

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Maja GREŠAK

**DOLOČANJE VRSTNE ZNAČILNOSTI MEDU**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**DETERMINATION OF HONEY TYPE CHARACTERISTICS**

GRADUATION THESIS  
University Studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Opravljeno je bilo v laboratoriju Katedre za vrednotenje živil, Oddelka za živilstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani in na Odseku F2, Instituta Jožef Stefan v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za živilstvo je za mentorico diplomskega dela imenovala prof. dr. Terezijo Golob in recenzenta doc. dr. Rajka Vidriha.

Mentorica: prof. dr. Terezija Golob

Recenzent: doc. dr. Rajko Vidrih

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Maja GREŠAK

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 638.165.8: 638.162: 543 (043) = 163.6
- KG med /slovenski med /vrste medu /akacijev med /lipov med /smrekov med /hojev med /kostanjev med /kemijska sestava /električna prevodnost /specifični kot zasuka /statistična analiza podatkov
- AV GREŠAK, Maja
- SA GOLOB, Terezija (mentorica)/ VIDRIH, Rajko (recenzent)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
- LI 2008
- IN DOLOČANJE VRSTNE ZNAČILNOSTI MEDU
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP XIII, 105 str., 13 pregl., 15 sl., 6 pril., 88 vir
- IJ sl
- Jl sl/en
- AI Raziskava je obsegala analize vsebnosti elementov s pomočjo rentgenske fluorescenčne spektroskopije s totalnim odbojem (TXRF) v 46 vzorcih slovenskega medu, letnika 2005. V nadaljnjo statistično obdelavo so bili vključeni podatki predhodnih raziskav, in sicer vsi fizikalno-kemijski parametri petih vrst medu (akacijev, kostanjev, lipov, hojev in smrekov med, skupaj 121 vzorcev) letnikov 2004 in 2005. Z enovzorčno, dvovzorčno in večvzorčno analizo so oblikovani določeni zaključki o razlikah med vrstami medu. Deskriptivna analiza je podala srednje vrednosti in mere za variiranje za vsak parameter posebej za vsako vrsto medu. Eden izmed rezultatov korelacijske analize je naslednji regresijski model: pepel = 0,0002 · vsebnost K - 0,0081,  $r^2 = 0,99$ . Analiza variance je pokazala, da se kostanjev, akacijev in lipov med v vsebnosti žvepla statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega medu pri 5 % stopnji tveganja. Po neparametričnem testu se akacijev, hojev, kostanjev, smrekov in lipov med med seboj statistično značilno razlikuje v vseh proučevanih parametrih razen v vsebnosti svinca. Dvovzorčna analiza je omogočala proučiti vpliv letnika in ugotoviti, da ima akacijev med letnik 2004 glede na letnik 2005 višjo intenziteto rumene in zelene barve, večjo vsebnost laktonov, manjšo povprečno vsebnost kalcija, večjo povprečno vsebnost mangana in nižjo vrednost specifične rotacije. Kostanjev med letnik 2004 ima glede na letnik 2005 manjšo povprečno vsebnost saharoze, večjo povprečno vsebnost klora in cinka. Na podlagi rezultatov metode glavnih komponent (PCA) lahko povzamemo, da se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot se razlikujeta med seboj smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz manen.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC 638.165.8: 638.162: 543 (043) = 163.6
- CX honeys /slovenian honey /honey types /acacia honey /fir honey /chestnut honey /lime honey /spruce honey /chemical composition /specific rotation /electrical conductivity /statistic analysis
- AU GREŠAK, Maja
- AA GOLOB, Terezija (supervisor)/ VIDRIH, Rajko (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Technology
- LI 2008
- TI DETERMINATION OF HONEY TYPE CHARACTERISTICS
- DT Graduation thesis (University studies)
- NO XIII, 105 p., 13 tab., 15 fig., 6 ann., 88 ref.
- LA SI
- AL sl/en
- AB In the thesis the instrumental Total reflectin X-ray fluorescence (TXRF) method was used to analyse the presence of minerals in 46 samples of Slovenian honey, which were collected in the year of 2005. Further statistical analyse was done with additional data of previous research work, concerning physico-chemical parameters of five honey type (acacia, fir, chestnut, lime, spruce; 121 samples together), collected in the years of 2004 and 2005. Descriptive, correlation and multivariate analysis was done to find differences between the honey types. Descriptive analysis was used for mean values and vary values for each parameter and each honey type. Statistical analysis of variance (ANOVA) showed that statistically significant differences at  $P < 0,05$  exist between chestnut, acacia, lime honey and spruce, fir honey within content of sulphur. Parametrical tests showed that statistically significant differences exist in samples within all the investigated physical-chemical parameters, except the content of lead. Correlation analysis revealed that acacia honey, collected in the year of 2004 has more yellow and green colour, higher content of lactons, minor content of calcium, higher content of magnesium and lower value of specific rotation, than that collected in the year of 2005. Correlation analysis also revealed that chestnut honey, collected in the year of 2004, compered to year 2005, has minor content of saccharose, higher content of chlorine and zinc. According to principal component analysis (PCA) we can summarize that chestnut, lime and accacia honey differentiate much more than spruce and fir honey, which are both honeydew honeys.

## KAZALO VSEBINE

	str.
<b>1</b>	<b>UVOD ..... 1</b>
1.1	NAMEN DELA IN HIPOTEZE ..... 2
<b>2</b>	<b>PREGLED OBJAV ..... 3</b>
2.1	ČEBELE IN NASTANEK MEDU ..... 3
2.2	IZVOR MEDU ..... 4
2.2.1	Nektarni med..... 4
2.2.2	Manin med..... 4
2.2.3	Mešani med ..... 5
2.3	VRSTA MEDU..... 5
2.3.1	Akacijev med..... 6
2.3.2	Lipov med..... 6
2.3.3	Kostanjev med..... 7
2.3.4	Smrekov med..... 7
2.3.5	Hojev med..... 7
2.4	SESTAVA MEDU..... 8
2.4.1	Voda v medu..... 8
2.4.2	Električna prevodnost medu..... 8
2.4.3	Vsebnost pepela..... 9
2.4.4	Elementi v medu ..... 10
2.4.4.1	Določanje elementov v medu ..... 11
2.4.4.1.1	Rentgenska fluorescenčna spektroskopija s totalnim odbojem (TXRF) ..... 12
2.4.5	Vrednost pH in vsebnost kislin v medu ..... 15
2.4.6	Ogljikovi hidrati v medu ..... 16
2.4.7	Specifična rotacija ..... 17
2.4.8	Beljakovine in aminokisliline v medu ..... 18
2.4.9	Barva medu ..... 18
2.4.10	Neto absorbanca ..... 19
<b>3</b>	<b>MATERIAL IN METODE ..... 20</b>
3.1	VZOREC ..... 20
3.2	FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE ..... 21
3.2.1	Določanje vsebnosti elementov z metodo rentgenske fluorescenčne spektroskopije s totalnim odbojem (TXRF) (Golob in sod., 2005) ..... 21

<b>3.2.2</b>	<b>Določanje vsebnosti vode z ročnim refraktometrom (AOAC 969.38, 1999).....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Določanje električne prevodnosti z laboratorijskim konduktometrom (Kropf in sod., 2008).....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Določanje vsebnosti celokupnega pepela v medu (AOAC 920.181, 1999).....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Določanje vrednosti pH v medu (Bogdanov in sod., 1997) .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Določanje kislosti z AOAC metodo (AOAC 962.19, 1999) .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.7</b>	<b>Polarimetrično določanje vsebnosti saharoze v medu (Plestenjak in Golob, 2000) .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Določanje vsebnosti prolina z Oughovo fotometrično metodo, prilagojeno po Bogdanovu (1997) .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.9</b>	<b>Določanje skupnih beljakovin z metodo po Kjeldahlu (Golob, 2006).....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.10</b>	<b>Merjenje barve.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.11</b>	<b>Merjenje specifičnega kota zasuka medu s polarimetrom (Junk in Pancoast, 1973) .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.12</b>	<b>Spektrofotometrično določanje barve (Beretta in sod., 2005) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Enovzorčna analiza.....</b>	<b>32</b>
3.3.1.1	Srednje vrednosti .....	32
3.3.1.1.1	Aritmetična sredina ( $\bar{x}$ ).....	32
3.3.1.1.2	Mediana (Me) in kvantili.....	32
3.3.1.2	Mere za variiranje in razpršenost.....	33
3.3.1.2.1	Varianca in standardni odklon .....	34
3.3.1.2.2	Koeficient variabilnosti .....	34
<b>3.3.2</b>	<b>Dvovzorčna analiza.....</b>	<b>34</b>
3.3.2.1	Koeficient korelacije po Pearsonu .....	35
3.3.2.2	Koeficient determinacije.....	35
<b>3.3.3</b>	<b>Večvzorčna analiza .....</b>	<b>36</b>
3.3.3.1	Parametrični in neparametrični testi .....	36
3.3.3.2	Levenov test homogenosti variance .....	36
3.3.3.3	ANOVA – Analiza variance .....	37
3.3.3.4	Studentov t-test .....	38
3.3.3.5	Kruskal-Wallisov test .....	38
<b>3.3.4</b>	<b>Metoda glavnih komponent (PCA) .....</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN ANALIZA RAZISKAVE.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>DESKRIPTIVNA ANALIZA RAZLIČNIH VRST MEDU (ENOVZORČNA ANALIZA) .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Srednje vrednosti in mere za variiranje.....</b>	<b>42</b>

4.2	PRIMERJAVA RAZLIČNIH VRST MEDU (VEČVZORČNA ANALIZA) .....	50
4.2.1	<b>Levenov test homogenosti variance</b> .....	<b>50</b>
4.2.2	<b>ANOVA (analiza variance)</b> .....	<b>50</b>
4.2.3	<b>Duncanov test</b> .....	<b>50</b>
4.2.4	<b>Kruskal-Wallisov test</b> .....	<b>51</b>
4.3	KORELACIJE MED POSAMEZNIMI PARAMETRI .....	52
4.4	GRUPIRANJE VZORCEV S POMOČJO PCA .....	55
4.5	VPLIV LETNIKA .....	57
4.5.1	<b>Akacijev med</b> .....	<b>58</b>
4.5.2	<b>Kostanjev med</b> .....	<b>59</b>
4.5.3	<b>Smrekov med</b> .....	<b>60</b>
5	<b>RAZPRAVA IN SKLEPI</b> .....	<b>61</b>
5.1	RAZPRAVA.....	61
5.1.1	<b>Primerjava med vrstami</b> .....	<b>61</b>
5.1.1.1	Deskriptivna analiza .....	61
5.1.1.2	Analiza variance .....	64
5.1.1.3	Kruskal-Wallisov test .....	64
5.1.2	<b>Korelacije med parametri</b> .....	<b>65</b>
5.1.3	<b>Grupiranje s pomočjo PCA</b> .....	<b>66</b>
5.1.4	<b>Vpliv letnika</b> .....	<b>67</b>
5.2	SKLEPI.....	68
6	<b>POVZETEK</b> .....	<b>70</b>
7	<b>VIRI</b> .....	<b>73</b>

**KAZALO PREGLEDNIC**

	str.
Preglednica 1. Vrednost fizikalno-kemijskih parametrov glede na izvor medu (Popek, 2002).....	5
Preglednica 2. Povprečne vrednosti nekaterih fizikalno-kemijskih parametrov.....	9
Preglednica 3. Vsebnost različnih elementov (mg/kg) v različnih vrstah medu.....	10
Preglednica 4. Povprečne vrednosti nekaterih fizikalno-kemijskih parametrov.....	17
Preglednica 5. Vrste in letnik medu, število vzorcev in oznake posameznih vzorcev .....	20
Preglednica 6. Viri podatkov fizikalno-kemijskih parametrov za nadaljnjo statistično obdelavo .....	21
Preglednica 7. Povprečne vrednosti, standardne deviacije in koeficienti variabilnosti za akacijev, lipov in kostanjev slovenski med, letnik 2004 in 2005.....	43
Preglednica 8. Povprečne vrednosti, standardne deviacije in koeficienti variabilnosti za hojev in smrekov slovenski med letnika 2004 in 2005 .....	44
Preglednica 9. Rezultati Duncanovega testa za vsebnost žvepla v posamezni vrsti slovenskega medu, letnik 2004 in 2005 .....	51
Preglednica 10. Rezultati analize glavnih komponent za vse analizirane parametre v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	56
Preglednica 11. Vrednosti prve komponente in druge komponente glede na analiziran parameter v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	56
Preglednica 12. Rezultati analize glavnih komponent za vse analizirane parametre v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005, razen vsebnosti broma in cinka .....	57
Preglednica 13. Povprečne vrednosti analiziranih parametrov v slovenskem medu, glede na letnik 2004 in 2005 ter rezultati t-testa .....	58



## KAZALO SLIK

	str.
Slika 1. Shema postavitve sistema TXRF (Doberšek, 2003).....	14
Slika 2. Ilustrativen prikaz okvirja z ročaji.....	33
Slika 3. Vsebnost beljakovin v različnih vrstah medu – primer podajanja rezultatov s pomočjo okvirjev z ročaji z označenimi osamelci.....	42
Slika 4. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za električno prevodnost in vsebnost pepela v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	44
Slika 5. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost prostih in skupnih kislin, vsebnost laktonov ter vrednost pH v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	45
Slika 6. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost saharoze v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	46
Slika 7. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost prolina in beljakovin v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	46
Slika 8. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za specifično rotacijo v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	47
Slika 9. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane parametrov $L^*$ , $a^*$ in $b^*$ v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	47
Slika 10. Najnižje in najvišje vrednosti, ter mediane za vsebnost nekaterih elementov v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	49
Slika 11. Odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti pepela v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005	52
Slika 12. Odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti K v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005	53
Slika 13. Odvisnost vsebnosti pepela od vsebnosti kalija v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005	54
Slika 14. Vsebnost skupnih kislin v odvisnosti od vsebnosti prostih kislin v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005.....	55
Slika 15. Rezultati PCA slovenskega medu, letnik 2004 in 2005.....	57

**KAZALO PRILOG**

	str.
Priloga A1. Vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, vrednosti električne prevodnosti in pH v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	81
Priloga A2. Vsebnost saharoze, prolina, beljakovin ter vrednosti L*, a*, b*, neto abs. in rotacije v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	84
Priloga A3. Vsebnost elementov v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	87
Priloga B. Odstranjeni osamelci v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005 .....	90
Priloga C. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa, izvedenega na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005 .....	91
Priloga D. Rezultati bivariatne analize, izvedene na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005 .....	95

**OKRAJŠAVE IN SIMBOLI**

A	akacijev med
AAS	atomska absorpcijska spektroskopija
abs.	absorbanca
ADC	analogni digitalni pretvornik
ETAAS	elektrotermična atomska absorpcijska spektroskopija
FAAS	plamenska atomska absorpcijska spektroskopija
H	hojev med
IC	induktivna spojenost
ICP-AES	atomska emisijska spektroskopija z induktivno spojeno plazmo
ICP-MS	masna spektroskopija z induktivno spojeno plazmo
keV	Kiloelektron volt
<i>KV</i>	koeficient variacije
Ko	kostanjev med
L	lipov med
mekv	miliekvivalent
mrad	miliradian
mS	miliSiemens
Nm	nanometer
NAA	nevtronska aktivacijska analiza
PCA	metoda glavnih komponent
PC1	prva komponenta metode glavnih komponent
PC2	druga komponenta metode glavnih komponent
PC3	tretja komponenta metode glavnih komponent
PC4	četrti komponenta metode glavnih komponent
PIXE	metoda protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov
PK	proste kisline
<i>SD</i>	standardni odklon
SK	skupne kisline
Sm	smrekov med
SR	specifična rotacija
TXRF	rentgenska fluorescenčna spektroskopija s totalnim odbojem
$x_{\max}$	maksimalna vrednost
$x_{\min}$	minimalna vrednost
$\bar{x}$	povprečna vrednost
XRF	rentgenska fluorescenčna spektroskopija
$[\alpha]_D^{20}$	specifični kot zasuka
$\kappa$	električna prevodnost
$\chi^2$	test hi-kvadrat



## 1 UVOD

Stara ljudstva so menila, da med prihaja z neba. Danes vemo, da je med naravno živilo, ki ga izdelujejo medonosne čebele (*Apis mellifera*), bodisi iz nektarja, ki ga prinašajo s cvetlic, bodisi iz izločkov, ki se pojavljajo kot medena rosa na živih delih različnih rastlin (Adamič in sod., 1984).

Nektar ali medicina je sladek sok, izloček cvetov večine cvetlic, ki jih oprahujejo žuželke. Mana je naraven, sladek, lepljiv sok, ki ga izločajo rastline same in insekti, kot so drevesne ušice, škržati in kaparji. Iz drevesnega soka, v katerem so poleg sladkorjev tudi manjše količine beljakovin, organskih kislin, vitaminov in encimov, porabijo insekti zase le majhno količino sladkorjev, preostanek pa izločijo v obliki sladkih kapljic – mane. V panju čebele medicino ali mano obdelajo, zgostijo, ji primešajo izločke svojih žlez in jo nato shranijo v celice satja (Božnar in Senegačnik, 1998).

Različne vrste medu so dobile imena po rastlinah, na katerih čebele nabirajo medicino oziroma mano (Adamič in sod., 1984). Po sestavi je med zgodnjih paš po navadi mešan nektarni med, ki ga imenujemo tudi cvetlični med. Pozneje je v medu čedalje več mane in če vsebnost le-te prevladuje, je to manin med. V primeru da je v medu mana iz različnih rastlinskih vrst, ga označimo kot gozdni med. Kadar med sestavlja pretežno nektar ali mana ene rastlinske vrste, ga lahko označimo kot vrstni med (Božnar in Senegačnik, 1998).

Vsaka posamezna vrsta se od drugih razlikuje po senzoričnih lastnostih in kemijski sestavi. Med je v glavnem sestavljen iz različnih sladkorjev (70-80 %) in vode (pod 20 %). V sledovih lahko najdemo elemente, kot so kalij, kalcij, natrij, magnezij, mangan, železo, baker, fosfor in klor, vitamine C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, pantotensko, nikotinsko in folno kislino ter biotin. Poleg naštetega, so sestavine medu tudi encimi (invertaza, fosfataza, katalaza, amilaza), kisline (mravljinčna, oksalna, vinska, mlečna), beljakovine, baktericidne snovi, kot je vodikov peroksid, flavonoidi (rastlinska barvila) in fenolne spojine (Božnar in Senegačnik, 1998).

## 1.1 NAMEN DELA IN HIPOTEZE

Namen diplomskega dela je bil določiti kemijske parametre ter poiskati vrstno značilnost medu (akacijev, lipov, kostanjev, hojev in smrekov). Analizirana je bila vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina, beljakovin, posameznih elementov, električna prevodnost, vrednost pH, barva in specifična rotacija. Predvidevali smo, da se posamezne vrste medu razlikujejo vsaj v nekaterih omenjenih parametrih.

S statistično analizo zbranih rezultatov smo želeli ugotoviti razlike in podobnosti med posameznimi vrstami medu. Želeli smo primerjati rezultate različnih statističnih metod in pričakovali, da se bodo le-ti razlikovali. Glede na ugotovljene razlike smo poskušali poiskati tiste parametre, ki bi določali vrstno značilnost medu.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 ČEBELE IN NASTANEK MEDU

Po zoološki sistematiki spadajo čebele v razred žuželk. Za pridelavo medu, cvetnega prahu in voska je pomembna predvsem vrsta medonosnih čebel (*Apis mellifera*). Le-te živijo v visoko razvitih socialnih skupnostih, z 20.000 do 80.000 člani. Med njimi je ena matica, nekaj sto trotov, ostalo pa predstavljajo nereproduktivne čebele delavke (Stark, 1998).

Surovino za med ali medicino, to je nektar ali mano, nabirajo čebele na rastlinah. Nektar izvira iz cvetov ali drugih izločkov živih rastlinskih delov, mana pa je izloček rastlin in žuželk, ki živijo na različnih delih rastlin (Meglič, 2004).

Izločanje nektarja je odvisno od vrste rastline, tal, vremenskih razmer itd. Vsaka vrsta nektarja ima tipično vsebnost sladkorjev (saharoz, fruktoza, glukoza) v različnih medsebojnih razmerjih. Poleg sladkorjev vsebuje nektar še različne aminokisljine, elemente, organske kisline, vitamine, aromatične in fenolne sestavine ter barvila. Mano kot odvečni stranski produkt izločajo listne uši, kaparji in škržati. Od sladkorjev so v mani najbolj zastopani disaharidi. Mana pa vsebuje še elemente, aminokisljine, beljakovine, kisline, vitamine itd. (Meglič, 2004).

Čebele v mednem mešičku prenašajo približno 50 mg nektarja ali mane. Čebele delavke, ki se vrnejo s paše, svojo boro razdelijo panjskim čebelam. Ker je prinesena medicina zelo vodena, jo čebele s posebnimi gibi iztiskajo iz medne golše na konec svojega rilčka. Tako se sladki sok nekaj sekund suši na suhem in toplem zraku, nato pa ga vrnejo v medno golšo. Ta postopek večkrat ponovijo (Božnar in Senegačnik, 1998). Pri tem čebele medicino obogatijo z encimi, ki se izločajo iz nekaterih žlez. Le-ti povzročijo pretvorbo sladkorjev, predvsem saharoze, v glukozo, fruktozo in druge enostavne sladkorje. Poleg tega medicini dodajo še nekatere druge, čebelam lastne snovi (Meglič, 2004). Ko je medicina že precej zgoščena in primerna za shranjevanje v satju, čebele napolnijo satne celice in jih zaprejo z voščeniimi pokroveci, ki preprečijo, da bi med vezal vodo iz zraka. Temu sledi proces zorenja. Fizikalno osnovo zorenja predstavlja izhlapevanje vode do končne vrednosti na približno 18 g/100 g, biokemično zorenje pa je posledica še nadaljnjega delovanja prisotnih encimov na strukturo sladkorjev. Med je zrel, ko se vsebnost vode v medu zmanjša pod 20 g/100 g (Božnar in Senegačnik, 1998).

Pridelava medu poteka tako, da čebelar odvzema med tedaj, ko je medišče polno, oziroma ko je med v medišču zrel. Praviloma ga točimo šele takrat, ko je vsebnost vode v medu 18,6 % ali manj. To je včasih enkrat, včasih večkrat na leto, odvisno od vrste medovitih rastlin v naravi in medenja, ki je odvisno od vremenskih razmer (Meglič, 2008).

## 2.2 IZVOR MEDU

Golob in sod. (2008a) v svojem sestavku navajajo, da poznamo različne tipe medu glede na geografski in botanični izvor medicīne, način pridobivanja in letni čas. Med je lahko poimenovan po rastlinah, na katerih so čebele nabirale nektar oziroma mano, če so senzorične, fizikalno-kemijske in palinološke lastnosti medu temu ustrezne. V skladu z evropsko direktivo (Council Directive, 2001) Pravilnik o medu (2004) ta čebelji pridelek deli glede na izvor in način pridobivanja. Po izvoru ločimo med iz nektarja in med iz mane.

### 2.2.1 Nektarni med

Nektarni med je pridobljen predvsem iz nektarja cvetov. Sem uvrščamo cvetlični med, ki izvira iz več botaničnih vrst, ter vrste medu, ki po večini izvirajo iz ene botanične vrste, kot so akacijev, ajdov, regratov, delno pa tudi lipov in kostanjev med (Golob in sod., 2008a).

Nektar je od 5 do 40 % vodna raztopina sladkorjev, ki jo izločajo posebne žleze cvetočih rastlin, imenovane medovniki (Gregorc, 2002). Izločanje nektarja je odvisno od vrste rastlin, tal, vremenskih razmer itd. Čim večja je količina nektarja in čim večja je vsebnost sladkorjev v njem, tem raje čebele obiskujejo te mededeče rastline. Botanični izvor nektarja je mogoče določiti z analizo cvetnega prahu (Meglič, 2004).

Kakovost in količino nektarja ocenjujemo s tako imenovano sladkorno vrednostjo (Božnar in Senegačnik, 1998). Med sladkorji prevladujejo saharoza, glukoza in fruktoza, ki so prisotni v nektarju v različnih razmerjih. Poleg njih so v nektarju prisotne tudi manjše količine beljakovin (manj kot 0,2 g/100 g), elementov, organskih kislin, vitaminov, lipidov, pigmentov in aromatičnih komponent (Gregorc, 2002).

Za med iz nektarja je značilno, da ima vonj in aromo cvetlice, ki je vir nektarja, in da vsebuje cvetni prah dane rastline. Navadno je svetlejšje barve in ima izrazito sladek okus. Vsebuje majhen delež elementov, beljakovin, eteričnega olja in posamezna zrnca cvetnega prahu (Golob in sod., 2008a).

### 2.2.2 Manin med

Med iz mane je proizveden predvsem iz izločkov žuželk na živih delih rastlin ali izločkov živih delov rastlin. Sem uvrščamo gozdni med, ki je po izvoru iz več botaničnih vrst, ter smrekov in hojev, ki sta po večini proizvedena iz ene botanične vrste (Golob in sod., 2008a).

Mana je sladka vodna raztopina, ki jo izločajo listne uši, kaparji in škržati ali pa je izloček živih delov rastlin. Sveža mana je bistra in ima povprečno vrednost suhe snovi od 5 do 18 %. Vrednost pH se giblje od 5,1 do 7,9. V suhi snovi je 90 do 95 % sladkorjev, 1-3 %



elementov, 0,2-1,8 % dušika ter nekaj organskih kislin in vitaminov (Božnar in Senegačnik, 1998).

Mana vsebuje različne sladkorje, ki so v floemskem soku. Pod vplivom encimov iz prebavnih sokov sesajočih insektov pa nastajajo tudi povsem drugi sladkorji, najpogosteje sestavljeni sladkorji. Na ta način iz disaharida saharoze v floemskem soku po pripojitvi molekule glukoze, nastane nov trisaharid melicitoza, ki povzroča, da iz mane nastali med v satju hitro kristalizira. V primeru, ko je melicitoze preveč, govorimo o »cementnem« medu, ker ga ni moč izločiti iz satja (Božnar in Senegačnik, 1998).

Med iz mane je temnejši, bolj moten in adheziven, ima višjo vrednost pH, vsebuje več elementov, različnih sladkorjev, aminokislin in encimov (Golob in sod., 2008a).

### 2.2.3 Mešani med

Mešan med ima izvor v mani in nektarju, temu so primerni tudi fizikalno-kemijski parametri. Med mešani med spadata lipov in kostanjev med, ki sta po večini proizvedena iz ene botanične vrste, ampak tako iz nektarja in mane.

Preglednica 1 prikazuje različne vrednosti fizikalno-kemijskih parametrov glede na izvor medu.

Preglednica 1. Vrednost fizikalno-kemijskih parametrov glede na izvor medu (Popek, 2002)

Fizikalno-kemijski parametri	Med in njegov izvor		
	med iz nektarja	med iz mane	mešan med
$\kappa$ (mS/cm)	2,19	9,97	9,38
pepel (g/100 g)	0,1	0,56	0,59
voda (g/100 g)	17,68	16,10	15,73
pH	3,75	4,24	4,11
skupne kisline (mekv/kg)	1,38	3,53	1,70
skupni sladkorji (g/100 g)	84,02	73,19	71,80
reducirajoči sladkorji (g/100 g)	77,28	69,07	69,15
saharoza (g/100 g)	6,13	3,89	2,49
viskoznost (mPas)	1,75	1,59	1,53
L*	25,13	23,7	25,71
a*	-0,63	0,17	0,26
b*	3,48	4,25	5,05

## 2.3 VRSTA MEDU

Pravilnik o medu (2004) pravi, da je med naravna sladka snov, ki ga izdelajo čebele *Apis mellifera*, iz nektarja cvetov ali izločkov iz živih delov rastlin ali izločkov na živih delih rastlin, ki jih čebele zberejo, predelajo z določenimi lastnimi snovmi, ga shranijo, posušijo in pustijo dozoreti v satju.

Vrstni med je izraz, s katerim označujemo med, ki je bil pridobljen iz nektarja ali mane ene same rastlinske vrste. Če ima poleg tega tudi barvo, okus in vonj, značilen za med iz te rastlinske vrste, je dovoljeno označbe, ki se nanašajo na izvor medu, dopolniti z navedbo določenih cvetov, rastlin ali vrste mane. Tedaj govorimo o vrsti medu (Golob in sod., 2008a). Pri nas so poznani predvsem akacijev, kostanjev, lipov, ajdov, regratov, smrekov, hojev med in med oljne ogrščice. V tujini pa so znani tudi žajbljev, evkaliptov, resin, sivkin, rožmarinov, timijanov med in med citrusov. Vsak posamezen tip medu se od drugih razlikuje po barvi, okusu, konsistenci, zgradbi in še po kakšni lastnosti (Božnar in Senegačnik, 1998).

Med je le redkokdaj pridobljen iz nektarja ene same rastline. Zato so določena splošna merila, ki določajo, da mora vrstni med (med določene vrste rastline), vsebovati vsaj 45 % cvetnega prahu te rastline. Izjema je kostanjev med, kjer je vsebnost peloda nad 95 % in akacijev med, kjer je lahko vsebnost peloda pod 20 % (Golob in sod., 2008a).

Pri izdelavi diplomskega dela smo se osredotočili samo na vrstni med (akacijev, hojev, smrekov, kostanjev, lipov), značilen za Slovenijo.

### 2.3.1 Akacijev med

Čebelja paša na robiji ali akaciji (*Robinia pseudoacacia* L.) predstavlja na območju celotne Slovenije enega najbolj obilnih in zanesljivih virov nektarja med vsemi medonosnimi drevesnimi vrstami, a z malo cvetnega prahu. Najboljši donosi so na Primorskem in v Pomurju, tam, kjer je največ vinogradov (Božič, 1998).

Akacijev med je zelo tekoč, skoraj brez barve, blago sadnega vonja in nežne, fine arome. Točimo ga maja in junija. Kristalizira zelo počasi, saj vsebuje več fruktoze kot glukoze. Vsebnost elementov ter električna prevodnost sta precej nizki, kar je značilno za nektarni med. Tudi vrednost pH tega medu je najnižja (Golob in Plestenjak, 1999a; Božnar, 2002; Golob in sod., 2008b).

### 2.3.2 Lipov med

Lipa (*Tilia platyphyllos* Scop.) in lipovec (*T. Cordata* Mill.) raste v gozdovih po vsej Sloveniji, zaslediti pa ju je tudi v parkih in drevoredih. Kljub precejšnji količini nektarja pa zaradi relativno redkega pojavljanja lipe in lipovca govorimo o zmerni lipovi paši. Za obe drevesni vrsti je značilen tudi pojav mane. Najpogosteje je lipov med mešanica mane in nektarja (Božič, 1998).

Lipov med je lahko proizveden iz nektarja in mane, zato ima lastnosti tako nektarnih kot maninih medov. Lipov med je svetlo rumene do rumeno zelene barve. Aroma je značilna za lipo, okus pa močan. Lipov med iz nektarja kristalizira počasi, iz mane pa hitro in tvori velike kristale. Po vsebnosti elementov se ne razlikuje dosti od akacijevega. Vrednost pH

se giblje med 3,9 in 4,8. Prevodnost tega tipa medu je lahko nizka, od 0,5 mS/cm, lahko pa tudi visoka, več kot 1,0 mS/cm (Golob in Plestenjak, 1999a; Božnar, 2002; Golob in sod., 2005; Golob in sod., 2008b).

### 2.3.3 Kostanjev med

Paša na pravem kostanju (*Castanea sativa* Mill.) je najzanesljivejša paša na območju Slovenije, vendar nekoliko manj obilna od akacijeve. Moška in ženska socvetja predstavljajo najbogatejši vir cvetnega prahu in hkrati obilo nektarja. Med cvetenjem svoj vrhunec doživi tudi kostanjeva ušica (*Lachus longipes* Dofour), ki izloča kostanjevo mano (Božič, 1998).

Kostanjev med je temno rjavkasto rdeč in včasih po barvi precej podoben smrekovemu medu. Zaradi višje vsebnosti fruktoze, kristalizira počasneje. Diši po pelinu in je bolj ali manj grenak, kar izvira iz zrn cvetnega prahu, ki jih je v tem medu veliko. Točimo ga v juniju in juliju (Božnar in Senegačnik, 1998; Golob, 1999). Kostanjev med izstopa po vsebnosti pepela in posledično vsebnosti rubidija, mangana in kalcija (Golob in sod., 2005). Električna prevodnost je zelo visoka, lahko tudi več kot 2 mS/cm (Golob in sod., 2008b).

### 2.3.4 Smrekov med

Čebelja paša na navadni smreki (*Picea excelsa* Link.) je v Sloveniji precej pogost in izdaten vir mane. Povzročajo jo veliki (*Physokermes piceae* Schrk.) in mali (*Physokermes hemicyptus* Schrk.) smrekov kapar, ter velika črna (*Cinara piceae* Panz.), rdečerjava puhasta (*Cinara pilicornis* Htg.), zelena progasta (*Cinara cistana* Bckt.), sivo zelena lisasta (*Cinara pruinosa* Htg.) in močno puhasta (*Lachniella costata* Zett) smrekova ušica (Šivic, 1998).

Smrekov med je maninega izvora, rjave barve z rdečim odsevom. Je precej gost z aromo po smoli. Ima nežen vonj po sirupu iz smrekovih vršičkov, smoli, lubju iglavcev, lahko ima tudi blag vonj po mleku v prahu. Po navadi ne kristalizira. Točimo ga v juniju. Vsebuje mnogo elementov, posledično je električna prevodnost višja od 0,8 mS/cm (Božnar in Senegačnik, 1998; Golob, 1999; Božnar, 2002; Golob in sod., 2008b).

### 2.3.5 Hojev med

Drugo najpomembnejšo drevesno vrsto za slovensko čebelarstvo predstavlja navadna jelka ali hoja (*Abies alba* Mill.). Na hoji nabrano mano izločajo zelena (*Cinara pectinatae* Noerdl), velika rjava (*Todalachnus abieticola* Chol.) in brstna (*Mindarus abietinus* Koch) hojeva ušica, ter mali hojev kapar (*Physokermes* Dalm.). Izrazito dobre letine so sicer redke, vendar izrazitejše kot na kateri koli drugi rastlini (Šivic, 1998).

Hojev med je temno rjave barve z zelenkastim odsevom. Je milega, zelo prijetnega okusa z aromo po smoli in žganju. Po navadi je moten in navadno ne kristalizira. Točimo ga v poletnih mesecih. Vsebuje več elementov kot svetlejše vrste. Električna prevodnost mora biti višja od 0,8 mS/cm. Vrednost pH se giblje med 3,5 in 4 (Božnar in Senegačnik, 1998; Golob in Plestenjak, 1999a; Božnar, 2002; Golob, 2008b)

## 2.4 SESTAVA MEDU

Naraven čebelji med vsebuje naslednje sestavine: različne sladkorje, vodo, v majhnih količinah pa še različne kisline, hidroksimetilfurfural, beljakovine, aminokisline, elemente, encime, barvila, v vodi topne vitamine in druge snovi (Plestenjak, 1999).

### 2.4.1 Voda v medu

V naših klimatskih pogojih vsebuje zrel med od 15 do 18 g/100 g vode (Plestenjak, 1999). Po Pravilniku o medu (2004) je dovoljeno največ 20 g/100 g vode. Vsebnost vode sicer ni odvisna od botaničnega in geografskega porekla, je pa merilo, ki značilno vpliva na senzorično kakovost in fizikalno-kemijske parametre medu. Med z večjo vsebnostjo vode je redkejši in lažje tekoč, tisti z manjšo vsebnostjo vode pa je bolj viskozen. Slednji je bolj obstojen, saj je v takih razmerah onemogočeno delovanje ozmofilnih kvasovk in s tem je preprečena tudi fermentacija (Golob in sod., 2008a).

Poznavanje vsebnosti vode je pomembno pri določanju električne prevodnosti in izračunu specifične rotacije medu (Bogdanov in sod., 1997).

### 2.4.2 Električna prevodnost medu

Električna prevodnost medu ( $\kappa$ ) je odvisna od koncentracije elementov, organskih kislin, beljakovin in verjetno tudi od sladkorjev in poliolov, ki v vodni raztopini medu razpadejo na ione in tako prevajajo električni tok. Nektarni med ima nižjo električno prevodnost od medu iz mane (Golob, 1999). Po pravilniku o medu (2004) mora biti električna prevodnost medu iz nektarja, izjema je kostanjev med, enaka ali manjša 0,8 mS/cm, električna prevodnost medu iz mane in kostanjevega medu pa večja od 0,8 mS/cm (Marinko, 1994). Višja električna prevodnost maninega medu in mešanice nektarnega in maninega medu je posledica večje vsebnosti elementov. Nasprotno je nižja vrednost električne prevodnosti, kar je značilno za akcijev med, posledica majhne vsebnosti pepela v medu (Popek, 2002). V splošnem, pa je električna prevodnost medu zaradi visoke vsebnosti sladkorjev, ki zmanjšajo gibljivost ionov, sorazmerno nizka in jo merimo v raztopinah medu z 20 do 30 % suhe snovi (Marinko, 1994).

Meritev električne prevodnosti v medu nakaže izvor medu (nektarni ali manin) in tudi vir nektarja. Golob in Plestenjak (1999a) sta s pomočjo analize variance vrednosti električne prevodnosti med različnim vrstami medu pokazala, da se vrednosti med vrstami statistično

značilno razlikujejo pri stopnji značilnosti 0,001. Najvišjo povprečno vrednost  $\kappa$  sta določila v kostanjevem medu (1,48 mS/cm), najnižjo pa v akacijevem medu (0,24 mS/cm).

### 2.4.3 Vsebnost pepela

Poleg številnih organskih snovi vsebuje med tudi manjše količine različnih anorganskih snovi (Golob in sod., 2008a). Po Pravilniku o medu (2004) je pepel anorganski ostanek, ki ga dobimo pri popolnem sežigu medu.

Vsebnost pepela variira od 0,04 do 0,6 % v svetlih vrstah medu in celo nad 1 % v nekaterih temnih vrstah medu. V splošnem je torej vsebnost pepela zelo nizka, odvisna od tipa tal, na katerih je medeča rastlina rastla (Sporns, 1992).

Preglednica 2. Povprečne vrednosti nekaterih fizikalno-kemijskih parametrov

Vrsta medu	Vir	$\kappa$ (mS/cm)	Pepel (g/100 g)	pH	PK (mekv/kg)	SK (mekv/kg)	Laktioni (mekv/kg)
akacijev	1	0,155	0,033	3,88	15,16	20,04	4,88
	4	0,235	0,09	3,73	/	/	/
	6	0,116	/	/	/	/	/
	5	0,219	0,1	3,75	/	/	/
	7	0,16	/	3,9	11,2	13,4	2,8
	8	0,195	/	3,9	8,9	/	/
	9	0,2	0,06	/	/	/	/
	9	0,58	0,21	/	/	/	/
lipov	1	0,644	0,222	4,39	23,22	30,95	7,73
	4	0,815	0,35	4,15	/	/	/
	5	0,55	0,154	3,86	/	/	/
	7	0,62	/	4,4	20,8	23,5	3,6
	9	0,73	0,25	/	/	/	/
kostanjev	3	1,54	0,8	4,9	/	/	/
	4	1,483	0,64	5,39	/	/	/
	7	1,38	/	5,3	13	16,1	3,1
	10	1,48	/	5,2	14,2	16,22	1,92
	8	1,31	/	5,28	12,2	/	/
	11	/	0,5	/	/	36,7	/
	9	1,62	0,7	/	/	/	/
smrekov	9	1,31	0,57	/	/	/	/
hojev	3	1,4	0,9	5	/	/	/
	2	1,5	0,69	5,3	/	25,4	/
	4	1,15	0,46	4,58	/	/	/
	8	1,07	/	5,15	24,24	/	/
	9	1,29	0,55	/	/	/	/

/- ni podatka

Vir: 1 - Krauze in Zalewski, 1991, 2 - Persano-Oddo in sod., 1995, 3 - Thrasyvoulou in Manikis, 1995, 4 - Golob in Plestenjak, 1999a, 5 - Popek, 2002, 6 - Pridal in Vorlova, 2002, 7 - Persano-Oddo in Piro, 2004, 8 - Devillers in sod., 2004, 9 - Kropf in sod., 2008, 10 - Marini in sod., 2004, 11- Küçük in sod., 2007

V preglednici 2 je med drugim podana tudi vsebnost pepela za različne vrste medu, različnega geografskega porekla.

Izmed podatkov v preglednici 2 lahko razberemo, da je najvišjo vsebnost pepela v akacijevem medu (0,1 g/100 g) določil Popek (2002). Najvišjo vsebnost pepela v kostanjevem medu (0,8 g/100 g) in hojevem medu (0,9 g/100 g) sta določila Thrasyvoulou in Manikis (1995).

Anklam (1998) navaja, da vsebnost pepela variira od 0,04 % v svetlih vzorcih medu do 0,2 % v nekaterih temnih vzorcih medu. Vsebnost je odvisna od tipa tal, na katerih je medeča rastlina rasla. Vsebnost težkih kovin pa lahko kaže na onesnaženje okolja in s tem tudi na geografski izvor medu.

#### 2.4.4 Elementi v medu

Elementi so neorganske sestavine medu. To so soli kalija, natrija, magnezija, kalcija, železa in druge. Izvirajo iz surovin, ki jih čebele prinesejo v panj, bodisi iz peloda, bodisi iz kislin ali celo encimov, ki jih čebele dodajajo medičini (Plestenjak, 1999). Delimo jih na glavne elemente (Ca, P, K, Cl, Na, Mg) in elemente v sledovih (Fe, Zn, Cu, Mn, I, Mo itd.) (Belitz in Grosch, 1999).

Preglednica 3. Vsebnost različnih elementov (mg/kg) v različnih vrstah medu

Vrsta medu	Metoda	Vir	Vsebnost elementov (mg/kg)								
			Ca	Cl	K	S	Mn	Zn	Br	Pb	Rb
A	TXRF	6	/	/	/	/	6,6	5,1	/	/	/
	PIXE	2	36	/	1950	/	2	6,7	/	/	/
	ICP-AES	3	22,8	/	/	15,4	0,777	0,746	/	/	/
	TXRF	1	9,4	110	390	51	1,5	/	0,8	/	1,2
	ICP-MS	7	/	/	/	/	0,453	0,217	/	0,013	/
	ETAAS	10	/	/	/	/	/	/	/	0,046	/
L	AAS	8	/	/	/	/	/	4,33	/	0,071	/
	TXRF	1	43	290	780	50	2,8	/	1	/	2,3
	ICP-MS	7	/	/	/	/	1,292	0,999	/	0,038	/
	ETAAS	10	/	/	/	/	/	/	/	0,012	/
Ko	IC	9	/	/	/	/	/	2,65	/	/	/
	TXRF	1	150	150	3500	140	28	/	0,9	/	22
	ICP-AES	5	/	/	1090	28	8,51	6,1	/	0,23	/
	ICP-MS	7	/	/	/	/	6,167	0,662	/	0,03	/
	FAAS	4	900	/	3818	/	9,69	0,68	/	/	/
Sm	TXRF	1	7	260	2400	88	6,6	/	1	/	15
H	TXRF	1	8	360	2100	59	3,2	/	0,8	/	13
	ICP-MS	7	/	/	/	/	6,077	1,963	/	0,037	/

Vir: 1 – Golob in sod. (2005), 2 – Braziewicz in sod. (2002), 3 – Devillers in sod. (2002), 4 – Küçük in sod. (2007), 5 Gonzalez-Miret in sod. (2005), 6 – Kump in sod. (1996), 7 – Bogdanov in sod. (2007), 8 – Przybyłowski in Wilczyńska (2001), 9 - Buldini in sod. (2001), 10 – Ajtany in sod. (2007)

#### 2.4.4.1 Določanje elementov v medu

Različni avtorji so določali elemente v medu z uporabo različnih metod. Najpogostejše uporabljene so naslednje štiri metode: rentgenska fluorescenčna spektroskopija s totalnim odbojem (TXRF), atomska absorpcijska spektroskopija (AAS), atomska emisijska spektroskopija z induktivno spojeno plazmo (ICP-AES) in nevtronska aktivacijska analiza (NAA) (Golob in sod., 2005).

Te metode so glede na rezultate med seboj bolj ali manj primerljive. Nečemer (1995) je ugotovil, da je ujemanje AAS, TXRF in ICP-AES dobro v primeru koncentracijskega območja elementov nad 1 mg/kg medu ali 1 ppm. Pod to mejo je tudi ponovljivost merjenja s temi metodami slabša. Pokazal je tudi, da je metoda NAA bolj občutljiva od ostalih metod.

Tudi Kump in sod. (1996) so primerjali metodo TXRF z ostalimi metodami ter skušali določiti prednosti TXRF pred XRF, AAS in ICP-AES. TXRF ima v primerjavi z XRF nižjo mejo detekcije, vendar pa je pred analizo potreben kemijski razklop. V prid TXRF pred ostalimi metodami, pa navaja hitrost in preprostost metode, zahtevan majhen volumen vzorca ter nesekventno (multielementarno) analizo.

Przybyłowski in Wilczyńska (2001) sta za analizo 13 vzorcev nektarnih in dveh vzorcev maninih medov uporabila metodo AAS, s katero sta merila vsebnost cinka, svinca in kadmija. Poleg elementov sta določala tudi druge fizikalno-kemijske parametre.

Buldini in sod. (2001) so določali težke kovine v medu z ionsko kromatografijo in pulzno voltometrijo. Rezultate obeh metod so primerjali z rezultati, ki so jih dobili z analizo medu z AAS. Metodi sta se izkazali kot primerni za detekcijo kovin v medu. V različnih vrstah medu z različnim geografskim poreklom so določali vsebnost naslednjih elementov: Cd, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Pb.

Braziewicz in sod. (2002) so s pomočjo metode PIXE določali elemente v različnih vrstah poljskega medu iz različnih geografskih predelov. Prišli so do zaključka, da je za določanje glavnih elementov (K, Ca), bolj primerna metoda TXRF, pri določanju težkih kovin (Fe, Zn) pa je v prednosti metoda PIXE.

Devillers in sod. (2002) so za analizo 86 vzorcev različnih vrst medu uporabili metodo ICP-AES. Izmerili so vsebnost 18 kovinskih in nekovinskih elementov v medu.

Golob in sod. (2005) so za analizo 79 vzorcev različnih vrst medu uporabili metodo TXRF, s katero so izmerili vsebnost S, Cl, K, Ca, Mn, Br in Rb. Navajajo glavne prednosti metode TXRF: preprostost in hitrost, možnost multielementarne analize, nedestruktivnost in majhna možnost kontaminacije. Opozarjajo pa na možnost kontaminacije s strani čebelarjev, pred samim vzorčenjem.

González-Miret in sod. (2005) poročajo o vsebnosti elementov v španskih medovih, ki so jih določili s pomočjo metode ICP-AES. Konkretno so v kostanjevem medu določili 1090 mg/kg K, 28,03 mg/kg S, 6,1 mg/kg Zn in 0,23 mg/kg Pb.

Bogdanov in sod. (2007) so analizirali 95 vzorcev medu, letnikov od 1998 do 2001, s pomočjo metode ICP-MS. Ugotavljali so vpliv botaničnega in geografskega porekla ter vpliv okolja.

Küçük in sod. (2007) poročajo, da so s pomočjo metoda FAAS analizirali tri vzorce medu iz dveh različnih regij. Povprečje vsebnosti elementov v kostanjevem medu je predstavljeno v preglednici 3.

#### 2.4.4.1.1 Rentgenska fluorescenčna spektroskopija s totalnim odbojem (TXRF)

Rentgensko sevanje je elektromagnetno valovanje, z valovno dolžino med 0,01 in 10 nm, oziroma energijo med 0,1 keV in 124 keV. Pri prehodu rentgenske svetlobe skozi določeno snov pride do interakcije z atomi oziroma njihovimi elektroni. Pri teh energijah pride do treh pojavov, fotoefekta, elastičnega in neelastičnega sipanja. Verjetnosti za te procese so odvisne od energije rentgenskega sevanja in od atomskega števila atoma v snovi (Doberšek, 2003).

Rentgenska fluorescenca je pojav, ko z rentgensko svetlobo vzbujen atom pri prehodu v osnovno stanje odda odvečno energijo kot fluorescenčno ali karakteristično sevanje. Pri fotoefektu pride do interakcije med fotonom in vezanim elektronom v atomu. V tem procesu se foton absorbira, del njegove energije se porabi za ionizacijo atoma, preostanek pa obdrži izbiti elektron kot kinetično energijo. Po izbitju elektrona dobimo vzbujen ioniziran atom s praznim mestom na eni od atomskih orbital, ki se nato zapolni z elektroni iz višjih orbital. To je radiacijski prehod. Razlika v energiji se izseva-emitira kot karakteristični foton rentgenske svetlobe in temu pojavu pravimo rentgenska fluorescenca (Doberšek, 2003).

Pri naši kemijski analizi smo za vzbujanje fluorescence uporabili pristop s totalnim odbojem, to je tehnika rentgenske fluorescenčne spektroskopije s totalnim odbojem (TXRF).

Rentgensko sevanje se na meji med dvema različnima homogenima sredstvoma odbije in lomi tako kot vsako elektromagnetno valovanje. Uporabimo lahko izraz (1) za klasično disperzijsko relacijo, vendar je pri rentgenskem sevanju lomni količnik manjši od 1, ker je frekvenca valovanja mnogo višja od lastnih frekvenc elektronov v atomih:

$$n = 1 + \frac{e_0^2}{2 \epsilon_0 m_e} + \sum_k \frac{N_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + i \gamma_k \omega} \quad \dots(1)$$



kjer je  $\omega \gg \omega_k$  in zato  $n < 1$ .

$e_0$  predstavlja naboj elektrona (As),  $\epsilon_0$  dielektrično konstanto,  $m_e$  maso elektrona (kg),  $N_k$  število oscilatorjev  $k$  na atom na volumen ( $\text{m}^{-3}$ ),  $\omega_k$  resonančno frekvenco oscilatorja ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\omega$  vzbujevalno frekvenco ( $\text{s}^{-1}$ ) in  $\gamma_k$  konstanto dušenja ( $\text{s}^{-1}$ ).

Do popolnega odboja pride, ko rentgensko sevanje pade na medij pod kotom, ki je manjši od kota odboja ( $\varphi_c$ ). Ta kot lahko izračunamo z uporabo Snellovega zakona. Vrednost tega kota za kvarčno steklo pri energiji Mo karakterističnih rentgenskih žarkov 17,44 keV znaša 1,8 mrad (Kump, 1994).

Če naneseemo na kvarčno ploščico kot substrat zelo majhno količino vzorca in ga vzbujamo s fokusiranim snopom rentgenske svetlobe pod kotom manjšim od kritičnega, bomo v vzorcu vzbudili fluorescenco, sipanja vpadnega snopa na substratu pa praktično ne bo. Ugodno razmerje med fluorescenčnim signalom in sipanjem kot ozadjem prispeva k večji občutljivosti analize elementov, kar je prednost TXRF glede na standardno EDRFA. Ta prednost je še večja, če je vzbujevalno sevanje monokromatsko, ker odsotnost sipanega dela tega sevanja še dodatno občutno zmanjša ozadje v fluorescenčnem spektru (Doberšek, 2003).

Pri vpadu rentgenskega sevanja pod kotom, manjšim od kritičnega, se praktično vse sevanje odbije, odbojnost je praktično 1 in doseg rentgenskega sevanja v reflektorju znaša le nekaj nm, je torej reda velikosti valovne dolžine (Doberšek, 2003).

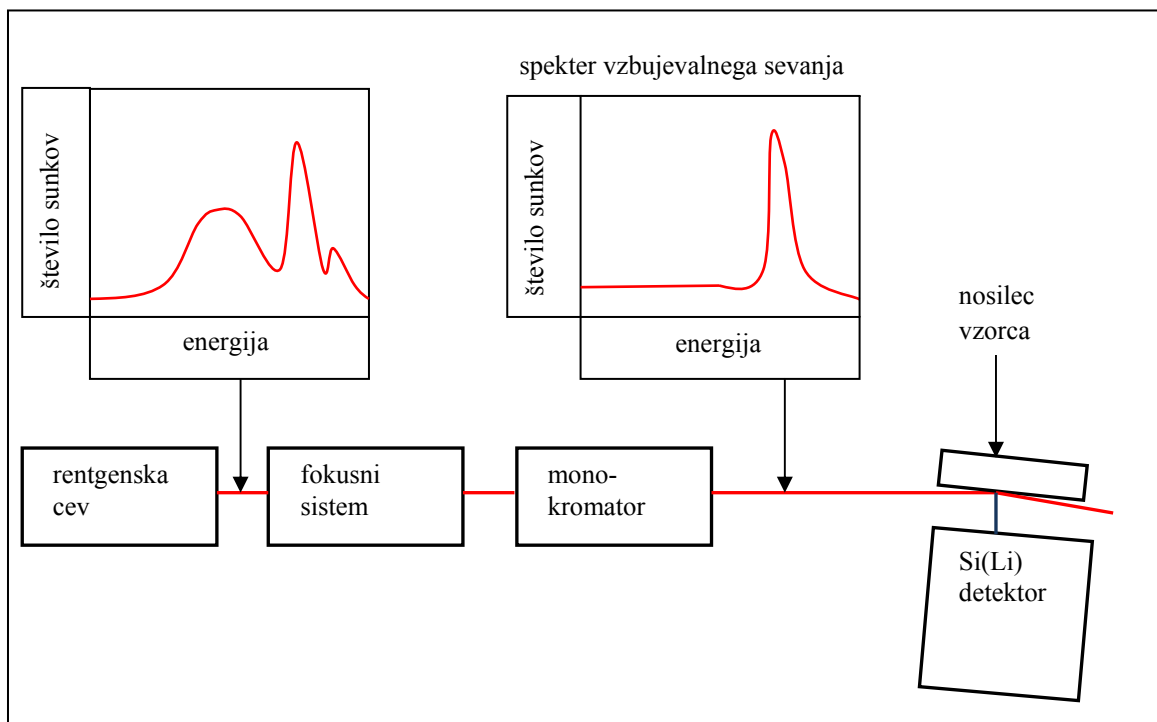
Eksperimentalni sistem je sestavljen iz rentgenske cevi, ki je izvor rentgenskega sevanja, totalno refleksijskega modula, ki ga sestavljata fokusni sistem ter monokromator, in rentgenskega spektrometra. Shema je predstavljena na sliki 1.

Kot vir vzbujanja smo uporabili rentgensko cev z anodo iz molibdena in s finim fokusom.

Totalno refleksijski modul nam omogoča pravilno oblikovanje rentgenskega sevanja, ki prihaja iz rentgenske cevi. Nastavek je sestavljen iz kolimatorja, monokromatorja in nosilca vzorca z možnostjo natančne nastavitve vpadnega kota glede na pripadajoče kolimirano vzbujevalno sevanje. Monokromator je večplastna struktura v obliki ploščice, ki je sestavljena iz nanesene plasti volframa (W) in ogljika (C). Nahaja se takoj za kolimatorjem in služi za odstranitev vseh energij v spektru vpadnega rentgenskega sevanja, razen tistih z zeleno energijo (ali valovno dolžino) (Doberšek, 2003).

Energijsko disperzijski rentgenski spektrometer temelji na visoko ločljivostnem polprevodniškem Si(Li) detektorju. Elektronski sistem detektorja sestavljajo: visoko napetostni vir, ojačevalnik, analogno digitalni pretvornik ter večkanalni analizator. Energijsko disperzijski detektor deluje tako, da rentgensko sevanje povzroči nastanek električnega naboja v občutljivem volumnu detektorja, ki se v električnem polju visoke napetosti zbere na elektrodah kristala. Ta sunek naboja se v elektronskem sistemu

spektrometra pretvori v kratek (nekaj milisekund) napetostni sunek, ki ga potem v istem sistemu še dodatno ojačimo in oblikujemo, tako da je njegova amplituda (v voltih) sorazmerna absorbirani energiji rentgenskega sevanja. Te signale s pomočjo analogno digitalnega pretvornika (ADC) pretvorimo v binarno obliko in jih shranimo v spomin (Doberšek, 2003).



Slika 1. Shema postavitve sistema TXRF (Doberšek, 2003)

Polprevodniški energijsko disperzijski detektor ima dober izkoristek in ločljivost za detekcijo elementov od natrija naprej. Nameščen je v kriostatski posodi v vakuumu, kjer poteka hlajenje s tekočim dušikom, tako se zmanjša elektronski šum in s tem izboljša ločljivost sistema (Doberšek, 2003).

Ker je energijsko stanje elektronov določeno in karakteristično za vse atome enega elementa, imajo karakteristični fotoni energijo, ki je enaka za vse atome enega elementa, vendar različna za atome različnih elementov. Po energiji karakterističnega sevanja identificiramo atome v vzorcu (kvalitativna analiza). Iz jakosti ali intenzitete emitiranega sevanja pa določamo ustrežno vsebnost elementa v vzorcu (kvantitativna analiza). Intenziteto in energijo rentgenskega sevanja merimo z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskega sevanja, katerega bistveni del je Si(Li) detektor (Doberšek, 2003).

Merjeni fluorescenčni spekter je osnovna informacija o sestavi vzorca. Z energijsko umeritvijo abscisne osi dobimo energijsko skalo, z določitvijo energij prisotnih spektralnih črt v spektru pa opravimo kvalitativno analizo. Pri tem uporabljamo tabele karakterističnih

energijskih nivojev (K in L) serije elementov. Dobljeni fluorescenčni spekter ne daje informacij o prisotnosti elementov, lažjih od aluminija, v vzorcu. V spektru opazimo, da se nekatere črte, posebne tiste od sosednjih elementov, prekrivajo. Da bi dobili bolj natančne podatke o intenziteti merjen fluorescences za elemente v vzorcu, moramo kompleksni spekter obdelati z ustreznim računalniškim programom. Program prilagaja merjenemu spektru teoretično izračunan spekter ter omogoča natančen izračun posameznih karakterističnih črt elementov v vzorcu. Rezultat analize spektra se shrani v računalnik in pomeni osnovo za nadaljnjo kvantitativno obravnavo (Doberšek, 2003).

Običajno kvantitativno analizo v vzorcu izvajamo na podlagi primerjave z internim standardom. Pri tem načinu dodamo vzorcu znano množino enoelementnega standarda. Koncentracijo neznanih elementov nato izračunamo iz koncentracije internega standarda na osnovi primerjav merjenih intenzitet rentgenskega sevanja teh elementov in intenziteto rentgenskega sevanja internega standarda:

$$\frac{I_i}{I_{st}} = \frac{S_i}{S_{st}} \cdot \frac{c_i}{c_{st}} \quad \dots(2)$$

$S_i$  oz.  $S_{st}$  predstavlja občutljivost fluorescenčne analize elementa  $i$  oz. standarda,  $I_i$  oz.  $I_{st}$  je intenziteta karakterističnega sevanja elementa  $i$  oz. standarda,  $c_i$  oz.  $c_{st}$  pa predstavlja koncentracijo elementa  $i$  oz. standarda. Pri umeritvi sistema moramo za vsak element in izbrani interni standard določiti razmerje  $S_{st}/S_i$  (Doberšek, 2003).

#### 2.4.5 Vrednost pH in vsebnost kislin v medu

Medu določamo vsebnost laktonov, skupnih in prostih kislin ter merimo vrednost pH. Med je kislo živilo, z vrednostjo pH med 3,2 in 5,5. Med v splošnem vsebuje številne organske (glukonska, jabolčna, jantarna, citronska, vinska, očetna, oksalna, maslena, mlečna, mravljinčna, fumarna), in tudi anorganske kisline, ki mu dajejo značilen okus in aromo, prispevajo k njegovi obstojnosti ter vplivajo na antibakterijsko in antioksidativno delovanje. Od anorganskih kislin so v medu našli fosforno kislino. Najbolj zastopana organska kislina v medu je glukonska kislina, ki je produkt encimske reakcije, ki poteka v medu. Encim glukoza oksidaza oksidira glukozo in nastaja glukonska kislina. Nekatere kisline so vmesni členi bioloških procesov, druge lahko pridejo v med z nektarjem ali mano, vir nekaterih pa še ni poznan (Božnar, 2003, Golob in sod., 2008a).

Celokupna koncentracija kislin v medu ni odvisna od vrste medu, ampak predvsem od pogojev njegovega nastanka. Šele z identifikacijo glukonske kisline so bile pojasnjene mnoge težave pri določanju celokupne koncentracije kislin v medu. D-glukonska kislina namreč obstaja v ravnotežju z D-glukono- $\gamma$ -laktonom. Laktoni nastajajo v procesu zorenja medu, kar kaže na prisotnost aktivnega encima glukoza oksidaze. Proste kisline se sprostijo

ob titraciji z NaOH, vsebnost laktonov pa je presežek kislosti, ko med postane alkalen in se sprosti ob titraciji s HCl (Božnar in Senegačnik, 1998).

Vrednost pH izraža aktivnost medu. Disociirane kisline prispevajo največji delež k aktivni kislosti, medtem ko ostale substance z lastnostmi kislin ne vplivajo bistveno na kislost medu (Popek, 2002). Vsebnost skupnih kislin prispeva k stabilnosti medu, še posebej proti morebitni alkoholni fermentaciji. Medovi, ki so fermentirali, imajo povečano vsebnost mlečne in očetne kisline (Golob in Plestenjak, 1999b). Iz kislosti medu lahko z določeno zanesljivostjo sklepamo o njegovi pristnosti. Če je bil ponarejen z neinvertirano saharozo, bo manj kisel, kot navadno, če pa mu je bil dodan industrijsko invertiran sladkor, bo precej bolj kisel, saj lahko pri razpadu saharoze nastajata tudi mravljinčna kislina in nekatere druge kisline (Božnar in Senegačnik, 1998).

Pravilnik o medu (2004) dovoljuje do 50 mg prostih kislin v kilogramu medu.

#### **2.4.6 Ogljikovi hidrati v medu**

Krell (1996) navaja, da so ogljikovi hidrati najbolj zastopane organske spojine v medu. Predstavljajo kar 95-99 % celotne suhe snovi v medu. Prisotnost in delež posameznih sladkorjev v medu sta odvisna od izvora medu, sestave nektarja, botaničnega porekla, klimatskih razmer, vrste in fizičnega stanja čebel (Božnar in Senegačnik, 1998). Od vsebnosti in sladkorne sestave medu so prav tako odvisne tudi lastnosti medu: higroskopskost, viskoznost, kristalizacija, energijska vrednost in fizikalno stanje (Božnar, 2003).

Sladkorji v medu so lahko prebavljivi, saj večina spada med tako imenovane enostavne sladkorje (monosaharide), nekaj pa je tudi disaharidov in polisaharidov. Mešanica glukoze in fruktoze se imenuje invertni ali reducirajoči sladkor in skupaj predstavlja 85-95 % vseh ogljikovih hidratov v medu. Fruktoza suče ravnino analizirane svetlobe v levo, glukoza pa suče ravnino polarizirane svetlobe v desno (Božnar in Senegačnik, 1998; Kasenburger, 2006).

Saharozna je disaharid, ki se v glavnem pridobiva iz sladkornega trsa ali sladkorne pese. Sestavljena je iz ene molekule glukoze in ene molekule fruktoze, ki sta povezani z  $\alpha$ -1,4-glikozidno vezjo. Pri rahlo povečani temperaturi se zaradi povišane aktivnosti encima - diastaze razgradi v glukozo in fruktozo, vendar ne v enakih deležih. Razmerje glavnih sladkorjev v medu je različno in delno odvisno od vrste medu ter učinkovitosti encima invertaze ali saharaze, ki saharozo cepi na fruktozo in glukozo (Božnar in Senegačnik, 1998). V medu iz nektarja je vsebnost invertnega sladkorja večja kot v medu iz mane (Golob in sod., 2008a).

Iz preglednice 4 lahko sklepamo, da največ saharoze vsebuje akacijev med. Povprečne vrednosti pri akacijevem medu so se gibale od 2,05 g/100 g (Devillers in sod., 2004) do

6,13 g/100 g (Popek, 2002). Najnižjo povprečno vsebnost saharoze so določili Persano-Oddo in sod (1995) v kostanjevem medu, in sicer 0,2 g/100 g.

Preglednica 4. Povprečne vrednosti nekaterih fizikalno-kemijskih parametrov

Vrsta medu	Vir	Prolin (mg/kg)	Beljakovine (g/100 g)	Saharoza (g/100 g)	L*	a*	b*	Specifična rotacija
akacijev	4	229	/	2,31	/	/	/	/
	3	/	/	6,13	/	/	/	/
	5	/	/	/	/	/	/	-15,6
	1	222	/	2,1	/	/	/	-16,6
	2	/	/	2,05	/	/	/	/
	6	/	/	/	64,6	-2,82	17,95	/
lipov	4	424	/	0,38	/	/	/	/
	1	352	/	1,2	/	/	/	-12,5
	6	/	/	/	63,24	-3,41	25,74	/
kostanjev	8	839	/	/	/	/	/	/
	1	585	/	0,2	/	/	/	-16,7
	12	/	/	/	/	/	/	-16,11
	2	/	/	0,25	/	/	/	/
	13	/	/	/	39,4	23,76	20,38	/
	11	/	0,17	2,87	/	/	/	/
smrekov	6	/	/	/	48,11	7,66	41,28	/
	6	/	/	/	43,48	9,66	34,98	/
hojev	2	/	/	1,35	/	/	/	/
	1	/	/	/	/	/	/	14
	6	/	/	/	43,17	8,18	34,95	/

/ - ni podatka

Vir: 1 – Persano-Oddo in Piro (2004), 2 – Devillers in sod. (2004), 3 – Popek (2002), 4 – Krauze in Zalewski (1991), 5 – Přidal in Vorlova (2002), 6 – Bertoneclj in sod. (2007), 7 – Čelechovská in Vorlová (2001), 8 – Sanchez-Miret in sod. (2001), 9 – Iglesias in sod. (2004), 10 – Yilmaz in Yavuz (1999), 11 – Kūçük in sod. (2007), 12 – Marini in sod. (2004), 13 – Gonzalez – Miret in sod. (2005)

#### 2.4.7 Specifična rotacija

Dokazano je, da med suče ravnino polarizirane svetlobe v levo ali desno. Ta lastnost je odvisna od sladkorjev v medu, vrste sladkorjev ter relativnih razmerji in je skupna vsem optično aktivnim substancam. Optično aktivne so organske spojine, ki imajo v molekuli enega ali več asimetričnih centrov (Božnar in Senegačnik, 1998).

Za določanje čistosti in koncentracije raztopin optično aktivnih snovi služi polarimetrična metoda. Zasuk linearno polarizirane svetlobe vodnih raztopin sladkorjev podajamo kot specifični kot zasuka. Kot sukanja nihajne ravnine polarizirane svetlobe je odvisen od valovne dolžine svetlobe, dolžine poti žarka, temperature in koncentracije raztopine. Ker je specifični zasuk posameznih sladkorjev poznan, lahko na osnovi kota zasuka določimo vrsto medu in izračunamo koncentracijo sladkorjev (Plestenjak, 1993). Na splošno velja, da je med iz nektarja levosučen, med iz mane pa desnosučen (Golob in sod., 2008a).

#### 2.4.8 Beljakovine in aminokisliline v medu

Anklam (1998) poroča, da je delež beljakovin v medu običajno manjši od 0,5 %. Božnar (2003) navaja, da se vsebnost beljakovin v medu giblje med 0,2 in 0,3 %. Majhne količine beljakovin in proste aminokisliline imajo svoj izvor v nektarju, floemskem soku in proizvajalcih mane, večje pa v cvetnem prahu (Božnar, 2003). V medu je bilo odkritih 11-21 prostih aminokislin. Aminokisliline z nekaterimi sladkorji tvorijo rumene ali rjave spojine (Maillardova reakcija), rezultat tega je verjetno s staranjem pogojeno temnenje medu (Doner, 2003).

Čeprav vsebuje med več različnih aminokislin, je daleč najbolj zastopan prolin, ki predstavlja 50-85 % vseh aminokislin (Belitz in Grosch, 1999). Prolinu, kot glavni aminokislini v medu, pripisujejo sposobnost odstranjevanja prostih radikalov. Analiza vsebnosti prolina je dokaj enostavna, saj skupaj z ninhidrinom tvorita spojino rumene barve, katere koncentracijo določamo spektrofotometrično (Bogdanov in sod., 1997).

Posamezne vrste medu vsebujejo različne količine prolina: najmanj ga vsebuje akacijev med (približno 300 mg/kg) in največ kostanjev med (lahko tudi nad 600 mg/kg), ki slovi tudi po izdatni količini prisotnega cvetnega prahu (Golob in sod., 2008a). Razlike o vsebnosti prolina pa so tudi znotraj vrst. Sanchez-Miret in sod. (2001) navajajo, da je v španskem kostanjevem medu povprečna vsebnost prolina 839 mg/kg. Persano-Oddo in Piro (2004) pa sta določila povprečno vsebnost prolina v kostanjevem medu 585 mg/kg.

#### 2.4.9 Barva medu

Med ima zelo širok barvni spekter, od vodeno bele (akacijev) do temno rjave (smrekov, kostanjev) in skoraj črne (škržatov). Barva svežega medu zavisi od vsebnosti elementov in pigmentov v medu, kot so karoteni, ksantofili, klorofili, antocijani in drugi (Božnar, 1999). Barva je odvisna tudi od količine beljakovin, aminokislin in drugih dušikovih snovi (Golob in sod., 2008a). Temna barva je posledica Maillardove reakcije, kjer reducirajoči sladkorji (glukoza in fruktoza) reagirajo z aminokislinami, pri čemer pa nastanejo rjavordeče obarvani pigmenti (Božnar in Senegačnik, 1998).

Določanje barve živil s pomočjo CIE L\*a\*b\* sistema, kjer se določajo parametri L\*, a\* in b\*, je splošno znano. Parameter L\* določa svetlost, večja kot je njegova vrednost, svetlejša je živilo. Parameter a\* označuje v pozitivnem območju intenziteto rdeče barve, v negativnem pa intenziteto zelene. Parameter b\* predstavlja intenziteto rumene barve v pozitivnem območju in modre v negativnem. Parameter L\* ima vrednost od 0-100, parametra a\* in b\* pa od -120 do 120 (Terrab in sod. 2004).

#### **2.4.10 Neto absorbanca**

Barvo vodnih raztopin medu se lahko meri spektrofotometrično pri določenih valovnih dolžinah. Vsak spektrofotometer je sestavljen iz svetlobnega izvora, monokromatorja, kivete za vzorec in slepi vzorec ter detektorja (Šenk, 2006).

Svetlobni izvor pošilja svetlobo skozi ozko režo v monokromator. Svetlobni žarek pade na konkavno lečo, ki da paralelni svetlobni snop. Ta pade na kvarčno prizmo, kjer svetloba razpade na spekter, ki ga druga konkavna leča fokusira na ozko režo. Valovno dolžino lahko izbiramo z vrtenjem prizme ali rešetke. Celice (kivete) morajo prepuščati svetlobo vseh valovnih dolžin v merjenem območju. Intenziteto prepuščene svetlobe skozi vzorec izmeri detektor, ki pretvori svetlobno energijo v električni signal (Šenk, 2006)

### 3 MATERIAL IN METODE

#### 3.1 VZOREC

V raziskavo smo vključili 121 vzorcev različnih vrst medu (akacijev, lipov, hojev, smrekov, kostanjev) iz različnih predelov Slovenije, letnikov 2004 in 2005. Na podlagi senzorične analize, ki je bila opravljena na Katedri za vrednotenje živil, smo določili tipične predstavnike medu. Pri senzorični analizi so sodelovali vsaj trije preskuševalci. Nadaljnja kemijska analiza (vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina, beljakovin, posameznih elementov, električna prevodnost, vrednost pH, barva ter specifična rotacija) je bila opravljena v okviru različnih diplomskih del, podrobnejši opis je podan v preglednici 6. Plod lastne analize s pomočjo metode TXRF je vsebnost elementov, letnika 2005.

V preglednici 5 so podani tipični predstavniki posameznih vrst medu, ki smo jih vključili v statistično analizo. Vzorce hojevega medu, letnika 2005 nismo imeli, saj čebelarjem zaradi vremenskih razmer ni uspelo točiti čistega hojevega medu.

Preglednica 5. Vrste in letnik medu, število vzorcev in oznake posameznih vzorcev

Vrsta medu	Število vzorcev	Letnik	Oznaka vzorcev
akacijev	33	2004	2, 485, 490, 354, 492, 532, 91, 5, 13, 174, 246, 310, 319, 393, 395, 12
		2005	847, 979, 138, 985, 977, 932, 826, 774, 791, 788, 921, 717, 810, 870, 139, 827, 879
hojev	15	2004	615, 353, 495, 92, 497, 667, 607, 695, 18, 282, 484, 622, 623, 650, 51
kostanjev	27	2004	75, 172, 184, 486, 166, 436, 461, 507, 508, 410, 498, 171
		2005	957, 958, 920, 747, 931, 862, 872, 800, 782, 981, 873, 877, 890, 857, 974
lipov	19	2004	14, 320, 341, 391, 668, 10, 3, 49, 73, 195, 236, 239, 247, 261, 307, 214, 481, 610
		2005	984
smrekov	27	2004	116, 150, 152, 527, 530, 534, 273, 117, 221, 420, 422, 425, 496, 541, 118, 432
		2005	987, 337, 189, 898, 804, 770, 758, 762, 725, 723, 722



### 3.2 FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE

Elemente v medu, letnika 2005, smo s pomočjo metode TXRF določali v okviru te diplomske naloge. Ostali podatki so vir drugih diplomskih del (preglednica 6). S tem smo si zagotovili čim bolj popolne podatke za nadaljnjo statistično obdelavo.

Preglednica 6. Viri podatkov fizikalno-kemijskih parametrov za nadaljnjo statistično obdelavo

Parameter	Leto	Diplomsko delo							
		1	2	3	4	5	6	7	8
voda (g/ 100 g)	2004			A, Ko	L, Sm, H				
	2005				L, Sm, H				
pepel (%)	2004								
	2005								
$\kappa$ (mS/cm)	2004			A, Ko	L, Sm, H				
	2005				L, Sm, H				
kisline (mekv/kg) in pH	2004			A, Ko	L, Sm, H				
	2005				L, Sm, H			A, Sm	
sah (g/100 g)	2004			A, Ko	L, Sm, H				
	2005				L, Sm, H			A, Sm	
specifična rotacija	2004		vse						
	2005		vse						
barva	2004	vse				vse			
	2005					vse			
neto absorbanca	2004					vse			
	2005					vse			
elementi (mg/kg)	2004	vse							
	2005								vse
beljakovine (g/100 g)	2004						vse		
	2005						vse		
prolin (mg/kg)	2004						vse		
	2005						vse		

vse – parametri so bili analizirani v vseh petih vrstah medu (A, L, Ko, Sm, H)

Vir: 1 – Veselič (2006), 2 – Lepen (2007), 3 – Novak (2006), 4 – Lilek (2008), 5 – Šenk (2006), 6 – Golob (2006), 7 – Kasenburger (2006), 8 – Grešak (2008)

Vsi fizikalno-kemijski parametri, ki niso bili določeni v okviru diplomskih del so interni, še ne objavljeni podatki iz laboratorija, katedre za vrednostenje živil.

#### 3.2.1 Določanje vsebnosti elementov z metodo rentgenske fluorescenčne spektroskopije s totalnim odbojem (TXRF) (Golob in sod., 2005)

##### Princip:

Merjenje spektra oddane rentgenske svetlobe pri vzbujanju razredčenega in posušenega vzorca na nosilnem steklu z molibdenovo svetlobo.

##### Aparatura in pribor:

Eksperimentalni sistem je sestavljen iz rentgenske cevi kot izvora rentgenskega sevanja, totalno refleksijskega modula in energijsko disperzijskega rentgenskega spektrometra. Totalno refleksijski modul je sestavljen iz kolimatorja, monokromatorja in nosilca vzorca. Uporabljen rentgenski spektrometer temelji na visoko ločljivostnem polprevodniškem Si(Li) detektorju. Elektronski sistem detektorja sestavljajo: visoko napetostni vir, ojačevalnik, analogno digitalni pretvornik ter večkanalni analizator (MCA).

Avtomatske pipete, nosilna kvarčna stekla.

#### Delovni pogoji:

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

#### Priprava vzorcev za analizo:

- Vzorec: Odtehtamo 0,3 g ( $\pm 0,0001$  g) vzorca medu v 10 mL stekleno čašo in ga raztopimo v dvakrat destilirani vodi, s katero dopolnimo čašo do oznake. Ko se med raztopi, dodamo interni sladkor, 1 mL standardne raztopine galija s koncentracijo 0,01 g/L. Premešamo, odpipetiramo 10  $\mu$ L na nosilno kvarčno steklo in kapljico posušimo pod infrardečo svetilko, da voda odhlapi. Vzorce ohladimo v eksikatorju. Izmerimo spekter rentgenske fluorescenčne svetlobe z metodo TXRF.
- Slepri vzorec: izmerimo spekter čiste glukoze, ki jo pripravimo na enak način kot vzorce medu.

#### Izvedba analize:

Raztopine medu z dodanim internim standardom analiziramo na nosilnih kvarčnih steklih. Izmerimo cel spekter. Meritev spektra vsakega vzorca poteka 5 minut. Določimo homogenost porazdelitve elementov v medu z analizo vzorcev v treh paralelkah, ki so pripravljene iz skupne raztopine enega vzorca.

#### Izračun rezultatov:

Za izračun rezultatov uporabimo računalniški program Quantitative Analysis of Environmental Samples (QAES), ki ga je razvil dr. Peter Kump z Instituta Jožef Stefan. Program kvantitativno ovrednoti vsebnost elementov s primerjavo površin vrhov posameznih elementov v vzorcu in internega standarda. Pri izračunu program upošteva faktor razredčenja, koncentracijo internega standarda glede na odtehto vzorca in sipanje rentgenske fluorescenčne svetlobe. Rezultati za posamezne elemente se izpišejo v g/g vzorca.

Glede na energijo karakterističnega sevanja smo identificirali elemente v vzorcu (kvalitativna analiza), iz intenzitete emitiranega sevanja pa smo določili ustrezno vsebnost elementa v vzorcu (kvantitativna analiza).

### 3.2.2 Določanje vsebnosti vode z ročnim refraktometrom (AOAC 969.38, 1999)

#### Princip:

Metoda temelji na refraktometričnem določanju vsebnosti vode.

#### Pribor:

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

#### Izvedba:

Če je med tekoč, ga pred začetkom analize premešamo s palčko ali pretresemo. Če je med kristaliziran, damo zaprto posodo z vzorcem v sušilnik in segrevamo pri temperaturi 40 °C. Ko se med utekočini, ga hitro ohladimo.

Tako pripravljenemu vzorcu določimo indeks refrakcije pri konstantni temperaturi 20 °C. Upoštevamo tudi morebitno temperaturno korekcijo, če pri analizo sobna temperatura ni točno 20 °C.

### 3.2.3 Določanje električne prevodnosti z laboratorijskim konduktometrom (Kropf in sod., 2008)

#### Princip:

Merjenje električne prevodnosti 20 % vodne raztopine medu (glede ne suho snov v medu) s konduktometrom pri temperaturi 20 °C.

#### Pribor:

- konduktometer, ISKRA, MA 5950
- steklena palčka
- plastična čaša

#### Izvedba:

Odtehta medu je odvisna od količine vode, ki jo med vsebuje. Po določanju vsebnosti vode v medu preračunamo kakšna mora biti odtehta medu, da bo končna raztopina (100 g) vsebovala 20 utežnih % suhe snovi (w/w). S stekleno palčko mešamo, da se med popolnoma raztopi. Konduktometer pred začetkom merjenja umerimo z 0,1 M raztopino kalijevega klorida. Pred merjenjem elektrodo speremo z destilirano vodo in obrišemo do suhega. Elektrodo potopimo v merjeno raztopino in izmerimo električno prevodnost.

#### Rezultat:

Vrednost, ki se prikaže na zaslonu, je električna prevodnost v mS/cm ali v  $\mu$ S/cm, rezultat podamo kot mS/cm.

### 3.2.4 Določanje vsebnosti celokupnega pepela v medu (AOAC 920.181, 1999)

#### Princip:

Suhi sežig vzorca pri temperaturi 600 °C do konstantne teže.

#### Pribor:

- keramični lonček
- električna kuhalna plošča
- žarilna peč

#### Izvedba:

V prežarjen in stehtan keramični lonček odtehtamo 3-5 g vzorca ( $\pm 0,0001$  g) in ga segrevamo na električni kuhalni plošči, dokler večji del vode ne izhlapi. Ostanek žarimo v žarilni peči pri 600 °C do konstantne teže. Ohladimo in tehtamo.

#### Račun:

$$\% \text{ pepela} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \dots(3)$$

$a$  - odtehta vzorca (g)

$b$  - teža pepela (g)

### 3.2.5 Določanje vrednosti pH v medu (Bogdanov in sod., 1997)

#### Princip:

Na pH metru izmerimo pH vrednost vodne raztopine medu.

#### Izvedba:

Odtehtamo 10 g  $\pm 0,01$  g medu, dodamo 25 mL destilirane vode ter s stekleno palčko mešamo, da se ves med raztopi. Na predhodno umerjenem pH-metru takoj izmerimo vrednost pH.

### 3.2.6 Določanje kislosti z AOAC metodo (AOAC 962.19, 1999)

#### Princip:

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

#### Reagenti:

- 0,05 M NaOH
- 0,05 M HCl

Pribor:

- čaša
- magnetno mešalo
- pH meter

Izvedba:

- Vzorec: V čašo odtehtamo  $10 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  vzorca in ga raztopimo v 75 mL destilirane vode, dodamo magnet in na magnetnem mešalu mešamo ves čas titracije. Po kalibraciji pH metra potopimo elektrode pH metra v raztopino in zabeležimo pH vrednost. Temu sledi titracija z 0,05 M NaOH do pH 8,5. Nato dodamo 10 mL 0,05 M NaOH in titriramo z 0,05 M HCl do pH 8,3.
- Slepi vzorec: 85 mL destilirane vode titriramo z 0,05 M NaOH do pH 8,5.

Račun:

Kislost izrazimo kot miliekvivalent/kg vzorca:

- Proste kisline (PK):

$$PK = (a-b) \cdot c_{(NaOH)} \cdot 100 \quad \dots(4)$$

$a$  - mL 0,05 M NaOH pri 1. titraciji vzorca,

$b$  - mL 0,05 M NaOH pri titraciji slepega vzorca,

$c_{(NaOH)}$  - točna koncentracija NaOH.

- Laktoni (L):

$$L = (10 \text{ mL } 0,05 \text{ M HCl pri 2. titraciji vzorca}) \cdot c_{(NaOH)} \cdot 100 \quad \dots(5)$$

- Skupne kisline (SK):

$$SK = PK + L \quad \dots(6)$$

### 3.2.7 Polarimetrično določanje vsebnosti saharoze v medu (Plestenjak in Golob, 2000)

Princip

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

Reagenti:

- Aluminijeva kaša: pripravimo nasičeno vodno raztopino  $AlCl_3$  ali  $Al(SO_4)_3$ , oborimo s konc.  $NH_3$ , filtriramo, filtrat spiramo z destilirano vodo, dokler reakcija na  $Cl^-$  ali  $SO_4^-$  ni

negativna (dokaz z dodatkom  $\text{AgNO}_3$  oz.  $\text{BaCl}_2$ ). Aluminijsko kašo speremo s filtrirnega papirja v steklenico s toliko destilirane vode, da dobimo suspenzijo.

- Koncentrirana HCl,
- 8 M NaOH.

#### Izvedba:

Pripravimo osnovno raztopino: 50 g medu raztopimo v 250 mL destilirane vode.

- Določanje direktnega sladkorja – pred inverzijo: V 100 mL merilno bučko odpipetiramo 50 mL osnovne raztopine medu, dodamo 3 mL aluminijske kaše, dopolnimo do 100 mL, premešamo in prefiltriramo skozi filtrirni papir z oznako modri trak ter nato polatimetriramo v območju 175-180 stopinj.
- Določanje celokupnega sladkorja – po inverziji: V 100 mL merilno bučko odpipetiramo 50 mL osnovne raztopine medu, dodamo 25 mL destilirane vode ter 5 mL konc. HCl. Postavimo za 5 minut v termostat na temperaturo 67-70 °C. Hitro ohladimo pod tekočo vodo, nevtraliziramo z 8 M NaOH ob prisotnosti lakmus papirja. Dodamo 3 mL aluminijske kaše in dopolnimo z destilirano vodo do 100 mL. Premešamo, prefiltriramo skozi filtrirni papir z oznako modri trak in polarimetriramo v istem območju.

#### Račun:

$$\% \text{ saharoze} = (\text{kot zasuka pred inverzijo} - \text{kot zasuka po inverziji}) \cdot 5,725 \quad \dots(7)$$

### **3.2.8 Določanje vsebnosti prolina z Oughovo fotometrično metodo, prilagojeno po Bogdanovu (1997)**

#### Princip:

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:

- 3 % raztopina ninhidrina: 3,0 g ninhidrina raztopimo v 100 mL etilenglikolmonometil etra. Raztopino hranimo v temi (obstočnost 1 teden).
- L (-) prolin: vakuumsko osušen prolin hranimo do uporabe v eksikatorju.
  - a) Standardna raztopina prolina (0,8 mg/mL): 40 mg vakuumsko osušenega prolina, do uporabe hranjenega v eksikatorju, razredčimo z destilirano vodo do volumna 50 mL. Pripravljamo ga tedensko in do uporabe hranimo v hladilniku.
  - b) Delovna raztopina prolina (0,032 mg/mL): 1 mL standardne raztopine prolina z destilirano vodo razredčimo do volumna 25 mL. Vsak dan pripravljamo svežo delovno raztopino.

- Izopropanol (2-propanol): Izopropanol razredčimo z destilirano vodo v enakem razmerju (1:1).
- Mravljinčna kislina (HCOOH): 98 – 100 % mravljinčna kislina

Aparatura:

Meritve smo opravili na spektrofotometru Cecil CE 2021 pri valovni dolžini 510 nm.

Izvedba:

- Priprava raztopine vzorca medu: 2,5 g medu odtehtamo v čašo, dodamo približno 10 mL destilirane vode ter vzorec kvantitativno prenesemo v 50 mL bučko. Bučko dopolnimo z destilirano vodo do oznake in vsebino dobro pretresemo.
- Določanje: V dve epruveti odpipetiramo 0,5 mL raztopine vzorca medu, v drugi dve epruveti 0,5 mL destilirane vode (slepi vzorec) in v tri epruvete 0,5 mL standardne raztopine prolina. V vsako epruveto dodamo 1 mL mravljične kisline ter 1 mL raztopine ninhidrina. Dobro zapremo in 15 minut mešamo na stresalniku. Temu sledi 15 minutno termostatiranje v vreli vodni kopeli, nato še 10 min pri temperaturi 70 °C. Po dodatku 5 mL raztopine izopropanola, epruvete ponovno zapremo in pustimo na sobni temperaturi. Po 45 minutah merimo absorbanco pri valovni dolžini 510 nm, v kivetah širine 1 cm.

Račun:

Rezultat je podan kot masni delež – mg prolina/kg medu, kar izračunamo po enačbi (8):

$$\text{proltn} \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{A_{\text{vz}} \cdot E_{\text{st}}}{A_{\text{st}} \cdot E_{\text{vz}}} \cdot R \quad \dots(8)$$

$A_{\text{vz}}$  - izmerjena absorbanca raztopine vzorca,

$A_{\text{st}}$  - izmerjena absorbanca standardne raztopine prolina,

$E_1$  - miligrami prolina za pripravo standardne raztopine prolina (40 mg v 50 mL),

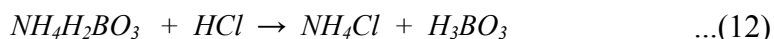
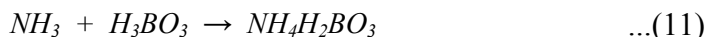
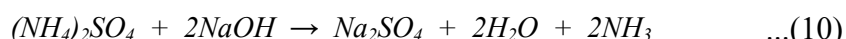
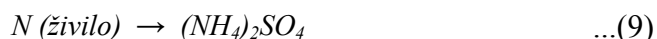
$E_2$  - grammi medu za pripravo raztopine vzorca (2,5 g v 50 mL).

**3.2.9 Določanje skupnih beljakovin z metodo po Kjeldahlu (Golob, 2006)**Princip:

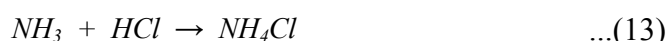
Metoda temelji na posrednem določanju beljakovin preko dušika, ob upoštevanju, da je ves dušik, prisoten v medu, beljakovinski. Za preračunavanje dušika v beljakovine uporabljamo ustrezne empirične faktorje.

Vzorec pred analizo razklopimo z mokrim sežigom s pomočjo kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), katalizatorja in visoke temperature. Z destilacijo z vodno paro ob dodatku močne baze sprostimo amonijak ( $\text{NH}_3$ ), ki ga lovimo v prebitek borne kisline in nato nastali amonijev borat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ ) titriramo s standardno klorovodikovo kislino (HCl).

Kemizem:



Če enačbi (11) in (12) združimo dobimo:



Iz enačbe (13) sledi:

1 mol HCl = 1 mol N = 14 g N

1 mmol 0,1 M HCl = 0,0014 g N

#### Reagenti:

- koncentrirana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- katalizator Kjeltabs Cu / 3,5 (305 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 g CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O)
- nasičena raztopina borne kisline H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (približno 3 %)
- 30 % raztopina NaOH
- 0,1 M HCl

#### Aparatura in pribor:

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

#### Izvedba analize:

Delo razdelimo na štiri faze:

- Priprava vzorca: V čašo odtehtamo ( $3 \pm 0,0001$ ) g vzorca medu, ga raztopimo v približno 10 mL destilirane vode in kvantitativno prenesemo v sežigno epruveto. Sežigne epruvete postavimo v stojalo ter nepokrite prenesemo v blok za razklop vzorca in pri nizki temperaturi peči odparimo večji del v začetku dodane vode. V nasprotnem primeru bi presežek vode lahko povzročal nekontrolirano penjenje med mokrim sežigom. V blok za razklop lahko postavimo največ 6 sežignih epruвет. Ker vsak vzorec analiziramo v dveh vzorednih določitvah, lahko mokri sežig opravimo na 3 vzorcih medu hkrati.
- Mokri sežig pripravljenega homogeniziranega vzorca (razklop): Po odparevanju v vsako sežigno epruveto dodamo 1,5 tabletko bakrovega katalizatorja in 20 mL koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Epruvete pokrijemo s steklenimi zvonci in postavimo v ogreto enoto za razklop



(Digestion Unit), kjer je temperatura 370 °C. Z vodno črpalko odvajamo zdravju škodljive hlape prek enote imenovane Scrubber, kjer se del hlapov utekočini, preostanek pa nevtralizira v približno 15 % raztopini NaOH in končno vodi preko aktivnega oglja. Sežig je opravljen v približno 1 uri oziroma takrat ko se vsebina v epruveti preneha peniti in postane bistro zelena.

- Destilacija: Vzorec v epruveti ohladimo na sobno temperaturo. Epruveto vstavimo v destilacijsko enoto (Destillation Unit), kjer poteče doziranje 50 mL destilirane vode in 70 mL baze (NaOH) v vzorec. V destilacijsko podložko se dozira 60 mL borove kisline ( $H_3BO_3$ ). Nato se začne dovajati para v vzorec. Destilacija traja 4 minute.
- Titracija: Raztopino nastalega amonborata v predložki titriramo z 0,1 M HCl do vrednosti pH 4,65. Titracija poteče avtomatsko po vnosu odtehte vzorca (podano v mg) v titracijsko enoto (Titrino). V končni točki titracije se zabeleži poraba kisline, iz katere se izračuna % dušika v vzorcu ter % beljakovin v vzorcu. V primeru medu se uporabi splošni empirični faktor za preračun dušika v beljakovine, ki je enak 6,25.

Račun:

$$\text{vsebnost beljakovin} = \frac{1,4 \cdot V_{0,1 \text{ M HCl}}}{m_{\text{dušika}}} \cdot 100 \cdot 6,25 \quad (\text{g}/100) \quad \dots(14)$$

$V_{\text{HCl}}$  (mL) - poraba 0,1 M HCl,

faktor 1,4 - ekvivalent (1 mL 0,1 M HCl 1,4 mg N),

faktor 6,25 - splošni empirični faktor za preračun N v beljakovine.

### 3.2.10 Merjenje barve

Princip:

Merjenje barve s kromametrom Minolta CR-200B, ki vključuje računalnik DATA DP 100 in CIE 1976 – L\*, a\*, b\* sistem.

Aparatura:

Aparat je sestavljen iz merilne glave in mikroprocesorske podatkovne enote. V merilni glavi sta dva izvora svetlobe - ksenonova in pulzirajoča svetilka, ki dajeta svetlobo sestavljeno iz enakih delov rdeče, modre in zelene barve. Snop svetlobe iz teh dveh izvorov pada pod kotom 45 ° na vzorec. Svetloba enake dolžine, kot je valovna dolžina barv vzorca, se od vzorca odbije in pod kotom 180 ° pada na optično fotosprejemno ploščo. Ta plošča vsebuje tri spektralne filtre X, Y, Z. Za to ploščo so trije sprejemniki ali senzorji. Vrednost izmerjenega signala iz merilne glave se ojača in digitalizira. Računalnik nam poda rezultat v L\*, a\* in b\* koordinatah, ki so v direktni odvisnosti od vrednosti X, Y in Z. Pred merjenjem kromameter umerimo na beli standard ( $Y_n=93,8$ ,  $X_n=0,3134$ ,  $Z_n=0,3208$ ) (Brücker, 1984; Gonzales in sod., 1999).

#### Izvedba analize:

Plastične prozorne petrijevke premera 7 cm in debeline 0,8 cm napolnimo z medom. Če je med kristaliziran, ga predhodno utekočinimo v sušilniku pri 40 °C. Petrijevko pokrijemo s pokrovom in nanjo nastavimo merilno glavo kromametra Minolta CR-200B ter na računalniku odčitamo  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$  vrednosti za posamezne vzorce medu.

### **3.2.11 Merjenje specifičnega kota zasuka medu s polarimetrom (Junk in Pancoast, 1973)**

#### Princip:

Specifični kot zasuka –  $[\alpha]_D^{20}$  je kot zasuka linearno polarizirane svetlobe pri valovni dolžini natrijeve D linije pri 20 °C vodne raztopine, v 2 dm cevi polarimetra, ki vsebuje v g/100 mL vzorca.

Rotacijo merimo s polarimetrom, v čisti, prefiltrirani vodni raztopini. Vrednost meritve se nanaša na sladkorno sestavo raztopine.

#### Aparatura:

Polarimeter: svetlobni vir (natrijeva svetilka), dva polarizacijska filtra, 2 dm dolga polarizacijska cev.

#### Pribor:

- čaše in erlenmajerice
- merilne bučke
- liji
- filtrirni papir (modri trak)
- pipete

#### Reagenti:

- Carrezova raztopina I: 10,6 g kalijevega fero cianida ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ) raztopimo v destilirani vodi in dopolnimo do 100 mL.
- Carrezova raztopina II: 24 g cinkovega acetata ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) raztopimo v destilirani vodi, dodamo 3 g led očetne raztopine in dopolnimo z destilirano vodo do 100 mL.

#### Priprava vzorca:

Odtehtamo  $6,0 \pm 0,1$  g vzorca medu (to ustreza približno 5 g suhe snovi) v 50 mL stekleno čašo in ga raztopimo v destilirani vodi. Ko se med raztopi ga kvantitativno prenesemo v 50 mL merilno bučko, dodamo 5 mL Carrezove raztopine I in temeljito mešamo 30 s. Nato dodamo Carrezovo raztopino II, ponovno mešamo 30 s in z destilirano vodo dopolnimo do oznake. Tako pripravljeno raztopino pustimo stati 24 ur.

Izvedba analize:

Naslednji dan raztopino prefiltriramo skozi filtrirni papir. Prve mL filtrata zavržemo. Preostali bistri filtrat polarimetriramo pri 20 °C v 2 dm cevi polarimetra ter izmerimo kot zasuka.

Izračun:

Za izračun rezultatov uporabimo enačbo specifičnega kota zasuka (15), ki kvantitativno ovrednoti vsebnost sladkorja v raztopini.

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c} \quad \dots(15)$$

Kjer je  $\alpha$  izmerjeni kot zasuka linearno polarizirane svetlobe v kotnih stopinjah (°),  $l$  je dolžina polarimetrične cevi oz. dolžina poti žarka v dm,  $c$  pa koncentracija raztopine v g/100 mL.

**3.2.12 Spektrofotometrično določanje barve (Beretta in sod., 2005)**Princip:

Vodne raztopine medu absorbirajo največ svetlobe pri določenih valovnih dolžinah.

Aparatura:

Meritve so bile opravljene na spektrofotometru Cecil CE 2021, pri valovnih dolžinah 450 in 720 nm.

Izvedba:

Pripravimo 50 % raztopino posameznega vzorca medu (w/w) in jo filtriramo preko filtrega papirja z oznako modri trak. Filtratu izmerimo absorbenco pri dveh valovnih dolžinah, 450 in 720 nm. Vrednosti izračunanih razlik absorbance (t.i. neto absorbance) nato pomnožimo s tisoč.

**3.3 STATISTIČNA OBDELAVA PODATKOV**

Statistika je veda, ki kvantitativno proučuje masovne pojave v naravi in družbi ter tako z metodami, ki so njej lastne, odkriva zakonitosti teh pojavov. Posamezne veje znanosti pogosto te metode močno prilagodijo svojim specifičnim problemom in včasih terjajo celo razvoj specifičnih statističnih metod. Pomemben del statistike je, ko na podlagi podatkov, pridobljenih na vzorcu, sklepamo o splošnih zakonitostih (Adamič, 1989).

Dobljene podatke smo statistično obdelali s pomočjo programskega paketa SPSS 15.0 in jih ovrednotili z naslednjimi statističnimi parametri:

- aritmetično sredino – povprečje ( $\bar{x}$ ),
- mediano,

- standardnim odklonom (*SD*),
- koeficientom variacije (*KV*),
- Levenovim testom homogenosti variance,
- analizo variance – ANOVA,
- Duncanovim testom,
- Studentovim t-testom,
- Kruskal-Wallisovim testom,
- Perasonovim koeficientom korelacije (*r*),
- PCA.

### 3.3.1 Enovzorčna analiza

Pri enovzorčni analizi obravnavamo statistične parametre znotraj posameznih statističnih vzorcev, kar v našem primeru pomeni znotraj vrst medu.

#### 3.3.1.1 Srednje vrednosti

V statistiki je pomembno ugotoviti, okrog katerega središča se goste vrednosti spremenljivke posameznih enot, ker lahko s to vrednostjo predpostavimo celotno populacijo ali vzorec.

##### 3.3.1.1.1 Aritmetična sredina ( $\bar{x}$ )

Od srednjih vrednosti najpogosteje uporabljamo aritmetično sredino ali povprečje. Dobimo jo tako, da seštejemo vrednosti spremenljivke vseh enot ( $x_i$ ) in vsoto delimo s številom enot ( $n$ ) (enačba 16). Aritmetična sredina predstavlja težišče podatkov, saj je vsota odklonov posameznih vrednosti spremenljivke od povprečja navzgor enaka vsoti odklonov navzdol. Zato je vsota vseh odklonov od aritmetične sredine vedno enaka nič.

Aritmetična sredina je tudi eden od parametrov Gaussove ali normalne porazdelitve, na kateri temelji velik del statističnih metod (Adamič, 1989).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \dots(16)$$

##### 3.3.1.1.2 Mediana (Me) in kvantili

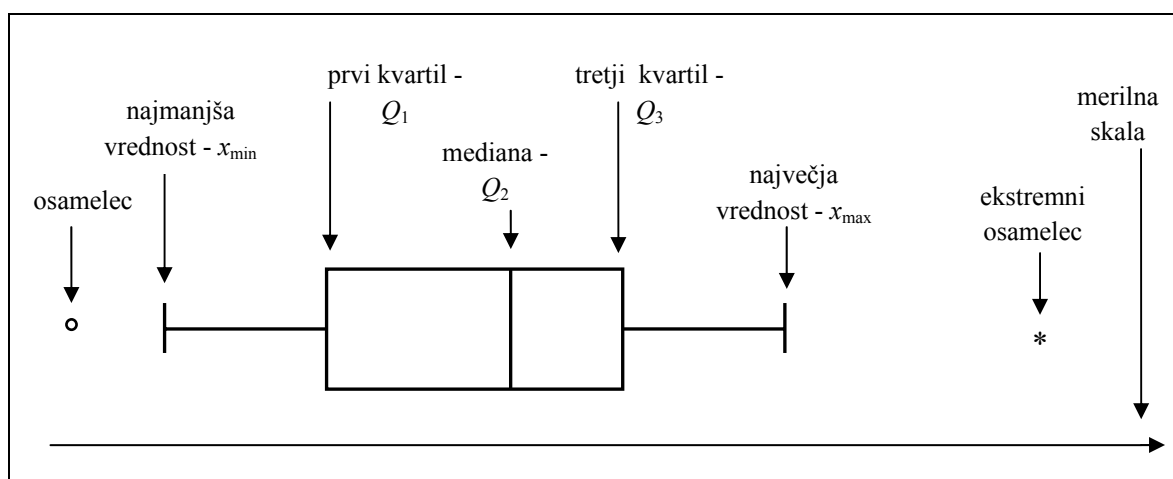
Mediana ali centralna vrednost je tista vrednost spremenljivke, od katere ima polovica enot manjše, polovica pa večje vrednosti spremenljivke. Mediano lahko izračunamo ali pa jo določimo s pomočjo ranžirne vrste (po velikosti urejene vrednosti od najmanjše do

največje). Če je število enot liho, je mediana enaka vrednosti srednje enote v ranžirni vrsti, če pa je število enot sodo, je mediana povprečje srednjega para podatkov (Adamič, 1989).

Pri statističnem sklepanju je v splošnem mediana manjšega pomena kot aritmetična sredina, saj ni povezana z nobeno teoretično porazdelitvijo. Kljub temu pa je lahko v nekaterih primerih zelo uporabna srednja vrednost in bolje predstavlja statistično maso kot aritmetična sredina (Adamič, 1989).

Kvartilni razmiki, v katerih se nahaja določen odstotek vseh analiziranih podatkov, so neparametrično merilo razpršenosti podatkov okoli mediane. Mejne vrednosti, ki ločujejo posamezne kvartilne razmike imenujemo kvantili. Glede na to, na kolikšne dele razdeli kvartil kvartilno vrsto, ločimo kvartile, decile, centile (Košmelj, 2007).

Zelo ilustrativen grafičen prikaz (slika 2) porazdelitve številskih podatkov, ki temelji ravno na kvartilih in mediani kot srednji vrednosti, je okvir z ročaji (angl. box plot). Spodnji ročaj določata najmanjša vrednost ( $x_{\min}$ ) in prvi kvartil ( $Q_1$ ), zgornji ročaj pa določata tretji kvartil ( $Q_3$ ) in največja vrednost ( $x_{\max}$ ). Okvir določata prvi in tretji kvartil, prečka okvirja pa je enaka vrednosti drugega kvartila ( $Q_2$ ) oziroma mediane. Osamelci so vrednosti, ki bistveno odstopajo od večine ostalih vrednosti. Kot osamelec opredelimo vrednost, ki je izven intervala ( $Q_1 - 1,5 \cdot Q$ ,  $Q_3 + 1,5 \cdot Q$ ), pri čemer je  $Q$  kvartilni razmik. Ekstremni osamelec je osamelec, ki je izven intervala  $Q_1 - 3 \cdot Q$ ,  $Q_3 + 3 \cdot Q$  (Košmelj, 2007).



Slika 2. Ilustrativen prikaz okvirja z ročaji.

### 3.3.1.2 Mere za variiranje in razpršenost

Pri statistični analizi želimo tudi vedeti, koliko posamezni podatki odstopajo od srednje vrednosti. Srednja vrednost je toliko bolj reprezentativna, kolikor manjše je variiranje. K variiranju podatkov navadno vpliva več vrst dejavnikov, npr. napake pri meritvah ... Dve pomembni meri za variiranje sta standardni odklon ( $SD$ ) in koeficient variabilnosti ( $KV$ ) (Adamič, 1989).

### 3.3.1.2.1 Varianca in standardni odklon

Varianca ( $s^2$ ) je povprečje kvadratov odklonov posameznih vrednosti od aritmetične sredine, izračunamo jo po enačbi (17). Za statistično analizo podatkov je zelo pomembna, kot opisni parameter pa manj, saj kvadrat merske enote spremenljivke pogosto nima pravega smisla. Poleg tega se variance grafično ne da predstaviti.

Zato se kot opisni parameter variacije bolj uporablja kvadratni koren variance, ki se imenuje standardna deviacija ali standardni odklon ( $SD$ ). Izračun  $SD$  je prikazan v enačbi (18) (Adamič, 1989).

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \dots(17)$$

$$SD = s = \sqrt{s^2} \quad \dots(18)$$

### 3.3.1.2.2 Koeficient variabilnosti

Koeficient variabilnosti ( $KV$ ) uporabimo, kadar želimo primerjati variiranje različnih spremenljivk, ki so med seboj v vsebinski zvezi. V tem primeru po navadi ne moremo primerjati absolutnih mer variacije, ker imajo spremenljivke različne enote mere ali, ker imajo spremenljivke zelo različne vrednosti podatkov z istimi enotami mere. Primerjamo lahko le relativno variiranje, ki ga podajamo z variacijskim koeficientom. Izračunamo ga tako, da standardno deviacijo delimo z aritmetično sredino istega vzorca in  $KV$  izrazimo kot odstotek. Izračun  $KV$  je prikazan v enačbi (19) (Adamič, 1989).

$$KV [\%] = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \dots(19)$$

## 3.3.2 Dvovzorčna analiza

Medsebojno zvezo dveh spremenljivk ( $x$  in  $y$ ) preučujemo z metodo korelacije in regresije. Na ta način ugotavljamo odnos med dvema spremenljivkama, ali obstaja povezanost med spremenljivkama in kakšne vrste je, ali pa poizkušamo na osnovi ene spremenljivke napovedati vrednost druge. Za statistično analizo povezanosti dveh spremenljivk uporabljamo metodo regresije in metodo korelacije (Adamič, 1998).

Korelacija je statistična metoda, ki obe spremenljivki obravnava kot neodvisni. Obe sta naključni in odvisni od napak pri merjenju, na obe delujejo biološki in drugi dejavniki variabilnosti. Korelacija se razlikuje glede na smer povezanosti in zato govorimo o pozitivni in o negativni korelaciji, o veliki ali o majhni korelaciji, ali pa le-ta sploh ne

obstaja. Korelacijo opisujejo različni koeficienti korelacije, med katerimi je tudi Pearsonov koeficient korelacije ( $r$ ) (Adamič, 1989).

### 3.3.2.1 Koeficient korelacije po Pearsonu

Pearsonov koeficient korelacije ( $r$ ) je merilo linearne povezanosti dveh številskih spremenljivk, ki sta naključni, med seboj povezani, vendar ne nujno odvisni ena od druge. Označujemo ga z  $r$  in je enak razmerju med kovarianco ( $C_{xy}$ ) in zmnožkom standardnih deviacij za obe spremenljivki  $x$  in  $y$  ( $s_x$  in  $s_y$ ):

$$r = \frac{C_{xy}}{s_x \cdot s_y} \quad \dots(20)$$

Kovarianca ( $C_{xy}$ ) je povprečen produkt odklonov dveh naključnih spremenljivk od njihovih povprečji in predstavlja varianco podatkov zaradi korelacije. Računamo jo po enačbi (21).

$$C_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})] \quad \dots(21)$$

Koeficient korelacije po Pearsonu ima lahko vse vrednosti med -1 in +1. Pozitivne vrednosti koeficienta pomenijo, da vrednost ene spremenljivke narašča z vrednostjo druge, negativne pa, da vrednost ene spremenljivke raste, druge pa pada. Vrednost +1 pomeni maksimalno pozitivno korelacijo, vrednost -1 predstavlja maksimalno negativno korelacijo in vrednost 0 nakazuje, da med obema spremenljivkama ni nobene povezanosti (Adamič, 1989).

Na osnovi velikosti koeficienta korelacije lahko sklepamo le o tem, kako močna je povezava med statističnimi enotami, nič pa nam ne pove, ali je povezava značilna. Kadar je vrednost koeficienta korelacije nad 0,7 pomeni da je povezanost močna.

### 3.3.2.2 Koeficient determinacije

Regresijski model je lahko boljši ali slabši. Koeficient determinacije ( $r^2$ ) je ena izmed najenostavnejših mer, ki vrednoti kakovost regresijskega modela. Izraža delež variance odvisne številske spremenljivke ( $y$ ), ki je pojasnjen z regresijskim modelom ene ali več neodvisnih spremenljivk ( $x$ ) (Košmelj, 2007). Koeficient determinacije ( $r^2$ ) je kvadrat Pearsonovega koeficienta korelacije ( $r$ ).

Povezava med dvema obravnavanima spremenljivkama je močna, ko je koeficient determinacije večji od 0,5.

### 3.3.3 Večvzorčna analiza

Statistične metode temeljijo na postavljanju, preverjanju, sprejemanju ali zavračanju domnev. Po izbrani metodi, jasno postavimo osnovno (alternativno) domnevo ( $H_1$ ), ki v splošnem pravi, da se preiskovane vrednosti med seboj statistično značilno razlikujejo. Le-tej priredimo nasprotno, ničelno domnevo ( $H_0$ ), ki trdi, da razlik ni ali pa so zgolj naključne. Ker si osnovna in ničelna domneva nasprotujeta, ima zavrnitev ničelne domneve za posledico sprejetje osnovne domneve. Pred preverjanjem domnev določimo kritično oziroma zgornjo mejo tveganja ( $\alpha$ ), pri kateri bomo zavrnili ničelno domnevo.

V biostatistiki so najpogosteje izbrane vrednosti 0,05, 0,01 ali 0,001 kot zgornje meje tveganja, pri katerih zavržemo ničelno domnevo. Glede na te meje govorimo tudi o 5 %, 1 % in 0,1 % stopnji značilnosti rezultatov. Nato za podatke, ki jih želimo analizirati, izberemo ustrezen statistični test. Če je izračunana vrednost izraza manjša od kritične vrednosti, ki jo pri izbrani stopnji tveganja in številu prostostnih stopinj odčitamo iz ustrezne statistične preglednice, zavrnemo ničelno domnevo in sprejmemo osnovno. V nasprotnem primeru, ničelne domneve ne moremo zavrniti in osnovne ne moremo sprejeti (Adamič, 1989).

#### 3.3.3.1 Parametrični in neparametrični testi

Večina statističnih metod temelji na nekaterih predpostavkah v zvezi s porazdelitvijo populacije. Tako npr. pogosto predpostavljamo, da je vzorec vzet iz približno normalno porazdeljene populacije. Nato s statistično metodo preskušamo domnevo o povprečju ali o varianci te populacije. Ker preverjamo domneve o parametrih populacije jih imenujemo parametrične metode. Pomanjkljivost parametričnih testov je predvsem v tem, da je po navadi predpostavka o normalni porazdelitvi populacije le slabo utemeljena. Negotovost in možnost napake, ki izvira iz tega, sta lahko precejšnji. Po drugi strani pa imajo parametrične metode večjo moč odkrivanja statističnih značilnosti in so primernejše za analizo podatkov, ki zahtevajo več vzorcev ali skupin (Adamič, 1989).

Hitrejša in preprostejša računanja, nam omogočajo vse bolj uveljavljeni neparametrični testi, ki ne temeljijo na predpostavki o normalni ali drugačni porazdelitvi populacije. Slednji so tudi manj občutljivi, kar pomeni večjo verjetnost, da bo statistična značilnost nekega rezultata ostala neodkrita. Glavna prednost neparametričnih testov je v njihovi občutljivosti za obliko porazdelitve populacije. Poleg tega lahko z neparametričnimi testi analiziramo podatke, kjer spremenljivke sploh niso kvantitativne, saj zadostuje, da so spremenljivke ordinalnega značaja in da jih lahko rangiramo. Pomanjkljivost teh testov pa je v tem, da je njihova moč manjša kot moč parametričnih testov, kar pomeni večjo verjetnost, da bo statistična značilnost nekega rezultata ostala neodkrita (Adamič, 1989).

#### 3.3.3.2 Levenov test homogenosti variance



Pri Levenovem testu iz vsakega vzorca zgradimo nov vzorec, v katerem so združene absolutne vrednosti odmikov od povprečne vrednosti opazovanega vzorca. Na tako dobljenih novih vzorcih, ki opisujejo disperzije statističnih enot znotraj posameznih vzorcev, izvedemo analizo variance, s katero preverimo homogenost varianc neodvisnih vzorcev. Osnovna domneva (prikazana z enačbo 23) pri Levenovem testu pravi, da med vsaj enim parom varianc obstaja statistično značilna razlika, ničelna (prikazana z enačbo 22) pa, da razlik med variancama ni:

$$H_0: \sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_n \quad \dots(22)$$

$$H_1: \sigma_1 \neq \sigma_2 \quad \dots(23)$$

Stopnja značilnosti (signifikanca) (*Sig*), ki nam jo vrne test, pove, katera izmed domnev je prava. Stopnja značilnosti, ki je manjša od stopnje tveganja 0,05 vodi k sprejetju osnovne domneve, vrednost večja od 0,05 pa k potrditvi ničelne. Ničelna domneva je tista, ki si jo v danem trenutku želimo, saj pomeni, da smemo vzorce medsebojno primerjati z dejansko analizo variance, ki sledi (Golob, 2006).

Omenjeni test je uporaben tudi, kadar za obravnavano spremenljivko ne moremo privzeti normalne porazdelitve, saj je ta test manj občutljiv na morebitno odstopanje podatkov od normalne porazdelitve (Košmelj in Kastelec, 2003).

### 3.3.3.3 ANOVA – Analiza variance

Analiza variance je parametrična metoda, ki temelji na dejstvu, da so porazdelitve vzorcev ene statistične spremenljivke normalne in da se variance statističnih vzorcev med seboj statistično ne razlikujejo. Enakost varianc med vzorci imenujemo tudi homogenost varianc in jo predhodno preverimo z Levenovim testom (Adamič, 1989).

Bistvo analize variance je v tem, da celotno varianco vseh enot iz vseh vzorcev razstavimo na komponente, iz katerih je sestavljena, t.j. na varianco enot v vsaki posamezni skupini ali vzorcu in na varianco med temi skupinami (Adamič, 1989).

Ničelna domneva (enačba 22) trdi, da vsi vzorci izhajajo iz populacije z enakimi povprečji, in da varianca med skupinami ni večja od variance znotraj teh skupin. Osnovna (enačba 23) pa, da med opazovanimi statističnimi vzorci obstajata vsaj dva, katerih povprečji se statistično značilno razlikujeta. Kadar je stopnja značilnosti manjša od 0,05, sklepamo, da vzorci pripadajo različnim populacijam oziroma, da med statističnimi vzorci obstaja vsaj en par, ki ima različni povprečji. S tem je zavržena ničelna hipoteza, ki pravi, da razlike ne obstajajo (Adamič, 1989).

*Duncanov test*

Duncanov test je zaključni ali posthoc test, namenjen analizi večjega števila vzorcev, za katere je znano, da so homogeni (kar preverimo z Levenovim testom), a ne pripadajo isti populaciji (kar preverimo s testom ANOVA). Razlikovanje vzorcev je osnovano na večkratnem preizkušanju variacijskih razmikov. Stopnja značilnosti (signifikanca) temelji na številu neodvisnih primerjav med aritmetičnimi sredinami. S pomočjo tega testa razdelimo posamezne vzorce v več podskupin, v katerih se vzorci glede na opazovano statistično spremenljivko statistično značilno ne razlikujejo (Adamič, 1989).

## 3.3.3.4 Studentov t-test

Kadar primerjamo dva majhna vzorca, nam standardni odklon vzorcev postane nezanesljiv cenilec za standardni odklon populacije. Preskus domneve o razlikah med njunima povprečjema zato ne more temeljiti na normalni porazdelitvi, ampak na porazdelitvi t. V tem primeru t-test sloni še na dodatni predpostavki. Računati je namreč treba skupen standardni odklon za oba vzorca, to pa smemo storiti le, če se varianci obeh vzorcev med seboj ne razlikujeta (Adamič, 1989).

Pri preskušanju ničelne domneve o razliki med povprečjema dveh majhnih neodvisnih vzorcev uporabljamo enačbo (24), kjer je  $s_s$  skupen standardni odklon za oba vzorca,  $n_1$  je število enot v prvem vzorcu,  $n_2$  je število enot v drugem vzorcu,  $\bar{x}_1$  je povprečna vrednost prvega vzorca,  $\bar{x}_2$  pa povprečna vrednost drugega vzorca (Adamič, 1998).

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_s \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \dots(24)$$

## 3.3.3.5 Kruskal-Wallisov test

Za večvzorčno analizo enega samega faktorja lahko uporabimo tudi neparametrični Kruskal-Wallisov test. Pri omenjenem testu izhajamo iz predpostavke, da imamo  $n$  neodvisnih vzorcev, za katere želimo ugotoviti, če obstajajo med njimi značilne razlike. Uporabljamo ga lahko tudi, kadar podatki ne izvirajo iz normalno distributivne populacije ali kadar variance vzorcev niso homogene (Kazmier, 1988).

Kruskal-Wallisov test je neparametrični test s prednostmi in pomanjkljivostmi te skupine testov, ki so opisane v 3.3.3.1 poglavju. Pri izvedbi testa vse podatke rangiramo ne glede na to, iz katere skupine je posamezna enota. Range vsake skupine seštejemo in vnesemo v enačbo (25). Če so vzorci dovolj veliki, t.j. večji kot po pet enot, postane porazdelitev H zelo podobna porazdelitvi hi-kvadrat (Adamič, 1989).

Podobno kot pri analizi variance tudi pri tem testu ne moremo trditi, katere skupine se med seboj razlikujejo in katere ne. Test kaže le na značilnost razlike med vsemi skupinami (Adamič, 1989).

$$H = \frac{12}{n \cdot (n+1)} \cdot \sum \frac{T_v^2}{n_v} - 3 \cdot (n+1) \quad \dots(25)$$

$n$  je število vseh enot,  $n_v$  je število enot v posameznem vzorcu in  $T_v$  je vsota rangov v posameznem vzorcu.

### 3.3.4 Metoda glavnih komponent (PCA)

Metoda glavnih komponent (angl. Principal component analysis – PCA) je ena najpogosteje uporabljenih multivariatnih metod. Temeljni namen metode je skrčenje količine podatkov in razlaga vsebine proučevanega pojava. V splošnem je potrebno  $p$  glavnih komponent za predstavitev celotne variabilnosti prvotne množice spremenljivk ( $n$  večrazsežnih opazovanj,  $p$  spremenljivk). V praksi pa pogosto lahko pretežni del variabilnosti prvotne množice spremenljivk izrazimo z manjšim številom  $k$  glavnih komponent ( $k \ll p$ ). Zato lahko  $p$  prvotnih spremenljivk zamenjamo s  $k$  glavnih komponent oz. prvotno množico podatkov (matriko reda  $n \times p$ ) zamenja skrčena množica vrednosti glavnih komponent (matrika reda  $n \times p$ ). Matriko podatkov  $n \times p$  predstavljajo vrednosti  $p$  spremenljivk, vsako enoto pa lahko prikažemo kot točko v  $p$ -razsežnostnem prostoru glede na  $p$  novih osi – glavnih komponent. Projekcije točk na glavne komponente (osi) pa določajo vrednosti glavnih komponent. Nove spremenljivke so urejene od najpomembnejše do najmanj pomembne, kjer pomembnost pomeni, da prva glavna komponenta pojasnjuje kar največ razpršenosti osnovnih podatkov. Ko izračunamo prvo komponento z največjo varianco, poiščemo drugo komponento tako, da je nekorelirana s prvo in ima zopet največjo varianco. Postopek na ta način nadaljujemo, dokler ne dobimo število najpomembnejših komponent. Eno izmed pravil, ki določa število najpomembnejših komponent je: izbrano število komponent naj pojasni vsaj 80 % skupne variance. Pogosto se lahko pojavi problem vsebinske interpretacije glavnih komponent. (Rovan, 2006; Batagelj, 2004).

Običajni cilj te analize je poiskati nekaj prvih komponent, ki pojasnjujejo večji del razpršenosti analiziranih podatkov. S tem se bistveno zmanjša količina podatkov (število spremenljivk – glavnih komponent), ki vstopajo v nadaljnjo analizo. Zato spada metoda glavnih komponent med t.i. metode zmanjšanja razsežnosti (Rovan, 2006).

Metoda glavnih komponent pogosto odkrije do tedaj neznanе povezave med spremenljivkami in prispeva k boljši razlagi proučevanega pojava. Izračunane vrednosti glavnih komponent se pogosto uporabijo kot vhodne spremenljivke pri drugih metodah (Rovan, 2006).

Rovan (2006) navaja, da je uporaba metode glavnih komponent upravičena predvsem v dveh primerih:

- če imajo izračunane medsebojno neodvisne glavne komponente jasno vsebinsko tolmačenje, kar je pomembno za njihovo nadaljnjo uporabo v drugih statističnih metodah in/ali,
- če želimo številno množico opazovanih spremenljivk nadomestiti z nekaj glavnimi komponentami, pod pogojem, da pri tem ne izgubimo pomembnejše količine informacije (skupne variabilnosti) prvotne množice spremenljivk. V tem primeru je cilj analize zmanjšanje razsežnosti. Pričakujemo lahko, da bo izguba informacije majhna v primeru, ko so proučevane spremenljivke med seboj močno povezane in obratno.

Stopnjo povezanosti spremenljivk je mogoče preveriti s preizkusi. Če analiziramo standardizirane podatke lahko uporabimo Bartlettov preizkus. V ničelni domnevi predpostavimo, da so proučevane spremenljivke med seboj neodvisne. Za določitev števila pomembnih glavnih komponent, pa poleg Bartlettovega preizkusa, uporabljamo tudi Kaiserjevo pravilo. Zanj velja, da so v primeru standardiziranih podatkov pomembne tiste glavne komponente, katerih lastne vrednosti (variance) so večje od 1. To pomeni, da mora biti varianca pomembne glavne komponente vsaj enaka varianci standardizirane spremenljivke (Rovan, 2006).

Ker so glavne komponente linearne kombinacije prvotnih spremenljivk, lahko na podlagi višine in predznaka vrednosti korelacijskih koeficientov med komponentami in proučevanimi spremenljivkami sklepamo, katere spremenljivke močneje vplivajo na oblikovanje posamezne glavne komponente. Tradicionalno se kot mejna vrednost jemlje vrednost 0,5 (Rovan, 2006).

#### 4 REZULTATI IN ANALIZA RAZISKAVE

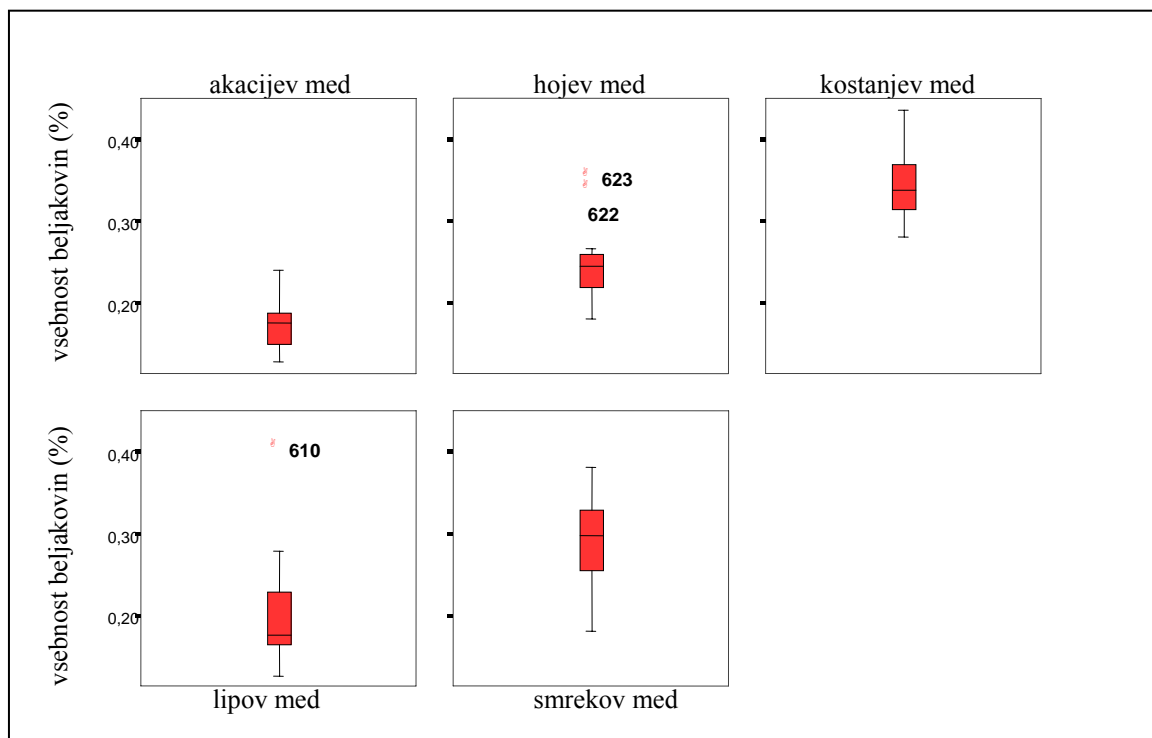
Rezultate analiz na obravnavanih vzorcih medu podajamo v 4 sklopih, in sicer v petih preglednicah, 13 slikah ter v prilogah A1-A3, B, C in D.

Praktični del diplomskega dela, ki je obsegal določanje vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina in beljakovin ter merjenje električne prevodnosti, vrednosti pH, parametrov barve in specifične rotacije, je bil opravljen v okviru predhodnih diplomskih del (preglednica 6). V okviru te diplomske naloge je bila določena vsebnost elementov v vzorcih medu letnika 2005, medtem ko so bili podatki o elementni sestavi vzorcev letnika 2004 pridobljeni iz diplomskega dela Veselič (2006). V raziskavo smo vključili 121 vzorcev slovenskega medu (33 vzorcev akacijevega, 15 vzorcev hojevega, 27 vzorcev kostanjevega, 19 vzorcev lipovega in 27 vzorcev smrekovega medu), letnikov 2004 in 2005, z različnim botaničnim in geografskim poreklom. Tipične predstavnike posamezne vrste medu je s senzorično analizo predhodno potrdila strokovna senzorična komisija, ki so jo sestavljali vsaj trije izšolani preskuševalci medu. Vrednosti posameznih meritev so podane v prilogi A (A1-A3).

Posamezne fizikalno-kemijske parametre smo opisali z osnovnimi statističnimi parametri, jih z različnimi metodami statistično obdelali ter iskali razlike med rezultati statističnih metod. Rezultate smo primerjali tudi z razpoložljivimi podatki tuje in domače literature.

S programom SPSS 15.0 smo obdelali podatke in dobili osnovne rezultate (povprečno vrednost, mediano, minimum, maksimum, standardni odklon, koeficient variabilnosti). Nato smo s pomočjo okvirja z ročaji, ki je na primeru vsebnosti beljakovin predstavljen na sliki 3, odstranili vse osamelce (Priloga B) in ponovno izračunali srednje vrednosti in mere za variiranje, ki so podane v naslednjem poglavju (preglednici 7 in 8).

V statistično analizo nismo vključili podatkov za vsebnost vode, saj voda ni lastnost, ki bi bila odvisna od vrste medu, ampak od tehnike čebelarjenja. Kljub temu lahko iz priloge A1 vidimo, da so vsi vzorci ustrezali Pravilniku o medu (2004), ki dovoljuje do 20 % vode v medu.



Slika 3. Vsebnost beljakovin v različnih vrstah medu – primer podajanja rezultatov s pomočjo okvirjev z ročaji z označenimi osamelci

#### 4.1 DESKRIPTIVNA ANALIZA RAZLIČNIH VRST MEDU (ENOVZORČNA ANALIZA)

##### 4.1.1 Srednje vrednosti in mere za variiranje

V preglednicah 7 in 8 so zbrane povprečne vrednosti ( $\bar{x}$ ), standardni odkloni ( $SD$ ) in koeficienti variabilnosti ( $KV$ ) za vse analizirane parametre po posameznih vrstah medu. Minimalne ( $x_{\min}$ ) in maksimalne ( $x_{\max}$ ) vrednosti označujejo najmanjše in največje določitve izbranih analiziranih parametrov in so hkrati mejne vrednosti izbranega intervalnega območja, znotraj katerega se nahajajo tudi vse ostale določitve. Zaradi boljšega pregleda so  $x_{\min}$ ,  $x_{\max}$  in mediane za izbrane analizirane parametre prikazane na slikah od 4 do 10.

Intervali vsebnost vode v posameznih vrstah medu so bili naslednji: od 14,2 g/100 g do 17,5 g/100 g pri akacijevem medu, od 13,8 g/100 g do 16,7 g/100 g pri hojevem medu, od 13,7 g/100 g do 17 g/100 g pri kostanjevem medu, od 14,7 g/100 g do 17,8 g/100 g pri lipovem medu in od 14,4 g/100 g do 17,4 g/100 g pri smrekovem medu. Povprečna vsebnost vode v vseh vzorcih je bila 15,8 g/100 g.

Iz preglednic 7 in 8 lahko razberemo, da sta najvišjo povprečno  $\kappa$  imela kostanjev (1,444 mS/cm) in smrekov (1,308 mS/cm) med, temu so sledili: hojev (1,235 mS/cm), lipov (0,761 mS/cm) in akacijev (0,196 mS/cm) med. Najnižji koeficient variacije je bil pri

lipovem medu, in sicer 15 %, najvišji pa pri kostanjevem medu (22 %). Dokaj visok *KV* kostanjevega medu je dokaz precejšnje variabilnosti vzorcev znotraj vrste.

Preglednica 7. Povprečne vrednosti, standardne deviacije in koeficienti variabilnosti za akacijev, lipov in kostanjev slovenski med, letnik 2004 in 2005

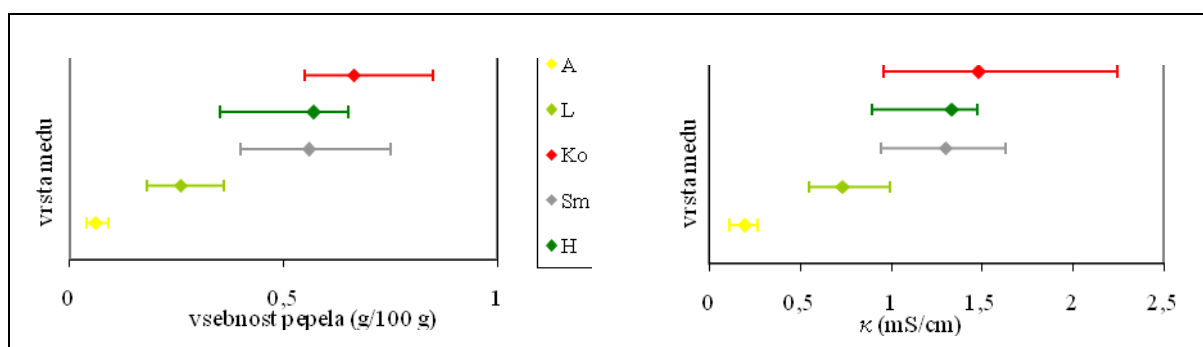
Vrsta medu/ Parameter	Akacijev med			Lipov med			Kostanjev med		
	$\bar{x}$	<i>SD</i>	<i>KV</i> (%)	$\bar{x}$	<i>SD</i>	<i>KV</i> (%)	$\bar{x}$	<i>SD</i>	<i>KV</i> (%)
voda (g/100 g)	15,69	0,81	5	16,47	0,91	6	15,94	1,19	8
$\kappa$ (mS/cm)	0,196	0,037	19	0,761	0,111	15	1,444	0,319	22
pepel (g/100 g)	0,06	0,02	25	0,26	0,05	19	0,68	0,09	13
pH	4,00	0,17	4	4,59	0,26	6	5,31	0,40	8
SK (mekv/kg)	17,81	4,27	24	18,88	7,31	39	14,94	4,14	28
laktoni (mekv/kg)	2,89	1,21	42	1,51	0,91	60	2,21	1,19	54
PK (mekv/kg)	14,80	4,19	28	17,41	6,87	39	12,77	3,27	26
saharoza (g/100 g)	1,89	1,48	78	1,24	0,70	56	1,80	1,01	56
prolin (mg/100 g)	325	90	28	335	97	29	580	99	17
beljako. (g/100 g)	0,17	0,03	17	0,19	0,04	23	0,34	0,04	11
parameter L*	64,23	0,97	2	62,00	2,59	4	49,82	2,35	5
parameter a*	-2,57	0,97	38	-3,07	0,66	22	6,01	2,92	49
parameter b*	19,10	6,14	32	30,21	7,44	25	42,15	2,13	5
neto absorbanca	76	22	28	138	31	22	431	122	28
spec. rotacija	-16,9	12,1	71	-6,1	13,9	229	-13,6	7,8	57
vseb. S (mg/kg)	46,5	19,2	41	53,1	27,4	52	45,5	27,6	61
vseb. Cl (mg/kg)	102	45	44	283	38	14	227	65	29
vseb. K (mg/kg)	311	76	24	1580	220	14	3380	580	17
vseb. Ca (mg/kg)	19,3	9,1	47	61,4	19,3	31	137	28	21
vseb. Mn (mg/kg)	2,24	1,54	69	3,51	1,51	43	21,0	6,3	30
vseb. Zn (mg/kg)	2,24	1,83	81	3,38	1,34	40	1,99	1,46	73
vseb. Pb (mg/kg)	1,71	0,95	55	1,85	0,42	23	1,62	1,03	64
vseb. Br (mg/kg)	0,61	0,21	35	1,24	0,31	25	0,67	0,35	53
vseb. Rb (mg/kg)	0,80	0,32	40	5,66	2,68	47	17,5	8,2	47

Na sliki 4 so nazorno prikazane najnižje in najvišje analizirane vsebnosti pepela za posamezno vrsto medu. Najvišjo povprečno vsebnost pepela je imel kostanjev med (0,68 g/100 g), najnižjo pa akacijev med (0,06 g/100 g). Intervali vsebnosti pepela pri posamezni vrsti medu so bili naslednji: akacijev med (0,04-0,09 g/100 g), hojev med (0,35-0,65 g/100 g), kostanjev med (0,55-0,85 g/100 g), lipov med (0,18-0,36 g/100 g) in smrekov med (0,4-0,75 g/100 g). Najvišji koeficient variacije vsebnosti pepela smo določili v akacijevem medu (25 %).

Preglednica 8. Povprečne vrednosti, standardne deviacije in koeficienti variabilnosti za hojev in smrekov slovenski med letnika 2004 in 2005

Vrsta medu/ Merjeni parameter	Hojev med			Smrekov med			K-W test Sig.
	$\bar{x}$	SD	KV (%)	$\bar{x}$	SD	KV (%)	
voda (g/100 g)	15,22	0,77	5	15,65	0,79	5	
$\kappa$ (mS/cm)	1,235	0,198	16	1,308	0,197	15	0,00
pepel (g/100 g)	0,52	0,10	19	0,57	0,09	16	0,00
pH	5,01	0,22	5	4,73	0,22	5	0,00
SK (meq/kg)	22,72	3,60	16	33,90	4,44	13	0,00
laktoni (meq/kg)	0,63	0,69	109	0,48	0,58	122	0,00
PK (meq/kg)	21,92	3,30	15	32,59	5,69	18	0,00
saharoza (g/100 g)	3,75	0,77	21	4,42	1,37	31	0,00
prolin (mg/100 g)	414	30	7	411	122	30	0,00
beljakovine (g/100 g)	0,23	0,03	11	0,29	0,05	18	0,00
parameter L*	44,93	3,40	8	44,25	2,54	6	0,00
parameter a*	7,49	2,11	28	9,23	1,89	21	0,00
parameter b*	37,04	2,49	7	35,78	2,98	8	0,00
neto absorbanca	357	44	12	381	47	12	0,00
spec. rotacija	14,7	8	54	12,6	7,9	63	0,00
vsebnost S (mg/kg)	86,1	24,6	29	76,4	23,7	31	0,00
vsebnost Cl (mg/kg)	240	26	11	321	68	21	0,00
vsebnost K (mg/kg)	2820	505	18	2950	433	15	0,00
vsebnost Ca (mg/kg)	23,5	11,0	47	45,0	15,1	34	0,00
vsebnost Mn (mg/kg)	4,08	1,03	25	7,38	2,26	31	0,00
vsebnost Zn (mg/kg)	3,19	0,81	26	4,98	2,04	41	0,00
vsebnost Pb (mg/kg)	1,96	0,53	27	1,34	0,34	26	0,08
vsebnost Br (mg/kg)	0,62	0,11	17	0,60	0,22	37	0,00
vsebnost Rb (mg/kg)	19,6	6,4	32	12,6	5,0	40	0,00

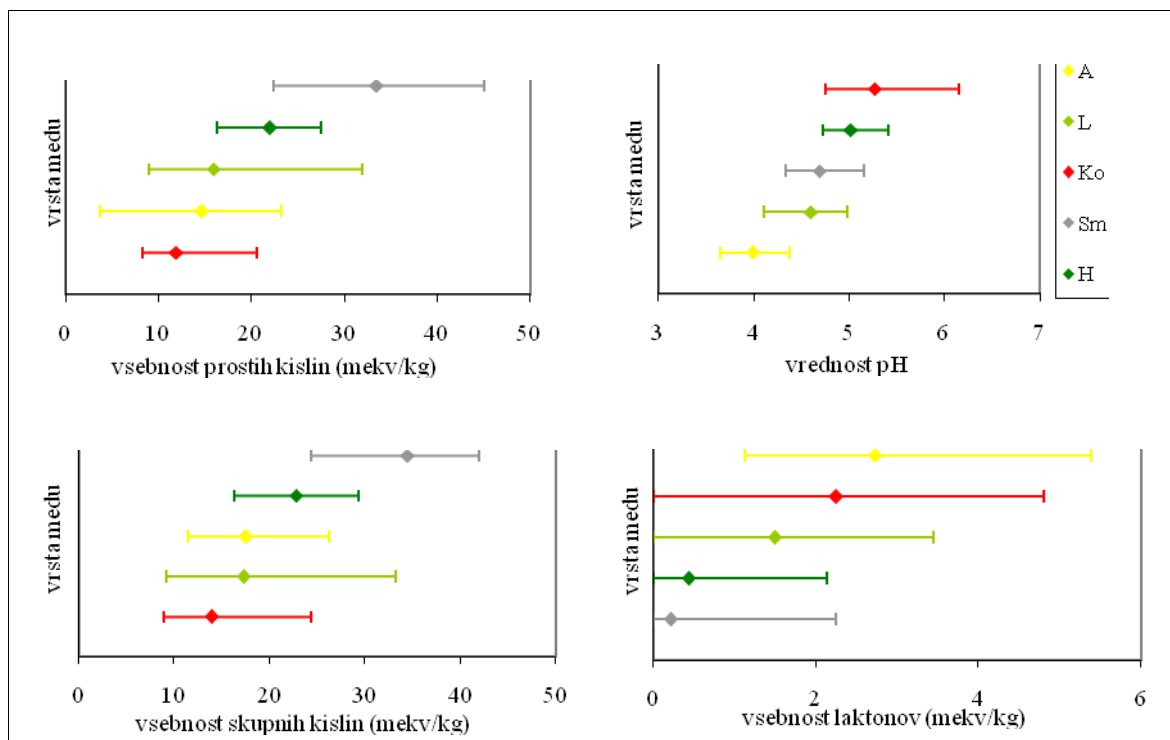
Najnižja vrednost pH je bila v akacijevem medu (4,00), druga najnižja po vrsti je bila v lipovem medu (4,59), sledijo smrekov med (4,73), hojev med (5,01) in kostanjev z najvišjo vrednostjo pH (5,31).



Slika 4. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za električno prevodnost in vsebnost pepela v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005



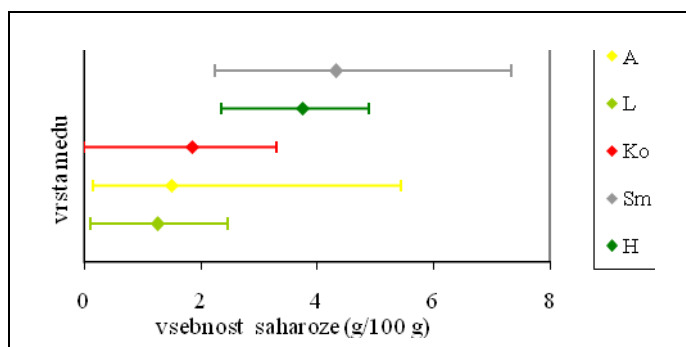
Najmanjši razpon med minimalno in maksimalno izmerjeno vrednostjo pH je imel hojev med (4,73-5,41). Sledi mu akacijev med (3,65-4,38), smrekov (4,33-5,15), lipov (4,11-4,98) in kostanjev kot zadnji, z vrednostjo pH med 6,15 in 4,75.



Slika 5. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost prostih in skupnih kislin, vsebnost laktonov ter vrednost pH v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Iz preglednic 7 in 8 ter slike 5 je razvidno, da imajo medovi z večjo povprečno vsebnostjo prostih kislin posledično večjo povprečno vsebnost skupnih kislin. Za povprečno vsebnost laktonov ta trditev ne velja. V našem primeru so bile povprečne vsebnosti skupnih kislin naslednje: kostanjev med (14,94 mekv/kg), akacijev med (17,81 mekv/kg), lipov med (18,88 mekv/kg), hojev med (22,72 mekv/kg), smrekov med (33,90 mekv/kg). Iz slike 5 je razvidno, da ima lipov med največji razpon med minimalno in maksimalno vsebnostjo skupnih kislin, in sicer 23 enot, hojev med pa najnižjo (11,13 enot).

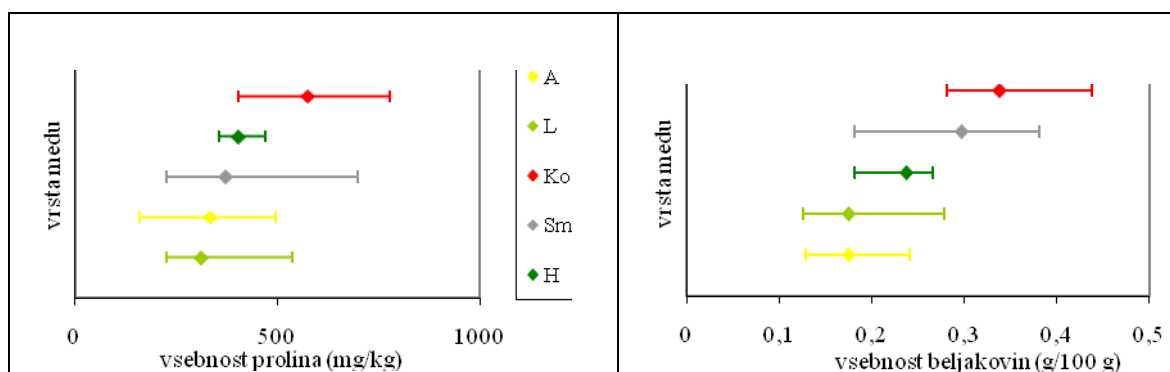
Zanimiv je tudi podatek, ki nam ga prikazuje slika 5, da je v štirih vrstah medu (hojev, kostanjev, lipov, smrekov) najnižja izmerjena vsebnost laktonov 0 mekv/kg. Pri omenjenih vrstah medu je tudi razpršenost rezultatov izrazito visoka. Vzorci hojevega medu imajo vrednost koeficienta variabilnosti 109 %, vzorci smrekovega medu pa celo 122 %. Koeficienti variabilnosti akacijevega, kostanjevega in lipovega medu so približno polovico manjši od *KV* hojevega in smrekovega medu, vendar kljub temu zelo visoki.



Slika 6. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost saharoze v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Iz preglednic 7 in 8 sledi, da je v povprečju daleč največ saharoze vseboval smrekov med (4,42 g/100 g), najmanj pa lipov med (1,24 g/100 g). Zgornjo mejo intervalnega območja vsebnosti saharoze vseh vrst medu določa ravno  $x_{\max}$  smrekovega medu, spodnjo mejo pa kostanjev med z vrednostjo  $x_{\min}$  0 g saharoze na 100 g medu. Vzorci mešanih medov (lipov in kostanjev med) in medu iz nektarja (akacijev med) so najbolj razpršeni. Vzorci medu iz mane (hojev in smrekov med) pa so približno za polovico manj razpršeni. Višji  $KV$  in hkrati nižje aritmetične sredine vsebnosti saharoze za mešani in nektarni med nakazujejo, da je relativno variiranje večje pri nižjih vsebnostih saharoze.

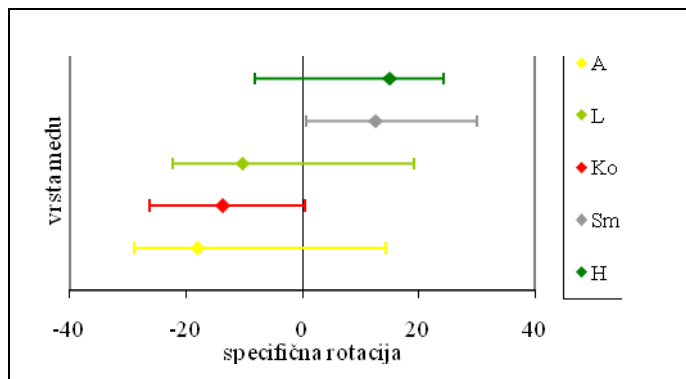
Največjo povprečno vsebnost prolina (580 mg/kg) in beljakovin (0,34 g/100 g) smo izračunali v kostanjevem medu, najnižjo povprečno vsebnost prolina (325 mg/kg) in beljakovin (0,17 g/100 g) pa v akacijevem medu. Iz slike 7 je razvidno, da smo maksimalno vsebnost prolina in beljakovin določili v kostanjevem medu (776 mg prolina/kg medu in 0,44 g beljakovin/100 g medu), najmanjšo vsebnost prolina v akacijevem (158 mg/kg), najmanjšo vrednost beljakovin pa v lipovem medu (0,13 g/100 g).  $KV$  za vsebnost prolina se gibljejo od 7 % (hojev med) do 30 % (smrekov med).  $KV$  za vsebnost beljakovin pa od 11 % (kostanjev in hojev med) do 23 % (lipov med).



Slika 7. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za vsebnost prolina in beljakovin v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

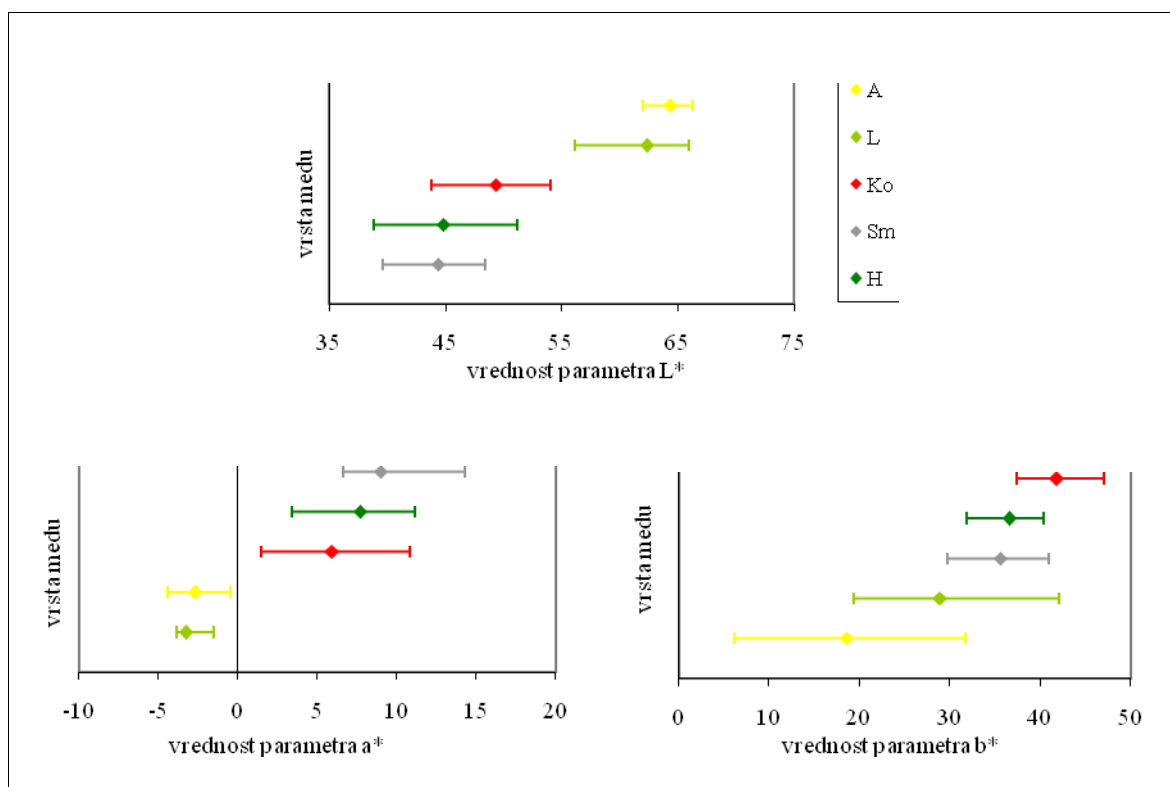
Iz slike 8 je razvidno, da so vse vrste medu, razen smrekovega, imele najnižjo vrednost specifične rotacije negativno, najvišjo vrednost pa pozitivno. Povprečne vrednosti od najnižje do najvišje so naslednje: -17,0 za akacijev med, -13,6 za kostanjev med, -6,1 za

lipov med, 12,6 za smrekov med in 14,7 za hojev med. Variiranje podatkov za vrednosti specifične rotacije je izredno visoko, še posebej izstopa lipov med z vrednostjo  $KV$  229 %, kar je dokaz ekstremne variabilnosti vzorcev znotraj vrste.



Slika 8. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane za specifično rotacijo v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

V preglednicah 7 in 8 so podane povprečne vrednosti, standardni odkloni in koeficienti variacije za parametre  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$ . Na sliki 9 pa so prikazane najvišje in najnižje vrednosti ter mediane za omenjene parametre.



Slika 9. Najnižje in najvišje vrednosti ter mediane parametrov  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$  v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Parameter  $L^*$  določa svetlost medu; večja kot je njegova vrednost, svetlejši je med, in obratno. Med analiziranimi vrstami medu je v povprečju najsvetlejši akacijev med, ki ima

najvišjo vrednost parametra  $L^*$ , in sicer 64,23. Tesno za njim je lipov med, z vrednostjo parametra  $L^*$  62,00. Najnižjo vrednost parametra  $L^*$  pa imata hojev (44,93) in smrekov med (44,25), ki sta najtemnejša.

Parameter  $a^*$  določa intenziteto rdeče barve v pozitivnem območju in zelene barve v negativnem območju. Pozitivne vrednosti tako pomenijo bolj rdečo barvo, negativne pa bolj zeleno barvo medu. Povprečne vrednosti parametra  $a^*$  v analiziranih vrstah medu se gibljejo od -3,07 v lipovem medu do 9,23 v smrekovem medu. Tudi zgornjo mejo intervalnega območja parametra  $a^*$  določa  $x_{\max}$  smrekovega medu, kar pomeni, da je med vsemi vrstami našega medu smrekov med najintenzivneje rdeče obarvan. Rdeča barva prevladuje tudi v kostanjevem in hojevem medu. Vsi vzorci lipovega medu, s povprečjem 3,07, in akacijevnega medu, s povprečjem -2,57, imajo vrednost parametra  $a^*$  negativno. Iz tega sledi, da pri teh dveh vrstah medu prevladuje zelena barva.

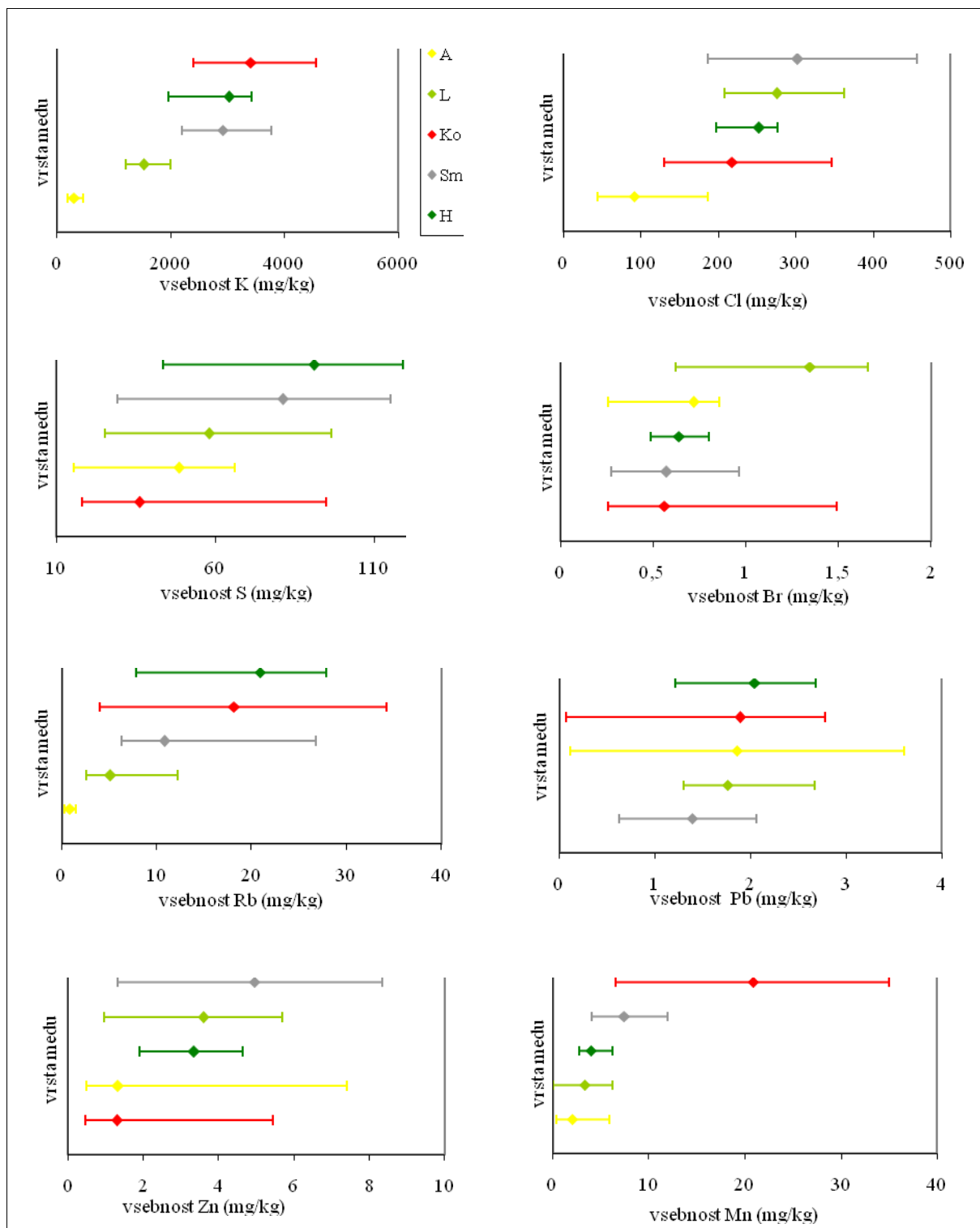
Parameter  $b^*$  določa intenziteto rumene barve v pozitivnem območju in modre barve v negativnem območju. Vse vrednosti so pozitivne, kar potrjuje, da za med niso značilni modri pigmenti. Med analiziranimi vzorci medu ima najvišjo povprečno vrednost parametra  $b^*$  kostanjev med, in sicer 42,15. Sledijo hojev, smrekov, lipov in akacijev med, ki ima najnižjo povprečno vrednost parametra  $b^*$ , 19,10.

Najvišjo vrednost neto absorbance je imel kostanjev med, in sicer 431, nato so sledili smrekov med (381), hojev med (357), lipov med (138) in akacijev med kot zadnji z vrednostjo neto absorbance 76. Pri akacijevem medu in medovih iz nektarja je bilo variiranje podatkov najvišje (28 %), pri obeh medovih iz mane pa je bila vrednost  $KV$  12%.

Izmed vseh 9 elementov, ki so bili zajeti v naši raziskavi je najnižja povprečna vsebnost pripadala bromu v smrekovem medu (0,6 mg/kg), drugo najnižjo vsebnost je bilo zaznati pri rubidiju v akacijevem medu (0,8 mg/kg).

Pri vseh vrstah medu je bila najvišja povprečna vsebnost kalija, ki se je gibala od 3380 mg/kg pri kostanjevem medu, preko 2950 mg/kg (smrekov med) in 2820 mg/kg (hojev med), do 1580 mg/kg za lipov med ter 311 mg/kg za akacijev med.

V povprečju je bil drugi najbolj zastopan element klor z naslednjimi povprečnimi vrednostmi: 321 mg/kg v smrekovem medu, 283 mg/kg v lipovem medu, 240 mg/kg v hojevem medu, 227 mg/kg v kostanjevem medu in 102 mg/kg v akacijevem medu. V splošnem je bilo tudi variiranje podatkov najmanjše za vsebnosti kalija in klora. Med vsemi rezultati za vsebnosti elementov je največji  $KV$  za akacijev med imela vsebnost cinka (81 %), za hojev med, vsebnost kalcija (47 %), za kostanjev med, prav tako vsebnost cinka (73 %), za lipov med vsebnost žvepla (52 %) in za smrekov med zopet vsebnost cinka (41 %).



Slika 10. Najnižje in najvišje vrednosti, ter mediane za vsebnost nekaterih elementov v v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

V različnih vrstah medu je kar močno variirala povprečna vsebnost rubidija. Kot že omenjeno, smo ga najmanj določili v akacijevem medu (0,80 mg/kg), sledi lipov med (5,66

mg/kg), ki je imel sedemkrat višjo povprečno vsebnost rubidija, nato smrekov (12,6 mg/kg) in kostanjev med (17,5 mg/kg) in hojev kot zadnji, s povprečno vsebnostjo 19,6 mg rubidija na kg medu.

Na sliki 10 so prikazane  $x_{\min}$  in  $x_{\max}$  ter mediane za vsebnosti izbranih elementov v različnih vrstah medu.

## 4.2 PRIMERJAVA RAZLIČNIH VRST MEDU (VEČVZORČNA ANALIZA)

### 4.2.1 Levenov test homogenosti variance

S pomočjo programa za statistično obdelavo podatkov SPSS smo uporabili Levenov test. Podal nam je statistično značilnost za vsak analiziran parameter posebej. Vsi parametri, z izjemo vsebnosti žvepla, so imeli statistično značilnost manjšo od 0,05. Pri teh parametrih smo zavrnilo ničelno hipotezo in s tem ugotovili, da vrst medu med sabo ne smemo primerjati na podlagi teh parametrov. Pri vsebnosti žvepla je bilo tveganje zavrnitve ničelne hipoteze preveliko. S tem smo potrdili, da so variance statističnih vzorcev parametra vsebnost žvepla s signifikacijo večjo od 0,05 v vseh vrstah medu med seboj primerljive, torej smemo vzorce med seboj primerjati z dejansko analizo variance, ki sledi.

### 4.2.2 ANOVA (analiza variance)

Na osnovi stopnje značilnosti 0,001, ki jo je po izračunu podal test, smo zavrnilo ničelno hipotezo pri 5 % stopnji tveganja. Posledično smo sprejeli hipotezo, ki pravi, da sta med petimi preiskovanimi vrstami medu vsaj dve, ki se statistično značilno razlikujeta glede na povprečno vsebnost žvepla, lahko pa jih je tudi več. Za nadaljnje razvrščanje vzorcev v skupine s podobnimi statističnimi značilnostmi smo uporabili zaključni Duncanov test.

### 4.2.3 Duncanov test

Duncanov test je zaključni test, namenjen analizi večjega števila vzorcev, za katere je znano, da so homogeni (Levenov test), a ne pripadajo isti populaciji (ANOVA). Rezultati Duncanovega testa so podani v preglednici 9. Pet preiskovanih vzorcev medu, se po Duncanovi analizi razvrsti v dva razreda: *a* in *b*.

Vrste medu, ki so uvrščene v različne razrede, se med seboj statistično značilno razlikujejo glede na povprečno vsebnost žvepla, vrste v istem razredu pa ne. Razredu *a* pripadajo kostanjev, akacijev in lipov med. V razred *b* pa sta uvrščena smrekov in hojev med. Torej lahko sklepamo, da se kostanjev, akacijev in lipov med v vsebnosti žvepla statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega.

Preglednica 9. Rezultati Duncanovega testa za vsebnost žvepla v posamezni vrsti slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

Vrsta medu	<i>n</i>	$\alpha \geq 0,05$	
		<i>a</i>	<i>b</i>
kostanjev	6	45,491	
akacijev	9	46,533	
lipov	9	53,061	
smrekov	15		76,370
hojev	13		86,080
Sig.		0,53	0,39

Vrste medu, ki so uvrščene v različne razrede, se med seboj statistično značilno razlikujejo glede na povprečno vsebnost žvepla, vrste v istem razredu pa ne. Razredu *a* pripadajo kostanjev, akacijev in lipov med. V razred *b* pa sta uvrščena smrekov in hojev med. Torej lahko sklepamo, da se kostanjev, akacijev in lipov med v vsebnosti žvepla statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega.

Za oba statistično značilna razreda je podana tudi vrednost statističnega ujemanja – stopnja značilnosti, ki nam pove kolikšna je razlika med povprečnimi vrednostmi vzorcev znotraj enega razreda. Če je vrednost signifikance 1, pomeni da je ujemanje vzorca s samim seboj popolno. Od tod sledi, da ima vrednost signifikance praktičen pomen le tedaj, kadar sta v razredu vsaj dva vzorca, kot sta v našem primeru razred *a* in *b*. Signifikanca razreda *a* je 0,53 kar je veliko več od mejne vrednosti statističnega zaupanja (0,05). S tem je potrjena ničelna hipoteza, ki pravi, da se aritmetične sredine kostanjevega, akacijevega in lipovega medu statistično ne razlikujejo. Enako velja za smrekov in hojev med, ki spadata v svoj razred *b*.

#### 4.2.4 Kruskal-Wallisov test

Pri zgornjih statističnih testih smo predpostavili normalno porazdelitev statističnih enot znotraj statističnega vzorca, to je porazdelitev v skladu z Gaussovo krivuljo. Ker pa v resnici statistične enote niso normalno porazdeljene, kar smo preverili s testom hi-kvadrat in risanjem histogramov je pravilnejša uporaba neparametričnih testov. Mednje spada Kruskal-Wallisov test.

S Kruskal-Wallisovim testom smo ugotavljali ali obstajajo znotraj populacij (med vrstami medu) značilne razlike. Celotna tabela z vsemi rezultati, vključno z vsoto rangov in vrednostjo parametra hi-kvadrat, so podani v prilogi C.

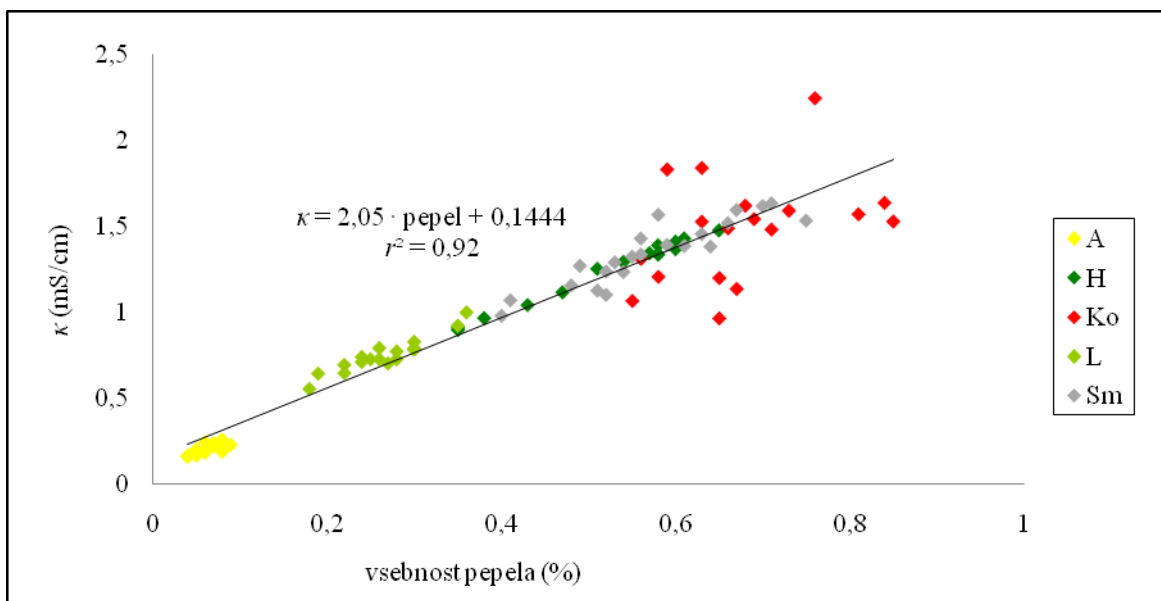
Iz rezultatov (zadnji stolpec preglednice 8) je razvidno, da so značilne razlike med vrstami medu v posameznih populacijah značilne pri večini merjenih in izračunanih parametrov, ki so bili zajeti v analizo. Izjema je le vsebnost svinca, ki je dosegel stopnjo značilnosti 0,079.

#### 4.3 KORELACIJE MED POSAMEZnimi PARAMETRI

Korelacijsko analizo smo opravili s pomočjo računalniškega programa SPSS 15.0. Rezultati, ki nam jih je podala korelacijska analiza so prikazani v prilogi D. Vse povezave so bile statistično značilne pri 0,01 stopnji tveganja. V nadaljnjo razpravo rezultatov smo vključili korelacije, ki so imele koeficient korelacije nad 0,7. Najbolj zanimive korelacije in povezave smo tudi grafično ponazorili.

Električna prevodnost je v tesni zvezi s pepelom, vrednostjo pH, vsebnostjo beljakovin, vrednostjo parametrov  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$ , absorbanco ter vsebnostjo kalija in rubidija. Prav tako je vsebnost pepela v močni povezavi z in vsemi parametri omenjenimi v prejšnjem stavku.

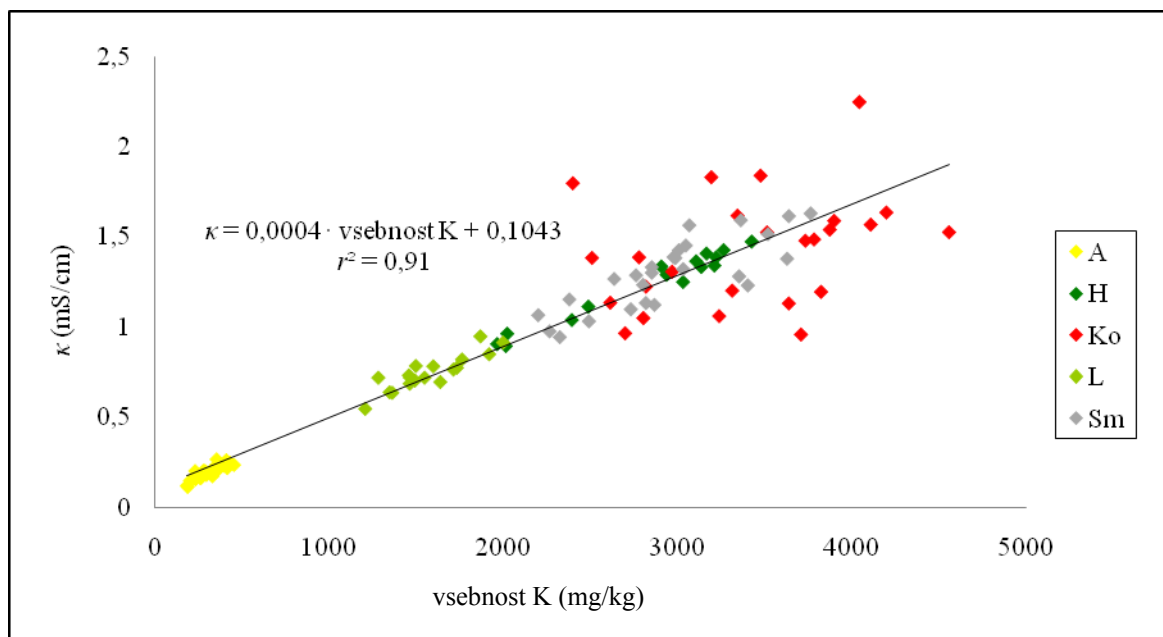
Slika 11 prikazuje odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti pepela. Vrednost Pearsonovega korelacijskega koeficienta smo izračunali s pomočjo programa SPSS za 121 vzorcev medu ter znaša 0,99 (močna zveza). Zveza je statistično značilna pri 0,01 stopnji tveganja. Koeficient determinacije, izračunan s pomočjo programa Excel, znaša 0,92.



Slika 11. Odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti pepela v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Močan koeficient korelacije je tudi med električno prevodnostjo in vrednostjo pH, in sicer znaša 0,86, ter med vsebnostjo pepela in vrednostmi pH, kjer znaša 0,81.

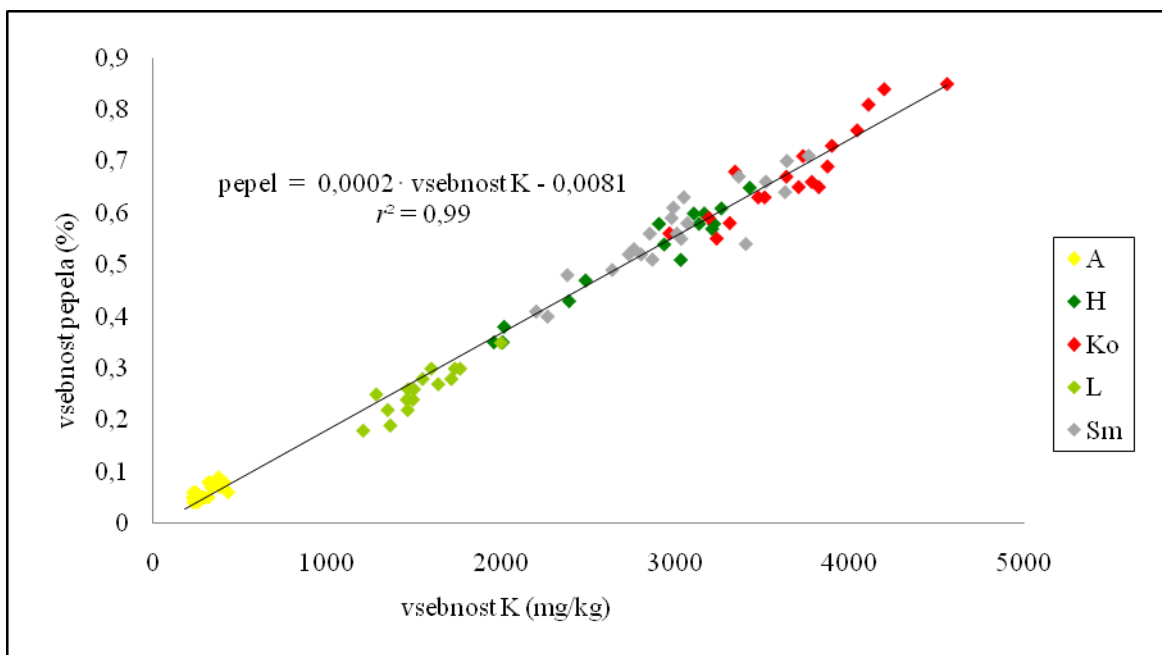




Slika 12. Odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti K v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Kot smo že omenili je električna prevodnost in vsebnost pepela v korelaciji tudi z vsebnostjo kalija. Obe korelaciji sta podani z vrednostjo Pearsonovega korelacijskega koeficienta 0,99. Na sliki 12 je prikazana odvisnost električne prevodnosti od vsebnosti kalija za vseh 121 izbranih vzorcev medu, ne glede na vrsto. Zvezo lahko opišemo z regresijskim modelom  $\kappa = 0,0004 \cdot \text{vsebnost K} + 0,1043$ . Koeficient determinacije znaša 0,91.

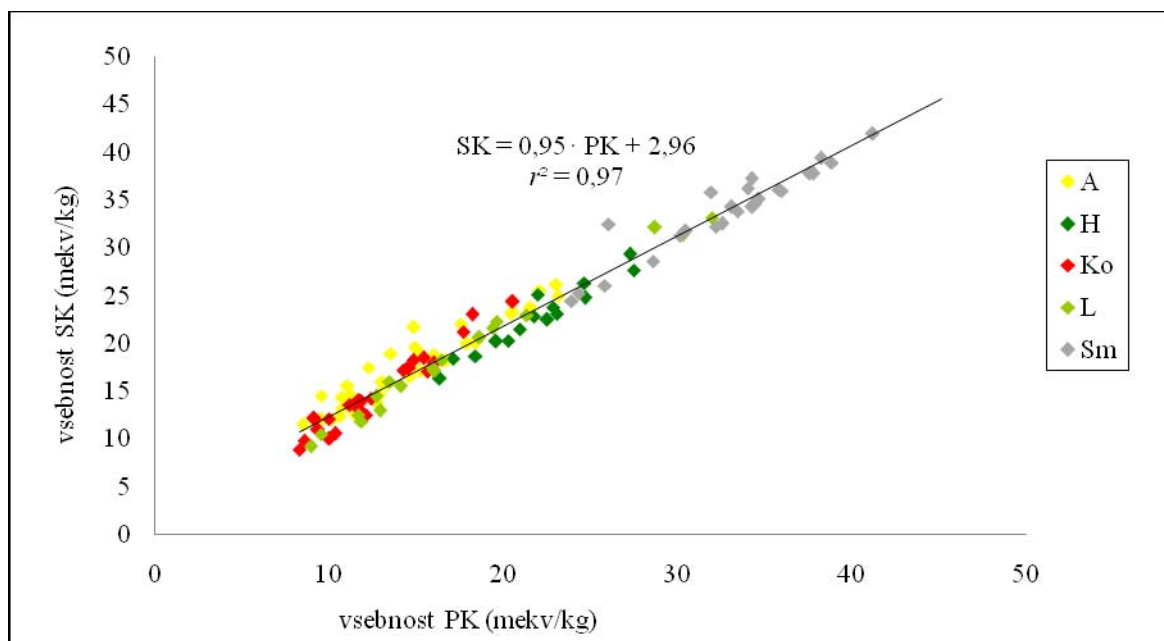
Pri kaliju je poleg povezanosti (odvisnosti) z električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela zaznavna tudi povezanost z vrednostjo pH, vsebnostjo beljakovin, vrednostmi parametrov  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$ , ter vrednostjo neto absorbance. Slika 13 prikazuje odvisnost vsebnosti pepela od vsebnosti kalija za vseh 121 izbranih vzorcev medu, ne glede na vrsto. Zvezo lahko opišemo z regresijskim modelom  $\text{pepel} = 0,0002 \cdot \text{vsebnost K} - 0,0081$ . Koeficient korelacije znaša 0,99. Vrednost koeficienta determinacije je 0,99, kar pomeni, da neodvisna spremenljivka vsebnost kalija pojasnjuje 99 % variance vsebnosti pepela.



Slika 13. Odvisnost vsebnosti pepela od vsebnosti kalija v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Iz priloge D lahko razberemo, da je parameter  $L^*$  v negativni korelaciji s parametrom  $a^*$ , korelacija je močna in znaša  $-0,96$ . Negativna je tudi korelacija med parametrom  $L^*$  in parametrom  $b^*$ , ki pa je nekoliko nižja, in sicer znaša  $-0,73$ . Parameter  $L^*$  je povezan še z neto absorbanco ( $-0,90$ ), vsebnostjo kalija ( $-0,86$ ) in vsebnostjo rubidija ( $-0,74$ ).

Na sliki 14 je prikazana zveza (korelacija) med vsebnostjo skupnih in prostih kislin v vseh 121 vzorcih medu, ne glede na vrsto. Zvezo lahko opišemo z regresijskim modelom  $SK = 0,95 \cdot PK + 2,96$ . Koeficient determinacije znaša  $0,97$ , koeficient korelacije pa  $0,99$ . Visok koeficient korelacije kaže na to, da sta spremenljivki v tesni zvezi.



Slika 14. Vsebnost skupnih kislin v odvisnosti od vsebnosti prostih kislin v smrekovem, kostanjevem, lipovem, hojevem in akacijevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

#### 4.4 GRUPIRANJE VZORCEV S POMOČJO PCA

Pred statistično analizo s programom SPSS smo morali vse manjkajoče vrednosti v matriki vzorcev in parametrov nadomestiti z ustreznimi vrednostmi. Manjkajoče vrednosti za vsebnost pepela smo izračunali na podlagi formul, ki jih v svoji raziskavi navaja Kropf in sod. (2008):

- Akacijev med:  $\kappa = 2,09 w(\text{pepel}) + 0,08$
- Lipov med:  $\kappa = 1,95 w(\text{pepel}) + 0,23$
- Kostanjev med:  $\kappa = 2,07 w(\text{pepel}) + 0,15$
- Hojev med:  $\kappa = 1,99 w(\text{pepel}) + 0,21$
- Smrekov med:  $\kappa = 1,93 w(\text{pepel}) + 0,22$

Preostale manjkajoče vrednosti smo nadomestili s povprečnimi vrednostmi za posamezne analizirane parametre in posamezno vrsto medu, ki so podane v preglednicah 7 in 8.

Pred metodo glavnih komponent, smo naredili dva predtesta. Kaiser-Meyer-Olkinov predtest nam je podal rezultat 0,888, kar je zadovoljivo, saj smo si želeli vrednost blizu 1. S pomočjo Bartlettovega predtesta smo dobili stopnjo značilnosti, ki je v našem primeru znašala 0,00, kar je zopet dobro, saj smo si želeli stopnjo značilnosti manjšo od 0,05.

Iz preglednice 10 je razvidno, da nam prve štiri komponente pojasnijo že skoraj 80 % variance. Prva glavna komponenta nam pojasni 46,5 % variance, druga glavna komponenta pa 20,3 % variance. To pomeni, da lahko z dvema faktorjema pojasnimo kar 66,7 % variabilnosti podatkov.

Preglednica 10. Rezultati analize glavnih komponent za vse analizirane parametre v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

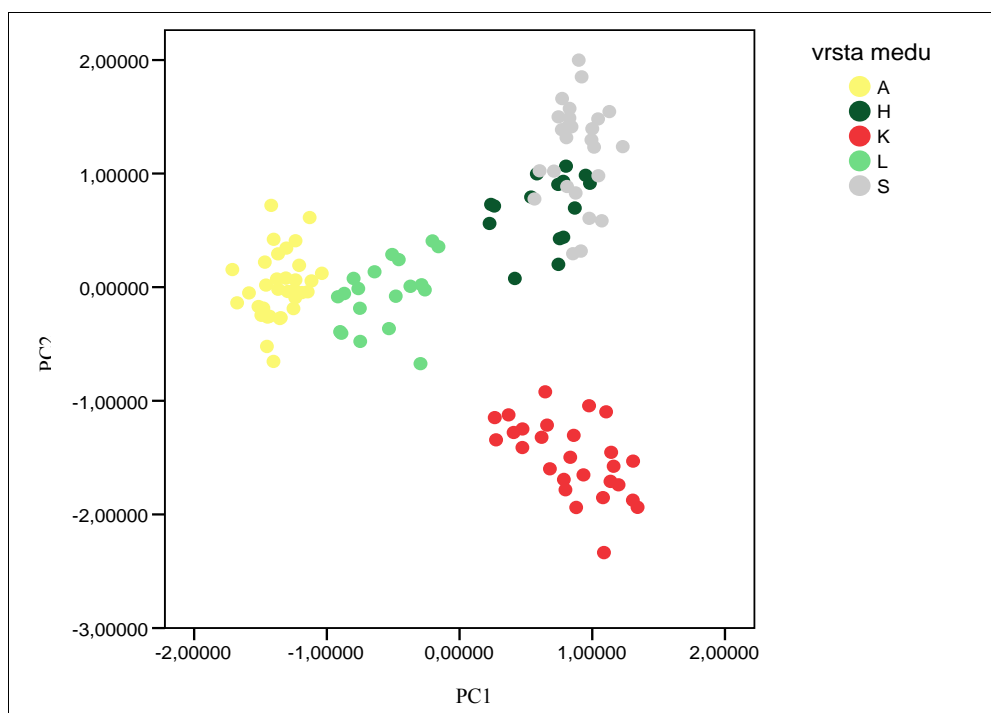
Komponenta	Skupna vrednost	% variance	% komulativne
1	10,685	46,455	46,455
2	4,657	20,247	66,703
3	1,770	7,694	74,397
4	1,280	5,566	79,963
5	1,115	4,847	84,809

Vrednosti posameznih komponent glede na analiziran parameter so predstavljene v preglednici 11. Parametri, ki pomembno vplivajo na predstavljanje določene komponente so odebeljeni. Prva komponenta (PC1) najbolj predstavlja naslednje parametre: električno prevodnost, vsebnost pepela, vrednost parametrov  $L^*$  in  $a^*$ , neto absorbanca ter vsebnost kalija. Vsebnost kalija ima vpliv na vsebnost pepela, saj ga je v medu največ od vseh elementov. V korelaciji sta tudi pepel in  $\kappa$ , tako tudi vsebnost kalija vpliva na vrednost električne prevodnosti. Vsebnost kalija posredno vpliva tudi na barvo medu (parameter  $L^*$  in  $a^*$ ), vendar zveza ni povsem pojasnjena. Zakaj neto absorbanca pojasnjuje prva komponenta ne znamo pojasniti. Druga komponenta (PC2) najbolj pojasnjuje vsebnost kalcija ter skupnih in prostih kislin. Vsebnost skupnih in prostih kislin je v korelaciji, saj večja vsebnost prostih kislin vpliva na večjo vsebnost skupnih kislin, ker so slednje le seštevek prostih kislin in laktonov. Vpliv vsebnosti kalcija je trenutno še nepojasnen.

Preglednica 11. Vrednosti prve komponente in druge komponente glede na analiziran parameter v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Parametri	Komponenta 1	Komponenta 2
električna prevodnost	<b>0,96</b>	-0,10
vsebnost pepela	<b>0,97</b>	-0,10
vsebnost skupnih kislin	0,37	<b>0,75</b>
vsebnost prostih kislin	0,42	<b>0,77</b>
vrednost parametra $L^*$	<b>-0,93</b>	-0,22
vrednost parametra $a^*$	<b>0,90</b>	0,19
neto absorbanca	<b>0,94</b>	-0,13
vsebnost kalija	<b>0,97</b>	-0,14
vsebnost kalcija	0,50	<b>-0,74</b>

Pri metodi glavnih komponent dobimo izračunane vrednosti glavnih osi (PC1 in PC2 ter PC3 in PC4) za vsak posamezen vzorec. Če te nove podatke grafično predstavimo z razsevnim grafikonom, kjer na x os nanašamo vrednosti PC1 in na y os vrednosti PC2, dobimo sliko 15. Iz slike 15 je razvidno, da se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz mane.



Slika 15. Rezultati PCA slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

Če pri analizi PCA izpustimo podatke za vsebnost Zn in Br, se rezultati nekoliko spremenijo. V tem primeru smo na podlagi 4 komponent zaključili z več kot 80 % variabilnosti. Prva glavna komponenta nam pojasnjuje največ razpršenosti osnovnih podatkov, in sicer 50,5 %, druga glavna komponenta pa nam pojasni 21,0 % variance. Torej lahko z dvema komponentama v tem primeru pojasnimo kar 71,5 % variabilnosti podatkov (preglednica 12).

Preglednica 12. Rezultati analize glavnih komponent za vse analizirane parametre v slovenskem medu, letnik 2004 in 2005, razen vsebnosti broma in cinka

Komponenta	Skupna vrednost	% variance	% komulativne
1	10,606	50,507	50,507
2	4,409	20,996	71,503
3	1,394	6,640	78,144
4	1,061	5,052	83,195

Tudi v tem primeru nam prva komponenta nakazuje večjo težnjo za pojasnitev električne prevodnosti, vsebnosti pepela, vrednosti parametrov L\* in a\*, neto absorbanco ter vsebnosti kalija. Druga komponenta pa najbolj pojasnjuje vsebnost kalcija ter skupnih in prostih kislin.

#### 4.5 VPLIV LETNIKA

S pomočjo t-testa smo primerjali vpliv letnika znotraj posamezne vrste medu. Ker čebelarjem v letu 2005 ni uspelo točiti hojevega medu, lipovega pa smo imeli samo en

vzorec, smo ti dve vrsti medu izpustili iz nadaljnje obravnave. V preglednici 13 so zbrane vse povprečne vrednosti glede na letnik in vrsto medu ter stopnje značilnosti

Preglednica 13. Povprečne vrednosti analiziranih parametrov v slovenskem medu, glede na letnik 2004 in 2005 ter rezultati t-testa

Merjeni parameter	Akacijev med			Kostanjev med			Smrekov med		
	$\bar{x}$		Sig.	$\bar{x}$		Sig.	$\bar{x}$		Sig.
	2004	2005	t-test	2004	2005	t-test	2004	2005	t-test
$\kappa$ (mS/cm)	0,20	0,19	0,240	1,70	1,26	0,950	1,38	1,20	0,557
vsebnost pepela (%)	0,06	/	/	0,71	0,63	0,348	0,58	0,56	0,748
vrednost pH	4,09	3,92	0,920	5,39	5,25	0,010	4,80	4,63	0,695
vsebnost SK (mekv/kg)	17,05	18,53	0,238	14,79	15,04	0,167	33,76	34,14	0,794
vsebnost laktonov (mekv/kg)	3,25	2,58	0,002	1,94	2,41	0,099	0,47	0,49	0,491
vsebnost PK (mekv/kg)	13,59	15,95	0,103	12,97	12,64	0,165	31,89	33,60	0,487
vsebnost saharoze (g/100 g)	0,88	2,62	0,346	1,17	2,05	0,001	4,75	4,06	0,826
vsebnost prolina (mg/kg)	311,00	338,82	0,162	617,00	549,07	0,972	343,63	519,60	0,05
vsebnost beljakovin (%)	0,16	0,18	0,696	0,35	0,34	0,853	0,27	0,32	0,24
vrednost parametra L	64,27	64,19	0,058	49,70	49,90	0,867	44,34	44,13	0,469
vrednost parametra a	-2,99	-2,18	0,005	8,02	4,53	0,566	9,33	9,11	0,899
vrednost parametra b	19,91	18,33	0,008	43,62	41,20	0,523	35,88	35,65	0,696
neto absorbanca	76,94	75,35	0,156	539,08	337,71	0,350	380,07	381,73	0,074
specifična rotacija	-24,01	-9,87	0,001	-15,13	-12,44	0,188	14,13	10,45	0,312
vsebnost S (mg/kg)	50,41	15,50	/	48,89	28,50	/	84,39	44,28	0,52
vsebnost Cl (mg/kg)	83,54	121,31	0,770	238,29	216,61	0,001	294,43	361,95	0,953
vsebnost K (mg/kg)	317,66	305,26	0,226	3802,55	3071,33	0,306	2990,19	2887,00	0,607
vsebnost Ca (mg/kg)	15,54	22,82	0,003	127,71	143,61	0,833	36,64	53,39	0,094
vsebnost Mn (mg/kg)	3,54	0,94	0,009	23,88	18,61	0,534	7,85	6,69	0,159
vsebnost Zn (mg/kg)	3,73	0,84	0,010	3,28	1,04	0,001	6,29	3,07	0,498
vsebnost Pb (mg/kg)	2,40	0,85	0,489	2,44	0,60	0,274	1,50	0,95	0,229
vsebnost Br (mg/kg)	0,72	0,29	0,489	0,93	0,49	0,015	0,82	0,52	0,539
vsebnost Rb (mg/kg)	0,99	0,60	0,482	20,38	15,20	0,672	13,53	11,00	819

Studentov t-test nam je podal stopnjo značilnosti vseh analiziranih parametrov za posamezne vrste medu glede na letnik. Ničelna domneva trdi, da so povprečja po obravnavanih enaka, osnovna (alternativna) domneva pa, da obstaja vsaj en par, kjer povprečji po obravnavanih nista enaki. V primeru, da je bila stopnja značilnosti manjša od izbrane stopnje tveganja ( $p < 0,05$ ), smo ničelno domnevo zavrnili in sprejeli osnovno domnevo, s tem smo potrdili, da med povprečnimi vrednostmi po obravnavanih obstajajo statistično značilne razlike. Če smo sprejeli ničelno domnevo, smo zaključili, da statistično značilnih razlik ni.

#### 4.5.1 Akacijev med

Vsebnost železa v akacijevem medu smo izpustili iz nadaljnje obravnave, saj smo imeli v letniku 2005 samo en podatek, ki pa ne zadostuje za izvedbo t-testa. Stopnja značilnosti večja od 0,05 je bila pri naslednjih parametrih: električna prevodnost, vrednost pH, vsebnost skupnih kislin, prostih kislin, saharoze, prolina, beljakovin, vrednost

parametra  $L^*$ , neto absorbanca, vsebnost klora, kalija, cinka, svinca, broma in rubidija. Ker je bila stopnja značilnosti večja od izbrane stopnje tveganja, smo sprejeli ničelno domnevo, ki pravi, da med akacijevimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005 ni statistično značilnih razlik v zgoraj naštetih parametrih.

Parametri pri katerih je t-test podal stopnjo značilnosti manjšo od 0,05 so: vsebnost laktonov (0,002), vrednost parametra  $a^*$  (0,005), vrednost parametra  $b^*$  (0,008), specifična rotacija (0,001), vsebnost kalcija (0,003) in mangana (0,009). V teh primerih smo pri 0,05 stopnji tveganja zavrnilo ničelno domnevo in sprejeli osnovno. S tem smo potrdili, da med akacijevimi vzorci letnikov 2004 in 2005, obstajajo statistično značilne razlike za zgoraj omenjene parametre.

Vzorci akacijevega medu iz leta 2004 so imeli glede na vzorce iz leta 2005 višjo intenziteto rumene in zelene barve, večjo vsebnost laktonov, povprečno vsebnost kalcija manjšo za približno 7 mg/kg medu, povprečno vsebnost mangana večjo za približno 3,6 mg/kg medu in nižjo vrednost specifične rotacije.

#### **4.5.2 Kostanjev med**

Vsebnost železa v kostanjevem medu smo izpustili iz nadaljnje obravnave, saj smo imeli za letnik 2005 samo en podatek, ki ne zadostuje za izvedbo t-testa.

Stopnja značilnosti je bila večja od 0,05 pri naslednjih parametrih: električni prevodnosti, vrednosti pH, vsebnosti skupnih kislin, vsebnosti laktonov, vsebnosti prostih kislin, vsebnosti prolina, vsebnosti beljakovin, vrednosti parametrov  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$ , specifični rotaciji, neto absorbanca, vsebnosti kalcija, mangana, kalija, svinca, broma in rubidija. Ker je bila stopnja značilnosti večja od izbrane stopnje tveganja, smo sprejeli ničelno domnevo, ki pravi, da med kostanjevimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005, ni statistično značilnih razlik v zgoraj naštetih parametrih.

Parametri pri katerih je t-test podal stopnjo značilnosti manjšo od 0,05 so: vsebnost saharoze (0,001), klora (0,001) in cinka (0,001). V teh primerih smo pri 0,05 stopnji tveganja zavrnilo ničelno domnevo in sprejeli osnovno. S tem smo potrdili, da med kostanjevimi vzorci letnikov 2004 in 2005, obstajajo statistično značilne razlike za zgoraj omenjene parametre.

Vzorci kostanjevega medu letnika 2004 so imeli glede na vzorce letnika 2005, manjšo povprečno vsebnost saharoze, za približno 22 mg/kg medu večjo povprečno vsebnost klora in za približno 2 mg/kg medu večjo povprečno vsebnost cinka.

### **4.5.3 Smrekov med**

Pri vseh analiziranih parametrih je bila stopnja značilnosti večja od 0,05. Ker je bila stopnja značilnosti večja od izbrane stopnje tveganja, smo sprejeli ničelno domnevo, ki pravi, da med smrekovimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005 ni statistično značilnih razlik v nobenem od analiziranih parametrov.



## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

Eksperimentalni del raziskave, ki je obsegal določanje vsebnosti vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina, beljakovin, električne prevodnosti, vrednosti pH, barve ter specifične rotacije, je bil opravljen v okviru predhodnih diplomskih del. Analizo vsebnosti posameznih elementov pa smo opravili v okviru naše raziskave. Vzorci petih vrst medu (akacijev, hojev, smrekov, kostanjev, lipov) so bili letnik 2004 in 2005. Z različnimi statističnimi metodami smo prišli do določenih ugotovitev in rezultate primerjali med sabo.

Eden izmed ciljev tega diplomskega dela je bil primerjava različnih statističnih metod. Do zanimivih zaključkov smo prišli s primerjanjem parametričnih in neparametričnih testov. Parametrični testi predpostavljajo normalno porazdelitev populacije, ki pa je pogostokrat neutemeljena. Neparametrični testi pa te predpostavke nimajo in so tudi manj občutljivi ter hitreje najdejo razlike med vzorci, kar pa lahko pomeni, da statistična značilnost nekega rezultata ostaja neodkrita (Adamič, 1998).

Videli smo, da se ti dve skupini testov razlikujeta že v osnovi, zato smo tudi pričakovali razlike v rezultatih. Naša pričakovanja so bila potrjena, rezultate pa navajamo v naslednjih poglavjih.

#### 5.1.1 Primerjava med vrstami

##### 5.1.1.1 Deskriptivna analiza

Da večja vsebnost pepela pomeni tudi višjo vrednost električne prevodnosti je znano že iz literature. Z našo raziskavo smo to potrdili. Najvišjo povprečno vrednost električne prevodnosti in vsebnosti pepela je imel kostanjev med, temu pa so sledili smrekov, hojev, lipov in nazadnje akacijev z najnižjo  $\kappa$  in vsebnostjo pepela. Vzorci akacijevga medu so povprečno vsebovali najmanj pepela in imeli najvišji koeficient variabilnosti (25 %), kar potrjuje raznolikost v vsebnosti pepela znotraj vrste. Tudi Golob in Plestenjak (1999b) sta v svoji raziskavi določila najvišji  $KV$  vrstnih medov ravno pri akacijevem medu, in sicer kar 35 %. Pri električni prevodnosti je zadeva ravno obratna, največja variabilnost podatkov se kaže pri kostanjevem medu, ki ima najvišjo povprečno vrednost  $\kappa$ .

Popek (2002) navaja, da je vsebnost skupnih kislin lahko eden izmed identifikatorjev medu. Vsebnost skupnih kislin predstavlja skupno vsebnost prostih kislin in laktonov. V našem primeru so bile povprečne vsebnosti skupnih kislin naslednje: kostanjev med 14,94 mekv/kg, akacijev med 17,81 mekv/kg, lipov med 18,88 mekv/kg, hojev med 22,72

mekv/kg, smrekov med 33,9 mekv/kg. Povprečne vsebnosti prostih kislin so bile v enakem vrstnem redu. Hojev in smrekov med sta imela najnižje povprečne vsebnosti laktonov. Naši rezultati so precej podobni rezultatom Whitea (1975), ki navaja, da imajo medovi iz mane v primerjavi z medovi iz nektarja več prostih in skupnih kislin, večjo vrednost pH, ter manjšo vsebnost laktonov. Rezultati so se razhajali edino pri kostanjevem medu, kateremu smo določili višjo povprečno vrednost pH kot v enem izmed maninih medov.

Kar v štirih vrstah medu (hojev, kostanjev, lipov, smrekov) smo določili najnižjo izmerjeno vsebnost laktonov 0 mekv/kg. Pri omenjenih vrstah medu je tudi razpršenost rezultatov izrazito visoka. Vzorci hojevega medu imajo vrednost koeficienta variabilnosti 109 %, vzorci smrekovega medu pa celo 122 %. V primerjavi naših vzorcev s tujo literaturo je precej izstopal lipov med. Izračunana povprečna vsebnost laktonov v lipovem medu je bila 1,51 mekv/kg medu. Persano-Oddo in Piro (2004) navajata povprečno 3,60 mekv laktonov v kilogramu lipovega medu, Krauze in Zalewski (1991) pa celo 7,73 mekv/kg.

V povprečju je daleč največ saharoze vseboval smrekov med (4,42 g/100 g), najmanj pa lipov med (1,24 g/100 g). To ni popolnoma skladno z ostalimi raziskavami, ki navajajo, da vsebuje največ saharoze nektarni med (akacijev in cvetlični), sledi manin med (smrekov, hojev, gozdni), najmanj saharoze pa vsebujejo mešani medovi (kostanjev, lipov) (Golob in Plestenjak, 1999a; Nozal in sod., 2005; Popek, 2002). Prav tako je iz literature tudi znano, da vsebnost saharoze v posameznih vrstah medu lahko zelo niha. Popek (2002) je npr. določil povprečno 6,13 g saharoze na 100 gramov akacijevnega medu, kar je približno trikrat več kot v naših vzorcih.

Povprečne vrednosti parametra  $L^*$  v vzorcih medu so se gibale od 44,25 pri smrekovem medu do 64,23 pri akacijevem medu. Iz tega lahko sklepamo, da so najsvetlejši vzorci akacijevnega medu, najtemnejši pa kostanjevega medu. Intervali izmerjenih vrednosti in koeficienti variabilnosti so bili zelo nizki, kar nakazuje nizko raznolikost v svetlosti znotraj posameznih vrst medu. Med analiziranimi vrstami medu je bila najvišja povprečna vrednost parametra  $a^*$  izmerjena v smrekovem medu (9,23), kar pomeni, da je bil ta med med vsemi vrstami najintenzivneje rdeče obarvan. Negativno povprečno vrednost parametra  $a^*$  smo določili pri akacijevem (-2,57) in lipovem (-3,07) medu, kar pomeni da pri teh dveh vrstah medu prevladuje zelena barva. V primerjavi s Šenkovo (2006), ki je v svojem diplomskem delu analizirala vzorce medu letnika 2005, je v naših vzorcih povprečna vrednost parametra  $a^*$  pri kostanjevem medu nižja za približno 2 enoti. Vzrok lahko vidimo v manjši intenzivnosti rdeče barve kostanjevega medu, letnika 2004. Zelo izstopajoča je povprečna vrednost parametra  $a^*$  kostanjevega medu, ki ga navajajo Gonzales-Miret in sod. (2005). V kostanjevem medu so izmerili vrednost parametra  $a^*$  23,76, kar je skoraj štirikrat višje kot v naših vzorcih kostanjevega medu. Po drugi strani pa so določili izrazito nizko vrednost parametra  $b^*$ , in sicer je bila povprečna vrednost v kostanjevih vzorcih 20,38. Po naših podatkih je imel največjo intenzivnost rumene barve

kostanjev med, saj smo tej vrsti medu izmerili največjo povprečno vrednost parametra  $b^*$ , in sicer 42,15, kar pomeni da vsebuje veliko karotenoidnih pigmentov. Sledili so hojev (37,04), smrekov (35,78), lipov (30,21) in akacijev (19,10).

Najvišjo vrednost neto absorbance je imel kostanjev med, in sicer 431, sledili so: smrekov med (381), hojev med (357), lipov med (138) in akacijev med kot zadnji z vrednostjo neto absorbance 76.

Ugotovili smo, da so vse vrste medu, razen smrekovega, imele najnižjo vrednost specifične rotacije negativno, najvišjo vrednost pa pozitivno, kar je lahko posledica velike razlike v razmerju med glukozo in fruktozo pri določenih vzorcih medu. Povprečne vrednosti od najnižje do najvišje so naslednje: -16,9 za akacijev med, -13,6 za kostanjev med, -6,1 za lipov med, 12,6 za smrekov med in 14,7 za hojev med. Persano-Oddo in Piro (2004) sta določila zelo podobno povprečno vrednost specifične rotacije pri akacijevem (-16,6) in kostanjevem (-16,7) medu, kar lahko nakazuje na podobno razmerje med glukozo in fruktozo v omenjenih medovih. Medtem ko ista avtorja navajata za lipov med vrednosti specifične rotacije, ki so dvakrat višje, kot smo jo izmerili v naših vzorcih, pa je povprečna vrednost za hojev med dokaj primerljiva, in sicer znaša 14,0.

V vzorcih kjer smo določili večjo povprečno vsebnost prolina, smo določili tudi večjo povprečno vsebnost beljakovin. Vsebnost prolina se je v posameznih analiziranih vzorcih medu nahajala v razponu od 158 mg/kg do 776 mg/kg. Največje variiranje podatkov vsebnosti prolina znotraj posameznih vrst je bilo ugotovljeno v lipovem in smrekovem medu, in sicer je bil  $KV > 29\%$ . V primerjavi z našimi podatki, izstopa povprečna vrednost prolina v kostanjevem medu (839 mg/kg), ki so jo določili Sanchez-Miret in sod. (2001). Vsebnost beljakovin se je v posameznih vzorcih medu gibala od 0,125 g/100 g v vzorcu lipovega medu do 0,438 g/100 g v vzorcu kostanjevega medu, kar je v nasprotju s Küçük in sod. (2007), ki so določili povprečno 0,170 g beljakovin v 100 g kostanjevega medu.

Znano je, da je v medu od vseh elementov daleč največ kalija, temu pa v splošnem sledijo klor, kalcij, magnezij, natrij, žveplo in fosfor (Arvanitoyannis in sod., 2005; Golob in sod., 2005; Lachman in sod., 2007).

Vsebnost posameznih elementov smo analizirali v 121 vzorcih različne vrste medu in pri tem uporabili rentgensko fluorescenčno spektroskopijo s totalnim odbojem, metodo, ki omogoča določitev vsebnosti elementov z atomskim številom nad 13. Izmed vseh 9 elementov, ki so bili zajeti v naši raziskavi, je bila najmanjša povprečna vsebnost broma v smrekovem medu (0,6 mg/kg), drugo najmanjšo vsebnost je bilo zaznati pri rubidiju v akacijevem medu (0,8 mg/kg). V splošnem smo najmanj elementov določili v vzorcih akacijevnega medu, največ pa v vzorcih kostanjevega. Največje variiranje med posameznimi vzorci je bilo zaznati pri akacijevem medu, še posebej za vsebnosti cinka ( $KV = 81\%$ ), mangana ( $KV = 69\%$ ) in svinca ( $KV = 55\%$ ), ter kostanjevem medu za vsebnosti cinka ( $KV = 73\%$ ), svinca ( $KV = 64\%$ ) in žvepla ( $KV = 61\%$ ).

Če primerjamo naše rezultate z rezultati medu letnikov 2001 in 2002 (Golob in sod., 2005), vidimo, da je takrat lipov med vseboval dvakrat manj kalija, kot ga vsebujejo naši vzorci, akacijev med dvakrat manj kalcija ter več kot dvakrat manj rubidija. Pri naših vzorcih je povprečna vsebnost klora v kostanjevem medu večja za približno 76 mg/kg. Vsebnost kalcija je, v primerjavi z rezultati, ki so bili ugotovljeni v naši raziskavi, šestkrat manjša v smrekovem medu, letnika 2001 in 2002 in trikrat manjša v hojevem medu, istih letnikov.

Braziewicz in sod. (2002) so s pomočjo metode PIXE izmerili ekstremno večjo vsebnost kalija v akacijevem medu (1950 mg/kg) kot mi s pomočjo metode TXRF v naših vzorcih akacijevega medu (311 mg/kg). Izrazito majhna je povprečna vsebnost kalija v španskem kostanjevem medu (Gonzalez-Miret in sod., 2005), saj je približno trikrat manjša od vsebnosti kalija v naših vzorcih kostanjevega medu.

#### 5.1.1.2 Analiza variance

Rezultati statistične obdelave rezultatov, ki je temeljila na parametričnih testih, so pokazali, da se posamezne vrste medu statistično značilno zelo malo razlikujejo. Izmed vseh parametrov je edino vsebnost žvepla imela stopnjo značilnosti večjo od izbrane meje tveganja (0,05). S tem smo potrdili, da so v petih vrstah medu med seboj primerljive le variance statističnih vzorcev vsebnosti žvepla in jih lahko primerjamo z dejansko analizo variance (ANOVA), ki je podala stopnjo značilnosti 0,001. Posledično smo sprejeli osnovno hipotezo, ki pravi, da sta med petimi preiskovanimi vrstami medu vsaj dve, ki se statistično značilno razlikujeta. S pomočjo končnega Duncanovega testa smo prišli do zaključka, da se kostanjev, akacijev in lipov med v vsebnosti žvepla statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega medu.

Naši rezultati so v nasprotju v primerjavi z nekaterimi domačimi. Novak (2006) je v diplomskem delu primerjala kostanjev, cvetlični in akacijev med letnika 2004 in prišla do zaključka, da se medovi med posameznimi vrstami statistično značilno razlikujejo v vrednosti pH, vsebnosti prostih kislin in laktonov ter električne prevodnosti. Golob in Plestenjak (1999a), ki sta primerjali dva mešana in pet vrstnih medov letnika 1996, z 0,1 % tveganjem trdita, da se vzorci medu med seboj razlikujejo v vrednosti pH, vsebnosti skupnih kislin, pepela in še nekaterih drugih.

#### 5.1.1.3 Kruskal-Wallisov test

Za večvzorčno analizo enega samega faktorja lahko uporabimo neparametrični Kruskal-Wallisov test. Pri omenjenem testu izhajamo iz predpostavke, da imamo  $n$  neodvisnih vzorcev, za katere želimo ugotoviti, ali obstajajo med njimi značilne razlike. Uporabljamo ga lahko tudi, kadar podatki ne izvirajo iz normalno porazdeljene populacije ali kadar variance vzorcev niso homogene (Kazmier, 1988).

Podobno kot pri analizi variance tudi pri tem testu ne moremo trditi, katere skupine se med seboj razlikujejo in katere ne. Test kaže le na značilnost razlike med vsemi skupinami (Adamič, 1989).

Kot smo že omenili, so neparametrični testi veliko manj občutljivi in tudi v našem primeru so bile hitro najdene razlike med analiziranimi parametri za posamezne vzorce medu. S pomočjo Kruskal-Wallisovega testa smo ugotovili, da se akacijev, lipov, kostanjev, smrekov in hojev med statistično značilno razlikuje po vseh parametrih razen po vsebnosti svinca, kjer je bila stopnja značilnosti večja od izbrane meje tveganja (0,05), in sicer 0,079. Na podlagi Kruskal-Wallisovega testa lahko s 95 % gotovostjo trdimo, da se kostanjev, smrekov, lipov, akacijev in hojev med seboj statistično značilno razlikujejo v vsebnosti pepela, skupnih in prostih kislin, vsebnosti laktonov in saharoze, vsebnosti beljakovin in prolina, vsebnosti žvepla, klora, kalija, kalcija, mangana, cinka, broma in rubidija, v vrednostih pH, parametra  $L^*$ , parametra  $a^*$ , parametra  $b^*$  ter v specifični rotaciji in neto absorbanci.

Enotni rezultati analize variance in Kruskal-Wallisovega testa so le v vsebnosti žvepla. Na podlagi obeh metod, lahko sklepamo, da se preiskovanih pet vrst medu med sabo loči le po vsebnosti žvepla.

### 5.1.2 Korelacije med parametri

Analiza povezav med posameznimi merjenimi parametri je pokazala, da obstaja kar nekaj zvez (korelacij) med posameznimi analiziranimi parametri. Ugotovljeno je bilo, da obstaja močna pozitivna povezava med električno prevodnostjo in vsebnostjo pepela, vrednostjo pH, vsebnostjo beljakovin, parametrom  $a^*$ , parametrom  $b^*$ , neto absorbanco, vsebnostjo kalija in rubidija, zveza med električno prevodnostjo in parametrom  $L^*$ , pa je negativna. Kar pomeni, da višja kot je vrednost električne prevodnosti, nižja je vrednost parametra  $L^*$ . Analiza povezav je pokazala tudi močno pozitivno korelacijo med vsebnostjo prostih in skupnih kislin (0,99). Medovi z več prostimi kislinami imajo posledično več skupnih kislin, zvezo lahko opišemo z regresijskim modelom  $y = 0,95x + 2,96$ . Koeficient determinacije znaša 0,97, koeficient korelacije pa 0,99. Visok koeficient korelacije kaže na to, da sta spremenljivki močno povezani. Na podlagi rezultatov opravljenih analiz, lahko za vseh pet vrst medu trdimo, da večja vsebnost prolina pomeni večjo vsebnost skupnih beljakovin, do istega zaključka smo prišli tudi s korelacijsko analizo. Ugotovili smo močno korelacijo med vsebnostjo prolina in beljakovin (0,81). Presenetljiva pa je tudi povezava med Ca in Mn (0,85) ter K in Rb (0,79).

Korelacijski koeficient, -0,96, med parametroma  $L^*$  in  $a^*$  kaže, da je svetlost medu v tesni povezavi s prisotnostjo rdeče oz. zelene barve. Hkrati pa je parameter  $L^*$  tudi v povezavi s parametrom  $b^*$ , vrednost korelacijskega koeficienta znaša -0,73. To pomeni, da je svetlost medu v korelaciji z intenziteto rumene barve.

Po pričakovanjih smo ugotovili, da sta električna prevodnost in vsebnost pepela značilni za posamezno vrsto medu in da večja vsebnost pepela pomeni tudi večjo vrednost električne prevodnosti. Odnos med omenjenima spremenljivkama opisuje linearni regresijski model  $y = 2,05x + 0,1444$ . Koeficient determinacije znaša 0,92, kar pomeni, da neodvisna spremenljivka vsebnost pepela pojasnjuje 92 % variance vrednosti električne prevodnosti.

Kropf in sod. (2008) navajajo, da je električna prevodnost odvisna od vsebnosti pepela in kislin v medu. Povezanost med omenjenimi parametri so raziskovali tudi Doweny in sod. (2005). Dobili so drugačen regresijski model:  $y = 0,771 x + 0,1084$ . Modela ne moremo primerjati z našim, saj so oni delali samo na vzorcih z vsebnostjo pepela od 0,03 do 0,46 %, kar kaže na izključno med iz nektarja.

### 5.1.3 Grupiranje s pomočjo PCA

PCA je multivariatna analiza, ki želi množico odvisnih spremenljivk transformirati v neodvisne spremenljivke, ki so urejene od najpomembnejše do najmanj pomembne. Neodvisne spremenljivke so linearna kombinacija osnovnih spremenljivk. Analiza glavnih komponent pa omogoča povzeti podatke s čim manjšo izgubo informacij, kar pomeni, da bo zadnja komponenta lahko odstranjena z minimalno izgubo za prave podatke (Lolli in sod., 2008; Terrab in sod., 2002). Anupama in sod. (2003) v svojem članku navajajo, da je kar nekaj raziskovalcev, ki se pri klasifikaciji medu poslužujejo multivariatnih metod. Sami so s pomočjo metode glavnih komponent poskušali grupirati enajst vzorcev indijskega medu različnih blagovnih znamk. S tremi komponentami so pojasnili 70,7 % variiranje podatkov.

Ob vključitvi vseh fizikalno-kemijskih parametrov v analizo PCA smo s pomočjo štirih glavnih komponent prišli do zaključka 79,96 % variance. Prva glavna komponenta nam je pojasnila 46,5 % variance, druga glavna komponenta pa 20,3 % variance. Ko smo pri analizi PCA izpustili Zn in Br, so se rezultati nekoliko spremenili. V tem primeru smo na podlagi 4 komponent zaključili z več kot 80 % variabilnosti. Prva glavna komponenta je pojasnila največ razpršenosti osnovnih podatkov, in sicer 50,5 %, druga glavna komponenta je pojasnila 21,0 % variance. V obeh primerih nam prva komponenta (PC1) najbolj predstavlja električno prevodnost, vsebnost pepela, vrednost parametrov  $L^*$  in  $a^*$ , neto absorbanco ter vsebnost kalija. Povezavo med kalijem in vsebnostjo pepela, med kalijem in električno prevodnostjo ter med vsebnostjo pepela in električno prevodnostjo smo dokazali že pri analizi korelacij. Kalij ima vpliv na vsebnost pepela oz. električno prevodnost, saj ga je v medu od vseh elementov največ. Kalij posredno vpliva tudi na barvo medu (parameter  $L^*$  in  $a^*$ ), vendar zveza ni povsem pojasnjena. Zakaj neto absorbanca pojasnjuje PC1 ne znamo pojasniti. Druga komponenta (PC2) najbolj pojasnjuje vsebnost kalcija ter skupnih in prostih kislin. Skupne in proste kisline so v korelaciji, saj proste kisline zvišujejo skupne, ker so slednje le seštevek prostih kislin in

laktonov. Tudi to povezavo smo dokazali pri analizi korelacij. Vpliv kalcija je trenutno še nepojasnen.

Prišli smo do zaključka, da se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot se razlikujeta med seboj smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz mane.

#### **5.1.4 Vpliv letnika**

S pomočjo t-testa smo ugotovili, da so med vzorci akacijevega medu letnika 2004 in vzorci akacijevega medu 2005 statistično značilne razlike v vsebnosti laktonov (razlika med povprečji je 0,66 mekv/kg), vrednosti parametra  $a^*$  (razlika med povprečji je 0,81), vrednosti parametra  $b^*$  (razlika med povprečji je 1,57), specifični rotaciji (razlika med povprečji je 14,14), vsebnosti kalcija (razlika med povprečji je 7,28 mg/kg) in vsebnosti mangana (razlika med povprečji je 2,60 mg/kg). Akacijev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005 višjo intenziteto rumene in zelene barve, večjo vsebnost laktonov, manjšo povprečno vsebnost kalcija, večjo povprečno vsebnost mangana in nižjo vrednost specifične rotacije.

Vzorci kostanjevega medu, letnikov 2004 in 2005, se statistično značilno razlikujejo v vsebnosti saharoze (razlika med povprečji je 0,88 g/100 g), vsebnosti klora (razlika med povprečji je 21,68 mg/kg) in vsebnosti cinka (razlika med povprečji je 2,24 mg/kg). Kostanjev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005 manjšo povprečno vsebnost saharoze, večjo povprečno vsebnost klora in večjo povprečno vsebnost cinka.

Med smrekovimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005 ni statistično značilnih razlik v nobenem analiziranem parametru.

## 5.2 SKLEPI

Na podlagi rezultatov analiz in statistične obdelave, lahko povzamemo naslednje sklepe:

- Akacijev med vsebuje med obravnavanimi vrstami medu v povprečju najmanj pepela, prolina, beljakovin, ima najnižjo vrednost pH ter vsebuje največ laktonov. Vsebuje daleč najmanj kalija, klora in rubidija. Je najsvetlejši in ima najnižjo intenziteto rumene barve.
- Lipov med je drugi najsvetlejši med in ima najvišjo intenziteto rumene barve, v povprečju vsebuje najmanj saharoze ter največ broma.
- Kostanjev med vsebuje največ pepela, prolina in beljakovin ter najmanj skupnih in prostih kislin. Ima največjo intenziteto rumene barve. Od ostalih vrst medu se razlikuje po veliki vsebnosti kalija, kalcija in mangana.
- Hojev med ima najvišjo vrednost specifične rotacije. V primerjavi z ostalimi vrstami ima največ žvepla in rubidija.
- Smrekov med je izmed vseh najtemnejši, ima najvišjo intenziteto rdeče barve in vsebuje povprečno največ skupnih in prostih kislin ter saharoze.
- Rezultati parametričnih testov so pokazali, da se kostanjev, akacijev in lipov med v vsebnosti žvepla statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega medu. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa pa so pokazali, da se akacijev, hojev, kostanjev, smrekov in lipov med med seboj statistično značilno razlikuje v vseh parametrih razen v vsebnosti svinca.
- Vrednost električne prevodnosti je odvisna od vsebnosti pepela. Večja vsebnost pepela pomeni tudi višjo električno prevodnost. Omenjeno zakonitost podaja regresijski model:  $\kappa = 2,05(\text{pepel}) + 0,1444$ . Povezavo med vsebnostjo pepela in vsebnostjo kalija ter električno prevodnostjo in vsebnostjo kalija podajata regresijska modela:  $\text{pepel} = 0,0002(\text{vsebnost K}) - 0,0081$  oz.  $\kappa = 0,0004(\text{vsebnost K}) + 0,1043$ .
- Akacijev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005 višjo intenziteto rumene in zelene barve, večjo vsebnost laktonov, manjšo povprečno vsebnost kalcija, večjo povprečno vsebnost mangana in nižjo vrednost specifične rotacije. Kostanjev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005, manjšo povprečno vsebnost saharoze, večjo povprečno vsebnost klora in večjo povprečno vsebnost cinka. Med smrekovimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005 ni statistično značilnih razlik v nobenem analiziranem parametru.
- Ob vključitvi vseh fizikalno-kemijskih parametrov v analizo PCA pridemo s štirimi glavnimi komponentami do pojasnitve 79,96 % variabilnosti izhodnih podatkov. Prva komponenta (PC1) najbolj predstavlja električno prevodnost, vsebnost pepela, vrednost parametrov  $L^*$  in  $a^*$ , neto absorbanca ter vsebnost kalija. Druga komponenta (PC2) najbolj pojasnjuje vsebnost kalcija ter skupnih in prostih kislin. Povzamemo lahko, da



se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot se smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz manen razlikujeta med sabo.

## 6 POVZETEK

Med je naravno živilo, ki ga izdelujejo medonosne čebele (*Apis mellifera*), ki pri letenju s cveta na cvet nabirajo nektar ali mano. Nektar prinašajo s cvetlic, mana pa je izloček živali, ki se pojavi kot medena rosa na živih delih različnih rastlin. Surovino za med, ki je še zelo vodena, čebele prinesejo v panj. Tam jo zgostijo in obogatijo s sebi lastnimi snovmi. Tako obdelano surovino nato odložijo v satje, kjer dozori v med, ki je po svoji sestavi koncentrirana vodna raztopina glukoze, fruktoze in saharoze. Poleg sladkorjev vsebuje še različne aminokisliline, encime, beljakovine, organske kisline, elemente, vitamine, barvila in aromatične snovi. Sladkorji, ki jih je v medu največ, dajejo medu njegove najznačilnejše lastnosti, ki so skupne vsem vrstam. Druge sestavine, ki jih vsebuje med v precej manjših količinah, pa vplivajo na individualne razlike med posameznimi vrstami.

Namen diplomskega dela je bil določiti osnovne značilnosti petih vrst medu (akacijev, lipov, kostanjev, hojev in smrekov). Zbrali smo podatke za vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, saharoze, prolina, beljakovin, električno prevodnost, vrednost pH, barvo ter specifično rotacijo, med tem ko smo vsebnost posameznih elementov, opravili v okviru lastnega dela. Obravnavali smo 33 vzorcev akacijevega medu, 15 vzorcev hojevega medu, 27 vzorcev kostanjevega medu, 19 vzorcev lipovega medu in 27 vzorcev smrekovega medu, skupaj torej 121 vzorcev letnikov 2004 in 2005. Rezultate smo statistično obdelali in ugotovili, ali obstajajo statistično značilne razlike med posameznimi vrstami medu. Na podlagi ugotovljenih razlik smo poskušali določiti tiste parametre, s katerimi bi določili vrstno značilnost medu. Rezultate dobljene z različnimi statističnimi metodami smo tudi primerjali med sabo.

Ugotovili smo, da je akacijev med v povprečju vseboval 0,06 g/100 g pepela, 17,81 mekv/kg skupnih kislin, 2,89 mekv/kg laktonov, 14,80 mekv/kg prostih kislin, 1,89 g/100 g saharoze, 325,33 mg/kg prolina, 0,17 g/100 g beljakovin, 311,27 mg/kg kalija, 102,43 mg/kg klora in 46,53 mg/kg žvepla. Vrednost pH je v povprečju bila 4,00 električna prevodnost pa 0,2 mS/cm. Je najsvetlejši med z najnižjo intenziteto rumene barve in drugo najvišjo intenziteto zelene barve.

Pri lipovem medu smo ugotovili, da je v povprečju vseboval 0,26 g/100 g pepela, 18,88 mekv/kg skupnih kislin, 1,51 mekv/kg laktonov, 17,41 mekv/kg prostih kislin, 1,24 g/100 g saharoze, 335,39 mg/kg prolina, 0,19 g/100 g beljakovin, 1577,33 mg/kg kalija, 283,26 mg/kg klora, 61,35 mg/kg kalcija in 53,06 mg/kg žvepla. Vrednost pH je v povprečju bila 4,59 električna prevodnost pa 0,76 mS/cm. Je drugi najsvetlejši med, z drugo najnižjo intenziteto rumene barve in najvišjo intenziteto zelene barve.

Rezultati analiz kostanjevega medu so nam dali naslednje podatke: povprečna vsebnost pepela je bila 0,68 g/100 g, skupnih kislin, 14,94 mekv/kg, laktonov 2,21 mekv/kg, prostih

kislin 12,77 mekv/kg, saharoze 1,80 g/100 g, prolina 580,42 mg/kg, beljakovin 0,34 g/100 g, kalija 3380,69 mg/kg, klora 226,62 mg/kg, kalcija 136,54 mg/kg kalcija in žvepla 45,49 mg/kg. Vrednost pH je v povprečju znašala 5,31, električna prevodnost pa 1,44 mS/cm. Po podatkih je tretji najsvetlejši med, z najvišjo intenziteto rumene barve in drugo najvišjo intenziteto rdeče barve.

Pri hojevem medu smo ugotovili, da je v povprečju vseboval 0,52 g/100 g pepela, 22,72 mekv/kg skupnih kislin, 0,63 mekv/kg laktonov, 21,92 mekv/kg prostih kislin, 3,75 g/100 g saharoze, 413,58 mg/kg prolina, 0,23 g/100 g beljakovin, 2817,07 mg/kg kalija, 240,21 mg/kg klora, 23,50 mg/kg kalcija in 86,08 mg/kg žvepla. Vrednost pH je v povprečju znašala 5,01 električna prevodnost pa 1,24 mS/cm. Je drugi najtemnejši med, z drugo najvišjo intenziteto rumene barve in drugo najvišjo intenziteto rdeče barve.

Analizirani parametri so pri smrekovem medu v povprečju bili sledeči: 0,57 g/100 g pepela, 33,90 mekv/kg skupnih kislin, 0,48 mekv/kg laktonov, 32,59 mekv/kg prostih kislin, 4,42 g/100 g saharoze, 411,31 mg/kg prolina, 0,29 g/100 g beljakovin, 2950,50 mg/kg kalija, 321,44 mg/kg klora, 45,02 mg/kg kalcija in 76,37 mg/kg žvepla. Vrednost pH je v povprečju znašala 4,73, električna prevodnost pa 1,31 mS/cm. Je najtemnejši med, z najvišjo intenziteto rdeče barve in tretjo najnižjo intenziteto rumene barve.

Na podlagi parametrične analize smo ugotovili da se kostanjev, akacijev in lipov med statistično značilno razlikujejo od smrekovega in hojevega medu v vsebnosti žvepla. Z manj občutljivo neparametrično analizo smo prišli do zaključka, da se posamezne vrste medu med seboj razlikujejo v vseh parametrih, razen v vsebnosti svinca.

Akacijev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005 višjo intenziteto rumene in zelene barve, večjo vsebnost laktonov, za približno 7 mg/kg medu manjšo povprečno vsebnost kalcija, za približno 3,6 mg/kg medu večjo povprečno vsebnost mangana in nižjo vrednost specifične rotacije. Kostanjev med letnika 2004 ima glede na letnik 2005 manjšo povprečno vsebnost saharoze, za približno 22 mg/kg medu večjo povprečno vsebnost klora in za približno 2 mg/kg medu večjo povprečno vsebnost cinka. Med smrekovimi vzorci medu letnikov 2004 in 2005 ni statistično značilnih razlik v nobenem analiziranem parametru.

Omenjeno zakonitost podaja regresijski model:  $\kappa = 2,05(\text{pepel}) + 0,1444$ . Povezavo med vsebnostjo pepela in vsebnostjo K ter  $\kappa$  in vsebnostjo K podajata regresijska modela:  $\text{pepel} = 0,0002(\text{vsebnost K}) - 0,0081$  oz.  $\kappa = 0,0004(\text{vsebnost K}) + 0,1043$ . Da večja vsebnost prostih kislin pomeni večja vsebnost skupnih kislin, nam podaja naslednji regresijski model:  $\text{SK} = 0,95 \cdot \text{PK} + 2,96$ .

Na podlagi metode glavnih komponent smo s pomočjo štirih glavnih komponent prišli do zaključka 79,96 % variance. Prva glavna komponenta nam pojasni 46,5 % variance, druga glavna komponenta pa 20,3 % variance. Rezultati so se nekoliko izboljšali, ko smo pri

analizi PCA izpustili cink in brom. V tem primeru smo na podlagi 4 komponent zaključili z več kot 80 % variabilnosti. Prva glavna komponenta je pojasnila največ razpršenosti osnovnih podatkov, in sicer 50,5 %, druga glavna komponenta je pojasnila 21,0 % variance. V obeh primerih nam prva komponenta (PC1) najbolj predstavlja električno prevodnost, vsebnost pepela, vrednost parametrov  $L^*$  in  $a^*$ , neto absorbanca ter vsebnost kalija. Druga komponenta (PC2) najbolj pojasnjuje vsebnost kalcija ter skupnih in prostih kislin. Prišli smo do zaključka, da se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz mane.

Iz zgoraj navedenih dejstev, lahko povzamemo, da se na podlagi analize varianc določene vrste medu razlikujejo med sabo po vsebnosti žvepla, na podlagi neparametričnih testov se posamezne vrste medu med seboj razlikujejo po vseh fizikalno-kemijskih parametrih razen vsebnosti svinca. S pomočjo PCA pa smo zaključili, da se kostanjev, lipov in akacijev med med seboj bistveno bolj razlikujejo kot se smrekov in hojev med, ki sta oba medova iz mane, razlikujeta med sabo.

Vsaka metoda ima drugačne predpostavke in morebitne predteste, zato so lahko tudi rezultati različnih statističnih metod med seboj različni.

## 7 VIRI

- Adamič Š. 1989. Temelji biostatistike. 2. izd. Ljubljana, Medicinska fakulteta Univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani: 195 str.
- Ajtany Z., Bencs L., Haraszi 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
- Anklam E. 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63, 4: 549-562
- Anupama D., Bhat K. K., Sapna V. K. 2003. Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International*, 36: 183-191
- AOAC Official Method 920.181. Ash of honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16<sup>th</sup> ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 21 - 21
- AOAC Official Method 969.38. Moisture in honey. 1999. V: Official methods of analysis of AOAC International. Vol. 2. Cunniff P. (ed.). 16<sup>th</sup> 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.). 16<sup>th</sup> ed. Gaithersburg, AOAC International, Chapter 44: 31 - 31
- Arvanitoyannis I. S., Chalhoub C., Gotsiou P., Lydakis-Simantris 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
- Batagelj V. 2004. Metoda glavnih komponent. Ljubljana, Fakulteta za matematiko in fiziko: 16 str. (3.10.08)  
<http://vlado.fmf.uni-lj.si/vlado/podstat/Mva/PCA.pdf> : 16 str.
- Belitz H. D., Grosch W. 1999. Food chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. Berlin, Springer: 821-828
- Beretta G., Granata P., Ferrero M., Orioli M., Maffei Facino R. 2005. Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 533, 2: 185-191

- 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
- Bogdanov S., Martin P., Lullman C. 1997. Harmonised methods of the European Honey Commission. *Apidologie*, Extra Issue 28: 1-59
- 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
- Božič J. 1998. Nektarne paše. V: *Od čebele do medu*. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 146-161
- Božnar M. 2002. Zaklad iz čebeljega panja. Ljubljana, Kmečki glas: 9-20
- Božnar A., Senegačnik J. 1998. Med. V: *Od čebele do medu*. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 376-413
- Božnar A. 2003. Mikrobiologija medu. V: *Mikrobiologija živil živalskega izvora*. Bem Z., Adamič J., Žlender B., Smole Možina S., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo. 582-592
- Božnar M. 1999. Spoznavanje medu. V: *Pridelava in kontrola medu v okviru kolektivne blagovne znamke za slovenski med*. Golob T. (ur.). Lukovica, Čebelarska zveza Slovenije: Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 45-48
- 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
- Brücker F. 1984. Farb – Beurteilung von Schweizer Sortenhonigen. *Agrarforschung*, 10: 427-430
- 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
- Council directive 2001/110/EC. 2002. *Official Journal of the European Communities*, L10: 47-52
- Čelechovská O., Vorlová L. 2001. Groups of honey- physicochemical properties and heavy metals. *Acta Veterinaria Brno*, 70: 91- 95

- Devillers J., Dore J. C., Marengo 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., Dorè J. C. 2004. Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chemistry*, 86: 305-312
- Doberšek U. 2003. Določanje mineralov v medu z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 92 str.
- Doner L. W. 2003. Honey. V: *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. Vol. 5. 2<sup>nd</sup> ed. Caballero B., Trugo L. C., Finglas P. M. (eds.). Amsterdam, Elsevier Science Ltd., Academic Press: 3125-3130
- Downey G., Hussey K., Kelly J. D., Walshe T.F., Martin P. G. 2005. Preliminary contribution to the characterization of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chemistry*, 91: 347-354
- Golob T., Bertoneclj J., Škrabanja V. 2002. Sensory characteristics of Slovenian honey. *Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani: Kmetijstvo*, 79, 2: 381-389
- 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. Plestenjak A. 1999a. Quality of Slovene honey. *Food Technology and Biotechnology*, 37, 3: 195-201
- Golob T. Plestenjak A. 1999b. The physico-chemical characteristics of Slovenian honey. *Zbornik Biotehniške fakultete v Ljubljani*, 73: 209-217
- Golob T. 1999. Spoznavanje medu. V: *Pridelava in kontrola medu v okviru kolektivne blagovne znamke za slovenski med*. Golob T. (ur.). Lukovica, Čebelarstva zveza Slovenije: Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 49-52
- Golob U. 2006. Vsebnost prolina in beljakovin v različnih vrstah slovenskega medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 94 str.
- Golob T., Jamnik M., Kropf U., Bertoneclj J., Kandolf A. 2008a. Lastnosti medu. V: *Med: značilnosti slovenskega medu*. Kandolf A. (ur.). Lukovica, Čebelarstva zveza Slovenije: 25-42
- Golob T., Jamnik M., Kropf U., Bertoneclj J., Kandolf A. 2008b. Fizikalno-kemijski parametri ter senzorične in mikroskopske značilnosti slovenskega medu. V: *Med:*

značilnosti slovenskega medu. Kandolf A. (ur.). Lukovica, Čebelarstva zveza Slovenije: 43-69

Gonzales Pereyra A., Burin L., Buera del Pilar M. 1999. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Research International*, 32: 185-191

Gonzales-Miret L., Terrab A., Hermanz D., Fernandez-Recamales M. A., Heredia F. J. 2005. Multivariate correlation between color and mineral composition of honey and by their botanical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2574-2580

Gregorc A. 2002. Medonosna čebela in osnove čebelarjenja. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Veterinarska fakulteta: 19-36

Iglesias M. T., de Lorenzo C., Polo M. C., Martín-Álvarez 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

Junk W. R., Pancoast H. M. 1973. Handbook of sugars. Westport, AVI Publishing Company: 295-296

Kasenburger P. 2006. Vsebnost sladkorjev ter prostih in skupnih kislin v različnih vrstah slovenskega medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 98 str.

Kazmier L. J. 1988. Theory and problems of bussines statistes. 2<sup>nd</sup> ed. New York, McGraw – Hill: 207 str.

Košmelj K., Kastelec D. 2003. Uporabna biostatistika. Načrtovanje in analiza poskusov, delovno gradivo za podiplomski študij. Ljubljana, Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani: 108 str.

Košmelj K. 2007. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani: 239 str.

Krauze A., Zalewski R. I. 1991. Classification of honeys by principal component analysis on the basis of chemical and physical parameters. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 192: 19-23

Krell R. 1996. Value-added products from beekeeping. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations: 1-19



- Kropf U., Jamnik M., Bertoncej 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. 1994. Rentgenska fluorescenčna spektroskopija s totalnim odbojem (TXRF). *Vakuumist: letnik 14, številka 4*: 5 str.  
[http://www.imt.si/dvts/1994/1994\\_4/1994\\_4\\_4\\_100dpi.pdf](http://www.imt.si/dvts/1994/1994_4/1994_4_4_100dpi.pdf): 5 str.
- 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
- Lachman J., Kolihová D., Miholová D., Košata J., Titěra D., Kult K. 2007. Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality. *Food Chemistry*, 101: 973-979
- Lepen A. 2007. Specifični kot zasuka medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 97 str.
- Lilek N. 2008. Karakterizacija slovenskega lipovega, smrekovega, hojevega in gozdnega medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 67 str.
- Lolli M., Bertelli D., Plessi M., Sabatini A. G., Restani C. 2008. Classification of Italian honeys by 2D HR-NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 1298-1304
- Marini F., Magrí 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
- Marinko R. 1994. Električna prevodnost medu. Magistrsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 41 str.
- Meglič M. 2004. Čebelji pridelki, pridobivanje in trženje. 1. izdaja. Brdo pri Lukovici, Čebelarska zveza Slovenije: 96 str.
- Meglič M. 2008. Tehnologija pridelave medu v Sloveniji. V: *Med: značilnosti slovenskega medu*. Kandolf A. (ur.). Lukovica, Čebelarska zveza Slovenije: 15-18
- Nečemer M. 1995. Optimizacija rentgenske fluorescenčne spektrometrije s totalnim odbojem za analizo sledov elementov. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 64-79

- Novak J. 2006. Karakterizacija akacijevega, cvetličnega in kostanjevega medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 68 str.
- Nozal M. J., Bernal J. L., Toribio L., Alamo M., Diego J. C., Tapia J. 2005. The use of carbohydrate profiles and chemometric in the characterization of natural honeys of identical geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 3095-3100
- Ocepek M. 2005. Zveza med specifično elektrolitsko prevodnostjo medu in vsebnostjo pepela. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 73 str.
- Oražen Adamič A., Vukmirovič V., Koch V. 1984. Čebelji pridelki in njihova uporaba. V: Moč medu. Skrt-Kos N. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 90-117
- Persano-Oddo L., Piazza M.G., Sabatini A. G., Accorti M. 1995. Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26: 453-465
- Plestenjak A. 1999. Fizikalno-kemijske lastnosti medu, zakonodaja, vzorčenje. V: Pridelava in kontrola medu v okviru kolektivne blagovne znamke za slovenski med. Golob T. (ur.). Lukovica, Čebelarska zveza Slovenije: Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 14-17
- Plestenjak A., Golob T. 2000. Analiza kakovosti živil. 2. izd. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 80-86
- Plestenjak A. 1993. Analitika ogljikovih hidratov. V: Ogljikovi hidrati. 15. Bitenčevi živilski dnevi '93. Ljubljana, 10.-11. junij 1993. Plestenjak A., Žlender B., Hribar J., Zelenik-Blatnik M. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 21-31
- Popek S. 2002. A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 97. 401-406
- Pravilnik o medu. 2004. Uradni list Republike Slovenije, 14, 31: 3611-3614
- Pravilnik o spremembi pravilnika o medu. 2004. Uradni list Republike Slovenije, 14, 89: 10890-10890
- Přidal A., Vorlova L. 2002. Honey and its physical parameters. *Czech Journal of Animal Science*, 47: 439-444
- Przybyłowski P., Wilczyńska A. 2001. Honey as an environmental marker. *Food Chemistry*, 74: 289-291
- Rovan J. 2006. Metoda glavnih komponent. Ljubljana, Ekonomska fakulteta (30.10.08) [http://miha.ef.uni-lj.si/dokumenti3plus2/192138/Metoda\\_glavnih\\_komponent\\_2006.pdf](http://miha.ef.uni-lj.si/dokumenti3plus2/192138/Metoda_glavnih_komponent_2006.pdf): 11 str.

- Sanchez-Miret 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
- Schade M.T., Marsh G. L., Eckert J. E. 1958. Diastase activity and hydroxymethylfurfural in Honey and their usefulness in detecting adulteration. *Journal of Food Research*, 23: 446-463
- Sporns P. 1992. Honey analysis. V: *Encyclopedia of food science and technology*. Hui Y. H. (ed.). Vol. 2, New York, John Wiley and Sons, Inc.: 1417-1421
- SPSS software for Windows. Version 15.0.1. 2006. Chicago, SPSS: software
- Stark J. 1998. Klasifikacija čebel. V: *Od čebele do medu*. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Založba Kmečki glas: 18-23
- Šenk N. 2006. Vrednotenje medu: zveza med barvo medu in antioksidativno aktivnostjo. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 81 str.
- Šivic F. 1998. Manine paše. V: *Od čebele do medu*. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 162-177
- Terrab A., Diez M. J., Heredia F. J. 2002. Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*, 79: 373-379
- Terrab A., Escudero M. L., Gonzáles-Miret M. L., Heredia F.J. 2004. Colour characteristics of honeys as influenced by pollen grain content: a multivariate study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84: 380-386
- Thrasylvoulou A., Manikis J. 1995. Some physicochemical and microscopic characteristics of Greek unifloral honeys. *Apidologie*, 26: 441-452
- Veselič I. 2006. Nekateri kriteriji za določanje vrste medu. Diplomaska naloga. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 30-32
- White J.W. 1975. Composition of honey. V: *Honey: A comprehensive survey*. Crane E. (ed.). London, Heinemann: 177-206
- Yilmaz H., Yavuz Ö. 1999. Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. *Food Chemistry*, 65: 475- 476

## **ZAHVALA**

V začetku bi se zahvalila celotni Katedri za vrednotenje živil, ki mi je omogočila izvedbo diplomskega dela. Mentorici prof. dr. Terziji Golob hvala za strokovno pomoč ter vzpodbudne in prijazne besede že pred pričetkom in tudi v času mojega pisanja. Posebna zahvala gre tudi delovni mentorici asis. Urški Kropf, ki mi je bila pri nastajanju mojega diplomskega dela v vsakem trenutku strokovna in moralna podpora.

Hvala doc. dr. Rajku Vidrihu za strokovno pomoč.

Hvala knjižničarkama Barbari in Nini ter Ivici Hočevar za pomoč pri iskanju člankov in ostalem urejanju diplomskega dela.

Zahvala gre seveda tudi moji družini, ki mi je omogočila študij, me od nekdaj vzpodbujala, ter moralno in finančno podpirala na vsakem koraku.

Hvala vsem prijateljem in znancem, ki sem jih spoznala tekom svojega življenja in so mi še dodatno popestrili mojo pot.

Zadnja, a še zdaleč ne najmanj pomembna zahvala gre mojemu fantu Igorju, ki mi je od pričetka najine skupne poti vsestranska podpora. Hvala ti za brezmejno ljubezen in prijateljstvo!

**PRILOGE**

Priloga A1. Vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, vrednosti električne prevodnosti in pH v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/letnik	Voda (g/100 g)	$\kappa$ (mS/cm)	pepel (g/100 g)	pH	SK (mekv/kg)	LA (mekv/kg)	PK (mekv/kg)
2	A/2004	16,1	0,193	0,08	4,34	14,50	4,96	9,54
485	A/2004	15,4	0,197	0,05	3,86	19,96	2,13	17,83
490	A/2004	15,6	0,190	0,05	4,07	16,49	1,88	14,61
354	A/2004	15,5	0,218	0,07	3,83	23,69	2,13	21,56
492	A/2004	15,8	0,157	0,04	3,99	13,87	1,12	12,75
532	A/2004	15,3	0,187	0,08	4,11	14,58	1,71	12,87
91	A/2004	16,4	0,260	0,08	4,22	14,36	3,62	10,74
5	A/2004	16,5	0,228	0,09	4,23	18,91	5,39	13,53
13	A/2004	15,3	0,181	0,06	4,10	19,37	4,33	15,05
174	A/2004	16,9	0,239	0,07	4,38	12,05	2,48	9,58
246	A/2004	14,5	0,163	0,05	4,01	17,48	5,24	12,24
310	A/2004	17,5	0,201	0,05	4,06	15,99	2,96	13,03
319	A/2004	15,9	0,165	0,04	4,16	12,36	1,78	10,59
393	A/2004	15,6	0,201	0,06	3,95	15,56	4,52	11,04
395	A/2004	15,9	0,244	0,06	3,95	21,67	6,81	14,87
12	A/2004	15,9	0,237	0,08	4,10	22,02	4,45	17,57
847	A/2005	16,5	0,202	-	3,65	25,00	1,86	23,14
979	A/2005	14,3	0,200	-	4,12	13,11	2,39	10,72
138	A/2005	14,2	0,121	-	4,01	12,60	1,17	11,44
985	A/2005	16,4	0,180	-	3,89	17,15	1,93	15,22
977	A/2005	14,6	0,163	-	4,15	11,51	2,98	8,53
932	A/2005	14,9	0,148	-	4,06	12,13	1,96	10,17
826	A/2005	15,6	0,159	-	3,94	14,45	3,18	11,28
774	A/2005	16,2	0,168	-	3,76	20,07	1,68	18,39
791	A/2005	15,2	0,173	-	3,98	18,60	3,28	15,33
788	A/2005	17,2	0,180	-	3,71	23,27	2,76	20,51
921	A/2005	16,0	0,199	-	3,97	15,65	2,39	13,27
717	A/2005	14,4	0,231	-	3,80	25,52	3,47	22,06
810	A/2005	15,2	0,235	-	3,87	26,19	3,17	23,02
870	A/2005	16,6	0,265	-	3,80	23,13	2,72	20,41
139	A/2005	15,7	0,244	-	3,96	18,21	1,53	16,69
827	A/2005	15,4	0,218	-	3,91	18,74	2,74	16,01
879	A/2005	15,2	0,114	-	4,11	19,60	4,69	14,91
615	H/2004	14,5	1,333	0,58	4,83	27,68	0,20	27,48
353	H/2004	16,3	1,250	0,51	5,28	18,40	1,28	17,13
495	H/2004	14,8	1,336	0,58	5,07	21,50	0,55	20,95
92	H/2004	15,7	1,408	0,60	5,31	18,70	0,33	18,38
497	H/2004	16,1	1,365	0,60	5,41	16,35	0,00	16,35
667	H/2004	15,3	1,474	0,65	5,13	24,75	0,08	24,68
607	H/2004	13,8	1,387	0,58	5,20	20,20	0,63	19,58

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge A1. Vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, vrednosti električne prevodnosti in pH v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/letnik	Voda (g/100 g)	$\kappa$ (mS/cm)	pepel (g/100 g)	pH	SK (mekv/kg)	LA (mekv/kg)	PK (mekv/kg)
695	H/2004	15,0	1,427	0,61	4,94	29,35	2,13	27,23
18	H/2004	15,3	1,113	0,47	4,87	23,08	0,00	23,08
282	H/2004	14,4	1,290	0,54	5,02	22,50	0,00	22,50
484	H/2004	14,9	0,963	0,38	4,82	22,83	1,08	21,75
622	H/2004	15,0	0,894	0,35	4,73	23,78	0,95	22,83
623	H/2004	14,9	0,905	0,35	4,75	25,08	3,10	21,98
650	H/2004	15,6	1,341	0,57	5,08	20,28	0,00	20,28
51	H/2004	16,7	1,039	0,43	4,73	26,28	1,63	24,65
75	K/2004	16,5	1,931	0,85	6,15	10,58	0,24	10,34
172	K/2004	16,0	1,525	0,63	4,81	24,35	3,81	20,54
184	K/2004	16,2	1,524	0,68	5,11	17,06	1,43	15,63
486	K/2004	16,2	1,617	0,71	5,89	10,03	0,00	10,03
166	K/2004	15,4	1,478	0,59	4,84	32,51	6,48	26,03
436	K/2004	16,0	1,829	0,76	5,63	12,93	1,07	11,86
461	K/2004	17,7	2,245	1,05	5,82	12,07	2,92	9,16
507	K/2004	16,5	1,889	0,84	5,51	13,35	1,77	11,58
508	K/2004	18,0	1,634	0,69	4,91	21,23	3,54	17,70
410	K/2004	17,5	1,539	0,63	4,75	27,47	3,12	24,36
498	K/2004	17,7	1,838	0,81	5,30	17,48	2,92	14,56
171	K/2004	15,7	1,567	0,65	5,99	8,85	0,56	8,29
957	K/2005	14,7	1,195	-	5,02	14,13	2,42	11,71
958	K/2005	15,7	1,383	0,65	5,57	10,96	1,61	9,36
920	K/2005	14,6	0,959	-	5,17	12,08	2,08	10,00
747	K/2005	15,7	1,796	0,73	5,46	12,50	0,40	12,10
931	K/2005	13,7	1,588	0,67	5,89	9,76	1,18	8,58
862	K/2005	15,4	1,131	-	4,96	17,45	3,00	14,46
872	K/2005	18,0	1,386	0,66	5,51	12,20	3,07	9,14
800	K/2005	14,6	1,485	0,58	5,51	14,23	1,82	12,41
782	K/2005	14,7	1,202	0,55	5,12	17,94	1,91	16,04
981	K/2005	17,5	1,061	-	4,77	23,02	4,80	18,22
873	K/2005	15,4	1,224	-	4,93	18,21	3,39	14,83
877	K/2005	15,7	1,050	-	5,08	17,20	2,95	14,26
890	K/2005	14,2	0,966	-	5,27	13,56	2,37	11,20
857	K/2005	16,1	1,135	0,56	5,22	13,93	2,13	11,81
974	K/2005	15,0	1,307	-	5,31	18,48	3,06	15,42
14	L/2004	16,3	0,721	0,28	4,69	15,50	1,40	14,10
320	L/2004	15,3	0,705	0,24	4,98	10,53	1,00	9,53
341	L/2004	17,5	0,640	0,22	4,33	22,26	2,66	19,61

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge A1. Vsebnost vode, pepela, skupnih in prostih kislin, laktonov, vrednosti električne prevodnosti in pH v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/letnik	Voda (g/100 g)	$\kappa$ (mS/cm)	pepel (g/100 g)	pH	SK (mekv/kg)	LA (mekv/kg)	PK (mekv/kg)
391	L/2004	17,5	0,637	0,19	4,95	9,20	0,25	8,95
668	L/2004	16,7	0,688	0,22	4,76	12,50	0,85	11,65
10	L/2004	15,5	0,548	0,18	4,57	15,98	2,50	13,48
3	L/2004	16,5	0,776	0,30	4,76	12,95	0,05	12,90
49	L/2004	17,8	0,993	0,36	4,98	11,85	0,00	11,85
73	L/2004	16,8	0,766	0,28	4,74	14,43	1,75	12,68
195	L/2004	15,9	0,697	0,27	4,49	18,28	1,85	16,44
236	L/2004	15,9	0,784	0,30	4,24	31,35	1,08	30,28
239	L/2004	16,4	0,721	0,26	4,14	36,25	2,25	34,00
247	L/2004	15,3	0,822	0,30	4,60	22,93	1,58	21,35
261	L/2004	17,5	0,734	0,24	4,58	17,13	1,10	16,03
307	L/2004	17,6	0,786	0,26	4,60	17,43	1,50	15,93
214	L/2004	17,0	0,950	-	4,60	21,64	2,27	19,38
481	L/2004	17,0	0,721	0,25	4,11	33,18	1,23	31,95
610	L/2004	15,8	0,916	0,35	4,46	32,14	3,45	28,69
984	L/2005	14,7	0,851	-	4,58	20,63	2,01	18,62
116	S/2004	15,1	1,617	0,70	4,93	32,51	6,48	26,03
150	S/2004	15,5	1,068	0,41	4,52	39,40	1,23	38,18
152	S/2004	15,4	1,155	0,48	4,43	37,75	0,00	37,75
527	S/2004	15,8	1,269	0,49	4,72	34,28	1,18	33,10
530	S/2004	16,0	1,289	0,53	4,76	37,22	3,00	34,22
534	S/2004	14,9	1,323	0,55	4,69	35,98	0,03	35,95
273	S/2004	14,8	1,236	0,52	5,05	23,38	0,18	23,20
117	S/2004	15,3	1,517	0,66	4,80	33,80	0,38	33,43
221	S/2004	15,7	1,566	0,58	4,68	35,10	0,48	34,63
420	S/2004	15,8	1,594	0,67	4,67	38,88	0,05	38,83
422	S/2004	17,1	1,632	0,71	4,98	31,30	1,18	30,13
425	S/2004	14,6	1,385	0,61	4,76	32,53	0,00	32,53
496	S/2004	15,2	1,390	0,59	5,15	24,40	0,50	23,90
541	S/2004	16,5	1,334	0,56	4,67	32,18	0,00	32,18
118	S/2004	14,8	1,454	0,63	5,07	25,23	0,90	24,33
432	S/2004	15,4	1,303	-	4,86	35,80	3,89	31,91
987	S/2005	15,3	1,034	-	4,59	31,73	1,28	30,45
337	S/2005	15,2	0,946	-	4,48	34,60	0,18	34,43
189	S/2005	16,7	1,135	-	4,68	28,58	0,00	28,58
898	S/2005	16,1	0,978	0,40	4,38	34,28	0,00	34,28
804	S/2005	18,5	1,233	0,54	4,99	22,33	0,00	22,33
770	S/2005	14,4	1,428	0,56	4,50	41,90	0,73	41,18
758	S/2005	16,9	1,100	0,52	4,53	36,08	0,28	35,80
762	S/2005	15,3	1,125	0,51	4,33	45,33	0,23	45,10
725	S/2005	16,4	1,283	-	4,65	36,25	2,25	34,00
723	S/2005	15,4	1,532	0,75	4,86	37,78	0,20	37,58
722	S/2005	17,4	1,381	0,64	4,94	26,03	0,20	25,83

Priloga A2. Vsebnost saharoze, prolina, beljakovin ter vrednosti L\*, a\*, b\*, neto abs. in rotacije v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/letnik	Sah. (g/100 g)	Prolin (mg/kg)	Bel. (g/100 g)	Para. L*	Para. a*	Para. b*	Neto abs.	Specif. rotacija
2	A/2004	1,00	345	0,163	63,82	-3,15	21,16	71	-24,7
485	A/2004	-	329	0,163	64,61	-2,60	19,56	76	-23,5
490	A/2004	3,86	293	0,141	63,86	-2,84	18,50	68	-26,2
354	A/2004	-	447	0,200	64,24	-3,51	21,56	86	-28,9
492	A/2004	-	208	0,128	65,25	-2,76	15,88	65	-22,8
532	A/2004	-	231	0,131	64,79	-2,91	18,21	64	-28,2
91	A/2004	0,29	264	0,188	63,64	-4,00	23,31	84	-28,7
5	A/2004	0,29	334	0,194	63,53	-2,69	22,67	95	-24,6
13	A/2004	0,43	354	0,175	64,50	-2,41	17,84	72	-27,6
174	A/2004	0,29	229	0,150	63,44	-3,74	25,38	95	-16,9
246	A/2004	1,57	197	0,147	64,53	-2,51	15,27	66	-24,7
310	A/2004	0,14	355	0,172	64,92	-2,74	14,78	58	-26,0
319	A/2004	0,43	316	0,131	65,67	-2,40	13,49	44	-7,2
393	A/2004	1,00	272	0,166	64,73	-3,13	18,62	78	-23,6
395	A/2004	0,43	430	0,213	63,42	-3,12	23,05	103	-22,5
12	A/2004	-	372	0,175	63,44	-3,28	29,21	106	-28,1
847	A/2005	3,29	496	0,188	63,77	-1,70	14,70	80	8,8
979	A/2005	6,73	301	0,175	65,17	-3,87	29,50	93	12,0
138	A/2005	5,44	184	0,128	66,27	-0,80	7,33	34	14,4
985	A/2005	4,72	301	0,175	64,27	-2,17	14,60	67	-23,9
977	A/2005	3,72	223	0,153	64,50	-3,40	20,70	76	-14,5
932	A/2005	1,72	191	0,131	65,17	-1,23	9,60	38	-10,2
826	A/2005	1,14	388	0,181	64,70	-1,60	14,63	60	-
774	A/2005	1,14	399	0,181	64,40	-0,53	13,73	72	9,3
791	A/2005	3,15	395	0,181	63,63	-1,90	17,57	73	-17,4
788	A/2005	2,86	383	0,180	64,83	-1,67	11,93	62	-17,9
921	A/2005	2,29	297	0,160	63,07	-3,60	23,43	90	-16,6
717	A/2005	2,72	414	0,241	63,07	-4,43	31,70	99	-16,3
810	A/2005	2,58	485	0,231	60,80	-2,13	25,93	122	-16,6
870	A/2005	1,15	339	0,191	63,13	-2,53	22,67	96	-18,1
139	A/2005	1,43	407	0,219	61,93	-3,07	24,07	98	-17,2
827	A/2005	2,00	399	0,185	63,00	-1,97	23,40	95	-16,3
879	A/2005	-	158	0,128	66,10	-0,47	6,20	26	-17,4
615	H/2004	3,61	425	0,244	43,79	10,60	36,71	424	15,7
353	H/2004	4,21	335	0,210	48,78	5,67	39,77	298	9,5
495	H/2004	4,89	428	0,261	44,75	6,58	35,60	338	20,2
92	H/2004	4,84	404	0,197	44,82	8,04	36,33	389	13,7
497	H/2004	4,41	333	0,219	45,63	6,81	35,57	341	23,9
667	H/2004	3,75	356	0,219	46,42	8,34	39,56	355	24,3
607	H/2004	4,24	404	0,250	42,32	9,33	34,76	376	15,0
695	H/2004	3,81	469	0,237	38,85	11,12	29,18	486	20,4
18	H/2004	3,44	397	0,219	42,23	6,88	31,83	310	18,8

Se nadaljuje...



Nadaljevanje priloge A2. Vsebnost saharoze, prolina, beljakovin ter vrednosti L\*, a\*, b\*, neto A in rotacije v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/ letnik	Sah. (g/100 g)	Prolin (mg/kg)	Bel. (g/100 g)	Para. L*	Para. a*	Para. b*	Neto abs.	Specif. rotacija
282	H/2004	4,49	506	0,266	39,27	8,63	29,10	451	19,1
484	H/2004	3,21	397	0,181	45,63	6,38	36,67	339	7,5
622	H/2004	2,72	449	0,341	48,75	4,34	38,69	328	-8,3
623	H/2004	2,78	438	0,356	51,21	3,42	40,42	309	14,3
650	H/2004	3,46	397	0,244	44,32	8,49	35,86	370	12,7
51	H/2004	2,35	399	0,256	47,18	7,70	39,78	374	13,4
75	K/2004	0,29	595	0,341	-	-	-	613	-15,8
172	K/2004	0,00	743	0,400	49,29	7,64	42,91	576	-18,9
184	K/2004	0,14	618	0,384	47,69	10,09	41,32	561	-23,9
486	K/2004	3,29	613	0,310	53,28	5,35	49,36	521	-26,3
166	K/2004	-	776	0,378	47,86	10,82	43,32	528	-1,5
436	K/2004	2,86	603	0,375	46,79	10,63	41,46	584	-13,7
461	K/2004	-	473	0,309	42,44	8,95	33,32	711	-19,0
507	K/2004	-	620	0,319	49,31	8,61	44,30	515	-17,9
508	K/2004	-	543	0,306	49,40	8,47	44,50	525	0,3
410	K/2004	-	703	0,381	51,49	6,66	47,13	471	-24,0
498	K/2004	-	457	0,319	48,52	7,19	42,18	449	-1,5
171	K/2004	0,43	660	0,347	53,35	3,79	45,50	415	-19,4
957	K/2005	1,86	548	0,303	51,47	1,70	39,70	271	-7,6
958	K/2005	3,01	490	0,328	49,03	5,60	41,13	369	-15,3
920	K/2005	1,57	594	0,281	51,90	3,07	41,87	303	-6,4
747	K/2005	1,43	490	0,335	49,00	6,17	41,83	363	-18,0
931	K/2005	3,01	740	0,353	48,30	6,60	41,53	372	-11,7
862	K/2005	2,15	461	0,328	48,10	3,67	37,47	326	-9,6
872	K/2005	3,01	518	0,322	54,07	1,97	43,67	268	-15,4
800	K/2005	1,15	690	0,438	49,10	5,53	40,13	360	-10,5
782	K/2005	1,72	978	0,416	51,37	3,77	41,33	376	-5,0
981	K/2005	2,43	661	0,366	51,07	1,43	40,50	322	-26,2
873	K/2005	2,43	546	0,338	51,37	3,23	40,77	285	-8,6
877	K/2005	2,00	495	0,359	43,73	10,33	35,73	479	-9,6
890	K/2005	1,86	496	0,306	49,57	3,87	40,03	342	-13,6
857	K/2005	2,15	404	0,300	52,33	2,87	44,27	292	-5,2
974	K/2005	1,00	554	0,359	48,12	8,16	42,59	-	-23,9
14	L/2004	2,12	301	0,169	63,49	-3,79	26,16	117	14,4
320	L/2004	0,23	306	0,156	61,71	-3,13	23,91	123	13,1
341	L/2004	-	372	0,175	64,01	-3,51	24,33	128	-20,5
391	L/2004	1,43	251	0,125	65,57	-3,53	21,94	95	-2,0
668	L/2004	1,23	228	0,144	62,63	-3,49	20,93	95	0,0
10	L/2004	0,26	318	0,163	63,59	-3,32	24,95	90	4,7
3	L/2004	1,12	338	0,175	62,35	-3,23	33,19	152	14,6
49	L/2004	1,75	237	0,172	60,81	-2,85	34,43	177	-1,0
73	L/2004	2,46	263	0,191	61,38	-3,01	33,36	159	19,2

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge A2. Vsebnost saharoze, prolina, beljakovin ter vrednosti L\*, a\*, b\*, neto A in rotacije v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/letnik	Sah. (g/100 g)	Prolin (mg/kg)	Bel. (g/100 g)	Para. L*	Para. a*	Para. b*	Neto abs.	Specif. rotacija
195	L/2004	-	250	0,191	65,91	-3,33	19,34	125	-18,0
236	L/2004	1,37	330	0,181	64,22	-3,82	28,91	142	-19,6
239	L/2004	1,29	398	0,228	60,68	-2,39	36,79	182	-20,4
247	L/2004	1,83	389	0,241	60,59	-2,10	39,59	187	-20,0
261	L/2004	1,00	225	0,135	64,07	-3,26	21,28	124	-22,3
307	L/2004	0,09	292	0,172	63,94	-3,79	27,30	152	-10,3
214	L/2004	-	-	-	58,89	-1,50	38,23	-	-5,8
481	L/2004	1,12	499	0,278	60,24	-3,23	39,34	-	-12,2
610	L/2004	-	538	0,407	56,08	2,18	42,03	-	-10,5
984	L/2005	-	502	0,259	57,84	-1,99	37,92	162	-18,4
116	S/2004	-	305	0,250	42,21	11,11	32,57	406	14,2
150	S/2004	3,12	427	0,272	46,57	8,07	38,82	368	19,5
152	S/2004	4,89	495	0,266	48,20	7,26	40,06	344	9,2
527	S/2004	4,75	353	0,259	42,78	10,51	33,48	366	1,5
530	S/2004	-	341	0,244	39,77	14,81	33,28	428	9,4
534	S/2004	5,38	380	0,197	47,36	7,56	38,58	309	20,2
273	S/2004	3,81	389	0,237	39,91	14,26	31,65	424	4,4
117	S/2004	3,21	332	0,375	45,54	8,95	37,57	410	2,5
221	S/2004	-	354	0,297	-	-	-	369	10,4
420	S/2004	7,33	231	0,181	48,38	7,03	38,27	331	30,0
422	S/2004	4,32	293	0,259	42,28	8,59	31,83	417	12,5
425	S/2004	4,61	364	0,306	45,24	11,05	39,11	387	10,5
496	S/2004	5,30	363	0,309	44,36	7,97	34,99	358	13,1
541	S/2004	7,01	327	0,228	43,78	9,35	35,39	351	26,4
118	S/2004	3,32	318	0,381	44,41	9,59	36,71	433	28,6
432	S/2004	-	226	0,250	-	-	-	-	13,6
987	S/2005	4,09	496	0,309	47,03	6,60	38,90	336	7,3
337	S/2005	3,55	534	0,331	43,73	8,43	33,27	310	6,2
189	S/2005	2,23	614	0,381	45,00	9,43	37,83	408	7,8
898	S/2005	3,29	409	0,362	47,07	7,07	40,90	451	0,6
804	S/2005	2,23	541	0,306	43,50	8,43	35,07	345	3,6
770	S/2005	6,33	662	0,325	40,80	10,57	31,87	373	14,7
758	S/2005	5,24	459	0,275	45,03	9,07	35,63	305	14,2
762	S/2005	5,35	767	0,331	46,07	7,00	37,60	351	10,2
725	S/2005	4,29	698	0,350	39,63	11,13	29,80	478	13,4
723	S/2005	5,10	344	0,306	43,47	12,17	35,67	438	22,8
722	S/2005	2,98	439	0,272	44,13	10,27	35,57	404	14,1

Priloga A3. Vsebnost elementov v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/ letnik	S	Cl	K	Ca	Mn	Zn	Pb	Br	Rb
		(mg/kg)								
2	A/2004	-	62,40	321,00	32,90	2,63	3,72	1,70	0,86	0,62
485	A/2004	-	46,00	320,00	16,50	4,27	2,76	2,46	-	0,91
490	A/2004	48,60	57,90	299,00	7,88	2,37	3,79	1,87	0,74	1,00
354	A/2004	63,00	74,40	337,00	13,80	3,62	3,25	2,50	0,64	1,10
492	A/2004	65,40	44,80	234,00	11,30	5,17	3,63	2,26	0,74	0,81
532	A/2004	-	63,10	324,00	17,90	2,73	3,31	1,73	0,73	1,06
91	A/2004	66,20	106,00	411,00	14,90	3,31	4,10	2,48	-	1,19
5	A/2004	20,10	186,50	378,50	17,70	2,04	0,88	1,86	-	0,72
13	A/2004	-	66,10	249,00	8,43	4,23	4,96	3,61	1,18	1,06
174	A/2004	-	92,60	385,00	14,40	4,01	3,97	2,29	-	1,06
246	A/2004	34,90	48,80	230,00	20,10	3,76	7,40	2,68	-	0,95
310	A/2004	46,70	64,50	289,00	10,80	2,89	5,02	2,26	0,72	1,45
319	A/2004	-	176,00	259,00	18,60	5,88	0,66	2,75	-	0,79
393	A/2004	58,40	60,90	232,00	10,30	3,19	4,64	3,02	0,63	0,99
395	A/2004	-	82,70	434,00	18,60	3,07	4,05	2,50	0,75	0,77
12	A/2004	-	104,00	380,00	14,60	-	3,49	-	-	1,42
847	A/2005	-	92,80	279,00	33,50	0,83	1,40	0,96	-	0,75
979	A/2005	-	140,50	283,50	33,20	2,08	0,90	2,06	0,31	0,50
138	A/2005	-	91,00	185,50	29,05	0,39	0,72	0,56	-	0,40
985	A/2005	-	137,00	297,00	17,25	-	1,32	1,29	0,26	0,37
977	A/2005	-	178,50	263,50	31,25	-	0,97	0,73	-	0,62
932	A/2005	15,50	57,20	202,00	9,92	0,73	0,58	-	-	0,51
826	A/2005	-	79,15	234,00	14,25	0,70	0,70	1,13	-	0,21
774	A/2005	-	173,50	269,50	15,65	1,19	0,66	0,49	-	-
791	A/2005	-	131,00	331,50	14,60	0,86	0,89	5,74	0,31	0,48
788	A/2005	-	74,05	244,50	10,02	0,55	1,43	0,11	-	0,25
921	A/2005	-	135,00	353,50	44,50	1,19	0,98	0,46	-	0,86
717	A/2005	-	359,00	398,00	29,30	1,43	0,71	-	-	0,74
810	A/2005	-	176,50	455,50	29,90	0,61	0,63	1,59	-	0,77
870	A/2005	-	155,00	355,50	25,10	1,27	0,50	-	-	1,22
139	A/2005	-	132,50	432,00	26,25	0,91	0,52	0,51	-	0,55
827	A/2005	-	119,50	416,50	10,14	0,94	0,70	-	-	0,94
879	A/2005	-	67,75	188,50	14,10	0,42	0,76	0,31	-	0,46
615	H/2004	68,70	259,00	3135,00	-	3,61	4,14	2,68	-	9,14
353	H/2004	43,65	199,50	3030,00	16,15	4,46	2,06	2,30	0,49	19,30
495	H/2004	108,00	203,00	2905,00	22,00	8,02	4,65	2,38	-	21,80
92	H/2004	66,90	276,50	3165,00	13,90	4,55	2,07	2,58	-	26,40
497	H/2004	45,15	235,00	3105,00	29,65	6,27	2,78	2,20	-	27,80
667	H/2004	111,00	259,00	3425,00	-	5,30	2,76	1,55	0,65	7,83
607	H/2004	91,70	254,00	3220,00	-	4,00	3,44	1,24	-	25,00
695	H/2004	106,00	256,00	3263,00	-	4,32	7,64	1,95	0,62	20,90
18	H/2004	91,00	263,00	2485,00	-	2,76	3,71	1,24	-	23,20

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge A3. Vsebnost elementov v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/ letnik	S	Cl	K	Ca	Mn	Zn	Pb	Br	Rb
		(mg/kg)								
282	H/2004	118,95	377,50	2935,00	25,50	4,89	1,90	1,69	0,80	25,90
484	H/2004	85,00	198,00	2018,00	30,00	3,58	3,87	1,41	0,65	11,10
622	H/2004	-	237,00	2010,00	15,10	3,19	3,38	1,21	0,50	15,90
623	H/2004	-	251,00	1960,00	12,40	3,31	3,09	2,04	1,12	16,10
650	H/2004	77,00	216,00	3210,00	46,80	9,43	3,29	2,58	0,64	24,10
51	H/2004	106,00	256,00	2390,00	-	2,79	3,52	2,32	-	20,20
75	K/2004	-	247,00	4555,00	118,00	29,10	3,56	2,17	-	19,30
172	K/2004	34,65	261,50	3510,00	170,50	23,25	1,87	2,49	0,44	21,35
184	K/2004	94,60	211,00	3340,00	159,00	26,70	2,90	-	1,07	15,60
486	K/2004	-	175,00	3730,00	113,00	10,60	3,12	-	0,92	10,90
166	K/2004	-	230,00	3190,00	150,00	35,00	5,45	2,11	-	10,30
436	K/2004	-	205,00	4040,00	115,00	27,30	4,28	2,71	1,49	15,30
461	K/2004	59,30	317,00	5490,00	150,50	24,75	1,40	2,59	1,49	34,20
507	K/2004	18,20	272,50	4195,00	111,00	18,65	1,04	1,68	0,33	26,90
508	K/2004	-	206,00	3870,00	100,00	18,70	3,56	2,78	0,97	23,80
410	K/2004	191,00	256,00	3473,00	107,00	21,70	4,65	2,53	0,66	10,10
498	K/2004	-	212,00	4105,00	87,50	20,50	4,29	2,65	-	31,40
171	K/2004	37,70	266,50	3820,00	151,00	30,25	84,90	2,71	1,02	25,40
957	K/2005	-	180,00	2505,00	162,50	16,65	0,88	0,91	0,36	4,50
958	K/2005	-	134,00	3705,00	165,00	21,35	1,05	-	0,48	3,93
920	K/2005	-	222,50	2395,00	87,10	17,35	0,85	0,07	0,26	10,15
747	K/2005	-	160,00	3895,00	141,00	24,15	0,70	-	-	18,15
931	K/2005	-	327,50	3635,00	129,50	25,05	1,28	-	0,55	15,25
862	K/2005	-	292,00	2775,00	169,00	20,90	1,27	-	0,60	25,60
872	K/2005	-	308,00	3780,00	184,00	26,95	0,75	-	0,75	30,20
800	K/2005	-	145,50	3310,00	153,00	14,35	0,45	0,74	0,57	10,60
782	K/2005	-	346,00	3235,00	114,00	6,51	1,30	-	0,50	6,90
981	K/2005	-	308,00	2815,00	130,00	17,65	0,96	0,28	0,49	9,35
873	K/2005	-	162,50	2800,00	156,00	18,75	0,54	-	0,69	18,15
877	K/2005	28,50	130,50	2695,00	123,00	15,15	1,72	0,20	-	21,50
890	K/2005	-	595,00	2610,00	110,50	13,75	1,32	0,23	0,33	16,60
857	K/2005	-	167,50	2965,00	150,00	16,55	1,59	1,62	0,43	19,05
974	K/2005	-	148,50	2950,00	179,50	24,10	0,99	0,74	0,35	18,10
14	L/2004	-	276,00	1550,00	50,30	4,59	3,60	1,30	1,52	3,08
320	L/2004	26,30	254,00	1495,00	66,05	3,27	2,30	2,27	0,88	3,32
341	L/2004	-	296,00	1350,00	63,40	-	5,15	1,71	1,37	5,34
391	L/2004	25,30	362,50	1365,00	54,45	2,88	1,42	2,17	1,54	3,41
668	L/2004	-	316,00	1465,00	39,70	-	3,60	1,40	-	4,87
10	L/2004	-	243,00	1210,00	38,60	-	3,77	1,76	-	2,59
3	L/2004	-	252,00	1735,00	57,00	3,46	2,36	1,31	-	5,08
49	L/2004	-	324,00	2235,00	37,00	2,42	2,46	1,51	0,62	8,68

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge A3. Vsebnost elementov v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

Številka vzorca	Vrsta/ letnik	S	Cl	K	Ca	Mn	Zn	Pb	Br	Rb
		(mg/kg)								
73	L/2004	-	316,50	1715,00	37,40	3,18	4,84	1,85	1,39	5,47
195	L/2004	26,70	314,00	1640,00	68,50	2,27	0,95	1,58	1,49	3,10
236	L/2004	-	264,00	1600,00	97,90	4,32	4,50	2,19	1,32	7,53
239	L/2004	-	246,00	1467,00	82,00	7,84	3,35	1,41	1,46	8,65
247	L/2004	72,00	208,00	1765,00	48,60	6,23	4,47	2,51	1,09	12,20
261	L/2004	-	296,00	1460,00	43,20	4,83	3,33	1,51	1,66	3,81
307	L/2004	57,90	260,00	1500,00	53,70	3,93	3,38	1,63	1,58	3,20
214	L/2004	59,10	259,00	1870,00	84,05	-	5,69	1,90	1,04	8,42
481	L/2004	84,20	306,50	1285,00	91,70	5,06	3,87	2,39	0,86	3,47
610	L/2004	96,45	261,00	2000,00	70,05	0,00	4,07	2,68	0,90	8,01
984	L/2005	29,60	327,50	1920,00	82,05	2,75	1,04	2,00	1,14	7,35
116	S/2004	115,00	302,00	3635,00	32,50	8,04	7,31	1,65	0,82	10,50
150	S/2004	-	288,00	2200,00	-	5,90	8,34	-	-	18,30
152	S/2004	86,00	292,00	2378,00	31,00	6,20	8,21	1,55	0,66	10,70
527	S/2004	89,90	361,00	2635,00	31,10	6,43	6,24	1,39	-	18,60
530	S/2004	-	274,00	2760,00	39,60	7,88	5,98	1,40	-	10,80
534	S/2004	-	278,00	3030,00	30,90	9,99	6,32	1,43	-	15,90
273	S/2004	-	212,00	2800,00	-	4,03	3,33	1,26	-	17,90
117	S/2004	81,10	373,00	3515,00	42,40	8,66	5,62	3,56	0,95	9,84
221	S/2004	74,60	344,00	3065,00	50,20	6,51	6,48	1,26	0,86	17,60
420	S/2004	65,70	276,00	3360,00	-	8,70	7,09	1,43	-	10,02
422	S/2004	103,20	597,50	3760,00	32,20	11,80	5,47	2,36	-	10,01
425	S/2004	95,30	300,00	2985,00	33,00	10,70	7,03	1,39	-	7,26
496	S/2004	91,30	187,00	2975,00	-	7,74	4,89	1,61	-	19,10
541	S/2004	95,30	259,00	2850,00	-	7,42	7,31	1,56	-	13,50
118	S/2004	52,25	416,00	3045,00	43,50	7,27	4,11	2,07	-	8,62
432	S/2004	63,05	254,50	2850,00	-	8,36	6,86	2,50	-	17,80
987	S/2005	-	289,00	2490,00	49,35	4,23	2,63	1,08	0,96	10,85
337	S/2005	-	592,67	2323,33	49,87	5,32	3,03	0,15	-	6,43
189	S/2005	44,70	371,00	2816,67	82,63	7,05	4,76	0,63	0,56	10,87
898	S/2005	-	454,50	2265,00	90,40	4,57	2,18	1,12	0,50	6,23
804	S/2005	-	267,00	3400,00	68,25	11,90	2,57	-	0,39	11,05
770	S/2005	-	366,50	3005,00	36,95	5,11	3,33	0,67	0,62	10,40
758	S/2005	-	350,50	2730,00	54,15	4,81	3,67	-	0,52	7,98
762	S/2005	-	375,50	2865,00	55,75	4,30	3,24	0,16	0,28	8,49
725	S/2005	29,30	340,50	3350,00	47,40	10,45	4,95	1,27	0,27	31,80
723	S/2005	58,85	348,00	4305,00	22,75	7,58	1,32	-	0,48	26,75
722	S/2005	-	457,00	3625,00	66,80	8,30	2,09	-	0,59	29,95

Priloga B. Odstranjeni osamelci v smrekovem, akacijevem, kostanjevem, lipovem in hojevem slovenskem medu, letnik 2004 in 2005

<b>Parametri</b>	<b>Številka vzorca</b>
voda (g/100 g)	Sm: 804
$\kappa$ (mS/cm)	L:49
pepel (g/100 g)	Ko: 461; L: 49; S: 723
SK (mekv/kg)	Ko: 166, 410; L: 239; S: 762, 804, 273
LA (mekv/kg)	A: 395; H: 623; K: 166; S: 116, 432, 530
PK (mekv/kg)	Ko: 166, 410; L: 239
saharoza (g/100 g)	A: 979
prolin (mg/100 g)	H: 282, 497, 353; K: 782; S: 762
beljakovine (g/100 g)	H: 623, 622; L: 610
parameter L*	A: 810; K: 461
parameter a*	L: 610; S: 530
parameter b*	H: 282, 695; K: 486, 877, 461
neto absorbanca	H: 695
vsebnost S (mg/kg)	K: 410
vsebnost Cl (mg/kg)	A: 717; H: 282; K: 890; S: 337, 422
vsebnost K (mg/kg)	Ko: 461; L: 49; S: 723
vsebnost Ca (mg/kg)	Sm: 898
vsebnost Mn (mg/kg)	H: 495, 650; L: 239
vsebnost Zn (mg/kg)	H: 695; K: 171
vsebnost Pb (mg/kg)	A: 791, S: 117, 422, 432, 337, 762
vsebnost Br (mg/kg)	A: 13; H: 623
vsebnost Rb (mg/kg)	Sm: 725, 722

Priloga C. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa, izvedenega na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

Parameter	Vrsta	Št. Meritev	Srednji rang	$\chi^2$	Značilnost
električna prevodnost	akacijev	33	17,00		
	hojev	15	78,53		
	lipov	19	43,63		
	kostanjev	26	92,92		
	smrekov	27	84,30		
	vsota	120		95,33	0,00
vsebnost pepela	akacijev	16	8,50		
	hojev	15	51,10		
	lipov	17	25,18		
	kostanjev	18	73,42		
	smrekov	22	57,45		
	vsota	88		71,27	0,00
vrednost pH	akacijev	33	17,62		
	hojev	15	87,47		
	lipov	19	54,21		
	kostanjev	27	100,76		
	smrekov	27	64,33		
	vsota	121		94,69	0,00
vsebnost skupnih kislin	akacijev	33	46,76		
	hojev	15	71,33		
	lipov	18	47,25		
	kostanjev	25	30,42		
	smrekov	24	101,92		
	vsota	115		66,77	0,00
vsebnost laktonov	akacijev	32	85,41		
	hojev	14	29,46		
	lipov	19	54,66		
	kostanjev	26	72,04		
	smrekov	24	25,54		
	vsota	115		59,49	0,00
vsebnost prostih kislin	akacijev	33	42,00		
	hojev	15	77,27		
	lipov	18	52,06		
	kostanjev	25	30,16		
	smrekov	27	103,15		
	vsota	118		75,89	0,00
vsebnost saharoze	akacijev	26	37,10		
	hojev	15	72,07		
	lipov	14	24,11		
	kostanjev	21	35,93		
	smrekov	23	78,80		
	vsota	99		53,67	0,00

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge C. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa, izvedenega na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

Parameter	Vrsta	Št. Meritev	Srednji rang	$\chi^2$	Značilnost
vsebnost prolina	akacijev	33	36,55		
	hojev	12	64,50		
	lipov	18	37,69		
	kostanjev	26	96,90		
	smrekov	26	57,38		
	vsota	115		56,21	0,00
vsebnost beljakovin	akacijev	33	25,89		
	hojev	13	55,88		
	lipov	17	31,68		
	kostanjev	27	98,13		
	smrekov	27	79,04		
	vsota	117		87,98	0,00
vrednost parametra L*	akacijev	32	96,31		
	hojev	15	25,00		
	lipov	19	82,05		
	kostanjev	25	50,18		
	smrekov	25	20,62		
	vsota	116		97,91	0,00
vrednost parametra a*	akacijev	33	29,03		
	hojev	15	82,60		
	lipov	18	20,44		
	kostanjev	26	74,35		
	smrekov	24	95,33		
	vsota	116		90,66	0,00
vrednost parametra b*	akacijev	33	19,48		
	hojev	13	70,88		
	lipov	19	50,26		
	kostanjev	23	100,09		
	smrekov	25	64,78		
	vsota	113		87,59	0,00
neto absorbanca	akacijev	33	17,80		
	hojev	14	75,04		
	lipov	16	39,84		
	kostanjev	26	86,92		
	smrekov	26	82,10		
	vsota	115		89,52	0,00
specifična rotacija	akacijev	32	32,52		
	hojev	15	99,67		
	lipov	19	56,74		
	kostanjev	27	42,56		
	smrekov	27	92,50		
	vsota	120		69,99	0,00

Se nadaljuje...



Nadaljevanje priloge C. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa, izvedenega na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

Parameter	Vrsta	Št. Meritev	Srednji rang	$\chi^2$	Značilnost
vsebnost žvepla	akacijev	9	16,22		
	hojev	13	37,08		
	lipov	9	19,56		
	kostanjev	6	16,00		
	smrekov	15	31,87		
	vsota	52		17,12	0,00
vsebnost klora	akacijev	32	18,13		
	hojev	14	60,46		
	lipov	19	80,63		
	kostanjev	26	58,37		
	smrekov	25	92,40		
	vsota	116		79,81	0,00
vsebnost kalija	akacijev	33	17,00		
	hojev	15	77,70		
	lipov	18	42,56		
	kostanjev	26	94,08		
	smrekov	26	80,10		
	vsota	118		95,59	0,00
vsebnost kalcija	akacijev	33	21,82		
	hojev	9	27,44		
	lipov	19	66,84		
	kostanjev	27	94,85		
	smrekov	20	54,40		
	vsota	108		90,41	0,00
vsebnost mangana	akacijev	30	22,12		
	hojev	13	42,96		
	lipov	14	35,89		
	kostanjev	27	97,28		
	smrekov	27	69,07		
	vsota	111		89,7	0,00
vsebnost cinka	akacijev	33	43,92		
	hojev	14	64,71		
	lipov	19	69,34		
	kostanjev	26	41,62		
	smrekov	27	88,33		
	vsota	119		34,42	0,00
vsebnost svinca	akacijev	27	49,72		
	hojev	15	57,30		
	lipov	19	53,63		
	kostanjev	18	49,72		
	smrekov	17	31,76		
	vsota	96		8,36	0,08

Se nadaljuje...

Nadaljevanje priloge C. Rezultati Kruskal-Wallisovega testa, izvedenega na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

<b>Parameter</b>	<b>Vrsta</b>	<b>Št. Meritev</b>	<b>Srednji rang</b>	<b><math>\chi^2</math></b>	<b>Značilnost</b>
vsebnost broma	akacijev	11	29,14		
	hojev	7	29,71		
	lipov	16	58,25		
	kostanjev	22	29,43		
	smrekov	14	26,93		
	vsota	70		26,08	0,00
vsebnost rubidija	akacijev	32	16,50		
	hojev	15	94,93		
	lipov	19	46,42		
	kostanjev	27	86,69		
	smrekov	25	73,86		
	vsota	118		90,9	0,00

Priloga D. Rezultati bivariatne analize, izvedene na vzorcih slovenskega medu, letnik 2004 in 2005

	Rb	Br	Pb	Zn	Mn	Ca	K	Cl	S	SR	abs.	b*	a*	L*	belja.	prolin	SAH	PK	LA	SK	ph	pepel	κ	κ
																							1	κ
																							1	Pepel
																							<b>0,99</b>	pH
																							<b>0,81</b>	SK
																							0,23	LA
																							-0,49	PK
																							0,29	SAH
																							0,32	prolin
																							0,42	belja.
																							0,53	L*
																							0,56	a*
																							0,52	b*
																							<b>0,76</b>	abs.
																							<b>-0,84</b>	SR
																							<b>0,83</b>	S
																							<b>0,83</b>	Cl
																							<b>0,92</b>	K
																							<b>0,99</b>	Ca
																							0,58	Cu
																							0,61	Mn
																							0,62	Zn
																							0,66	Pb
																							0,62	Br
																							0,58	Rb
																							0,66	
																							0,70	
																							0,62	
																							0,25	
																							0,02	
																							0,19	
																							0,09	
																							-0,31	
																							<b>0,75</b>	
																							<b>0,80</b>	