija. Zaradi tega ta element prispeva večinski delež k vsebnosti skupnega pepela v medu in k višji električni prevodnosti. Ugotovili smo že, da je vsebnost rubidija povezana z vsebnostjo kalija. S tem je pojasnjena tudi zveza med Rb na eni in vsebnostjo pepela ter χ na drugi strani.

5.1.3.4 Zveze med vsebnostjo pepela in K ter električno prevodnostjo na eni in vrednostjo pH na drugi strani

Vsebnost pepela in električna prevodnost medu sta odvisni od vsebnosti kalija. Vsi trije omenjeni parametri pa so v korelaciiji z vrednostjo pH. Grafično sta na sliki 21 predstavljeni le linearne korelacije med vrednostjo pH in vsebnostjo kalija ter med vrednostjo pH in električno prevodnostjo. Za zvezo med vsebnostjo pepela in vrednostjo pH sta podana le korelacijska koeficienta v preglednici 16. Iz slike 21 je razvidno, da je z večjo vsebnostjo K, višja je tudi vrednost pH medu. Ker vsebnost K zvišuje tudi električno prevodnost, je očitno, da z večanjem χ , narašča tudi pH. Enako je z vsebnostjo pepela.

Korelacijski koeficient je najvišji za prvo zvezo ($r = 0,833$), vrednost pH v povezavi z vsebnostjo kalija, in nekoliko manjši za zvezo med vrednostjo pH in χ ter še manjši za zvezo med vrednostjo pH in vsebnostjo pepela ($r = 0,807$ za par pH- χ in $r = 0,775$ za par pH-pepel). To je logično, saj na druga dva parametra, vsebnost pepela in χ , vplivajo poleg vsebnosti K tudi drugi vzroki.



Slika 21. Zvezi med vrednostjo pH in vsebnostjo K (levo) ter med vrednostjo pH in električno prevodnostjo (desno) v medu slovenskega porekla

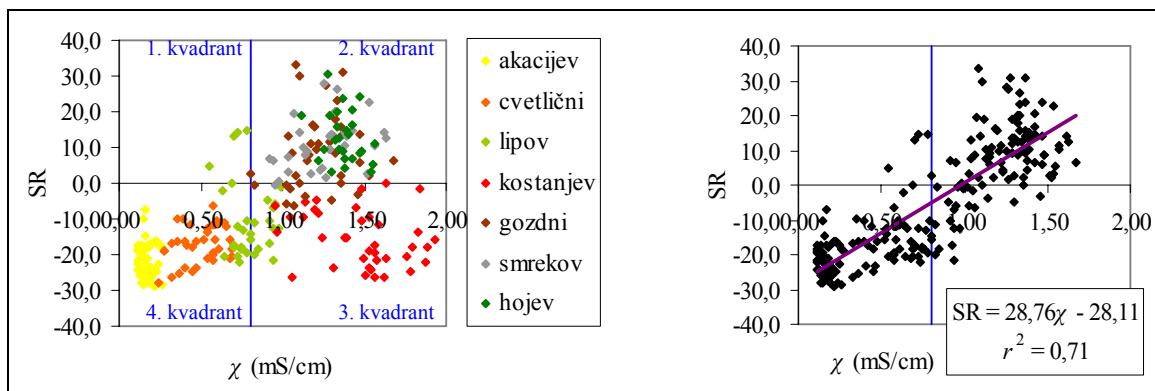
Figure 21. Correlations between pH value and content of K (left) and between pH value and electrical conductivity (right) in honey of Slovenian origin

Ugotovili smo, da vsebnost kislin ni v povezavi z vrednostjo pH, kar je na prvi pogled nerazumljivo. Razlog je v močno povečani puferni kapaciteti medu z večjo vsebnostjo elementov. Med, ki vsebuje več kalija, več skupnega pepela in ki ima posledično tudi višjo električno prevodnost ima višjo vrednost pH. Med z malo kalija, pepela in z nizko

električno prevodnostjo ima nizek pH, ker v tem medu ni prisotnih soli, ki bi imele visoko puferno kapaciteto.

5.1.3.5 Zveza med električno prevodnostjo in specifično rotacijo

Naslednja zanimiva zveza je med specifično rotacijo medu in χ . Ta povezava je predstavljena najprej na sliki 22, kjer so z različnimi barvami ponazorjeni vzorci različnih vrst medu. Opazno je, da smo lahko nekatere vrste uvrstili v povsem določene kvadrante, ki so na sliki omejeni z mejo med pozitivno in negativno vrednostjo SR ter mejo 0,8 mS/cm pri χ , ki je prikazana z modro pokončno črto. Prvi kvadrant je v pozitivnem območju SR in ima vrednosti χ pod mejo 0,8 mS/cm. Naslednji kvadranti sledijo prvemu v smeri urinega kazalca. Akacijev in cvetlični med smo uvrstili v 4. kvadrant, kostanjev med v 3. kvadrant, gozdni, smrekov in hojev med pa v 2. kvadrant. Lipov med je po tej razvrstitvi izjema, saj ga najdemo tako v 1., kot tudi v 3. in 4. kvadrantu.



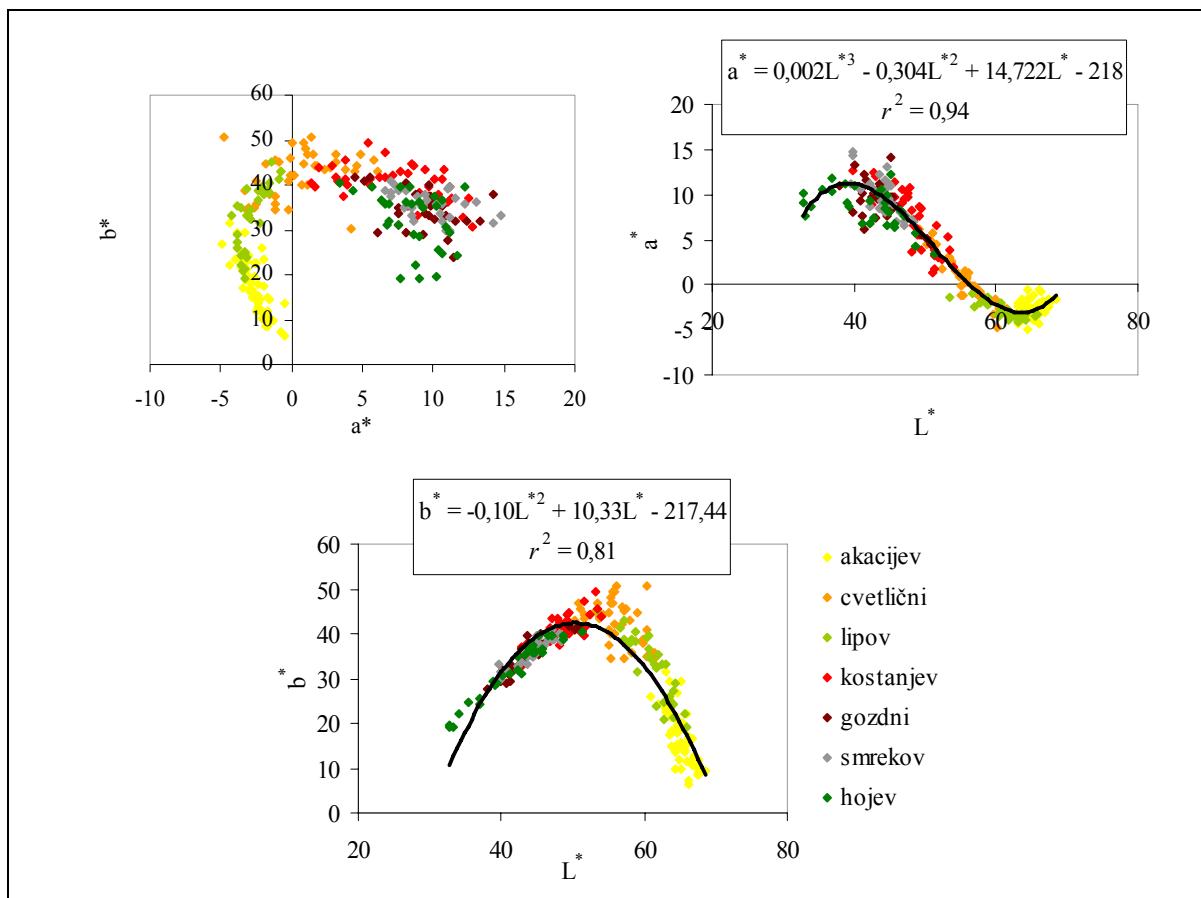
Slika 22. Zveza med specifično rotacijo in električno prevodnostjo za vse analizirane vzorce medu vključno s kostanjevim (levo) in brez (desno)

Figure 22. Correlation between specific rotation and electrical conductivity according for all analysed honey types including chestnut (left) and without it (right)

Glede na porazdelitev vzorcev na levem grafu na sliki 22 lahko rečemo, da točke, ki predstavljajo vzorce kostanjevega medu motijo pri ugotavljanju linearne povezanosti med SR in χ . Na sliki 24 smo kostanjev med izpustili in obravnavali le preostale vrste medu. Dobljena korelacija med SR in χ je močna, saj je determinacijski koeficient enak 0,71, in statistično značilna pri $p < 0,05$. Matematičen opis te zveze je predstavljen na desnem grafu na sliki 22. Izvor te korelacije ni jasen, saj je SR odvisna od razmerja med levo- in desnosučnimi ogljikovimi hidrati, χ pa v razredčeni raztopini medu predvsem od vsebnosti elementov in kislin v medu. Vsekakor pa je ta zveza precej uporabna za ločevanje medu glede na botanični izvor, saj so vsaj 3 vrste medu (akacijev, cvetlični in kostanjev) s tem dvojno parametrom dobro opredeljene.

5.1.3.6 Zveze med parametri barve

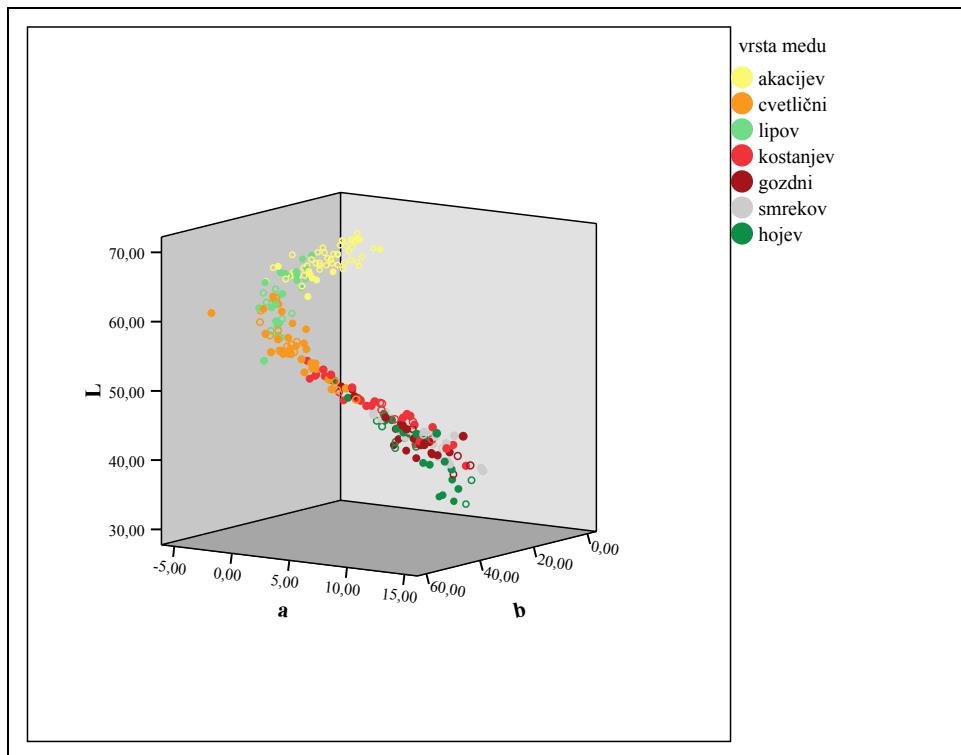
Barvo medu smo določali po sistemu CIE, kjer opredelimo posamezne komponente barve s tremi parametri, L^* , a^* in b^* . Zveze med temi tremi parametri so predstavljene na sliki 23, kjer so z različnimi barvami označeni vzorci posameznih vrst medu.



Slika 23. Zveze med parametri barve, L^* , a^* in b^* , za vse analizirane vzorce slovenskega medu
Figure 23. Correlations between colour parameters, L^* , a^* and b^* , for all analysed Slovenian honey samples

Že na prvi pogled je bilo jasno, da zveze med temi parametri niso linearne, kar smo potrdili s statističnim testom. Zveza med a^* in b^* ni matematično opisljiva. Drugi dve zvezi sta polinomski, precej močni in statistično značilni pri $p < 0,05$. Matematična modela teh zvez sta predstavljena na sliki 23. Zveza med L^* in a^* je polinom 3. stopnje, zveza med L^* in b^* pa polinom 2. stopnje.

Zveza med vsemi tremi parametri barve hkrati je najbolje predstavljena na sliki 24, kjer v tridimenzionalnem prostoru vidimo spiralno razporeditev vzorcev medu glede na vse tri parametre barve, L^* , a^* in b^* .

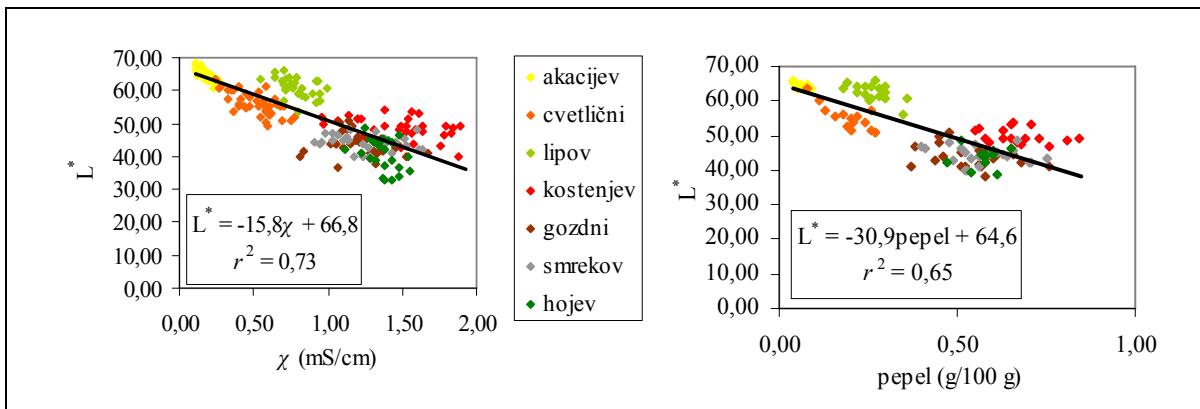


Slika 24. Zveza med parametri barve predstavljena v 3D prikazu za vse analizirane vzorce medu slovenskega porekla

Figure 24. Correlation among colour parameters in 3D view for all analysed honey samples of Slovenian origin

5.1.3.7 Zveze med parametrom barve L^* in a^* na eni strani ter vsebnostjo pepela, električno prevodnostjo in vsebnostjo K ter Rb na drugi strani

Spodaj na sliki 25 sta grafično predstavljeni linearne zveze med parametrom barve L^* in električno prevodnostjo ter vsebnostjo pepela. Obe zvezi sta negativni, kar pomeni, da več kot je v medu mineralnih snovi (višja vsebnost pepela in višja χ), bolj je med temen (nižja vrednost L^*). Koreacijska koeficienta sta v obeh primerih precej visoka ($r = -0,852$ za zvezo $\chi-L^*$ in $r = -0,852$ za zvezo pepel- L^*). Zveza vsebinsko ni povsem jasna, saj vsebnost elementov v medu ne vpliva neposredno na barvo medu oziroma njegovo temnost. Možno je, da so elementi prisotni v pigmentih, ki dajejo barvo medu. Če je več pigmentov, je med temnejši in vsebuje več elementov. O vsebnosti posameznih pigmentov v medu še ni bilo veliko raziskanega in v sklopu te disertacije ne bomo podrobneje obravnavali zanimivega opažanja.

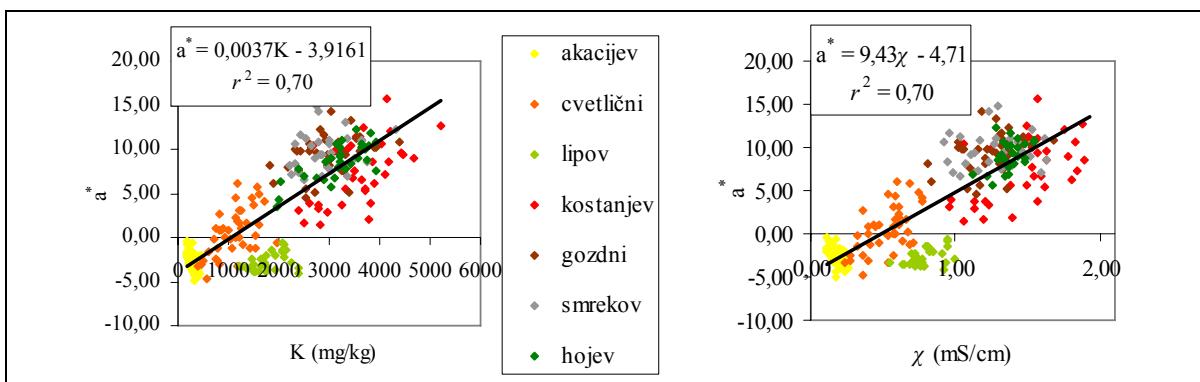


Slika 25. Zvezi med L^* in električno prevodnostjo (levo) ter med L^* in vsebnostjo pepela (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu

Figure 25. Correlations between L^* and electrical conductivity (left) and between L^* and total ash content (right) for all analysed Slovenian honey samples

Ugotovili smo že, da sta vsebnosti kalija in rubidija povezani ter da sta vsebnost pepela in električna prevodnost medu odvisni od vsebnosti kalija. Iz tega sledi, da je pravilno tudi sklepanje, da na svetlost medu poleg vsebnosti pepela in električne prevodnosti vplivata tudi vsebnost K in Rb. Korelacijska koeficienta za ti dve linearni zvezi znašata -0,848 za zvezo med K in L^* ter -0,751 za zvezo med Rb in L^* .

Statistično značilne in močne so se izkazale tudi zveze med vsebnostmi K, Rb, pepela in električno prevodnostjo na eni strani in parametrom a^* na drugi strani. Vse omenjene zveze so lineарne. Zvezi med parametrom a^* in vsebnostjo kalija ter električno prevodnostjo sta prikazani na sliki 26, za drugi dve zvezi pa so le podani korelacijski koeficienti v preglednici 16. Tudi te zveze pomensko niso jasne, mogoče gre povezava preko v medu prisotnih pigmentov, ki dajejo rdečo barvo. Več kot je teh pigmentov, več je K, Rb in pepela, višja je električna prevodnost in višje so vrednosti parametra a^* , ki predstavlja rdečo komponento barve. Torej je med bolj intenzivno rdeč.

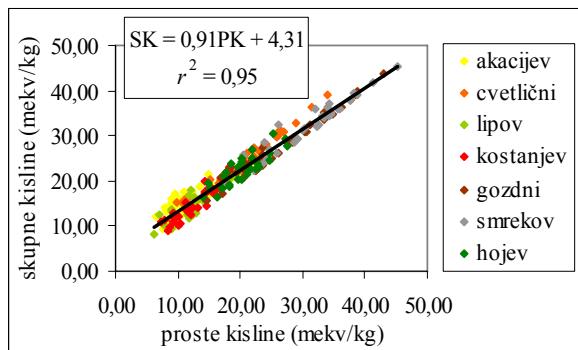


Slika 26. Zvezi med parametrom a^* in vsebnostjo K (levo) ter parametrom a^* in električno prevodnostjo (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu

Figure 26. Correlations between parameter a^* and content of K (left) and between parameter a^* and electrical conductivity (right) for analysed Slovenian honey samples

5.1.3.8 Regresija med vsebnostjo skupnih in prostih kislin

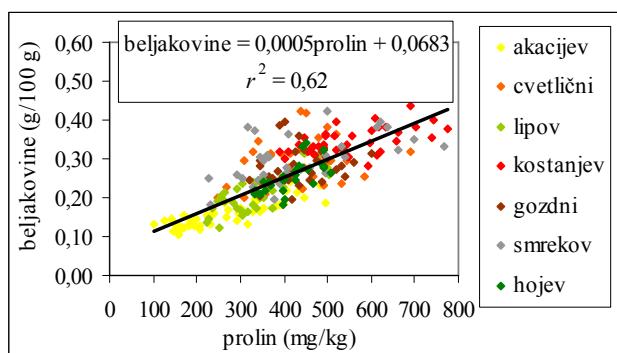
Zveza med vsebnostjo skupnih in prostih kislin je logična in izvira iz določanja skupnih kislin. Le-te določimo posredno preko vsote vsebnosti prostih kislin in vsebnosti laktonov. Zveza med SK in PK je linearja in je grafično predstavljena na sliki 27. Vidimo, da je koeficient korelacije visok, znaša 0,976, kar pomeni, da je variabilnost vsebnosti skupnih kislin v 95 % pojasnjena z vsebnostjo prostih kislin.



Slika 27. Regresija med vsebnostjo skupnih in prostih kislin v vzorcih slovenskega medu
Figure 27. Regression between contents of total and free acids in Slovenian honey samples

5.1.3.9 Zveze med vsebnostjo beljakovin in proolina ter distaznim številom

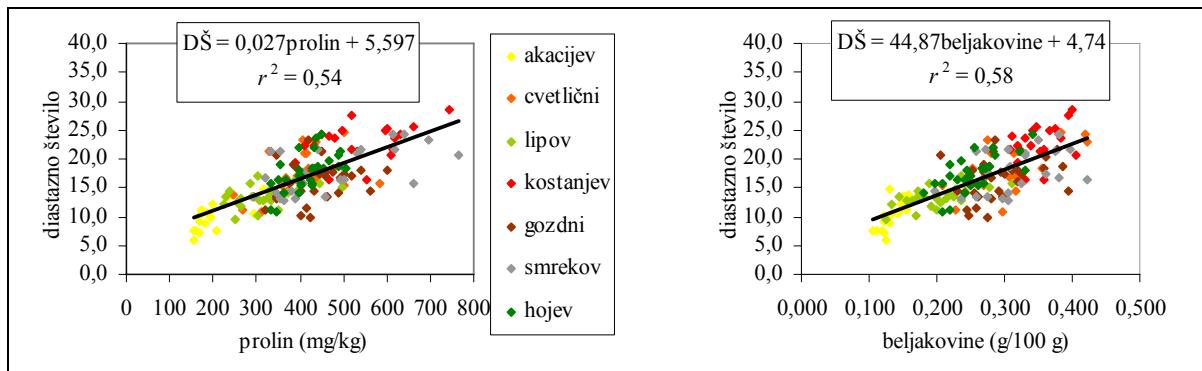
Prolin je aminokislina, ki je od vseh aminokislin v medu največ. Pri iskanju značilnih in močnih korelacij smo ugotovili, da obstaja tudi regresija med vsebnostjo prolina in beljakovin v medu. Regresija je grafično in matematično predstavljena na sliki 28. Vsebnost beljakovin je odvisna, vsebnost prolina pa neodvisna spremenljivka. Variabilnost vsebnosti beljakovin je v 62 % pojasnjena z vsebnostjo prolina. Povezava je srednje močna in statistično značilna pri 0,05 stopnji tveganja.



Slika 28. Regresija med vsebnostjo beljakovin in proolina v vzorcih slovenskega medu
Figure 28. Regression between protein and proline content in Slovenian honey samples

Statistično značilna in srednje močna je tudi zveza med diastaznim številom na eni strani in vsebnostjo prolina in beljakovin na drugi. Obe zvezi sta pozitivni in grafično ter matematično predstavljeni na sliki 29. Zvez med omenjenimi parametri vsebinsko ne

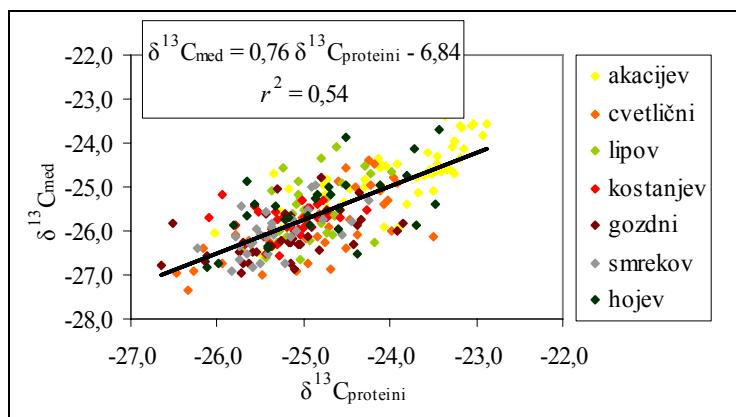
znamo pojasniti. Sklepamo pa, da encim diastaza doprinaša k skupni vsebnosti beljakovin, saj so tudi encimi beljakovine.



Slika 29. Zvezi med diastaznim številom in vsebnostjo prolina (levo) ter diastaznim številom in vsebnostjo beljakovin (desno) za vse analizirane vzorce slovenskega medu
Figure 29. Correlations between diastase number and proline content (left) and diastase number and protein content (right) for all analysed Slovenian honey samples

5.1.3.10 Regresija med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$

Zveza med vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ je pozitivna, kot je razvidno s slike 30, statistično značilna pri $p < 0,01$ in srednje močna, kar vidimo iz determinacijskega koeficiente, ki znaša 0,54. Proteini predstavljajo v medu eno izmed manjših komponent, ki vsebuje ogljik. Z določanjem vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu tako zajamemo tudi vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v proteinih, zato je vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ odvisna, vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ pa neodvisna spremenljivka. V takšnem razmerju sta ta dva parametra predstavljena na sliki 30. Ker je proteinov v medu pod 0,5 % in ker v medu prevladujejo ogljikovi hidrati, ki so v tem primeru glavni vir C izotopov, vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ ni močno odvisna od $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$, kar je vidno tudi v majhni vrednosti determinacijskega koeficiente, ki znaša le 0,54. Povezanost med temi parametromi pa seveda obstaja, kar so ugotovili tudi drugi raziskovalci.



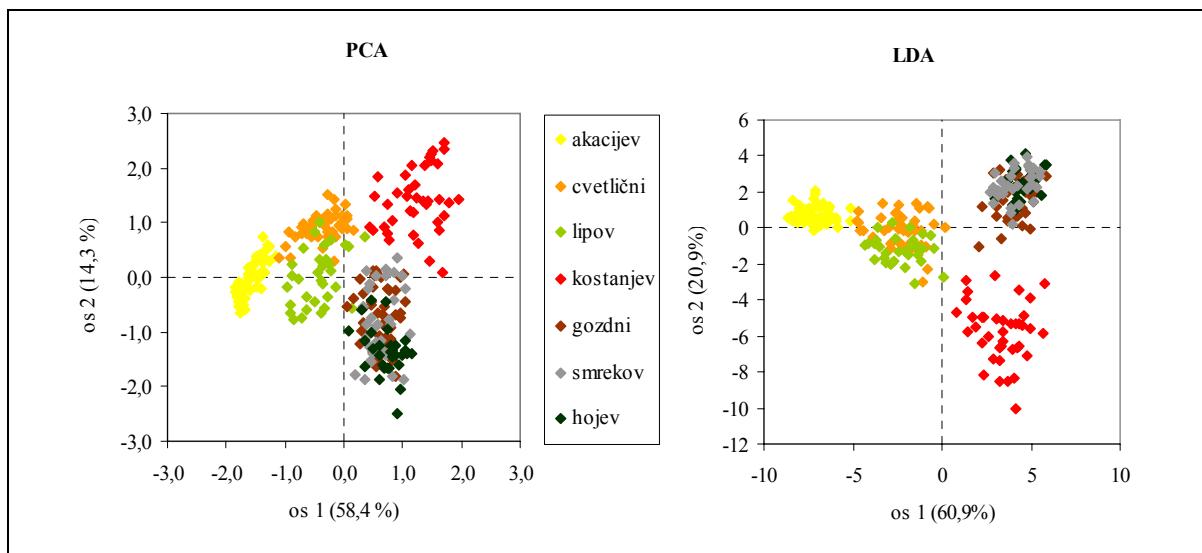
Slika 30. Regresija med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ v vzorcih medu slovenskega porekla
Figure 30. Regression between $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteins}}$ in honey samples of Slovenian origin

White in Winters (1989) sta tudi določila zvezo med tema parametrom, vendar sta obrnila vrstni red spremenljivk, navajata namreč zvezo: $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}} = 0,756 \delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - 5,67$, determinacijski koeficient pa je znašal 0,75. Naš rezultat je primerljiv z njunim, saj je zveza med tema parametrom po naših ugotovitvah enaka: $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}} = 0,71 \delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - 6,64$. Naklona teh dveh premic sta skladna, medtem ko navedba Giraudon in sod. (2000) po izračunanem naklonu zveze med vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ močno odstopa, kajti navajajo naklon 0,958 za akacijev med in naklon 0,96 za sivkin med. Poleg tega po njihovih ugotovitvah ta zveza ne obstaja pri hojevem medu, kjer je bil korelacijski koeficient med obravnavanima parametrom le 0,11. S slike 30 je vidno, da bi bila zveza med vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ močnejša v primeru določenih vrst medu (smrekov in akacijev). Vzorci akacijevega medu so predstavljeni z rumenimi pikami in ležijo bližje premici, kot nekateri drugi vzorci, ki so bolj razpršeni.

5.1.4 Razlike med posameznimi vrstami medu

Razlike v posameznih analiziranih parametrih so predstavljene v poglavjih, ki obravnavajo posamezne skupine podatkov, elementno izotopsko sestavo ter osnovne fizikalnokemijske parametre. Navedeno je, da smo s Kruskal-Wallisovim testom dokazali obstoj statistično značilnih razlik v vsebnostih vseh analiziranih elementov (preglednici 10 in 11), razmerjih naravnih stabilnih izotopov (preglednica 12) in tudi v vseh analiziranih fizikalnokemijskih parametrih (preglednici 13 in 14).

Dobljene osnovne podatke o elementni in izotopski sestavi ter fizikalnokemijskih parametrih vseh vzorcev medu smo uporabili za razvrščanje vzorcev v skupine s pomočjo statističnih metod PCA in LDA. Najprej smo uporabili test PCA (priloga L1). Predtesta, Kaiser-Meyer-Olkinova mera in Bartletov test sta pokazala, da smemo nadaljevati s statistično obdelavo. Za test smo uporabili le naslednje parametre: χ^2 , vrednost pH, DN, vsebnost pepela, prolina, beljakovin, vrednost parametrov L^* , a^* in b^* , specifično rotacijo, vsebnost Cl, K, Ca, Mn in Rb, saj smo z njimi dobili najboljšo razdelitev vzorcev glede na vrsto. S tremi osmi smo pojasnili 80,8 % variabilnosti podatkov. Prva os je pojasnjevala 58,4 %, druga 14,3 % in tretja 8,0 %. Rezultati analize PCA, predstavljeni na sliki 1 in 2, ki skupaj pojasnita 72,7 % variabilnosti vhodnih podatkov, so grafično predstavljeni na sliki 31, levo. Vidno je, da se vzorci akacijevega in kostanjevega medu dobro ločijo od vseh ostalih vzorcev. Vzorci cvetličnega in lipovega medu so v eni skupini, saj so nekateri vzorci razporejeni mešano. Vzorci gozdnega, smrekovega in hojevega medu so razporejeni v eni skupini in se tako ne ločijo med seboj, se pa ločijo od drugih vrst medu. Zelo podoben rezultat smo dobili z metodo LDA (priloga L2 in slika 31, desno), le da smo tu s prvo osjo pojasnili 60,9 %, z drugo pa 20,9 %, kar skupaj znese 81,8 % variabilnosti osnovnih podatkov in to je bolje kot s tremi osmi pri metodi PCA. Pri metodi LDA smo kot vhodne podatke uporabili vse analizirane parametre. Razlikovanje med vrstami medu je temeljilo v največji meri na podatkih o električni prevodnosti, vrednostih pH, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ ter specifični rotaciji, vsebnosti pepela, kalija, rubidija, kalcija in mangana ter parametrih barve L^* in b^* .



Slika 31. Razvrstitev posameznih vzorcev slovenskega medu glede na vrsto s pomočjo metod PCA (levo) in LDA (desno)

Figure 31. Distribution of Slovenian honey samples according to their type with the PCA (left) and LDA (right) methods

Zanimala nas je tudi možnost uvrščanja v skupine – klasificiranje (priloga L3). Test smo izvedli s programom StatistiXL in ugotovili, da je z vsemi analiziranimi parametri možno uvrstiti neznan vzorec medu v posamezno vrsto. Rezultati tega testa so prikazani v preglednici 17. Vzorce akacijevega, lipovega in kostanjevega medu smo uspeli povsem pravilno uvrstiti (100 %), medtem ko so bili slabši rezultati pri cvetličnem medu (97,7 % pravilno) in medovih iz mane, vzorce gozdnega medu smo pravilno uvrstili le v 72,5 %, vzorce smrekovega medu smo pravilno uvrstili v 75 % in vzorce hojevega medu v 90 %. Skupno je bila pravilna uvrstitev vzorcev v 91,5 odstotkih primerov. Sklepamo, da je tako dober rezultat, ker smo imeli le tipične predstavnike posamezne vrste medu in da bi bil rezultat uvrščanja mnogo slabši, če bi imeli vzorce medu, ki bi bili mešanica dveh ali celo večih vrst medu.

Preglednica 17. Uvrščanje v skupine glede na vrsto medu (število vzorcev)
Table 17. Classification according to honey type (number of samples)

5.1.5 Vpliv leta na sestavo različnih vrst medu

Da bi preverili vpliv leta na sestavo medu, smo izračunali povprečja po letnikih znotraj posameznih vrst medu. Vsi podatki so predstavljeni v prilogah L1 do L5. Rezultate testa ANOVA, *t*-testa in neparametričnih testov smo podajali le v primerih, ko je bila statistična značilnost pod mejno vrednostjo ($p < 0,05$).

Akacijev med (*Robinia pseudoacacia* L.) različnih letnikov se zelo razlikuje, kar je vidno v prilogi L1. Statistično značilne razlike, ugotovljene s testom ANOVA (pri $p < 0,05$) so pri vrednosti pH, diastaznem številu, svetlosti (parameter L^*) in specifični rotaciji ter vsebnosti laktonov, saharoze, beljakovin in rubidija. Kruskal-Wallisov test poleg omenjenih razlik najde še značilne razlike v električni prevodnosti, vsebnosti pepela, skupnih in prostih kislin, proline, klora, kalija in mangana, parametrih barve a* in b* ter razmerju C izotopov v proteinih ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$) in razmerju N izotopov ($\delta^{15}\text{N}$). Ta test ugotovi značilne razlike pri $p < 0,05$ pri vseh parametrih, razen vsebnosti S in Ca ter razmerju ogljikovih izotopov v medu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$). Razlike med letniki 2004, 2005 in 2006 so zelo očitne. Akacijev med letnika 2004 se od drugih dveh letnikov razlikuje po manjši vsebnosti saharoze in večji vsebnosti rubidija. Letnik 2005 se od drugih dveh analiziranih letnikov razlikuje po nižji vrednosti pH in višji specifični rotaciji. Akacijev med letnika 2006 pa se od drugih dveh letnikov po naših ugotovitvah razlikuje po višji vrednosti pH, večji vsebnosti laktonov, manjši vsebnosti beljakovin in višji vrednosti parametra L^* , kar pomeni, da je v povprečju občutno svetlejši. Sklepamo, da je akacijev med letnik 2006 bolj čist, v pomenu da vsebuje manj nektarja iz drugih rastlin. To je vidno predvsem iz zelo nizke povprečne vrednosti električne prevodnosti tega letnika. Pri drugih dveh letnikih je ta parameter višji, čeprav še vedno v mejah značilnosti za akacijev med.

Cvetlični med letnikov 2004, 2005 in 2006 se tudi razlikuje v več parametrih, kar je predstavljeno v prilogi L1. Test ANOVA je izpostavil vsebnost skupnih in prostih kislin, proline in cinka, svetlost (parameter barve L^*), razmerje C izotopov v proteinih ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$) in razmerje N izotopov ($\delta^{15}\text{N}$). Kruskal-Wallisov test je manj občutljiv in manj natančen in zato najde več razlik. Cvetlični med se po rezultatih tega testa razlikuje še v vsebnosti saharoze, žvepla, kalcija in mangana ter parametru barve b*. Cvetlični med iz leta 2004 ima nižje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ kot med drugih analiziranih letnikov. Cvetlični med letnika 2005 ima večjo vsebnost skupnih kislin, nižjo vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in višjo vrednost $\delta^{15}\text{N}$ kot med iste vrste iz drugih dveh let. Cvetlični med iz leta 2006 ima v povprečju značilno manjšo vsebnost skupnih in prostih kislin kot med letnikov 2004 in 2005. Cvetlični med je po izvoru nektarja mešan med, saj nektar izvira iz različnih cvetov (travnische rože, gozdna podrast, cvetoče drevje). Zaradi tega so lahko vzorci cvetličnega medu zelo različni. Vpliv letnika tu ni mogoče natančno definirati, saj so opažene razlike lahko posledica različnega izvora surovine in to ni nujno povezano z vplivom vremena, torej letnikom.

Lipov med (*Tilia* spp.) smo imeli iz vseh treh let, vendar je bil iz leta 2005 le en vzorec. V tem letu zaradi vremenskih razmer ni bilo medenja lipe. Ni bilo niti veliko nektarja, niti se ni pojavila lipova mana. Zaradi tega v tem letu skoraj ni bilo možno najti čistega lipovega medu. Zaradi premajhnega števila vzorcev smo tako iz primerjave vpliva leta na lastnosti lipovega medu izločili leto 2005 ter primerjali le vzorce letnikov 2004 in 2006, kar je prikazano v prilogi L2. Uporabili smo *t*-test (parametrični test) in Wilcoxon-Mann-Whitneyev test (neparametrični test). S prvim testom smo z verjetnostjo, večjo od 95 %,

dokazali statistično značilne razlike pri električni prevodnosti, vrednosti pH, vsebnosti laktonov, prostih kislin, beljakovin, klora, kalija, kalcija in mangana. Neparametrični test je poleg teh parametrov izpostavil še značilno razliko v vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$. Lipov med letnik 2004 ima tako nižjo prevodnost, nižjo vrednost pH, manjšo vsebnost laktonov, beljakovin, klora, kalija in kalcija, večjo vsebnost prostih kislin in mangana, je bolj svetel (višja vrednost parametra L^*), je manj rumen (nižja vrednost b^*) in ima nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$. Iz tega lahko sklepamo, da je v lipovem medu iz leta 2004 prisotnega več lipovega nektarja kot v medu iz leta 2006. Lipov med je po izvoru tako iz nektarja kot tudi iz mane in to se odraža na fizikalnokemijskih lastnostih te vrste medu.

Kostanjev med (*Castanea sativa* Mill.) je vrsta medu, ki je zelo občutljiva na vremenske razmere. Kostanj namreč ne medi med dežjem in kadar se dolgotrajne padavine pojavijo ravno v času cvetenja kostanja, sledi slaba letina ali pa te vrste medu v tem letu sploh ni. Analizirali smo kostanjev med vseh treh letnikov in primerjavo predstavili v prilogi L3. S testom ANOVA ($p < 0,05$) smo ugotovili, da se letniki med sabo statistično značilno razlikujejo v električni prevodnosti, v vsebnosti pepela, prolina, kalija in kalcija, v vseh parametrih barve in v vrednostih $\delta^{15}\text{N}$. S Kruskal-Wallisovim testom smo opazili tudi značilne razlike v specifični rotaciji in vsebnosti mangana. Kostanjev med iz leta 2004 je imel nižje vrednost $\delta^{15}\text{N}$. Med iz leta 2005 je imel značilno nižjo električno prevodnost, nižje diastazno število, manjšo vsebnost kalija in nižjo vrednost parametra barve a^* (je manj rdeč) kot med iz drugih dveh analiziranih letnikov. Iz tega sklepamo, da je bila v letu 2005 slabša letina, da je bil kostanjev med slabše kakovosti in da je bil mešan z drugim nektarjem. Kostanjev med letnik 2006 je bil v nekaterih parametrih podoben letniku 2004, vendar se je od obeh drugih analiziranih letnikov razlikoval po večji vsebnosti kalcija, manjši svetlosti (nižji parameter L^*), višji vrednosti parametra a^* in nižji vrednosti parametra b^* . Iz tega sklepamo, da je bilo v tem letu v kostanjevem medu prisotne nekoliko več mane iglavcev kot v letu 2004.

Gozdni med smo vzorčili v vseh letih, saj je nabor mane, ki sestavlja ta med, izredno širok. Če ene vrste mane ni, se to nadomesti z drugimi. Zaradi tega je ta skupina medov lahko izredno raznolika. Analizirani vzorci medu so bili iz vseh treh obravnavanih let. Primerjava je prikazana v prilogi L4. S parametričnim testom (ANOVA pri $p < 0,05$) smo ugotovili obstoj statistično značilnih razlik v vrednosti pH, vsebnosti saharoze, prolina in žvepla. Neparametrični test je poleg omenjenih parametrov pokazal še značilne razlike v vsebnostih skupnih in prostih kislin ter laktonov. Gozdni med iz leta 2004 je vseboval značilno manj prolina ter več žvepla kot med iste vrste iz drugih dveh analiziranih letnikov. Med iz leta 2005 se ni v nobenem parametru značilno razlikoval od drugih letnikov hkrati. Opazne pa so razlike med letoma 2005 in 2004 ter tudi med letoma 2005 in 2006. Gozdni med iz leta 2006 je imel značilno višjo vrednost pH in je vseboval manj saharoze kot druga dva letnika.

Smrekov med je manin med, kjer prevladuje mana ene rastlinske vrste, navadne smreke (*Picea abies* L.). Analizirali smo vzorce iz vseh treh obravnavanih let, čeprav je bilo v letu 2006 precej manj vzorcev, le 5. Primerjava je prikazana v prilogi L4. S pomočjo ANOVE smo ugotovili, da se letniki med sabo statistično značilno razlikujejo po električni prevodnosti, vsebnosti skupnih in prostih kislin, saharoze, beljakovin, žvepla in kalcija. Kruskal-Wallisov test je pokazal tudi značilne razlike v diastaznem številu, vsebnosti

prolina in razmerju N izotopov ($\delta^{15}\text{N}$). Smrekov med iz leta 2004 je imel višjo električno prevodnost, manjšo vsebnost beljakovin in večjo vsebnost žvepla, kot istovrstni med iz drugih dveh analiziranih let. Letnik 2005 se ni hkrati značilno razlikoval od drugih dveh letnikov, opazne so le razlike med posameznimi pari (2004-2005 in 2005-2006). Smrekov med iz leta 2006 pa je po naših ugotovitvah vseboval manj skupnih in prostih kislin ter saharoze kot smrekov med iz drugih let.

Hojev med je, enako kot smrekov, manin med, prevladujoča mana tega medu izvira iz jelke (*Abies alba* Mill.). Medenje na tej rastlini se pojavlja v poletju in je dokaj odvisno od vremenskih razmer, saj je za pojav medenja potrebna ugodna klima za razvoj ustreznih insektov na jelki (zelena hojeva ušica, velika rjava hojeva ušica, brstna hojeva ušica, mali hojev kapar) (Šivic, 1998). Kadar to ni izpolnjeno, lahko ta paša popolnoma izostane in v takšnih pogojih ni hojevega medu. To se je zgodilo v letu 2005 in zato iz tega leta ni nobenega vzorca medu te vrste. Analizirali smo le letnika 2004 in 2006, kar je prikazano v prilogi L3, ter vzorce primerjali s pomočjo *t*-testa in Wilcoxon-Mann-Whitneyevega testa. Ugotovili smo, da lahko s 95 % zanesljivostjo trdimo, da obstajajo statistično značilne razlike med letnikoma v vrednosti pH, v vsebnostih laktonov, beljakovin, kalija in kalcija, v specifični rotaciji in parametru barve a^* ter v vrednostih $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$. Hojev med iz leta 2004 je imel nižjo vrednost pH, vseboval je manj laktonov, beljakovin, klora, kalija in kalcija ter več prostih kislin, saharoze in žvepla. Poleg tega je bil bolj svetel (višja vrednost parametra L^*), imel je višjo vrednost parametra b^* in nižja vrednost parametra a^* ter imel je nižji vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$. Iz tega sklepamo, da je bil letnik 2006 boljši, da je vseboval več hojeve mane kot med iz leta 2004, vendar se tu pojavlja dilema, kaj je pravi hojev med, saj je iz izkušenj čebelarjev znano, da so lastnosti hojevega medu odvisne od vrste in sorte insektov, ki izločajo mano na hoji (rdeča hojeva ušica proizvaja mano, ki daje bolj rdečkast med; zelena hojeva ušica pa mano, ki daje temnejši med z zelenim odsevom na površini). Možno je namreč, da je v večini let hojev med temno sive barve z zelenim odsevom na površini, ker je zelena hojeva ušica najpogostejši proizvajalec mane na hoji, včasih, ob obilnem razmahu rdeče hojeve ušice in/ali drugih insektov na hoji, pa se lastnosti hojevega medu zaradi tega lahko spremenijo.

Ugotavljamo, da so med posameznimi pridelovalnimi leti znotraj vrst medu precejšnje razlike, zato bo potrebno za omogočenje certificiranja in preverjanja pravilnosti deklariranja geografskega porekla osnovati veliko bazo podatkov, ki bo zajemala tako veliko vzorcev iz posameznih geografskih makroregij kot tudi iz veliko različnih let. Klimatski vplivi v posameznih letih imajo očitno velik vpliv na analizirane parametre medu.

Downey in sod. (2005) so primerjali cvetlični med iz dveh različnih letnikov in ugotovili razlike v vsebnosti laktonov, železa in cinka, vendar preverjanja niso preverili s statističnimi metodami. V predhodni slovenski raziskavi pa so Golob in sod. (2005) primerjali posamezne pare vzorcev medu, ki so bili iste vrste in popolnoma istega geografskega porekla (ista lokacija čebelnjaka). Ugotovili so razlike v vsebnosti klora, kalija, mangana in rubidija pri akacijevem medu, pri cvetličnem medu so bile razlike v vsebnosti kalcija, mangana, bromi in rubidija, pri hojevem medu pa so zasledili razlike v vsebnosti žvepla, kalija, kalcija in rubidija. S primerjavo vseh vzorcev medu dveh različnih letnikov, ne glede na vrsto, pa so ugotovili, da me letnikoma ni statistično značilnih razlik.

5.1.6 Značilnosti medu iz različnih geografskih pokrajin

V poglavju 2.3.1 z naslovom Regionalizacija Slovenije je slikovni prikaz delitve naše države na štiri makroregije. Na sliki 3 je prikazana razporeditev vzorcev medu po posameznih regijah. Vidno je, da vzorci niso enakomerno zastopani glede na geografsko poreklo in da se vse vrste medu niti ne pojavijo v vseh regijah. Podrobnejši zemljevidi so prikazani v prilogi C1. Vzorce medu smo tokrat primerjali le po njihovem geografskem poreklu in ne hkrati tudi po letu, saj bi za tako podrobno členitev potrebovali mnogo več vzorcev iz posameznih let in pokrajin.

V preglednicah 18 do 24 smo prikazali povprečja posameznih parametrov po geografskih regijah ločeno za posamezno vrsto medu. Razlike med regijami so precej majhne in statistično značilne le pri nekaterih parametrih, ki smo jim z namenom lažjega ločevanja nadpisali črkovno oznako, ki smo jo dobili z Duncanovim testom. Rezultate testa ANOVA, *t*-testa in neparametričnih testov smo podajali le v primerih, ko je bila statistična značilnost pod mejno vrednostjo ($p < 0,05$). V zadnjem stolpcu so rezultati neparametričnega testa razlikovanja med geografskimi izvorom, in sicer je bil v primeru, da se določena vrsta medu pojavi le v dveh regijah, uporabljen Wilcoxon-Mann-Whitneyev test. V primeru, da je neka vrsta medu prisotna v treh ali štirih regijah, pa Kruskal-Wallisov test (KW test).

Preglednica 18. Povprečja analiziranih parametrov akacijevega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 18. Averages of acacia honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test
			panonska	sredozemska		
akacijev	število vzorcev		22	30		
	električna prevodnost	mS/cm	0,162	0,178		
	pepel	g/100 g	0,06	0,07		
	pH		4,16	4,04		
	skupne kisline	mekv/kg	15,67	16,68		
	laktoni	mekv/kg	5,20 ^b	3,01 ^a	0,002	0,002
	proste kisline	mekv/kg	10,48	13,99		
	saharoza	g/100 g	2,24	2,42		
	DN		10,7	8,5		
	prolin	mg/kg	222	291		
	beljakovine	g/100 g	0,144	0,164		
	L*		65,95 ^b	64,62 ^a		
	a*		-2,68	-2,36		
	b*		15,82	17,26		
	specifična rotacija		-22,2	-20,5		
	S	mg/kg	46,7	46,0		
	Cl	mg/kg	89,2	103		
	K	mg/kg	261	286		
	Ca	mg/kg	15,4	18,5		
	Mn	mg/kg	1,65	15,4		0,022
	Rb	mg/kg	0,75	0,68		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-24,8	-24,8		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$	%	-23,9	-24,0		
	$\delta^{15}\text{N}$	%	2,7	3,1		

Akacijev med je bil prisoten le v treh regijah: sredozemski, panonski in dinarski. Iz slednje regije smo imeli le 3 vzorce, kar je premajhna skupina za sklepanje. Zaradi tega smo primerjali le akacijev med iz sredozemske in panonske regije (preglednica 18).

Parametrični *t*-test je pokazal, da se je akacijev med iz teh dveh regij statistično značilno razlikoval le v enem parametru, vsebnosti laktonov. Wilcoxon-Mann-Whitneyev neparametrični test je izpostavil poleg omenjenega parametra tudi vsebnost mangana. Akacijev med iz sredozemske makroregije vsebuje statistično značilno manj laktonov in več mangana kot akacijev med iz panonske makroregije.

V preglednici 19 so prikazane povprečne vrednosti analiziranih parametrov cvetličnega medu iz različnih geografskih pokrajin Slovenije.

Preglednica 19. Povprečja analiziranih parametrov cvetličnega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 19. Averages of multifloral honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije				ANOVA	KW test <i>p</i> < 0,05
			alpska	dinarska	panonska	sredozemska		
cvetlični	število vzorcev		11	6	18	8		
	električna prevodnost	mS/cm	0,547	0,480	0,541	0,576		
	pepel	g/100 g	0,18	/	0,24	0,22		
	pH		4,34	3,39	4,48	4,29		
	skupne kisline	mekv/kg	26,89	25,67	20,26	24,90		
	laktoni	mekv/kg	4,11	4,10	3,73	3,17		
	proste kisline	mekv/kg	21,50	21,57	16,59	22,15		
	saharozna	g/100 g	1,41	2,58	1,90	1,56		
	DN		18,9	/	17,2	22,8		
	prolin	mg/kg	430	467	406	518		
	beljakovine	g/100 g	0,294	0,257	0,294	0,338		0,041
	L*		55,72	55,40	56,19	55,90		
	a*		0,48	0,44	0,66	0,59		
	b*		44,69 ^b	37,86 ^a	42,65 ^b	41,61 ^{a,b}	0,049	0,041
	specifična rotacija		-16,5	-14,8	-17,3	-15,6		
	S	mg/kg	66,0	m.d.	60,5	26,4		
	Cl	mg/kg	270 ^b	166 ^a	276 ^b	299 ^b	0,032	
	K	mg/kg	1090	1070	1110	1220		
	Ca	mg/kg	59,6	54,8	56,8	77,3		
	Mn	mg/kg	3,06	3,80	2,81	3,34		
	Rb	mg/kg	2,65	4,16	2,52	3,48		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	‰	-26,2	-25,2	-25,8	-26,2		0,029
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	‰	-25,0	-24,5	-24,6	-25,4		
	$\delta^{15}\text{N}$	‰	2,2	2,6	1,8	2,5		

^{a,b} – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri *p* < 0,05

/ – ni podatka

m.d. – vrednost pod mejo detekcije

KW test – Kruskal-Wallisov test

Vzorci cvetličnega medu so izvirali iz vseh štirih regij, vendar porazdelitev vzorcev ni bila enakomerna, saj je bilo najmanj vzorcev (6) v dinarski regiji, največ (18) pa v panonski regiji. Z ANOVO smo ugotovili, da so statistično značilne razlike med medovi iz različnih

regij v parametru b^* barve medu in v vsebnosti klora. Cvetlični med iz dinarske regije ima nižjo vrednost parametra b^* , in v tem parametru se ta med razlikuje od cvetličnega medu iz alpske in panonske regije. Duncanov test je pokazal tudi, da cvetlični med iz dinarske regije vsebuje statistično značilno manj klora kot cvetlični med iz drugih regij. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa kažejo, da so statistično značilne razlike med cvetličnim medom iz različnih regij v vsebnosti beljakovin, barvi (parameter b^*) in v razmerju ogljikovih izotopov v medu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$). Zanimivo je, da ta test, ki je načeloma manj občutljiv kot ANOVA, ne izpostavi tudi vsebnosti klora. Razlika med rezultati testov izvira iz porazdelitve podatkov in narave statističnih testov, saj ANOVA primerja aritmetične sredine, Kruskal-Wallisov test pa vsoto rangov.

V preglednici 20 so prikazane le povprečne vrednosti analiziranih parametrov lipovega medu iz alpske in dinarske makroregije Slovenije, saj smo imeli iz panonske regije le dva in iz sredozemske regije le tri vzorce, kar je premajhno število vzorcev za sklepanje na lastnosti te vrste medu v teh dveh regijah.

Preglednica 20. Povprečja analiziranih parametrov lipovega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 20. Averages of lime honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije		<i>t</i> -test <i>p</i> < 0,05	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test <i>p</i> < 0,05
			alpska	dinarska		
lipov	število vzorcev		11	16		
	električna prevodnost	mS/cm	0,727	0,836	0,010	0,034
	pepel	g/100 g	0,23	0,30	0,017	0,035
	pH		4,80	4,99		
	skupne kisline	mekv/kg	15,43 ^a	14,57 ^a		
	laktoni	mekv/kg	1,79	2,87		
	proste kisline	mekv/kg	13,64	12,78		
	saharozna	g/100 g	1,30	1,45		
	DN		12,5	14,1		
	prolin	mg/kg	341 ^a	321 ^a		
	beljakovine	g/100 g	0,196	0,516		
	L*		61,07	60,30		
	a*		-2,78	-2,77		
	b*		30,68	34,38		
	specifična rotacija		-3,2	-14,8	0,020	0,027
	S	mg/kg	27,1	41,8		
	Cl	mg/kg	339	443	0,046	
	K	mg/kg	1670	1940	0,045	0,039
	Ca	mg/kg	63,6	72,0		
	Mn	mg/kg	2,86	3,70		
	Rb	mg/kg	4,04	6,53	0,016	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-25,6	-25,4		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-24,8	-25,0		
	$\delta^{15}\text{N}$	%	1,9	1,9		

^{a,b} – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri $p < 0,05$

Lipov med je zastopan v vseh makroregijah Slovenije, vendar je iz panonske in sredozemske regije skupaj le 5 vzorcev. Lipa v teh dveh regijah ni pogosta rastlinska vrsta

in to se odraža na številu vzorcev lipovega medu. S *t*-testom smo našli statistično značilne razlike med vzorci iz alpske in dinarske regije v električni prevodnosti in specifični rotaciji ter v vsebnosti pepela, žvepla, klora, kalija in rubidija. Wilcoxon-Mann-Whitneyev neparametrični test (preglednica 20) je izpostavil iste parametre razen vsebnosti klora in rubidija. Lipov med iz alpske makroregije ima nižjo električno prevodnost, vsebuje manj pepela, klora, kalija in rubidija ter ima višjo specifično rotacijo.

V preglednici 21 so prikazane povprečne vrednosti posameznih parametrov kostanjevega medu iz različnih geografskih pokrajin.

Preglednica 21. Povprečja analiziranih parametrov kostanjevega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 21. Averages of chestnut honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije			ANOVA	KW test <i>p < 0,05</i>
			alpska	dinarska	panonska		
kostanjev	število vzorcev		17	12	7		
	električna prevodnost	mS/cm	1,384	1,549	1,619		
	pepel	g/100 g	0,66	0,66	0,72		
	pH		5,28	5,61	5,39		
	skupne kisline	mekv/kg	15,11	14,55	15,14		
	laktoni	mekv/kg	2,13	2,88	2,24		
	proste kisline	mekv/kg	12,98	11,67	13,03		
	saharoza	g/100 g	1,84	1,94	0,95		
	DN		24,6	22,2	22,3		
	prolin	mg/kg	599 ^b	486 ^a	563 ^b	0,008	0,011
	beljakovine	g/100 g	0,352	0,344	0,338		
	L*		49,79 ^b	46,26 ^a	48,95 ^b	0,002	0,007
	a*		5,43 ^a	9,56 ^b	8,43 ^{a,b}	0,005	0,004
	b*		41,41 ^{a,b}	38,28 ^a	42,79 ^b	0,033	0,017
	specifična rotacija		-13,5	-17,2	-15,4		
	S	mg/kg	52,6	33,2	38,4		
	Cl	mg/kg	226	252	263		
	K	mg/kg	3290 ^a	3940 ^b	3790 ^{a,b}	0,019	0,020
	Ca	mg/kg	143	164	132		
	Mn	mg/kg	20,6	25,4	22,7		
	Rb	mg/kg	14,8 ^a	15,2 ^a	23,9 ^b	0,013	0,027
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	‰	-25,8	-25,8	-25,8		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	‰	-25,3	-25,1	-25,2		
	$\delta^{15}\text{N}$	‰	2,0	1,8	1,0		

^{a,b} – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri *p < 0,05*

KW test – Kruskal-Wallisov test

Kostanjev med je prisoten v vseh štirih regijah, vendar je v sredozemski redko zastopan in zaradi tega imamo analizirana le 2 vzorca kostanjevega medu iz te regije, zato smo to makroregijo izvzeli iz obravnave. Tudi v panonski regiji kostanjev med ni zelo pogost, a od tu imamo vsaj 7 vzorcev, medtem ko je iz alpske in dinarske regije 17 oziroma 12 vzorcev kostanjevega medu. Test ANOVA je pokazal, da se kostanjev med iz različnih regij razlikuje v naslednjih parametrih: v vsebnosti prolina, kalija in rubidija ter v barvi (parametri L*, a* in b*). S pomočjo Duncanovega testa smo ugotovili, da kostanjev med iz alpske regije vsebuje značilno manj rdeče komponente (nižja vrednost parametra a*) kot

kostanjev med iz dinarske in sredozemske regije. Ta test je pokazal tudi, da je kostanjev med iz dinarske regije značilno bolj temen (nižja vrednost parametra L^*) in da vsebuje manj prolina kot med iz drugih dveh regij. Kruskal-Wallisov test je izpostavil iste parametre kot ANOVA.

V preglednici 22 so prikazane povprečne vrednosti analiziranih parametrov gozdnega medu iz različnih geografskih pokrajin Slovenije.

Preglednica 22. Povprečja analiziranih parametrov gozdnega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 22. Averages of forest honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test <i>p</i> < 0,05
			alpska	dinarska		
gozdni	število vzorcev		27	13		
	električna prevodnost	mS/cm	1,230	1,226		
	pepel	g/100 g	0,56	0,45	0,022	0,018
	pH		4,77	5,08	0,000	0,000
	skupne kisline	mekv/kg	29,82	23,49	0,004	0,005
	laktoni	mekv/kg	0,64	2,11	0,000	0,007
	pr. kisline	mekv/kg	29,18	21,38	0,001	0,001
	saharoza	g/100 g	3,39	2,45	0,025	0,036
	DN		17,26	17,67		
	prolin	mg/kg	444	434		
	beljakovine	g/100 g	0,296	0,274		
	L^*		43,20	45,12		
	a^*		9,42	8,99		
	b^*		34,46	35,27		
	specifična rotacija		10,2	8,1		
	S	mg/kg	54,0	60,4		
	Cl	mg/kg	313	304		
	K	mg/kg	2950	2900		
	Ca	mg/kg	62,0	53,7		
	Mn	mg/kg	6,68	6,86		
	Rb	mg/kg	11,8	18,4	0,016	0,048
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-25,8	-25,2		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-25,6	-24,7		
	$\delta^{15}\text{N}$	%	0,4	1,4		

Vzorce gozdnega medu smo imeli le iz dveh regij, alpske in dinarske. Ta vrsta medu je sicer prisotna tudi v sredozemski in panonski regiji, vendar ni pogosta in ne dosega najvišjih ocen na senzoričnih ocenjevanjih, kar pomeni, da od tam ne izvirajo najbolj značilni predstavniki te vrste medu. S pomočjo Studentovega *t*-testa smo našli statistično značilne razlike med gozdnim medom iz alpske in dinarske regije v vsebnosti pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze in rubidija ter v vrednosti pH. Enake razlike med temi skupinama gozdnega medu je pokazal Wilcoxon-Mann-Whitneyev test. Med iz alpske regije vsebuje več pepela, skupnih in prostih kislin ter saharoze, vsebuje manj laktonov in rubidija ter ima nižjo vrednost pH.

V preglednici 23 so prikazane povprečne vrednosti posameznih parametrov smrekovega medu iz različnih geografskih pokrajin.

Preglednica 23. Povprečja analiziranih parametrov smrekovega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 23. Averages of spruce honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test
			alpska	dinarska		
smrekov	število vzorcev		24	8		
	električna prevodnost	mS/cm	1,221	1,418	0,018	0,012
	pepel	g/100 g	0,55	0,63		0,040
	pH		4,70	4,88		
	skupne kisline	mekv/kg	33,11	29,92		
	laktoni	mekv/kg	0,68	0,57		
	pr. kisline	mekv/kg	31,85	28,9		
	saharozna	g/100 g	3,05	3,56		
	DN		18,7	14,7	0,049	
	prolin	mg/kg	479	316	0,002	0,001
	beljakovine	g/100 g	0,309	0,272		
	L*		43,99	44,74		
	a*		9,87	9,51		
	b*		36,67	36,06		
	specifična rotacija		9,1	17,4	0,012	0,033
	S	mg/kg	63,21	80,9		
	Cl	mg/kg	326	310		
	K	mg/kg	2880	3140		
	Ca	mg/kg	48,8	36,5		
	Mn	mg/kg	6,67	8,29		
	Rb	mg/kg	14,0	13,6		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	‰	-26,1	-25,9		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	‰	-25,4	-25,0	0,037	
	$\delta^{15}\text{N}$	‰	1,2	0,6		

Smrekov med je prisoten le v alpski regiji, kjer prevladuje, in dinarski regiji. Iz prve regije imamo 24 vzorcev, iz druge pa le 8. Studentov *t*-test je pokazal, da so statistično značilne razlike med smrekovim medom iz obeh regij v električni prevodnosti, diastaznem številu, specifični rotaciji, vsebnosti prolina in razmerju ogljikovih izotopov v proteinih izoliranih iz medu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$). Wilcoxon-Mann-Whitneyev test je izpostavil skoraj iste parametre, izpustil je $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in dodal vsebnost pepela. Smrekov med iz alpske regije ima v primerjavi s smrekovim medom iz dinarske regije višjo električno prevodnost, višje vrednosti diastaznega števila, vsebuje več prolina, ima nižjo specifično rotacijo, nižje razmerje $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in vsebuje manj pepela.

V preglednici 24 so prikazane povprečne vrednosti vseh analiziranih parametrov hojevega medu iz različnih geografskih pokrajin Slovenije.

Preglednica 24. Povprečja analiziranih parametrov hojevega medu po geografskih makroregijah Slovenije

Table 24. Averages of fir honey parameters according to geographical macroregions of Slovenia

Vrsta medu	Parameter	Enota	Geografska makroregija Slovenije		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test
			alpska	dinarska		
hojev	število vzorcev		5	21		
	električna prevodnost	mS/cm	1,338	1,386		
	pepel	g/100 g	0,57	0,49		
	pH		5,18	5,11		
	skupne kisline	mekv/kg	20,53	22,73		
	laktomi	mekv/kg	0,47	2,62	0,015	0,022
	pr. kisline	mekv/kg	20,06	20,61		
	saharoza	g/100 g	4,39	2,76	0,004	0,005
	DN		15,0	18,3	0,037	0,022
	prolin	mg/kg	385	423		
	beljakovine	g/100 g	0,226	0,260		
	L*		45,55	41,16		0,045
	a*		7,54	8,74		
	b*		36,80	31,23		
	specifična rotacija	mg/kg	16,6	12,0		
	S	mg/kg	66,5	71,7		
	Cl	mg/kg	235	355		0,042
	K	mg/kg	3070	3190		
	Ca	mg/kg	20,4	37,4		
	Mn	mg/kg	5,38	4,95		
	Rb	mg/kg	20,9	22,1		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-25,8	-25,2		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-25,6	-24,7	0,016	0,012
	$\delta^{15}\text{N}$	%	0,4	1,4		

Hojev med je tako kot smrekov prisoten le v alpski in dinarski regiji, kjer prevladuje. Iz slednje regije je namreč kar 21 vzorcev, iz alpske pa le 5. S *t*-testom smo ugotovili, da razlike med hojevim medom iz ene in druge regije obstajajo v vsebnosti laktonov in saharoze, vrednosti diastaznega števila in razmerju ogljikovih izotopov v proteinih, izoliranih iz medu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$). Wilcoxon-Mann-Whitneyev test je poleg teh parametrov dodal še barvo (parameter L*) in vsebnost Cl. Hojev med iz dinarske regije tako vsebuje več laktonov in klora, manj saharoze, ima večjo diastazno aktivnost, je bolj temen (nižja vrednost parametra L*) in ima nižje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$.

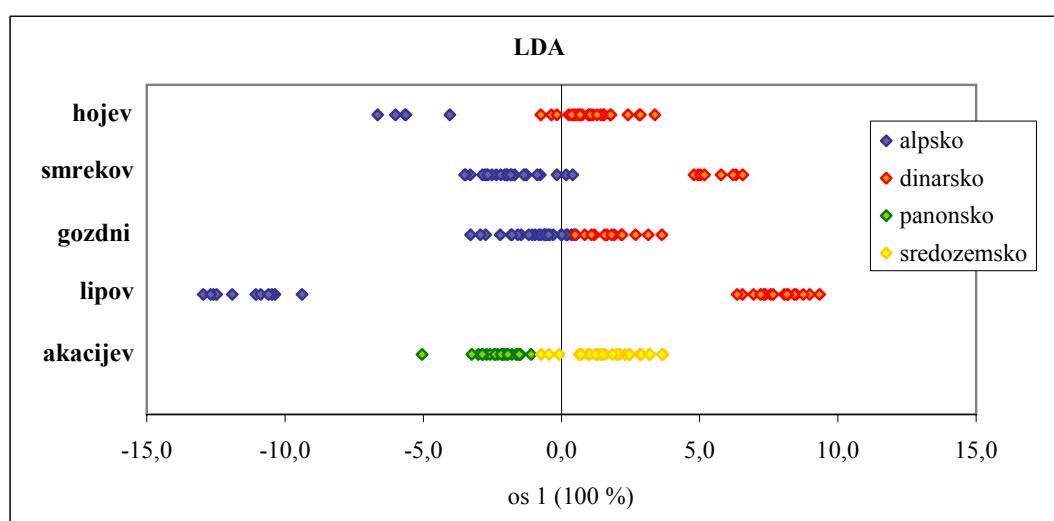
Razlike med letniki posameznih vrst medu, opisane v prejšnjem poglavju, očitno niso tako velike, da bi vplivale na geografske značilnosti medu, saj smo našli pri vseh vrstah medu razlike vsaj v nekaterih parametrih, ko smo primerjali vzorce določene vrste medu iz različnih makroregij Slovenije. Vzorci medu iz treh zaporednih letnikov so očitno dovolj velik in reprezentativen statistični vzorec, da lahko iz njega sklepamo na lastnosti populacije, v našem primeru na lastnosti medu iz določene pokrajine, in ob tem zanemarimo vpliv posameznih sezont.

5.1.7 Razlike med medovi iz različnih geografskih regij

Zbrane in analirane vzorce medu smo razdelili glede na vrsto medu in jih znotraj vrste skušali s pomočjo različnih statističnih metod razporediti v skupine. S pomočjo metode PCA nismo uspeli dobiti razlik med posameznimi makroregijami pri nobeni vrsti medu. Tudi z uporabo metod klasifikacij in dendrogrami smo prišli do zaključka, da vzorcev določene vrste medu ne moremo grupirati glede na geografsko poreklo. Zaradi tega teh rezultatov statističnih analiz ne prikazujemo podrobnejše.

Z metodo linearne diskriminantne analize (LDA) pa smo uspeli pri vseh vrstah medu dokazati možnost grupiranja glede na geografski izvor (makroregije ali ponekod celo submakroregije Slovenije) posameznih vzorcev medu. Za izvajanje tega testa smo uporabili program StatistiXL 1.8, statistical power for MS Excel. Vhodni podatki pri metodi LDA so bili vsi analizirani parametri: vsebnost elementov določena z metodo TXRF, razmerja stabilnih izotopov ter analizirani fizikalnokemijski parametri. Poleg tega smo vključili tudi razmerje med vsebnostjo žvepla in kalcija (S/Ca) in razmerje med vsebnostjo mangana in rubidija (Mn/Rb), ker smo za ti dve razmerji ugotovili, da se njuni vrednosti močno razlikujeta med posameznimi vrstami medu.

Vzorce akacijevega medu smo zbrali iz treh slovenskih makroregij, iz sredozemske, panonske in dinarske, vendar so bili iz slednje le trije vzorci, zato smo primerjali le panonsko in sredozemsko regijo. Vzorci lipovega medu so bili iz vseh štirih makroregij Slovenije, a iz sredozemske in panonske regije so bili trije oziroma dva vzorca, kar je premalo za zaključke o lastnostih lipovega medu iz teh dveh regij. Tako smo primerjali le vzorce lipovega medu iz alpske in dinarske regije. Vzorci gozdnega, smrekovega in hojevega medu pa so bili le iz alpske in dinarske makroregije. Na sliki 32 so na eni osi prikazane razporedite posameznih vzorcev akacijevega, lipovega, gozdnega in hojevega medu, ki smo jih dobili s pomočjo metode LDA. Ker imamo pri vseh teh vrstah medu le dve makroregiji, ki jih primerjamo, lahko uporabimo le primerjavo na eni osi.



Slika 32. Razporeditev vzorcev slovenskega akacijevega, lipovega, gozdnega, smrekovega in hojevega z metodo LDA

Figure 32. Distribution of Slovenian acacia, lime, forest, spruce and fir honey samples with the LDA method

Vzorce akacijevega medu iz lahko razvrstimo v dve skupini, ki predstavljajo vzorce iz določene pokrajine (kar je ponazorjeno na sliki 32 z uporabo različnih barv glede na geografsko poreklo vzorcev). Največjo težo pri razporejanju vzorcev imajo naslednji parametri: električna prevodnost, vrednost pH, parametra barve L^* in a^* ter vsebnosti skupnih in prostih kislin, laktonov, prolina, beljakovin in mangana.

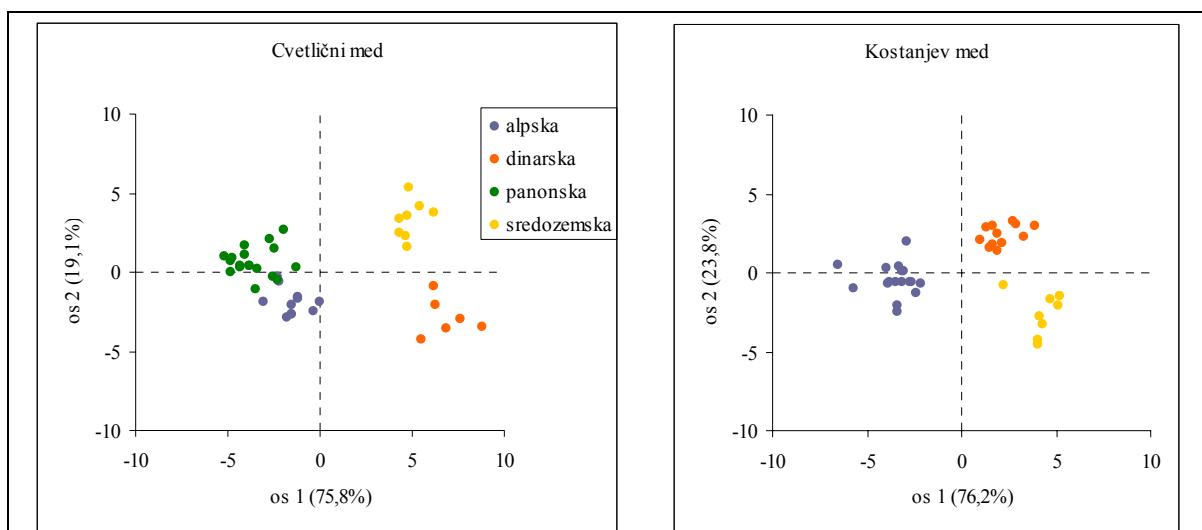
Na sliki 32 je vidno, da lahko vzorce lipovega medu dobro ločimo med sabo glede na njihovo geografsko poreklo (alpska ali dinarska makroregija). K ločevanju skupin vzorcev so največ prispevali naslednji parametri: parametra barve L^* in a^* ter vsebnost prolina, beljakovin in rubidija.

Vzorci gozdnega medu so izvirali le iz alpske in dinarske makroregije. Razporeditev teh vzorcev na grafu dobljenem s pomočjo metode LDA pokaže, da se sredini skupin sicer dobro ločita, a nekateri vzorci iz različnih skupin se prekrivajo. Razporeditev vzorcev gozdnega medu na sliki 32 je temeljila predvsem na vrednosti pH, vsebnosti skupnih kislin, mangana, žvepla in rubidija.

Na sliki 32 so predstavljeni tudi vzorci smrekovega medu, ki so bili po geografskem izvoru iz dveh makroregij, alpske in dinarske. Slike je vidno, da se skupini dobro ločita, kar je posledica razlik v vrednosti pH, vsebnosti pepela, prostih kislin, in mangana ter razmerju Mn/Rb.

Tudi vzorci hojevega medu so po poreklu iz dveh makroregij, alpske in dinarske, ki se glede na rezultate metode LDA dobro ločita med sabo (slika 32). Največjo težo pri oblikovanju osi imajo v primeru hojevega medu naslednji parametri: vsebnost pepela, skupnih kislin in kalija, vrednost pH ter parametri barve L^* in b^* .

Slika 33 prikazuje razporeditev vzorcev cvetličnega in kostanjevega medu z metodo LDA.



Slika 33. Razporeditev vzorcev slovenskega cvetličnega (levo) in kostanjevega medu (desno) z metodo LDA

Figure 33. Distribution of Slovenian multifloral (left) and chestnut honey samples (right) with the LDA method

Na levem grafu na sliki 33 so predstavljeni vzorci cvetličnega medu, ki so razporejeni v grafu glede na rezultate LDA in obarvani glede na njihovo geografsko poreklo. Cvetlični med je bil iz vseh štirih naravnogeografskih makroregij Slovenije, alpske, dinarske, sredozemske in panonske. V primeru cvetličnega medu je z osjo 1 pojasnjeno 75,8 % variabilnosti, z osjo 2 pa 19,1 % variabilnosti podatkov, kar skupaj znese 94,9 %. To pomeni, da je razdelitev vzorcev zelo dobra. Skupine vzorcev iz določenih pokrajin so dobro ločene med sabo. Največjo težo pri razporejanju vzorcev cvetličnega medu imajo naslednji parametri: električna prevodnost, vrednost pH in vsebnosti pepela, skupnih kislin in žvepla, razmerje S/Ca, parameter a^* in vrednost $\delta^{15}\text{N}$.

Desni graf slike 33 prikazuje razporeditev vzorcev kostanjevega medu, ki smo jo dobili s pomočjo statistične metode LDA. Tudi kostanjev med je bil iz vseh štirih makroregij Slovenije, a iz sredozemske regije sta bila le dva vzorca, zaradi tega smo to regijo izpustili iz statistične obravnave. Preostale tri skupine vzorcev kostanjevega medu se dobro ločijo glede na geografsko poreklo, saj je z dvema osema pojasnjeno kar 100 % variabilnosti podatkov. Največjo težo pri oblikovanju osi pri kostanjevem medu imajo naslednji parametri: vsebnost skupnih in prostih kislin, laktonov in žvepla ter razmerje S/Ca.

Ugotavljamo, da je v Sloveniji možno prav vse vrste medu ločiti glede na geografsko poreklo. Pri tem nam je bilo v pomoč vseh 25 analiziranih parametrov: električna prevodnost, vsebnost pepela, vrednost pH, vsebnost skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, proline, beljakovin, diastazno število, parametri barve L^* , a^* in b^* , specifična rotacija, vsebnost S, Cl, K, Ca, Mn, Rb, vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ ter razmerja Mn/Rb in S/Ca. Zavedamo pa se, da bo certificiranje in nato preverjanje geografskega porekla možno šele, ko bo sedanja baza, ki zajema vzorce iz treh let, razširjena na daljše časovno obdobje in bo zajemala veliko večje število vzorcev posamezne vrste iz posameznih makroregij oziroma v primeru gozdnega, smrekovega in hojevega medu iz posameznih submakroregij.

Bogdanov in sod. (2007) so v svoji raziskavi o elementih in geografskem poreklu švicarskega medu ugotovili, da je pravilno preverjati oziroma določati samo geografsko poreklo medu znotraj posameznih vrst medu. Sami so namreč primerjali vzorce iz različnih predelov Švice in ugotovili številne razlike. A pri podrobнем pregledu podatkov, so zaključili, da so opažene razlike predvsem posledica različnega botaničnega porekla vzorcev. Enak problem so imeli tudi Sanz in sod. (1995), ki so primerjali med iz dveh delov ene pokrajine v Španiji. Ugotovljene razlike so pripisali različnemu geografskemu poreklu (planota oziroma dolina), botaničnega porekla pa sploh niso obravnavali, čeprav so bile opažene razlike med vzorci ravno posledica slednjega. Primerjali so namreč med s planote porasle z gozdom in med iz doline, kjer so bili travniki in obdelovalne površine. Terrab in sod (2004) pa so primerjali timijanov med iz dveh zelo različnih geografskih območij, obalnega in gorskega področja. Ugotovili so, da s pomočjo podatkov o vsebnosti 11 elementov dosežejo 100 % pravilno klasifikacijo z uporabo diskriminantne analize.

Preverjanje geografskega porekla ne moremo razširiti na območje širše od tistega, s katerega imamo zbrane vzorce medu, ki sestavljajo osnovno bazo podatkov. Tako bi v primeru preverjanja porekla medu iz Evrope potrebovali najprej ogromno bazo vzorcev medu vseh vrst iz vseh predelov Evrope. Šele po tem bi ugotovili, ali je razlikovanje znotraj določene vrste medu na različne predele Evrope sploh možno ter od česa je odvisno

(prisotnost/odsotnost določenega elementa, specifična razmerja med elementi, specifična izotopska razmerja, razmerja med fizikalnokemijskimi parametri ...). Možnost preverjanja geografskega porekla, ki smo jo potrdili, velja le za Slovenijo. Ali je enako za večje geografsko območje (več sosednjih držav) ali celo za celo Evropo pa bo potrebno še preveriti z analiziranjem mnogo več vzorcev medu.

5.1.8 Primerjava rezultatov z literaturnimi podatki

Pregled in primerjava rezultatov te raziskave z drugimi dostopnimi objavami so podani v naslednjih treh podpoglavljih. Najprej so podatki za vsebnost elementov v medu, nato podatki o izotopski sestavi medu ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$) in iz medu izoliranih proteinov ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$) in na koncu še osnovni fizikalnokemijski parametri medu. Prikazani so le literaturni podatki, ki temeljijo na analizah vsaj treh vzorcev.

5.1.8.1 Vsebnosti elementov v slovenskem medu in podatki iz literature

Za primerjavo vsebnosti elementov v istih vrstah medu iz Slovenije in od drugod smo izbrali podatke o vsebnosti posameznih elementov v medu, ki smo jih določili z metodo TXRF. Pravilnost in zanesljivost metode TXRF smo preverili z metodo k_0 -INAA. Z obema metodama smo analizirali 28 vzorcev medu (4 vzorce posamezne vrste) in ugotovili dobro ujemanje rezultatov v območju vsebnosti nad 1 mg/kg. Kljub razviti analitiki določanja elementov v živilih, še vedno ni na voljo certificiranega referenčnega materiala medu.

V preglednicah 25, 26 in 27 so podatki za povprečno vsebnost sedmih elementov, ki smo jih določili z metodo TXRF. To so bili: S, Cl, K, Ca, Mn, Br in Rb. Podatki so grupirani najprej glede na vrsto medu, nato na državo porekla vzorcev in nazadnje še glede na uporabljeno metodo. Pri vsaki navedeni objavi je dodan podatek o metodi, s katero so avtorji objave določali te elemente, in o številu vzorcev, vključenih v dotično raziskavo. Poudariti je potrebno, da so redke raziskave, ki temeljijo na tako velikem številu vzorcev kot naša, zato pri naših rezultatih podajamo poleg povprečnih vrednosti za vsak element tudi območje, najmanjšo in največjo vrednost.

Pri pregledu naših rezultatov in pri primerjavi s tujimi objavami smo ugotovili, da je najbolj smiselna primerjava znotraj posameznih vrst medu. Tako so v preglednici 25 zajeti podatki za vsebnost elementov v nektarnih vrstah medu, ki se pogosto pojavljajo tudi v Sloveniji. To sta akacijev in cvetlični med.

Ugotovili smo, da slovenski akacijev med vsebuje od 15,5 do 66,2 mg/kg žvepla in da so vsi dosegljivi literaturni podatki znotraj tega intervala. Enako je za vse druge analizirane elemente. Vsebnost klora v akacijevem medu je variirala od 24,2 do 245 mg/kg, vsebnost kalija od 174 do 456 mg/kg in vsebnost kalcija od 3,27 do 33,5 mg/kg. Razponi pri vsebnostih mangana, broma in rubidija so bili ožji: od 0,39 do 5,17 mg/kg za Mn, od 0,25 do 1,18 mg/kg za Br in od 0,20 do 1,45 mg/kg za Rb (preglednica 25).

Preglednica 25. Vsebnost elementov (mg/kg) v akacijevem in cvetličnem medu
Table 25. Content of elements (mg/kg) in acacia and multifloral honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo	Metoda	Število vzorcev	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb	Vir
akacijev <i>(Robinia pseudoacacia)</i>	Slovenija	TXRF	55	46,5	95,1	278	17,3	1,68	0,60	0,72	povprečje
				15,5	24,2	174	3,27	0,39	0,25	0,20	min
				—	—	—	—	—	—	—	naša raziskava
			9	66,2	245	456	33,5	5,17	1,18	1,45	max
	Madžarska	ETAAS	14	/	/	/	/	/	/	/	Golob in sod., 2005
	Švica	ICP-MS	7	/	/	/	/	0,453	/	/	Ajtony in sod., 2007
	Francija	ICP-AES	150	15,39	/	/	22,86	0,777	/	/	Bogdanov in sod., 2007
	Slovenija	TXRF	43	55,5	264	1120	61,0	3,12	0,65	2,97	povprečje
				25,4	113	467	22,1	0,88	0,20	0,64	min
				—	—	—	—	—	—	—	naša raziskava
			9	98	424	1980	122	7,53	1,25	7,08	max
cvetlični	Italija	ICP-AES	41	/	/	1093	254	1,68	/	/	Pisani in sod., 2008
	Madžarska	ETAAS	22	/	/	/	/	/	/	/	Ajtony in sod., 2007
	Češka	ETAAS	10	/	/	/	/	/	/	/	Vorlova in Čelechovska, 2002
		ICP-AES	12	/	/	/	82,9	2,87	/	/	Lachman in sod., 2007
	Švica	ICP-MS	25	/	/	/	/	0,900	/	/	Devillers in sod., 2002
	Španija	AAS in AES	22	/	/	1345	/	/	/	1,5	Latorre in sod., 1999
	Irska	AAS	50	/	/	566	11	/	/	/	Downey in sod., 2005
	Poljska	PIXE	7	/	/	1960	111	3,0	0,5		Braziewicz in sod., 2002
		TXRF	7	/	/	2080	101	2,4	/	/	
	Turčija	NAA	5	/	/	459	/	/	0,81	/	Sevimli in sod., 1992
		AAS	8	/	/	3884	89,1	23,6	/	/	Silici in sod., 2008
		AAS	25	/	/	/	/	1,36	/	/	Tuzen in sod., 2007

/ – ni podatka

Pri cvetličnem medu imamo znatno več objav kot pri ostalih vrstah medu, saj je mešane vrste medu (cvetlični in gozdni med) mnogo lažje pridelati in so zaradi tega tudi pogostejši kot čisti vrstni med. Skupno smo zbrali 13 objav o vsebnosti elementov v cvetličnem medu iz območja Evrope, medtem ko smo za akacijev med zbrali le 4 ustrezne objave in od tega je bila ena iz Slovenije. Slovenski cvetlični med je vseboval od 25,4 do 98 mg/kg žvepla in od 113 do 424 mg/kg klora. Vsebnosti teh dveh elementov lahko primerjamo le s podatki, ki so jih objavili Golob in sod. (2005) in ki padejo znotraj našega intervala. Vsebnost kalija v slovenskem cvetličnem medu je med 467 in 1980 mg/kg in je primerljiva s tujimi objavljenimi podatki. Izven tega območja sta le podatka Silici in sod. (2008) (3884 mg/kg) in Braziewicz in sod. (2002) (1960 mg/kg). Vsebnost kalcija smo določili v območju od 22,1 do 122 mg/kg. Izven tega intervala je le podatek za italijanski cvetlični med, ki so mu določili kar 254 mg Ca/kg (Pisani in sod., 2008). Vsebnost mangana v našem cvetličnem medu (0,88 do 7,53 mg/kg) je primerljiva s tujimi objavami (od 0,9 do 3,2 mg/kg), izjemno pa navzgor odstopa podatek o 23,6 mg Mn v kg medu (Silici in sod., 2008). Vsebnost bromi in rubidija v slovenskem cvetličnem medu je bila v območju od 0,20 do 1,25 mg/kg medu za Br in od 0,64 do 7,08 mg/kg medu za Rb. Vsi zbrani literurni podatki za Br in Rb v tej vrsti medu so znotraj našega intervala (preglednica 25).

V preglednici 26 so zbrane povprečne vsebnosti elementov v vrstah medu, ki sta po poreklu iz nektarja in mane ene rastlinske vrste. To sta lipov in kostanjev med, za katera smo našli le malo tujih objav.

Preglednica 26. Vsebnost elementov (mg/kg) v lipovem in kostanjevem medu

Table 26. Content of elements (mg/kg) in lime and chestnut honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo	Metoda	Število vzorcev	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb	Vir	
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Slovenija	TXRF	32	50,4	379	1800	68,5	3,55	1,02	5,50	povprečje	naša raziskava
				25,3	208	1210	37	1,40	0,37	1,81	min	
				—	—	—	—	—	—	—	—	
	Švica	ICP-MS	7	96,4	700	2555	126	7,84	1,66	12,2	max	
				50	290	780	43	2,8	1,0	2,3	Golob in sod., 2005	
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Slovenija	TXRF	39	42,4	240	3590	148	23,2	0,55	17,0	povprečje	naša raziskava
				18,2	130	2395	87,1	6,51	0,26	3,92	min	
				—	—	—	—	—	—	—	—	
	Švica	ICP-MS	25	94,6	499	5230	219	44,0	1,07	34,2	max	
				140	150	3500	150	28	0,9	22	Golob in sod., 2005	
	Španija	ICP-AES	7	/	/	/	/	6,167	/	/	Bogdanov in sod., 2007	
			4	28,03	/	1090	/	8,51	/	/	Gonzalez-Miret in sod., 2005	

/ – ni podatka

Vsebnost večine elementov v lipovem medu lahko primerjamo le s podatki predhodne slovenske raziskave (Golob in sod., 2005). Vsebnost žvepla smo določili v območju od 25,3 do 96,4 mg/kg, vsebnost klora pa v območju od 208 do 700 mg/kg. Rezultati Golob in sod. (2005) so primerljivi z našimi. Vsebnost kalija v lipovem medu je bila od 1210 do 2555 mg/kg. Navzdol odstopa podatek Golob in sod. (2005), ki so v povprečju določili le 780 mg K/kg medu. Vsebnost managanega je bila določena v intervalu od 1,40 do 7,84 mg/kg. Podatek, ki so ga objavili Bogdanov in sod. (2007), odstopa navzdol, saj znaša vsebnost Mn v švicarskem lipovem medu le 1,292 mg/kg. V tej raziskavi je bilo določeno, da lipov med vsebuje od 37 do 126 mg kalcija /kg medu, od 0,37 do 1,66 mg bromata/kg medu in od 1,81 do 12,2 mg rubidija/kg medu. Podatki Golob in sod. (2005) za vsebnost teh elementov so znotraj naših intervalov (preglednica 26).

V kostanjevem medu smo določili od 18,2 do 94,6 mg žvepla/kg medu. Podatek Golob in sod. (2005) je višji od naše zgornje meje, saj znaša kar 140 mg S/kg. Vsebnost klora je bila v območju od 130 do 499 mg/kg, čemur pritrjujejo tudi vsi zbrani literurni podatki. Vsebnost kalija v slovenskem kostanjevem medu je zelo velika, določili smo ga med 2395 in 5230 mg/kg. Temu intervalu ne ustreza podatek Gonzalez-Miret in sod. (2007), ki so v španskem kostanjevem medu določili le 1090 mg K/kg. Vsebnost kalcija je bila v območju med 87,1 in 219 mg/kg, vsebnost bromata med 0,26 in 1,07 mg/kg in vsebnost rubidija med 3,92 in 34,2 mg/kg. Vsebnosti teh elementov lahko primerjamo le s predhodno slovensko raziskavo (Golob in sod., 2005), kjer so določili povprečne vrednosti, ki so znotraj sedanjih intervalov. Vsebnost mangana je bila v območju od 6,51 in 44,0 mg/kg. Izven tega intervala je le podatek Bogdanova in sod. (2007), ki so določili le 6,167 mg Mn/kg medu (preglednica 26).

V preglednici 27 so zbrani podatki o povprečnih vsebnostih elementov v medovih iz mane, to je gozdnem, smrekovem in hojevem medu. Podatkov za gozdnji med je bilo v literaturi precej, medtem ko imamo podatke za vsebnost elementov v smrekovem medu le iz Slovenije in v hojevem medu le iz Slovenije in Švice. Čisti smrekov in hojev med je dokaj težko pridelati. Poleg tega ti dve vrsti raziskovalci in tudi čebelarji večinoma ne obravnavajo ločeno od gozdnega medu, ampak vzorce teh vrst uvršajo kar v skupino gozdnih med, čeprav se mnogi preskuševalci medu, tudi iz tuji, strinjajo, da imata ti dve vrsti značilne senzorične lastnosti (predvsem vonj in aroma). Kljub temu v literaturi skoraj ni podatkov o karakteristikah teh dveh vrst medu. Na tem področju smo v Sloveniji med prvimi, ki poskušamo določiti senzorične, fizikalnokemijske in tudi melisopalinološke značilnosti teh dveh vrst medu.

Preglednica 27. Vsebnost elementov (mg/kg) v gozdnem, smrekovem in hojevem medu
Table 27. Content of elements (mg/kg) in forest, spruce and fir honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo	Metoda	Število vzorcev	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb	Vir	
gozdnji	Slovenija	TXRF	40	56,5	310	2940	59,2	6,74	0,59	13,7	povprečje	naša raziskava
				23,5	147	1820	27,0	1,19	0,32	1,35	–	
				–	–	–	–	–	–	–	min	
				94,6	550	4395	115	12,1	1,20	33,4	–	max
	Italija	ICP-AES	7	140	240	5100	63	4,3	1,0	8,1	Golob in sod., 2005	
			41	/	/	3440	356	1,7	/	/	Pisani in sod., 2008	
	Češka	ETAAS	10	/	/	/	/	/	/	/	Vorlova in Čelechovska, 2002	
		ICP-AES	12	/	/	/	34,9	7,01	/	/	Lachman in sod., 2007	
	Španija	ICP-AES	4	29,72	/	824	69,47	8,76	/	/	Gonzalez-Miret in sod., 2005	
		AES in ICP-AES	9	/	/	1764	95,2	0,79	/	/	Nozal Nalda in sod., 2005	
	Poljska	ICP-MS	19	/	/	2387	25,7	4,09	/	/	Madejczyk in Baralkiewicz, 2008	
smrekov (<i>Picea abies</i>)	Slovenija	TXRF	32	70,1	322	2950	46,9	7,07	0,58	13,9	povprečje	naša raziskava
				29,3	187	2200	22,8	3,60	0,27	6,22	–	
				–	–	–	–	–	–	–	min	
				115	476	4305	90,4	11,9	0,96	30,0	–	max
	Švica	ICP-MS	7	88	260	2400	41	6,6	1,0	15	Golob in sod., 2005	
			30	70,5	333	3170	34,5	5,03	0,59	21,9	povprečje	naša raziskava
hojev (<i>Abies alba</i>)	Slovenija	TXRF	19	39,4	198	1960	11,0	2,76	0,37	7,83	–	naša raziskava
				–	–	–	–	–	–	–	–	
				119	683	3930	74,9	9,78	0,80	34,1	–	max
	Švica	ICP-MS	8	59	360	2100	39	3,2	0,8	13	Golob in sod., 2005	

/ – ni podatka

V gozdnem medu je po naših ugotovitvah vsebnost žvepla med 23,5 in 94,6 mg/kg, vsebnost klora pa med 147 in 550 mg/kg. Literarni podatki za vsebnosti teh dveh elementov so znotraj naših intervalov. Vsebnost kalija smo določili v območju od 1820 do 4395 mg/kg. Povprečna vsebnost, ki so jo določili v predhodni slovenski raziskavi (Golob in sod., 2005), je večja oda naše zgornje meje in znaša kar 5100 mg K/kg medu. Podatki Gonzalez-Miret in sod. (2005) in Nozal Nalda in sod. (2005) pa so manjši od naše spodnje meje. Vsebnost kalcija v slovenskem gozdnem medu je bila od 27,0 do 115 mg/kg. Močno

navzgor odstopa objava Pisani in sod. (2008) (356 mg/kg), navzdol pa objava Madejczyk in Baralkiewicz (2008) (25,7 mg/kg). Vsebnost mangana je bila v območju od 1,19 do 12,1 mg/kg, vsebnost broma od 0,32 do 1,20 mg/kg ter vsebnost rubidija od 1,35 do 33,4 mg/kg. Literaturni podatki za vsebnosti teh elementov so primerljive z našimi intervali (preglednica 27).

Povprečne vsebnosti in intervali vseh analiziranih elementov v smrekovem medu so primerljivi s podatki, ki so jih objavili Golob in sod. (2005) (preglednica 27).

Hojev med je v naši raziskavi vseboval primerljive količine vseh elementov kot v predhodni raziskavi slovenskega medu (Golob in sod., 2005) (preglednica 27).

5.1.8.2 Razmerje naravnih stabilnih izotopov ogljika in dušika v slovenskem medu in podatki iz literature

V Sloveniji do sedaj še niso bila analizirana razmerja vsebnosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{12}\text{C}$ izotopov, zato smo lahko rezultate primerjali le s podatki tujih avtorjev. Primerjava je prikazana v preglednici 28, od koder je razvidno tudi, da je zelo malo tudi raziskav vključevalo več kot 30 vzorcev posamezne vrste medu (Giraudon in sod., 2000; Elflein in Raezke, 2008).

Slovenski akacijev in cvetlični med sta imela primerljive vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ s tujimi podatki, kar je razvidno iz tega, da literaturni podatki padejo v območje, določeno v naši raziskavi (preglednica 28). Enako je z vrednostjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ lipovega medu. Pri vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ lipovega medu pa navzdol odstopa podatek Cotte in sod. (2007), ki so določili vrednost -25,82 %. V naši raziskavi določeno območje vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ kostanjevega medu pokriva vse literaturne podatke, medtem ko pri vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ kostanjevega medu navzgor odstopa podatek Cotte in sod. (2007) (-25,12 %).

Pri vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ gozdnega medu sta izven našega intervala dva podatka, Doner in white (1977) sta določila vrednost -24,5 %, Martin in sod. (1997) pa vrednost -23,5 %. Iz geografskega porekla medu je v tem primeru nemogoče sklepati na vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, saj sta Bonvehí in Coll (1995) določila v gozdnem medu iz Španije vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ -25,3 %. Kaže pa se trend, da je v bolj toplih krajih (Grčija, Španija) vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ manj negativna kot v hladnejših krajih (gözjni med iz Italije in Slovenije je večinoma iz alpskega in dinarskega območja) (preglednica 28).

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ za slovenski smrekov med lahko primerjamo le s podatkom Rossmanna in sod. (1992), ki so analizirali en vzorec smrekovega med iz Španije. Tukaj je poleg napake pri analizi (samo en vzorec) možna tudi pomota pri označbi medu, saj so ti raziskovalci zbirali trgovinske vzorce medu dostopne na tržišču v Nemčiji, ki so izvirali iz različnih držav in ga nato analizirali v Nemčiji. Možno je, da je bil gozjni med, ki je v Španiji precej pogost, medtem ko smrekovega, po drugih objavah sodeč, ni. Naš podatek je tako skoraj za 1 % bolj negativen od podatka Rossmanna in sod. (1992). Manjša razlika je pri vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$, kjer je naš podatek višji za 0,35 % od edinega objavljenega (Rossmanna in sod., 1992).

Slovenski hojev med ima vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ od -26,8 do -23,7 ‰ in vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ od -26,1 do -23,4 ‰. Ti podatki so primerljivi z literurnimi za to vrsto medu.

Preglednica 28. Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v medu in v proteinih iz medu v analiziranih vrstah medu
Table 28. $\delta^{13}\text{C}$ values in honey and in proteins of honey in analysed honey types

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$	Vir	
			‰	‰		
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	Slovenija	51/54	-24,8	-24,0	povprečje	naša raziskava
			-26,5 do -23,4	-26,0 do -22,9		
	Francija	43	-24,0	-24,4	Giraudon in sod., 2000	
	Francija	24	-24,38	-24,57	Cotte in sod., 2007	
cvetlični	Slovenija	41/43	-24,9	/	Elflein in Raezke, 2008	
			-25,8	-24,8	povprečje	naša raziskava
	Italija	13	-26,16	-25,69		
	Izrael	5	-24,6	/	Lindner in sod., 1996	
	svet	125	-26,0	/	Elflein in Raezke, 2008	
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Slovenija	32/29	-25,6	-24,9	povprečje	naša raziskava
			-26,6 do -24,1	-25,7 do -24,0		
	Francija	8	-24,9	-25,2	Giraudon in sod., 2000	
	Francija	12	-25,38	-25,82	Cotte in sod., 2007	
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Slovenija	35	-25,5	/	Elflein in Raezke, 2008	
			-25,7	-25,2	povprečje	naša raziskava
	Italija	13	-25,75	-25,95		
	Francija	17	-25,12	-25,26	Cotte in sod., 2007	
gozdni	Slovenija	38	-26,1	-25,2	povprečje	naša raziskava
			-27,0 do -24,8	-26,6 do -23,9		
	Italija	11	-26,10	-25,97	Marini in sod., 2004	
	Španija	/	-25,3	-24,7	Bonvehí in Coll, 1995	
			21	-23,5	Martin in sod., 1997	
smrekov (<i>Picea abies</i>)	Slovenija	32/31	-24,5	/	Doner in White, 1977	
			-25,7	/	Elflein in Raezke, 2008	
	Slovenija	32/31	-26,1	-25,4	povprečje	naša raziskava
			-26,9 do -25,0	-26,2 do -24,2		
hojev (<i>Abies alba</i>)	Slovenija	30	-25,3	-24,9	povprečje	naša raziskava
			-26,8 do -23,7	-26,1 do -23,4		
	Francija	22	-24,9	-25,2	Giraudon in sod., 2000	
	Francija	5	-24,97	-25,13	Cotte in sod., 2007	

/ – ni podatka

Razmerje dušikovih izotopov, ^{15}N in ^{14}N , po do sedaj zbranih podatkih, v medu ni bilo velikokrat analizirano. Romero Arauco in sod. (2008) so določali vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih izoliranih iz vzorcev brazilskega medu in ugotovili, da so vrednosti v območju med 1,8 in 15,4 ‰. Ugotovili so razlike v tem parametru med evkaliptusovim (2,1 ‰) in pomarančnim medom (4,8 ‰) ter jih pripisali različnim tlem, saj so pomarančevci rastli na intenzivno gnojenih tleh, ki so bogata z izotopom ^{15}N , medtem ko so evkaliptusi rastli na negnojenih tleh. Plenge in sod. (2007) so v akacijevem in cvetličnem nedu določili vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ med 2,5 in 3,0 ‰, v gozdnem medu pa med 3,0 in 3,5 ‰. Naši podatki za akacijev med (2,9 ‰) se ujemajo s predstavljenimi vrednostmi, naš podatek za cvetlični

med je nekoliko nižji (2,2 %), naš podatek za gozdni med (1,2 %) pa je precej nižji kot podatek Plenge in sod. (2007).

5.1.8.3 Osnovni fizikalnokemijski parametri slovenskega medu in podatki iz literature

Literaturnih podatkov o osnovnih fizikalnokemijskih parametrih v najpogostejših slovenskih vrstah medu je precej. Zbrani so v preglednicah 29 – 34. Večina tujih raziskav je do dvajset vzorcev, le redke (Yilmaz in Yavuz, 1999; Devillers in sod., 2004; Gonzalez-miret in sod., 2005; Downey in sod., 2005) so tako obsežne kot naša. Izjema je podatek Persano-Oddo in Piro (2004), ki izhaja iz baze zbrane iz rezultatov različnih raziskav v Evropi. Zaradi tega je namesto enotnega podatka o številu vzorcev podano območje, najmanj do največ vzorcev, ki so bili zajeti v bazo.

Razvidno je, da vsi podatki v preglednicah 29 – 34 ustrezano zakonskim določilom glede električne prevodnosti in da so med posameznimi vrstami medu velike razlike. Električna prevodnost (χ) je pri vseh medovih iz nektarja pod 0,8 mS/cm (preglednica 30), pri medovih iz mane (preglednica 34), pa je nad to mejo. Pri slovenskih vrstah medu je izjema le lipov med, kar potrjujejo podatki iz literature, predstavljeni v preglednici 32. Zakonodaja dovoljuje do 50 mekv prostih kislin na kg medu, kar ni preseženo v nobenem primeru, podatki za posamezne vzorce se nahajajo v prilogah I1 do I7. Tudi vrednosti diastaznega števila so ustrezne Pravilniku o medu (2004), ki določa, da morajo vse vrste medu, razen tistih z naravno nizko aktivnostjo encima diastaza, imeti DN nad 8. Med izjeme spada akacijev med, za katerega mora biti DN vsaj 3. To je izpolnjeno, kot je razvidno iz povprečij, ki so navedena v preglednicah 30, 32 in 34, ter iz podatkov posameznih vzorcev medu, ki so predstavljeni v prilogah I7 do I14. Vsebnost saharoze je zakonsko omejena zaradi možnosti potvorb, namernih z dosladkanjem medu in nenamernih z dohranjevanjem čebel s kuhinjskim sladkorjem v času, ko ni paše. Zaradi tega je dovoljeno do 5 g saharoze na 100 g medu, le pri akaciji je dovoljeno do 10 g (Pravilnik o medu, 2004). Vsi zbrani podatki ustrezano temu določilu.

V preglednici 29 so zbrani naši in literaturni podatki o povprečnih vrednostih analiziranih parametrov v akacijevem in cvetličnem medu.

Povprečne vrednosti in intervali električne prevodnosti, vrednosti pH, vrednosti parametrov barve in specifične rotacije ter vsebnosti pepela, prostih in skupnih kislin, prolina in beljakovin v slovenskem akacijevem medu so primerljivi z literaturnimi podatki. Pri vsebnosti laktонov navzdol odstopa podatek Persano-Oddo in Piro (2004), ki so določili povprečno le 2,8 mekv laktonov/kg medu, pri vsebnosti saharoze pa navzgor odstopa podatek, ki ga je objavil Popek (2002) (6,13 mg/kg). Devillers in sod. (2004) so določili povprečno bistveno višje vrednosti diastaznega števila akacijevega medu (preglednica 29).

Preglednica 29. Fizikalnokemijski parametri slovenskega akacijevega in cvetličnega medu
Table 29. Physico-chemical parameters of Slovenian acacia and multifloral honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Pepel	Saharoza	Laktoni	Proste kisline	Skupne kisline	Prolin	Beljakovine	Vir	
			g/100 g	g/100 g	mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	mg/kg	g/100 g		
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	Slovenija	55	0,06	2,34	3,88	12,58	16,29	265	0,156	povpreče	naša raziskava
			0,04	0,14	0,39	6,54	9,23	101	0,106	min	
			–	–	–	–	–	–	–	–	
		20	0,09	/	/	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
	Francija	15	0,06	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
		34	/	2,05	/	8,9	/	/	/	Devillers in sod., 2004	
	Poljska	10	0,100	6,13	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
	Evropa	77-513	/	2,1	2,8	11,2	13,4	222	/	Persano-Oddo in Piro, 2004	
cvetlični	Slovenija	43	0,21	1,84	3,78	19,39	23,51	436	0,297	povpreče	naša raziskava
			0,11	0,29	0	8,72	11,89	246	0,200	min	
			–	–	–	–	–	–	–	–	
		16	0,27	3,58	5,59	33,97	40,68	689	0,422	max	
		15	0,33	/	/	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
	Irsko	50	0,2	/	3,4	32,7	36,1	/	/	Downey in sod., 2005	
	Poljska	10	0,288	2,19	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
	Češka	10	0,14	1,42	/	/	13,2	/	/	Čelechovská in Vorlová, 2001	
	Španija	27	0,21	/	5,08	28,14	33,23	817	/	Iglesias in sod., 2004	
		39	0,22	/	/	27,9	31,3	672	/	Pérez in sod., 2007	
	Turčija	30	0,1	1,8	7,4	22,3	/	53	/	Yilmaz in Yavuz, 1999	

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Električna prevodnost	pH	Diastazno število	Barva			Specifična rotacija	Vir	
						L*	a*	b*			
			mS/cm						[α] ²⁰ _d		
akacijev (<i>Robinia pseudoacacia</i>)	Slovenija	55	0,172	4,09	10,2	65,12	-2,52	16,82	-21,5	povpreče	naša raziskava
			0,114	3,65	5,9	60,80	-4,96	6,20	-28,9	min	
			–	–	–	–	do	–	do	–	
		20	0,265	4,46	14,6	68,49	-0,47	31,70	-7,2	max	
		10	0,235	3,73	9,27	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
		15	/	/	/	64,60	-2,82	17,95	/	Bertoncelj in sod., 2007	
	Francija	34	0,20	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
	Poljska	10	0,195	3,9	19,03	/	/	/	/	Devillers in sod., 2004	
	Češka	5	0,219	3,75	/	/	/	/	-15,6	Přidal in Vorlova, 2002	
	Evropa	27	0,116	/	/	/	/	/	-16,6	Persano-Oddo in Piro, 2004	
cvetlični	Slovenija	43	0,534	4,39	18,1	55,91	0,57	42,31	-16,4	povpreče	naša raziskava
			0,273	3,98	10,8	49,27	-4,73	30,30	-26,3	min	
			–	–	–	–	do	–	do	–	
		16	0,775	5,04	24,7	61,49	6,10	50,48	-6,3	max	
		10	0,669	4,21	13,37	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
		15	/	/	/	53,87	2,25	46,45	/	Bertoncelj in sod., 2007	
	Irsko	50	0,58	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
	Poljska	10	0,30	4,1	/	/	/	/	/	Downey in sod., 2005	
	Češka	16	0,684	3,78	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
	Španija	10	0,260	/	/	/	/	/	-13,1	Přidal in Vorlova, 2002	
	Turčija	27	0,239	3,70	/	/	/	/	/	Čelechovská in Vorlová, 2001	
	Evropa	30	0,444	4,12	/	/	/	/	/	Iglesias in sod., 2004	

Vsebnosti laktonov, prostih in skupnih kislin ter saharoze in tudi električna prevodnost našega cvetličnega medu so primerljive s tujimi podatki. Pri vsebnosti pepela navgor odstopata podatka, ki so jih objavili Golob in Plestenjak (1999) ter Popek (2002). Sanchez in sod. (2001) so določili veliko več prolina (preglednica 29). Pri vrednosti pH izstopajo nizki podatki, ki so jih določili Popek (2002), Čelechovská in Vorlová (2001) ter Yilmaz in Yavuz (1999) (preglednica 30). Iglesias in sod. (2004) pa so določili bistveno višje vrednosti diastaznega števila (preglednica 29).

Osnovni fizikalnokemijski parametri slovenskega lipovega in kostanjevega medu so zbrani v preglednici 30 skupaj s podatki iz literature za ti dve vrsti medu.

Slovenski lipov med ima glede na literaturne podatke primerljive vrednosti vseh analiziranih fizikalnokemijskih parametrov, razen vsebnosti pepela in vrednosti pH. Popek (2002) je namreč določil manj pepela in nižje vrednosti pH.

Rezultati naše raziskave glede večine analiziranih osnovnih fizikalnokemijskih parametrov ustreza literaturnim podatkom: vsebnosti pepela, prostih in skupnih kislin, laktonov, beljakovin in saharoze ter vrednosti električne prevodnosti, pH, diastaznega števila in specifične rotacije slovenskega kostanjevega medu so primerljive z drugimi objavami). Sanchez in sod. (2001) so določili mnogo več prolina, kar 839 mg/100 g (preglednica 30).

Preglednica 30. Fizikalnokemijski parametri slovenskega lipovega in kostanjevega medu
Table 30. Physico-chemical parameters of Slovenian lime and chestnut honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Pepel	Saharoza	Laktoni	Proste kisline	Skupne kisline	Prolin	Beljakovine	Vir	
			g/100 g	g/100 g	mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	mg/kg	g/100 g		
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Slovenija	32	0,26	1,31	2,35	14,06	15,35	337	0,206	povprečje	naša raziskava
			0,18	0,09	0	6,08	8,37	225	0,125	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		3,15	0,36	5,59	30,28	22,93	538	0,312	0,312	max	
	Poljska	6	0,35	/	/	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
		15	0,25	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
	Evropa	10	0,154	/	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Slovenija	39	0,68	1,79	2,46	12,69	15,13	552	0,346	povprečje	naša raziskava
			0,55	0	0	7,28	8,85	390	0,281	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		3,58	0,85	5,49	20,50	24,35	776	0,438	0,438	max	
		14	0,64	/	/	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
	Italija Španija Francija Grčija	15	0,70	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
		13	/	/	1,92	14,2	16,22	/	/	Marini in sod., 2004	
		/	/	/	/	/	/	839	/	Sanchez in sod. (2001)	
		62	/	0,25	/	12,2	/	/	/	Devillers in sod., 2004	
		13	0,8	/	/	/	/	/	/	Thrasyvoulou in Manikis, 1995	
	Evropa	69-406	/	0,2	3,1	13,0	16,1	585	/	Persano-Oddo in Piro, 2004	

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Električna prevodnost	pH	Diastazno število	Barva			Specifična rotacija	Vir	
						L*	a*	b*			
lipov (<i>Tilia spp.</i>)	Slovenija	32	0,796	4,85	13,5	60,62	-2,80	32,99	-10,3	povprečje	naša raziskava
			0,548	4,11	9,6	51,52	-4,18 do -0,71	19,34 — 44,99	-22,3 do 14,6	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		0,993	6,02	16,9	65,91					max	
		6	0,815	4,15	13,22	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
	Poljska	10	/	/	/	63,24	-3,41	25,74	/	Bertoncelj in sod., 2007	
		15	0,73	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
	Evropa	10	0,550	3,86	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
kostanjev (<i>Castanea sativa</i>)	Slovenija	39	0,62	4,4	16,8	/	/	/	-12,5	Persano-Oddo in Piro, 2004	
			1,479	5,40	22,8	47,94	7,64	40,48	-15,4	povprečje	naša raziskava
			0,959	4,75	16,3	39,84	1,43	30,79	-26,4	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		1,931	6,18	28,4	54,07	15,62	49,36	0,3	0,3	max	
		14	1,483	5,39	17,45	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
	Italija Francija Grčija	10	/	/	/	48,11	7,66	41,28	/	Bertoncelj in sod., 2007	
		15	1,62	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
		13	1,48	5,2	24,47	/	/	/	-16,11	Marini in sod., 2004	
		62	1,31	5,28	23,29	/	/	/	/	Devillers in sod., 2004	
		13	1,54	4,9	/	/	/	/	/	Thrasyvoulou in Manikis, 1995	
	Evropa	69-406	1,38	5,3	24,3	/	/	/	-16,7	Persano-Oddo in Piro, 2004	

/- ni podatka

V preglednici 31 so predstavljeni osnovni fizikalnokemijski parametri smrekovega in hojevega medu iz Slovenije ter drugih evropskih držav. Podatke, ki se nanašajo na smrekov med, smo v razpoložljivi literaturi našli le za slovenski med. Primerjali smo podatke za električno prevodnost, vsebnost pepela ter parametre barve smrekovega medu in ugotovili, da so rezultati te raziskave primerljivi z objavami Kropf in sod. (2008) ter Bertoncelj in sod. (2007).

Preglednica 31. Fizikalnokemijski parametri slovenskega smrekovega in hojevega medu
Table 31. Physico-chemical parameters of Slovenian spruce and fir honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Pepel	Saharoza	Laktoni	Proste kisline	Skupne kisline	Prolin	Beljakovine	Vir	
			g/100 g	g/100 g	mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	mg/kg	g/100 g		
smrekov (<i>Picea abies</i>)	Slovenija	32	0,57	3,16	0,65	31,12	32,31	438	0,300	povprečje	naša raziskava
			0,40	1,00	0	17,71	19,07	226	0,181	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		15	0,75	4,89	3,00	45,10	45,33	767	0,422	max	Kropf in sod., 2008
hojev (<i>Abies alba</i>)	Slovenija	30	0,52	3,03	2,26	20,51	22,36	416	0,254	povprečje	naša raziskava
			0,35	1,00	0	14,07	12,31	333	0,181	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		5	0,65	4,89	5,31	27,48	30,46	506	0,341	max	Golob in Plestenjak, 1999
		15	0,46	/	/	/	/	/	/		Kropf in sod., 2008
		Francija	57	/	1,35	/	24,24	/	/		Devillers in sod., 2004
		Grčija	16	0,9	/	/	/	/	/		Thrasyvoulou in Manikis, 1995

Vrsta medu	Geo. poreklo medu	Število vzorcev	Električna prevodnost	pH	Diastazno število	Barva			Specifična rotacija	Vir	
						L*	a*	b*			
smrekov (<i>Picea abies</i>)	Slovenija	32	mS/cm						[α] _d ²⁰		
			1,270	4,74	18,0	44,16	9,78	35,76	10,7	povprečje	naša raziskava
			0,915	4,33	12,7	39,63	6,60	29,63	-0,7	min	
		10	—	—	—	—	—	—	do 28,0	max	Bertoncelj in sod., 2007
		15	1,632	5,15	24,2	48,38	14,81	40,90			Kropf in sod., 2008
hojev (<i>Abies alba</i>)	Slovenija	30	1,31	/	/	/	/	/	/		naša raziskava
			1,376	5,12	17,7	41,89	8,54	32,16	12,8	povprečje	
			1,113	4,73	10,8	32,75	3,42	19,11	2,9	min	
		5	—	—	—	—	—	—	—	—	Golob in Plestenjak, 1999
		10	1,566	5,61	24,4	51,21	12,22	40,42	30,6		Bertoncelj in sod., 2007
		15	1,15	4,58	16,55	/	/	/			Kropf in sod., 2008
		Francija	10	1,29	/	/	/	/			Devillers in sod., 2004
		Grčija	16	57	1,07	5,15	24,15	/	/		Thrasyvoulou in Manikis, 1995

Naša raziskava je pokazala, da so povprečne vrednosti in intervali vseh analiziranih fizikalnokemijskih prametrov slovenskega hojevega medu primerljivi z literurnimi podatki. Odstopa le povprečna vsebnost pepela v grškem hojevem medu, saj sta Thrasyvoulou in Manikis (1995) določila kar 0,9 g pepela/100 g medu (preglednica 30).

V preglednici 32 so predstavljeni fizikalnokemijski podatki za slovenski gozdni med, pridobljeni v naši raziskavi in zbrani iz dosegljive literature.

Preglednica 32. Fizikalnokemijski parametri slovenskega gozdnega medu
Table 32. Physico-chemical parameters of Slovenian forest honey

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Pepel	Saharoza	Laktoni	Proste kisline	Skupne kisline	Prolin	Beljakovine	Vir	
			g/100 g	g/100 g	mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	mg/kg	g/100 g		
gozdni	Slovenija	40	0,54	3,05	1,13	26,58	27,71	441	0,289	povprečje	naša raziskava
			0,37	0,57	0	14,68	15,65	322	0,197	min	
			—	—	—	—	—	—	—	—	
		4	0,76	4,89	4,40	43,05	43,83	599	0,394	max	
	Italija	15	0,50	/	/	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
		11	0,53	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
		19	0,59	/	2,17	37,88	40,05	905	/	Iglesias in sod., 2004	
	Španija	9	0,36	/	/	29,30	/	/	/	Nozal Nalda in sod., 2005	
		5	0,63	/	/	35,9	37,4	/	/	Pérez in sod., 2007	
		10	0,560	/	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
	Češka	10	0,58	2,54	/	/	32,7	/	/	Čelechovská in Vorlová, 2001	
	Evropa	71-648	/	0,8	2,8	26,0	28,4	468	/	Persano-Oddo in Piro, 2004	

/ – ni podatka

Vrsta medu	Geografsko poreklo medu	Število vzorcev	Električna prevodnost	pH	Diastazno število	Barva			Specifična rotacija	Vir	
						L*	a*	b*			
mS/cm									[α] ²⁰ _d		
gozdni	Slovenija	40	1,229	4,87	16,6	43,64	9,29	34,66	9,5	povprečje	naša raziskava
			0,807	4,39	10,0	36,73	4,49	23,70	-6,3	min	
			—	—	—	—	—	—	do	—	
		1,677	5,45	23,4	50,70	14,19	41,86	33,3	33,3	max	
	Italija	4	1,23	4,73	18,59	/	/	/	/	Golob in Plestenjak, 1999	
		10	/	/	/	42,12	10,14	32,88	/	Bertoncelj in sod., 2007	
		15	1,28	/	/	/	/	/	/	Kropf in sod., 2008	
	Španija	11	1,50	5,3	23,96	/	/	/	15,91	Marini in sod., 2004	
		19	1,315	4,7	39,2	/	/	/	/	Iglesias in sod., 2004	
		33	/	/	/	41,52	21,15	22,12	/	Gonzalez-Miret in sod., 2005	
		9	/	/	38,52	/	/	/	/	Nozal Nalda in sod., 2005	
	Poljska	5	1,044	4,96	/	/	/	/	/	Pérez in sod., 2007	
	Češka	10	0,997	4,24	/	/	/	/	/	Popek, 2002	
	Češka	10	1,078	4,53	/	/	/	/	/	Čelechovská in Vorlová, 2001	
		6	1,075	/	/	/	/	/	10,5	Přidal in Vorlova, 2002	
	Evropa	71-648	1,2	5,1	22,6	/	/	/	13,9	Persano-Oddo in Piro, 2004	

/ – ni podatka

Slovenski gozdni med je glede na rezultate te raziskave primerljiv z drugimi objavami glede na vse analizirane osnovne fizikalnokemijske parametre, razen za vsebnost prolina in vrednosti diastaznega števila. Pri slednjem namreč navzgor odstopajo kar tri objave, Marini in sod. (2004) so določili vrednost DŠ 23,96, Iglesias in sod. (2004) so določili vrednost 39,2 in Nozal Nalda in sod. (2005) pa 38,52 (preglednica 31).

5.1.9 Zaključne ugotovitve

Z našo raziskavo, ki je vključevala vsaj 30 vzorcev posamezne vrste medu in skupno 271 vzorcev medu, smo potrdili dosedanje ugotovitve tujih raziskovalcev, da se nekatere vrste medu značilno ločijo med sabo po vsebnostih elementov, stabilnih izotopov in tudi po osnovnih fizikalnokemijskih parametrih ter po kombinacijah teh parametrov. Naše ugotovitve so se skladale s tujimi, da je v vseh vrstah medu najbolj pogost element kalij in da mu ostali elementi po vsebnostih sledijo v različnem vrstnem redu, odvisno od vrste medu. Potrdili smo tudi predvidevanja tujih raziskovalcev, da je potrebno razlike med geografskimi pokrajinami iskati znotraj posameznih vrst medu.

Ovrgli smo trditev tujih raziskovalcev, da je natrij eden izmed najpogostejših elementov v medu, saj smo ga določili v vsebnostih, nižjih od 13 mg/kg medu.

Z rezultati raziskave smo potrdili naslednje postavljene hipoteze:

- rezultati določanja vsebnosti elementov z metodama TXRF in k_0 -INAA so primerljivi, kadar je vsebnost elementov nad 1 mg/kg,
- metoda TXRF je primerna za analizo velikega števila vzorcev, ker je preprosta, hitra in poceni; na ta način ugotovljamo prisotnost elementov, ki so prisotni v količinah nad 1 mg/kg medu,
- med vrstami medu obstajajo značilne razlike v elementni in izotopski sestavi,
- med različnimi vrstami medu obstajajo tudi razlike v razmerjih elementov,
- dokazljive razlike v elementni in izotopski sestavi so tudi med vzorci medu določene vrste iz različnih naravnogeografskih pokrajin Slovenije,
- med določenimi parametri obstajajo statistično značilne povezave, ponekod so to le zveze, drugod pa regresije, ki smo jih uspeli vsebinsko razložiti,
- omogočena je določitev kriterijev za razlikovanje medu določene vrste iz različnih naravnogeografskih pokrajin,
- narejena je osnova, ki bo omogočala certificiranje, sledenje in preverjanje pravilnosti certificiranja geografskega porekla medu ter s tem krepitev konkurenčnosti Slovenije, potrebno pa je še zagotoviti dovolj vzorcev vsako leto za širitev baze.

Zavrnili pa smo naslednjo hipotezo:

- v analiziranih vrstah medu nismo uspeli določiti elementa, ki bi bil prisoten samo v določeni vrsti ali ga le v določeni vrsti ne bi bilo.

Predlogi za nadaljnje delo:

Naša raziskava daje prvi vpogled v možnost določanja geografskega porekla medu znotraj Slovenije. Dobljeno bazo podatkov o elementni in izotopski sestavi medu bi bilo potrebno dopolnjevati v prihodnjih letih, da bi lahko preučevali tudi vpliv ekstremnih vremenskih razmer na te parametre medu in da bi v bližnji prihodnosti lahko dosegli preverjanje pravilnosti deklariranja geografskega porekla medu.

5.2 SKLEPI

Na osnovi določanja vsebnosti posameznih kemijskih elementov v medu, določanja izotopskih razmerij ogljika in dušika v medu in določanja osnovnih fizikalnokemiskih parametrov medu lahko podamo naslednje sklepe:

- Metoda TXRF je primerna za obsežne študije vsebnosti elementov v koncentracijah nad 1 mg/kg medu, ker je hitra, ponovljiva in dovolj natančna. Zanesljivost metode smo preverili z analizo k_0 -INAA istih vzorcev medu in ugotovili dobro ujemanje rezultatov v območju mg/kg.
- Med vrstami medu so obstajale razlike v medsebojnem razmerju vsebnosti posameznih elementov. Akacijev, cvetlični in lipov med so vsebovali več natrija kot rubidija, medtem ko so vsi ostali medovi vsebovali več rubidija v primerjavi z natrijem. Akacijev in lipov med sta vsebovala več mangana kot rubidija. Smrekov, hojev in gozdni med so vsebovali več žvepla kot kalcija, medtem ko je bilo to razmerje pri ostalih vrstah ravno obratno.
- Test ANOVA in Duncanov test ($p < 0,05$) sta pokazala obstoj statistično značilnih razlik pri vsebnostih posameznih elementov, določenih z metodo k_0 -INAA: smrekov, hojev in gozdni med so vsebovali več železa; kostanjev med je vseboval več kalcija kot ostale vrste. Pri rezultatih metode TXRF sta ta dva testa izpostavila le, da se akacijev in kostanjev med razlikujeta od smrekovega in hojevega medu po manjši vsebnosti žvepla. Teh dveh testov pa ne smemo izvajati pri vseh ostalih parametrih, ker ni izpolnjen predpogoj o normalni porazdelitvi vzorcev.
- Kruskal-Wallisov test je pokazal obstoj statistično značilnih razlik med vsemi vrstami medu pri vseh analiziranih parametrih, razen pri vsebnosti svinca.
- Metoda PCA je ločila vzorce medu v štiri skupine glede na izračunani osi, ki sta skupaj pojasnili 72,5 % variabilnosti uporabljenih parametrov. V eni skupini so bili vzorci akacijevega medu, v drugi vzorci kostanjevega medu, v tretji vzorci cvetličnega in lipovega medu in v četrtni pa so bili skupaj vsi vzorci medu iz mane, torej vzorci gozdnega, smrekovega in hojevega medu. Zelo podobno razporeditev vzorcev smo dobili z metodo LDA, kjer sta prvi dve osi pojasnjevali skupno 81,8 % variabilnosti podatkov. Z metodo uvrščanja neznanih vzorcev v preddefinirane skupine (vrsta medu) smo dosegli 91,5 % pravilno klasifikacijo vzorcev.
- Z uvrščanjem neznanih vzorcev v skupine glede na vrsto medu dosežemo skupno 91,5 % pravilno uvrstitev vzorcev. Vzorce akacijevega, lipovega in kostanjevega medu smo 100 % pravilno uvrstili, medtem ko je bila uspešnost pri ostalih vrstah nekoliko nižja: 97,7 % pri cvetličnem, 90 % pri hojevem, 75 % pri smrekovem in le 72,5 % pri gozdnem medu.
- Izmed 271 analiziranih vzorcev medu je bil le pri dveh vzorcih (H4 in H22) postavljen sum na potvorjenost z dodatkom glukoze, fruktoze ali njune mešanice iz C4 rastlin (sladkorni trs, koruza), saj je bilo razmerje med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ večje od 1 ‰, vsebnost saharoze v teh dveh vzorcih pa je bila v mejah dovoljenega.

- Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v medu so bile v območju od -27,2 ‰ v vzorcu cvetličnega medu (C16) do -23,4 ‰ v vzorcu akacijevega medu (A2). Najvišjo povprečno vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ smo določili v akacijevem medu, -24,8 ‰, najnižjo pa v gozdnem medu, -26,1 ‰.
- Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v proteinih v medu so bile izmerjene v območju od -26,6 ‰ v vzorcu gozdnega medu (G24) do -22,9 ‰ v vzorcu akacijevega medu (A23). Najnižja povprečna vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ je bila določena v smrekovem medu, -26,0 ‰, najvišja pa v akacijevem medu, -24,0 ‰.
- Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v proteinih v medu so bile izmerjene v območju od -3,6 ‰ v vzorcu smrekovega medu (S2) do 6,4 ‰ v vzorcu akacijevega medu (A40). Najnižjo povprečno vrednost $\delta^{15}\text{N}$ je imel smrekov med, 1,0 ‰, najvišjo pa je imel akacijev med, 2,9 ‰.
- Električna prevodnost je odvisna od vsebnosti pepela in vsebnosti kalija. Vsebnost pepela je odvisna od vsebnosti kalija. Vsebnost beljakovin je odvisna od vsebnosti prolina, vsebnost skupnih kislin pa od vsebnosti prostih kislin. Razmerje stabilnih ogljikovih izotopov v medu je odvisno od tega razmerja v proteinih v medu.
- Statistično značilne regresije obstajajo med naslednjimi parametri: vsebnost pepela je odvisna od vsebnosti kalija, električna prevodnost je odvisna od vsebnosti kalija in pepela, vsebnost skupnih kislin je odvisna od vsebnosti prostih kislin ter vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ je odvisna od vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$. Med nekaterimi drugimi pari analiziranih parametrov smo dokazali statistično značilne, a večinoma posredne zveze, pri katerih lahko govorimo le o povezanosti med spremenljivkama.
- Vsi analizirani vzorci medu so ustrezali določilom Pravilnika o medu (2004) glede električne prevodnosti, vsebnosti prostih kislin in vrednosti diastaznega števila.
- Vzorce medu je možno ločiti po geografskem poreklu znotraj posameznih vrst medu z metodo linearne diskriminantne metode (LDA). Akacijev med se loči na sredozemsko in panonsko pokrajino. Cvetlični in kostanjev med se razlikujeta med vsemi pokrajinami, alpsko, dinarsko, panonsko in sredozemsko. Lipov, gozdni, smrekov in hojev med pa se ločijo na alpsko in dinarsko pokrajino. Uspešnost metode je pogojena z velikim številom analiziranih vzorcev in parametrov.

6 POVZETEK

Med je zelo kompleksno naravno živilo čebeljega izvora. Večinoma vsebuje ogljikove hidrate in vodo, poleg tega pa še mnoge snovi, prisotne v majhnih količinah. Mednje sodijo tudi kemijski elementi, ki so v medu vezani na mnoge spojine: proteine, barvila in kisline.

Namen te raziskave je bil v večjem številu vzorcev slovenskega medu različnih vrst, ki so prisotne v Sloveniji, določiti elementno in izotopsko sestavo. Vsebnost elementov smo določali z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo s popolnim odbojem (TXRF) in z instrumentalno nevronsko aktivacijsko analizo (k_0 -INAA), vsebnost stabilnih ogljikovih in dušikovih izotopov pa z metodo določanje izotopskega razmerja z masno spektroskopijo (IRMS). Poleg tega je bila v vseh vzorcih določena tudi vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina, skupnih beljakovin, vrednost pH, aktivnost diastaze, parametri barve L^* , a^* in b^* ter specifična rotacija. Sklepali smo, da bomo uspeli določiti razlike med posameznimi vrstami medu s pomočjo teh parametrov. Poleg tega smo žeeli znatnaj posameznih vrst medu določiti značilen profil medu iz posamezne naravnogeografske pokrajine. Predvidevali smo, da bodo med medovi določene vrste, ki izvirajo iz različnih območij Slovenije, opazne razlike, ki jih bomo potrdili s pomočjo različnih statističnih testov.

V raziskavo smo vključili 271 vzorcev sedmih, v Sloveniji najpogostejših vrst medu: akacijev, cvetlični, lipov, kostanjev, gozdni, smrekov in hojev med. Vzorci so bili pridelani v letih 2004, 2005 in 2006 ter pridobljeni direktno od čebelarjev. Do analiz so bili shranjeni v plastičnih posodah, v temi, na sobni temperaturi.

Z metodo k_0 -INAA smo v 28 vzorcih (4 vzorci posamezne vrste medu) določili vsebnost 37 elementov, od tega je bilo le osem elementov nad mejo detekcije v vseh vrstah medu. Elementi so si sledili po povprečnih vsebnostih, izračunanih iz vsebnosti v vseh analiziranih vzorcev medu ne glede na vrsto, od najvišje proti najnižji v naslednjem vrstnem redu: K > Ca > Rb > Na > Zn > Fe > Br > Cs. Ta vrstni red ni bil enak pri vseh vrstah medu. Akacijev, cvetlični in lipov med so vsebovali več natrija kot rubidija, lipov in smrekov med pa več železa kot cinka. ANOVA in Duncanov test sta pri $p < 0,05$ pokazala, da se kostanjev med statistično značilno razlikuje od vseh ostalih vrst medu po višji vsebnosti kalcija in da se vse vrste medu iz mane, gozdni, smrekov in hojev, značilno razlikujejo od vseh ostalih vrst po višji vsebnosti železa. S Kruskal-Wallisovim testom smo primerjali vsebnosti elementov po vrstah medu in ugotovili, da lahko s 95 % zanesljivostjo trdimo, da obstajajo statistično značilne razlike med vsemi obravnavanimi vrstami medu.

Z metodo TXRF smo določili 14 elementov v 271 vzorcih medu. Obravnavali smo jih le sedem, ker pri nekaterih elementih prihaja do motenj pri njihovem določanju (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb), določanje fosforja pa ni natančno, zaradi zmanjšanje občutljivosti metode v tem območju. Po povprečnih vrednostih v vseh analiziranih vzorcih lahko elemente razporedimo v naslednji vrstni red od najbolj proti najmanj zastopanemu: K > Cl > Ca > S > Rb > Mn > Br. Zapisani vrstni red je različen pri različnih vrstah medu. Akacijev in lipov med vsebujeta več mangana kot rubidija, manine vrste medu pa vsebujejo več žvepla kot kalcija. Test ANOVA in Duncanov test sta pokazala, da se akacijev in kostanjev med ločita od smrekovega in hojevega medu po statistično značilno večji vsebnosti žvepla. Kruskal-

Wallisov test pa je nakazal obstoj značilnih razlik med posameznimi vrstami medu pri vsebnostih vseh elementov, razen pri svincu.

S primerjavo metod TXRF in k_0 -INAA smo ugotovili, da se rezultati za vsebnosti posameznih elementov dobljeni z obema metodama dobro ujemajo. Opazili smo sisanje rezultatov za brom, ker je prisoten v nizkih koncentracijah in je hkrati na meji detekcije metode TXRF. Za tako obsežne študije je primernejša metoda TXRF, ker je hitra, ponovljiva, cenovno ugodna in zanesljiva za elemente, ki so v območju koncentracij nad 1 mg/kg medu. Z metodo k_0 -INAA smo želeli najti kakšen element, ki je prisoten samo v določeni vrsti medu, a smo to iskanje opustili zaradi možnosti kontaminacije pri točenju medu.

Pri določanju razmerja vsebnosti ogljikovih in dušikovih izotopov v medu smo s Kruskal-Wallisovim testom ugotovili, da so med vrstami statistično značilne razlike pri $p < 0,05$ za vse tri analizirane parametre: $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ smo določili v območju med -26,1 ‰ pri gozdnem in -24,8 ‰ pri akacijevem medu. Razlike med $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ in $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ so bile pri vseh vzorcih, razen šestih, manjše od 1 ‰, kar pomeni, da velika večina vzorcev vsebovala dodanega sladkorja iz C4 rastlin. Izmed šestih vzorcev, ki so imeli razliko večjo od 1 ‰, smo štiri izločili iz nadaljnje obravnave, ker so njihove vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ ali $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ izjemno odstopale od drugih vrednosti tega parametra znotraj iste vrste medu (osamelci ali ekstremni osamelci). Ostala sta le dva sporna vzorca, H4 in H22. Glede vsebnosti saharoze sta ta dva vzorca ustrezna, zato sklepamo, da jima je bil dodan kateri drug ogljikov hidrat.

V naši raziskavi smo določali naslednje osnovne fizikalnokemijske parametre: električno prevodnost, vsebnost pepela, skupnih in prostih kislin ter laktонov, vrednost pH, diastazno število, vsebnost prolina in beljakovin, parametre barve: L^* , a^* in b^* ter specifično rotacijo. Testa ANOVA nismo smeli izvesti, ker pri nobenem izmed teh parametrov ni bil izpolnjen predpogoj o normalni porazdelitvi vzorcev. Omejeni smo bili na Kruskal-Wallisov test, ki je z zanesljivostjo 95 % pokazal obstoj statistično značilnih razlik med vrstami medu pri vseh teh parametrih. Rezultate merjenja električne prevodnosti, določanja vsebnosti saharoze in vrednosti diastaznega števila po posameznih vzorcih medu smo preverili z njihovo zakonsko ustreznostjo (Pravilnik o medu, 2004) in ugotovili, da so vsi vzorci ustrezali zakonskim določilom.

Raziskave je obsegala tudi iskanje značilnih in močnih korelacijs med vsemi analiziranimi parametri. Ugotovili smo nekaj odvisnosti in mnogo povezav. Vsebnost kalija je vplivala na vsebnost pepela ($r = 0,992$) in posredno preko pepela tudi na električno prevodnost ($r = 0,986$). Električna prevodnost je bila odvisna tudi od vsebnosti pepela ($r = 0,988$). Regresijo smo dokazali tudi med vsebnostjo skupnih in prostih kislin ($r = 0,976$), med vsebnostjo beljakovin in prolina ($r = 0,786$) ter med razmerjem ogljikovih izotopov v proteinih in v medu ($r = 0,708$). Ugotovili smo tudi precej statistično značilnih zvez med posameznimi parametri, nekaj smo jih uspeli vsebinsko razložiti, nekatere pa so ostale nepojasnjene.

Z nalogo smo potrdili postavljeno hipotezo, da obstajajo razlike v analiziranih parametrih med posameznimi vrstami medu, ki smo jih dokazali tako z ANOVA in Duncanovim testom, kot tudi s Kruskal-Wallisovim testom (ugotovitve so zapisane zgoraj). Poleg tega

smo uporabili tudi metodo glavnih osi (PCA) in linearno diskriminantno analizo (LDA), ki sta pokazali, da se akacijev in kostanjev med dobro ločita od vseh ostalih vrst medu, saj oblikujejo vzorci teh vrst samostojni skupini na predstavljenem grafu (slika 31). Cvetlični in lipov med se ne razlikujeta povsem, saj je nekaj vzorcev razporejenih mešano, zato bi lahko vzorce teh dveh vrst obravnavali kot tretjo skupino. Četrto skupino pa sestavljajo skupaj vsi vzorci maninih medov, to je gozdnega, smrekovega in hojevega medu. Ta skupina se dobro loči od vseh ostalih skupin, medtem ko znotraj skupine maninih medov ni mogoče ločiti vzorcev na posamezne vrste medu, vsaj ne zgolj z analiziranimi parametri.

Ena izmed domnev je bila tudi, da se bodo vzorci znotraj posameznih vrst medu razlikovali v analiziranih parametrih glede na njihov geografski izvor. Uporabili smo delitev Slovenije na naravnogeografske pokrajine (Perko, 1998), kjer je Slovenija razdeljena na štiri makroregije (alpska, dinarska, panonska in sredozemska). Statistične metode, PCA in klasifikacija s pomočjo dendrogramov, niso ustrezno razporedile vzorcev, medtem ko je bila pri tem uspešna metoda LDA. Z njeno pomočjo smo ugotovili razlike pri vseh vrstah medu. Cvetlični in kostanjev med se razlikujeta med vsemi pokrajinami, alpsko, dinarsko, panonsko in sredozemsko. Ostale vrste medu smo imej le iz dveh pokrajin v zadostnih količinah (več kot trije vzorci iz posamezne pokrajine). Ugotovili smo, da se akacijev med loči na sredozemsko in panonsko pokrajino. Lipov, gozdni, smrekov in hojev med pa se ločijo na alpsko in dinarsko pokrajino. Uspešnost metode je pogojena z velikim številom analiziranih vzorcev in parametrov.

Originalni prispevek doktorske disertacije:

- uporaba metod SCIRA (analiza razmerja stabilnih ogljikovih izotopov) in ISCIRA (analiza razmerja stabilnih ogljikovih izotopov z internim standardom) na vzorcih medu slovenskega porekla,
- določanje razmerja stabilnih izotopov dušika v proteinih medu slovenskega porekla z metodo IRMS,
- ovrednotenje vsebnosti posameznih elementov in razmerja stabilnih ogljikovih in dušikovih izotopov v slovenskem medu,
- obstoj statistično značilnih korelacijs med nekaterimi obravnavanimi parametri,
- možnost ločevanja medu glede na botanično in geografsko poreklo z uporabo podatkov o vsebnosti posameznih kemijskih elementov, podatkov o razmerjih stabilnih izotopov in podatkov o osnovnih fizikalnokemijskih parametrih,
- karakterizacija slovenskih vrst medu.

6.1 SUMMARY

Honey is a very complex natural food, produced by honey bees. It mostly consists of carbohydrates and water along with many substances present in small amounts. Among those are also chemical elements that are bound to other compounds in honey: proteins, pigments and acids.

The main aim of this research was to determine elemental and isotopic composition of a large number of honey samples of different honey types from Slovenia. Elemental content was determined with the total reflection X-ray spectroscopy (TXRF) and the instrumental neutron activation analysis (k_0 -INAA), but the content of stable carbon and nitrogen isotopes was determined with the isotope ratio mass spectroscopy (IRMS). In addition the content of water, ash, total and free acids, lactones, sucrose, proline, total nitrogen and protein; the electrical conductivity, pH value, diastase activity, colour parameters L^* , a^* and b^* , and also specific rotation were determined in all samples. Differences among honey types were expected to be found in the analysed parameters. It was anticipated that samples of a specific honey type from different geographical regions of Slovenia will differ enough to be confirmed with the use of different statistical tests.

The research comprised of 271 samples of seven most frequent types of honey in Slovenia: acacia, multiflora, lime, chestnut, forest, spruce, and fir honey. Samples were produced in years 2004, 2005 and 2006 and were obtained directly from beekeepers. All samples were kept in plastic containers, in dark and at room temperature.

Contents of 37 elements were determined with the k_0 -INAA method in 28 samples (4 samples of each type). Only eight elements were present above the limit of detection in all honey types. From the highest to the lowest according to average content in all samples, regardless of the honey type, elements followed in the next order: K > Ca > Rb > Na > Zn > Fe > Br > Cs. The order was not the same for all honey types: acacia, multiflora, and lime honey contained more sodium than rubidium, lime and spruce honey contained more iron than zinc. Analysis of variance (ANOVA) and Duncan's test ($p < 0.05$) showed that chestnut honey statistically significantly differs from all other honey types regarding higher calcium content. The tests also showed that all honeydew types of honey: forest, spruce and fir honey, significantly differ from other honey types regarding higher iron content. Kruskal-Wallis test was used to compare contents of elements among different types of honey types and it was concluded that statistically significant differences among all analysed honey types can be affirmed with 95 % certainty.

With the TXRF method 14 elements in 271 samples were determined of which only seven elements were discussed, because some elements (Cr, Cu, Fe, and Ni) were determined with some disruptions and this method is not suitable for sulphur determination because of its decreased sensitivity in sulphur's range. According to average value in all analysed samples the elements were arranged from the most to the least frequent in the next order: K > Cl > Ca > S > Rb > Mn > Br. This order was not the same for all honey types: acacia and lime honey contained more manganese than rubidium, honeydew types of honey contained more sulphur than calcium. The ANOVA test and the Kruskal-Wallis' test showed that acacia and chestnut honey differ from spruce and fir honey due to higher

content of sulphur. The Kruskal-Wallis test showed existence of significant differences in content of all elements except lead among all types of honey.

Comparison of the methods TXRF and k_0 -INAA showed that both methods give comparable results of elemental content. Scattering of bromine results was observed as a result of very low bromine content and the TXRF's limit of detection for this element. The TXRF method is more appropriate for studies with high number of samples because it is fast, repeatable, inexpensive and reliable when the elemental content is above 1 mg/kg. The k_0 -INAA method was used also with intention to find a marker element, present only in certain honey type. However, this intention was later abandoned due to huge possibility of honey contamination during the process of honey extraction.

Statistically significant differences ($p < 0.05$) were found with the Kruskal-Wallis' test among honey types in all analysed isotope ratio parameters: $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$ value was determined in the range from -26.1 ‰ in forest to -24.8 ‰ in acacia honey. Differences between $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ were lower than 1 ‰ in all but six samples, which means that most of the honey samples are not disputable in the sense of forging the honey by adding the sugars derived from C4 plants. Four samples out of seven with the difference higher than 1 ‰ were eliminated from the subsequent research because their $\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ values exceptionally deviated from other values of these parameters inside the honey type (outliers or extreme outliers). Only two samples remained debatable, H4 and H22. According to sucrose content these two samples are within the legislation limits (Pravilnik o medu, 2004) and therefore we concluded that some other carbohydrates were added to these samples.

Basic physico-chemical parameters were determined within the research as well: electrical conductivity, pH value, diastase number, colour parameters: L*, a*, b*, specific rotation, the contents of ash, total and free acids, lactones, proline, and protein. The ANOVA was not performed because the preliminary condition of normal distribution was not satisfied with any of the parameters. Therefore statistical testing was limited to the Kruskal-Wallis' test, which showed existence of statistically significant differences ($p < 0.05$) among honey types in all analysed parameters. The results of electrical conductivity, water content and diastase number were compared to the legislation (Pravilnik o medu, 2004). It was concluded that all samples meet these limits.

One part of the research included search for significant and strong correlations among all analysed parameters. A few significant regressions and a lot of correlations were found. Potassium content influenced the total ash content ($r = 0.992$) and it also influenced the electrical conductivity ($r = 0.986$) through the ash content. The later was also dependant on the content of ash ($r = 0.988$). The regression was also confirmed between the contents of total and free acids ($r = 0.976$), between the contents of protein and proline ($r = 0.786$) and between carbon isotope ratio in honey and in proteins isolated from honey ($r = 0.708$). A lot of statistically significant correlations were found, some of them were explained, and the others remained unexplained.

The hypothesis of differences in analysed parameters among all types of honey was confirmed with the ANOVA and Duncan's test and also with the Kruskal-Wallis' test (findings are stated above). Additionally, the principal component analysis (PCA) and the

linear regression analysis (LDA) revealed that acacia and chestnut honey differ from all other honey types, since samples of these two types form two independent groups as shown on figure 31. Multifloral and lime honey do not significantly differ from each other, because some samples are mixed, therefore these two types can be treated as one group. The fourth group is structured from the honeydew honey samples: forest, spruce, and fir honey. This group differs from the other three groups, but inside this group it is not possible to distinguish among types of honey, at least not with the analysed parameters.

Another hypothesis set at the beginning of the research was that samples inside the types of honey will differ in analysed parameter regarding to their geographical origin. Regionalization of Slovenia to natural-geographic regions (Perko, 1998) was applied, in which Slovenia is distributed to four macroregions (Alpine, Dinaric, Pannonic and Mediterranean landscapes). Statistical methods, PCA and classification with dendograms, did not properly sort out the samples, while the linear discriminant analysis (LDA) was more successful. With the LDA method differences in all types of honey were found. Multifloral and chestnut honey samples from four macroregions were successfully discriminated by the LDA. Other honey type samples were from only two regions in adequate quantities (at least four samples). Acacia honey samples were distributed to two regions, Pannonic and Mediterranean. Lime, forest, spruce, and fir honey samples were distributed to Alpine and Dinaric region. The effectiveness of the method is conditional on a large number of analysed samples and parameters.

The original contribution of this doctoral dissertation:

- use of the SCIRA (Stable Carbon Isotope Ratio Analysis) and ISCIRA (Internal Standard Carbon Isotope Ratio Analysis) method for analysing honey samples from Slovenia,
- stable nitrogen isotopes ratio determination in proteins isolated from Slovenian honey by the IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) method,
- elemental content and carbon and nitrogen isotope ratio evaluation of Slovenian honey,
- existence of statistically significant correlations between some analysed parameters,
- possibility of classification of honey according to botanical and geographical origin with the elemental content values, stable isotope ratios and basic physico-chemical parameters,
- characterization of Slovenian honey types.

7 VIRI

- Abu-Tarboush H. M., Al-Kahtani H. A., El-Sarrage M. S. 1993. Floral-type identification and quality evaluation of some honey types. *Food Chemistry*, 46: 13-17
- Acquarone C., Buera P., Elizalde B. 2006. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chemistry*, 101, 2: 695-703
- Adams M. J. 1998. The principles of multivariate data analysis. V: Analytical methods of food authentication. Ashurst P. R., Dennis M. J. (eds.) London, Blackie Academic & Professional: 308-336
- Adebiyi F. M., Akpan I., Obiajunwa E. I., Olaniyi H. B. 2004. Chemical/physical characterization of Nigerian honey. *Pakistan Journal of Nutrition*, 3, 5: 278- 281
- Ajtony Z., Bencs L., Haraszti R., Szigeti J., Szoboszlai N. 2007. Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 71: 683-690
- Al-Khalifa A. S., Al-Arify I. A. 1999. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Saudi honeys. *Food Chemistry*, 67: 21-25
- Anderson K. A., Smith B. W. 2006. Effect of season and variety on the differentiation of geographical growing origin of pistachios by stable isotope profiling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1747-1752
- AOAC Official Method 920.181. Ash of honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 21-21
- AOAC Official Method 920.184. Sucrose in honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 22-22
- AOAC Official Method 958.09. Diastatic activity of honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 30-31
- AOAC Official Method 962.18. Nitrogen in honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 21-21
- AOAC Official Method 962.19. Acidity (free, lactone and total) of honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 31-31
- AOAC Official Method 969.38. Moisture in honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 21-21
- AOAC Official Method 998.12. C-4 plant sugars in honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16th ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 27-30
- Arvanitoyannis I. S., Chalhoub C., Gotsiou P., Lydakis-Simantiris N., Kefalas P. 2005. Novel quality control methods in conjunction with chemometrics (multivariate analysis) for detecting honey authenticity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45: 193-203

- Azeredo L. C., Azeredo M. A. A., Souza S. R., Dutra V. M. L. 2002. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis Mellifera* of different floral origins. Food Chemistry, 80: 249-254
- Barez J. A. G., Garcia-Villanova R. J., Garcia S. E., Pala T. R., Paramas A. M. G., Sanchez J. G. 2000. Geographical discrimination of honeys through the employment of sugar patterns and common chemical quality parameters. European Food Research and Technology, 210: 437-444
- Bergner K., Diemair S. 1975. Proteine des Bienenhonigs. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 157: 7-13
- Bertoncelj J. 2008. Identifikacija in vsebnost nekaterih antioksidantov v slovenskem medu. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 124 str.
- Bertoncelj J., Doberšek U., Jamnik M., Golob T. 2007. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. Food Chemistry, 105: 822-828
- Biziuk M., Kuczynska J. 2007. Mineral components in food – analytical implications. V: Mineral components in foods. Szefer P., Nriagu J. O. (eds.). Boca Raton, London, New York, CRC Press/Taylor & Francis Group: 1-31
- Bogdanov S. 1999. Honey quality and international regulatory standards review by the International Honey Commision. Bee World, 80: 61-69
- Bogdanov S., Haldimann M., Luginbühl W., Gallmann P. 2007. Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. Journal of Apicultural Research and Bee World, 46, 4: 269-275
- Bogdanov S., Martin P., Lüllmann C. 1997. Harmonized methods of the European honey commission. Apidologie, 28, Suppl. 1, S1-S59
- Bogdanov S., Ruoff K., Persano-Oddo L. 2004. Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review. Apidologie, 35, Suppl. 1: S4-S17
- Bonazzola G. C., Ropolo R., Patetta A., Manino A. 1991. Distribution of fallout radionuclides in soil, plants and honey. Health Physics, 60: 575-577
- Bonvehí J. S., Coll F. V. 1995. Determination of stable carbon isotope ratio $\delta^{13}\text{C}$ by mass spectrometry in Spanish honeys. Food Science and Technology International, 1: 25-28
- Boyer R. 2005. Temelji biokemije. Ljubljana, Študentska založba: 405, 478-480
- Braziewicz J., Fijał I., Czyżewski T., Jaskóła M., Korman A., Banaś D., Kubala-Kukuś A., Majewska U., Zemło L. 2002. PIXE and TXRF analysis of honey samples. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 187: 231- 237
- Bréas O., Reniero F., Serrini G. 1994. Isotope ratio mass spectrometry: analysis of wines from different european countries. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 8: 967-970
- Brooks J. R., Buchmann N., Phillips S., Ehleringer B., Evans R. D., Lott M., Martinelli L. A., Pockman W. T., Sandquist D., Sparks J. P., Williams D., Ehleringer J. R. 2002. Heavy and light beer: a carbon isotope approach to detect C4 carbon in beers of different origins, styles and prices. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50: 6413-6418
- Buldini P. L., Cavalli S., Mevoli A., Sharma J. L. 2001. Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. Food Chemistry, 73: 487-495
- Cabañero A. I., Racio J. L., Rupérez M. 2006. Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry: a new perspective on honey adulteration detection. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 9719-9727

- Caroli S., Forte G., Alessandrelli M., Cresti R., Spagnoli M., D'Ilio S., Pauwels J., Kramer G. N. 2000. A pilot study for the production of a certified reference material for trace elements in honey. *Microchemical Journal*, 67: 227-233
- Caroli S., Forte G., Iamiceli A. L., Galloppi B. 1999. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. *Talanta*, 50: 327-336
- Cienfuegos E., Casar I., Morales P. 1997. Carbon isotopic composition of Mexican honey. *Journal of Apicultural Research*, 36, 3: 169-179
- Conti M. E. 2000. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Control*, 11: 459-463
- Corbella E., Cozzolino D. 2006. Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 39: 534-539
- Cotte J. F., Casabianca H., Lhéritier J., Perrucchetti C., Sanglar C., Waton H., Grenier-Loustalot M. F. 2007. Study and validity of ^{13}C stable carbon isotopic ratio analysis by mass spectrometry and ^2H site-specific natural isotopic fractionation by nuclear magnetic resonance isotopic measurements to characterize and control the authenticity of honey. *Analytica Chimica Acta*, 582: 125-136
- Council directive 2001/110/EC. 2002. Official Journal of the European Communities, L10: 47-52
- Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12: 133-149
- Crecente R. P., Latorre C. H. 1993. Pattern recognition analysis applied to classification of honeys from two geographic origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 560-564
- Croft L. R. 1987. Stable isotope mass spectrometry in honey analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 6, 8: 206-209
- Čelechovská O., Vorlová L. 2001. Groups of honey- physicochemical properties and heavy metals. *Acta Veterinæ Brno*, 70: 91- 95
- DeNiro M. J., Epstein S. 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 341-351
- Dermastia M. 2007. Pogled v rastline. Ljubljana, Nacionalni inštitut za biologijo: 130 str.
- Devillers J., Dore J. C., Marenco M., Poirier-Duchene F., Galand N., Viel C. 2002. Chemometrical analysis of 18 metallic and non metallic elements found in honeys sold in France. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5998-6007
- Devillers J., Morlot M., Pham-Delègue M. H., Doré J. C. 2004. Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chemistry*, 86: 305-312
- Doner L. W., White J. W. 1977. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio is relatively uniform among honeys. *Science*, 197: 891-892
- Downey G., Hussey K., Kelly J. D., Walshe T. F., Martin P. G. 2005. Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chemistry*, 91: 347-354
- Darmati D., Bošković L., Đarmati Š. 1985. Ispitivanje nekih mikroelemenata u medu sa područja uže Šumadije. *Hrana i ishrana*, 26: 5- 8

- Elflein L., Raezke K.-P. 2008. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 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 ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS). *Apidologie*, 39, 5: 574-585
- Erbilir F., Erdoğrul Ö. 2005. Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş city, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109: 181-187
- Erdei L., Trivedi S. 1991. Caesium potassium selectivity in wheat and lettuce of different potassium status. *Journal of Plant Physiology*, 52: 437-441
- Felsner M. L., Cano C. B., Bruns R. E., Watanabe H. M., Almeida-Muradian L. B., Matos J. R. 2004. Characterization of monofloral honeys by ash contents through a hierarchical design. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17: 737-747
- Fernández-Torres R., Pérez-Bernal J. L., Bello-López M. A., Callejón-Mochón M., Jiménez-Sánchez J. C., Guiraúm-Perez A. 2005. Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta*, 65: 686- 691
- Freitas M. C., Pacheco A. M. G., Ferreira E. 2006. Nutrients and other elements in honey from Azores and mainland Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270: 123-130
- Garcia J. C. R., Garcia J. B., Latorre C. H., Martin S. G., Crecente R. M. P. 2005a. Direct and combined methods for the determination of chromium, copper and nickel in honey by electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 6616-6623
- Garcia J. C. R., Garcia J. B., Latorre C. H., Martin S. G., Crecente R. M. P. 2005b. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 91: 435-442
- Garcia J. C. R., Garcia J. B., Latorre C. H., Rodriguez M. F., Martin S. G., Crecente R. M. P. 2003. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for cadmium determination in honey samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61: 509-517
- Garcia J. C. R., Rodriguez R. I., Crecente R. M. P., Garcia J. B., Martin S. G., Latorre C. H. 2006. Preliminary chemometric study on the use of honey as an environmental marker in Galicia (northwestern Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 7206-7212
- Garten C. T. 1993. Variation in foliar ^{15}N abundance and the availability of soil nitrogen on walker branch watershed. *Ecology*, 74, 7: 2098-2113
- Ghidini S., Ianieri A., Zanardi E., Conter M., Boschetti T., Iacumin P., Bracchi P. G. 2006. Stable isotopes determination in food authentication: a review. *Annali della Facoltà di Medicina Veterinaria di Parma*, 26: 193-204
- Giraudon S., Danzart M., Merle M. H. 2000. Deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy and stable carbon isotope ratio analysis/mass spectrometry of certain monofloral honeys. *Journal of AOAC International*, 83, 6: 1401-1409
- Golob T., Doberšek U., Kump P., Nečemer M. 2005. Determination of trace and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*, 91: 593-600.
- Golob T., Jamnik M., Kropf U., Bertoncelj J., Kandolf A. 2008. Fizikalno-kemijski parametri ter senzorične in mikroskopske značilnosti slovenskega medu. V: Med, značilnosti slovenskega medu. Kandolf A. (ur.). Lukovica, Čebelarska zveza Slovenije, 43-70

- Golob T., Plestenjak A. 1999. Quality of Slovene honey. Food Technology and Biotechnology, 37: 195-201
- Gomez M. E. M., Hernandez E. G., Gomez J. Y. M., Marin J. L. M. 1993. Physicochemical analysis of Spanish commercial *Eucalyptus* honeys. Journal of Apicultural Research, 32: 121-126
- Gonzalez Paramas A. M., Gomez Barez J. A., Cordon Marcos C., Garcia-Villanova R. J., Sanchez J. S. 2006. HPLC-fluorometric method for amino acids in products of the hive (honey and bee-pollen). Food Chemistry, 95: 148-156
- González-Miret M. L., Terrab A., Hernandez D., Fernández-Recamales M. A., Heredia F. J. 2005. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53: 2574-2580
- Guček M., Marsel J., Ogrinc N., Lojen S. 1998. Stable isotopes determinations in some fruit juices to detect added sugar. Acta Chimica Slovenica, 45, 3: 217-228
- Guy R. D., Holowachuk D. L. 2001. Population differences in stable carbon isotope ratio of *Pinus contorta* Dougl. ex Loud.: relationship to environment, climate of origin, and growth potential. Canadian Journal of Botany, 79, 3: 274-283
- Hernandez O. M., Fraga J. M. G., Jimenez A. I., Arias J. J. 2005. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. Food Chemistry, 93, 3: 449-458
- HunterLab color scale: CIE L^{*}a^{*}b^{*} color scale. 1996. Reston, HunterLab (July 1996) http://www.hunterlab.com/appnotes/an07_96a.pdf (September 2007): 4 str.
- Iglesias M. T., de Lorenzo C., Polo M. C., Martín-Álavrez P. J., Pueyo E. 2004. Usefulness of amino acid composition to discriminate between honeydew and floral honeys. Application to honeys from small geographic area. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52: 84-89
- Iglesias M. T., Martín-Álvarez P. J., Carmen Polo M., de Lorenzo C., Gonzalez M., Pueyo E. 2006. Changes in the free amino acid contents of honeys during storage at ambient temperature. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 9099-9104
- Ioannidou M. D., Zachariadis G. A., Anthemidis A. N., Stratis J. A. 2005. Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Talanta, 65, 1: 92- 95
- Iskander F. Y. 1995. Trace and minor elements in four commercial honey brands. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 201: 401-408
- Iskander F. Y. 1996. Assement of trace elements in honey produced on uranium mining reclaimed land. Science of the Total Environment, 192: 119- 122
- Jaćimović R. 1999. Priprava in verifikacija jedrskih konstant za aktivacijsko analizo na osnovi evaluiranih knjižnic jedrskih podatkov. Magistrska naloga. Ljubljana, Fakulteta za matematiko in fiziko, Oddelek za fiziko, podiplomski študij Jedrska tehnika: 82 str.
- Jeran Z., Mrak T., Jaćimović R., Batič F., Kastelec D., Mavšar R., Simončič P. 2007. Epiphytic lichens as biomonitor of atmospheric pollution in Slovenian forests. Environmental Pollution, 146: 324-331
- Jamin E., González J., Bengoechea I., Kerneur G., Remaud G., Iriondo C., Martin G. G. 1998. Proteins as intermolecular isotope reference for detection of adulteration of fruit juices. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46: 5118-5123
- Kerkvliet J. D., Meijer H. A. J. 2000. Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and δ¹³C measurements. Apidologie, 31: 717-726

- Kornexl B. E., Werner T., Rossmann A., Schmidt H.-L. 1997. Measurment of stable isotope abundances in mil kand milk ingridients – a possible tool for origin assignment and guality control. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 205: 19-24
- Košir I. J., Kocjančič M., Ogrinc N., Kidrič J. 2001. Use of SNIF-NMR and IRMS in combination with chemometric methods for the determination of chaptalisation and geographical origin of wines (the example of Slovenian wines). *Analytica Chimica Acta*, 429: 195-206
- Košmelj K. 2007. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani: 239 str.
- Košmelj K., Kastelec D. 2002. Osnove statistične analize za urejenostne spremenljivke. *Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani*, 79, 1: 71-87
- Košmelj K., Kastelec D. 2003. Uporabna biostatistika. Načrtovanje in analiza poskusov, delovno gradivo 2003/2004 za podiplomski študij. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani: 187 str.
- Krauze A., Zalewski R. I. 1991. Classification of honeys by principal component analysis on the basis of chemical nad physical parametrs. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 192: 19-23
- Kropf U., Jamnik M., Bertoncelj J., Golob T. 2008. Linear regression model of the ash mass fraction and electrical conductivity for Slovenian honey. *Food Technology and Biotechnology*, 46, 3: 335-340
- Küçük M., Kolaylı S., Karaoğlu Ş., Ulusoy E., Baltacı C., Candan F. 2007. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*, 100, 2: 526-534
- Kump P., Nečemer M., Šnajder J. 1996. Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 51: 499- 507
- Kushnir I. 1979. Sensitive thin layer chromatography detection of high fructose corn syrup and other adulterants in honey. *Journal of AOAC*, 62, 917-920
- Lachman J., Kolihova D., Miholová D., Košata J., Titera D., Kult K. 2007. Analysis of minority honey components: possible use for the evaluation of honey quality. *Food Chemistry*, 101, 3: 973-979
- Latorre M. J., Peña R., Pita C., Botana A., Garcia S., Herrero C. 1999. Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Chemistry*, 66: 263-268
- Lindner P., Bermann E., Gamarnik B. 1996. Characterization of citrus honey by deuterium NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 139-140
- Madeyczk M., Baralkiewicz D. 2008. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. *Analytica Chimica Acta*, 617, 1-2: 11-17
- Marini F., Magrì A. L., Balestrieri F., Fabretti F., Marini D. 2004. Supervised pattern recognition applied to the discrimination of the floral origin of six types of Italian honey samples. *Analytica Chimica Acta*, 515: 117-125
- Martín I. G., Macías E. M., Sánchez J. S., Rivera B. G. 1997. Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. *Food Chemistry*, 61, 3: 281-286
- Mateo R., Bosch-Reig F. 1998. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars and pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 393-400

- Muñoz E., Palmero S. 2006. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. *Food Chemistry*, 94, 3: 478- 483
- Nečemer M., Košir I. J., Kump P., Kropf U., Jamnik M., Bertoncelj J., Ogrinc N., Golob T. 2009. Application of total reflection X-ray spectroscopy in combination with chemometric methods for determination of the botanical origin of Slovenian honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57: 4409-4414
- Nozal M. J., Bernal J. L., Alamo M., Diego J. C. 2005. The use of carbohydrate profiles and chemometrics in the characterization of natural honeys of identical geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 3095-3100
- Nozal Nalda M. J., Bernal Yagüe J. L., Diego Calva J. C., Martín Gómez M. T. 2005. Classifying honeys from the Soria Province of Spain via multivariate analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382: 311-319
- Ogrinc N., Košir I. J., Kidrič J. 2002. Use of modern NMR and MS methods in the analysis of beverages. *Research Advances in Agricultural and Food Chemistry*, 3: 1-15
- Ogrinc N., Košir I. J., Kocjančič M., Kidrič J. 2001. Determination of authenticity, regional origin and vintage of Slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1432-1440
- Ogrinc N., Košir I. J., Spangenberg J. E., Kidrič J. 2003. The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruit juices and olive oil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376: 424-430
- Osman K. A., Al-Doghairi M. A., Al-Rehiayani S., Helal M. I. D. 2007. Mineral contents and physicochemical properties of natural honey produces in Al-Qassim region, Saudi Arabia. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 5: 142-146
- Označevanje predpaketiranega medu. 2007. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, Direktorat za varno hrano:
http://www.mkgp.gov.si/fileadmin/mkgp.gov.si/pageuploads/URSKA/Publikacije_in_pojasnila/Oznacevanje_predpaketiranega_medu.pdf (avgust 2008): 12 str.
- Padovan G. J., De Jong D., Rodrigues L. P., Marchini J. S. 2003. Detection of adulteration of commercial honey samples by the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio. *Food Chemistry*, 82: 633-636
- Paramas A. M. G., Bárez J. A. G., Garcia-Villanova R. J., Palá T. R., Albajar R. A., Sánchez J. S. 2000. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 157-165
- Perez A. L., Smith B. W., Anderson K. A. 2006. Stable isotope and trace element profiling combined with classification models to differentiate geographic growing origin for three fruits: effect of subregion and variety. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 4506-4516
- Pérez R. A., Iglesias M. T., Pueyo E., González M., de Lorenzo C. 2007. Amino acid composition and antioxidant capacity of Spanish honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 360-365
- Perko D. 1998. The regionalization of Slovenia. *Geografski zbornik*, 38: 12-57
- Persano-Oddo L., Piro R. 2004. Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, 35, Suppl. 1: S38-S81
- Persano-Oddo L., Piazza M.G., Sabatini A. G., Accorti M. 1995. Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26: 453-465
- Piana M. L., Persano-Oddo L., Bentabol A., Bruneau E., Bogdanov S., Declerck C. G. 2004. Sensory analysis applied to honey: state of the art. *Apidologie*, 35, Suppl. 1: S26-S37

- Piasentier E., Valusso R., Camin F., Versini G. 2003. Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat. *Meat Science*, 64: 239-247
- Piazza M. G., Accorti M., Persano-Oddo L. 1991. Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys. *Apicoltura*, 7: 51-63
- Pisani A., Protano G., Riccobono F. 2008. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chemistry*, 107, 4: 1553-1560
- Plenge S., Schlicht C., Guth H. 2007. Stable isotope analysis as an alternative for the authenticity control of filtered honey. V: Traceability: perspectives from science, supply chain and the consumers, 26th and 27th April 2007, Limenas Hersonissou, Crete, Greece. 3rd annual meeting of TRACE. Limenas Hersonissou, TRACE.
http://www.trace.eu.org/je/greece/poster/trace_m3_poter_schlicht.pdf (jan. 2009): 1 str.
- Plestenjak A., Golob T. 1998. Some quality characteristics of Slovene honey. V: Book of the symposium / 8th International Symposium on Apitherapy, Portorož - Portorose, Slovenia, September 17 - 19, 1998. Ljubljana, Medex International: 34-38
- Pohl P. 2009. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trend in Analytical Chemistry*, 28, 1: 117-128
- Pohl P., Prusisz B. 2006. Fractionation of calcium and magnesium in honeys, juices and tea infusions by ion exchange and flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 69: 1227-1233
- Pohl P., Prusisz B. 2007. Simple and versatile operational fractionation of Fe and Zn in dietary products by solid phase extraction on ion exchange resins. *Talanta*, 71: 411-418
- Ponikvar M., Šnajder J., Sedej B. 2005. Honey as a bioindicator for environmental pollution with SO₂. *Apidologie*, 36: 403-409
- Popek S. 2002. A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 79: 401-406
- Porrini C., Sabatini A. G., Girotti S., Ghini S., Medrzycki P., Grillenzoni F., Bortolotti L., Gattavecchia E., Celli G. 2003. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. *Apiacta*, 38: 63-70
- Pravilnik o medu. 2004. Uradni list Republike Slovenije, 14, 31: 3611-3612
- Pravilnik o spremembri pravilnika o medu. 2004. Uradni list Republike Slovenije, 14, 89: 10890-10890
- Pravilnik o označbi geografskega porekla Kočevski gozdni med. 2004. Uradni list Republike Slovenije, 14, 124: 14928-14928
- Pravilnik o označbi geografskega porekla Kraški med. 2005. Uradni list Republike Slovenije, 15, 80: 8436-8436
- Přidal A., Vorlova L. 2002. Honey and its physical parameters. *Czech Journal of Animal Science*, 47: 439-444
- Rashed M. N., Soltan M. E. 2004. Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 6: 725-735
- Rodriguez-Otero J. L., Paseiro P., Simal J., Capeda A. 1994. Mineral content of the honeys produced in Galicia (North-west Spain). *Food Chemistry*, 49, 2: 169-171
- Romero Arauco, E. M. R., Cunha Funari S. R., Ducatti C., Tadeu Silva E., Venturini Filho W. G., Vandrelinde R. 2008. The isotopic variability of δ¹⁵N and δ¹³C in the protein of Brazilian honey. *Brazilian Journal of Food Technology*, 11: 190-193
- Rossmann A., Lüllmann C., Schmidt H. 1992. Massenspektrimetrische Kohlenstoff- und Wasserstoff-Isotopen-Verhältnismessung zur Authentizitätsprüfung bei Honigen. *Zeitschrift zur Lebensmittel und Untersuchung Forschung*, 195: 307-311

- Sanchez M. P., Huidobro J. F., Mato I., Muniaegui S., Sancho T. 2001. Correlation between proline content of honeys and botanical origin. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 95, 5: 171-175
- Sancho M. T., Muniategui S., Sánchez P., Huidobro J. F., Simal J. 1991. Relationship between electrical conductivity and total and sulphated ash contents in Basque honeys. Apidologie, 22: 487-494
- Sancho M. T., Muniategui S., Sánchez P., Huidobro J. F., Simal-Lozano J. 1992. Evaluating soluble and insoluble ash, alkalinity of soluble and insoluble ash and total alkalinity of ash in honey using electrical conductivity measurements at 20 °C. Apidologie, 23: 291-297
- Sanna G., Pilo M. I., Piu P. C., Tapparo A., Seeber R. 2000. Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. Analytica Chimica Acta, 415: 165-173
- Sanz S., Perez C., Herrera A., Sanz M., Juan T. 1995. Application of a statistical approach to the classification of honey by geographic origin. Journal of the Science of Food and Agriculture, 69: 135-140
- Schmidt O., Quilter J. M., Bahar B., Moloney A. P., Scrimgeour C. M., Begley I. S., Monohan F. J. 2005. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. Food Chemistry, 91: 545-549
- Schuette H. A., Remy K. 1932. Degree of pigmentation and its probable relationship to the mineral constituents of honey. Mineral Constituents of Honey, 54: 2909-2913
- Sevimli H., Bayulgen N., Varinlioglu A. 1992. Determination of trace elements in honey by INAA in Turkey. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 165, 5: 319-325
- Shinonaga T., Pröhl G., Müller H., Ambe S. 1999. Experimentally determined mobility of trace elements in soybean plants. Science of the Total Environment, 225: 241-248
- Silici S., Uluzlu O. D., Tuzen M., Soylak M. 2008. Assessment of trace element levels in Rhododendron honeys of Black Sea Region, Turkey. Journal of Hazardous Materials, 156: 612-618
- Soliman K., Zikovsky L. 1999. Determination of Br, Ca, Cl, Co, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, Rb, S, Ti and V in cereals, oils, sweeteners and vegetables sold in Canada by neutron activation analysis. Journal of Food Composition and Analysis, 12: 85-89
- Soria A. C., Gonzalez M., de Lorenzo C., Martinez-Castro I., Sanz J. 2004. Characterization of artisanal honey from Madrid (Central Spain) on the basis of their mellisopalyological, physicochemical and volatile composition data. Food Chemistry, 85: 121-130
- Spangenberg J. E., Ogrinc N. 2001. Authentication of vegetable oils by bulk and molecular carbon isotope analyses with emphasis on olive oil and pumpkin seed oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49: 1534-1540
- Stankovska E., Stafilov T., Šajn R. 2008. Monitoring of trace elements in honey from Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry. Environmental Monitoring and Assessment, 142: 117-126
- Stocker A., Rossmann A., Kettrup A., Bengsch E. 2006. Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 20: 181-184
- Suárez-Luque S., Mato I., Huidobro J. F., Simal-Lozano J. 2005. Capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of cations in honey. Journal of Chromatography A, 1083: 193-198

- Szefer P. 2007. Chemometric techniques in analytical evaluation. V: Mineral components in foods. Szefer P., Nriagu J. O. (eds.). Boca Raton, London, New York, CRC Press/Taylor & Francis Group: 69-122
- Šivic F. 1998. Manine paše. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 162-177
- Taddia M., Musiani A., Schiavi S. 2004. Determination of heavy metals in honey by Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry. Annali di Chimica, 94: 107-111
- Terrab A., Diez M. J., Heredia F. J. 2002. Chromatic characterisation of Moroccan honeys by diffuse reflectance and tristimulus colorimetry – non-uniform and uniform color spaces. Food Science and Technology International, 8, 4: 189-195
- Terrab A., Gonzalez A. G., Diez M. J., Heredia F. J. 2003. Mineral content and electrical conductivity of the honeys produced in Northwest Morocco and their contribution to the characterisation of unifloral honeys. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83: 637-643
- Terrab A., Recamales A. F., González-Miret M. L., Heredia F. J. 2005. Contribution to the study of avocado honeys by their mineral contents using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Food Chemistry, 92, 2: 305-309
- Terrab A., Recamales A. F., Hernandez D., Heredia F. J. 2004. Characterization of Spanish thyme honey by their physicochemical characteristics and mineral contents. Food Chemistry, 88: 537-542
- Thrasyvoulou A., Manikis J. 1995. Some physicochemical and microscopic characteristics of Greek unifloral honeys. Apidologie, 26: 441-452
- Trstenjak Petrović Ž., Mandić M. L., Grgić J., Grgić Z. 1994. Ash and chromium levels of some types of honey. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1994: 36-39
- Tuzen M., Silici S., Mendil D., Soylak M. 2007. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. Food Chemistry, 103: 325-330
- Tyler G. 1997. Influence of acidity and potassium saturation on plant uptake of indigenous soil rubidium. Environmental and Experimental Botany, 38: 181-186
- Tyler G. 2004a. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in Haplic Podzol. Geoderma, 119: 277-290
- Tyler G. 2004b. Ionic charge, radius, and potential control root/soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol. Science of the Total Environment, 329: 231-239
- Tyler G. 2005. Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. Forest Ecology and Management, 206: 167-177
- Uno G., Storey R., Moore R. 2001. Principles of botany. New York, The McGraw Hill Companies: 240-241, 245-249
- Üren A., Şerifoğlu A., Sarıkahya Y. 1998. Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. Food Chemistry, 61: 185-190
- Varju M. 1970. Mineral content of Hungarian acacia honeys and its relationship with the plant and soil. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 144: 308-312
- Viñas P., López-García I., Lanzón M., Hernández-Córdoba M. 1997. Direct determination of lead, cadmium, zinc, and copper in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry using

- hydrogen peroxide as a matrix modifier. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3952-3956
- Virginia R. A., Delwiche C. C. 1982. Natural ^{15}N abundance of presumed N₂-fixing and non-N₂-fixing plants from selected ecosystems. *Oecologia*, 54: 317-325
- Vitousek P. M., Shearer G., Kohl D. H. 1989. Foliar ^{15}N abundance in Hawaiian rainforest: patterns and possible mechanisms. *Oecologia*, 78: 383-388
- von der Ohe W., Persano-Oddo L., Piana M. L., Morlot M., Martin P. 2004. Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, 35, Suppl. 1: S18-S25
- Vorlová L., Čelechovská O. 2002. Activity of enzymes and trace element content in bee honey. *Acta Veterinæ Brno*, 71: 375- 378
- Vorwohl G. 1964. 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. *Zeitschrift für Bienenforschung*, 7: 37-47
- White J. W. 1992. Internal standard stable carbon isotope ratio method for determination of C-4 plant sugars in honey: collaborative study, and evaluation of improved protein preparation procedure. *Journal of AOAC International*, 75, 3: 543-548
- White J. W., Robinson F. A. 1983. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of citrus honeys and nectars and their regulatory implications. *Journal of AOAC International*, 66: 1-3
- White J. W., Winters K. 1989. Honey protein as internal standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration of honey. *Journal of AOAC International*, 72: 907-911
- White J. W., Winters K., Martin P., Rossman A. 1998. Stable carbon ratio analysis of honey: validation of internal standard procedure for worldwide application. *Journal of AOAC International*, 81: 610-619
- White J. W., Doner L. W. 1978a. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in honey. *Journal of Apicultural Research*, 17: 94-99
- White J. W., Doner L. W. 1978b. Mass spectrometric detection of high fructose corn syrup in honey by use of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 61: 746-750
- Wyttensbach A., Furrer V., Tobler L. 1995. The concentration ratios plant to soil for the stable elements Cs, Rb and K. *Science of the Total Environment*, 173/174: 361-367
- Yilmaz H., Yavuz Ö. 1999. Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. *Food Chemistry*, 65: 475- 476
- Ziegler H., Maurizio A., Stichler W. 1979. Die Characterisierung von Honig nach ihrem Gehalt an Pollen und an Stabilen Isotopen. *Apidologie*, 8: 301-311
- Ziegler H., Stichler W., Maurizio A., Vorwohl G. 1977. Die Verwendung Stabiler Isotope zur Characterisierung von Honig, ihrer Herkunft und ihrer Verfälschung. *Apidologie*, 8: 337-347

ZAHVALA

Najlepše se zahvaljujem:

- ✿ mentorici prof. dr. Tereziji Golob za večletno pomoč in svetovanje pri načrtovanju in izvedbi te doktorske naloge ter za mentorstvo med podiplomskim študijem,
- ✿ somentorici prof. dr. Vekoslavi Stibilj, ki si je vzela čas za podroben pregled moje disertacije in s svojim širokim znanjem obilno prispevala h končni obliki naloge,
- ✿ predsednici komisije doc. dr. Nives Ogrinc ter članici komisije prof. dr. Nadi Vahčič za njune nasvete,
- ✿ vsem sodelavcem na Katedri za tehnologijo mesa in vrednotenje živil za druženje, kjer so se rodile številne ideje,
- ✿ še posebej puncam iz bivše VŽ: hvala vam za vse lepe dneve, tedne, mesece in leta, ki sem jih preživel ob vas,
- ✿ Zinki za moralno podporo,
- ✿ Jasni in Mojci za iskreno prijateljstvo med študijem in materinstvom,
- ✿ Urški in Marinki za pomoč v laboratoriju in dolge prijateljske pogovore,
- ✿ vsem diplomantkam na nekdanji Katedri za vrednotenje živil, bile ste mi v pomoč pri zbiranju vzorcev in pri delu v laboratoriju,
- ✿ dr. Petru Kumpu in dr. Marijanu Nečemru na Odseku za fiziko nizkih in srednjih energij Instituta Jožef Stefan za možnost določanja elementne sestave z metodo TXRF,
- ✿ prof. dr. Vekoslavi Stibilj in dr. Radojku Jaćimoviću na Odseku za kemijo okolja Instituta Jožef Stefan za omogočenje določanja elementov v medu z metodo k_0 -INAA,
- ✿ doc. dr. Nives Ogrinc za možnost določanja izotopske sestave medu na Odseku za kemijo okolja Instituta Jožef Stefan,
- ✿ Ivici Hočevar, Barbari Slemenik in Lini Burkan za pomoč pri iskanju člankov in oblikovanju disertacije,
- ✿ staršem in sestri ter prijateljem za spodbudo med študijem,
- ✿ zadnja, a najpomembnejša zahvala gre mojima najdražjima, Zlatku in Jaši. Mnogokrat sta me v času nastajanja te naloge pogrešala, upam, da se vama bom uspela oddolžiti.

Hvala tudi vsem, ki ste ostali neimenovani, a ste mi v tem času stali ob strani z besedami in dejanji.

PRILOGE

Priloga A1. Podrobni podatki o vzorcih akacijskega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Annex A1. Data about acacia honey samples (year of production, botanical and geographical origin)

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
2	A1	2004	MF	M	Koboli, Štanjel
485	A10	2004	PR	P	Podgrad, Gornja Radgona
490	A11	2004	PG	P	Ivanjševci, Moravske toplice
354	A12	2004	MF	M	Dolenjski potok, Ilirska Bistrica
492	A13	2004	PR	P	Kapca, Lendava
532	A14	2004	PG	P	Mačkovci, Murska Sobota
91	A15	2004	PG	P	
847	A16	2005	MF	M	Rožna dolina, Nova Gorica
979	A17	2005	PG	P	Vonarje, Podčetrtek
138	A18	2005	PG	P	Presika, Ljutomer
985	A19	2005	PG	P	Cerovec, Ivankovci
5	A2	2004	MF	M	Koboli, Štanjel
977	A20	2005	PG	P	Lasnič, Podčetrtek
932	A21	2005	PG	P	Andrejci, Murska Sobota
826	A22	2005	MF	M	dolina Branice, Štanjel
774	A23	2005	MF	M	Bernetiči, Lopak, Marezige
791	A24	2005	MF	M	Trebeše, Gradišče, Koper
788	A25	2005	MF	M	Dekani, Pobegi, Koper
921	A26	2005	PG	P	Goričko, Moravske toplice
717	A27	2005	PG	P	Šmarje pri Jelšah
810	A28	2005	MF	M	Divača, Gorenje Vreme
870	A29	2005	DR	D	Krvavčji vrh, Semič
13	A3	2004	MF	M	Rodik, Kozina
139	A30	2005	PR	P	Ljutomer
827	A31	2005	MF	M	zgornja Branica, Komen
879	A32	2005	PG	P	Grad
1173	A33	2006	MF	M	Neblo, Dobrovo
1172	A34	2006	MF	M	Barbana, Dobrovo
1165	A35	2006	MF	M	Neblo, Dobrovo
1021	A36	2006	MF	M	Dobrovo
1187	A37	2006	DR	D	Krivoglavice, Metlika
1390	A38	2006	PR	P	Strehovci, Dobrovnik
1389	A39	2006	MF	M	
174	A4	2004	PR	P	Slogonsko, Brežice
1391	A40	2006	PR	P	
1388	A41	2006	PG	P	
1387	A42	2006	PR	P	
1386	A43	2006	PR	P	Presika, Ljutomer
1491	A44	2006	MF	M	dolina Branice
1487	A45	2006	MF	M	
1474	A46	2006	MF	M	Branica
1468	A47	2006	MF	M	
1472	A48	2006	MF	M	Branica
1477	A49	2006	MF	M	
246	A5	2004	DR	D	Krivoglavice, Metlika
1469	A50	2006	MF	M	Kraški rob
1476	A51	2006	MF	M	
1475	A52	2006	MK	M	Komenski Kras
1473	A53	2006	PG	P	
1175	A54	2006	PG	P	Stara vas, Bizeljsko
310	A6	2004	MF	M	Nova Gorica
319	A7	2004	MF	M	Nova Gorica
393	A8	2004	MK	M	Komen
395	A9	2004	MF	M	Rodik, Kozina
12	C2	2004	MF	M	Štanjel, Komen

**Priloga A2.
Annex A2.****Podrobni podatki o vzorcih cvetličnega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Data about multifloral honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
6	C1	2004	MF	M	Koboli, Štanjel
478	C10	2004	PG	P	Froleh, Sv. Ana, Slovenske gorice
600	C11	2004	AH	A	Pečovje, Štore, Celje
651	C12	2004	PG	P	Babna Gora, Sveti Štefan
658	C13	2004	PG	P	Šmarje pri Jelšah
659	C14	2004	AH	A	Dobje, Paridol
297	C15	2004	DR	D	Travi, Praprotni, Semič
718	C16	2005	PG	P	Šmarje pri Jelšah
998	C17	2005	AH	A	Pečovje, Štore, Celje
893	C18	2005	PG	P	Gabrnik, Juršinci
978	C19	2005	AH	A	Zagrad, Celje
811	C20	2005	MF	M	Slap in Brešanica
869	C21	2005	DR	D	Krvavčji vrh, Semič
861	C22	2005	DR	D	Moline, Semič
856	C23	2005	DR	D	Gradnik
874	C24	2005	DR	D	Štrekljevec, Semič
789	C25	2005	MF	M	Čentur, Marezige
915	C26	2005	AH	A	Strmca, Laško
748	C27	2005	PG	P	Zg. Jakobski dol, Maribor
899	C28	2005	AG	A	Apno pod Krvavcem
816	C29	2005	MK	M	Materija, Kozina
35	C3	2004	AH	A	Turje, Dol, Hrastnik
878	C30	2005	PR	P	Presika, Ljutomer
715	C31	2005	AH	A	Paridol, Dobje pri planini
1251	C32	2006	AR	A	Matjaki
1112	C33	2006	PG	P	Velik Trn, Krško
1380	C34	2006	PG	P	
1382	C35	2006	PR	P	Bakovci
1383	C36	2006	PG	P	
1377	C37	2006	PG	P	Jeremina
1381	C38	2006	PG	P	
1378	C39	2006	PG	P	Pesnica
57	C4	2004	AH	A	Zagorje, Ravenska vas
1379	C40	2006	PG	P	Stari Grad - Makole
1484	C41	2006	MK	M	Sežana
1492	C42	2006	MK	M	Materija
1478	C43	2006	MK	M	
1486	C44	2006	MK	M	okolica Slavnika
68	C5	2004	AG	A	okolica Kobarida
158	C6	2004	PG	P	Boštanj, Sevnica
162	C7	2004	PG	P	Žurkov Dol, Sevnica
163	C8	2004	PG	P	Sevnica, za gradom
245	C9	2004	DR	D	Maline, Stelnik, Semič

**Priloga A3.
Annex A3.****Podrobni podatki o vzorcih lipovega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Data about lime honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
14	L1	2004	DP	D	Kanal, Doblarska dolina
320	L10	2004	DP	D	Kanal, Nova Gorica
341	L11	2004	MF	M	Novokračine, Ilirska Bistrica
391	L12	2004	DP	D	Most na Soči
668	L13	2004	AG	A	Gaberje, Tolmin
10	L14	2004	DP	D	Ročinj
3	L15	2004	MK	M	Lipica, Sežana
984	L16	2005	DP	D	Kočevje
1120	L17	2006	AR	A	Lesce
1109	L18	2006	AG	A	Volče, Tolmin
1103	L19	2006	AG	A	Zatolmin, Tolmin
49	L2	2004	DP	D	Stopnik, Cerkno
1185	L20	2006	DR	D	Črešnjevec, Semič
1397	L21	2006	DP	D	Kočevje
1142	L22	2006	DP	D	Rodine, Črnomelj
1384	L23	2006	AG	A	gornje Posočje
1385	L24	2006	PR	P	
1170	L25	2006	DP	D	Deskle, Kanal ob Soči
1485	L26	2006	MF	M	Goriška Brda
1479	L27	2006	AG	A	Tolmin
1002	L28	2006	AG	A	Kuk, Volče
1006	L29	2006	AG	A	Repče, Šmarje-Sap
73	L3	2004	AG	A	okolica Kobarida
195	L4	2004	AG	A	Kamno, Tolmin
236	L5	2004	DR	D	Dolenja vas, Črnomelj
239	L6	2004	DP	D	Travi, Semič
247	L7	2004	DP	D	Vrčice, Rog, Semič
261	L8	2004	AH	A	Orehek, Cerkno
307	L9	2004	DP	D	Kanal, Nova Gorica
214		2004	DP	D	Podlesje, Kočevje
481		2004	PG	P	Žiče, Sv. Ana
610		2004	DP	D	Žlebi, Ilirska Bistrica

**Priloga A4.
Annex A4.****Podrobni podatki o vzorcih kostanjevega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Data about chestnut honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
75	K1	2004	AH	A	Ponoviče, Sava
172	K10	2004	DP	D	Mrzla vas, Brežice
184	K11	2004	DP	D	Kostanjevica na Krki, Gornjanci, Krško
486	K12	2004	PG	P	Majšperk
957	K13	2005	PR	P	Veliki Trn, Krško
958	K14	2005	PR	P	Libna, Krško
920	K15	2005	AH	A	Senožeti, Dolsko
747	K16	2005	AH	A	Čreta, Slivnica
931	K17	2005	AH	A	Janče, Ljubljana
862	K18	2005	DP	D	Moline, Semič
872	K19	2005	DP	D	Brezova reber, Semič
166	K2	2004	AH	A	Šentjanž na Dolenjskem, Sevnica
800	K20	2005	MF	M	Trebeše, Gradišče, Koper
782	K21	2005	MF	M	Gradišče
981	K22	2005	AH	A	Javornik, Svetina, Celje
873	K23	2005	DP	D	Štrekljevec, Semič
877	K24	2005	AH	A	Radvanje, MB
890	K25	2005	PR	P	Gabrnik, Juršinci
857	K26	2005	DP	D	Semič, Pribišje
1026	K27	2006	AH	A	Sveti Andrej nad Škofjo loko
1336	K28	2006	PG	P	Sv. Ana, Stari Grad
1280	K29	2006	AH	A	Tržiče, Sevnica
436	K3	2004	AH	A	Loke, Tabor
1344	K30	2006	AH	A	Šmartno na Pohorju
1448	K31	2006	PG	P	Senčak, Juršinci
1444	K33	2006	PG	P	Sv. Ana, Stari Grad
1162	K34	2006	DP	D	Bočje, Podbočje
1041	K35	2006	AH	A	Goljek, Trebnje
1155	K36	2006	DP	D	Čedem, Brežice
1156	K37	2006	DP	D	Globočice, Brežice
1220	K38	2006	DP	D	Dolž, Novo mesto
974	K39	2005	DP	D	Dolž, Novo mesto
461	K4	2004	AH	A	Hoško Pohorje, Hoče
1340	K40	2006	PG	P	Stari Grad, Makole
507	K5	2004	AH	A	Čreta, Hoško Pohorje
508	K6	2004	AH	A	Rače
410	K7	2004	AH	A	Matke, Prebold
498	K8	2004	AH	A	Ruše
171	K9	2004	DP	D	Globočice, Brežice

**Priloga A5.
Annex A5.****Podrobni podatki o vzorcih gozdnega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Data about forest honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
53	G1	2004	AH	A	Zagorje, Medija
528	G10	2004	AH	A	Dravče, Vuzenica
533	G11	2004	AG	A	Žerjav, Črna na Koroškem
606	G12	2004	DP	D	Kamnik pod Krimom, Brezovica
197	G13	2004	AH	A	Rafolče, Lukovica
614	G14	2004	DP	D	Velike Lašče
519	G15	2004	AH	A	Sv. Danijel, Dravograd
336	G16	2005	AG	A	Blejska Dobrava
191	G17	2005	AH	A	Lovrenc na Pohorju
190	G18	2005	AH	A	Lovrenc na Pohorju
192	G19	2005	AH	A	Lovrenc na Pohorju
109	G2	2004	AG	A	Apno, Cerklje
922	G20	2005	DR	D	Iška vas, Ig
940	G21	2005	AG	A	Gozd Martuljek
894	G22	2005	AG	A	Velesovo, pod Štefanovo goro, Cerklje
930	G23	2005	DR	D	Dolenjske toplice, Novo mesto
773	G24	2005	AH	A	Preški vrh, Ravne
761	G25	2005	AH	A	Zagrad, Ravne
720	G26	2005	DR	D	Birčna vas, Novo mesto
941	G27	2005	AG	A	Podkoren, Kranjska gora
935	G28	2005	AH	A	Pekre pri MB
895	G29	2005	AG	A	Velesovo, pod Štefanovo goro, Cerklje
114	G3	2004	AG	A	Kokra, Preddvor
766	G30	2005	AG	A	Sele, Slovenj Gradec
1096	G31	2006	DP	D	Martinj hrib, Logatec
1148	G32	2006	AG	A	Adergas, Cerklje
1360	G33	2006	AG	A	Begunje, Radovljica
1215	G34	2006	DR	D	Drganja sela, Straža
1213	G35	2006	DR	D	Stranska vas, Novo mesto
1223	G36	2006	DR	D	Veliki Podluben, Novo mesto
1066	G38	2006	DP	D	Veliko Ubelsko
1437	G39	2006	AH	A	Pohorje
136	G4	2004	AG	A	dolina Drage, Begunje - Radovljica
1441	G40	2006	AH	A	Pohorje
1439	G41	2006	AH	A	Gradišče na Kozjaku
219	G5	2004	DP	D	Kleč, Mala Gora, Kočevje
284	G6	2004	DP	D	Kozarišče, Loška dolina
482	G7	2004	DP	D	Rakov škocjan
494	G8	2004	AH	A	Lovrenc na Pohorju
504	G9	2004	AG	A	Žerjav, Črna na Koroškem

**Priloga A6.
Annex A6.****Podrobni podatki o vzorcih smrekovega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)
Data about spruce honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
116	S1	2004	AG	A	Mače, Preddvor
150	S10	2004	AG	A	Bohinjska Češnjica, Bohinj
152	S11	2004	AG	A	Nomenj, Bohinj
527	S12	2004	AG	A	Sp. Javorje, Črna na Koroškem
530	S13	2004	AG	A	Javorje, Črna na Koroškem
534	S14	2004	AH	A	Tolsti vrh, Ravne na Koroškem
273	S15	2004	DP	D	Logaška planota, Rakek
987	S16	2005	AH	A	Sp. Dolič, Vitanje
337	S17	2005	AG	A	gozdovi proti Stolu, Koroška Bela
189	S18	2005	AH	A	Lovrenc na Pohorju
898	S19	2005	AG	A	Apno pod Kravcem
117	S2	2004	AG	A	Potoška gora, Preddvor
804	S20	2005	AG	A	Čreta, Nazarje
770	S21	2005	AH	A	Brdinje, Kotlje
758	S22	2005	AG	A	Podgora, Plešivec, Kotlje
762	S23	2005	AH	A	Kotlje
725	S24	2005	DR	D	Škrilje, Veliki podljuben, Novo mesto
723	S25	2005	DR	D	Stranska vas, Novo mesto
722	S26	2005	DR	D	Škerjanče, Novo mesto
1080	S27	2006	AG	A	Jelovica, Boh. Bistrica
1227	S28	2006	AG	A	Gozd Martuljek, Kranjska Gora
1007	S29	2006	DR	D	Ponova vas, Grosuplje
221	S3	2004	DP	D	Kleč, Mala Gora, Kočevje
1218	S30	2006	DR	D	Škrjanče, Novo mesto
1085	S31	2006	DP	D	Kalce, Hrušica, Logatec
420	S4	2004	AG	A	Brezje nad Mozirjem, Mozirje
422	S5	2004	AG	A	Radegunda, Mozirje
425	S6	2004	AG	A	Mozirje
496	S7	2004	AH	A	Faza, Ruše
541	S8	2004	AG	A	Podgora, Kotlje, Ravne
118	S9	2004	AG	A	Bašelj, Preddvor
432		2004	AG	A	Podvolovjek, Luče

Priloga A7.**Podrobni podatki o vzorcih hojevega medu (letnik, botanično in geografsko poreklo)**
Annex A7.**Data about fir honey samples (year of production, botanical and geographical origin)**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Letnik	Geografsko poreklo		Pasišče čebel
			makroregija	submakroregija	
615	H1	2004	DP	D	Karlovica, Velike Lašče
353	H10	2004	DP	D	Leskova dolina, Loška dolina
495	H11	2004	AH	A	Ruše
92	H12	2004	AH	A	
497	H13	2004	AH	A	Smolnik na Pohorju
667	H14	2004	DP	D	Mala Slevica
607	H15	2004	DP	D	Kamnik pod Krimom, Brezovica
1420	H16	2006	AG	A	Potok, Mozirje
1138	H17	2006	DP	D	Stari trg ob Kolpi
1082	H18	2006	DP	D	stara cesta, Logatec
1058	H19	2006	DR	D	Studeno, Postojna
695	H2	2004	DP	D	Rakek
1465	H20	2006	DP	D	
1434	H21	2006	DP	D	Ljubljana, Ig
1435	H22	2006	DP	D	Ljubljana, Ig
1455	H23	2006	DP	D	Dolenjske Toplice
1454	H24	2006	DP	D	Kočevski Rog
1036	H25	2006	DP	D	Dolenjske toplice, Rumanja vas
1163	H26	2006	DP	D	Bočje, Podbočje
1060	H27	2006	DP	D	Strane, Hravčevje
1456	H28	2006	DR	D	Vavta vas, Straža
1210	H29	2006	DP	D	Rumanja vas, Dolenjske Toplice
18	H3	2004	DP	D	Jurišče, Javorniki
1393	H30	2006	AH	A	
282	H4	2004	DP	D	Podgora pri Ložu, Loška dolina
484	H5	2004	DP	D	Rakov Škocjan
622	H6	2004	DP	D	Trnovo, Nova Gorica
623	H7	2004	DP	D	Trnovo, Nova Gorica
650	H8	2004	DP	D	Primostek, Metlika
51	H9	2004	DP	D	Črni vrh, Idrija

Priloga B1. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega akacijevega in cvetličnega medu (Golob in sod., 2008)

Annex B1. Sensory profile of Slovenian acacia and multifloral honey (Golob et al., 2008)

Vrsta medu	Senzorična lastnost	Opis
akacijev	videz	<p>Barva: Je zelo svetle barve, od skoraj brez barve do slavnato rumene. Ob uporabi deviškega satja iztočimo skoraj brezbarven med. Vsak temnejši odtenek je znak, da čebele nektarja niso nabirale samo na akaciji, ampak tudi na drugih rastlinah.</p> <p>Bistrost: Vedno je bister, le redkokdaj je nekoliko opalescenten.</p> <p>Kristalizacija: Ostaja v tekočem stanju, ne kristalizira.</p>
	vonj	<p>Opis: Značilen je vonj po deviškem satju, svežem vosku, akacijevem cvetju, cvetju sadnih rastlin, svežem sadju (jabolka). Lahko zaznamo vonj po kuhanih hruških, svežih slami, svežih pokoseni trav, zmečkanem listju.</p> <p>Intenzivnost: Vonj je zelo šibek, neizrazit. Premočan vonj je napaka, ker kaže na navzočnost drugačnega nektarja.</p>
	okus	<p>Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna.</p> <p>Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none"> - sladek: srednje do močno, - kisel: nič do šibko. </p>
	aroma	<p>Obstojnost: Je šibka do srednja.</p> <p>Opis: Zaznavna je aroma po deviškem satju, svežem vosku, akacijevem cvetju; občasno po cvetju sadnih rastlin, cvetlična (vijolice, vrtnice), sadežna po jabolkah, hruškah, lahko po vaniliji, smetanovih bonbonih, svežem maslu, svežih slami.</p> <p>Intenzivnost: Je zelo šibka.</p>
cvetlični	videz	<p>Barva: Lahko je zelo različna, od slavnato rumene do rjave. Odvisna je od vrste rastlin in deleža medu iz mane.</p> <p>Bistrost: Po večini je moten, le redkokdaj bister.</p> <p>Kristalizacija: Hitro kristalizira, kristali so lahko zelo drobni ali veliki in grobi. Barva kristaliziranega medu je svetlejša od nekristaliziranega, lahko je od svetlo rumene do svetlo rjave.</p>
	vonj	<p>Opis: Lahko je zelo prijetnega vonja: po sadju, tudi po kuhanem sadju ali kompotu, po travniških cveticah (vijolice, regrati), alpskih cveticah, po travniku, vosku. Njegov vonj je lahko tudi manj prijeten: po kuhanem sadju ali kompotu, sladkorju, včasih je tudi rezek ali ima vonj po lesu ali smoli (odvisno od deleža mane).</p> <p>Intenzivnost: Je srednja do močna.</p>
	okus	<p>Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna, s pekočim pookusom po sladkem. Včasih je tudi osvežilen.</p> <p>Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none"> - sladek: srednje do močno, celo zelo močno, - kisel: šibko do srednje. </p>
	aroma	<p>Aroma je peстра in raznolika.</p> <p>Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna.</p> <p>Opis: Zaznavna je aroma po cveticah (vijolice, travniške cvetice, zelišča, detelja), svežem sadju (jabolka, hruške, breskve, muškatno grozdje, suhe slive, fige), po kompotu ali kuhanem sadju, po karamelnih ali mlečnih bonbonih, po rjavem sladkorju, karamelu in melasi, po zelenem (sveža trava, zmečkanu zeleno listje). Včasih je zaznavna aroma medu iz mane, po smoli in lubju.</p> <p>Intenzivnost: Je srednja do močna.</p>

Priloga B2. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega lipovega in kostanjevega medu (Golob in sod., 2008)
Annex B2. Sensory profile of Slovenian lime and chestnut honey (Golob et al., 2008)

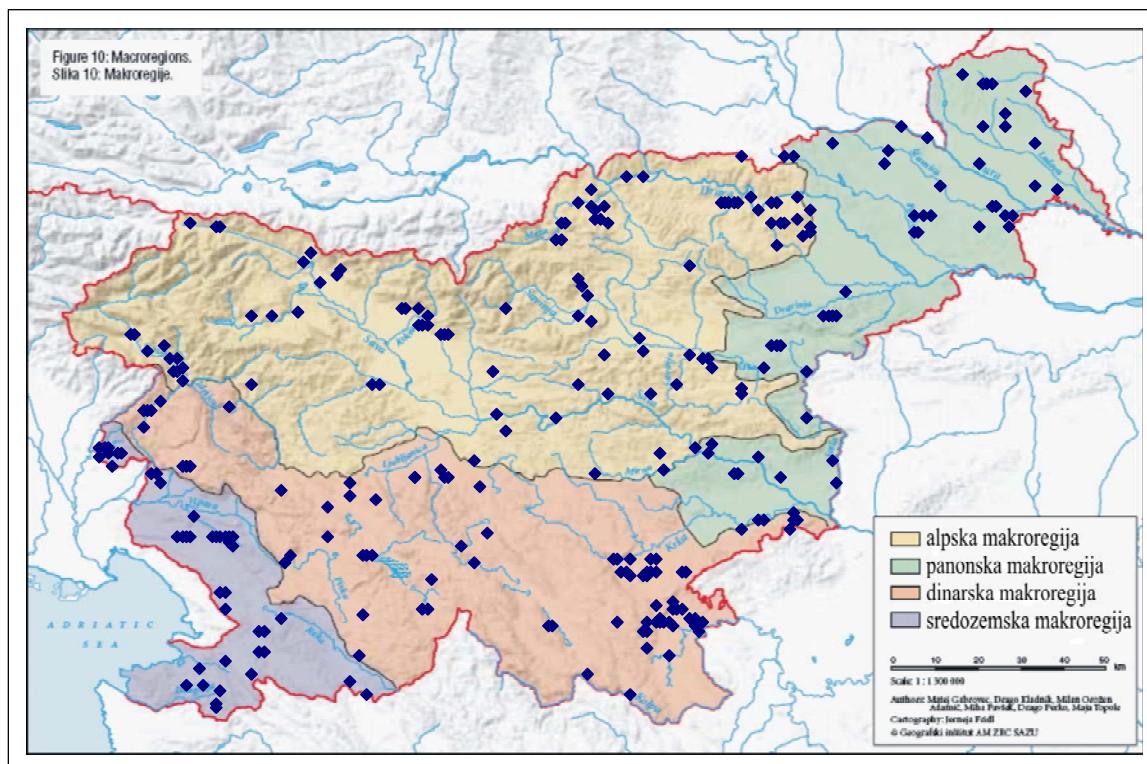
Vrsta medu	Senzorična lastnost	Opis
lipov	videz	Barva: Lahko je svetlo rumene do svetlo jantarne, slamnate barve, z zelenim odtenkom. Bistrost: Ni nujno vedno bister. Kristalizacija: Po navadi hitro kristalizira. Značilni so veliki, grobi kristali. Kristaliziran med je slonokoščene do mlečno rumene barve.
	vonj	Opis: Zaznaven je vonj po lipovem cvetju, svež in nežen vonj, vonj po mentolu, limonini lupini, citronki, lesu ali žaganju. Lahko tudi po zdravilih, razkužilih, čistilih. Intenzivnost: Je srednja do močna.
	okus	Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna. Zaznaven je srednje do močno svež okus po mentolu, če je navzoča, je obstojna tudi grenkoba. Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none">- sladek: srednje do močno,- kisel: šibko do srednje,- grenek: lahko šibko do srednje.
	aroma	Aroma je zelo karakteristična. Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna. Opis: Je sveža, po mentolu, svežih orehovih, zeliščih, kuhanem lipovem cvetju. Zaznavna je lahko tudi blaga aroma po cveticah. Intenzivnost: Je srednja do močna.
kostanjev	videz	Barva: Lahko je temno rjave ali jantarne barve, z rdečim odtenkom. Bistrost: Vedno je bister. Kristalizacija: Po navadi ne kristalizira. Motnost je znak navzočnosti drugih vrst nektarja ali mane. Morebitna kristalizacija je odvisna od vsebnosti nektarja cvetličnega medu ali mane.
	vonj	Opis: Značilen je grenek, trpek, oster vonj, vonj po kostanjevem cvetju, mokrem kartonu ali zmečkanem orehovem listju. Lahko je odbijajoč. Intenzivnost: Je močna.
	okus	Obstojnost: Dolgotrajno obstojen okus, zlasti okus po grenkem. Lahko ima tudi blag okus po kovini. Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none">- sladek: srednje,- kisel: šibko,- grenek: srednje do močno, lahko tudi zelo močno (zelo obstojna grenkoba).
	aroma	Aroma je zelo karakteristična. Obstojnost: Zelo dolgotrajna, z grenkim pookusom. Opis: Zaznavna je ostra, trpka aroma, po zažganem sladkorju, slatkornem sirupu, po dimu, po zeliščih, pelinu. Intenzivnost: Močna do zelo močna.

Priloga B3. Opis značilnih senzoričnih lastnosti slovenskega gozdnega, smrekovega in hojevega medu

(Golob in sod., 2008)

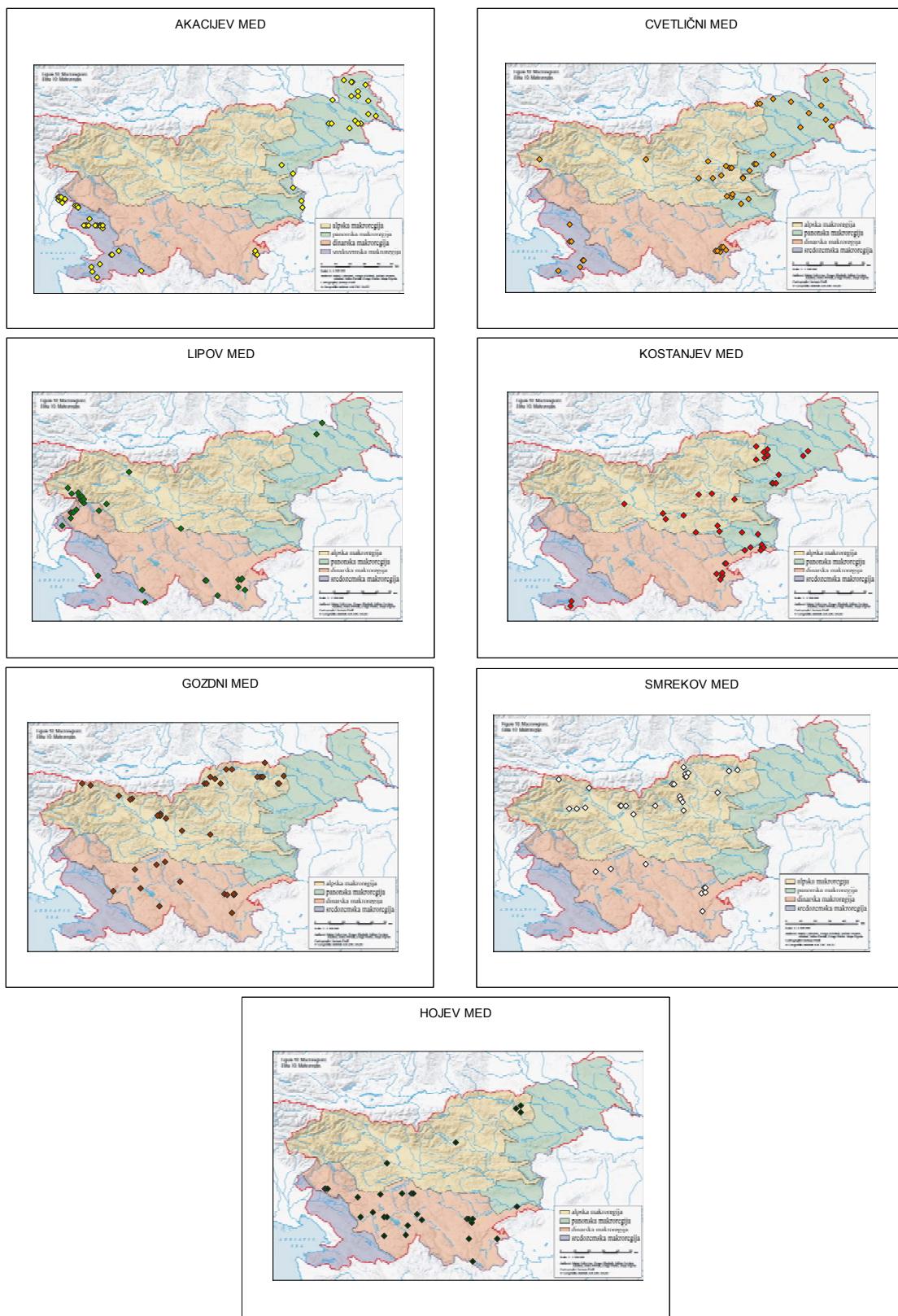
Annex B3. Sensory profile of Slovenian forest, spruce and fir honey (Golob et al., 2008)

Vrsta medu	Senzorična lastnost	Opis
gozdni	videz	Barva: Obstaja pestra paleta barv, od svetlo do temno rjave z rdečim ali zelenim odtenkom. Bistrost: Lahko je moten ali bister (pogosto se sveti, podobno kot smrekov). Kristalizacija: Lahko je kristaliziran. Če je tekoč, je lahko zelo vlečljiv (kot smrekov).
	vonj	Opis: Zaznaven je oster vonj po smoli, sirupu smrekovih vršičkov, pa tudi po dimu, mleku v prahu, mlečnih bonbonih, medenjakih, vosku, po humusu in preperelem listju. Intenzivnost: Je šibka do srednja.
	okus	Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna. Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none"> - sladek: srednje do močno, - kisel: šibko do srednje, - grenek: lahko, a zgolj šibko.
	aroma	Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna. Opis: Zaznavna je aroma po smoli, po orehih, lešnikih, mleku v prahu, zeliščih, pelinu, karamelu, melasi, rjavem trsnem sladkorju, zeliščnih bonbonih, suhem sadju, suhih hruškah. Intenzivnost: Je srednja.
smrekov	videz	Barva: Je rdečerjave barve, sijoč na površini. Bistrost: Vedno je bister, motnost kaže, da vsebuje tudi mano drugih rastlin. Kristalizacija: Po navadi ne kristalizira. Značilno je, da je zelo vlečljiv, zato se lepi na jezik in nebo.
	vonj	Opis: Zaznaven je nežen vonj, vonj po sirupu iz smrekovih vršičkov, smoli, lubju iglavcev, po suhih nežveplanih marelicah, lahko tudi blag vonj po mleku v prahu. Včasih je lahko zaznaven vonj po postanem, po vlažni krpi, plesni, humusu. Intenzivnost: Je srednja.
	okus	Obstojnost: Je kratkotrajna do srednja. Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none"> - sladek: srednje, - kisel: šibko do srednje, lahko tudi do močno.
	aroma	Obstojnost: Je kratkotrajna do srednja. Opis: Zaznavna je aroma po sirupu iz smrekovih vršičkov, smoli, zeliščnih bonbonih, zeliščnem čaju, praženi kavi, suhem sadju, figah, kavnih bonbonih. Včasih je nekoliko odbijajoča, saj spominja na mokro živalsko dlako ali slino. Intenzivnost: Je srednja.
hojev	videz	Barva: Je temno sivorjava z zelenim odsevom. Bistrost: Je nekoliko do precej moten. Kristalizacija: Po navadi ne kristalizira, po daljšem času se pojavi plastenje.
	vonj	Opis: Zaznaven je nežen vonj, vonj po mleku v prahu, smoli, suhih hruškah, smetanovem likerju, viskiiju, včasih tudi po dimu ali po osmojenem lesu. Intenzivnost: Je srednja do močna.
	okus	Obstojnost: Je srednja. Intenzivnost: <ul style="list-style-type: none"> - sladek: srednje do močno, - kisel: šibko.
	aroma	Aroma je zelo karakteristična. Obstojnost: Je srednja do dolgotrajna. Opis: Zaznavna je aroma po mleku v prahu, karamelu, zažganem sladkorju, smoli, svežem lesu iglavcev, sirupu smrekovih vršičkov, po dimu, po črnem čaju z mlekom, po zeliščnih bonbonih. Intenzivnost: Je šibka do srednja.



Priloga C1.
Annex C1.

**Prikaz geografskega porekla vseh vzorcev na zemljevidu makroregij Slovenije
Geographical origin of all honey samples on the map of Slovenian macroregions**



Priloga C2. Prikaz geografskega porekla vzorcev posameznih vrst medu na zemljevidu makroregij Slovenije
Annex C2. Geographical origin of all honey samples of different types on the map of Slovenian macroregions

Priloga D1. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v štirih paralelkah akacievega medu (vzorec A18)**Annex D1. Repeatability of the method k_0 -INAA tested in four parallels of acacia honey (sample A18)**

Vzorec	Stat. Parameter	Element					
		Br	Cs	K	Na	Rb	Zn
		µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1. paralelka	c	18,2	m.d.	183	2,9	0,34	0,28
	napaka	0,7	-	6	0,1	0,01	0,01
2. paralelka	c	17,5	0,49	177	2,8	0,33	0,27
	napaka	0,7	0,06	6	0,1	0,01	0,01
3. paralelka	c	17,8	0,57	187	3,0	0,36	0,29
	napaka	0,7	0,05	7	0,1	0,01	0,01
4. paralelka	c	17,7	0,70	183	3,0	0,36	0,28
	napaka	0,7	0,08	6	0,1	0,01	0,01
A18	\bar{c}	17,8	0,58	183	2,9	0,35	0,28
	s	0,3	0,11	5	0,1	0,02	0,01
	x_{min}	17,5	0,49	177	2,8	0,33	0,27
	x_{max}	18,2	0,70	187	3,0	0,36	0,29
	$CV (\%)$	1,6	18,3	2,5	2,5	4,3	3,3

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

- vrednost ni bila določena

Priloga D2. Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v štirih paralelkah lipovega medu (vzorec L23)**Annex D2. Repeatability of the k_0 -INAA method tested in four parallels of lime honey (sample L23)**

Vzorec	Stat. Parameter	Element									
		Br	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sm
		mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg
1. paralelka	c	0,71	45	9,3	3,6	0,89	220	4,1	4,0	0,15	0,11
	napaka	0,03	2	1,0	0,2	0,09	80	0,1	0,1	0,02	0,01
2. paralelka	c	0,69	48	6,6	3,9	0,77	2180	4,0	3,9	0,16	m.d.
	napaka	0,02	2	0,8	0,2	0,06	80	0,1	0,1	0,01	-
3. paralelka	c	0,72	50	7,7	4,0	0,81	2360	4,4	4,0	0,19	m.d.
	napaka	0,03	2	0,7	0,2	0,07	80	0,2	0,1	0,01	-
4. paralelka	c	0,73	50	10,1	4,1	0,91	2370	4,4	4,1	0,19	m.d.
	napaka	0,03	2	0,8	0,2	0,06	80	0,2	0,1	0,01	-
L23	\bar{c}	0,71	48	8,4	3,8	0,84	2290	4,3	4,0	0,17	-
	s	0,02	2	1,6	0,2	0,07	90	0,2	0,1	0,02	-
	x_{min}	0,69	45	6,6	3,6	0,77	2180	4,0	3,9	0,15	0,11
	x_{max}	0,73	50	10,1	4,1	0,91	2370	4,4	4,1	0,19	0,11
	$CV (\%)$	2,4	4,8	18,5	7,2	7,7	4,0	4,4	2,5	11,3	-

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

- vrednost ni bila določena

Priloga D3.
Annex D3.**Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v dveh paralelkah gozdnega medu (vzorec G14)**
Repeatability of the method k_0 -INAA tested in two parallels of forest honey (sample G14)

Element	Enota	1. paralelka		2. paralelka		G14				
		c	napaka	c	napaka	\bar{c}	s	x_{min}	x_{max}	CV (%)
Br	mg/kg	0,27	0,01	0,25	0,01	0,26	0,01	0,25	0,27	3,5
Ca	mg/kg	41	3	31	2	36	2	31	41	6,0
Cd	$\mu\text{g}/\text{kg}$	16	2	13	2	15	2	13	16	15,3
Co	$\mu\text{g}/\text{kg}$	62	4	58	3	60	3	58	62	5,7
Cr	$\mu\text{g}/\text{kg}$	m.d.	-	8,9	0,8	-	-	8,9	8,9	-
Cs	$\mu\text{g}/\text{kg}$	51	2	48	2	49	2	48	51	3,6
Fe	mg/kg	2,9	0,1	2,6	0,1	2,7	0,1	2,6	2,9	4,3
K	mg/kg	3430	120	3200	110	3320	120	3200	3430	3,5
Na	mg/kg	8,4	0,3	7,8	0,3	8,1	0,3	7,8	8,4	3,5
Rb	mg/kg	12,5	0,4	11,7	0,4	12,1	0,4	11,7	12,5	3,5
Sb	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,48	0,02	0,45	0,02	0,46	0,02	0,45	0,48	4,7
Sc	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,24	0,01	0,22	0,02	0,23	0,02	0,22	0,24	6,5
Sm	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,20	0,02	0,15	0,01	0,18	0,02	0,15	0,20	10,4
Zn	mg/kg	1,94	0,07	1,80	0,06	1,87	0,07	1,80	1,94	3,6

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

- vrednost ni bila določena

Priloga D4.**Ponovljivost metode k_0 -INAA testirana v dveh paralelkah kostanjevega medu (vzorec K10)****Annex D4.****Repeatability of the method k_0 -INAA tested in two parallels of chestnut honey (sample K10)**

Element	Enota	1. paralelka		2. paralelka		K 10				
		c	napaka	c	napaka	\bar{c}	s	x_{min}	x_{max}	CV (%)
Ba	mg/kg	0,60	0,04	0,60	0,03	0,60	0,03	0,60	0,60	5,6
Br	mg/kg	0,29	0,01	0,28	0,01	0,29	0,01	0,28	0,29	3,6
Ca	mg/kg	185	8	182	7	183	8	182	185	4,2
Co	$\mu\text{g}/\text{kg}$	4,8	0,3	6,3	0,3	5,5	0,3	4,8	6,3	5,7
Cs	$\mu\text{g}/\text{kg}$	54	2	54	2	54	2	54	54	3,6
Fe	mg/kg	0,8	0,1	0,5	0,1	0,7	0,1	0,5	0,8	17,3
K	mg/kg	4030	140	3980	140	4000	140	3980	4030	3,5
Na	mg/kg	9,1	0,3	8,9	0,3	9,0	0,3	8,9	9,1	3,5
Rb	mg/kg	19,5	0,7	19,6	0,7	19,5	0,7	19,5	19,6	3,5
Sr	mg/kg	m.d.	-	0,38	0,07	-	-	0,38	0,38	-
Zn	mg/kg	1,44	0,05	1,42	0,05	1,43	0,05	1,42	1,44	3,6

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

- vrednost ni bila določena

Priloga E1. Ponovljivost metode TXRF testirana v šestih paralelkah lipovega medu (vzorec L23)
Annex E1. Repeatability of the TXRF method tested in six parallels of lime honey (sample L23)

Vzorec	Statistični parameter	Enota	Element												
			S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Br	Rb
1. paralelka	c	mg/kg	27,9	519	2100	50,2	1,65	0,91	4,57	0,20	0,47	0,62	0,55	1,13	3,33
2. paralelka	c	mg/kg	31,8	558	2170	54,7	1,26	1,58	1,74	0,55	0,65	1,34	0,64	0,60	3,35
3. paralelka	c	mg/kg	20,9	550	2360	67,2	1,34	2,04	2,41	0,40	0,31	0,68	0,53	0,76	4,26
4. paralelka	c	mg/kg	30,5	514	2130	53,0	1,14	1,82	0,27	0,26	1,09	1,09	0,47	1,00	3,90
5. paralelka	c	mg/kg	26,6	661	2310	54,5	0,19	1,57	2,54	0,51	0,67	0,44	0,63	0,85	4,01
6. paralelka	c	mg/kg	23,3	526	2170	62,8	1,57	1,65	2,06	0,45	0,46	0,45	0,47	1,00	3,80
L23	\bar{c}	mg/kg	26,8	555	2207	57,1	1,19	1,60	2,26	0,39	0,61	0,77	0,55	0,89	3,78
	s	mg/kg	4,2	55	104	6,5	0,53	0,38	1,39	0,14	0,27	0,37	0,08	0,19	0,37
	x_{min}	mg/kg	20,9	514	2100	50,2	0,19	0,91	0,27	0,20	0,31	0,44	0,47	0,60	3,33
	x_{max}	mg/kg	31,8	661	2360	67,2	1,65	2,04	4,57	0,55	1,09	1,34	0,64	1,13	4,26
	CV	%	16	10	5	11	44	24	62	35	44	48	14	22	10

**Priloga F1.
Annex F1.****Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v akacijevem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in acacia honey of Slovenian origin**

Vzorec	A 18			A 3			A 2			A 7			
	Element	c	merilna negotovost	meja detekcije									
		mg/kg	mg/kg	mg/kg									
As			< 0,0013			< 0,0018			< 0,0011			< 0,0007	
Au			< 0,000019			< 0,000009			< 0,000007			< 0,000010	
Ba			< 0,080			< 0,086			< 0,065			< 0,079	
Br	0,0178	0,0003		0,054	0,002		0,083	0,003		0,086	0,003		
Ca			< 6	9	2		14	1		10	2		
Cd			< 0,025			< 0,0097			< 0,0087			< 0,0113	
Ce			< 0,0037			< 0,0044			< 0,0033			< 0,0037	
Co			< 0,0007	0,0009	0,0002		0,0014	0,0001				< 0,0001	
Cr			< 0,0045	0,0112	0,0009		0,0036	0,0005				< 0,0044	
Cs	0,0006	0,0001		0,0022	0,0001		0,0005	0,0001		0,0004	0,0001		
Cu			< 0,16			< 0,17			< 0,32			< 0,17	
Eu			< 0,00016			< 0,00019			< 0,00014			< 0,00016	
Fe			< 0,36	0,24	0,04		0,21	0,04				< 0,19	
Ga			< 0,0050			< 0,0096			< 0,012			< 0,0098	
Hf			< 0,00040			< 0,00036			< 0,00037			< 0,00044	
Hg			< 0,0016			< 0,0018			< 0,0013			< 0,0015	
K	183	5		219	8		412	14		264	9		
La			< 0,00088			< 0,00038			< 0,00035			< 0,00041	
Mo			< 0,015			< 0,0072			< 0,0061			< 0,0078	
Na	2,94	0,07		3,8	0,1		4,0	0,1		2,9	0,1		
Nd			< 0,011			< 0,010			< 0,008			< 0,009	
Rb	0,35	0,02		0,62	0,02		0,48	0,02		0,41	0,02		
Sb			< 0,00031			< 0,00016			< 0,00010			< 0,00012	
Sc			< 0,000028			< 0,000049			< 0,000030			< 0,000042	
Se			< 0,0053			< 0,0060			< 0,0044			< 0,0049	
Sm			< 0,00014			< 0,00009			< 0,00008			< 0,00011	
Sn			< 0,21			< 0,22			< 0,17			< 0,20	
Sr			< 0,21			< 0,25			< 0,18			< 0,21	
Ta			< 0,00051			< 0,00054			< 0,00040			< 0,00045	
Tb			< 0,00023			< 0,00027			< 0,00020			< 0,00022	
Te			< 0,0081			< 0,0077			< 0,0060			< 0,0071	
Th			< 0,00032			< 0,00038			< 0,00029			< 0,00032	
U			< 0,0017			< 0,00076			< 0,00067			< 0,00085	
W			< 0,0021			< 0,0029			< 0,0035			< 0,0028	
Yb			< 0,00040			< 0,00027			< 0,00021			< 0,00027	
Zn	0,280	0,009		0,30	0,01		0,45	0,02		0,187	0,008		
Zr			< 0,26			< 0,29			< 0,22			< 0,26	

**Priloga F2.
Annex F2.**
**Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v cvetličnem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in multifloral honey of
Slovenian origin**

Vzorec Element	C 21			C 22			C 17			C 19		
	c mg/kg	merilna negotovost mg/kg	meja detekcije mg/kg									
			< 0,0033			< 0,0022			< 0,0001			< 0,0012
As			< 0,0033			< 0,0022			< 0,0001			< 0,0012
Au			< 0,000012			< 0,000016			< 0,000013			< 0,000016
Ba	0,15	0,01				< 0,13	0,08	0,01		0,12	0,01	
Br	0,30	0,01		0,32	0,01		0,29	0,01		0,39	0,01	
Ca	64	2		38	3		72	3		68	3	
Cd			< 0,013			< 0,019			< 0,016			< 0,020
Ce			< 0,0043			< 0,0056			< 0,0046			< 0,0047
Co	0,0047	0,0003		0,0040	0,0003		0,0026	0,0002		0,0027	0,0002	
Cr			< 0,0060			< 0,0074			< 0,0054			< 0,0029
Cs	0,0108	0,0004		0,0103	0,0004		0,0073	0,0003		0,0040	0,0002	
Cu			< 0,49			< 0,77			< 1,24			< 1,21
Eu			< 0,00019			< 0,00025			< 0,00019			< 0,00019
Fe	0,54	0,05		0,64	0,09		0,64	0,05		0,72	0,04	
Ga			< 0,018			< 0,019			< 0,023			< 0,024
Hf			< 0,00060			< 0,00072			< 0,00049			< 0,00050
Hg			< 0,0020			< 0,0025			< 0,0018			< 0,0018
K	1177	41		886	31		1300	46		1080	38	
La			< 0,00040			< 0,00065			< 0,00052			< 0,00076
Mo			< 0,0079			< 0,0116			< 0,0045			< 0,0130
Na	6,2	0,2		11,1	0,4		16,4	0,6		17,1	0,6	
Nd			< 0,010			< 0,014			< 0,012			< 0,013
Rb	6,7	0,2		4,7	0,2		3,2	0,1		2,1	0,1	
Sb			< 0,00030			< 0,00040	0,00025	0,00002		0,00074	0,00004	
Sc			< 0,000035			< 0,000061			< 0,000038			< 0,000036
Se			< 0,0065			< 0,0080			< 0,0059			< 0,0060
Sm			< 0,00010			< 0,00016			< 0,00016			< 0,00021
Sn			< 0,23			< 0,30			< 0,24			< 0,25
Sr			< 0,30			< 0,36			< 0,24			< 0,25
Ta			< 0,00052			< 0,00065			< 0,00043			< 0,00046
Tb			< 0,00030			< 0,00037			< 0,00027			< 0,00027
Te			< 0,0094			< 0,012			< 0,0024			< 0,0095
Th			< 0,00043			< 0,00054			< 0,00039			< 0,00040
U			< 0,00084			< 0,0013			< 0,0012			< 0,0015
W			< 0,0051			< 0,0056			< 0,0064			< 0,0066
Yb			< 0,00034			< 0,00046			< 0,00034			< 0,00039
Zn	0,60	0,02		0,96	0,04		1,39	0,05		2,04	0,07	
Zr			< 0,40			< 0,47			< 0,30			< 0,30

**Priloga F3.
Annex F3.****Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v lipovem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in lime honey of Slovenian origin**

Vzorec	L 23			L 4			L 10			L 12			
	Element	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As			< 0,0059			< 0,0042			< 0,0035			< 0,0043	
Au			< 0,000024			< 0,000015			< 0,000019			< 0,000018	
Ba			< 0,076			< 0,11			< 0,12			< 0,11	
Br	0,71	0,02		1,02	0,04		0,63	0,02		1,00	0,03		
Ca	48	2		49	3		58	3		63	3		
Cd			< 0,034			< 0,017			< 0,023			< 0,022	
Ce			< 0,0050			< 0,0036			< 0,0044			< 0,0034	
Co			< 0,0012			< 0,00087	0,0010	0,0001				< 0,00041	
Cr	0,008	0,002				< 0,0057	0,0073	0,0009		0,0043	0,0007		
Cs	0,0038	0,0003		0,0009	0,0001		0,0020	0,0001		0,0028	0,0001		
Cu			< 0,94			< 0,38			< 0,33			< 0,41	
Eu			< 0,00023			< 0,00016			< 0,00019			< 0,00014	
Fe	0,84	0,07				< 0,35	1,36	0,07				< 0,37	
Ga			< 0,019			< 0,020			< 0,018			< 0,021	
Hf			< 0,00081			< 0,00059			< 0,00063			< 0,00054	
Hg			< 0,0028			< 0,0018			< 0,0021			< 0,0017	
K	2287	92		1524	53		1515	53		1508	53		
La			< 0,00091			< 0,00067			< 0,00095			< 0,00094	
Mo			< 0,018			< 0,009			< 0,012			< 0,010	
Na	4,3	0,2		3,7	0,1		2,9	0,1		3,2	0,1		
Nd			< 0,012			< 0,009			< 0,011			< 0,009	
Rb	4,01	0,10		2,27	0,08		2,73	0,10		3,34	0,12		
Sb			< 0,00024			< 0,00016			< 0,00031			< 0,00033	
Sc	0,00017	0,00002				< 0,00003			< 0,00003			< 0,00003	
Se			< 0,0081			< 0,0055			< 0,0066			< 0,0052	
Sm			< 0,00034			< 0,00012			< 0,00018			< 0,00017	
Sn			< 0,27			< 0,20			< 0,24			< 0,20	
Sr			< 0,40			< 0,30			< 0,32			< 0,27	
Ta			< 0,00069			< 0,00052			< 0,00060			< 0,00049	
Tb			< 0,00043			< 0,00027			< 0,00031			< 0,00025	
Te			< 0,012			< 0,010			< 0,012			< 0,010	
Th			< 0,00045			< 0,00041			< 0,00047			< 0,00038	
U			< 0,0023			< 0,0009			< 0,0013			< 0,0012	
W			< 0,0098			< 0,0060			< 0,0051			< 0,0062	
Yb			< 0,00051			< 0,00039			< 0,00047			< 0,00042	
Zn	0,39	0,03		0,52	0,02		1,50	0,05		0,28	0,01		
Zr			< 0,49			< 0,34			< 0,40			< 0,33	

Priloga F4. Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v kostanjevem medu slovenskega porekla

Annex F4. Content of elements determined with the k_0 -INAA method in chestnut honey of Slovenian origin

Vzorec	K 5			K 4			K 9			K 10				
	Element		c	merilna negotovost	meja detekcije									
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As			< 0,0074			< 0,0059			< 0,0024			< 0,0090		
Au			< 0,000075			< 0,000018			< 0,000022			< 0,000022		
Ba	0,82	0,05		0,91	0,04		0,55	0,04		0,60	0,03			
Br	0,29	0,01		0,24	0,01		0,28	0,01		0,29	0,01			
Ca	117	5		149	6		135	5		183	8			
Cd			< 0,10			< 0,02			< 0,03			< 0,03		
Ce			< 0,0099			< 0,0071			< 0,0083			< 0,0075		
Co	0,0203	0,0008		0,0133	0,0006		0,0031	0,0003		0,0055	0,0003			
Cr			< 0,015			< 0,012			< 0,014			< 0,012		
Cs	0,073	0,003		0,095	0,004		0,051	0,002		0,054	0,002			
Cu			< 1,4			< 1,6			< 1,6			< 1,6		
Eu			< 0,00037			< 0,00029			< 0,00035			< 0,00025		
Fe			< 0,88	0,76	0,07				< 0,84	0,66	0,11			
Ga			< 0,042			< 0,046			< 0,039			< 0,050		
Hf			< 0,0014			< 0,0005			< 0,0013			< 0,0011		
Hg			< 0,0047			< 0,0042			< 0,0048			< 0,0034		
K	4895	171		5516	193		3672	129		4002	140			
La			< 0,00083			< 0,00041	0,00065	0,00009				< 0,00075		
Mo			< 0,046			< 0,010			< 0,014			< 0,014		
Na	8,7	0,3		8,0	0,3		7,1	0,3		9,0	0,3			
Nd			< 0,027			< 0,016			< 0,019			< 0,018		
Rb	24,4	0,9		27,9	1,0		20,7	0,7		19,5	0,7			
Sb			< 0,0014			< 0,00035			< 0,00045			< 0,00043		
Sc			< 0,000063			< 0,000070			< 0,000040			< 0,000082		
Se			< 0,013			< 0,010			< 0,012			< 0,011		
Sm			< 0,00031			< 0,00011			< 0,00016			< 0,00018		
Sn			< 0,59			< 0,37			< 0,44			< 0,40		
Sr			< 0,61	0,30	0,07				< 0,66	0,38	0,07			
Ta			< 0,00083			< 0,00082			< 0,00100			< 0,00083		
Tb			< 0,00062			< 0,00058			< 0,00065			< 0,00058		
Te			< 0,029			< 0,017			< 0,020			< 0,018		
Th			< 0,0011			< 0,0009			< 0,0010			< 0,0009		
U			< 0,0052			< 0,0010			< 0,0013			< 0,0015		
W			< 0,012			< 0,015			< 0,013			< 0,016		
Yb			< 0,0015			< 0,0006			< 0,0007			< 0,0006		
Zn	0,68	0,03		0,70	0,03		0,45	0,02		1,43	0,05			
Zr			< 1,0			< 0,90			< 0,98			< 0,85		

**Priloga F5.
Annex F5.**
**Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v gozdnem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in forest honey of Slovenian origin**

Vzorec	G 25			G 24			G 6			G 14			
	Element	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As			< 0,0032			< 0,0032			< 0,0043			< 0,0022	
Au			< 0,000051			< 0,000042			< 0,000058			< 0,000012	
Ba			< 0,15			< 0,10			< 0,21			< 0,14	
Br	0,228	0,008		0,367	0,013		0,178	0,006		0,259	0,009		
Ca	44	4		48	2		28	3		36	2		
Cd			< 0,072	0,054	0,008				< 0,081	0,015	0,002		
Ce			< 0,011			< 0,009			< 0,007			< 0,007	
Co	0,062	0,002		0,058	0,002		0,028	0,001		0,060	0,003		
Cr			< 0,012	0,016	0,001				< 0,010	0,009	0,001		
Cs	0,032	0,001		0,033	0,001		0,104	0,004		0,049	0,002		
Cu			< 1,6			< 1,6			< 1,6			< 1,6	
Eu			< 0,00034			< 0,00012			< 0,00015			< 0,00031	
Fe	2,9	0,2		3,2	0,1		1,8	0,1		2,7	0,1		
Ga			< 0,032			< 0,034			< 0,028			< 0,027	
Hf			< 0,0011			< 0,00077			< 0,0010			< 0,00080	
Hg			< 0,0024			< 0,0031			< 0,0032			< 0,0031	
K	3721	130		3611	127		2817	99		3317	116		
La			< 0,0016			< 0,00070			< 0,00078			< 0,00036	
Mo			< 0,047			< 0,029			< 0,038			< 0,010	
Na	10,2	0,4		12,1	0,4		7,7	0,3		8,1	0,3		
Nd			< 0,032			< 0,026			< 0,021			< 0,016	
Rb	10,5	0,4		9,3	0,3		17,0	0,6		12,1	0,4		
Sb			< 0,00088	0,00104	0,00005				< 0,00106	0,00046	0,00002		
Sc			< 0,000073	0,00012	0,00002				< 0,000057	0,00023	0,00002		
Se			< 0,013			< 0,010			< 0,010			< 0,011	
Sm			< 0,00033			< 0,00052			< 0,00040	0,00018	0,00002		
Sn			< 0,64			< 0,50			< 0,44			< 0,35	
Sr			< 0,52			< 0,37			< 0,47			< 0,39	
Ta			< 0,00081			< 0,00059			< 0,00063			< 0,00078	
Tb			< 0,00059			< 0,00043			< 0,00046			< 0,00047	
Te			< 0,023			< 0,017			< 0,021			< 0,012	
Th			< 0,00089			< 0,00066			< 0,00072			< 0,00066	
U			< 0,0056			< 0,0053			< 0,0044			< 0,0013	
W			< 0,0083			< 0,0088			< 0,0070			< 0,0088	
Yb			< 0,00067			< 0,00085			< 0,0011			< 0,00043	
Zn	4,9	0,2		3,7	0,1		4,5	0,2		1,9	0,1		
Zr			< 0,70			< 0,50			< 0,69			< 0,56	

**Priloga F6.
Annex F6.**
**Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v smrekovem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in spruce honey of Slovenian origin**

Vzorec	S 26			S 25			S 9			S 5			
	Element	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije	c	merilna negotovost	meja detekcije
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As			< 0,0081			< 0,0078			< 0,0078			< 0,0075	
Au			< 0,000037			< 0,000081			< 0,000047			< 0,000050	
Ba			< 0,21			< 0,13	0,12	0,03		0,10	0,02		
Br	0,163	0,006		0,270	0,010		0,154	0,006		0,161	0,006		
Ca	25	2		46	5		39	4		32	3		
Cd	0,065	0,006				< 0,083			< 0,070	0,070	0,011		
Ce			< 0,0099			< 0,014			< 0,0076			< 0,0080	
Co	0,248	0,009		0,209	0,008		0,050	0,002		0,057	0,002		
Cr			< 0,013			< 0,020			< 0,011			< 0,010	
Cs	0,196	0,007		0,249	0,009		0,045	0,002		0,041	0,001		
Cu			< 2,4			< 2,3			< 2,4			< 2,4	
Eu			< 0,00025			< 0,00053			< 0,00030			< 0,00011	
Fe	3,5	0,1		3,1	0,2		2,6	0,1		4,3	0,2		
Ga			< 0,047			< 0,044			< 0,046			< 0,048	
Hf			< 0,0011			< 0,0016			< 0,0008			< 0,0008	
Hg			< 0,0047			< 0,0035			< 0,0015			< 0,0020	
K	4394	154		3901	137		3624	127		3924	138		
La	0,0014	0,0002				< 0,0012			< 0,0017			< 0,0015	
Mo			< 0,027			< 0,055			< 0,036			< 0,044	
Na	9,0	0,3		7,1	0,3		10,5	0,4		7,3	0,3		
Nd			< 0,026			< 0,038			< 0,022			< 0,007	
Rb	28,2	1,0		31,8	1,1		8,2	0,3		7,7	0,3		
Sb			< 0,0015			< 0,0015			< 0,0009			< 0,0010	
Sc			< 0,000065	0,00026	0,00002		0,00008	0,00001		0,00016	0,00001		
Se			< 0,014			< 0,019			< 0,010			< 0,010	
Sm			< 0,00034			< 0,00033			< 0,00073			< 0,00078	
Sn			< 0,55			< 0,80			< 0,45			< 0,48	
Sr			< 0,58			< 0,84			< 0,43			< 0,37	
Ta			< 0,00086			< 0,0012			< 0,00073			< 0,00061	
Tb			< 0,00063			< 0,00090			< 0,00048			< 0,00044	
Te			< 0,022			< 0,036			< 0,019			< 0,018	
Th			< 0,00099			< 0,0015			< 0,00078			< 0,00072	
U			< 0,0031			< 0,0065			< 0,0044			< 0,0055	
W			< 0,015			< 0,014			< 0,014			< 0,013	
Yb			< 0,00094			< 0,00062			< 0,00096			< 0,00096	
Zn	1,48	0,05		1,97	0,07		3,96	0,14		4,45	0,16		
Zr			< 0,87			< 1,24			< 0,63			< 0,53	

**Priloga F7.
Annex F7.**
**Vsebnost elementov določena z metodo k_0 -INAA v hojevem medu slovenskega porekla
Content of elements determined with the k_0 -INAA method in fir honey of Slovenian origin**

Vzorec	H 4			H 10			H 12			H 13			
	Element	c	merilna negotovost	meja detekcije									
		mg/kg	mg/kg	mg/kg									
As	As	0,0049	0,0006				< 0,0043			< 0,0026			< 0,0046
Au				< 0,000022			< 0,000026			< 0,000011			< 0,000036
Ba				< 0,16			< 0,17			< 0,13			< 0,15
Br	Br	0,37	0,01		0,09	0,00		0,07	0,00		0,14	0,00	
Ca	Ca	28	2		19	2		13	1		26	2	
Cd	Cd	0,013	0,002				< 0,033	0,022	0,005		0,038	0,007	
Ce				< 0,0035			< 0,0069			< 0,0052			< 0,0058
Co	Co	0,029	0,001		0,030	0,001		0,040	0,001		0,070	0,003	
Cr	Cr	0,0072	0,0009				< 0,0071	0,0075	0,0009				< 0,0083
Cs	Cs	0,249	0,009		0,149	0,005		0,185	0,006		0,232	0,008	
Cu				< 3,2			< 2,3			< 2,3			< 1,6
Eu				< 0,000038			< 0,00029			< 0,00020			< 0,00021
Fe	Fe	4,2	0,2		2,5	0,1		2,7	0,1		3,2	0,1	
Ga				< 0,032			< 0,026			< 0,027			< 0,029
Hf				< 0,00084			< 0,00088			< 0,00067			< 0,00073
Hg				< 0,00099			< 0,0033			< 0,0025			< 0,0013
K	K	3443	121		3391	119		3494	122		3557	125	
La	La	0,0028	0,0001		0,0010	0,0001		0,0009	0,0001				< 0,0011
Mo	Mo	0,073	0,003		0,021	0,003		0,019	0,002				< 0,026
Na	Na	10,5	0,4		4,0	0,1		3,6	0,1		4,8	0,2	
Nd				< 0,016			< 0,019			< 0,014			< 0,017
Rb	Rb	24,4	0,9		17,4	0,6		21,4	0,7		23,9	0,8	
Sb	Sb	0,0018	0,0001				< 0,0005			< 0,0004			< 0,0007
Sc	Sc	0,00068	0,00003		0,00021	0,00001		0,00029	0,00001		0,00012	0,00001	
Se				< 0,010			< 0,011			< 0,008			< 0,009
Sm	Sm	0,00052	0,00004				< 0,00030			< 0,00015			< 0,00046
Sn				< 0,34			< 0,39			< 0,28			< 0,33
Sr				< 0,41			< 0,43			< 0,32			< 0,35
Ta				< 0,00063			< 0,00062			< 0,00047			< 0,00054
Tb				< 0,00047			< 0,00050			< 0,00038			< 0,00042
Te				< 0,014			< 0,016			< 0,012			< 0,015
Th				< 0,00065			< 0,00072			< 0,00034			< 0,00061
U				< 0,0017			< 0,0023			< 0,0020			< 0,0035
W				< 0,010			< 0,0078			< 0,0081			< 0,0084
Yb				< 0,00057			< 0,00066			< 0,00054			< 0,00076
Zn	Zn	1,69	0,06		1,46	0,05		1,38	0,05		2,41	0,09	
Zr				< 0,58			< 0,62			< 0,48			< 0,52

Priloga G1.**Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih akacievega medu slovenskega porekla****Annex G1.****Content of elements determined with the method TXRF in acacia honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
2	A1	m.d.	62,4	321	32,9	2,63	0,86	0,62
485	A10	m.d.	46,0	320	16,5	4,27	m.d.	0,91
490	A11	48,6	57,9	299	7,88	2,37	0,74	1,00
354	A12	63,0	74,4	337	13,8	3,62	0,64	1,10
492	A13	65,4	44,8	234	11,3	5,17	0,74	0,81
532	A14	m.d.	63,1	324	17,9	2,73	0,73	1,06
91	A15	66,2	106	411	14,9	3,31	m.d.	1,19
847	A16	m.d.	92,8	279	33,5	0,83	m.d.	0,75
979	A17	m.d.	140	284	33,2	2,08	0,31	0,50
138	A18	m.d.	91,0	186	29,1	0,39	m.d.	0,40
985	A19	m.d.	137	297	17,3	m.d.	0,26	0,37
5	A2	20,1	186	379	17,7	2,04	m.d.	0,72
977	A20	m.d.	178	264	31,3	m.d.	m.d.	0,62
932	A21	15,5	57,2	202	9,92	0,73	m.d.	0,51
826	A22	m.d.	79,2	234	14,3	0,70	m.d.	0,21
774	A23	m.d.	174	270	15,7	1,19	m.d.	m.d.
791	A24	m.d.	131	332	14,6	0,86	0,31	0,48
788	A25	m.d.	74,1	245	10,0	0,55	m.d.	0,25
921	A26	m.d.	135	354	44,5	1,19	m.d.	0,86
717	A27	m.d.	359	398	29,3	1,43	m.d.	0,74
810	A28	m.d.	176	456	29,9	0,61	m.d.	0,77
870	A29	m.d.	155	356	25,1	1,27	m.d.	1,22
13	A3	m.d.	66,1	249	8,43	4,23	1,18	1,06
139	A30	m.d.	132	432	26,3	0,91	m.d.	0,55
827	A31	m.d.	120	417	10,1	0,94	m.d.	0,94
879	A32	m.d.	67,8	189	14,1	0,42	m.d.	0,46
1173	A33	m.d.	50,1	195	9,18	0,58	m.d.	0,25
1172	A34	m.d.	55,2	184	7,80	0,89	m.d.	m.d.
1165	A35	m.d.	167	215	22,0	1,78	m.d.	m.d.
1021	A36	m.d.	79,6	324	32,3	1,34	m.d.	0,71
1187	A37	m.d.	38,6	188	10,3	0,67	m.d.	0,60
1390	A38	m.d.	49,1	188	16,2	1,02	m.d.	m.d.
1389	A39	m.d.	81,1	180	12,4	m.d.	m.d.	m.d.
174	A4	m.d.	92,6	385	14,4	4,01	m.d.	1,06
1391	A40	m.d.	33,6	174	14,5	0,75	m.d.	0,29
1388	A41	m.d.	24,2	209	11,2	m.d.	m.d.	0,37
1387	A42	m.d.	88,9	194	18,3	0,81	m.d.	0,27
1386	A43	m.d.	245	199	10,2	1,00	m.d.	m.d.
1491	A44	m.d.	434	862	57,3	1,29	m.d.	2,17
1487	A45	m.d.	43,0	233	16,0	0,88	m.d.	m.d.
1474	A46	m.d.	44,4	229	10,2	0,74	0,33	m.d.
1468	A47	m.d.	180	214	11,1	0,80	m.d.	0,45
1472	A48	m.d.	50,0	181	17,0	1,06	m.d.	m.d.
1477	A49	m.d.	29,8	219	11,1	m.d.	m.d.	m.d.
246	A5	34,9	48,8	230	20,1	3,76	m.d.	0,95
1469	A50	m.d.	79,4	333	24,9	0,47	m.d.	0,35
1476	A51	m.d.	150	263	25,7	0,77	0,39	m.d.
1475	A52	m.d.	166	263	20,9	m.d.	m.d.	0,77
1473	A53	m.d.	72,5	309	21,3	0,91	0,35	0,55
1175	A54	m.d.	37,3	247	3,27	m.d.	m.d.	0,71
310	A6	46,7	64,5	289	10,8	2,89	0,72	1,45
319	A7	m.d.	176	259	18,6	5,88	m.d.	0,79
393	A8	58,4	60,9	232	10,3	3,19	0,63	0,99
395	A9	m.d.	82,7	434	18,6	3,07	0,75	0,77

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

Priloga G2. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih cvetličnega medu slovenskega porekla
Annex G2. Content of elements determined with the method TXRF in multifloral honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
12	C2	m.d.	104	380	14,6	m.d.	m.d.	1,42
6	C1	61,6	258	1140	42,9	m.d.	m.d.	1,58
478	C10	89,6	261	789	39,3	4,56	0,67	1,89
600	C11	m.d.	322	1190	59,7	3,00	0,98	2,06
651	C12	m.d.	113	614	30,0	2,62	m.d.	3,30
658	C13	m.d.	313	1013	55,1	m.d.	0,59	2,31
659	C14	55,2	247	1240	35,8	3,87	0,90	2,44
297	C15	98,0	172	1160	43,8	4,14	0,88	5,31
718	C16	25,8	330	563	62,0	0,88	0,20	1,07
998	C17	m.d.	402	1245	85,9	4,19	0,35	2,73
893	C18	m.d.	304	1980	123	9,45	0,57	4,68
978	C19	m.d.	254	1020	78,5	1,22	0,66	1,82
811	C20	m.d.	335	1425	66,1	1,65	m.d.	3,66
869	C21	m.d.	125	1080	61,1	7,53	0,74	5,99
861	C22	m.d.	131	918	46,1	2,53	0,63	4,47
856	C23	m.d.	535	1450	85,0	6,88	0,53	6,25
874	C24	m.d.	121	816	48,6	3,06	0,53	3,88
789	C25	m.d.	114	722	22,2	1,14	0,38	0,75
915	C26	m.d.	279	864	95,8	4,63	0,43	2,39
748	C27	m.d.	357	1520	112	3,50	0,44	2,82
899	C28	m.d.	608	1705	116	5,50	0,79	5,72
816	C29	m.d.	286	826	37,4	1,74	m.d.	3,37
35	C3	m.d.	293	1140	74,2	4,13	1,10	3,29
878	C30	27,0	375	1145	80,5	2,73	0,30	1,88
715	C31	25,4	166	1190	51,4	2,94	0,43	3,29
1251	C32	26,8	336	1370	52,4	1,61	0,55	5,09
1112	C33	m.d.	392	755	41,2	2,48	m.d.	1,28
1380	C34	30,7	721	1223	82,0	2,19	m.d.	1,36
1382	C35	m.d.	162	767	63,2	4,97	m.d.	2,29
1383	C36	m.d.	263	1220	83,1	2,05	m.d.	2,69
1377	C37	m.d.	180	778	43,0	1,19	m.d.	1,36
1381	C38	m.d.	554	1590	92,3	1,78	m.d.	1,63
1378	C39	m.d.	226	483	44,3	1,20	m.d.	0,86
57	C4	m.d.	240	1275	51,0	3,94	1,25	3,31
1379	C40	m.d.	574	1170	106	2,39	0,67	2,31
1484	C41	m.d.	377	825	71,4	1,29	m.d.	1,61
1492	C42	51,5	424	2850	47,3	3,99	m.d.	7,08
1478	C43	m.d.	294	1525	50,9	1,55	m.d.	4,86
1486	C44	m.d.	294	467	41,9	2,32	m.d.	0,64
68	C5	80,0	281	1515	38,0	3,69	m.d.	4,88
158	C6	56,2	304	1610	32,9	3,58	0,70	2,49
162	C7	64,7	229	893	39,4	3,18	0,69	2,05
163	C8	55,0	236	1200	31,8	3,03	m.d.	2,22
245	C9	85,1	233	1575	62,5	5,84	0,92	8,22

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

Priloga G3. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih lipovega medu slovenskega porekla
Annex G3. Content of elements determined with the method TXRF in lime honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
14	L1	m.d.	276	1550	50,3	4,59	1,52	3,08
320	L10	26,3	254	1495	66,1	3,27	0,88	3,32
341	L11	m.d.	296	1350	63,4	m.d.	1,37	5,34
391	L12	25,3	363	1365	54,5	2,88	1,54	3,41
668	L13	m.d.	316	1465	39,7	m.d.	m.d.	4,87
10	L14	m.d.	243	1210	38,6	m.d.	m.d.	2,59
3	L15	m.d.	252	1735	57,0	3,46	m.d.	5,08
984	L16	29,6	328	1920	82,1	2,75	1,14	7,35
1120	L17	m.d.	505	2125	85,7	1,65	0,37	3,97
1109	L18	m.d.	443	2055	83,9	1,40	0,42	2,34
1103	L19	m.d.	450	2075	78,3	m.d.	0,72	3,14
49	L2	m.d.	324	2235	37,0	2,42	0,62	8,68
1185	L20	m.d.	463	1700	81,9	8,58	m.d.	9,08
1397	L21	m.d.	674	2115	59,9	2,46	0,46	9,10
1142	L22	m.d.	508	2075	126	10,0	m.d.	11,4
1384	L23	m.d.	668	2405	54,7	m.d.	0,68	3,79
1385	L24	m.d.	700	1750	130	3,59	m.d.	1,81
1170	L25	m.d.	448	2555	125	4,89	0,39	9,97
1485	L26	m.d.	465	1630	78,7	2,13	m.d.	3,24
1479	L27	26,7	539	2110	79,6	2,58	m.d.	3,23
1002	L28	m.d.	515	2380	51,5	m.d.	0,60	4,07
1006	L29	m.d.	927	1945	52,0	2,46	m.d.	3,23
73	L3	m.d.	317	1715	37,4	3,18	1,39	5,47
195	L4	26,7	314	1640	68,5	2,27	1,49	3,10
236	L5	m.d.	264	1600	97,9	4,32	1,32	7,53
239	L6	m.d.	246	1467	82,0	7,84	1,46	8,65
247	L7	72,0	208	1765	48,6	6,23	1,09	12,2
261	L8	m.d.	296	1460	43,2	4,83	1,66	3,81
307	L9	57,9	260	1500	53,7	3,93	1,58	3,20
214		59,1	259	1870	84,1	m.d.	1,04	8,42
481		84,2	307	1285	91,7	5,06	0,86	3,47
610		96,5	261	2000	70,1	0,00	0,90	8,01

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

Priloga G4. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih kostanjevega medu slovenskega porekla
Annex G4. Content of elements determined with the method TXRF in chestnut honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
75	K1	m.d.	247	4555	118	29,1	m.d.	19,3
172	K10	34,7	262	3510	171	23,3	0,44	21,4
184	K11	94,6	211	3340	159	26,7	1,07	15,6
486	K12	m.d.	175	3730	113	10,6	0,92	10,9
957	K13	m.d.	180	2505	163	16,7	0,36	4,50
958	K14	m.d.	134	3705	165	21,4	0,48	3,93
920	K15	m.d.	223	2395	87,1	17,4	0,26	10,2
747	K16	m.d.	160	3895	141	24,2	m.d.	18,2
931	K17	m.d.	328	3635	130	25,1	0,55	15,3
862	K18	m.d.	292	2775	169	20,9	0,60	25,6
872	K19	m.d.	308	3780	184	27,0	0,75	30,2
166	K2	m.d.	230	3190	150	35,0	m.d.	10,3
800	K20	m.d.	146	3310	153	14,4	0,57	10,6
782	K21	m.d.	346	3235	114	6,51	0,50	6,90
981	K22	m.d.	308	2815	130	17,7	0,49	9,35
873	K23	m.d.	163	2800	156	18,8	0,69	18,2
877	K24	28,5	131	2695	123	15,2	m.d.	21,5
890	K25	m.d.	595	2610	111	13,8	0,33	16,6
857	K26	m.d.	168	2965	150	16,6	0,43	19,1
1026	K27	31,8	236	5230	153	28,7	0,39	15,8
1336	K28	m.d.	612	4450	177	10,8	m.d.	7,92
1280	K29	m.d.	165	4230	191	44,0	0,29	9,40
436	K3	m.d.	205	4040	115	27,3	1,49	15,3
1344	K30	m.d.	499	3895	128	16,0	m.d.	31,9
1448	K31	34,7	175	4685	219	43,7	m.d.	13,7
1444	K33	m.d.	320	4445	160	8,66	m.d.	8,10
1162	K34	m.d.	144	3685	219	40,9	m.d.	14,1
1041	K35	m.d.	203	3445	182	25,0	0,33	17,7
1155	K36	m.d.	407	3650	170	29,3	0,48	12,8
1156	K37	m.d.	200	3550	184	30,1	0,66	17,0
1220	K38	m.d.	523	3105	256	37,4	0,45	20,4
974	K39	m.d.	149	2950	180	24,1	0,35	18,1
461	K4	59,3	317	5490	151	24,8	1,49	34,2
1340	K40	m.d.	429	4125	173	23,1	m.d.	21,6
507	K5	18,2	273	4195	111	18,7	0,33	26,9
508	K6	m.d.	206	3870	100	18,7	0,97	23,8
410	K7	191	256	3473	107	21,7	0,66	10,1
498	K8	m.d.	212	4105	87,5	20,5	m.d.	31,4
171	K9	37,7	267	3820	151	30,3	1,02	25,4

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

Priloga G5. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih gozdnega medu slovenskega porekla

Annex G5. Content of elements determined with the method TXRF in forest honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
53	G1	46,6	267	2945	58,1	12,1	m.d.	14,5
528	G10	94,6	325	3005	84,3	10,6	m.d.	8,56
533	G11	74,2	272	3135	65,4	6,13	m.d.	10,3
606	G12	138	361	3310	54,1	8,88	1,20	26,3
197	G13	68,6	318	2875	36,4	7,47	1,36	17,4
614	G14	68,6	308	3235	38,4	3,38	0,50	14,9
519	G15	81,3	297	2385	154	7,52	1,05	6,76
336	G16	39,3	315	2370	57,1	5,21	0,38	11,7
191	G17	m.d.	266	2590	75,8	6,68	0,39	10,7
190	G18	m.d.	369	2985	83,4	6,30	m.d.	11,0
192	G19	m.d.	229	2705	80,1	7,58	0,43	19,7
109	G2	73,3	386	3050	52,0	9,26	0,78	11,6
922	G20	23,5	255	1820	59,0	3,57	0,35	9,85
940	G21	m.d.	273	2620	37,7	6,72	0,48	9,21
894	G22	m.d.	334	3905	88,3	8,15	0,68	6,26
930	G23	27,1	221	1890	35,7	3,46	0,34	14,4
773	G24	32,5	376	3285	42,1	6,56	0,44	8,13
761	G25	45,3	414	3600	50,1	7,91	m.d.	9,35
720	G26	54,7	391	3265	80,4	10,7	m.d.	24,7
941	G27	m.d.	348	2420	51,0	5,49	0,43	5,55
935	G28	m.d.	247	2535	116	15,0	0,32	19,4
895	G29	m.d.	570	4395	61,9	4,01	0,85	5,54
114	G3	61,5	404	2750	58,8	5,56	0,99	7,41
766	G30	28,2	360	2655	77,2	4,64	0,52	8,75
1096	G31	45,5	278	3035	36,8	3,80	m.d.	19,1
1148	G32	m.d.	338	3930	88,4	10,8	0,60	6,22
1360	G33	m.d.	180	778	43,0	1,19	m.d.	1,36
1215	G34	40,0	550	3590	71,5	4,80	m.d.	35,0
1213	G35	56,4	1170	3400	36,4	8,44	m.d.	32,1
1223	G36	44,7	405	3440	27,0	7,12	m.d.	33,4
1066	G38	m.d.	251	2315	50,1	2,38	0,36	11,3
1437	G39	47,5	612	3400	61,3	6,61	m.d.	41,6
136	G4	73,0	354	2970	67,9	6,53	0,51	7,22
1441	G40	51,4	626	2665	66,1	9,86	m.d.	32,1
1439	G41	m.d.	259	3545	54,0	9,56	0,41	17,9
219	G5	m.d.	285	2165	62,8	5,26	m.d.	10,2
284	G6	30,8	278	2525	37,0	4,88	m.d.	18,3
482	G7	73,3	169	2520	73,1	6,28	0,73	12,5
494	G8	92,3	147	2440	35,2	8,60	m.d.	18,5
504	G9	94,4	347	2815	55,6	8,91	0,76	8,89

m.d. - vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

Priloga G6. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih smrekovega medu slovenskega porekla
Annex G6. Content of elements determined with the method TXRF in spruce honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
116	S1	115	302	3635	32,5	8,04	0,82	10,5
150	S10	m.d.	288	2200	m.d.	5,90	m.d.	18,3
152	S11	86,0	292	2378	31,0	6,20	0,66	10,7
527	S12	89,9	361	2635	31,1	6,43	m.d.	18,6
530	S13	m.d.	274	2760	39,6	7,88	m.d.	10,8
534	S14	m.d.	278	3030	30,9	9,99	m.d.	15,9
273	S15	m.d.	212	2800	m.d.	4,03	m.d.	17,9
987	S16	m.d.	289	2490	49,4	4,23	0,96	10,9
337	S17	m.d.	593	2323	49,9	5,32	m.d.	6,43
189	S18	44,7	371	2817	82,6	7,05	0,56	10,9
898	S19	m.d.	455	2265	90,4	4,57	0,50	6,23
117	S2	81,1	373	3515	42,4	8,66	0,95	9,84
804	S20	m.d.	267	3400	68,3	11,9	0,39	11,1
770	S21	m.d.	367	3005	37,0	5,11	0,62	10,4
758	S22	m.d.	351	2730	54,2	4,81	0,52	7,98
762	S23	m.d.	376	2865	55,8	4,30	0,28	8,49
725	S24	29,3	341	3350	47,4	10,4	0,27	31,8
723	S25	58,9	348	4305	22,8	7,58	0,48	26,8
722	S26	m.d.	457	3625	66,8	8,30	0,59	30,0
1080	S27	m.d.	713	2305	48,6	5,24	m.d.	15,6
1227	S28	51,9	603	2420	62,7	3,60	m.d.	6,98
1007	S29	32,5	224	2770	104	8,62	0,29	20,8
221	S3	74,6	344	3065	50,2	6,51	0,86	17,6
1218	S30	31,5	282	2525	32,4	5,26	0,50	19,3
1085	S31	m.d.	477	3325	37,4	4,36	m.d.	22,6
420	S4	65,7	276	3360	m.d.	8,70	m.d.	10,0
422	S5	103	598	3760	32,2	11,8	m.d.	10,0
425	S6	95,3	300	2985	33,0	10,7	m.d.	7,26
496	S7	91,3	187	2975	m.d.	7,74	m.d.	19,1
541	S8	95,3	259	2850	m.d.	7,42	m.d.	13,5
118	S9	52,3	416	3045	43,5	7,27	m.d.	8,62
432		63,1	255	2850	m.d.	8,36	m.d.	17,8

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

**Priloga G7. Vsebnost posameznih elementov določena z metodo TXRF v vzorcih hojevega medu
slovenskega porekla**

**Annex G7. Content of elements determined with the method TXRF in fir honey samples of Slovenian
origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	S	Cl	K	Ca	Mn	Br	Rb
		mg/kg						
615	H1	68,7	259	3135	m.d.	3,61	m.d.	9,14
353	H10	43,7	200	3030	16,2	4,46	0,49	19,3
495	H11	108	203	2905	22,0	8,02	m.d.	21,8
92	H12	66,9	277	3165	13,9	4,55	m.d.	26,4
497	H13	45,2	235	3105	29,7	6,27	m.d.	27,8
667	H14	111	259	3425	m.d.	5,30	0,65	7,83
607	H15	91,7	254	3220	m.d.	4,00	m.d.	25,0
1420	H16	55,9	553	3805	45,0	6,04	m.d.	14,9
1138	H17	47,0	373	3315	34,0	3,89	0,55	20,6
1082	H18	m.d.	683	3530	25,9	5,24	m.d.	22,8
1058	H19	62,4	940	3200	35,9	3,85	m.d.	20,7
695	H2	106	256	3263	m.d.	4,32	0,62	20,9
1465	H20	45,0	240	2765	46,9	4,38	m.d.	16,6
1434	H21	65,8	361	3800	11,0	3,75	m.d.	21,8
1435	H22	39,4	330	3740	18,7	3,37	m.d.	21,9
1455	H23	41,4	309	3635	60,0	11,4	0,37	33,6
1454	H24	45,7	560	3930	74,9	14,0	m.d.	31,1
1036	H25	m.d.	321	3230	17,7	6,21	m.d.	30,9
1163	H26	45,9	1190	3645	64,9	12,2	m.d.	29,8
1060	H27	m.d.	595	3725	57,8	m.d.	m.d.	12,6
1456	H28	54,9	916	3570	53,8	7,24	m.d.	34,1
1210	H29	m.d.	417	3040	29,6	6,70	m.d.	30,9
18	H3	91,0	263	2485	m.d.	2,76	m.d.	23,2
1393	H30	m.d.	500	3915	41,9	9,78	m.d.	19,9
282	H4	119	378	2935	25,5	4,89	0,80	25,9
484	H5	85,0	198	2018	30,0	3,58	0,65	11,1
622	H6	m.d.	237	2010	15,1	3,19	0,50	15,9
623	H7	m.d.	251	1960	12,4	3,31	1,12	16,1
650	H8	77,0	216	3210	46,8	9,43	0,64	24,1
51	H9	106	256	2390	m.d.	2,79	m.d.	20,2

m.d. – vsebnost elementa je bila pod mejo detekcije

**Priloga H1.
Annex H1.****Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev akacijevega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of acacia honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med	Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$		
		%o	%o	%o		
2	A1	-23,6	-23,0	1,0		
485	A10	-24,5	-23,9	3,4		
490	A11	-24,7	-23,6	2,1		
354	A12	-24,6	-23,4	2,1		
492	A13	-25,0	-24,3	4,2		
532	A14	-24,8	-23,7	3,5		
91	A15	-24,6	-23,3	0,4		
847	A16	-24,5	-23,5	3,8		
979	A17	-25,9	-25,3	3,7		
138	A18	-25,0	-24,5	5,1		
985	A19	-25,2	-24,8	5,0		
5	A2	-23,4	-23,4	1,0		
977	A20	-25,6	-25,3	4,1		
932	A21	-24,8	-24,7	1,8		
826	A22	-23,6	-23,1	1,8		
774	A23	-23,6	-22,9	2,9		
791	A24	-23,9	-23,3	3,6		
788	A25	-25,1	-23,7	5,1		
921	A26	-24,7	-25,3	2,8	0,6	4,1
717	A27	-26,3	-25,4	3,9		
810	A28	-25,0	-24,1	1,5		
870	A29	-24,8	-24,3	3,5		
13	A3	-24,7	-23,2	3,1		
139	A30	-25,5	-24,7	5,0		
827	A31	-24,3	-23,5	2,6		
879	A32	-25,0	-25,2	4,4	0,1	0,9
1173	A33	-24,6	-23,5	2,7		
1172	A34	-24,4	-23,2	1,6		
1165	A35	-24,1	-23,3	1,6		
1021	A36	-24,5	-24,1	1,0		
1187	A37	-25,9	-24,1	/		
1390	A38	-26,0	-25,4	4,8		
1389	A39	-21,4	-23,7	4,0	2,4	16,8
174	A4	-24,7	-23,8	2,9		
1391	A40	-27,2	-26,3	6,4		
1388	A41	-26,5	-24,5	3,8		
1387	A42	-26,5	-25,5	5,5		
1386	A43	-25,9	-23,9	3,3		
1491	A44	-24,6	-23,6	3,1		
1487	A45	-23,6	-23,2	3,3		
1474	A46	-24,7	-23,6	2,5		
1468	A47	-24,2	-23,6	1,3		
1472	A48	-24,5	-24,1	1,4		
1477	A49	-24,7	-23,4	1,5		
246	A5	-25,4	-23,8	2,2		
1469	A50	-24,9	-24,8	1,0		
1476	A51	-24,5	-24,1	3,9		
1475	A52	-25,1	-23,5	0,9		
1473	A53	-25,3	-24,5	-0,2		
1175	A54	-26,0	-26,0	4,3	0,0	0,1
310	A6	-23,6	-23,2	0,7		
319	A7	-23,8	-22,9	2,0		
393	A8	-24,3	-24,1	3,0		
395	A9	-24,7	-23,5	4,9		

Priloga H2.
Annex H2.Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of multifloral honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med		Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	%		
		‰	‰	‰	‰		
12	C2	-24,1	-23,1	1,9			
6	C1	-23,4	-23,5	-0,4			
478	C10	-25,7	-25,0	3,0			
600	C11	-26,1	-24,4	0,7			
651	C12	-25,0	-24,2	2,5			
658	C13	-26,2	-25,2	2,2			
659	C14	-26,9	-24,7	1,2			
297	C15	-25,4	-24,1	1,1			
718	C16	-27,4	-26,3	3,8			
998	C17	-26,7	-25,9	3,2			
893	C18	-26,3	-25,3	3,5			
978	C19	-26,4	-26,2	4,0			
811	C20	-24,6	-24,5	2,0			
869	C21	-25,7	-24,8	3,2			
861	C22	-25,9	-24,7	2,2			
856	C23	-25,6	-24,8	2,0			
874	C24	-25,3	-24,0	3,0			
789	C25	-24,5	-24,2	3,0			
915	C26	-26,9	-26,3	2,8			
748	C27	-26,2	-25,6	3,4			
899	C28	-26,9	-26,5	1,8			
816	C29	-24,4	-24,2	2,2			
35	C3	-26,3	-24,8	1,5			
878	C30	-25,7	-25,2	3,7			
715	C31	-26,3	-25,4	2,9			
1251	C32	-26,7	-25,0	1,9			
1112	C33	-26,0	-25,1	1,6			
1380	C34	-26,9	-25,1	2,3			
1382	C35	-26,4	-24,5	4,8			
1383	C36	-26,1	-23,5	2,6			
1377	C37	-26,2	-25,0	3,1			
1381	C38	-26,1	-24,9	0,3			
1378	C39	-27,0	-25,5	3,2			
57	C4	-26,0	-24,0	-0,2			
1379	C40	-24,9	-24,6	1,5			
1484	C41	-24,9	-23,9	2,2			
1492	C42	-26,1	-25,8	1,7			
1478	C43	-25,0	-24,4	1,2			
1486	C44	-24,8	-24,0	2,3			
68	C5	-23,2	-24,0	-2,4			
158	C6	-25,7	-24,6	1,4			
162	C7	-25,6	-24,7	1,3			
163	C8	-25,7	-24,5	1,1			
245	C9	-25,1	-24,1	0,4			

**Priloga H3.
Annex H3.**
**Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev lipovega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of lime honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med	Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$		
		%	%	%		
14	L1	-26,2	-24,9	4,0		
320	L10	-26,2	-25,3	0,9		
341	L11	-24,9	-24,6	0,8		
391	L12	-26,3	-24,2	2,7		
668	L13	-26,5	-25,4	1,9		
10	L14	-25,7	-24,7	1,8		
3	L15	-26,0	-24,7	3,1		
984	L16	-25,2	-25,0	5,9		
1120	L17	-25,6	-25,1	1,1		
1109	L18	-24,7	-24,2	-0,5		
1103	L19	-24,5	-24,3	-0,7		
49	L2	-25,7	-25,0	3,0		
1185	L20	-26,2	-27,8	3,1	1,6	8,9
1397	L21	-25,1	-25,4	5,4	0,3	1,9
1142	L22	-25,5	-25,0	3,6		
1384	L23	-25,1	-23,1	1,3		
1385	L24	-25,2	-25,1	4,9		
1170	L25	-24,7	-24,0	1,6		
1485	L26	-24,4	-24,8	1,3	0,4	2,8
1479	L27	-24,9	-25,1	0,8	0,2	1,1
1002	L28	-24,1	-24,6	-1,2	0,5	3,6
1006	L29	-24,6	-25,2	-0,7	0,6	4,2
73	L3	-26,1	-25,2	-1,7		
195	L4	-26,7	-25,0	0,0		
236	L5	-26,6	-25,4	3,4		
239	L6	-26,6	-26,3	1,8		
247	L7	-25,8	-24,8	2,4		
261	L8	-26,4	-25,7	1,4		
307	L9	-26,1	-24,7	1,7		
214		-26,0	-25,3	2,2		
481		-25,4	-25,1	2,8		
610		-25,3	-24,7	0,7		

**Priloga H4.
Annex H4.**
**Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev kostnjevega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of chestnut honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med		Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	%		
		%	%	%	%		
75	K1	-26,6	-25,3	0,3			
172	K10	-25,7	-25,2	2,0			
184	K11	-26,1	-25,0	1,3			
486	K12	-25,7	-24,7	0,1			
957	K13	-25,2	-26,0	3,3	0,8	4,8	
958	K14	-25,5	-25,3	2,8			
920	K15	-22,7	-26,2	2,4	3,4	20,9	
747	K16	-25,9	-25,4	2,7			
931	K17	-25,6	-25,5	0,7			
862	K18	-25,5	-25,0	2,3			
872	K19	-25,7	-25,0	2,1			
166	K2	-26,5	-25,4	1,2			
800	K20	-24,4	-23,6	2,8			
782	K21	-24,3	-23,8	2,9			
981	K22	-26,3	-25,7	2,5			
873	K23	-25,7	-24,8	3,2			
877	K24	-25,3	-24,8	1,9			
890	K25	-25,7	-25,3	3,7			
857	K26	-26,3	-25,4	2,0			
1026	K27	-25,6	-24,7	1,0			
1336	K28	-26,1	-24,0	2,7			
1280	K29	-25,5	-24,3	1,8			
436	K3	-25,5	-24,9	0,1			
1344	K30	-25,7	-26,1	2,9	0,4	2,4	
1448	K31	-26,0	-25,1	1,1			
1444	K33	-26,0	-23,9	1,8			
1162	K34	-25,3	-25,0	2,2			
1041	K35	-25,9	-25,0	1,3			
1155	K36	-25,8	-25,0	1,1			
1156	K37	-25,9	-25,0	1,9			
1220	K38	-26,1	-25,5	1,5			
974	K39	-25,5	-25,6	-0,2	0,1	0,7	
461	K4	-25,9	-25,2	1,7			
1340	K40	-25,4	-24,8	1,9			
507	K5	-26,7	-25,4	1,3			
508	K6	-26,0	-25,1	2,0			
410	K7	-26,3	-25,3	0,2			
498	K8	-25,9	-25,8	-0,4			
171	K9	-25,7	-24,6	1,5			

**Priloga H5.
Annex H5.**
**Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of forest honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med	Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$		
		%	%	%		
53	G1	-26,3	-25,1	0,6		
528	G10	-26,7	-25,7	3,7		
533	G11	-26,4	-25,4	2,1		
606	G12	-25,8	-24,3	0,5		
197	G13	-25,6	-25,1	1,6		
614	G14	-26,2	-25,3	2,2		
519	G15	-26,3	-25,4	2,1		
336	G16	-26,2	-25,1	2,7		
191	G17	-25,5	-24,7	1,3		
190	G18	-26,1	-25,0	0,2		
192	G19	-26,1	/	0,5		
109	G2	-25,8	-23,9	-0,7		
922	G20	-24,3	-25,5	0,7	1,2	7,9
940	G21	-25,0	-25,3	-3,9	0,3	1,8
894	G22	-26,3	-25,0	1,0		
930	G23	-25,8	-26,5	0,7	0,7	4,1
773	G24	-26,8	-26,7	2,2		
761	G25	-26,9	-25,1	2,5		
720	G26	-26,5	-25,6	2,3		
941	G27	-26,7	-26,1	1,4		
935	G28	-25,6	-25,4	2,6		
895	G29	-26,7	-25,2	3,0		
114	G3	-26,0	-23,9	-1,3		
766	G30	-26,3	-25,7	3,4		
1096	G31	-25,9	-24,9	-1,0		
1148	G32	-26,2	-25,2	0,0		
1360	G33	-25,5	-24,6	-5,6		
1215	G34	-26,5	-25,6	0,5		
1213	G35	-26,8	-25,6	1,1		
1223	G36	-27,0	-25,7	4,3		
1066	G38	-24,8	-24,8	0,8		
1437	G39	-26,3	-24,4	-0,8		
136	G4	-25,1	-24,4	-2,4		
1441	G40	-25,9	-24,4	1,3		
1439	G41	-26,3	-25,2	1,2		
219	G5	-23,0	-22,8	0,9		
284	G6	-26,4	-24,8	0,8		
482	G7	-25,6	-25,2	1,4		
494	G8	-26,5	-25,7	0,8		
504	G9	-26,5	-26,1	-0,9		

**Priloga H6.
Annex H6.**
**Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of spruce honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med	Proteinji v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$		
		%	%	%		
116	S1	-26,1	-25,4	-0,3		
150	S10	-26,1	-25,4	1,6		
152	S11	-26,7	-25,7	-1,9		
527	S12	-26,7	-25,5	-1,4		
530	S13	-26,3	-25,6	0,7		
534	S14	-26,9	-25,8	3,8		
273	S15	-25,4	-25,7	-0,3	0,3	1,9
987	S16	-26,5	-25,4	3,1		
337	S17	-25,5	-25,0	2,3		
189	S18	-26,0	-25,5	1,4		
898	S19	-26,0	-25,1	-1,4		
117	S2	-26,1	-23,9	-3,6		
804	S20	-25,9	-25,4			
770	S21	-26,5	-25,7	3,5		
758	S22	-26,3	-25,6	1,9		
762	S23	-26,1	-25,5	2,0		
725	S24	-26,3	-25,8	3,4		
723	S25	-25,8	-25,4	2,9		
722	S26	-26,1	-25,8	2,8		
1080	S27	-25,0	-24,9	0,7		
1227	S28	-25,5	-25,4	-0,8		
1007	S29	-25,8	-25,1	2,8		
221	S3	-26,1	-24,6	1,5		
1218	S30	-26,7	-25,2	3,4		
1085	S31	-25,7	-24,8	-0,4		
420	S4	-25,9	-24,9	2,7		
422	S5	-25,8	-24,4	-2,6		
425	S6	-25,0	-24,9	2,0		
496	S7	-26,4	-26,2	2,1		
541	S8	-26,8	-25,6	1,3		
118	S9	-25,3	-24,2	-1,7		
432		-26,1	-25,1	1,3		

**Priloga H7.
Annex H7.****Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vzorcev hojevega medu slovenskega porekla
Value $\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of forest honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Med		Proteini v medu		Razlika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$)	Potvorba (dodan sladkor)
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	%		
		%	%	%	%		
615	H1	-25,7	-25,2	1,8			
353	H10	-24,9	-25,7	0,1	0,8	5,0	
495	H11	-26,4	-25,4	0,6			
92	H12	-25,4	-25,6	1,2	0,2	1,3	
497	H13	-26,8	-26,0	-1,4			
667	H14	-25,9	-25,8				
607	H15	-25,4	-25,3	0,9			
1420	H16	-25,2	-24,7	3,1			
1138	H17	-24,9	-24,5	-0,4			
1082	H18	-25,7	-25,2	0,1			
1058	H19	-23,9	-24,5	1,4	0,7	4,4	
695	H2	-25,6	-25,7	1,2	0,1	0,2	
1465	H20	-23,7	-23,4	0,9			
1434	H21	-24,1	-23,7	3,0			
1435	H22	-23,9	-25,1	2,4	1,2	7,9	
1455	H23	-25,9	-23,7	2,4			
1454	H24	-25,3	-24,9	1,2			
1036	H25	-26,5	-24,4				
1163	H26	-25,9	-24,6	2,4			
1060	H27	-25,4	-23,5	2,1			
1456	H28	-26,4	-25,4	3,8			
1210	H29	-26,8	-26,1	2,8			
18	H3	-25,0	-24,7	0,7			
1393	H30	-25,9	-24,9	2,0			
282	H4	-23,7	-25,4	1,5	1,7	10,8	
484	H5	-25,6	-25,0	1,6			
622	H6	-24,7	-23,8	-1,7			
623	H7	-24,9	-24,1	-1,7			
650	H8	-25,5	-24,6	1,9			
51	H9	-25,2	-24,8	0,6			

Priloga II.**Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev akacijevega medu slovenskega porekla****Annex II.****Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in acacia honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline mekv/kg	Laktoni mekv/kg	Proste kisline mekv/kg	Saharoza g/100 g
		%	mS/cm	g/100 g					
2	A1	16,1	0,193	0,08	4,34	14,50	4,96	9,54	1,00
485	A10	15,4	0,197	0,05	3,86	19,96	2,13	17,83	-
490	A11	15,6	0,190	0,05	4,07	16,49	1,88	14,61	3,86
354	A12	15,5	0,218	0,07	3,83	23,69	2,13	21,56	-
492	A13	15,8	0,157	0,04	3,99	13,87	1,12	12,75	-
532	A14	15,3	0,187	0,08	4,11	14,58	1,71	12,87	-
91	A15	16,4	0,260	0,08	4,22	14,36	3,62	10,74	0,29
847	A16	16,5	0,202	-	3,65	25,00	1,86	23,14	3,29
979	A17	14,3	0,200	-	4,12	13,11	2,39	10,72	6,73
138	A18	14,2	0,121	-	4,01	12,60	1,17	11,44	5,44
985	A19	16,4	0,180	-	3,89	17,15	1,93	15,22	4,72
5	A2	16,5	0,228	0,09	4,23	18,91	5,39	13,53	0,29
977	A20	14,6	0,163	-	4,15	11,51	2,98	8,53	3,72
932	A21	14,9	0,148	-	4,06	12,13	1,96	10,17	1,72
826	A22	15,6	0,159	-	3,94	14,45	3,18	11,28	1,14
774	A23	16,2	0,168	-	3,76	20,07	1,68	18,39	1,14
791	A24	15,2	0,173	-	3,98	18,60	3,28	15,33	3,15
788	A25	17,2	0,180	-	3,71	23,27	2,76	20,51	2,86
921	A26	16,0	0,199	-	3,97	15,65	2,39	13,27	2,29
717	A27	14,4	0,231	-	3,80	25,52	3,47	22,06	2,72
810	A28	15,2	0,235	-	3,87	26,19	3,17	23,02	2,58
870	A29	16,6	0,265	-	3,80	23,13	2,72	20,41	1,15
13	A3	15,3	0,181	0,06	4,10	19,37	4,33	15,05	0,43
139	A30	15,7	0,244	-	3,96	18,21	1,53	16,69	1,43
827	A31	15,4	0,218	-	3,91	18,74	2,74	16,01	2,00
879	A32	15,2	0,114	-	4,11	19,60	4,69	14,91	-
1173	A33	13,5	0,121	-	4,37	12,26	2,81	9,46	3,15
1172	A34	13,9	0,117	-	4,24	13,97	5,98	7,99	2,86
1165	A35	14,5	0,116	-	4,33	9,23	1,78	7,46	2,29
1021	A36	15,8	0,177	-	4,43	10,31	0,39	9,93	3,29
1187	A37	13,8	0,122	-	4,19	13,47	5,28	8,19	2,86
1390	A38	15,8	0,131	-	4,20	16,00	5,77	10,23	2,29
1389	A39	13,5	0,114	-	4,29	15,00	6,10	8,90	3,29
174	A4	16,9	0,239	0,07	4,38	12,05	2,48	9,58	0,29
1391	A40	14,8	0,127	-	4,15	15,90	7,00	8,90	0,86
1388	A41	15,8	0,147	-	4,00	17,48	6,39	11,09	3,43
1387	A42	15,2	0,129	-	4,11	15,36	5,75	9,61	1,15
1386	A43	14,2	0,139	-	4,11	15,49	6,03	9,46	1,00
1491	A44	15,0	0,153	-	4,07	16,07	5,49	10,58	3,58
1487	A45	14,2	0,114	-	4,09	14,51	5,14	9,37	1,72
1474	A46	14,8	0,157	-	4,16	15,92	6,00	9,92	4,15
1468	A47	14,4	0,117	-	4,46	12,05	5,51	6,54	2,15
1472	A48	14,9	0,118	-	4,11	13,88	5,67	8,22	2,15
1477	A49	14,6	0,133	-	4,15	16,16	6,29	9,87	3,58
246	A5	14,5	0,163	0,05	4,01	17,48	5,24	12,24	1,57
1469	A50	14,4	0,173	-	4,27	17,00	7,47	9,54	3,86
1476	A51	14,3	0,139	-	4,24	13,24	5,20	8,04	2,29
1475	A52	14,6	0,146	-	4,24	16,27	5,31	10,97	5,01
1473	A53	15,4	0,169	-	4,43	15,16	6,16	9,00	3,15
1175	A54	14,6	0,153	-	4,26	13,14	2,71	10,43	5,01
310	A6	17,5	0,201	0,05	4,06	15,99	2,96	13,03	0,14
319	A7	15,9	0,165	0,04	4,16	12,36	1,78	10,59	0,43
393	A8	15,6	0,201	0,06	3,95	15,56	4,52	11,04	1,00
395	A9	15,9	0,244	0,06	3,95	21,67	6,81	14,87	0,43
12	C2	15,9	0,237	0,08	4,10	22,02	4,45	17,57	-

- vrednost ni bila določena

Priloga I2.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla

Annex I2.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in multifloral honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
6	C1	16,9	0,608	0,24	4,66	20,12	4,83	15,29	1,29
478	C10	16,5	0,416	0,13	4,18	25,18	4,55	20,63	-
600	C11	15,5	0,603	0,19	4,77	12,43	0,12	12,32	0,29
651	C12	15,2	0,327	0,11	4,26	21,59	3,02	18,57	-
658	C13	15,5	0,574	0,18	4,39	23,10	3,52	19,58	-
659	C14	17,8	0,611	0,20	4,23	36,31	4,83	31,49	-
297	C15	15,5	0,540	0,20	4,45	24,84	4,33	20,51	0,29
718	C16	14,4	0,355	-	4,09	25,15	4,75	20,40	2,15
998	C17	15,1	0,613	-	4,08	40,68	1,00	39,68	2,72
893	C18	15,5	0,838	-	4,56	27,24	5,04	22,20	1,00
978	C19	15,1	0,535	-	4,05	39,16	5,19	33,97	2,15
811	C20	15,5	0,704	-	4,60	19,59	2,88	16,71	3,01
869	C21	15,4	0,472	-	4,45	21,43	4,09	17,34	2,00
861	C22	15,0	0,399	-	4,24	30,95	3,99	26,97	1,57
856	C23	15,8	0,586	-	4,42	30,89	4,73	26,16	2,86
874	C24	15,0	0,396	-	4,41	23,02	4,70	18,32	2,72
789	C25	16,2	0,325	-	4,20	28,12	4,20	23,92	3,29
915	C26	16,4	0,449	-	3,98	46,80	4,83	41,97	3,01
748	C27	16,1	0,681	-	4,05	43,65	0,98	42,68	2,15
899	C28	16,0	0,773	-	4,44	26,72	3,72	23,00	1,57
816	C29	16,0	0,359	-	4,24	31,16	4,75	26,41	1,57
35	C3	15,9	0,579	0,22	4,84	13,57	0,78	12,79	1,00
878	C30	14,5	0,575	-	4,14	25,27	3,04	22,23	1,86
715	C31	18,0	0,535	-	4,27	24,45	0,18	24,28	0,72
1251	C32	15,2	0,661	-	4,38	28,26	4,07	24,19	0,57
1112	C33	16,2	0,365	-	4,49	16,29	4,89	11,40	1,43
1380	C34	15,5	0,521	-	4,88	14,75	3,76	10,99	0,57
1382	C35	14,6	0,438	-	4,07	19,93	3,02	16,92	3,58
1383	C36	14,5	0,584	-	4,83	15,16	5,41	9,75	1,29
1377	C37	15,9	0,578	-	4,14	21,59	3,51	18,09	3,29
1381	C38	15,8	0,686	-	5,16	14,15	2,89	11,27	2,86
1378	C39	16,7	0,273	-	4,31	15,75	4,82	10,94	1,57
57	C4	16,4	0,638	0,26	4,66	18,16	2,93	15,23	-
1379	C40	15,5	0,594	-	5,04	11,89	3,18	8,72	0,43
1484	C41	14,9	0,402	-	4,29	20,20	3,26	16,94	3,52
1492	C42	15,4	0,448	-	4,27	22,04	1,61	20,43	0,57
1478	C43	16,2	0,675	-	4,91	16,28	4,46	11,83	1,86
1486	C44	16,1	0,277	-	4,21	26,34	5,41	20,94	3,29
68	C5	17,5	0,775	0,26	4,54	19,77	2,31	17,46	1,14
158	C6	15,6	0,751	0,27	4,44	29,66	3,77	25,89	-
162	C7	15,4	0,468	0,16	4,16	30,14	4,03	26,11	-
163	C8	15,9	0,577	0,21	4,28	32,90	4,01	28,89	-
245	C9	15,3	0,688	0,27	4,69	19,72	2,99	16,74	1,14

- vrednost ni bila določena

Priloga I3.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev lipovega medu slovenskega porekla

Annex I3.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in lime honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
14	L1	16,3	0,721	0,28	4,69	15,50	1,40	14,10	2,12
320	L10	15,3	0,705	0,24	4,98	10,53	1,00	9,53	0,23
341	L11	17,5	0,640	0,22	4,33	22,26	2,66	19,61	-
391	L12	17,5	0,637	0,19	4,95	9,20	0,25	8,95	1,43
668	L13	16,7	0,688	0,22	4,76	12,50	0,85	11,65	1,23
10	L14	15,5	0,548	0,18	4,57	15,98	2,50	13,48	0,26
3	L15	16,5	0,776	0,30	4,76	12,95	0,05	12,90	1,12
984	L16	14,7	0,851	-	4,58	20,63	2,01	18,62	-
1120	L17	15,2	0,806	-	4,92	18,25	2,71	15,55	1,14
1109	L18	15,3	0,799	-	5,16	15,73	2,81	12,92	2,43
1103	L19	14,6	0,822	-	5,16	16,22	3,48	12,74	1,72
49	L2	17,8	0,993	0,36	4,98	11,85	0,00	11,85	1,75
1185	L20	15,6	0,747	-	4,50	19,25	1,73	17,53	0,57
1397	L21	15,8	0,944	-	6,02	10,18	2,35	7,84	0,43
1142	L22	17,6	0,944	-	5,15	12,09	3,14	8,95	0,72
1384	L23	16,8	0,924	-	5,44	12,43	5,36	7,07	4,01
1385	L24	15,5	0,753	-	4,76	17,78	5,59	12,19	2,29
1170	L25	14,6	0,975	-	5,28	16,78	4,87	11,91	0,72
1485	L26	14,9	0,699	-	5,26	13,65	4,77	8,88	3,15
1479	L27	14,5	0,903	-	5,29	12,63	3,07	9,57	2,72
1002	L28	16,4	0,938	-	5,78	8,37	2,29	6,08	0,29
1006	L29	16,6	0,763	-	5,23	13,28	4,17	9,11	0,72
73	L3	16,8	0,766	0,28	4,74	14,43	1,75	12,68	2,46
195	L4	15,9	0,697	0,27	4,49	18,28	1,85	16,44	-
236	L5	15,9	0,784	0,30	4,24	31,35	1,08	30,28	1,37
239	L6	16,4	0,721	0,26	4,14	36,25	2,25	34,00	1,29
247	L7	15,3	0,822	0,30	4,60	22,93	1,58	21,35	1,83
261	L8	17,5	0,734	0,24	4,58	17,13	1,10	16,03	1,00
307	L9	17,6	0,786	0,26	4,60	17,43	1,50	15,93	0,09
214		17,0	0,950	-	4,60	21,64	2,27	19,38	-
481		17,0	0,721	0,25	4,11	33,18	1,23	31,95	1,12
610		15,8	0,916	0,35	4,46	32,14	3,45	28,69	-

- vrednost ni bila določena

Priloga I4.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev kostanjevega medu slovenskega porekla

Annex I4.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in chestnut honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
75	K1	16,5	1,931	0,85	6,15	10,58	0,24	10,34	0,29
172	K10	16,0	1,525	0,63	4,81	24,35	3,81	20,54	0,00
184	K11	16,2	1,524	0,68	5,11	17,06	1,43	15,63	0,14
486	K12	16,2	1,617	0,71	5,89	10,03	0,00	10,03	3,29
957	K13	14,7	1,195	-	5,02	14,13	2,42	11,71	1,86
958	K14	15,7	1,383	0,65	5,57	10,96	1,61	9,36	3,01
920	K15	14,6	0,959	-	5,17	12,08	2,08	10,00	1,57
747	K16	15,7	1,796	0,73	5,46	12,50	0,40	12,10	1,43
931	K17	13,7	1,588	0,67	5,89	9,76	1,18	8,58	3,01
862	K18	15,4	1,131	-	4,96	17,45	3,00	14,46	2,15
872	K19	18,0	1,386	0,66	5,51	12,20	3,07	9,14	3,01
166	K2	15,4	1,478	0,59	4,84	32,51	6,48	26,03	-
800	K20	14,6	1,485	0,58	5,51	14,23	1,82	12,41	1,15
782	K21	14,7	1,202	0,55	5,12	17,94	1,91	16,04	1,72
981	K22	17,5	1,061	-	4,77	23,02	4,80	18,22	2,43
873	K23	15,4	1,224	-	4,93	18,21	3,39	14,83	2,43
877	K24	15,7	1,050	-	5,08	17,20	2,95	14,26	2,00
890	K25	14,2	0,966	-	5,27	13,56	2,37	11,20	1,86
857	K26	16,1	1,135	0,56	5,22	13,93	2,13	11,81	2,15
1026	K27	17,2	1,878	-	6,18	11,73	2,19	9,54	1,43
1336	K28	16,1	1,562	-	6,05	11,12	3,84	7,28	2,72
1280	K29	15,9	1,755	-	5,26	19,86	5,49	14,37	2,00
436	K3	16,0	1,829	0,76	5,63	12,93	1,07	11,86	2,86
1344	K30	15,5	1,531	-	6,09	12,77	3,51	9,26	3,58
1448	K31	16,2	1,776	-	5,61	15,07	3,86	11,21	1,15
1444	K33	15,8	1,634	-	6,10	11,16	3,17	7,99	0,43
1162	K34	16,8	1,497	-	5,27	16,03	1,65	14,38	1,72
1041	K35	15,2	1,450	-	5,15	22,30	4,35	17,95	4,01
1155	K36	14,6	1,571	-	5,53	14,10	0,90	13,20	1,43
1156	K37	14,8	1,509	-	5,29	14,58	2,50	12,08	1,86
1220	K38	15,0	1,237	-	5,17	22,95	4,38	18,57	1,72
974	K39	15,0	1,307	-	5,31	18,48	3,06	15,42	1,00
461	K4	17,7	2,245	1,05	5,82	12,07	2,92	9,16	-
1340	K40	15,6	1,560	-	5,52	14,50	0,00	14,50	1,43
507	K5	16,5	1,889	0,84	5,51	13,35	1,77	11,58	-
508	K6	18,0	1,634	0,69	4,91	21,23	3,54	17,70	-
410	K7	17,5	1,539	0,63	4,75	27,47	3,12	24,36	-
498	K8	17,7	1,838	0,81	5,30	17,48	2,92	14,56	-
171	K9	15,7	1,567	0,65	5,99	8,85	0,56	8,29	0,43

- vrednost ni bila določena

Priloga I5.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla

Annex I5.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in forest honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
53	G1	14,2	1,321	0,58	4,67	35,13	1,63	33,50	4,41
528	G10	15,5	1,302	0,58	4,63	38,00	0,28	37,73	-
533	G11	15,1	1,369	0,58	4,65	39,75	1,05	38,70	4,38
606	G12	15,4	1,469	0,60	4,94	29,65	1,05	28,60	4,64
197	G13	14,2	1,312	0,56	4,79	32,53	1,38	31,15	-
614	G14	14,4	1,328	0,57	4,90	28,50	0,90	27,60	3,89
519	G15	14,1	1,103	0,44	4,54	35,30	1,63	33,68	3,46
336	G16	13,6	1,157	-	4,44	34,88	0,00	34,88	3,43
191	G17	16,0	1,022	-	4,62	24,45	0,00	24,45	1,06
190	G18	13,5	1,200	-	4,92	22,43	0,00	22,43	3,18
192	G19	15,3	1,084	-	4,83	20,55	0,00	20,55	2,58
109	G2	15,7	1,359	0,56	4,78	30,95	0,45	30,50	3,55
922	G20	14,6	0,807	-	4,46	24,98	0,00	24,98	3,15
940	G21	15,5	1,039	-	4,80	26,00	0,00	26,00	-
894	G22	16,4	1,527	-	4,79	33,75	0,40	33,35	1,72
930	G23	14,9	0,833	0,37	4,51	24,98	0,00	24,98	4,89
773	G24	16,1	1,322	0,66	4,63	38,88	0,40	38,48	-
761	G25	15,0	1,362	0,68	4,71	36,40	0,20	36,20	-
720	G26	14,8	1,215	0,61	4,92	24,20	0,90	23,30	2,55
941	G27	15,2	1,057	0,46	4,65	31,03	0,70	30,33	4,15
935	G28	14,8	1,065	-	4,95	17,10	0,00	17,10	3,69
895	G29	16,5	1,677	0,76	5,10	28,48	0,00	28,48	3,86
114	G3	15,8	1,261	0,51	4,76	29,30	0,75	28,55	1,80
766	G30	15,2	1,317	0,52	4,39	43,83	0,78	43,05	3,46
1096	G31	15,6	1,186	-	5,19	21,81	2,39	19,42	2,72
1148	G32	15,0	1,460	-	5,45	22,38	1,70	20,68	4,58
1360	G33	15,1	1,050	-	-	-	-	-	-
1215	G34	14,5	1,307	-	5,28	23,77	2,40	21,37	2,29
1213	G35	14,2	1,207	-	5,04	27,29	3,61	23,68	2,15
1223	G36	14,7	1,283	-	5,16	25,60	1,98	23,62	2,72
1066	G38	14,7	1,024	-	4,97	22,54	4,40	18,14	1,72
1437	G39	15,3	1,353	-	5,22	23,62	3,28	20,34	0,86
136	G4	15,3	1,283	0,51	4,99	23,48	0,00	23,48	2,89
1441	G40	14,3	1,151	-	5,14	20,63	3,84	16,79	1,14
1439	G41	14,6	1,467	-	5,37	22,30	4,07	18,24	0,57
219	G5	15,9	1,083	0,38	4,84	22,83	0,00	22,83	3,03
284	G6	15,3	1,167	0,45	4,82	24,60	0,00	24,60	3,78
482	G7	14,9	1,140	0,48	5,22	15,65	0,98	14,68	4,04
494	G8	15,8	1,105	0,45	5,15	18,19	1,46	16,74	-
504	G9	17,0	1,371	0,52	4,78	34,83	1,45	33,38	4,21

- vrednost ni bila določena

Priloga I6.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla

Annex I6.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in spruce honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
116	S1	15,1	1,617	0,70	4,93	32,51	6,48	26,03	-
150	S10	15,5	1,068	0,41	4,52	39,40	1,23	38,18	3,12
152	S11	15,4	1,155	0,48	4,43	37,75	0,00	37,75	4,89
527	S12	15,8	1,269	0,49	4,72	34,28	1,18	33,10	4,75
530	S13	16,0	1,289	0,53	4,76	37,22	3,00	34,22	-
534	S14	14,9	1,323	0,55	4,69	35,98	0,03	35,95	-
273	S15	14,8	1,236	0,52	5,05	23,38	0,18	23,20	3,81
987	S16	15,3	1,034	-	4,59	31,73	1,28	30,45	4,09
337	S17	15,2	0,946	-	4,48	34,60	0,18	34,43	3,55
189	S18	16,7	1,135	-	4,68	28,58	0,00	28,58	2,23
898	S19	16,1	0,978	0,40	4,38	34,28	0,00	34,28	3,29
117	S2	15,3	1,517	0,66	4,80	33,80	0,38	33,43	3,21
804	S20	18,5	1,233	0,54	4,99	22,33	0,00	22,33	2,23
770	S21	14,4	1,428	0,56	4,50	41,90	0,73	41,18	-
758	S22	16,9	1,100	0,52	4,53	36,08	0,28	35,80	-
762	S23	15,3	1,125	0,51	4,33	45,33	0,23	45,10	-
725	S24	16,4	1,283	-	4,65	36,25	2,25	34,00	4,29
723	S25	15,4	1,532	0,75	4,86	37,78	0,20	37,58	-
722	S26	17,4	1,381	0,64	4,94	26,03	0,20	25,83	2,98
1080	S27	15,6	0,915	-	4,73	29,15	0,00	29,15	1,14
1227	S28	15,3	0,955	-	4,86	25,83	5,33	20,50	2,72
1007	S29	15,1	1,174	-	5,03	27,02	2,40	24,62	1,57
221	S3	15,7	1,566	0,58	4,68	35,10	0,48	34,63	-
1218	S30	14,9	1,034	-	4,73	28,34	4,38	23,96	1,00
1085	S31	14,3	1,250	-	5,49	19,07	1,37	17,71	2,00
420	S4	15,8	1,594	0,67	4,67	38,88	0,05	38,83	-
422	S5	17,1	1,632	0,71	4,98	31,30	1,18	30,13	4,32
425	S6	14,6	1,385	0,61	4,76	32,53	0,00	32,53	4,61
496	S7	15,2	1,390	0,59	5,15	24,40	0,50	23,90	-
541	S8	16,5	1,334	0,56	4,67	32,18	0,00	32,18	-
118	S9	14,8	1,454	0,63	5,07	25,23	0,90	24,33	3,32
432		15,4	1,303	-	4,86	35,80	3,89	31,91	-

- vrednost ni bila določena

Priloga I7.

Povprečne vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov in saharoze ter električna prevodnost in vrednost pH posameznih vzorcev hojevega medu slovenskega porekla

Annex I7.

Average water, total ash, free and total acids, lactones and sucrose content and electric conductivity and pH value in fir honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	Voda	χ	Pepel	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoza
		%	mS/cm	g/100 g		mekv/kg	mekv/kg	mekv/kg	g/100 g
615	H1	14,5	1,333	0,58	4,83	27,68	0,20	27,48	3,61
353	H10	16,3	1,250	0,51	5,28	18,40	1,28	17,13	4,21
495	H11	14,8	1,336	0,58	5,07	21,50	0,55	20,95	4,89
92	H12	15,7	1,408	0,60	5,31	18,70	0,33	18,38	4,84
497	H13	16,1	1,365	0,60	5,41	16,35	0,00	16,35	4,41
667	H14	15,3	1,474	0,65	5,13	24,75	0,08	24,68	3,75
607	H15	13,8	1,387	0,58	5,20	20,20	0,63	19,58	4,24
1420	H16	17,7	1,378	-	5,02	30,46	5,05	25,41	1,29
1138	H17	14,6	1,366	-	5,10	25,14	4,80	20,34	2,58
1082	H18	14,4	1,279	-	5,61	16,36	2,30	14,07	1,29
1058	H19	14,1	1,322	-	5,11	25,17	3,35	21,82	1,43
695	H2	15,0	1,427	0,61	4,94	29,35	2,13	27,23	3,81
1465	H20	13,8	1,222	-	5,21	19,39	4,61	14,78	3,72
1434	H21	14,4	1,477	-	5,43	19,04	0,83	18,21	1,43
1435	H22	15,1	1,482	-	5,42	21,85	4,05	17,81	2,43
1455	H23	15,3	1,547	-	5,16	23,23	2,06	21,17	1,29
1454	H24	15,1	1,542	-	5,26	21,14	3,71	17,43	3,15
1036	H25	16,0	1,350	-	5,24	22,95	3,38	19,58	1,00
1163	H26	16,2	1,379	-	5,11	24,17	4,04	20,13	1,29
1060	H27	14,9	1,427	-	5,28	23,78	5,31	18,47	3,86
1456	H28	15,0	1,428	-	5,13	27,00	5,23	21,77	3,58
1210	H29	16,8	1,304	-	5,20	12,31	3,99	8,32	4,44
18	H3	15,3	1,113	0,47	4,87	23,08	0,00	23,08	3,44
1393	H30	14,8	1,566	-	5,75	18,21	3,12	15,09	1,86
282	H4	14,4	1,290	0,54	5,02	22,50	0,00	22,50	4,49
484	H5	14,9	0,963	0,38	4,82	22,83	1,08	21,75	3,21
622	H6	15,0	0,894	0,35	4,73	23,78	0,95	22,83	2,72
623	H7	14,9	0,905	0,35	4,75	25,08	3,10	21,98	2,78
650	H8	15,6	1,341	0,57	5,08	20,28	0,00	20,28	3,46
51	H9	16,7	1,039	0,43	4,73	26,28	1,63	24,65	2,35

Priloga I8.

Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L^{*}a^{*}b^{*} in specifična rotacija posameznih vzorcev akacievega medu slovenskega porekla

Annex I8.

Average proline and protein content, diastase number, color parameters L^{*}a^{*}b^{*} and specific rotation of individual acacia honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin	Beljakovine	Barva			Spec. rotacija
					mg/kg	g/100 g	L [*]	
2	A1	-	345	0,163	63,82	-3,15	21,16	-24,7
485	A10	-	329	0,163	64,61	-2,60	19,56	-23,5
490	A11	10,7	293	0,141	63,86	-2,84	18,50	-26,2
354	A12	-	447	0,200	64,24	-3,51	21,56	-28,9
492	A13	-	208	0,128	65,25	-2,76	15,88	-22,8
532	A14	-	231	0,131	64,79	-2,91	18,21	-28,2
91	A15	-	264	0,188	63,64	-4,00	23,31	-28,7
847	A16	-	496	0,188	63,77	-1,70	14,70	8,8
979	A17	-	301	0,175	65,17	-3,87	29,50	12,0
138	A18	-	184	0,128	66,27	-0,80	7,33	14,4
985	A19	-	301	0,175	64,27	-2,17	14,60	-23,9
5	A2	-	334	0,194	63,53	-2,69	22,67	-24,6
977	A20	-	223	0,153	64,50	-3,40	20,70	-14,5
932	A21	-	191	0,131	65,17	-1,23	9,60	-10,2
826	A22	-	388	0,181	64,70	-1,60	14,63	-
774	A23	-	399	0,181	64,40	-0,53	13,73	9,3
791	A24	-	395	0,181	63,63	-1,90	17,57	-17,4
788	A25	-	383	0,180	64,83	-1,67	11,93	-17,9
921	A26	-	297	0,160	63,07	-3,60	23,43	-16,6
717	A27	-	414	0,241	63,07	-4,43	31,70	-16,3
810	A28	-	485	0,231	60,80	-2,13	25,93	-16,6
870	A29	-	339	0,191	63,13	-2,53	22,67	-18,1
13	A3	-	354	0,175	64,50	-2,41	17,84	-27,6
139	A30	-	407	0,219	61,93	-3,07	24,07	-17,2
827	A31	-	399	0,185	63,00	-1,97	23,40	-16,3
879	A32	-	158	0,128	66,10	-0,47	6,20	-17,4
1173	A33	7,1	168	0,122	67,29	-1,71	10,24	-18,3
1172	A34	-	171	0,122	67,62	-1,81	8,64	-18,5
1165	A35	7,5	156	0,112	64,37	-1,63	9,74	-19,2
1021	A36	8,9	182	0,131	64,48	-4,96	26,63	-21,0
1187	A37	-	101	0,131	66,61	-1,85	10,65	-24,4
1390	A38	10,4	190	0,135	66,00	-1,94	11,43	-25,8
1389	A39	-	158	0,112	68,49	-1,68	9,45	-22,4
174	A4	13,5	229	0,150	63,44	-3,74	25,38	-16,9
1391	A40	-	145	0,116	65,73	-2,31	14,15	-19,0
1388	A41	-	143	0,147	67,57	-1,83	10,34	-28,2
1387	A42	-	125	0,141	66,80	-2,13	11,72	-24,4
1386	A43	-	148	0,138	67,49	-2,47	11,77	-19,9
1491	A44	-	267	0,150	65,88	-2,36	15,38	-24,7
1487	A45	7,7	207	0,119	67,54	-1,70	8,80	-24,4
1474	A46	13,3	232	0,153	66,13	-2,81	16,78	-26,5
1468	A47	7,4	158	0,106	67,49	-1,63	8,66	-21,5
1472	A48	9,1	167	0,122	67,52	-2,06	10,17	-18,8
1477	A49	10,0	194	0,128	66,91	-2,40	12,83	-28,0
246	A5	12,3	197	0,147	64,53	-2,51	15,27	-24,7
1469	A50	13,7	241	0,160	66,07	-3,38	16,89	-25,7
1476	A51	10,2	168	0,122	67,46	-2,40	11,99	-17,5
1475	A52	10,8	184	0,144	66,78	-3,01	16,54	-19,2
1473	A53	5,9	154	0,125	66,04	-4,36	22,16	-21,1
1175	A54	11,1	171	0,156	65,38	-3,18	20,06	-21,3
310	A6	-	355	0,172	64,92	-2,74	14,78	-26,0
319	A7	14,6	316	0,131	65,67	-2,40	13,49	-7,2
393	A8	-	272	0,166	64,73	-3,13	18,62	-23,6
395	A9	-	430	0,213	63,42	-3,12	23,05	-22,5

- vrednost ni bila določena

Priloga I9.

Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L* a* b* in specifična rotacija posameznih vzorcev cvetličnega medu slovenskega porekla

Annex I9.

Average proline and protein content, diastase number, color parameters L* a* b* and specific rotation of individual multifloral honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin	Beljakovine	Barva			Spec. rotacija
					L*	a*	b*	
			mg/kg	g/100 g				stopinje
12	C2	-	372	0,175	63,44	-3,28	29,21	-28,1
6	C1	23,1	437	0,422	53,80	2,29	43,57	-11,2
478	C10	-	360	0,225	57,52	-1,21	45,64	-17,2
600	C11	17,0	395	0,316	52,42	1,83	44,15	-
651	C12	-	309	0,200	59,92	-1,55	38,06	-26,3
658	C13	-	506	0,297	55,83	0,84	49,22	-21,6
659	C14	-	534	0,235	55,24	1,12	46,94	-18,5
297	C15	16,6	437	0,322	51,68	4,55	44,32	-20,8
718	C16	-	349	0,237	60,30	-4,73	50,70	-9,8
998	C17	-	776	0,344	53,27	3,07	45,13	-11,2
893	C18	-	545	0,297	57,87	-0,70	43,10	-15,9
978	C19	-	821	0,338	55,07	-0,20	40,73	-12,4
811	C20	-	444	0,225	55,33	-1,13	34,30	-17,3
869	C21	-	394	0,250	58,10	-1,13	35,90	-16,4
861	C22	-	497	0,288	55,40	0,00	39,47	-16,3
856	C23	-	504	0,294	50,30	4,43	43,10	-11,8
874	C24	-	468	0,253	55,97	0,77	39,80	-10,1
789	C25	-	493	0,234	57,30	-0,27	34,57	-17,0
915	C26	-	829	0,378	54,93	0,83	44,77	-18,1
748	C27	-	904	0,372	54,97	-1,20	37,63	-21,3
899	C28	-	718	0,353	41,43	4,17	30,30	-16,7
816	C29	-	480	0,294	53,83	2,67	43,70	-16,1
35	C3	21,0	413	0,313	55,48	0,10	49,18	-19,9
878	C30	-	689	0,316	56,80	-0,10	41,93	-6,3
715	C31	-	507	0,294	59,73	-3,30	38,53	-13,9
1251	C32	24,7	500	0,384	55,56	1,57	46,89	-12,2
1112	C33	11,1	268	0,228	60,37	-2,53	40,71	-25,2
1380	C34	21,4	331	0,319	56,96	-0,08	45,81	-15,8
1382	C35	15,9	584	0,253	55,25	1,07	40,21	-11,7
1383	C36	14,3	371	0,316	54,30	1,63	44,41	-15,6
1377	C37	15,5	502	0,269	61,48	-2,56	35,82	-19,7
1381	C38	16,8	369	0,309	56,06	1,39	50,84	-18,3
1378	C39	13,9	246	0,200	60,47	-2,60	34,76	-18,9
57	C4	-	340	0,344	57,30	-0,90	45,23	-11,2
1379	C40	10,8	309	0,297	49,27	6,10	43,19	-10,5
1484	C41	18,5	421	0,253	61,17	-3,07	34,79	-23,5
1492	C42	20,9	417	0,281	58,99	-1,90	44,73	-24,8
1478	C43	23,3	408	0,275	55,89	0,19	41,96	-16,0
1486	C44	15,5	357	0,210	61,49	-3,13	34,64	-18,9
68	C5	24,4	450	0,419	51,72	3,74	43,37	-7,9
158	C6	-	521	0,366	50,84	4,80	46,76	-18,2
162	C7	-	448	0,275	55,33	0,94	48,28	-23,5
163	C8	-	490	0,331	53,56	3,10	46,65	-11,8
245	C9	18,5	478	0,356	51,04	5,77	45,59	-20,6

- vrednost ni bila določena

Priloga I10. Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L^{*}a^{*}b^{*} in specifična rotacija posameznih vzorcev lipovega medu slovenskega porekla
Annex I10. Average proline and protein content, diastase number, color parameters L^{*}a^{*}b^{*} and specific rotation of individual lime honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin mg/kg	Beljakovine g/100 g	Barva			Spec. rotacija stopinje
					L [*]	a [*]	b [*]	
14	L1	10,1	301	0,169	63,49	-3,79	26,16	14,4
320	L10	12,8	306	0,156	61,71	-3,13	23,91	13,1
341	L11	-	372	0,175	64,01	-3,51	24,33	-20,5
391	L12	9,6	251	0,125	65,57	-3,53	21,94	-2,0
668	L13	13,3	228	0,144	62,63	-3,49	20,93	0,0
10	L14	12,9	318	0,163	63,59	-3,32	24,95	4,7
3	L15	14,1	338	0,175	62,35	-3,23	33,19	14,6
984	L16	-	502	0,259	57,84	-1,99	37,92	-18,4
1120	L17	21,1	481	0,309	53,52	-1,49	44,99	-15,6
1109	L18	12,8	334	0,237	58,79	-1,50	40,47	-14,4
1103	L19	14,5	329	0,241	58,31	-1,64	38,65	-11,3
49	L2	14,3	237	0,172	60,81	-2,85	34,43	-1,0
1185	L20	21,2	352	0,253	61,69	-2,85	32,26	-17,8
1397	L21	15,8	284	0,188	56,65	-0,90	41,31	-6,9
1142	L22	16,9	305	0,237	57,08	-0,71	43,13	-21,7
1384	L23	13,1	265	0,213	63,10	-4,18	33,02	-17,1
1385	L24	11,3	351	0,200	61,89	-3,84	35,17	-18,6
1170	L25	15,8	446	0,312	51,52	4,65	43,04	-12,7
1485	L26	13,2	346	0,200	57,06	-2,37	38,68	-17,6
1479	L27	14,2	372	0,216	58,91	-2,24	31,40	-4,9
1002	L28	12,5	256	0,205	62,79	-3,37	24,69	-12,5
1006	L29	13,6	291	0,225	60,57	-3,60	35,04	-13,2
73	L3	12,0	263	0,191	61,38	-3,01	33,36	19,2
195	L4	-	250	0,191	65,91	-3,33	19,34	-18,0
236	L5	13,6	330	0,181	64,22	-3,82	28,91	-19,6
239	L6	14,8	398	0,228	60,68	-2,39	36,79	-20,4
247	L7	16,3	389	0,241	60,59	-2,10	39,59	-20,0
261	L8	12,0	225	0,135	64,07	-3,26	21,28	-22,3
307	L9	13,3	292	0,172	63,94	-3,79	27,30	-10,3
214		-	-	-	58,89	-1,50	38,23	-5,8
481		15,1	499	0,278	60,24	-3,23	39,34	-12,2
610		-	538	0,407	56,08	2,18	42,03	-10,5

- vrednost ni bila določena

Priloga I11. Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L^{*}a^{*}b^{*} in specifična rotacija posameznih vzorcev kostanjevega medu slovenskega porekla**Annex I11. Average proline and protein content, diastase number, color parameters L^{*}a^{*}b^{*} and specific rotation of individual chestnut honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin	Beljakovine	Barva			Spec. rotacija
					L [*]	a [*]	b [*]	
			mg/kg	g/100 g				stopinje
172	K10	28,4	743	0,400	49,29	7,64	42,91	-18,9
184	K11	23,7	618	0,384	47,69	10,09	41,32	-23,9
486	K12	21,5	613	0,310	53,28	5,35	49,36	-26,3
957	K13	-	548	0,303	51,47	1,70	39,70	-7,6
958	K14	-	490	0,328	49,03	5,60	41,13	-15,3
920	K15	-	594	0,281	51,90	3,07	41,87	-6,4
747	K16	-	490	0,335	49,00	6,17	41,83	-18,0
931	K17	-	740	0,353	48,30	6,60	41,53	-11,7
862	K18	-	461	0,328	48,10	3,67	37,47	-9,6
872	K19	-	518	0,322	54,07	1,97	43,67	-15,4
166	K2	-	776	0,378	47,86	10,82	43,32	-1,5
800	K20	-	690	0,438	49,10	5,53	40,13	-10,5
782	K21	-	978	0,416	51,37	3,77	41,33	-5,0
981	K22	-	661	0,366	51,07	1,43	40,50	-26,2
873	K23	-	546	0,338	51,37	3,23	40,77	-8,6
877	K24	-	495	0,359	43,73	10,33	35,73	-9,6
890	K25	-	496	0,306	49,57	3,87	40,03	-13,6
857	K26	-	404	0,300	52,33	2,87	44,27	-5,2
1026	K27	27,4	519	0,394	39,84	12,72	30,70	-22,1
1336	K28	19,2	390	0,319	47,13	9,48	43,31	-26,4
1280	K29	20,8	609	0,406	42,93	12,09	32,77	-20,6
436	K3	25,2	603	0,375	46,79	10,63	41,46	-13,7
1344	K30	24,0	466	0,312	39,93	10,45	28,35	-9,6
1448	K31	23,5	479	0,332	46,76	8,99	38,10	-24,8
1444	K33	16,5	469	0,331	47,54	9,67	39,58	-21,2
1162	K34	22,2	434	0,338	42,89	12,47	36,86	-20,8
1041	K35	21,8	517	0,360	43,60	10,36	37,73	-7,0
1155	K36	21,2	448	0,353	43,86	11,08	36,28	-21,4
1156	K37	24,1	633	0,381	45,74	11,33	37,16	-26,0
1220	K38	22,4	410	0,319	45,77	9,72	36,98	-15,0
974	K39	16,3	554	0,359	48,12	8,16	42,59	-23,9
461	K4	-	473	0,309	42,44	8,95	33,32	-19,0
1340	K40	24,9	496	0,366	35,52	15,62	23,29	-17,5
507	K5	-	620	0,319	49,31	8,61	44,30	-17,9
508	K6	-	543	0,306	49,40	8,47	44,50	0,3
410	K7	-	703	0,381	51,49	6,66	47,13	-24,0
498	K8	-	457	0,319	48,52	7,19	42,18	-1,5
171	K9	25,7	660	0,347	53,35	3,79	45,50	-19,4

- vrednost ni bila določena

Priloga I12. Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L* a* b* in specifična rotacija posameznih vzorcev gozdnega medu slovenskega porekla**Annex I12. Average proline and protein content, diastase number, color parameters L* a* b* and specific rotation of individual forest honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin mg/kg	Beljakovine g/100 g	Barva			Spec. rotacija
					L*	a*	b*	
53	G1	30,0	814	0,354	37,97	10,96	27,81	20,2
528	G10	20,8	345	0,206	45,31	8,18	35,37	-4,7
533	G11	17,6	458	0,269	43,31	10,60	35,23	31,0
606	G12	13,3	346	0,281	43,21	9,41	33,77	13,9
197	G13	10,3	403	0,247	41,70	11,60	32,00	19,1
614	G14	13,4	461	0,262	41,03	7,59	30,96	23,1
519	G15	11,6	413	0,259	42,91	7,50	33,41	29,9
336	G16	16,1	723	0,319	43,73	9,80	35,73	8,1
191	G17	21,3	534	0,284	43,93	10,60	35,33	-0,7
190	G18	16,7	493	0,281	45,97	8,77	37,87	15,9
192	G19	17,3	500	0,300	50,33	5,20	40,83	1,9
109	G2	18,6	391	0,387	45,56	8,90	37,86	0,0
922	G20	14,1	489	0,241	39,90	8,13	29,50	2,6
940	G21	13,4	344	0,297	44,20	9,87	35,17	13,0
894	G22	20,2	691	0,362	43,17	10,17	35,37	1,9
930	G23	18,0	541	0,253	41,33	6,10	29,23	-0,6
773	G24	14,4	561	0,291	44,53	7,60	34,83	17,7
761	G25	10,0	425	0,275	42,47	9,70	33,23	15,8
720	G26	17,7	474	0,294	44,30	9,77	36,30	11,3
941	G27	18,2	427	0,319	43,83	9,77	37,43	8,5
935	G28	-	489	0,319	36,73	15,17	25,77	-6,3
895	G29	17,3	445	0,325	41,23	10,83	33,17	6,3
114	G3	-	387	0,491	45,22	9,68	37,55	27,4
766	G30	21,6	809	0,378	41,13	10,13	32,17	8,5
1096	G31	16,9	457	0,247	45,12	14,19	38,01	16,1
1148	G32	18,3	434	0,359	42,85	10,12	36,46	-3,4
1360	G33	-	406	0,438	45,41	9,73	39,93	-1,4
1215	G34	15,8	408	0,247	34,80	11,45	23,70	13,0
1213	G35	18,9	387	0,269	31,52	8,15	17,29	9,6
1223	G36	14,1	365	0,256	40,14	13,35	31,78	9,4
1066	G38	21,2	537	0,325	31,96	10,01	18,05	-6,0
1437	G39	18,1	599	0,312	26,37	5,15	9,36	1,9
136	G4	14,4	403	0,394	40,84	9,29	28,88	11,8
1441	G40	17,2	520	0,272	-	-	-	6,2
1439	G41	23,4	421	0,287	43,59	11,17	39,58	5,7
219	G5	21,2	450	0,435	46,79	8,02	40,47	33,3
284	G6	15,8	375	0,250	49,48	5,55	41,51	11,0
482	G7	14,3	435	0,231	50,70	4,49	41,86	-3,9
494	G8	-	420	0,197	48,09	4,21	37,67	0,0
504	G9	11,2	322	0,244	41,31	12,31	31,99	13,8

- vrednost ni bila določena

Priloga I13. Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L* a* b* in specifična rotacija posameznih vzorcev smrekovega medu slovenskega porekla

Annex I13. Average proline and protein content, diastase number, color parameters L* a* b* and specific rotation of individual spruce honey samples of Slovenian origin

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin	Beljakovine	Barva			Spec. rotacija
					L*	a*	b*	
			mg/kg	g/100 g				
116	S1	-	305	0,250	42,21	11,11	32,57	14,2
150	S10	18,3	427	0,272	46,57	8,07	38,82	19,5
152	S11	16,4	495	0,266	48,20	7,26	40,06	9,2
527	S12	21,5	353	0,259	42,78	10,51	33,48	1,5
530	S13	-	341	0,244	39,77	14,81	33,28	9,4
534	S14	14,5	380	0,197	47,36	7,56	38,58	20,2
273	S15	13,1	389	0,237	39,91	14,26	31,65	4,4
987	S16	18,9	496	0,309	47,03	6,60	38,90	7,3
337	S17	21,0	534	0,331	43,73	8,43	33,27	6,2
189	S18	24,2	614	0,381	45,00	9,43	37,83	7,8
898	S19	17,4	409	0,362	47,07	7,07	40,90	0,6
117	S2	21,2	332	0,375	45,54	8,95	37,57	2,5
804	S20	21,8	541	0,306	43,50	8,43	35,07	3,6
770	S21	15,7	662	0,325	40,80	10,57	31,87	14,7
758	S22	13,4	459	0,275	45,03	9,07	35,63	14,2
762	S23	20,8	767	0,331	46,07	7,00	37,60	10,2
725	S24	23,3	698	0,350	39,63	11,13	29,80	13,4
723	S25	14,3	344	0,306	43,47	12,17	35,67	22,8
722	S26	21,7	439	0,272	44,13	10,27	35,57	14,1
1080	S27	21,5	620	0,397	44,48	10,58	35,78	6,8
1227	S28	16,3	501	0,422	44,46	11,58	37,05	-0,7
1007	S29	24,2	638	0,381	40,04	10,90	29,63	2,4
221	S3	13,3	354	0,297	-	-	-	10,4
1218	S30	17,7	408	0,275	44,92	11,15	39,78	3,4
1085	S31	15,8	405	0,266	44,75	12,97	36,10	28,0
420	S4	-	231	0,181	48,38	7,03	38,27	30,0
422	S5	13,6	293	0,259	42,28	8,59	31,83	12,5
425	S6	12,7	364	0,306	45,24	11,05	39,11	10,5
496	S7	-	363	0,309	44,36	7,97	34,99	13,1
541	S8	-	327	0,228	43,78	9,35	35,39	26,4
118	S9	16,8	318	0,381	44,41	9,59	36,71	28,6
432		-	226	0,250	-	-	-	13,6

- vrednost ni bila določena

Priloga I14. Povprečna vsebnost proolina in beljakovin ter diastazno število, parametri barve L^{*}a^{*}b^{*} in**specifična rotacija posameznih vzorcev hojevega medu slovenskega porekla****Annex I14. Average proline and protein content, diastase number, color parameters L^{*}a^{*}b^{*} and****specific rotation of individual fir honey samples of Slovenian origin**

Številka vzorca	Oznaka vzorca	DN	Prolin mg/kg	Beljakovine g/100 g	Barva			Spec. rotacija
					L [*]	a [*]	b [*]	
615	H1	16,6	425	0,244	43,79	10,60	36,71	15,7
353	H10	15,7	335	0,210	48,78	5,67	39,77	9,5
495	H11	15,5	428	0,261	44,75	6,58	35,60	20,2
92	H12	15,9	404	0,197	44,82	8,04	36,33	13,7
497	H13	11,3	333	0,219	45,63	6,81	35,57	23,9
667	H14	19,2	356	0,219	46,42	8,34	39,56	24,3
607	H15	15,4	404	0,250	42,32	9,33	34,76	15,0
1420	H16	34,1	659	0,363	36,97	11,74	24,40	6,8
1138	H17	22,0	433	0,284	33,24	7,70	19,11	9,0
1082	H18	10,8	345	0,210	45,28	12,22	39,44	30,6
1058	H19	18,1	442	0,332	39,06	9,08	28,57	12,3
695	H2	19,8	469	0,237	38,85	11,12	29,18	20,4
1465	H20	21,4	493	0,322	41,23	6,69	31,20	6,5
1434	H21	18,6	441	0,278	36,87	10,34	25,62	8,4
1435	H22	20,7	488	0,288	33,99	8,72	22,21	8,8
1455	H23	18,3	428	0,269	35,49	10,62	24,52	5,3
1454	H24	15,9	428	0,269	40,08	10,89	30,75	3,0
1036	H25	14,2	364	0,241	43,27	10,16	35,39	9,7
1163	H26	18,6	490	0,278	32,75	10,16	19,75	4,4
1060	H27	16,4	369	0,231	44,54	10,02	37,47	6,7
1456	H28	16,3	352	0,241	32,87	8,99	19,22	16,5
1210	H29	16,9	403	0,25	44,28	9,04	36,04	2,9
18	H3	16,9	397	0,219	42,23	6,88	31,83	18,8
1393	H30	18,4	456	0,272	42,88	7,49	31,20	11,1
282	H4	18,4	506	0,266	39,27	8,63	29,10	19,1
484	H5	14,0	397	0,181	45,63	6,38	36,67	7,5
622	H6	24,4	449	0,341	48,75	4,34	38,69	-8,3
623	H7	23,7	438	0,356	51,21	3,42	40,42	14,3
650	H8	18,1	397	0,244	44,32	8,49	35,86	12,7
51	H9	22,1	399	0,256	47,18	7,70	39,78	13,4
75	K1	24,8	595	0,341	-	-	-	-15,8

- vrednost ni bila določena

Priloga J1. Primerjava vsebnosti elementov v vzorcih slovenskega medu določenih z metodama TXRF in k_0 -INAA

Annex J1. Comparison of elemental content in samples of Slovenian honey determined with the TXRF and k_0 -INAA method

Metoda	TXRF				k_0 -INAA				odstopanja TXRF od k_0 -INAA				
	Vzorec		K	Ca	Br	Rb	K	Ca	Br	Rb	K	Ca	Br
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%
A 2	379	17,7	m.d.	0,717	412	13,6	0,08	0,478	8	30			50
A 7	259	18,6	m.d.	0,789	264	10,2	0,09	0,411	2	82			92
A 18	186	29,1	m.d.	0,396	183	m.d.	0,02	0,351	2				13
A 21	202	9,92	m.d.	0,507	219	9,15	0,05	0,624	8	8			19
C 19	1020	78,5	0,66	1,82	1080	68,4	0,39	2,11	6	15	70	14	
C 17	1245	85,9	0,35	2,73	1300	71,9	0,29	3,22	4	19	20	15	
C 22	918	46,1	0,63	4,47	886	37,8	0,32	4,67	4	22	97	4	
C 21	1080	61,1	0,74	5,99	1177	63,8	0,30	6,69	8	4	149	11	
L 4	1640	68,5	1,49	3,10	1524	48,8	1,02	2,27	8	40	46	37	
L 10	1495	66,1	0,88	3,32	1515	58,0	0,63	2,73	1	14	40	22	
L 12	1365	54,5	1,54	3,41	1508	62,5	1,00	3,34	9	13	54	2	
L 23	2405	54,7	0,68	3,79	2287	48,1	0,71	4,01	5	14	5	5	
K 4	5490	151	1,49	34,2	5516	149	0,24	27,9	0	1	509	22	
K 5	4195	111	0,33	26,9	4895	117	0,29	24,4	14	5	16	10	
K 9	3820	151	1,02	25,4	3672	135	0,28	20,7	4	12	270	23	
K 10	3510	171	0,44	21,4	4002	183	0,29	19,5	12	7	55	9	
G 6	2525	37,0	m.d.	18,3	2817	28,4	0,18	17,0	10	30		8	
G 14	3235	38,4	0,50	14,9	3317	35,8	0,26	12,1	2	7	92	22	
G 25	3600	50,1	m.d.	9,35	3721	43,6	0,23	10,5	3	15		11	
G 24	3285	42,1	0,44	8,13	3611	48,2	0,37	9,29	9	13	20	13	
S 9	3045	43,5	m.d.	8,62	3624	39,1	0,15	8,22	16	11		5	
S 5	3760	32,2	m.d.	10,0	3924	32,4	0,16	7,75	4	1		29	
S 25	3625	66,8	0,59	30,0	3901	46,2	0,27	31,8	7	45	117	6	
S 26	4305	22,8	0,48	26,8	4394	24,9	0,16	28,2	2	9	196	5	
H 12	3165	13,9	m.d.	26,4	3494	12,7	0,07	21,4	9	9		24	
H 13	3105	29,7	m.d.	27,8	3557	26,1	0,14	23,9	13	14		16	
H 4	2935	25,5	0,80	25,9	3443	28,5	0,37	24,4	15	10	115	6	
H 10	3030	16,2	0,49	19,3	3391	18,7	0,09	17,4	11	14	463	11	
povprečno odstopanje										7	17	130	18

m.d. – vsebnost je manjša od meje detekcije

Priloga K1.
Annex K1.**Pearsonovi korelacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu**
Pearson correlation matrix between analysed parameters of Slovenian honey

	χ	PepeI	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharoză	DN	Prolin	Bejakovine	L^*
pepel	0,988(**)										
pH	0,807(**)	0,775(**)									
skupne kisline	0,276(**)	0,277(**)	-0,224(**)								
laktoni	-0,476(**)	-0,568(**)	-0,247(**)	-0,255(**)							
proste kisline	0,362(**)	0,345(**)	-0,151(*)	0,976(**)	-0,446(**)						
saharoză	0,124	0,551(**)	-0,05	0,327(**)	-0,218(**)	0,361(**)					
DN	0,578(**)	0,362(**)	0,378(**)	0,226(**)	-0,163(*)	0,235(**)	-0,157(*)				
prolin	0,548(**)	0,461(*)	0,352(**)	0,295(**)	-0,264(**)	0,336(**)	-0,066	0,748(**)			
bejakovine	0,644(**)	0,552(**)	0,467(**)	0,322(**)	-0,247(**)	0,339(**)	-0,068	0,773(**)	0,786(**)		
L^*	-0,852(**)	-0,802(**)	-0,610(**)	-0,491(**)	0,431(**)	-0,542(**)	-0,261(**)	-0,545(**)	-0,559(**)	-0,666(**)	
a[*]	0,837(**)	0,833(**)	0,594(**)	0,461(**)	-0,416(**)	0,512(**)	0,249(**)	0,524(**)	0,497(**)	0,617(**)	-0,935(**)
b[*]	0,516(**)	0,479(**)	0,444(**)	0,252(**)	-0,256(**)	0,284(**)	-0,076	0,528(**)	0,613(**)	0,712(**)	-0,453(**)
rotacija	0,569(**)	0,526(**)	0,299(**)	0,528(**)	-0,542(**)	0,607(**)	0,359(**)	0,055	0,175(**)	0,187(**)	-0,687(**)
S	0,226(*)	0,221	0,013	0,267(**)	-0,283(**)	0,305(**)	0,359(**)	-0,1	-0,167	-0,053	-0,213(*)
C1	0,502(**)	0,496(**)	0,487(**)	0,232(**)	-0,236(**)	0,262(**)	-0,025	0,141	0,235(**)	0,368(**)	-0,456(**)
K	0,986(**)	0,992(**)	0,833(**)	0,236(**)	-0,434(**)	0,316(**)	0,104	0,560(**)	0,538(**)	0,632(**)	-0,848(**)
Ca	0,561(**)	0,540(**)	0,578(**)	-0,170(**)	-0,126(*)	-0,136(*)	-0,204(**)	0,503(**)	0,550(**)	0,633(**)	-0,346(**)
Mn	0,632(**)	0,599(**)	0,585(**)	-0,141(*)	-0,123	-0,106	-0,114	0,518(**)	0,499(**)	0,527(**)	-0,399(**)
Rb	0,744(**)	0,729(**)	0,636(**)	0,1	-0,262(**)	0,164(**)	0,158(*)	0,343(**)	0,346(**)	0,344(**)	-0,730(**)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	-0,402(**)	-0,482(**)	-0,178(**)	-0,368(**)	0,277(**)	-0,404(**)	-0,083	-0,186(*)	-0,212(**)	-0,351(**)	0,335(**)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	-0,483(**)	-0,650(**)	-0,332(**)	-0,302(**)	0,362(**)	-0,360(**)	-0,215(**)	-0,184(*)	-0,305(**)	-0,349(**)	0,454(**)
$\delta^{15}\text{N}$	-0,370(**)	-0,218(**)	-0,356(**)	-0,086	0,223(**)	-0,129(*)	-0,11	-0,107	-0,123	-0,281(**)	0,312(**)

** Zveza je značilna pri $p < 0,01$.* Zveza je značilna pri $p < 0,05$.

Se nadaljuje...

nadaljevanje Priloge K1. Pearsonovi korelacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu

	a[*]	b[*]	Rotacija	S	Cl	K	Ca	Mn	Rb	δ¹³C_{med}	δ¹³C_{proteinii}
pepel											
pH											
skupne kislina											
laktoni											
proste kislina											
saharozza											
DN											
prolin											
bejjakovine											
L[*]											
a[*]											
b[*]		0,367(**)									
rotacija	0,639(**)	0,180(**)									
S	0,244(*)	0,191	0,288(**)								
Cl	0,362(**)	0,462(**)	0,418(**)	-0,058							
K	0,838(**)	0,487(**)	0,541(**)	0,128	0,532(**)						
Ca	0,346(**)	0,521(**)	-0,149(*)	-0,198	0,234(**)	0,563(**)					
Mn	0,469(**)	0,334(**)	-0,085	-0,017	0,044	0,630(**)	0,806(**)				
Rb	0,693(**)	0,228(**)	0,506(**)	0,077	0,319(**)	0,751(**)	0,281(**)	0,447(**)			
δ¹³C_{med}	-0,318(**)	-0,456(**)	-0,317(**)	0,043	-0,286(**)	-0,373(**)	-0,272(**)	-0,218(**)			
δ¹³C_{proteinii}	-0,389(**)	-0,435(**)	-0,387(**)	-0,043	-0,367(**)	-0,468(**)	-0,349(**)	-0,253(**)	0,708(**)		
δ¹⁵N	-0,331(**)	-0,282(**)	-0,274(**)	-0,264(**)	-0,221(**)	-0,338(**)	-0,057	-0,138(*)	-0,210(**)	-0,007	-0,019

** Zveza je značilna pri $p < 0,01$.

* Zveza je značilna pri $p < 0,05$.

Priloga K2. Spearmanovi korelacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu
Annex K2. Spearman correlation matrix between analysed parameters of Slovenian honey

	χ	Pepeł	pH	Skupne kisline	Laktoni	Proste kisline	Saharozza	DN	Prolin	Bejjakovine	L^*
pepel	0,976(**)										
pH	0,804(**)	0,764(**)									
skupne kisline	0,266(**)	0,223(*)	-0,185(**)								
laktoni	-0,448(**)	-0,499(**)	-0,241(**)	-0,224(**)							
proste kisline	0,362(**)	0,282(**)	-0,1	0,965(**)	-0,434(**)						
saharozza	0,13	0,493(**)	-0,021	0,307(**)	-0,238(**)	0,321(**)					
DN	0,526(**)	0,341(**)	0,328(**)	0,265(**)	-0,143	0,296(**)	-0,122				
prolin	0,514(**)	0,425(**)	0,337(**)	0,307(**)	-0,193(**)	0,363(**)	-0,03	0,744(**)			
bejjakovine	0,629(**)	0,554(**)	0,466(**)	0,317(**)	-0,219(**)	0,352(**)	-0,064	0,764(**)	0,779(**)		
L^*	-0,838(**)	-0,706(**)	-0,633(**)	-0,516(**)	0,438(**)	-0,577(**)	-0,271(**)	-0,500(**)	-0,548(**)	-0,653(**)	
a[*]	0,778(**)	0,749(**)	0,591(**)	0,459(**)	-0,363(**)	0,500(**)	0,241(**)	0,499(**)	0,495(**)	0,622(**)	-0,896(**)
b[*]	0,397(**)	0,349(**)	0,377(**)	0,163(**)	-0,122	0,205(**)	-0,124	0,468(**)	0,551(**)	0,664(**)	-0,292(**)
rotacija	0,549(**)	0,484(**)	0,386(**)	0,515(**)	-0,532(**)	0,592(**)	0,326(**)	0,058	0,193(**)	0,213(**)	-0,692(**)
S	0,240(*)	0,197	0,022	0,265(**)	-0,267(**)	0,326(**)	0,330(**)	-0,065	-0,162	-0,076	-0,161
C1	0,507(**)	0,366(**)	0,461(**)	0,302(**)	-0,289(**)	0,348(**)	0,014	0,143	0,229(**)	0,415(**)	-0,515(**)
K	0,981(**)	0,983(**)	0,830(**)	0,235(**)	-0,406(**)	0,323(**)	0,112	0,528(**)	0,518(**)	0,626(**)	-0,838(**)
Ca	0,570(**)	0,534(**)	0,557(**)	-0,051	-0,184(**)	0,009	-0,162(*)	0,456(**)	0,573(**)	0,689(**)	-0,407(**)
Mn	0,817(**)	0,768(**)	0,652(**)	0,138(*)	-0,356(**)	0,222(**)	0,034	0,491(**)	0,501(**)	0,613(**)	-0,643(**)
Rb	0,837(**)	0,764(**)	0,734(**)	0,208(**)	-0,358(**)	0,295(**)	0,140(*)	0,423(**)	0,438(**)	0,466(**)	-0,797(**)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	-0,360(**)	-0,374(**)	-0,146(*)	-0,268(**)	-0,392(**)	-0,05	-0,15	-0,178(**)	-0,318(**)	-0,325(**)	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	-0,433(**)	-0,572(**)	-0,305(**)	-0,260(**)	-0,359(**)	-0,329(**)	-0,214(**)	-0,135	-0,264(**)	-0,300(**)	0,434(**)
$\delta^{15}\text{N}$	-0,340(**)	-0,17	-0,402(**)	-0,056	0,190(**)	-0,101	-0,08	-0,094	-0,112	-0,246(**)	-0,296(**)

** Zveza je značilna pri $p < 0,01$.* Zveza je značilna pri $p < 0,05$.

Se nadaljuje...

nadaljevanje Priloge K2. Spearmanovi koreacijski koeficienti med analiziranimi parametri slovenskega medu

	a [*]	b [*]	Rotacija	S	C1	K	Ca	Mn	Rb	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$
pepel											
pH											
skupne kislne											
laktoni											
proste kisline											
saharoza											
DN											
prolin											
bejakovine											
L[*]											
a											
b		0,287(**)									
rotacija	0,578(**)		0,105								
S	0,173	0,15		0,290(**)							
Cl	0,384(**)	0,364(**)		0,477(**)	-0,083						
K	0,786(**)	(0,354(**))	0,533(**)	0,105	0,547(**)						
Ca	0,348(**)	(0,607(**))	0,049	-0,231(*)	0,431(**)	0,574(**)					
Mn	0,646(**)	(0,397(**))	0,272(**)	0,281(**)	0,289(**)	0,812(**)	0,619(**)				
Rb	0,733(**)	(0,275(**))	0,568(**)	0,115	0,404(**)	0,839(**)	0,386(**)	0,709(**)			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	-0,282(**)	-0,349(**)	-0,333(**)	0,09	-0,340(**)	-0,345(**)	-0,341(**)	-0,394(**)	-0,261(**)		
$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	-0,745(**)	-0,305(**)	-0,400(**)	-0,003	-0,361(**)	-0,433(**)	-0,400(**)	-0,424(**)	-0,381(**)	0,670(**)	
$\delta^{15}\text{N}$	-0,290(**)	-0,232(**)	-0,228(**)	-0,225(*)	-0,207(**)	-0,316(**)	-0,12	-0,221(**)	-0,289(**)	-0,032	-0,041

** Zveza je značilna pri $p < 0,01$.

* Zveza je značilna pri $p < 0,05$.

Priloga L1.
Annex L1.
Značilnosti akacijevega in cvetličnega medu različnih letnikov slovenskega porekla
Characteristics of acacia in multifloral honey of different production years and of
Slovenian origin

Vrsta medu	Parameter	Enota	Leto			ANOVA	Kruskal-Wallisov test
			2004	2005	2006		
akacijski	n		16	17	22		
	χ	mS/cm	0,204	0,188	0,137		0,000
	pepel	g/100 g	0,06	/	/		0,000
	pH		4,08 ^b	3,92 ^a	4,22 ^c	0,000	0,000
	sk. kisline	mekv/kg	17,05	18,05	14,45		0,031
	laktoni	mekv/kg	3,47 ^a	2,58 ^a	5,19 ^b	0,000	0,000
	pr. kisline	mekv/kg	13,59	15,95	9,26		0,000
	saharoza	g/100 g	0,88 ^a	2,62 ^b	2,87 ^b	0,000	0,000
	DN		12,8	/	9,5	0,018**	0,026
	prolin	mg/kg	311	339	174		0,000
	beljakovine	g/100 g	0,165 ^b	0,178 ^b	0,131 ^a	0,000	0,000
	L*		64,27 ^a	63,99 ^a	66,62 ^b	0,000	0,000
	a*		-2,99	-2,18	-2,44		0,000
	b*		19,91	18,33	13,41		0,000
	SR		-24,0 ^a	-16,9 ^b	-22,2 ^a	0,000	0,000
	S	mg/kg	50,4	15,5	m.d.		
	Cl	mg/kg	83,5	121	84,0		0,013
	K	mg/kg	317	305	226		0,000
	Ca	mg/kg	15,5	21,5	15,5		
	Mn	mg/kg	3,38	0,94	0,93		0,000
	Rb	mg/kg	0,99 ^b	0,60 ^a	0,48 ^a	0,000	0,000
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-24,4	-24,9	-25,0		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-23,5	-24,3	-24,0		0,021
	$\delta^{15}\text{N}$	%	2,4	3,6	2,7		0,049
cvetlični	n		14	16	13		
	χ	mS/cm	0,582	0,537	0,500		
	pepel	g/100 g	0,21	/	/		
	pH		4,47	4,26	4,48		
	sk. kisline	mekv/kg	23,39 ^b	28,13 ^c	18,66 ^a	0,001	0,003
	laktoni	mekv/kg	3,53	3,86	3,95		
	pr. kisline	mekv/kg	20,11 ^b	23,22 ^b	14,80 ^a	0,001	0,002
	saharoza	g/100 g	0,86	2,15	1,91		0,016
	DN		20,1	/	17,12		
	prolin	mg/kg	437 ^{a,b}	488 ^b	391 ^a	0,027	0,045
	beljakovine	g/100 g	0,316	0,298	0,276		
	L*		54,41 ^a	55,94 ^{a,b}	57,48 ^b	0,036	0,033
	a*		1,82	0,20	-0,30		
	b*		45,50	40,23	41,44		0,004
	SR		-17,6	-14,4	-17,8		
	S	mg/kg	71,7	26,1	36,3		0,005
	Cl	mg/kg	250	256	295		
	K	mg/kg	1170	1150	1010		
	Ca	mg/kg	45,5	73,1	63,0		0,006
	Mn	mg/kg	3,80	3,34	2,23		0,011
	Rb	mg/kg	2,86	3,42	2,54		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-25,8	-25,9	-25,9		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-24,4 ^b	-25,2 ^a	-24,7 ^b	0,005	0,012
	$\delta^{15}\text{N}$	%	1,2 ^a	2,9 ^c	2,2 ^b	0,000	0,000

a,b – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri $p < 0,05$

** – statistična značilnost izračunana s t-testom, ker smo primerjali le 2 skupini vzorcev

m.d. – vrednost je bila pod mejo detekcije

/ – ni podatka

**Priloga L2.
Annex L2.**
**Značilnosti lipovega in hojevega medu različnih letnikov slovenskega porekla
Characteristics of lime and fir honey of different production years and of Slovenian origin**

Vrsta medu	Parameter	Enota	Letnik		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test
			2004	2005		
lipov	n		18	13		
	χ	mS/cm	0,756	0,847	0,019	0,022
	pepel	g/100 g	0,27	/		
	pH		4,59	5,23	0,000	0,000
	sk. kislina	mekv/kg	15,90	14,36		
	laktoni	mekv/kg	1,49	3,57	0,000	0,000
	pr. kislina	mekv/kg	16,43	10,80	0,005	0,005
	saharoza	g/100 g	1,24	1,41		
	DN		13,2	14,0		
	prolin	mg/kg	326	339		
	beljakovine	g/100 g	0,181	0,234	0,001	0,001
	L*		62,23	58,61	0,004	0,003
	a*		-3,13	-2,39		
	b*		29,78	37,06	0,005	0,011
	SR		-6,8	14,2		
	S	mg/kg	56,0	26,7		
	Cl	mg/kg	281	531	0,000	0,000
	K	mg/kg	1600	2070	0,000	0,000
	Ca	mg/kg	60,2	80,0	0,033	0,043
hojev	Mn	mg/kg	4,18	2,64	0,018	0,030
	Rb	mg/kg	5,57	5,25		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-26,0	-25,0		0,000
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$	%	-25,0	-24,8		
	$\delta^{15}\text{N}$	%	1,8	1,5		
Vrsta medu	Parameter	Enota	Letnik		<i>t</i> -test	Wilcoxon-Mann-Whitneyev test
			2004	2006		
hojev	n		11	15		
	χ	mS/cm	1,339	1,405		
	pepel	g/100 g	0,52	/		
	pH		5,01	5,23	0,005	0,009
	sk. kislina	mekv/kg	22,72	22,01		
	laktoni	mekv/kg	0,80	3,72	0,000	0,000
	pr. kislina	mekv/kg	21,92	19,01	0,021	0,026
	saharoza	g/100 g	3,75	2,31	0,000	0,002
	DN		17,8	17,6		
	prolin	mg/kg	409	423		
	beljakovine	g/100 g	0,239	0,269	0,036	0,019
	L*		44,93	38,85	0,000	0,000
	a*		7,49	9,59	0,004	0,006
	b*		35,99	28,33	0,001	0,001
	SR		16,3	9,5	0,005	0,001
	S	mg/kg	86,1	50,3	0,000	0,001
	Cl	mg/kg	249	437	0,000	0,000
	K	mg/kg	2820	3520	0,000	0,000
	Ca	mg/kg	23,5	41,1	0,018	0,021
	Mn	mg/kg	4,70	5,49		
	Rb	mg/kg	19,64	24,12		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-25,4	-25,3		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{proteini}}$	%	-25,1	-24,6	0,036	0,023
	$\delta^{15}\text{N}$	%	0,5	1,9	0,005	0,004

/ – ni podatka

Priloga L3. Značilnosti kostanjevega medu različnih letnikov slovenskega porekla
Annex L3. Characteristics of chestnut honey of different production years and of Slovenian origin

Vrsta medu	Parameter	Enota	Leto			ANOVA	Kruskal-Wallisov test
			2004	2005	2006		
kostanjev	n		11	15	12		
	χ	mS/cm	1,670 ^b	1,258 ^a	1,580 ^b	0,000	0,000
	pepel	g/100 g	0,71	0,63	/	0,050**	
	pH		5,39	5,25	5,60		
	sk. kisline	mekv/kg	14,79	15,04	15,51		
	laktoni	mekv/kg	1,94	2,41	2,99		
	pr. kisline	mekv/kg	12,97	12,64	12,53		
	saharoza	g/100 g	1,17	2,05	1,77		
	DN		24,9 ^b	16,3 ^a	22,3 ^b	0,020	
	prolin	mg/kg	617 ^b	549 ^{a,b}	489 ^a	0,005	0,010
	beljakovine	g/100 g	0,347	0,342	0,351		
	L*		49,04 ^b	49,90 ^b	44,18 ^a	0,000	0,000
	a*		8,02 ^b	4,53 ^a	11,16 ^c	0,000	0,000
	b*		43,21 ^b	40,83 ^b	36,95 ^a	0,000	0,001
	SR		-15,1	-12,4	-19,4		0,048
	S	mg/kg	48,9	28,5	33,2		
	Cl	mg/kg	238	217	277		
	K	mg/kg	3800 ^b	3070 ^a	4041 ^b	0,000	0,000
	Ca	mg/kg	128 ^a	144 ^a	178 ^b	0,000	0,001
	Mn	mg/kg	23,9	18,6	28,1		0,027
	Rb	mg/kg	20,4	15,2	15,9		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$	%	-26,0	-25,7	-25,8		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}$	%	-25,2	-25,4	-25,0		
	$\delta^{15}\text{N}$	%	0,9 ^a	2,3 ^b	1,8 ^b	0,001	0,001

^{a,b,c} – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri p < 0,05

** – statistična značilnost izračunana s t-testom, ker smo primerjali le 2 skupini vzorcev

/ – ni podatka

**Priloga L4.
Annex L4.**
**Značilnosti gozdnega in smrekovega medu različnih letnikov slovenskega porekla
Characteristics of forest and spruce honey of different production years and of Slovenian origin**

Vrsta medu	Parameter	Enota	Leto			ANOVA	Kruskal-Wallisov test <i>p < 0,05</i>
			2004	2005	2006		
gozdn	n		15	15	10		
	χ	mS/cm	1,265	1,179	1,249		
	pepel	g/100 g	0,52	0,58	/		
	pH		4,83 ^a	4,71 ^a	5,20 ^b	0,000	0,000
	sk. kisline	mekv/kg	29,25	28,80	23,33		0,042
	laktoni	mekv/kg	0,87	0,22	3,07		0,000
	pr. kisline	mekv/kg	28,38	28,57	20,25		0,005
	saharoza	g/100 g	3,67 ^b	3,14 ^b	2,08 ^a	0,005	0,010
	DN		16,6	17,4	18,2		
	prolin	mg/kg	400 ^a	477 ^b	453 ^b	0,007	0,009
	beljakovine	g/100 g	0,275	0,303	0,286		
	L*		44,23	43,12	43,42		
	a*		8,86	9,03	10,37		
	b*		35,09	34,13	34,91		
	SR		15,1	6,9	5,1		
	S	mg/kg	71,7 ^b	35,8 ^a	47,6 ^a	0,000	0,001
	Cl	mg/kg	301	314	323		
	K	mg/kg	2800	2870	3260		
	Ca	mg/kg	55,6	66,3	53,4		
	Mn	mg/kg	7,42	6,21	6,45		
	Rb	mg/kg	12,9	11,6	19,2		
	δ ¹³ C _{med}	%	-26,1	-26,2	-26,1		
	δ ¹³ C _{protein}	%	-25,0	-25,5	-25,0		
	δ ¹⁵ N		1,0	1,8	0,8		
smrekov	n		16	11	5		
	χ		1,383 ^b	1,198 ^a	1,066 ^a	0,002	0,003
	pepel	mS/cm	0,58	0,56	/		
	pH	g/100 g	4,80	4,63	4,84		
	sk. kisline		33,11 ^b	34,08 ^b	25,88 ^a	0,027	0,044
	laktoni	mekv/kg	0,65	0,49	1,26		
	pr. kisline	mekv/kg	31,89 ^b	33,60 ^b	23,19 ^a	0,005	0,018
	saharoza	mekv/kg	4,00 ^b	3,23 ^b	1,69 ^a	0,000	0,003
	DN	g/100 g	14,4	19,3	19,1		0,049
	prolin		343	542	514		0,000
	beljakovine	mg/kg	0,269 ^a	0,322 ^b	0,348 ^b	0,006	0,005
	L*	g/100 g	44,34	44,13	43,73		
	a*		9,72	9,10	11,44		
	b*		35,88	35,65	35,67		
	SR		11,9	10,4	8,0		
	S		84,4 ^b	44,3 ^a	38,6 ^a	0,001	0,005
	Cl	mg/kg	294	362	327		
	K	mg/kg	2990	3020	2670		
	Ca	mg/kg	36,6 ^a	56,8 ^b	45,2 ^{a,b}	0,017	0,020
	Mn	mg/kg	7,85	6,70	5,41		
	Rb	mg/kg	13,5	12,9	17,0		
	δ ¹³ C _{med}	mg/kg	-26,1	-26,1	-25,8		
	δ ¹³ C _{protein}	%	-25,3	-25,5	-25,1		
	δ ¹⁵ N	%	0,3	2,2	1,1		0,040

^{a,b} – rezultati Duncanovega testa: vrednosti v vrstici se statistično značilno razlikujejo pri *p < 0,05*

/ – ni podatka

Priloga M1. Primerjava vrst medu z metodo PCA (SPSS 15.0 Evaluation Version)
Annex M1. Comparisson of honey types with the PCA method (SPSS 15.0 Evaluation Version)

KMO and Bartlett's Test

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy.		0,894
Bartlett's Test of Sphericity	Approx. Chi-Square	5715,656
	df	105
	Sig.	0,000

Communalities

	Initial	Extraction
EP	1,000	0,952
pepel	1,000	0,955
pH	1,000	0,717
DŠ	1,000	0,711
prolin	1,000	0,736
beljakovine	1,000	0,853
L	1,000	0,886
a	1,000	0,811
b	1,000	0,747
rotacija	1,000	0,847
Cl	1,000	0,493
K	1,000	0,958
Ca	1,000	0,828
Mn	1,000	0,889
Rb	1,000	0,732

Extraction Method: Principal Component Analysis

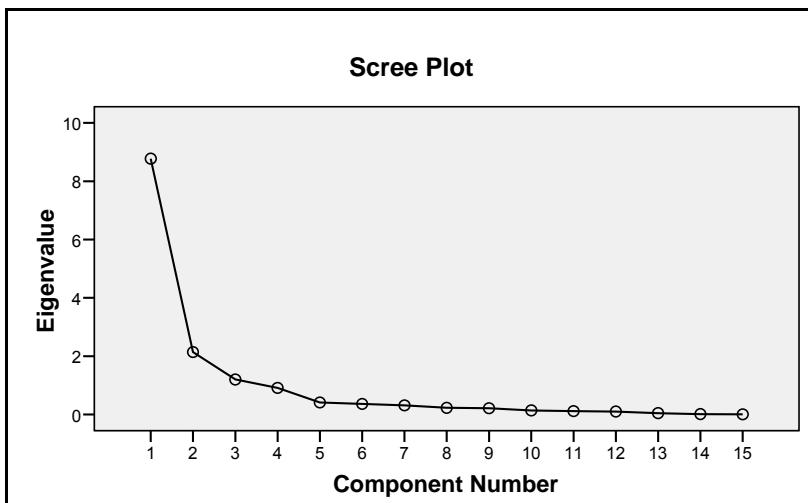
Total Variance Explained

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	8,772	58,483	58,483	8,772	58,483	58,483
2	2,142	14,277	72,760	2,142	14,277	72,760
3	1,202	8,014	80,773	1,202	8,014	80,773
4	0,914	6,093	86,866			
5	0,413	2,751	89,617			
6	0,365	2,433	92,050			
7	0,315	2,097	94,147			
8	0,230	1,533	95,680			
9	0,217	1,445	97,124			
10	0,142	0,946	98,071			
11	0,117	0,778	98,849			
12	0,103	0,685	99,534			
13	0,048	0,322	99,855			
14	0,015	0,100	99,955			
15	0,007	0,045	100,000			

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Se nadaljuje ...

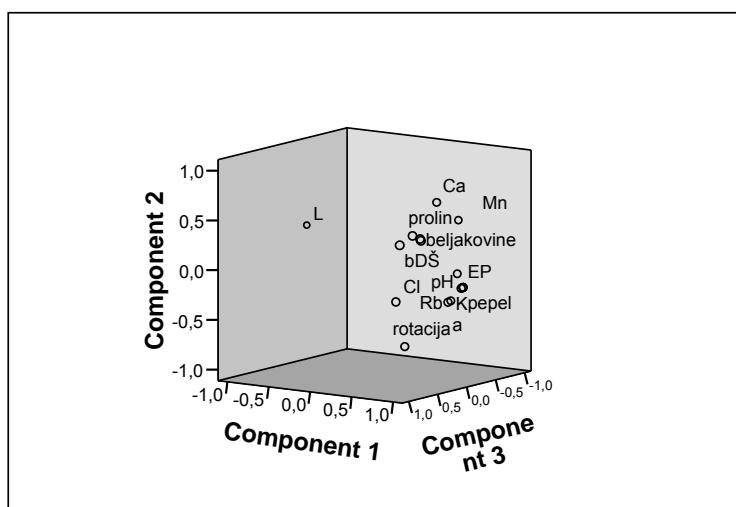
nadaljevanje Priloge M1. Primerjava vrst medu z metodo PCA (SPSS 15.0 Evaluation Version)



Component Matrix(a)

	Component		
	1	2	3
EP	0,955	-0,153	-0,129
pepel	0,951	-0,151	-0,168
pH	0,794	-0,046	-0,291
DŠ	0,717	0,372	0,241
prolin	0,681	0,412	0,321
beljakovine	0,783	0,372	0,319
L	-0,886	0,302	-0,096
a	0,851	-0,292	-0,049
b	0,638	0,335	0,478
rotacija	0,514	-0,733	0,214
Cl	0,527	-0,258	0,386
K	0,954	-0,147	-0,160
Ca	0,581	0,658	-0,239
Mn	0,665	0,451	-0,494
Rb	0,767	-0,310	-0,219

Component Plot



Priloga M2.
Annex M2.**Primerjava vrst medu z metodo LDA (StatistiXL 1.8)****Comparisson of honey types with the LDA method (StatistiXL 1.8)**

Tolerances of Included Variables	
Variable	Tolerance
SEP	0,125
pepel	0,072
pH	0,236
skupne kisline	0,123
laktoni	0,604
proste kisline	0,108
saharoza	0,741
DŠ	0,631
prolin	0,501
beljakovine	0,464
Barva L	0,407
Barva a	0,511
Barva b	0,750
spec. rotacija	0,793
S	0,613
Cl	0,687
K	0,116
Ca	0,560
Mn	0,562
Rb	0,665
dCmed	0,509
dCproteini	0,532
dN	0,708
Mn/Rb	0,685
S/Ca	0,666

Explained Variance (Eigenvalues)

	Function 1	Function 2	Function 3
Eigenvalue	20,877	7,154	2,699
% of Var.	60,947	20,884	7,880
Cum. %	60,947	80,884	87,880
Can.Corr.	0,977	0,937	0,854

Wilks' Lambda

	Function 1- 6	Function 2- 6	Function 3- 6
Wilks' Lambda	0,000	0,004	0,035
Chi Sq	2165,984	1382,281	849,272
DF	150	120	92
P	0,000	0,000	0,000

Group Centroids

Group	Function 1	Function 2	Function 3
akacijev	-7,173	0,775	1,752
cvetlični	-2,257	-0,068	-3,072
gozdní	4,118	1,832	-0,053
hojev	4,543	2,492	1,253
kostanjev	3,345	-5,778	1,006
lipov	-2,301	-1,227	-1,265
smrekov	4,180	2,402	0,048

Unstandardised Discriminant Function Coefficients

Variable	Function 1	Function 2	Function 3
SEP	4,912	-1,424	1,672
pepel	-10,143	-0,948	0,649
pH	0,626	-1,020	-1,272
skupne kisline	0,013	-0,002	-0,038
laktoni	-0,077	-0,061	-0,009
proste kisline	0,025	0,034	-0,030
saharoza	0,176	0,147	0,126
DŠ	0,014	0,041	-0,089
prolin	0,002	-0,003	0,002
beljakovine	-2,177	-2,324	-1,227
Barva L	-0,145	-0,156	0,065
Barva a	0,055	0,033	0,106
Barva b	0,046	-0,016	-0,102
spec. rotacija	0,047	0,023	0,000
S	-0,004	0,002	-0,008
Cl	-0,001	0,002	-0,003
K	0,001	0,000	0,001
Ca	0,007	-0,025	-0,007
Mn	-0,012	-0,122	0,032
Rb	0,040	0,001	0,056
dCmed	-0,109	-0,249	0,663
dCproteini	-0,294	0,369	-0,171
dN	-0,140	-0,084	-0,014
Mn/Rb	0,064	0,123	0,185
S/Ca	0,006	-0,022	0,020

Standardised Discriminant Function Coefficients

Variable	Function 1	Function 2	Function 3
SEP	0,792	-0,230	0,270
pepel	-0,831	-0,078	0,053
pH	0,185	-0,302	-0,377
skupne kisline	0,067	-0,010	-0,197
laktoni	-0,112	-0,088	-0,013
proste kisline	0,131	0,181	-0,162
saharoza	0,199	0,166	0,142
DŠ	0,044	0,125	-0,273
prolin	0,140	-0,247	0,180
beljakovine	-0,098	-0,105	-0,055
Barva L	-0,457	-0,492	0,205
Barva a	0,120	0,072	0,231
Barva b	0,247	-0,086	-0,551
spec. rotacija	0,352	0,175	0,001
S	-0,092	0,044	-0,191
Cl	-0,110	0,190	-0,313
K	0,411	0,135	0,259
Ca	0,156	-0,546	-0,157
Mn	-0,044	-0,471	0,122
Rb	0,212	0,004	0,299
dCmed	-0,071	-0,162	0,432
dCproteini	-0,184	0,231	-0,107
dN	-0,203	-0,122	-0,020
Mn/Rb	0,061	0,117	0,176
S/Ca	0,029	-0,102	0,094

Priloga M3. Klasificiranje vzorcev različnih vrst medu (StatistiXL 1.8)
Annex M3. Classification of samples of different honey types (StatistiXL 1.8)

Tolerances of Included Variables

Variable	Tolerance
SEP	0,125
pepel	0,072
pH	0,236
skupne kisline	0,123
laktoni	0,604
proste kisline	0,108
saharoza	0,741
DŠ	0,631
prolin	0,501
beljakovine	0,464
Barva L	0,407
Barva a	0,511
Barva b	0,750
spec. rotacija	0,793
S	0,613
Cl	0,687
K	0,116
Ca	0,560
Mn	0,562
Rb	0,665
dCmed	0,509
dCprotein	0,532
dN	0,708
Mn/Rb	0,685
S/Ca	0,666

Classification Table								Correctly Classified
		Pred. Group (Std)						Correctly Classified
Act. Group		akacijev	cvetlični	gozdní	hojev	kostanjev	lipov	
akacijev	55	0	0	0	0	0	0	1,000
cvetlični	0	42	0	0	0	1	0	0,977
gozdní	0	0	29	0	0	0	11	0,725
hojev	0	0	3	27	0	0	0	0,900
kostanjev	0	0	0	0	39	0	0	1,000
lipov	0	0	0	0	0	32	0	1,000
smrekov	0	0	6	2	0	0	24	0,750
Overall Correct Class. Rate								0,915

Classification Function Coefficients

Variable	Fn 1	Fn 2	Fn 3	Fn 4	Fn 5	Fn 6	Fn 7
SEP	-27,344	-14,070	21,968	45,401	31,901	24,129	20,384
pepel	-127,526	-166,135	-250,970	-273,126	-225,977	-241,403	-239,801
pH	310,696	319,627	320,314	313,007	324,659	319,468	319,973
skupne kisline	3,615	3,924	3,791	3,486	3,803	3,338	3,948
laktoni	4,348	4,328	3,219	4,014	3,993	3,927	3,001
proste kisline	6,259	6,334	6,716	6,533	6,288	6,828	6,769
saharoza	0,111	0,527	2,012	2,058	0,950	-0,866	1,993
DŠ	0,131	0,719	0,411	0,589	0,106	0,177	0,391
prolin	0,280	0,281	0,293	0,294	0,312	0,287	0,287
beljakovine	557,820	561,017	526,214	505,251	552,483	516,166	545,186
Barva L	17,690	16,668	15,807	15,287	17,121	17,134	16,010
Barva a	10,843	10,686	11,371	10,602	11,139	9,558	11,586
Barva b	-3,050	-2,239	-2,424	-2,501	-2,374	-2,746	-2,404
SR	-0,481	-0,294	0,097	0,153	-0,149	-0,194	0,050
S	0,613	0,624	0,600	0,590	0,565	0,646	0,568
Cl	-0,063	-0,058	-0,071	-0,062	-0,088	-0,041	-0,067
K	-0,055	-0,055	-0,044	-0,043	-0,048	-0,047	-0,045
Ca	0,297	0,372	0,388	0,345	0,534	0,448	0,332
Mn	-0,831	-0,940	-1,200	-1,314	-0,169	-0,831	-1,082
Rb	1,717	1,681	2,010	2,206	2,099	1,666	2,071
dCmed	-52,154	-55,799	-55,471	-53,139	-52,131	-52,730	-54,525
dCprotein	-52,111	-52,709	-54,574	-54,794	-57,460	-54,821	-55,178
dN	-3,479	-3,891	-5,270	-4,989	-4,359	-4,122	-5,300
Mn/Rb	17,224	16,835	17,677	17,665	17,004	15,431	17,804
S/Ca	-0,990	-0,985	-1,115	-0,755	-0,782	-0,930	-0,992
Constant	-2618,954	-2742,225	-2752,257	-2642,378	-2865,453	-2727,054	-2760,392

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
PODIPLOMSKI ŠTUDIJ BIOLOŠKIH IN
BIOTEHNIŠKIH ZNANOSTI

Urška KROPP

**ELEMENTNA IN IZOTOPSKA SESTAVA MEDU
IZ RAZLIČNIH GEOGRAFSKIH REGIJ SLOVENIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2009