

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ZOOTEHNIKO

Irena ŠINKOVEC

**UGOTAVLJANJE IZVORA MEDU S POMOČJO
NIR (Near Infrared Spectroscopy) TEHNIKE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ZOOTEHNIKO

Irena ŠINKOVEC

**UGOTAVLJANJE IZVORA MEDU S POMOČJO
NIR (Near Infrared Spectroscopy) TEHNIKE**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**ESTABLISHING THE ORIGIN OF HONEY WITH
NIR (Near Infrared Spectroscopy) TECHNIQUE**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija kmetijstva - zootehnike. Opravljeno je bilo na Kmetijskem inštitutu Slovenije na Oddelku za čebelarstvo v Ljubljani.

Komisija za dodiplomski študij Oddelka za zootehniko je za mentorja diplomske naloge imenovala prof. dr. Petra Dovča in za recenzenta doc. dr. Dragomirja Kompana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Jurij POHAR
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Član: prof. dr. Peter DOVČ
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Član: doc. dr. Dragomir KOMPAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Irena Šinkovec

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 638.16(043.2)=163.6
- KG med/sorte/tehnike/NIR
- KK AGRIS Q01/9340
- AV ŠINKOVEC, Irena
- SA DOVČ, Peter (mentor)
- KZ SI-1230 Domžale, Groblje 3
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko
- LI 2008
- IN UGOTAVLJENJE IZVORA MEDU S POMOČJO NIR (Near Infrared Spectroscopy) TEHNIKE
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP IX, 48 str., 14 pregl., 7 sl, 33 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Namen diplomske naloge je bil s tehniko NIR (Near Infrared Spectroscopy) najti novo, hitro, preprosto in zanesljivo metodo za določanje sorte medu. Ugotavljali smo tudi zanesljivost tehnike za določanje vsebnosti vode, elektrolitske prevodnosti (EP), sladkorjev in degustacijskih lastnosti medu. Vzorci so bili razdeljeni v dve skupini. V prvi skupini je bilo 153, v drugi pa 262 za snemanje spektrov oziroma za analizo variance 272 vzorcev medu. Z meritvami EP in vode prvi skupini smo dokazali dobro kakovost medu. Tem meritvam smo dodali še vrednosti sladkorjev in nadaljevali s tehniko NIR, ki se je izkazala za zelo dobro v napovedovanju vsebnosti vode, EP in melicitoze. V drugi skupini smo želeli s tehniko NIR določiti sorto. Na vseh vzorcih je bila analiza po predvidevanjih neuspešna zaradi velikega števila mešanih vzorcev. Ponovili smo jo na čistih sortah. Analiza je uspešna. Izbrali smo 57 najboljših vzorcev, jih razvrstili po sortah in jih primerjali z naključno izbranimi 24 vzorci. Tehnika NIR je zelo dobra za napovedovanje sorte. Tem 24 vzorcem smo dodali oznake od 1-6 in jim s tehniko NIR določali sorto. Sorto medu, ki jo je določil že čebelar, ocenjeno na senzoričnem ocenjevanju smo primerjali s sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike. NIR tehnika je zanesljiva metoda za določanje vsebnosti vode, EP in sorte medu, ni pa dovolj zanesljiva za določanje sladkorjev (razen melicitoze) in ostalih degustacijskih lastnosti medu.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC 638.16(043.2)=163.6
- CX honey/sorts/techniques/NIR
- CC AGRIS Q01/9340
- AU ŠINKOVEC, Irena
- AA DOVČ Peter (supervisor)
- PP SI – 1230 Domžale, Groblje 3
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Animal Science
- PY 2008
- TI ESTABLISHING THE ORIGIN OF HONEY WITH NIR (Near Infrared Spectroscopy) TECHNIQUE
- DT Graduation Thesis (University studies)
- NO IX, 48 p., 14 tab., 7 pict., 33 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB The aim of the graduation thesis was to find a new, fast, simple and reliable method for the determination of honey types by using the NIR (Near Infrared Spectroscopy) technique. The reliability level of the technique for water content determination, (electrolytic conductivity) EC, sugars and honey characteristics were also defined. There were two groups of samples. The first group included 153, the second 262 samples. 272 samples of honey were used for variance analysis. By measuring EC and water content, the first group proved to be of high quality. We added the values of sugars to the above mentioned measurements, and continued with the NIR technique. It proved to be very good in determining EC, water and melicitose content. The same technique was used in the second group where we wanted to determine different types of honey. As expected the analysis was unsuccessful due to a high number of mixed samples. When we repeated the procedure with pure types of honey, the analysis was successful. 57 best samples were chosen, sorted according to their types, and compared with 24 randomly chosen samples. The NIR technique is considered very good for defining the type of honey. The chosen samples (24) were given marks ranging from 1 to 6, and their type was determined with the use of the NIR technique. The type of honey that has already been determined by the beekeeper and marked at the sensory grading was compared with the type which had been defined with the NIR technique. We concluded that the NIR technique is a reliable method for determining water content, EC, and honey types, but it is, however, not sufficiently reliable for determining sugars (except melicitose) nor the other characteristics of honey.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacij (KDI)	III
Key words documentatation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TVORBA, BIOLOŠKO POREKLO IN KAKOVOST MEDU	3
2.1.1 Izvor in sestava medu po pravilniku	4
2.2 SESTAVA IN LASTNOSTI MEDU	6
2.2.1 Vsebnost vode.....	7
2.2.2 Elektrolitska prevodnost medu	9
2.3 VRSTE MEDU	10
2.3.1 Določanje vrste medu	12
2.3.2 Senzorično ocenjevanje medu.....	13
2.3.3 Near Infrared Spectroscopy (NIR).....	14
3 MATERIAL IN METODE	16
3.1 MATERIAL	16
3.1.1 Prvi set podatkov	16
3.1.2 Drugi set podatkov.....	16
3.2 METODE	17
3.2.1 Določanje vsebnosti vode v medu	17
3.2.2 Določanje elektrolitske prevodnosti medu	17
3.2.3 Senzorično ocenjevanje medu.....	18
3.2.4 NIR.....	19
3.2.5 Analiza variance.....	21
4 REZULTATI Z RAZPRAVO	22
4.1 VSEBNOST VODE V MEDU	22
4.2 ELEKTROLITSKA PREVODNOST MEDU	22
4.3 SENZORIČNO OCENJEVANJE MEDU	22
4.4 NIR	22
4.5 STATISTIČNA ANALIZA Z ANALIZO VARIANCE.....	30
4.5.1 Analiza sodniških ocen	34
5 SKLEPI	42
6 POVZETEK.....	43

7	VIRI	45
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Povezava vsebnosti vode v medu (%) in nagnjenost k fermentaciji (Božnar, Senegačnik, 1995)	8
Preglednica 2: Povprečne vrednosti elektrolitske prevodnosti posameznih vrst medu (Zupančič, 2002).....	10
Preglednica 3: Standardna napaka napovedovanja (SEP) in koeficient determinacije (R^2) kemijske sestave vzorcev medu v napovedanem validacijskem setu s tehniko NIR (Qui in sod., 1999).....	15
Preglednica 4: Določanje posameznih sestavin v medu z NIR tehniko pri valovni dolžini med 400 do 2500 nm.....	23
Preglednica 5: Določanje posameznih sestavin v medu z NIR tehniko pri valovnih dolžinah med 1100 do	24
Preglednica 6: Določanje degustacijskih značilnosti, sorte, elektrolitske prevodnosti in vsebnosti vode z NIR tehniko	25
Preglednica 7: Določanje sorte medu z NIR tehniko na omejenem številu vzorcev.....	26
Preglednica 8: Klasifikacija sort medu.....	26
Preglednica 9: Določanje sorte medu na izbranih vzorcih	27
Preglednica 10: Primerjava sorte medu s sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike	28
Preglednica 11: Statistična analiza degustacijskih lastnosti	30
Preglednica 12: Ocene korelacijskih koeficientov med degustacijskimi lastnostmi.....	31
Preglednica 13: Osnovna statistika na izbranih 24 vzorcih medu.....	33
Preglednica 14: Korelacije med sorto medu, ugotovljeno s senzoriko in sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike.....	33

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju čistosti, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	35
Slika 2: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju barve, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	36
Slika 3: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju bistrosti, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	37
Slika 4: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju vonja, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	38
Slika 5: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju okusa, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	39
Slika 6: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju obstojnosti arome, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	40
Slika 7: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju čistosti, ocenjene s statističnim modelom (M1).....	41

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

1/VR	koeficient determinacije pri navzkrižni validaciji
HMF	hidroksimetilfurfural
Max	največja vrednost
Min	najmanjša vrednost
N	število meritev
NIR	Near Infrared Spectroscopy oz. bližnja infrardeča spektroskopija-tehnika NIR
NIRS	aparati -Foss Nirsystem, model 6500
Oc.1	Ocenjevalec 1
Oc.2	Ocenjevalec 2
Oc.3	Ocenjevalec 3
Oc.4	Ocenjevalec 4
Oc.5	Ocenjevalec 5
R ²	koeficient determinacije-delež pojasnjene variabilnosti
SD	standardni odklon

1 UVOD

Čebele so že od pradavnine povezane s človekom, njegovim življenjem in mišljenjem. V Sloveniji je bilo čebelarstvo zelo cenjeno že v srednjem veku. Poleg številnih koristi čebel, kot so opráševanje sadnega drevja in kulturnih rastlin, ne moremo mimo zelo pomembnih čebeljih proizvodov, med katere uvrščamo med, cvetni prah, vosek, matični mleček, propolis ter tudi strup. Najstarejši in najbolj znan proizvod je prav med, katerega sestavni del je tudi cvetni prah, ki je poleg medu tudi predmet te diplomske naloge. Poleg medu ima za nas večji pomen še cvetni prah, po katerem je mogoče določiti izvor medu. Med je bil že od nekdaj cenjen v prehrani, kot dragoceno krepčilo in zdravilo in pogosto tudi edino sladilo. Z odkritjem sladkorja med ni izgubil na pomenu, saj še danes velja kot zelo cenjeno hranilo in zdravilo, tudi z antibakterijskim delovanjem. Lahko trdimo, da je poraba medu pri nas in po svetu zelo priljubljena.

Naravni med čebel ali strd je, dokler se ne strdi, sladka, aromatična, gosta tekočina, prijetnega in sladkega okusa. Nastane iz različnih virov: iz cvetnega nektarja, iz nekaterih rastlinskih delov ali pa iz različnih vrst mane, to je izločkov žuželk, ki so na živih rastlinah. Osnovni material čebele dostavijo v panj, ga obdelajo ter mu medtem dodajo izločke svojih žlez, ga obenem zgostijo in nato shranjujejo v pokritih celicah satja. Tak med čebelarji s centrifugiranjem spravijo iz satovja in nato ustrezno embalirajo. Pri pravilnih pogojih skladiščenja v zaprtem, temnem in hladnem prostoru s temperaturo 10° C, je med obstojen več let.

Medu, namenjenemu za promet ni dovoljeno ne dodati in ne odvzeti nobene značilne sestavine. Med je edino živilo, ki ohrani svoje lastnosti brez dodatkov kakršnih koli konzervansov.

Po Pravilniku o medu (1999) se vrste medu med seboj razlikujejo po izvoru, načinu pridobivanja ter kakovosti. Glede na izvor medovitih rastlin tako razlikujemo med cvetličnim, gozdnim in sortnim medom.

Po svoji sestavi je med zelo koncentrirana raztopina sladkorjev, do 21 % vode ter manjše količine drugih snovi: organske in anorganske kisline, encimi, vitamini, minerali in aromatične snovi ter barvila.

Namen diplomske naloge je bil s spektroskopijo v bližini infrardeče svetlobe oziroma »Near Infrared Spectroscopy« (NIR) poiskati novo, preprosto, hitro, ceneno ter hkrati tudi zanesljivo metodo za določanje sorte medu.

Predvidevamo, da je z NIR tehniko mogoče določiti vsebnost vode, elektrolitsko prevodnost in oceniti sorto medu.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TVORBA, BIOLOŠKO POREKLO IN KAKOVOST MEDU

Med je najstarejši čebelji proizvod in je lahko v tekočem ali v kristaliziranem stanju. Pridelajo ga medonosne čebele delavke (*Apis mellifera*) iz dveh osnovnih surovin. Iz cvetličnega nektarja in drugih izločkov rastlin ali pa iz izločkov žuželk, ki so na živih rastlinah (iglavci in listavci) oziroma iz mane (Božnar in Senegačnik, 1998).

Nektar je vodna raztopina sladkorjev, najpogostejši so glukoza, fruktoza ter saharoza, v manjših količinah so prisotni tudi drugi sladkorji, npr. galaktoza, riboza, maltoza, manosa, melicitoza in rafinoza. Poleg vode in sladkorjev vsebuje nektar tudi primesi rudninskih snovi, eteričnih olj, organskih kislin in zrn cvetnega prahu. Nekatere rastline nektarja nimajo, na primer leska in koruza, takrat čebele namesto nektarja nabirajo cvetni prah. Prav tako nabirajo cvetni prah tudi ob slabših pašnih razmerah, ko cvetovi slabše medijo. Glavna vloga čebel v naravi je opraševanje rastlin. Veliko število cvetnic oprašijo žuželke, med temi pa so najpomembnejše čebele prav zaradi izredno hitrega razvoja spomladi, saj poleg matice čez zimo ostane še več tisoč čebel, med ostalimi žuželkami pa le redko katera oplojena samica dočaka pomlad. Tako se telo žuželk, ki je poraslo s hitinastimi dlačicami, navzame cvetnega prahu, prenesejo ga na druge rastline in na ta način poskrbijo za opraševanje sadnega drevja, kulturnih in krmnih rastlin. Nektar z višjim številom zrn cvetnega prahu je bogatejši z vitamini kot nektar z manjšim številom zrn (Božič, 1998).

Mana ali "medena rosa" je sladek in lepljiv sok, ki ga nabirajo čebele na iglavcih ali listavcih na listih kot izloček drevesa ali pa jo izločajo listne uši, kaparji in škržati. Vsebuje 10 do 30 % suhe snovi, v največji meri so to ogljikovi hidrati (sladkorji, disaharidi), ostalo pa sestavljajo pepel, beljakovine, organske kisline, vitamini in encimi. Telo uši izkoristi le nekaj odstotkov sladkorjev, ki jih najdemo v drevesnem soku, ostale izloči bolj ali manj predelane v obliki drobnih kapljic-mane. Sveža mana je bistra, v stiku z zrakom pa kapljice mane spremenijo barvo (Šivic, 1998).

Čebele prinašajo nektar in mano kot osnovni material v panj, ga obdelajo, mu dodajo izločke svojih žlez, obenem ga zgostijo ter nato shranjujejo v celicah satja pokritih z voščenimi pokrovčki. Tako nastane med. Proces zgoščevanja kot tudi proces dozorevanja medu se začneta in končata v panju. Čebelarji poberejo iz panja polne sate, odkrijejo pokrovčke in s centrifugiranjem ločijo med od satja, ga nato precedijo ter tudi ustrezno embalirajo in skladiščijo. Med dozori v panju, čebelarji medu ničesar ne odvzamejo in mu ničesar ne dodajo, tako da med ostane samo proizvod čebel. V celotnem procesu pridelave medu ima poleg čebel pomembno vlogo čebelar, ki skrbi da čebele proizvajajo med na način, ki je čim bolj podoben tistemu izpred več milijonov let. Lahko bi dejali, da predstavlja čebelar nekakšen most med čebelo in porabnikom (Poklukar, 2003). Čebele morajo obleteti več milijonov cvetov, da čebelar dobi en kilogram pristnega medu. Če bi to naredila ena sama čebela, bi opravila pot, enako približno sedemkratnemu obsegu zemlje (Božnar in Senegačnik, 1998).

Med je pomemben del zdrave prehrane. Je skoraj edini dodatek hrani brez sledi konzervansov in je eden redkih prehrabnih artiklov, kateremu tekom predelave ni nič dodanega ali odvzetega. Za preventivo, ter tudi kot zdravilo proti raznim alergijam se priporoča prav uporabo medu, ki izvira iz okolja, v katerem bivamo. V veliko pomoč nam je lahko pri ohranjanju moči ter krepitvi odpornosti, saj tako preprečuje, kot tudi blaži lažje zdravstvene težave in izboljša počutje. Najboljši in tudi najkakovostnejši med je s področij, ki so kmetijsko ekstenzivna in kjer ni industrije. V Sloveniji je takih področij zaenkrat še precej, zato smo na domač med lahko upravičeno ponosni (Med ..., 2004).

2.1.1 Izvor in sestava medu po pravilniku

Med je po Pravilniku o medu (1999) živilo, ki ga izdelajo čebele iz nektarja cvetov, izločkov iz živih delov rastlin oziroma izločkov na živih delih rastlin, ki jih čebele zberejo, predelajo, pomešajo z določenimi lastnimi snovmi, ga shranijo ter pustijo dozoreti v satju.

Po pravilniku (Pravilnik o medu, 1999) je med lahko tekoč, viskozen ali kristaliziran. Medu namenjenemu za promet ni dovoljeno ne dodati in ne odvzeti nobene sestavine, ki je značilna za med.

Vrste medu med seboj razlikujemo po izvoru, načinu pridobivanja ter po kakovosti.

Pravilnik o medu (1999) deli med po izvoru na:

- cvetlični med, pridobljen iz nektarja cvetov
- med iz mane ali gozdni med, pridobljen predvsem iz izločkov od ali živih delov rastlin.

Med mora izpolnjevati naslednje pogoje:

1. vsebnost reducirajočih sladkorjev pred inverzijo, izračunana kot invertni sladkor:
 - cvetlični med najmanj 65 %
 - gozdni med, čist ali v mešanici s cvetličnim najmanj 60 %
2. vsebnost vode
 - največ 21 %
 - med iz rese (*Calluna sp.*) in med iz detelj (*Trifolium sp.*) izjemoma 23 %
3. vsebnost saharoze:
 - največ 5 %
 - gozdni med, čist ali v mešanici s cvetličnim, akacijev in sivkin med največ 10 %
4. vsebnost v vodi netopnih snovi:
 - največ 0,1 %
 - prešani med največ 0,5 %
5. vsebnost mineralnih snovi (pepel):
 - cvetlični med največ 0,6 %
 - gozdni med, čist ali mešan s cvetličnim največ 1,0 %
6. dovoljenih je največ 40 miliekvivalentov prostih kislin na kg medu
7. diastazno število in hidroksimetilfurfural (HMF), ki sta določena po obdelavi in mešanju
 - a.) diastazno število:
 - najmanj 8
 - med z majhno naravno vsebnostjo encimov in z vsebnostjo HMF do 15 mg/kg:
najmanj 3
 - b.) HMF največ 40 mg/kg medu

2.2 SESTAVA IN LASTNOSTI MEDU

Med je razmeroma koncentrirana vodna raztopina predvsem treh vrst sladkorjev. To so grozdni (glukoza ali dekstroza), sadni (fruktoza ali levuloza) in trstni ali pesni sladkor (saharoza). Sladkorji predstavljajo glavno sestavino medu, saj jih je v medu kar 80 do 85 %. Lahko so prisotni še drugi sladkorji ter številne druge sestavine, na primer beljakovine, aminokisliline, encimi, vitamini, rudninske snovi in aromatične snovi. Beljakovin vsebuje med zelo malo, običajno okrog 0,2 %, rudninskih snovi cvetlične vrste navadno ne vsebujejo več kot 0,35 %, gozdne vrste medu, ponavadi so tudi temnejše barve, pa jih vsebujejo do 1 %. Grozdni in sadni sladkor sta od vseh sestavin najmočnejše zastopana in dajeta medu najznačilnejše lastnosti, ki so skupne vsem vrstam tega sladkega proizvoda. Sestavine, ki jih med vsebuje v manjših količinah povzročajo individualne razlike med posameznimi vrstami. Že majhne spremembe v količini različnih organskih in rudninskih snovi spremenijo barvo, vonj in okus. Iz tega lahko povzamemo zakaj je toliko različnih vrst medu, tako različnih barv, od svetle do temne, ter z njihovimi vmesnimi odtenci (Božnar in Senegačnik, 1998).

Med je pri pravilnih pogojih skladiščenja, to je v zaprtem, temnem in hladnem prostoru, v dobro zaprtih in ustreznih posodah ter temperaturi 10° C, obstojen tudi več let. Pri višji temperaturi, med 11 in 19° C, pa so pogoji za razvoj kvasovk najugodnejši in med lahko začne vreti. Je tudi edino živilo živalskega izvora, ki obdrži vse svoje pozitivne lastnosti brez dodatkov konzervansov. Potrošniki postajajo čedalje bolj zahtevni in želijo biti trdno prepričani o pristnosti medu. Ponarejanja medu je zaradi ekonomskih vzrokov kar nekaj, tako v preteklosti kot tudi danes. Danes nam je poznanih veliko novih in natančnih fizikalnih in kemijskih metod za hitro odkrivanje ponaredkov. Te metode so se v zadnjem času tudi stalno izboljševale. Med je ponarejen, če je pridobljen s krmljenjem čebel s hrano za čebele, ki ni naravni med, če ima umetno spremenjeno stopnjo kislosti oziroma, če so mu bili dodani encimi. Ponarejen med tudi nikoli ne bo kristaliziral (Pravilnik o medu, 1999).

Med po določenem času kristalizira. To je popolnoma naraven proces, do katerega slej ko prej pride. Ob tem v medu ne pride do nikakršnih kemijskih sprememb (Golob, 1999).

Kristalizacija se pojavi, ko začne glukoza tvoriti kristale. Fruktosa ostane tekoča in tvori tekoči sloj okoli kristalov. Če bi ponovno želeli med v tekočem stanju, ga za nekaj časa položimo v vodno kopel, segreto na največ 40° C. S segrevanjem nad 40° C med pregrejemo, zato izgubi pomembne hranilne in zdravilne lastnosti zaradi uničenja nekaterih surovin, npr. vitaminov in encimov. Prav tako tudi ne smemo dodajati medu v zelo vroče napitke, temveč jih prej ohladimo. Nekateri sorte medu so podvržene hitrejši kristalizaciji, predvsem cvetlični med, medtem ko druge kristalizirajo precej kasneje, denimo smrekov ali hojev med. Nagnjenost medu h kristalizaciji je odvisna od razmerja glukoza : fruktoza. Več ko je glukoze, hitreje pride do kristalizacije. S kristalizacijo se prehranska vrednost in sestava medu ne spremenita (Božnar in Senegačnik, 1998).

2.2.1 Vsebnost vode

Medičina, torej nektar in mana, ki jo prinesejo čebele delavke v panj je zelo bogata z vodo in zato neprimerna za shranjevanje v celice satja. Hišne delavke morajo to medičino zgostiti. Najprej ji odstranijo odvečno količino vode, da od začetnih 70% ostane le še 18 – 20 % vode. Istočasno, ko ji odstranjujejo vodo, tudi obogatijo medičino z izločki nekaterih svojih žlez in tako pridejo v medičino pomembni encimi. Zgoščevanje in dozorevanje medu sta procesa, ki se začneta in končata v panju. Pri obilni paši čebele ne zmorejo zgostiti vse medičine in tedaj se ob ugodnih razmerah v treh ali štirih dneh med zgosti sam. V nezapolnjenih satnih celicah je celoten proces izparevanja vode in dozorevanja hitrejši. Čebele poznajo načrtno polnjenje in praznjenje celic. Celice, ki so bile prejšnji dan napolnjene do polovice ali več, so polne, medtem ko so tiste, pri katerih je bilo dno komaj pokrito z medičino spet pripravljene za sušenje. Polne celice čebele pokrijejo z voščenimi pokrovčki, nepropustnimi za vodo in zrak (Božnar in Senegačnik, 1998).

Določanje vsebnosti vode v medu je zelo pomembno in je ena izmed bistvenih meritev pri analizi medu. Če je vsebnost vode višja od 20 %, je velika nevarnost da bo prišlo do fermentacije. Fermentacija ali vrenje je proces v medu, ki ga povzročajo kvasovke. Pri vsebnosti vode nižji od 15 %, pride do povečane viskoznosti in kristalizacije, kar povzroča

težave pri nadaljnji obdelavi. Če je vsebnost vode višja, je med redkejši in lažje teče. Povezava vsebnosti vode v medu in nagnjenost k fermentaciji sta prikazani v preglednici 1.

Preglednica 1: Povezava vsebnosti vode v medu (%) in nagnjenost k fermentaciji (Božnar in Senegačnik, 1998)

Vsebnost vode (%)	Nagnjenost k fermentaciji
< 17,1	Je ni, neodvisna od števila kvasovk
17,1 do 18,0	Je ni, če je število kvasovk < 1000/g
18,1 do 19,0	Je ni, če je število kvasovk < 10/g
19,1 do 20,0	Je ni, če je število kvasovk < 1/g
> 20,1	Konstantna nevarnost fermentacije

Po pravilniku (Pravilnik o medu, 1999), vsebnost vode v medu ne presega 21 %. Izjema sta le resin med in med iz detelj z vsebnostjo vode do 23 %. Med vrhunske kakovosti sme po pravilniku vsebovati največ 18,6 % vode.

Najenostavnejši metodi za določanje vsebnosti vode v medu, ki ju uporabljamo, sta merjenje lomnega količnika z refraktometrom ali pa ugotavljanje relativne gostote s hidrometrom oziroma areometrom. Obe napravi sta posebej za ta namen prirejene za med, ker le ta vsebuje precej manj vode kot večina drugih raztopin. Merjenje z refraktometrom, ki je lahko tudi prenosno, je hitro in enostavno. Meritve izvajamo pri temperaturi 20° C oziroma upoštevamo korekcijski faktor, če je temperatura višja oziroma nižja kot 20° C (Golob, 1999).

2.2.2 Elektrolitska prevodnost medu

Elektrolitska prevodnost je zelo pomembno merilo za prepoznavanje različnih sort medu ter za razlikovanje med medovi iz nektarja in medovi iz mane. Z merjenjem le te lahko določimo botanično poreklo medu, ter hitro in enostavno ugotovimo kvaliteto medu. Vrednosti meritev so lahko zelo različne in značilne za določeno sorto medu. Prevelika odstopanja od povprečne vrednosti so že lahko kazalec potvorb medu. Metoda za določanje elektrolitske prevodnosti je hitra in zelo preprosta (Sirnik, 2002).

Elektrolitska prevodnost medu je odvisna od koncentracije mineralnih soli, organskih kislin, proteinov drugih spojin, kot so sladkorji (Marinko, 1994).

V Pravilniku o medu (1999) je elektrolitska prevodnost definirana kot prevodnost 20 % vodne raztopine medu pri 20° C, pri čemer se 20 % nanaša na suho snov medu. Izražena je v siemensih (S) na centimeter. Izmerimo jo potem, ko smo točno določeno količino medu raztopili v prav tako točno določenem volumnu destilirane vode. To je mogoče zato, ker v medu prisotne kisline in rudninske snovi razpadejo v pozitivno in negativno nabite delce oziroma ione, ki prevajajo električni tok.

Marinko (1994) je v svojem magistrskem delu prišla do zaključka, da je elektrolitska prevodnost vodnih raztopin cvetličnega medu sorazmerno nizka, med najvišjimi pa je specifična elektrolitska prevodnost kostanjevega medu. Do podobnih ugotovitev je prišla tudi Zupančič (2002) v diplomskem delu. Te vrednosti so podane v preglednici 2.

Z vsebnostjo pepela in z merjenjem elektrolitske prevodnosti lahko obakrat izrazimo vsebnost mineralov v medu (Zupančič, 2002).

Preglednica 2: Povprečne vrednosti elektrolitske prevodnosti posameznih vrst medu (Zupančič, 2002)

Vrsta medu	Elektrolitska prevodnost (mS/cm)
Akacijev	0,227
Cvetlični	0,669
Gozdni	1,011
Hojev	1,369
Kostanjev	1,579
Lipov	0,789
Smrekov	1,106

Pravilnik o medu (1999) za med vrhunske kakovosti postavlja naslednje omejitve za merjenje elektrolitske prevodnosti:

- cvetlični med: elektrolitska prevodnost je enaka ali manjša od 0,7 mS/cm;
- gozdni med, mešanica cvetličnega medu in gozdnega medu ter kostanjev med: elektrolitska prevodnost je večja od 0,7 mS/cm, vendar ne sme preseči 1,9 mS/cm.

2.3 VRSTE MEDU

V Sloveniji poznamo precej širok spekter različnih vrst medu. Med seboj se razlikujejo tako po sestavi, kot tudi po videzu, okusu in vonju. Med, definiran kot ista sorta, ima lahko različne lastnosti in ima lahko različno geografsko poreklo. Slovenija je znana kot majhna država z zelo veliko rastlinsko biodiverzitetjo ter različnimi regijami s specifičnimi klimatskimi pogoji. Po izvoru medovitih rastlin ločimo sortni med (akacija, lipa, kostanj,...), cvetlični (mešani ali sortni) in gozdni med (mešani ali sortni). V Sloveniji pridelujemo predvsem cvetlični, gozdni, akacijev, lipov, smrekov, kostanjev, ajdov in hojev ali jelkin med (Spoznajmo ..., 2003; Golob in Plestenjak, 1999a).

Pod imenom sortni med lahko označimo med, ki je pridelan pretežno iz nektarja cvetov ali mane iglavcev in listavcev določene vrste medonosnih rastlin, ki cvetijo in medijo na večjem področju v določenem letnem času, odvisno od geografske lege. Ustrezati mora določenim fizikalnim, kemijskim, mikroskopskim in senzoričnim lastnostim. Tak med mora imeti značilen vonj in okus. Število pelodnih zrn, značilnih za rastlinsko vrsto mora

v njem prevladovati. Sortni med mora imeti več kot 45 % vodilnega cvetnega prahu rastline, po katerem med poimenujemo. Spremljajočega cvetnega prahu je lahko od 16 do 45 %, pomembnejšega posameznega cvetnega prahu od 3 do 15 %, posamičnega cvetnega prahu pa manj kot 3 %. Izjema je le kostanjev med, ki mora vsebovati nad 90 % cvetnega prahu kostanja, da se med prizna kot vrstno čist. Primer malo zastopanega peloda sta peloda akacije in lipe. Čisti akacijev med vsebuje samo 30 % pelodnih zrn akacije, v čistem lipovem medu pa je samo 20 do 30 % cvetnega prahu lipe, preostali cvetni prah izvira iz drugih rastlin. Pogosto najdemo v akacijevem medu previsoko vsebnost kostanjevega peloda in takrat ga uvrstimo med mešan med. Vsebnost peloda pri lipovem medu je zelo različna, večkrat celo prenizka ter tudi onesnažena s kostanjevim pelodom. Kot najbolj razširjen tip sortnega medu v Sloveniji velja kostanjev med. Po okusu je manj sladek, čisti kostanjev med pa je po okusu lahko preveč grenak za tipičnega porabnika (Bernard in Poklukar, 2001).

Cvetlični med delajo čebele iz nektarja cvetov različnih travniških in drugih medovitih rastlin. Tak med uvrstimo med mešan med. Je pa tudi cvetlični med lahko sortni, če je nabran večinoma na eni rastlinski vrsti in če ima vonj in okus značilen za to rastlinsko vrsto. Primer so žajbljev, rožmarinov, sivkin med (Sirnik, 2002).

Gozdni med, narejen iz izločkov rastlin ali njihovih delov je mešan med. Če čebele naberejo mano na eni drevesni vrsti in če ima vonj in okus, značilen za to rastlinsko vrsto, ga označimo kot sortni med. Kot sortni med lahko opredelimo smrekov in hojev ali jelkin med. Smrekov med velja kot redek. Pogosto ga mešajo z ostanki sladkorja in tako ga večkrat opredelimo kot nesortni med. Gozdni medovi ne smejo vsebovati prevelike količine cvetličnih pelodnih zrn. Največkrat je problem prav kostanjev pelod. Čisti hojev oziroma smrekov med sme vsebovati največ 5 % kostanjevega peloda, če ga hočemo označiti kot sortni med (Bernard in Poklukar, 2001).

2.3.1 Določanje vrste medu

Po do sedaj znanih podatkih uvrščamo med v sorte ter ugotavljamo njegovo kakovost s fizikalno kemijskimi analizami, pelodno analizo in s senzoričnim ocenjevanjem medu.

S fizikalno kemijskimi analizami po pravilniku (Pravilnik o medu, 1999) določamo vsebnost reducirajočih sladkorjev, vsebnost saharoze, vsebnost vode v medu, vsebnost v vodi netopnih snovi, vsebnost pepela v medu, kislost medu, aktivnost diastaze, vsebnost hidroksimetilfurfurala ter elektrolitsko prevodnost medu. Fizikalno kemijske metode se pogosto uporabljajo kot dodatek pelodni analizi, predvsem kadar je delež cvetnega prahu blizu meje, ki določa sorto medu (Golob in Plestenjak, 1999b).

Pelodna analiza ali melisopalinologija je mikroskopska analiza cvetnega prahu, po pravilniku (Pravilnik o medu, 1999) kot standardna metoda za določanje sorte in kakovosti medu. Temelji na štetju specifičnih zrn cvetnega prahu, določene v velikosti in obliki za vsako rastlino. Cvetni prah posameznih rastlin se med seboj razlikuje po več lastnostih. Običajno so posamezna zrnca okrogla ali ovalna, na površju imajo lahko več žlebov, udrtin in drugih značilnih struktur. Ni povsem jasno, kakšen pomen imajo te strukture za opraševanje cvetov, vsekakor pa lahko po njih dokaj dobro določimo rastlinsko vrsto. Na teh strukturah tudi temelji pelodna analiza (Šivic, 1998). Naravni med vedno vsebuje pelodna zrnca, ki so specifična za vsako rastlino. Z določitvijo prevladujočih zrn peloda ter ostalih spremljajočih vrst, je z veliko verjetnostjo možno ugotoviti poreklo medu in vrsto rastline, na katerih so čebele nabrale medičino. Kot sortno čist med lahko opredelimo med, katerega ustrezen pelod je prevladujoč.

Določitev geografskega izvora medu v splošnem temelji na prisotnosti kombinacije peloda, značilnega za določeno območje. Le v nekaterih primerih je cvetni prah le na enem samem območju in ga drugod ne zasledimo. Ta, tako imenovani indikatorski pelod nam omogoča dokaj natančno določitev geografskega izvora medu (Bernard in Poklukar, 2001).

Omejitve (zamudna metoda, potreba po izvajalcu analize z veliko izkušnjami) pri določanju cvetnega prahu so vodile do razvoja drugih metod za določanje izvora medu (Golob in sod., 2002).

Senzorična analiza je prav tako pomembna pri določanju vrste oziroma tipa medu. Z njo merimo in vrednotimo lastnosti živil z enim ali več človeškimi čutili. S senzorično oceno zadovoljivo odpravimo ali ublažimo pomanjkljivosti kemijske in pelodne analize. Najpomembnejši kriteriji, ki imajo velik pomen pri določanju sortnosti in kakovosti medu so barva, okus in aroma, in so tipični za posamezno vrsto medu. Senzorične lastnosti medu so odvisne od botaničnega izvora, geografskega porekla, od količine in razmerja posameznih komponent v medu (barvil, količine beljakovin, aminokislin, sladkorjev, organskih kislin, mineralnih snovi, encimov), ter od individualne čebelarjeve prakse (ravnanje z medom med točenjem in po njem, skladiščenje, embalaža medu) (Buzuk, 1995; Golob in Plestenjak, 1999a).

Slovenija je dežela z raznoliko floro, znana zlasti po nekaterih tipičnih gozdnih in cvetličnih medovih, ki so vsi zelo kakovostni. Slovenski trg je dobro preskrbljen z zelo kakovostnim medom, potrošnikovo prvo merilo o kakovosti nekega živila pa so gotovo prav senzorične lastnosti (Golob in sod., 2002).

2.3.2 Senzorično ocenjevanje medu

Na ocenjevanju medu je vse do zaključka zagotovljena popolna anonimnost vzorcev. Kozarci so opremljeni samo z nalepkami na katerih so degustacijske številke, na ocenjevalnih lističih pa je napisana še sorta medu, izmerjena vsebnost vode in elektrolitska prevodnost, ki ima glede na sorte značilne vrednosti. Pri meritvah elektrolitske prevodnosti je potrebno upoštevati vrednosti podane v pravilniku (Pravilnik o medu, 1999). Med, ki vsebuje več kot 18,6 % vode, se izloči in se ga ne ocenjuje. Izloči se tudi med, ki je zakisan ali ima tuj vonj, ki ni lasten medu, ali ima kakšno drugo pomanjkljivost, ki je opredeljena kot izločitveni razlog v zakonskih predpisih o medu. Šele po koncu ocenjevanja so znani podatki o lastnikih vzorcev (Pravilnik o ocenjevanju medu, 2002).

Pri ocenjevanju vonja se upošteva značilen vonj sorte. Pri ocenjevanju okusa se upošteva sortna značilnost okusa. Pri ocenjevanju arome se upošteva sortna značilnost in obstojnost arome. Pri ocenjevanju arome ocenijo značilnost in intenzivnost okusa in vonja sorte medu, ki je navedena na deklaraciji vzorca (Pravilnik o ocenjevanju medu, 2002).

Po navedbi strokovnjakov samo z uporabo mikroskopske analize, oziroma analize cvetnega prahu, če le ta ni prevladujoč, ne moremo z dovolj veliko verjetnostjo določiti botaničnega izvora medu. Zanesljivejše rezultate je možno dobiti s pomočjo senzorične analize, ki jo dopolnjujeta mikroskopska in fizikalno kemijska analiza. Pomembna je tudi pravilna in natančna interpretacija rezultatov, ki jo izvede izkušen analitik (Sirnik, 2002; Golob in sod., 2002).

2.3.3 Near Infrared Spectroscopy (NIR)

NIR je razmeroma nova tehnika, poznana okrog trideset let. Osnova je merjenje odboja elektromagnetnega valovanja v infrardečem in tudi v vidnem delu svetlobnega spektra. NIR je fizikalna metoda, ki služi tako za kvalitativno kot kvantitativno presojo (Qui in sod., 1999).

Skoraj vse standardne metode za določanje kemijske sestave in fizikalnih lastnosti medu so dolgotrajne, drage, ter zahtevajo precejšnje število vzorcev in veliko izkušenj posameznega ocenjevalca. Pomembno vlogo pri ocenjevanju igra tudi subjektivnost ocenjevalcev. Zato je pomembno uvajanje nove metode, ki naj bi bila preprosta, hitra in zanesljiva. Metoda NIR ima odličen potencial za zelo hitro (manj kot sekunda časa za en vzorec), neškodljivo in okolju prijazno analizo, ki ne zahteva posebno izkušenega operaterja (Lavrenčič in sod., 2002).

To tehniko uporabljajo na različnih področjih živilske industrije, farmacevtske in kemične industrije in v zdravstvu. V strokovni literaturi je relativno malo podatkov v povezavi analize medu z NIR tehniko. Nekateri strokovnjaki pišejo o fizikalno kemijskih lastnostih medu, nismo pa zasledili da bi kdo raziskoval sorte medu z NIR tehniko. Ostale raziskave so pokazale, da je možno analizirati glavne sladkorje in vlago v medu z uporabo tehnike

NIR. Zelo dobre rezultate vidimo v preglednici 3 za vsebnost vode in sladkorje. Študija o določanju kemijske sestave medu, namenjenega za prodajo s tehniko NIR pokaže, da je NIR uporabna za hitro določanje glavnih komponent v medu (Qui in sod., 1999).

Preglednica 3: Standardna napaka napovedovanja (SEP) in koeficient determinacije (R^2) kemijske sestave vzorcev medu v napovedanem validacijskem setu s tehniko NIR (Qui in sod., 1999)

Lastnost	SEP	R^2
Vlaga	0,16	1,00
HMF	110	0,66
Fruktoza	0,42	0,97
Glukoza	0,34	0,91
Saharaza	0,34	0,86
Maltoza	0,28	0,93
Proste kisline	4,39	0,49
Lakton	0,79	0,00

3 MATERIAL IN METODE

V diplomski nalogi smo zbranim vzorcem medu izmerili elektrolitsko prevodnost in vsebnost vode, analizirali smo senzorično ocenjevanje medu, za cilj pa smo si zadali poiskati novo, hitro, preprosto in zanesljivo metodo za določanje vsebnosti vode, elektrolitske prevodnosti ter sorte medu.

Postavili smo hipotezo, da je s tehniko NIR mogoče določiti vsebnost vodo, elektrolitsko prevodnost in sorto medu.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Prvi set podatkov

Praktični del naloge je potekal v dveh delih. V prvem delu naloge smo izmerili vsebnost vode in elektrolitsko prevodnost 153 vzorcem medu zbranim na celotnem področju Slovenije. Kozarci medu so bili opremljeni z nalepko, na kateri je bila navedena sorta medu ter naslov pridelovalca medu. Kristalizirane vzorce medu smo postavili v vodno kopel in jih segrevali pri temperaturi, ne višji od 40° C, da so se utekočinili.

3.1.2 Drugi set podatkov

V drugem delu naloge smo analizirali vzorce medu z ocenjevanja v Semiču leta 2002, takrat že četrtega in drugega z mednarodno udeležbo. V ocenjevanje je prispelo 277 vzorcev, od tega je bilo 53 vzorcev (19 %) iz tujine (iz Avstrije, Švedske, Makedonije in Hrvaške, od koder jih je prispelo največ), preostalih 224 (81 %) pa iz različnih krajev Slovenije. Iz ocenjevanja je bilo že takoj izločenih pet vzorcev (prevelika vsebnost vode) ker niso izpolnjevali pogojev, ki jih predpisuje Pravilnik o medu (1999; Plut, 2002). Za analizo variance smo uporabili podatke vseh 272 vzorcev, ki so ustrezali pogojem iz pravilnika o medu (1999). Za snemanje spektrov smo imeli na razpolago 262 vzorcev medu, desetih vzorcev z najboljšimi sodniškimi ocenami ni bilo več med njimi, bili so odvzeti za arhiv.

3.2 METODE

3.2.1 Določanje vsebnosti vode v medu

Določanje vsebnosti vode v medu je ena izmed bistvenih meritev pri analizi medu. Metoda za določanje vsebnosti vode v medu temelji na merjenju lomnega količnika (indeksa refrakcije) pri konstantni temperaturi s pomočjo ročnega refraktometra. To je hitra in enostavna metoda, refraktometer pa je lahko tudi prenosen. Le ta je umerjen na sobno temperaturo 20° C, merilna skala je prirejena za območje 12–30 % vode in je razdeljena na 0,1 % vode. Refraktometer, na čigar merilno prizmo nanese eno do dve kapljici medu, usmerimo proti dovolj močnemu viru svetlobe in pogledamo skozi okular. Merjeno vrednost odčitamo v točki, kjer mejna črta seka skalo, ter upoštevamo korekcijsko vrednost. Korekcijska vrednost odstopa od 0 (v + ali -), če temperatura merjenja odstopa od 20° C. Odčitano vrednost prištejemo ali odštejemo od izmerjene vrednosti.

3.2.2 Določanje elektrolitske prevodnosti medu

Metoda za določanje elektrolitske prevodnosti medu je dokaj hitra in zelo preprosta, uporabna je pri razlikovanju med medovi iz nektarja in medovi iz mane. S to metodo lahko določamo botanično poreklo medu, poda pa tudi koristne informacije o kakovosti in morebitni potvorbi medu. Meritve smo izvajali s prenosnim konduktometrom.

Med, ki smo mu že izmerili vsebnost vode, smo zajeli s plastično žličko in z njim do roba, brez zračnih mehurčkov, napolnili merilni lonček. Ta lonček smo nato postavili v čašo s točno določenim volumnom vode. Volumen vode smo odčitali iz podanega diagrama in je odvisen od tega, koliko vode oziroma suhe snovi vsebuje med. Vsa voda, ki jo uporabljamo, mora biti destilirana. Ko se je med v lončku popolnoma raztopil, smo izmerili elektrolitsko prevodnost tako, da smo spodnji del konduktometra – obe elektrodi, potopili v raztopino medu približno štiri cm globoko in počakali, da se je na okencu pokazala izmerjena vrednost.

Izmerjeno vrednost delimo s 1000. Rezultat je »specifična elektrolitska prevodnost vzorcev medu«. Enota je mS/cm (milisiemens na centimeter) (Golob, 1999).

3.2.3 Senzorično ocenjevanje medu

Senzorična analiza medu je bila izvedena v Semiču, kjer jo je opravila izbrana petčlanska komisija usposobljenih strokovnjakov. Ocenjevanje medu zahteva veliko znanja in izkušenj na tem področju. Med petimi domačimi strokovnjaki je bila tudi članica iz tujine.

Komisija za prevzem, številčenje vzorcev in pripravo seznama pregleda vzorce, jih ustrezno pripravi, ter poda v ocenjevanje ocenjevalni komisiji. Do konca ocenjevanja vzorec spremlja le degustacijska številka, navedena je le sorta, ki jo določi čebelar, vzorci pa so ves čas ocenjevanja anonimni.

Če označenost vzorca ustreza, mu komisija za prevzem dodeli eno točko, če pa označenost vzorca ne ustreza, mu ne dodeli točke. Isto stori komisija tudi za zunanji izgled. Če vzorec ustreza po zunanjem izgledu, se mu dodeli dodatna točka, v nasprotnem primeru ne.

Vsak ocenjevalec oziroma član ocenjevalne komisije prejme obrazec za ocenjevanje, na katerem so poleg številke in sorte vzorca podane še izmerjene vrednosti vsebnosti vode in specifične elektrolitske prevodnosti v medu.

Preizkuševalec oziroma ocenjevalec medu vsak vzorec oceni po videzu, vonju, okusu in aromi.

- Ocenjevanje videza se deli na:
- ocenjevanje čistosti: od 1 – 3 točke
 - ocenjevanje barve: od 1 – 4 točke
 - ocenjevanje bistrosti: od 1 – 3 točke
- Ocenjevanje vonja:
- od 1 – 5 točk
- Ocenjevanje okusa:
- od 1 – 5 točk
- Ocenjevanje arome se deli na:
- ocenjevanje sortne značilnosti od 1 – 6 točk
 - ocenjevanje obstojnosti arome od 1 – 4 točke

Če vzorec ustreza navedeni sorti mu ocenjevalec dodeli 3 dodatne točke, če pa vzorec ne ustreza navedeni sorti, se teh točk ne dodeli. Najvišja skupna ocena posameznega ocenjevalca znaša 30 točk, oziroma z dodatnimi točkami 33 točk in najmanj 7 točk, če vzorec sploh ne ustreza. Po končanem ocenjevanju zapisnikar k tej oceni prišteje še oceno komisije za prevzem, številčenje vzorcev in pripravo seznama, od 0 do 2 točk. Tako znaša končna skupna ocena od najmanj 7 do največ 35 točk.

3.2.4 NIR

S tehniko NIR smo izmerili spektre 92 vzorcem prve skupine in 262 vzorcem druge skupine. Po končanem snemanju spektrov smo naredili umeritveno krivuljo na vseh vzorcih.

Drugi del analiz vzorcev medu predstavljajo meritve na NIRS aparatu (Foss Nirsystem, model 6500), ki so se izvajale na Kmetijskem inštitutu Slovenije. NIRS posname infrardeči spekter odbite svetlobe. To je fizikalna metoda, razmeroma nova tehnika, katere osnova je merjenje odboja elektromagnetnega valovanja v infrardečem in tudi v vidnem delu svetlobnega spektra. Posname spekter med 400 in 2500 nm. NIR je hitra in zanesljiva tehnika, ki zahteva tudi nekaj posebnega predznanja za izvajanje analiz. Pri pregledu literature oziroma člankov nismo zasledili uporabe NIR tehnike za določanje tipa medu. Obstajajo pa raziskave, ki so pokazale, da je NIR tehnika uporabna za hitro določanje glavnih komponent v medu (voda, fruktoza, glukoza, saharoza, maltoza).

Našim vzorcem smo posneli spektre ter naredili umeritveno krivuljo. Želeli smo namreč ugotoviti, kako zanesljiva je metoda NIR za določanje elektrolitske prevodnosti, vsebnosti vode in glavnih sladkorjev v medu.

Za umeritveno enačbo smo poleg naših meritev, specifične elektrolitske prevodnosti in vsebnosti vode, vnesli že znane parametre glavnih sladkorjev v medu: fruktoze, glukoze, saharoze, melicitoze. Iz vseh teh parametrov smo naredili umeritveno krivuljo. Za vsako umeritev nam program WinISI II poda N - število vzorcev, na katerih je umeritvena enačba narejena; SD - standardno deviacijo; povprečje; minimalno vrednost; maksimalno vrednost; SEC - standardno napako umeritve – napako, ki jo naredimo pri ocenjevanju; R^2 - koeficient determinacije – kakšen delež variabilnosti vzorcev pojasnimo z umeritveno enačbo; SECV - standardno napako navzkrižne validacije – kakšno napako naredimo pri ocenjevanju vzorca, ki ni bil vključen v umeritev in $1/VR$ - koeficient determinacije pri navzkrižni validaciji – kakšen delež variabilnosti vzorcev, ki niso bili vključeni v umeritev, pojasnimo z umeritveno enačbo. Program WinISI II version 1,5 izvaja postopek navzkrižne validacije tako, da en vzorec izloči iz umeritvenega seta, naredi umeritveno enačbo na umeritvenem setu in to preveri na izločenem vzorcu. To ponavlja na vseh vzorcih, dokler ne obdela vseh vzorcev. V prvem koraku se izloči vzorce, ki odstopajo in sicer znotraj treh standardnih deviacij, v drugem pa izloči vzorce, ki so si zelo podobni znotraj 0,6 standardnih deviacij, vendar morajo biti enakomerno porazdeljeni po celotni populaciji. Na koncu izračuna SECV in $1/VR$. Za umeritev smo tako uporabili 92 vzorcev.

Vzorci medu smo s plastično žličko nanašali na zlato ploščico. Le to smo vstavili v vnaprej umerjen aparat. Sledilo je odčitavanje vzorcev, nakar smo naredili umeritveno krivuljo. Po vsaki meritvi je bilo potrebno vse pripomočke temeljito očistiti z destilirano vodo ter posušiti.

Koeficient determinacije (R^2) predstavlja delež pojasnjene variabilnosti. Čim bližje je ena oziroma 100 %, tem bolj je metoda uspešna.

3.2.5 Analiza variance

Analizo variance smo izvedli na vseh 272 vzorcih medu. Poleg tega smo ocenili še korelacijske koeficiente med povprečnimi vrednostmi degustacijskih lastnosti (čistost, barva, bistrost, vonj, okus, obstojnost arome, značilnost sorte), skupno oceno po lastnostih, sodniškimi ocenami in končno skupno oceno.

Zbrane podatke smo statistično obdelali s pomočjo statističnega paketa SAS/STAT (SAS Institute, 2000). Za analizo variance smo uporabili proceduro MIXED, za oceno razlik med sodniki pa Scheffejev test.

S statističnim modelom smo opisali vpliv sodnika kot sistematski vpliv in vpliv vzorca kot naključni vpliv (M1).

$$y_{ijk} = \mu + S_i + v_j + e_{ijk} \quad (M1)$$

kjer je:

- y_{ijk} opažena vrednost j znotraj skupine i
- μ srednja vrednost
- S_i vpliv sodnika (1,2,...,5) kot sistematski vpliv
- v_j vpliv vzorca (1,2,...,272) kot naključni vpliv
- e_{ijk} naključni ostanek

4 REZULTATI Z RAZPRAVO

Analizirali smo dva seta podatkov. Prvi set podatkov predstavljajo vzorci medu, zbrani s celotnega področja Slovenije, drugi set pa predstavljajo vzorci medu z mednarodnega ocenjevanja v Semiču.

4.1 VSEBNOST VODE V MEDU

Analizo smo izvedli na prvem setu podatkov. Ugotovili smo, da lahko večino naših vzorcev uvrstimo med medove vrhunske kakovosti. Le ti smejo vsebovati do največ 18,6 % vode. Med 153 vzorci, katerim smo izmerili vsebnost vode so bili le trije vzorci, ki ne ustrezajo zahtevam za vrhunski med, dva izmed njih še ustrezata zahtevam pravilnika (Pravilnik o medu, 1999) vzorec medu z vsebnostjo vode 24,4 % pa izločimo iz nadaljnega ocenjevanja.

4.2 ELEKTROLITSKA PREVODNOST MEDU

Elektrolitsko prevodnost smo izmerili 153 vzorcem iz prvega seta podatkov, med katerimi sta bila le dva vzorca, ki ne ustrezata zahtevam pravilnika (Pravilnik o medu, 1999). Vrednosti sta rahlo višji od 1,9 mS/cm in sicer 1,962 oziroma 1,921 mS/cm.

4.3 SENZORIČNO OCENJEVANJE MEDU

Drugi set vzorcev predstavljajo vzorci medu, ki so bili ocenjeni na mednarodnem ocenjevanju v Semiču. Od 277 vzorcev je bilo iz nadaljnje obdelave izločenih 15 vzorcev, 5 zaradi prevelike vsebnosti vode in 10 vzorcev, ki so dobili najvišje sodniške ocene.

4.4 NIR

S prvim setom smo poleg vzorcev, katerim smo merili specifično elektrolitsko prevodnost in vsebnost vode, dobili tudi podatke o vsebnosti glavnih sladkorjev v medu (fruktoze, glukoze, saharoze, melcitoze). Zanimalo nas je ali je možno z NIR tehniko oceniti

vsebnost glavnih sladkorjev v medu. V preglednici 4 in 5 so podatki za število vzorcev, kolikor jih je računalnik odbral. Vzorcev z izmerjenimi vrednostmi saharoze in melicitoze je bilo precej manj.

Preglednica 4: Določanje posameznih sestavin v medu z NIR tehniko pri valovni dolžini med 400 do 2500 nm

Sestavina	N	R ²
Voda	87	0,90
El. Prev.	89	0,96
Fruktoza	91	0,57
Glukoza	89	0,54
Saharoza	24	0,11
Melicitoza	30	0,91

N=število vzorcev; R²=koeficient determinacije

Iz preglednice 4 je razvidno, da je R² za vodo 0,90 in R² za elektrolitsko prevodnost 0,96, kar je zelo dober rezultat. Fruktoza je precej nižja, komaj 0,57, glukoza pa le 0,54. Zelo nizka je tudi vrednost saharoze, 0,11, kar bi lahko povezali z majhnim številom vzorcev, (24). Kljub majhnemu številu vzorcev (30), je vrednost melicitoze zelo dobro določena, 0,91. Predvidevamo, da je to lastnost, ki bi jo lahko zelo dobro napovedovali z NIR tehniko.

S spremembo parametrov v postopku smo želeli doseči boljše rezultate predvsem za vrednosti fruktoze in glukoze. Spremenili smo odsek valovnih dolžin, na katerih smo ocenili umeritveno enačbo. Namesto valovne dolžine od 400 do 2500 nm smo izbrali le infrardeči del svetlobnega spektra od 1100 do 2500 nm. V preglednici 5 so prikazani rezultati z ožjega območja valovne dolžine.

Preglednica 5: Določanje posameznih sestavin v medu z NIR tehniko pri valovnih dolžinah med 1100 do 2500 nm

Sestavina	N	R ²
Voda	87	0,89
El. Prev.	89	0,95
Fruktoza	91	0,74
Glukoza	89	0,53
Saharoza	24	0,04
Melicitoza	30	0,82

N=število vzorcev; R²=koeficient determinacije

V preglednici 5 vidimo, da se vrednosti vsebnosti vode in elektrolitske prevodnosti nista bistveno spremenili glede na izbiro drugega odseka valovnih dolžin. Ostali sta praktično enaki. Pri fruktozi pa zasledimo bistveno boljši rezultat, vrednost za R² se je povečala iz 0,57 na 0,74. Pri glukozi zožanje spektra ne vpliva na povečanje R², pri valovnih dolžinah med 400 in 2500 nm je bil R² 0,54, med 1100 in 2500 nm pa 0,53. Vrednost koeficienta determinacije za lastnost melicitoza je v drugem primeru celo malo nižja; z 0,91 se je glede na drugo izbiro spektra zmanjšala na 0,82.

Poskusili smo še z dodatnim spreminjanjem valovnih dolžin in odvodov (prvi oziroma drugi odvod), vendar do boljših rezultatov nismo prišli. Najboljše rezultate smo dobili pri razvijanju umeritvene enačbe na celotnem izmerjenem spektru med 400 in 2500 nm.

Iz preglednice 4 in 5 lahko povzamemo da za vsebnost vode, elektrolitsko prevodnost in melicitozo lahko določimo umeritveno enačbo z velikim deležem pojasnjene variabilnosti, medtem ko za glukozo, fruktozo in saharozo tega ne moremo storiti.

Preglednica 6: Določanje degustacijskih značilnosti, sorte, elektrolitske prevodnosti in vsebnosti vode z NIR tehniko

Degustacijske značilnosti	N	R ²	1/VR
Čistost	236	0,09	0,08
Barva	244	0,11	0,08
Bistrost	241	0,08	0,03
Vonj	249	0,04	0,02
Okus	253	0,11	0,09
Obstojnost arome	251	0,16	0,13
Značilnost sorte	248	0,16	0,09
Vizualizacija	224	0,01	0,00
Elektrolitska prevodnost	245	0,98	0,97
Voda	244	0,95	0,95
Sorta	240	0,44	0,43

N=število vzorcev; R²=koeficient determinacije; 1/VR=koeficient determinacije pri navzkrižni validaciji

Iz preglednice 6 je razvidno, da so se rezultati izkazali kot zelo slabi. R² pri sorti znaša komaj 0,44, kar še zdaleč ni dovolj za natančno napovedovanje sorte medu.

Metoda NIR je bila zelo dobra pri napovedovanju vode (R² = 0,95) in elektrolitske prevodnosti (R² = 0,98), precej slabše se je izkazala pri napovedovanju ostalih degustacijskih značilnosti (čistost, barva, bistrost, vonj, okus, obstojnost arome, značilnost sorte in vizualizacija). Koeficienti determinacije so bili v razponu od 0,01 za vizualizacijo do 0,16 za značilnost sorte.

Vendar so bili ti rezultati do neke mere pričakovani. Imeli smo zelo veliko število vzorcev in med temi je tudi veliko nečistih, netipičnih sort, veliko je mešanih vzorcev medu.

Odločili smo se, da bomo med vsemi vzorci izbrali 50 vzorcev medu. Izbrali smo najbolj čiste vzorce z najboljšimi sodniškimi ocenami. Naredili smo umeritveno krivuljo.

Preglednica 7: Določanje sorte medu z NIR tehniko na omejenem številu vzorcev

Sestavina	Val. dol. od 1100 – 2500 nm	Val. dol. od 400 – 2500 nm
	Sorta	Sorta
N	48	47
Povpr.	6,42	6,52
SD	3,04	3,00
Min.	0,00	0,00
Max.	15,53	15,51
SEC	1,08	0,74
R ²	0,87	0,94
SECV	1,32	1,11
1/VR	0,81	0,86

N=število vzorcev; Povpr.=povprečje; SD=standardna determinacija; Min.=minimalna vrednost; Max.=maksimalna vrednost; SEC=standardna napaka umeritve; R²=koeficient determinacije; SECV=standardna napaka navzkrižne validacije; 1/VR=koeficient determinacije pri navzkrižni validaciji

V preglednici 7 smo določali sorto medu s pomočjo NIR tehnike na dva načina. V prvem stolpcu so parametri z umeritveno krivuljo pri valovnih dolžinah od 1100 do 2500 nm. V tem segmentu je bil R² dokaj dober, 0,87; od 50 vzorcev jih je računalnik odbral 48. V drugem stolpcu, pri valovnih dolžinah od 400 do 2500 nm pa je bil R² boljši, znašal je 0,94, vzorcev pa je bilo 47. Iz tega je mogoče sklepati, da je z NIR tehniko mogoče zelo zanesljivo določati sorto medu. Na čistih vzorcih je analiza uspešna.

Izbrali smo 57 najboljše ocenjenih vzorcev. Le te smo nadalje razvrstili po sortah. Imeli smo šest sort, ki smo jih označili s številkami od 1 do 6. Klasifikacija sort medu in število vzorcev posamezne sorte je podana v preglednici 8.

Preglednica 8: Klasifikacija sort medu

Sorta medu	Oznaka sorte	Število vzorcev
AKACIJA	1	7
CVETLIČNI	2	7
LIPA	3	3
KOSTANJ	4	2
GOZDNI	5	5
HOJA	6	1

Računalniški program WinISI II je za izdelavo umeritvene enačbe uporabil 54 vzorcev. V preglednici 9 vidimo, da R^2 pri tej meritvi znaša 0,95, koeficient navzkrižne validacije (1/VR) pa je 0,91. Tudi iz teh rezultatov razberemo, da z NIR tehniko predvidimo sorto medu z visoko stopnjo točnosti.

Preglednica 9: Določanje sorte medu na izbranih vzorcih

Sest.	N	Povpr.	SD	Min.	Max.	SEC	R^2	SECV	1/VR
Sorta	54	3,50	1,96	0,00	9,38	0,43	0,95	0,57	0,91

N=število vzorcev; Povpr.=povprečje; SD=standardna determinacija; Min.=minimalna vrednost; Max.=maksimalna vrednost; SEC=standardna napaka umeritve; R^2 =koeficient determinacije; SECV=standardna napaka navzkrižne validacije; 1/VR=koeficient determinacije pri navzkrižni validaciji

S to umeritveno enačbo smo ocenili 25 naključno izbranih vzorcev (preglednica 10) in jih primerjali z ocenami ocenjevalcev. Vzorec številka 132, to je hojev med, smo črtali iz nadaljnje analize, saj je bil edini, ki je zastopal to sorto. Tako nam je ostalo 24 vzorcev.

Glede na sorto in oceno, ki jo je dodelila ocenjevalna komisija v Semiču, smo teh 24 vzorcev razvrstili, ter jim dodali naše oznake iz preglednice 8. V nadaljevanju smo jih primerjali z našimi rezultati in prišli do zanimivih ugotovitev. Ugotovili smo, da v večini primerov sorta, ugotovljena s pomočjo tehnike NIR ustreza sorti, podani na senzoričnem ocenjevanju. Kjer so velika odstopanja, je to najbrž zato, ker je bil ta vzorec že v Semiču med slabše ocenjenimi vzorci. Vzorci z zelo dobro sodniško oceno so tudi v primerjavi z NIR tehniko dobro ocenjeni. V preglednici 10 je podana številka vzorca, sorta medu, ki jo je določil že čebelar in sorta, ugotovljena s pomočjo tehnike NIR. Zaradi lažje orientacije smo tej preglednici dodali še skupno končno število točk, elektrolitsko prevodnost in vsebnost vode. Na osnovi rezultatov iz preglednice 10, visoke vrednosti R^2 (0,95) in 1/VR (0,91) v preglednici 9, lahko predpostavljamo, da je NIR tehnika zanesljiva metoda.

Preglednica 10: Primerjava sorte medu s sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike

Vrstni red	Št. vzorca	Sorta medu	Sorta, ugot. s pomočjo NIR	Skupno št. točk	Elek. prev. (mS/cm)	Vsebnost vode
1	59	5	5,39	31,4	1,2	17,9
2	200	5	4,32	24,4	0,6	17,0
3	264	5	5,10	29,0	1,2	16,8
4	1	5	4,06	25,4	0,7	15,5
5	100	5	2,75	20,0	0,4	16,4
6	184	4	3,04	26,6	1,1	16,0
7	79	4	4,01	21,8	0,9	16,1
8	181	3	3,03	27,8	1,1	17,1
9	110	3	2,74	30,2	1,0	14,9
10	38	3	2,31	29,0	0,6	15,1
11	156	2	2,95	30,0	0,4	16,3
12	298	2	2,73	26,8	0,3	15,6
13	270	2	2,59	27,4	0,4	15,5
14	225	2	3,32	31,2	0,6	15,8
15	232	2	5,39	22,4	1,1	15,0
16	12	2	4,84	26,0	0,9	15,0
17	94	2	3,87	31,8	0,7	15,0
18	101	1	1,04	32,0	0,2	16,3
19	159	1	1,74	27,8	0,3	15,4
20	210	1	0,49	32,6	0,1	14,8
21	122	1	1,23	29,0	0,2	14,7
22	65	1	1,30	28,8	0,2	18,7
23	291	1	1,50	27,6	0,2	17,8
24	250	1	1,14	31,4	0,2	15,9

Gozdni med z oznako 5 je bil v večini primerov dobro opredeljen. Vzorca s številka 59 in 264 sta se v obeh primerih skoraj popolnoma ujemala. Tako čebelarji in ocenjevalna komisija kot tehnika NIR, so ju uvrstili v isto sorto. Vzorec številka 200 je NIRS uvrstil bližje kostanjevemu medu, morda zaradi barve. Barva je bila tudi na ocenjevanju slabše ocenjena. Prav tako je bil tudi vzorec 1 uvrščen med kostanjev med. Vzorcju 100 je pripisal lipov med, skupna končna ocena komaj 20 točk, slabo oceno je dobila čistost, tudi pri vonju vidimo precejšnje razlike med ocenami, od 2 pa kar do 5. Tudi značilnost sorte ima zelo slabo oceno, med 1 in 3.

Kostanjev med, vzorec 184 je NIRS uvrstil med lipov med (3,04), medtem ko je dobil vzorec 79 enako oceno s strani ocenjevalne komisije kot s strani tehnike NIR. Vrednosti elektrolitske prevodnosti se v obeh primerih (1,1 oziroma 0,9 mS/cm) skladata s predpisano vrednostjo za gozdni med, mešanica cvetličnega medu in gozdnega medu ter kostanjev med.

Lipov med, vzorec številka 181 ustreza senzorični oceni, tudi vzorec 110 bi pripisali lipovemu medu (2,73), medtem ko je vzorec 38 z oceno 2,31 že bliže cvetličnemu medu. Če pogledamo vrednost elektrolitske prevodnosti vidimo, da je 0,6 mS/cm, kar po pravilniku (Pravilnik o medu, 1999) pomeni, da je cvetlični med.

Cvetlični med, vzorec 156 z oceno 2,95, bi lahko uvrstili med lipov med. Vse ocene so dobre, edino čistost ima oceno med 2 in 3. Vzorci 298, 270, 225 so vsi bliže lipovemu medu. Bistrost je slabše ocenjena, po elektrolitski prevodnosti pa sodijo med cvetlični med. Vzorec 232 je dobil oceno 5,39, kar ga uvršča med gozdni med. Vzorec je bil tudi s strani ocenjevalne komisije slabše ocenjen, dosegel je komaj 22,4 točke. Elektrolitska prevodnost je 1,1 mS/cm; torej večja od 0,7 kar ga tudi po tej plati uvršča med gozdni med. Tudi vzorec številka 12 je bil opredeljen kot gozdni med z oceno 4,84. Vrednost elektrolitske prevodnosti je tudi v tem primeru večja od 0,7, kar pomeni da je to gozdni med. Vzorec 94 je prejel oceno 3,87 in sodi med kostanjev med. Končna skupna ocena je zelo dobra, 31,8, kljub slabše ocenjenim lastnostim; čistosti, barvi in bistrosti.

Pri akacijevem medu so se ocene v vseh primerih, razen v enem, ujemale. Vzorec številka 159 je bil ocenjen z 1,74 in se že nagiba proti cvetličnemu medu.

4.5 STATISTIČNA ANALIZA Z ANALIZO VARIANCE

Osnovna statistika za degustacijske lastnosti, skupno oceno po lastnostih, sodniške ocene in končno skupno oceno je podana v preglednici 11.

Preglednica 11: Statistična analiza degustacijskih lastnosti

Degustacijske značilnosti	Povprečje	Standardna deviacija	Minimum	Maksimum
Čistost	2,80	0,36	1,20	3,00
Barva	3,39	0,47	1,80	4,20
Bistrost	2,75	0,30	1,40	3,00
Vonj	4,02	0,35	2,80	4,80
Okus	4,02	0,43	2,60	5,00
Obstojnost arome	3,41	0,28	2,60	4,00
Značilnost sorte	4,49	0,65	2,00	5,80
Skupna ocena	24,87	1,86	19,00	28,60
Sodniška ocena	27,33	2,39	19,00	31,60
SKUPAJ	28,53	2,53	20,00	33,00

Zelo visoke korelacije s korelacijskim koeficientom nad 0,9 so med skupno oceno po lastnostih, sodniško oceno in končno skupno oceno (preglednica 12). Med sodniškimi ocenami in končno skupno oceno je korelacijski koeficient kar 0,96. Okus je dobro koreliran z značilnostjo sorte (0,81), skupno oceno po lastnostih (0,85), sodniško oceno (0,80) in končno skupno oceno (0,79). Značilnost sorte je relativno dobro korelirana s skupno oceno po lastnostih (0,88), sodniško oceno (0,90) in končno skupno oceno (0,87). Vonj je koreliran z okusom, značilnostjo sorte, skupno oceno po lastnostih, sodniško oceno in končno skupno oceno. Tudi korelacija med obstojnostjo arome in sodniško oceno je visoko statistično značilna in znaša 0,65 (preglednica 12).

Enako statistično analizo smo ponovili še na vseh lastnostih za vsakega od petih ocenjevalcev posebej. Za razlago smo uporabili le najzanimivejše rezultate.

Tako pri čistosti kot tudi pri barvi ugotovimo, da so si vsi ocenjevalci dokaj enotni. Korelacijski koeficienti so kar visoki. Pri čistosti se gibljejo med 0,68 pri Oc. 3 do 0,87 pri Oc. 5, pri barvi pa od 0,63 pri Oc. 4 do 0,86 pri Oc. 2. Še najbolj sta si po ocenah usklajena Oc. 5 in Oc.1.

Pri bistrosti opazimo da so se Oc. 1, Oc. 4 in Oc. 5 kar dobro približali povprečju, medtem ko Oc. 2 in Oc. 3 s korelacijskim koeficientom nižjim od 0,6 od njega odstopata.

Pri vonju zasledimo korelacije edino pri Oc. 2. S povpečno vrednostjo vonja je koreliran s korelacijskim koeficientom 0,73, z okusom 0,70 in značilnostjo sorte 0,73. Vrednost vonja in povprečna vrednost vonja sta korelirani še s povprečno vrednostjo okusa, s povprečno vrednostjo značilnosti sorte, skupno oceno, sodniško oceno in končno skupno oceno. Med ostalimi štirimi ocenjevalci ni zaznati podobnosti z Oc. 2. Še najbolj sta si blizu po vrednostih Oc. 1 in Oc. 3.

Tudi pri okusu najdemo podobno kot pri vonju največje odstopanje pri Oc. 2. Najboljša korelacija pri Oc. 2 je med okusom in značilnostjo sorte (0,83). Korelacije obstajajo še z vonjem, značilnostjo sorte, skupno oceno, sodniško oceno in končno skupno oceno. Pri povprečni oceni okusa iz analize razberemo dokaj dobre korelacije z istimi lastnostmi kot prej. Podobnost vidimo še med povprečno oceno okusa in Oc. 1 in Oc. 5. Oba imata korelacijski koeficient malce nad 0,6. zelo blizu jima je še Oc. 3 (0,60).

Pri analiziranju obstojnosti arome smo zasledili korelacijo med Oc. 1 in Oc. 5, ki sta si pri ocenjevanju zelo enotna. Rahlo korelacijo s korelacijskim koeficientom 0,61 vidimo med Oc. 2 in povprečno oceno obstojnosti arome. Povprečna ocena obstojnosti arome je korelirana le s skupno oceno, sodniško oceno in končno skupno oceno.

Pri lastnosti značilnost sorte ugotovimo korelacije med povprečno oceno značilnosti sorte ter med Oc. 2, ki ima najvišji korelacijski koeficient pri tej lastnosti (0,83), Oc. 3 (0,75),

Oc. 4 (0,69) in Oc. 5 (0,75). Zelo dobre korelacije pri Oc. 2 obstajajo med značilnostjo sorte in vonjem (0,73) ter okusom (0,83). Značilnost sorte je dobro korelirana še s skupno oceno, sodniško oceno in končno skupno oceno.

Za podatke podane v preglednici 10, je osnovna statistika prikazana v preglednici 13.

Preglednica 13: Osnovna statistika na izbranih 24 vzorcih medu

	Povprečje	SD	Min.	Max.
Sorta, ugot. s senzoriko	2,63	1,53	1,00	5,00
Sorta, ugot. s pomočjo NIR	2,95	1,45	0,49	5,39
Število točk	27,93	3,36	20,00	32,60
Elek. prev.	0,59	0,38		
Vsebnost vode	16,03	1,07		

SD=standardna deviacija; Min.=minimalna vrednost; Max.=maksimalna vrednost

Preglednica 14: Korelacije med sorto medu, ugotovljeno s senzoriko in sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike.

	Sorta, ugot. s pomočjo NIR	Elek. prev.
Sorta, ugot. s senzoriko	0,67 0,0003*	0,66 0,0004*
Sorta, ugot. s pomočjo NIR	1,0000	0,84 <0,0001*

*...p oziroma tveganje

V preglednici 14 vidimo, da korelacija med sorto medu, ugotovljeno s senzoriko in sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike sicer obstaja, a korelacijski koeficient znaša komaj 0,67, p je 0,0003, kar pomeni, da je tveganje nizko. Podoben rezultat vidimo tudi med sorto medu, ugotovljeno s senzoriko in elektrolitsko prevodnost. Precej boljši korelacijski koeficient je med sorto, ugotovljeno s pomočjo NIR tehnike in elektrolitsko prevodnostjo; 0,84 in s tveganjem manjšim od 0,0001.

4.5.1 Analiza sodniških ocen

Za analizo sodniških ocen smo uporabili mešani statistični model, v katerem nastopa kot sistematski vpliv, vpliv sodnika in kot naključni vpliv, vpliv vzorca. Isti model smo uporabili za vseh sedem lastnosti (čistost, barva, bistrost, vonj, okus, obstojnost arome in značilnost sorte).

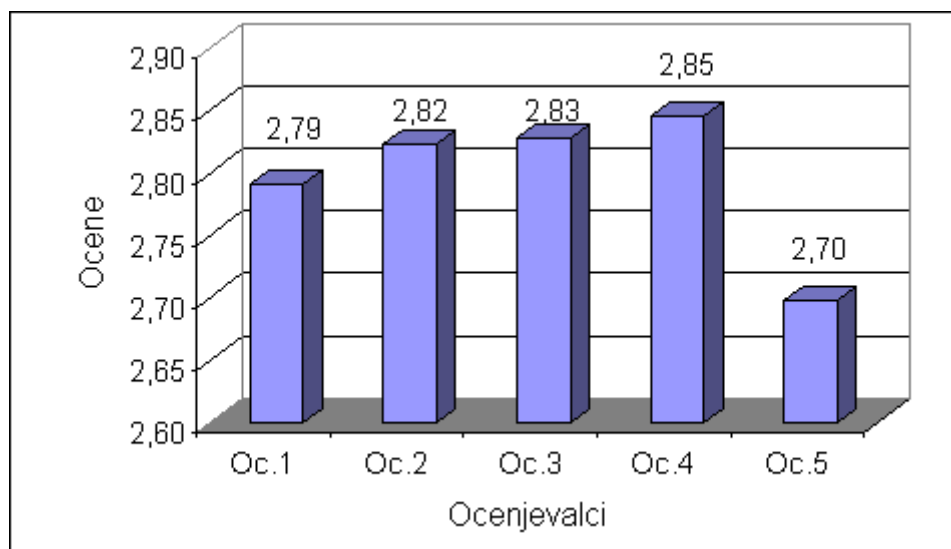
Glede na izbran statistični model lahko o razlikah med ocenjevalci rezultate interpretiramo za pet ocenjevalcev na naključnem setu vzorcev, ki predstavlja populacijo vzorcev medu. Na ta način so lahko rezultati splošno uporabni.

4.5.1.1 Čistost

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno čistosti medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za čistost medu so znašale od 2,70 pri Oc. 5 do 2,85 pri Oc.4. Standardna napaka je 0,028.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 1. Oc. 5 ima najmanjšo oceno in tudi najbolj odstopa od ostalih ocenjevalcev. Vse razlike med Oc. 5 in ostalimi ocenjevalci so visoko statistično značilne. Med ostalimi ni statistično značilnih razlik.



Slika 1: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju čistosti, ocenjene s statističnim modelom (M1)

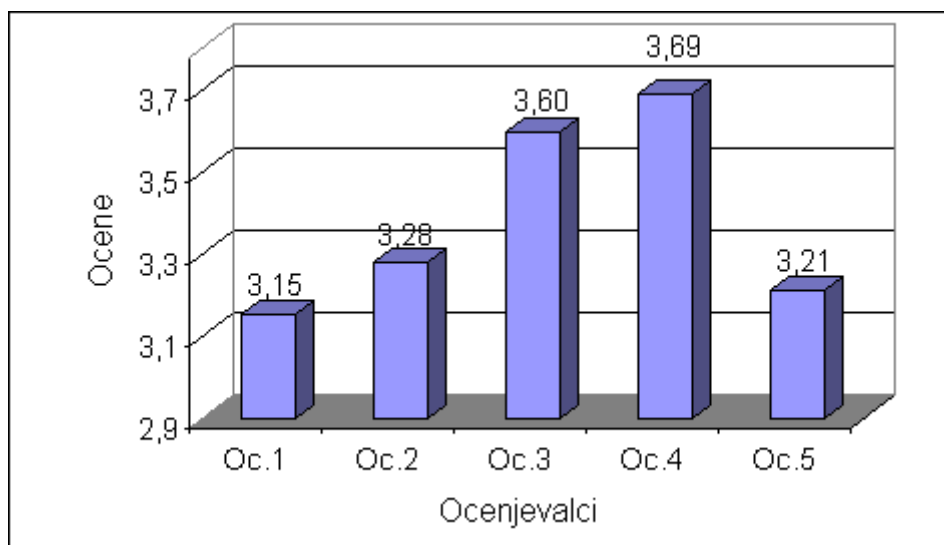
Pri lastnosti čistost medu le Oc. 5 statistično značilno odstopa od ostalih ocenjevalcev. Ta ocenjevalec podceni vzorce v povprečju, zato bi bilo smiselno pri tem ocenjevalcu korigirati ocene ali jih ne upoštevati pri skupni oceni za to lastnost.

4.5.1.2 Barva

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno barve medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za barvo medu so znašale med 3,15 in 3,69. Standardna napaka je 0,038.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 2. Oc. 1 ima najmanjšo oceno, podobno ima tudi Oc. 5, med njima ni statistično značilne razlike za lastnost barva medu. Prav tako ni statistično značilnih razlik med Oc. 2 in Oc. 5 ter Oc. 3 in Oc. 4. Razlika med Oc. 1 in Oc. 2 je na meji statistične značilnosti, ostale razlike pa so visoko statistično značilne.



Slika 2: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju barve, ocenjene s statističnim modelom (M1)

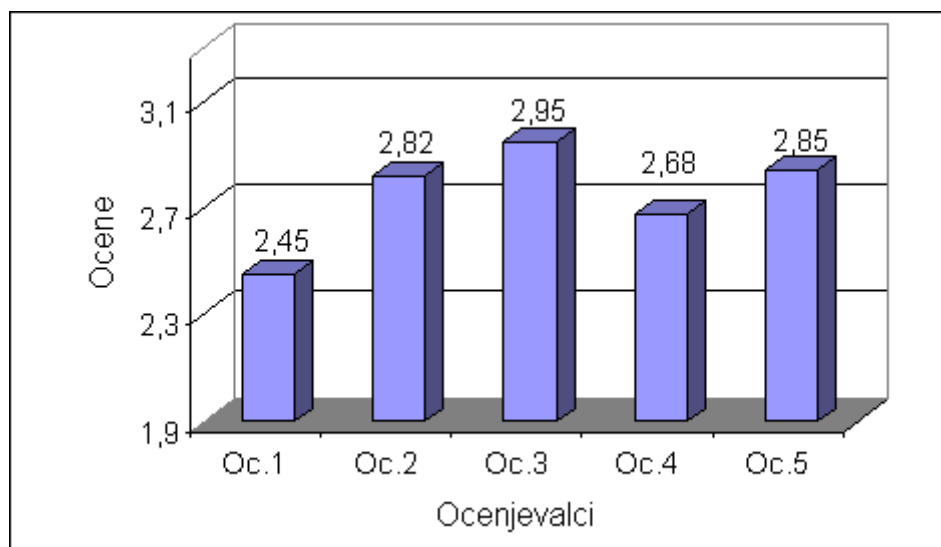
Pri lastnosti barva medu so razlike med ocenjevalci tako velike, da bi bilo potrebno poenotiti kriterije za ocenjevanje. Če izhajamo iz obstoječih ocen so podobno ocenjeni ocenjevalci 1, 2 in 5 ter ocenjevalca 3 in 4, ki sta dobila bistveno višji oceni.

4.5.1.3 Bistrost

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno bistrost medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za bistrost medu so znašale od 2,45 do 2,85. Standardna napaka je znašala 0,0280.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 3. Oc. 1 ima najmanjšo oceno, ta ocena je statistično značilno drugačna od ostalih ocenjevalcev. Statistično značilni nista le razliki med ocenama za Oc. 2 in Oc. 5. ter Oc. 3 in Oc. 5. Ostale razlike so visoko statistično značilne.



Slika 3: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju bistrosti, ocenjene s statističnim modelom (M1)

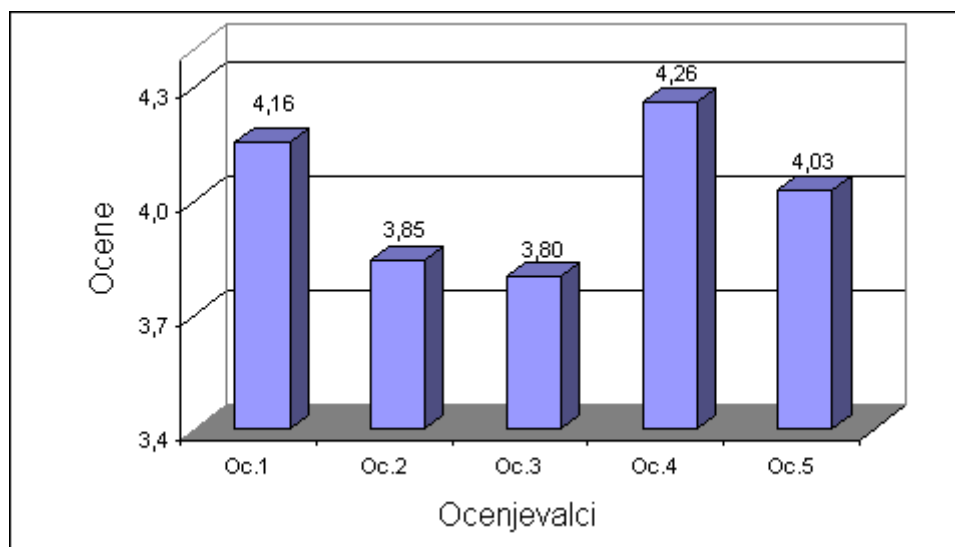
Pri lastnosti bistrost medu so razlike pri ocenjevanju dokaj visoke, zato bi bilo potrebno poenotiti kriterije za ocenjevanje. Iz podanih ocen so podobno ocenjeni ocenjevalci 2, 3 in 5. Veliko manjšo oceno ima Oc. 4 in še manjšo Oc. 1.

4.5.1.4 Vonj

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno vonja medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za vonj medu so znašale od 3,80 pri Oc. 3 do največ 4,26 pri Oc. 4. Standardna napaka je znašala 0,0383.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 4. Razberemo lahko, da sta si najbolj podobni oceni za Oc. 2 in Oc. 3. Oc, katerih razlika ni statistično značilna. To velja tudi za razliki med ocenami za Oc. 1 in Oc. 4 ter Oc. 1 in Oc. 5. Ostale razlike so visoko statistično značilne.



Slika 4: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju vonja, ocenjene s statističnim modelom (M1)

Pri lastnosti vonj medu so razlike med ocenjevalci zelo velike tako da bi morali poenotiti kriterije za ocenjevanje. Iz obstoječih ocen je razvidno, da so podobno ocenjeni ocenjevalci 1, 4 in 5 ter ocenjevalca 2 in 3, ki sta dobila bistveno manjši oceni.

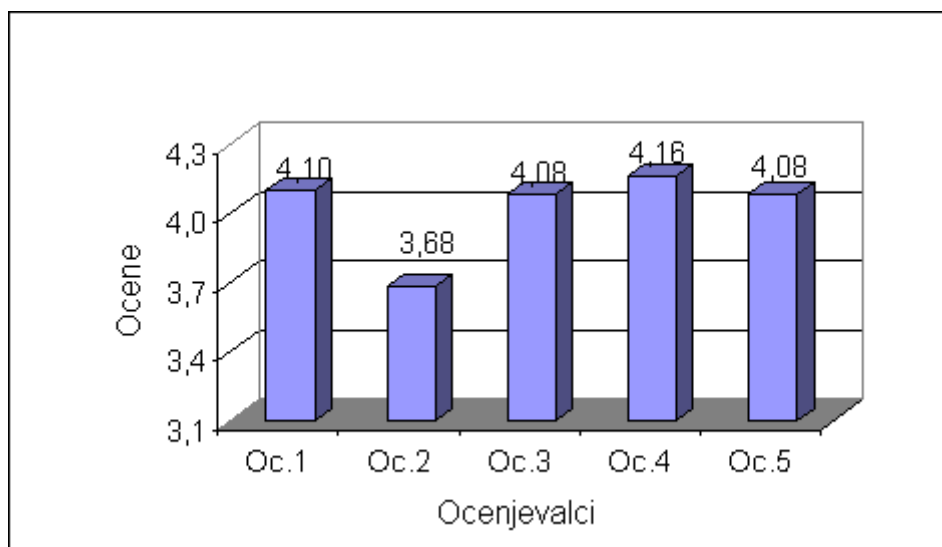
4.5.1.5 Okus

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno okusa medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za okus medu so znašale od 3,68 in 4,16. Standardna napaka je pri ocenjevanju okusa znašala 0,04.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 5. Oc. 2 ima najmanjšo oceno in tudi statistično značilno od ostalih ocenjevalcev. Med ostalimi ocenjevalci ni statistično značilnih razlik za lastnost okus medu. Najmanjša razlika pa je med Oc. 3 in Oc. 5.

Iz grafa 5 lahko povzamemo, da so z izjemo Oc.2, ocenjevalci med seboj zelo dobro usklajeni.



Slika 5: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju okusa, ocenjene s statističnim modelom (M1)

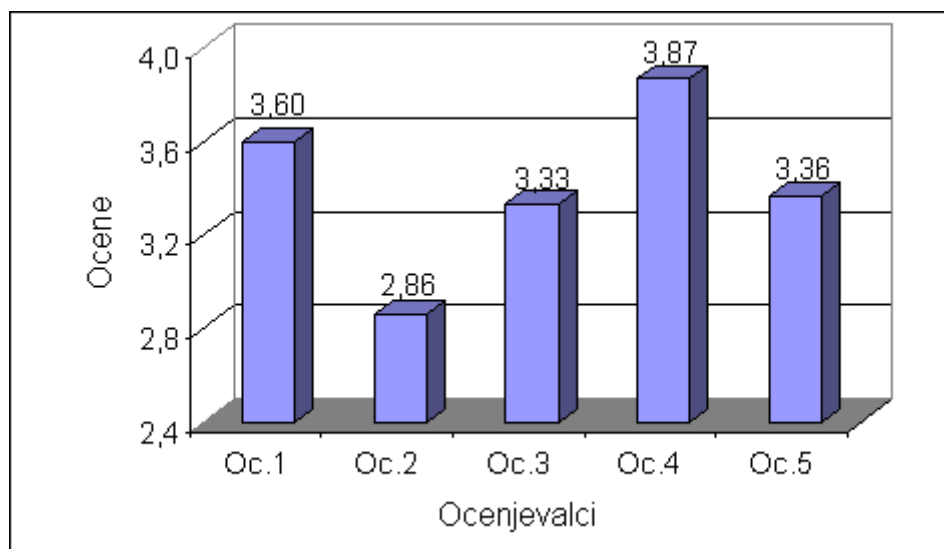
Pri lastnosti okus medu le Oc. 2 statistično značilno odstopa od ostalih ocenjevalcev. Ta ocenjevalec v povprečju podceni vzorce, zato bi bilo smiselno pri tem ocenjevalcu korigirati ocene ali jih ne upoštevati pri skupni oceni za to lastnost.

4.5.1.6 Obstočnost arome

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno obstojnosti arome medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za čistost medu so znašale od 2,86 in 3,87. Standardna napaka je pri ocenjevanju okusa znašala 0,04.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 6. Oc. 2 ima najmanjšo oceno, Oc. 4 pa največjo. Vse razlike med ocenjevalci so statistično značilno različne za lastnost obstojnost arome, izjema je razlika med ocenama za Oc. 3 in Oc. 5.



Slika 6: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju obstojnosti arome, ocenjene s statističnim modelom (M1)

Pri lastnosti obstojnost arome medu so razlike med ocenjevalci največje. Verjetno gre za lastnost, ki jo človek najmanj natančno zaznava, zato je tudi težko poenotiti kriterije za ocenjevanje. Če izhajamo iz obstoječih ocen sta si podobna le ocenjevalca 3 in 5.

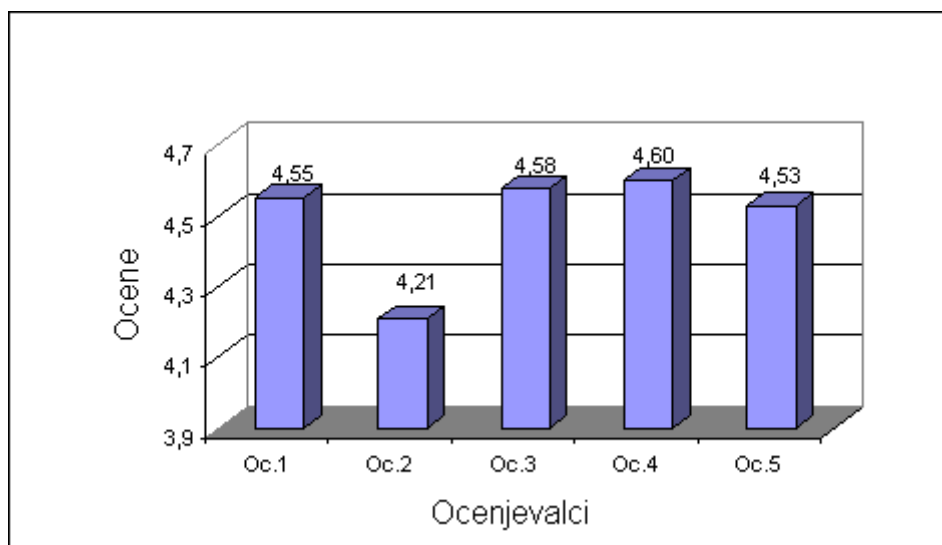
4.5.1.7 Značilnost sorte

S statističnim modelom (M1) smo ocenili, da med sodniki obstajajo statistično značilne razlike za oceno značilnost sorte medu. Statistično značilen je tudi vpliv vzorca.

Povprečne ocene za posamezne ocenjevalce za značilnost sorte medu so znašale od 4,21 pri Oc.2 in 4,60 pri Oc.4. Standardna napaka je znašala 0,0547.

S Scheffejevim testom smo ocenjevali razlike med posameznima dvema ocenama sodnikov. Rezultati so prikazani v grafu 5. Oc. 2 ima najmanjšo oceno in tudi statistično značilno od ostalih ocenjevalcev. Med ostalimi ocenjevalci ni statistično značilnih razlik za lastnost značilnost sorte medu.

Iz grafa 5 lahko povzamemo, da so z izjemo Oc.2, ocenjevalci med seboj zelo dobro usklajeni.



Slika 7: Ocene za ocenjevalce pri ocenjevanju značilnosti sorte, ocenjene s statističnim modelom (M1)

Pri lastnosti značilnost sorte medu le Oc. 2 statistično značilno odstopa od ostalih ocenjevalcev. Ta ocenjevalec v povprečju podceni vzorce, zato bi bilo smiselno pri tem ocenjevalcu korigirati ocene oziroma jih pri skupni oceni za to lastnost ne upoštevamo.

5 SKLEPI

Z merjenjem vsebnosti vode, specifične elektrolitske prevodnosti in določanjem teh dveh lastnosti s tehniko NIR prvi skupini vzorcev, ter ugotavljanjem izvora medu s pomočjo tehnike NIR drugi skupini vzorcev, smo prišli do naslednjih ugotovitev:

- Vsebnost vode in elektrolitska prevodnost sta lastnosti medu, ki ju je s tehniko NIR mogoče dokaj natančno določiti. Manj zanesljiva je za določanje glavnih sladkorjev v medu z izjemo melicitoze.
- Zaradi diskretne narave spremenljivke, ki opisuje sorto medu, le te ni mogoče določiti s tehniko NIR na mešanih vzorcih medu.
- Na čistih vzorcih medu je analiza uspešna. R^2 za napovedovanje sorte medu znaša 0,94.
- Za ugotavljanje sorte medu čistih vzorcev je tehnika NIR zanesljiva metoda.
- V večini primerov sorta medu, ugotovljena s pomočjo NIR tehnike ustreza sorti medu, ocenjeni s senzorično analizo, oziroma sorti, ki jo je določil čebelar.

6 POVZETEK

Namen diplomske naloge je bil s tehniko NIR najti novo, hitro, preprosto in obenem tudi zanesljivo metodo za določanje sorte medu.

Ugotavljali smo tudi zanesljivost tehnike za določanje vsebnosti vode, elektrolitske prevodnosti, posameznih komponent (sladkorjev) in lastnosti medu.

Ukvarjali smo se z dvema skupinama vzorcev. Prva skupina je vsebovala 153 vzorcev iz vse Slovenije, druga skupina pa 262 vzorcev s četrtega mednarodnega ocenjevanja medu v Semiču. Z meritvami elektrolitske prevodnosti in vode prvi skupini vzorcev smo dokazali, da je med zelo dobre kakovosti. Skoraj vsi vzorci so ustrezali zahtevam Pravilnika o medu (1999). Tem meritvam smo dodali še vrednosti sladkorjev (glukoza, fruktoza, saharoza, melicitoza) v medu ter nadaljevali analizo s tehniko NIR. Vzorcem smo posneli spektre in naredili umeritveno krivuljo.

Iz rezultatov lahko povzamemo, da se je tehnika NIR izkazala za zelo dobro v napovedovanju vsebnosti vode, elektrolitske prevodnosti in melicitoze.

Drugi skupini vzorcev medu smo poskušali s tehniko NIR določiti sorto medu. Predpostavljali smo, da bo na vseh vzorcih analiza neuspešna zaradi prevelikega števila mešanih vzorcev medu. Na vseh vzorcih lahko dovolj zanesljivo uporabimo to tehniko zgolj za določanje vsebnosti vode in elektrolitske prevodnosti.

Analizo smo ponovili na tipičnih sortah medu z najboljšimi sodniškimi ocenami. Na čistih vzorcih je analiza uspešna.

Izbrali smo 57 najboljše ocenjenih vzorcev, jih razvrstili po sortah in jih primerjali z naključno izbranimi 24 vzorci. Tehnika NIR je bila zelo uspešna za napovedovanje sorte, saj R^2 znaša kar 0,95.

Tem 24 vzorcem smo dodali oznake od 1-6 (1-akacija, 2-cvetlični, 3...) in jih določali s tehniko NIR tako, da smo sorto medu, ki jo je določil že čebelar in je bila ocenjena na senzoričnem ocenjevanju, primerjali s sorto, ugotovljeno s pomočjo tehnike NIR. V večini primerov so se sorte, ugotovljene s tehniko NIR ujemale z že znanimi sortami. Zaradi zelo visoke vrednosti R^2 lahko sklepamo, da je NIR tehnika zanesljiva metoda za določanje sorte medu.

Zaključili bi, da je NIR tehnika zanesljiva metoda za določanje vsebnosti vode, elektrolitske prevodnosti in sorte medu pri sortno čistih vzorcih medu, ni pa dovolj zanesljiva za določanje sladkorjev (razen melicitoze) v medu in ostalih degustacijskih lastnosti medu. To so lastnosti, ki bi jih veljalo v prihodnje še proučevati.

7 VIRI

- Bernard I., Poklukar J. 2001. Kvantitativna analiza vsebnosti cvetnega prahu pravega kostanja (*Castanea sativa Mill*) v medu, iztočenem v Sloveniji v letu 1999. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo (Zootehnika), 78, 2: 105–115
- Božič J. 1998. Nektarne paše. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 146-161
- Božnar A., Senegačnik J. 1998. Med. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 376-413
- Buzuk S. 1995. Novi kakovostni parametri slovenskega sortnega medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 59 str.
- Dvash L., Afik O., Shafir S., Schaffer A., Yeselson Y., Dag A., Landau S. 2002. Determination by Near-Infrared Spectroscopy of Perseitol Used as a Marker for the Botanical Origin of Avocado (*Persea americana Mill.*) Honey. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 19: 5283-5287
- Golob T. 1999. Osnove refraktometrije in elektrolitske prevodnosti. V: Pridelava in kontrola medu v okviru kolektivne blagovne znamke za slovenski med. Golob T. (ur.). Ljubljana, Čebelarstva zveza Slovenije in Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 49-60
- Golob T., Bertonec J., Škrabanja V. 2002. Sensory characteristics of Slovenian honey. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo (Zootehnika), 79, 2: 381–389
- Golob T., Plestenjak A. 1999a. Quality of Slovene Honey. Food technology, 37, 3: 159-201
- Golob T., Plestenjak A. 1999b. The physico – chemical characteristics of slovenian honey. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo (Zootehnika), 73: 209–217

- Lavrenčič A., Stefanon B., Orešnik A. 2002. Estimation of mineral content in forages by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo (zootehniko), 80: 41-49
- Lichtenberg – Kraag, Hedtke C., Bienefeld K. 2002. Infrared spectroscopy in routine quality analysis of honey. Apidologie, 33, 3: 327–337
- Marinko R. 1994. Električna prevodnost medu. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 41 str.
- Med je hrana, poživilo in domače zdravilo. 2004.
- <http://www.users.volja.net/fgrajzar/med20g.htm> (20. mar. 2004)
- Norman J. 1993. Med: naravno sladilo, dar cvetlic, zelišč in dreves. Ljubljana, Kmečki glas: 41 str.
- Plestenjak A. 1999. Fizikalno kemijske lastnosti medu, zakonodaja, vzorčenje. V: Pridelava in kontrola medu v okviru blagovne znamke za slovenski med. Golob T. (ur.) Ljubljana, Čebelarstva zveza Slovenije in Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 14–17
- Plestenjak A., Golob T. 2003. Med. V: Analiza kakovosti živil. Ponatis 2. izdaje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 80–86
- Plut S. 2002. Ocenjevanje medu v Semiču. Slovenski čebelar, 54, 12: 327–329
- Poklukar J. 1998a. Čebele in opravevanje. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 178-182
- Poklukar J. 1998b. Kratek pregled zgodovine čebelarjenja na slovenskem. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 7-16
- Poklukar J. 1998c. Matični mleček. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 418-419

Poklukar J. 2003. Etnobilogija in čebele - Primer čebelarstva v Sloveniji. Uvodni referat na kongresu Apimondie 2003. Slovenski čebelar, 55, 11: 283–284

Pravilnik o medu. Ur.l. RS št. 30-1466/99

Pravilnik o ocenjevanju medu. 2002. Brdo pri Lukovici. Čebelarstva zveza Slovenije, Upravni odbor čebelarstva Slovenije: 6 str.

Pučko A. 1995. Kakovostni parametri slovenskega sortnega medu. Diplomsko delo. Ljubljana. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 59 str.

Qui P. Y., Ding H. B., Tang Y. K., Xu R. J. 1999. Determination of Chemical Composition Honey by Near-Infrared Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47: 2760-2765

Rihar J. 1998. Cvetni prah. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 417-417

SAS Institute. 2000. The SAS System. Version eight. Cary, SAS Institute, CD-ROM.

Sirnik L. 2002. Ugotavljanje sortnosti medu z mikroskopsko, senzorično in fizikalno analizo. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 67 str.

Sporns P. 1991. Honey analysis. V: Encyclopedia of food science and technology. Vol. 2. Hui Y.H. (ed.). New York, John Wiley and Sons: 1417–1422

Šivic F. 1998. Manine paše. V: Od čebele do medu. Poklukar J. (ur.). Ljubljana, Kmečki glas: 162-177

Šmit R. 1997. Nekatere fizikalno kemijske lastnosti slovenskih medov. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 46 str.

Vrste medu pri nas. 2003. Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano. <http://www.sigov.si/uvp/nasveti/prehrana/med.htm> (19. nov. 2003)

Zupančič L. 2002. Barva, elektrolitska prevodnost in vsebnost pepela v medu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 51 str.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem:

Mentorju prof. dr. Petru Dovču za strokovno vodenje in svetovanje ob nastajanju dela, naklonjen čas in pregled dela.

Recenzentu doc. dr. Dragomirju Kompanu in predsedniku komisije prof. dr. Juriju Poharju za pregled dela.

Vis. pred. dr. Klemenu Potočniku za pomoč in nasvete pri statistični analizi podatkov ter pomoč pri dokončni izdelavi dela, za spodbude, naklonjen čas, pregled dela in potrpežljivost.

Ga. Sabini Knehtl za vso prijaznost in pomoč skozi vsa leta študija.

Dr. Nataši Siard in ga. Karmeli Malinger se zahvaljujem za pregled diplomske naloge in izvlečka.

Želim se zahvaliti staršema, sestri in bratu za spodbudo tekom celotnega študija, predvsem pa za potrpežljivost ob zaključku diplomskega dela

Zahvalila bi se rada še sestrični Vesni za prevod angleškega dela in sošolki Mojci za vse usluge in pomoč.

In nazadnje še Valterju in malemu Maticu, ki sta me potrpežljivo prenašala v zame tako težki, psihični obremenitvi.

