

# Utjecaj sorte, stupnja zrelosti plodova masline i temperature čuvanja djevičanskog maslinovog ulja na sastav i koncentracije sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola

---

Lukić, Marina

## Supplement / Prilog

Publication year / Godina izdavanja: **2022**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:652973>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

REPOZITORIJ

PTFS

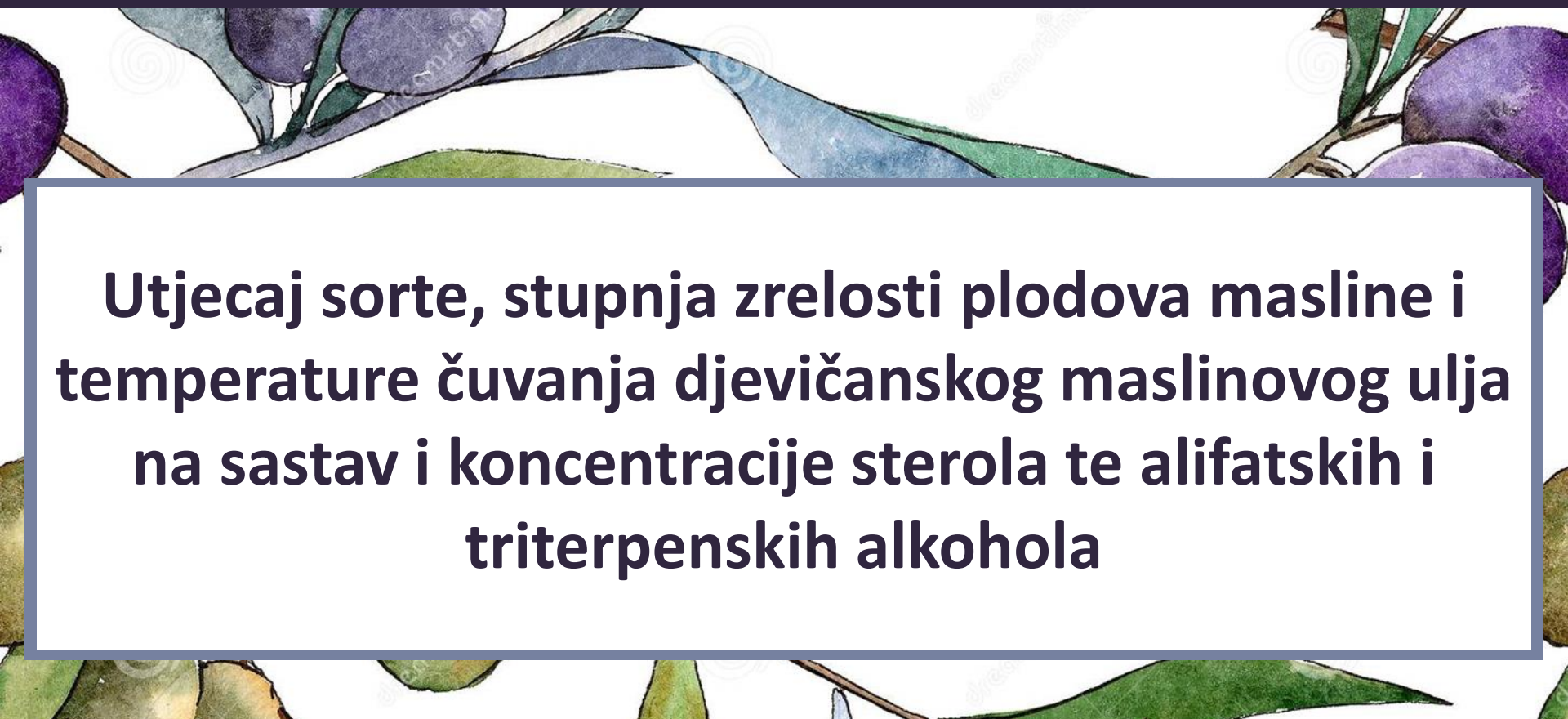
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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





**Utjecaj sorte, stupnja zrelosti plodova masline i temperature čuvanja djevičanskog maslinovog ulja na sastav i koncentracije sterola te alifatskih i triterpenskkih alkohola**

Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam,  
smjer Prehrambena tehnologija

*Pristupnica:* **Marina Lukić**, dipl. ing. preh. tehn.

*Mentor:* **prof. dr. sc. Tihomir Moslavac**

Osijek, 7. srpnja 2022.



**UVOD**

# Uvod

## Maslina (*Olea europaea* L.)

- hrvatske autohtone sorte
  - genetička i morfološka karakterizacija sorti
  - karakterizacija djevičanskog maslinovog ulja
- ✓ očuvanje i valorizacija bioraznolikosti
  - ✓ proizvodi ciljanih karakteristika
  - ✓ robusniji modeli zaštite i promocije proizvoda



# Uvod



**Djevičansko maslinovo ulje:**

**98% TAG;**

**2% neosapunjivi sastojci (230 spojeva):**

- **Ugljikovodici (skvalen)**
- **Steroli**
- **Fenolni spojevi**
- **Tokoferoli**
- **Alifatski alkoholi**
- **Pigmenti**
- **Voskovi**
- **Triterpenski alkoholi**
- **Hlapivi spojevi arome**



# Uvod

- Parametri autentičnosti

- Biološka aktivnost

- Stabilnost

**Djevičansko maslinovo ulje:**

**98% TAG;**

**2% neosapunjivi sastojci (230 spojeva):**

- **Ugljikovodici (skvalen)**

→ **Steroli**

- **Fenolni spojevi**

- **Tokoferoli**

→ **Alifatski alkoholi**

- **Pigmenti**

- **Voskovi**

→ **Triterpenski alkoholi**

- **Hlapivi spojevi arome**



# Uvod

## NIJE DOVOLJNO ISTRAŽENO:

- općenito sastav ulja od **hrvatskih autohtonih sorti** maslina
  - naročito koncentracije i sastav sterola, alifatskih i triterpenskih alkohola

## OPĆENITO NEDOVOLJNO, a ZA ULJA HRV. SORTI VRLO SLABO ISTRAŽENO:

- **međuviznost utjecaja sorte i stupnja zrelosti** na sastav i koncentracije sterola (vrlo malo), alifatskih i triterpenskih alkohola (izrazito malo)
- **utjecaj skladištenja** na koncentracije istraživanih spojeva (AA i TTA uopće)
- analitičkih pokazatelji sorte i stupnja zrelosti; stabilnost tijekom **roka trajanja**





# Hipoteze

H1

Maslinova ulja odabranih važnih **hrvatskih autohtonih sorti maslina** razlikuju se na osnovi **sastava i koncentracije sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola**.

H2

**Stupanj zrelosti plodova maslina** utječe na sastav i koncentracije sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola u maslinovim uljima istraživanih sorti.

H3

Iako su utjecaji sorte i stupnja zrelosti međuovisni, koncentracije i/ili relativni udjeli istraživanih spojeva mogu se koristiti kao **analitički pokazatelji sortnog podrijetla** odnosno **stupnja zrelosti plodova** od kojih su proizvedena ta maslinova ulja te je njihova stabilnost postojana i nakon skladištenja ulja na različitim temperaturama.





# Ciljevi

*Na osnovi sastava i koncentracija sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola:*

- **okarakterizirati sortna djevičanska maslinova ulja i usporediti međusobno te s drugim poznatim sortama;**
- **utvrditi postoji li i koji su razmjeri utjecaja zrelosti plodova;**
- **istražiti utjecaj različitih temperatura skladištenja maslinovog ulja.**

*Među ispitivanim spojevima iz maslinovog ulja:*

- **utvrditi analitičke pokazatelje sortnog podrijetla neovisne o utjecaju stupnja zrelosti, odnosno utvrditi analitičke pokazatelje stupnja zrelosti plodova neovisne o utjecaju sorte, te ispitati njihovu stabilnost i pouzdanost nakon određenog razdoblja skladištenja ulja.**



# EKSPERIMENTALNI DIO

# Metode istraživanja

Odabir stabala



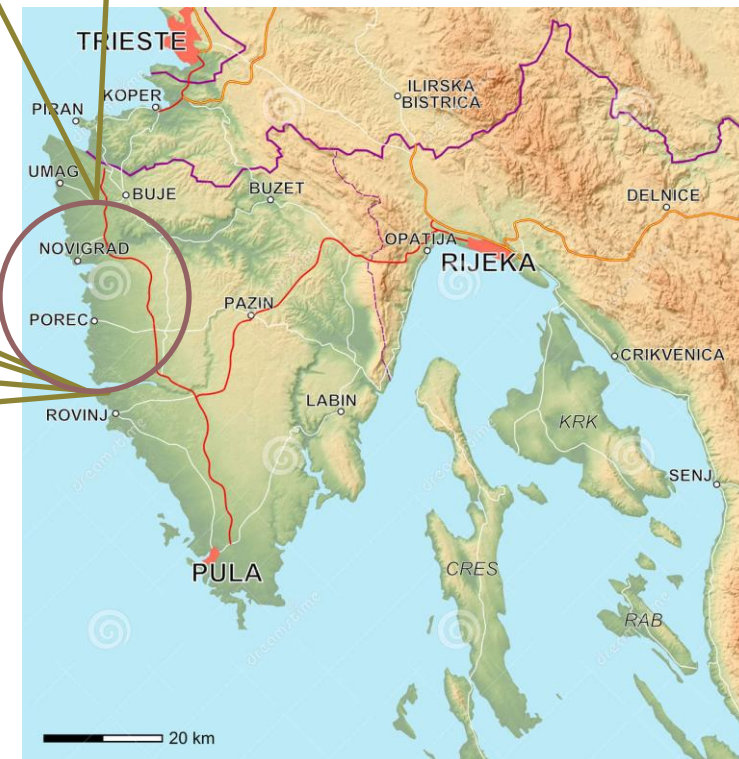
BUŽA



ČRNA




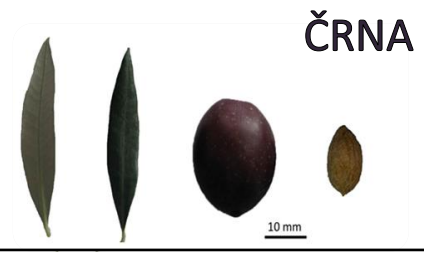

ROSINJOLA



# Metode istraživanja

## Berba i prerada

(Uceda i Frias, 1975.;  
Beltrán i sur., 2004.)

Sorta \ stupanj zrelosti	0	1	2	3	4	5	6	7
 <p><b>BUŽA</b></p>				B I 1,4	B II 2,8	B III 3,8		
 <p><b>ČRNA</b></p>				Č I 1,9	Č II 2,8	Č III 4,1		
 <p><b>ROSINJOLA</b></p>				R I 1,5	R II 3,2	R III 3,8		



(Milotić i sur., 2005.)

**Buža**

25.10.

13.11.

29.11.

**Črna**

19.10.

09.11.

28.11.

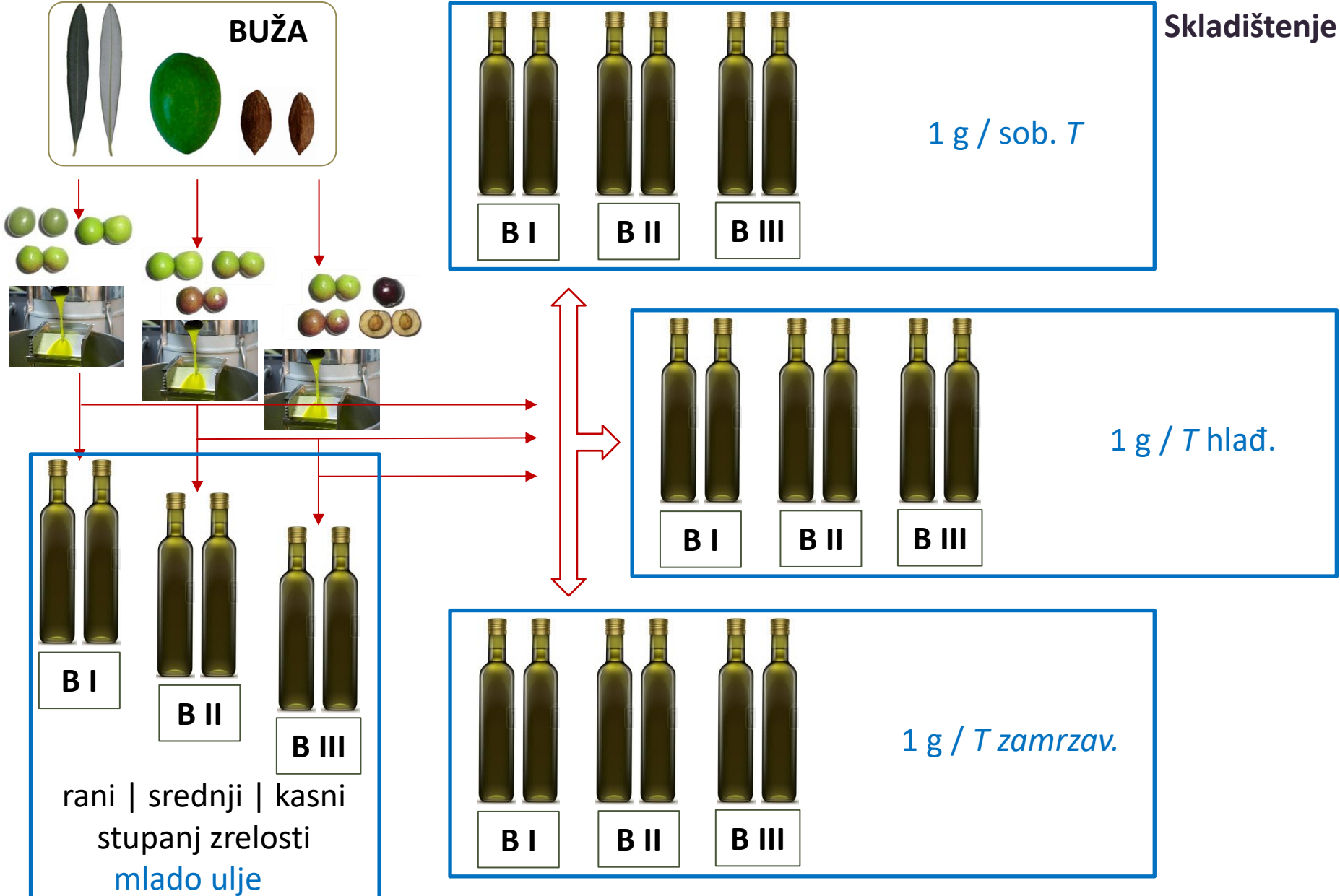
**Rosinjola**

18.10.

24.11.

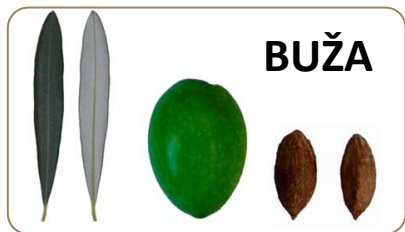
1.12.

# Metode istraživanja

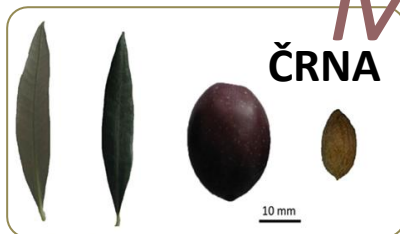


# Metode istraživanja

BUŽA



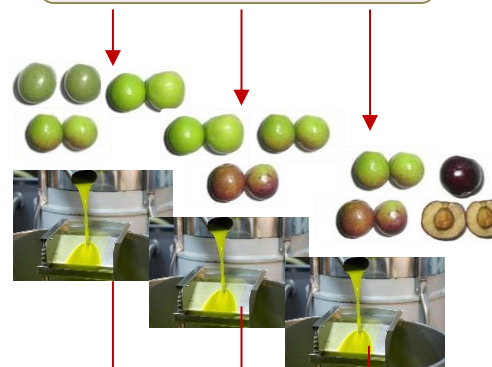
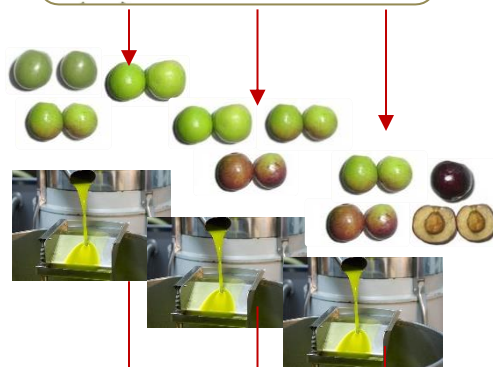
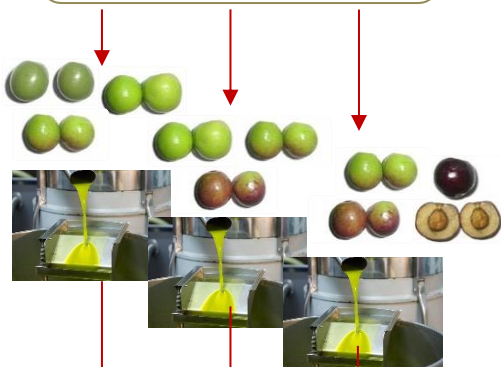
ČRNA



ROSINJOLA



Skladištenje



mlado ulje  
**18 uzoraka**

+

skladišteno ulje  
**54 uzorka**

=

ukupno  
**72 uzorka**



# Metode istraživanja

Ekstrakcija neosapunjivog dijela

(IOC, 2020; EK, 2019.)

Saponifikacija



Ekstrakcija tekuće-tekuće



Ispiranje



Uparavanje



Sušenje



# Metode istraživanja

## Tankoslojna kromatografija

(IOC, 2020.; EK, 2019.)

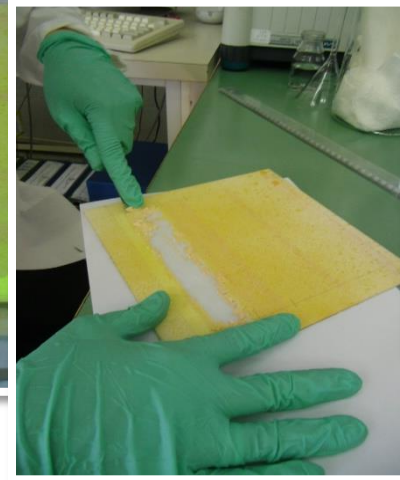
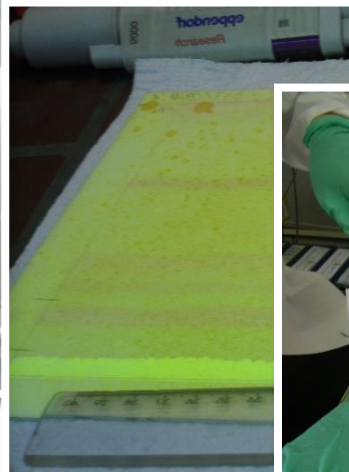
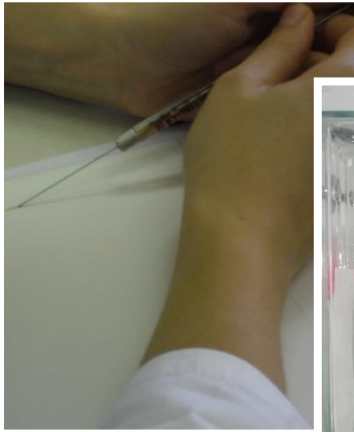
Nanošenje na ploču silika gela

Tankoslojna kromatografija

Fluorescein + UV-svjetlo

Skidanje skupina spojeva

Derivatizacija





# Metode istraživanja

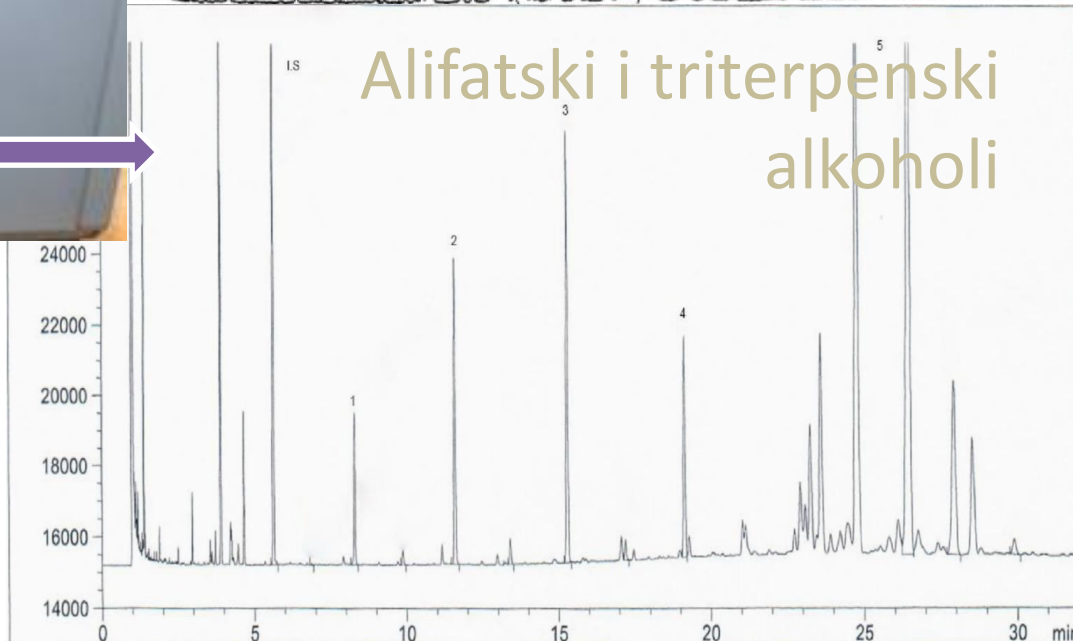
## Plinska-kromatografija

(IOC, 2020.; EK, 2019.)

Steroli, eritrodiool i uvaol



Alifatski i triterpenski alkoholi



TMS – ekstrakt  
sterola, E i U



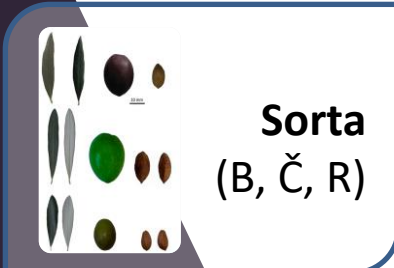
TMS – ekstrakt  
alif. i triterp.  
alkohola



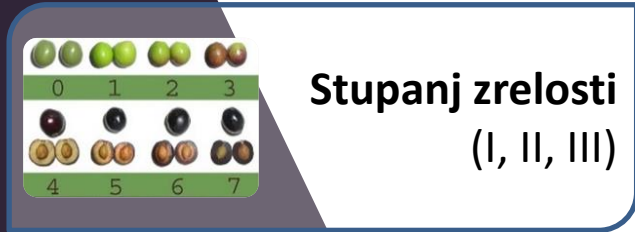
# METODE ISTRAŽIVANJA

Sterols and triterpene diols	Buža			Črna			Rosinjola		
	RD1	RD2	RD3	RD1	RD2	RD3	RD1	RD2	RD3
Concentration (mg/100 g)									
Cholesterol	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.05	0.34 ± 0.01	0.39 ± 0.00	0.33 ± 0.00	0.37 ± 0.03	0.39 ± 0.01	0.37 ± 0.03	0.32 ± 0.01
24-Methylene-cholesterol	0.18 ± 0.01	0.37 ± 0.00	0.31 ± 0.00	0.36 ± 0.00	0.36 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.32 ± 0.03	0.37 ± 0.01
Campesterol	3.27 ± 0.01	4.13 ± 0.02	3.62 ± 0.01	5.03 ± 0.00	5.37 ± 0.00	5.13 ± 0.02	5.24 ± 0.04	6.74 ± 0.28	4.70 ± 0.01
Campestanol	0.05 ± 0.00	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.29 ± 0.23	0.08 ± 0.01
Stigmasterol	0.75 ± 0.01	1.37 ± 0.01	2.44 ± 0.00	1.32 ± 0.00	1.70 ± 0.00	1.66 ± 0.01	1.02 ± 0.01	6.15 ± 0.06	4.57 ± 0.01
Δ <sup>7</sup> -Campesterol	0.13 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.00	0.12 ± 0.00	0.40 ± 0.04	0.08 ± 0.01
Δ <sup>5,23</sup> -Stigmastadienol	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.51 ± 0.05	0.00 ± 0.00
Clerosterol	1.17 ± 0.03	1.63 ± 0.37	1.19 ± 0.01	2.23 ± 0.11	2.33 ± 0.11	2.09 ± 0.07	1.47 ± 0.03	1.88 ± 0.13	1.81 ± 0.01
β-Sitosterol	98.8 ± 0.2	117.7 ± 0.9	103.6 ± 0.5	173.9 ± 0.1	188.1 ± 0.5	171.9 ± 0.5	124.6 ± 0.9	138.7 ± 1.5	138.7 ± 1.5
Sitostanol	0.62 ± 0.01	0.76 ± 0.14	0.85 ± 0.13	1.42 ± 0.01	1.29 ± 0.03	0.87 ± 0.03	0.96 ± 0.06	1.08 ± 0.03	0.87 ± 0.01
Δ <sup>5</sup> -Avenasterol	10.46 ± 0.06	16.39 ± 0.16	15.66 ± 0.17	21.34 ± 0.01	24.62 ± 0.07	22.12 ± 0.14	12.04 ± 0.15	18.25 ± 0.2	18.25 ± 0.2
Δ <sup>5,24</sup> -Stigmastadienol	0.80 ± 0.03	1.02 ± 0.00	1.10 ± 0.03	1.71 ± 0.02	1.84 ± 0.00	1.63 ± 0.02	1.24 ± 0.01	1.55 ± 0.01	1.55 ± 0.01
Δ <sup>7</sup> -Stigmasterol	0.14 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.03	0.26 ± 0.02	0.20 ± 0.01	2.96 ± 0.01	2.96 ± 0.01
Δ <sup>7</sup> -Avenasterol	1.08 ± 0.03	1.00 ± 0.02	1.12 ± 0.01	1.17 ± 0.01	1.07 ± 0.01	0.95 ± 0.00	0.68 ± 0.00	2.10 ± 0.01	2.10 ± 0.01
Apparent β-sitosterol	111.8 ± 0.3	137.5 ± 1.3	122.4 ± 0.6	200.6 ± 0.1	218.2 ± 0.7	198.6 ± 0.4	140.3 ± 1.1	161.9 ± 0.1	161.9 ± 0.1
Total sterols	117.8 ± 0.3	145.0 ± 1.4	130.5 ± 0.6	209.4 ± 0.1	227.7 ± 0.7	207.8 ± 0.4	148.3 ± 1.1	181.0 ± 0.1	181.0 ± 0.1
Erythrodiol	0.92 ± 0.02	1.26 ± 0.00	2.30 ± 0.01	1.04 ± 0.03	1.02 ± 0.01	1.21 ± 0.01	1.21 ± 0.02	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.01
Uvaol	0.48 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.74 ± 0.20	0.84 ± 0.01	0.79 ± 0.02	0.80 ± 0.01	0.62 ± 0.03	0.62 ± 0.03	0.62 ± 0.03
Relative amount (%)									
Cholesterol	0.30 ± 0.01	0.25 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.19 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.18 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.26 ± 0.01
24-Methylene-cholesterol	0.15 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.17 ± 0.00	0.22 ± 0.00	0.26 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.09 ± 0.00
Campesterol	2.77 ± 0.00	2.85 ± 0.01	2.77 ± 0.00	2.40 ± 0.00	2.36 ± 0.00	2.47 ± 0.01	3.53 ± 0.00	3.53 ± 0.00	3.53 ± 0.00
Campestanol	0.04 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00
Stigmasterol	0.64 ± 0.01	0.94 ± 0.01	1.87 ± 0.01	0.63 ± 0.00	0.74 ± 0.00	0.80 ± 0.00	0.69 ± 0.00	0.69 ± 0.00	0.69 ± 0.00
Δ <sup>7</sup> -Campesterol	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00
Δ <sup>5,23</sup> -Stigmastadienol	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Clerosterol	0.99 ± 0.01	1.12 ± 0.24	0.91 ± 0.01	1.06 ± 0.05	1.02 ± 0.05	1.00 ± 0.03	0.99 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.99 ± 0.01
β-Sitosterol	83.86 ± 0.04	81.16 ± 0.22	79.38 ± 0.03	83.03 ± 0.02	82.62 ± 0.01	82.76 ± 0.08	84.00 ± 0.01	84.00 ± 0.01	84.00 ± 0.01
Sitostanol	0.53 ± 0.03	0.52 ± 0.05	0.65 ± 0.17	0.68 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.42 ± 0.01
Δ <sup>5</sup> -Avenasterol	8.89 ± 0.02	11.30 ± 0.07	12.00 ± 0.21	10.19 ± 0.02	10.81 ± 0.00	10.65 ± 0.08	10.65 ± 0.08	10.65 ± 0.08	10.65 ± 0.08
Δ <sup>5,24</sup> -Stigmastadienol	0.68 ± 0.00	0.70 ± 0.02	0.84 ± 0.00	0.82 ± 0.01	0.81 ± 0.00	0.78 ± 0.01	0.78 ± 0.01	0.78 ± 0.01	0.78 ± 0.01
Δ <sup>7</sup> -Stigmasterol	0.12 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.01
Δ <sup>7</sup> -Avenasterol	0.92 ± 0.00	0.69 ± 0.00	0.86 ± 0.01	0.56 ± 0.00	0.47 ± 0.00	0.46 ± 0.00	0.46 ± 0.00	0.46 ± 0.00	0.46 ± 0.00
Apparent β-sitosterol	94.94 ± 0.02	94.81 ± 0.02	93.78 ± 0.03	95.78 ± 0.00	95.83 ± 0.00	95.61 ± 0.00	95.61 ± 0.00	95.61 ± 0.00	95.61 ± 0.00
Erythrodiol	0.77 ± 0.02	0.86 ± 0.00	1.72 ± 0.00	0.49 ± 0.01	0.44 ± 0.00	0.58 ± 0.00	0.58 ± 0.00	0.58 ± 0.00	0.58 ± 0.00
Uvaol	0.40 ± 0.00	0.31 ± 0.12	0.56 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.01

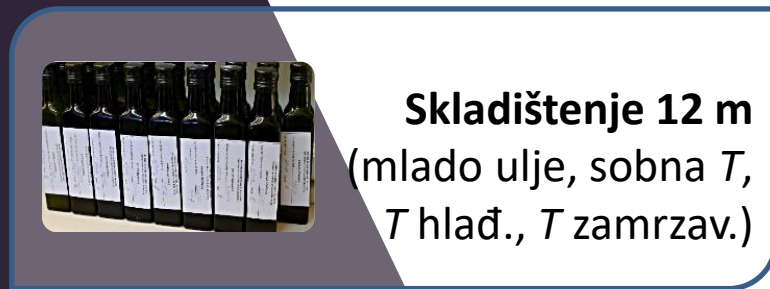
Statistička obrada podataka



Sorta  
(B, Č, R)



Stupanj zrelosti  
(I, II, III)

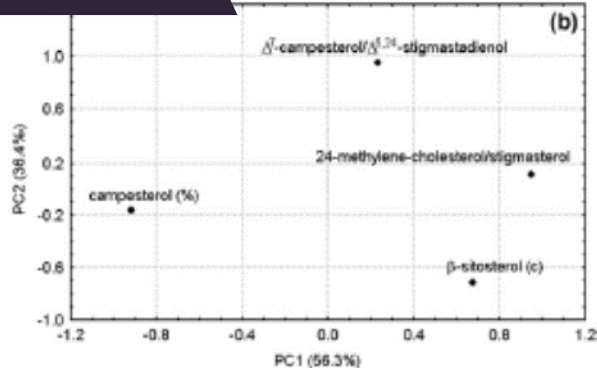
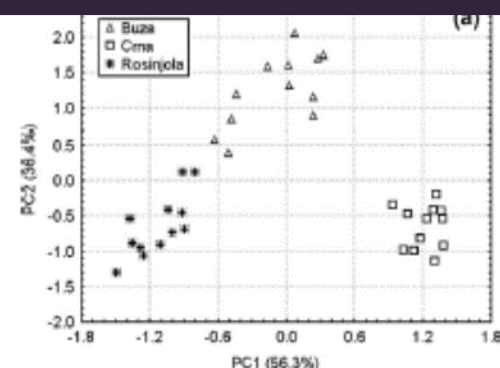


Skladištenje 12 m  
(mlado ulje, sobna T, T hlad., T zamrzav.)

Steroli  
Alifatski alkoholi  
Triterpenski alkoholi

- Analiza varijance (ANOVA, LSD,  $p < 0,05$ )
- Analiza glavnih sastavnica (PCA)
- Linearna diskriminantna analiza (LDA)

(Statistica 13.2, TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA, SAD)





# REZULTATI I RASPRAVA

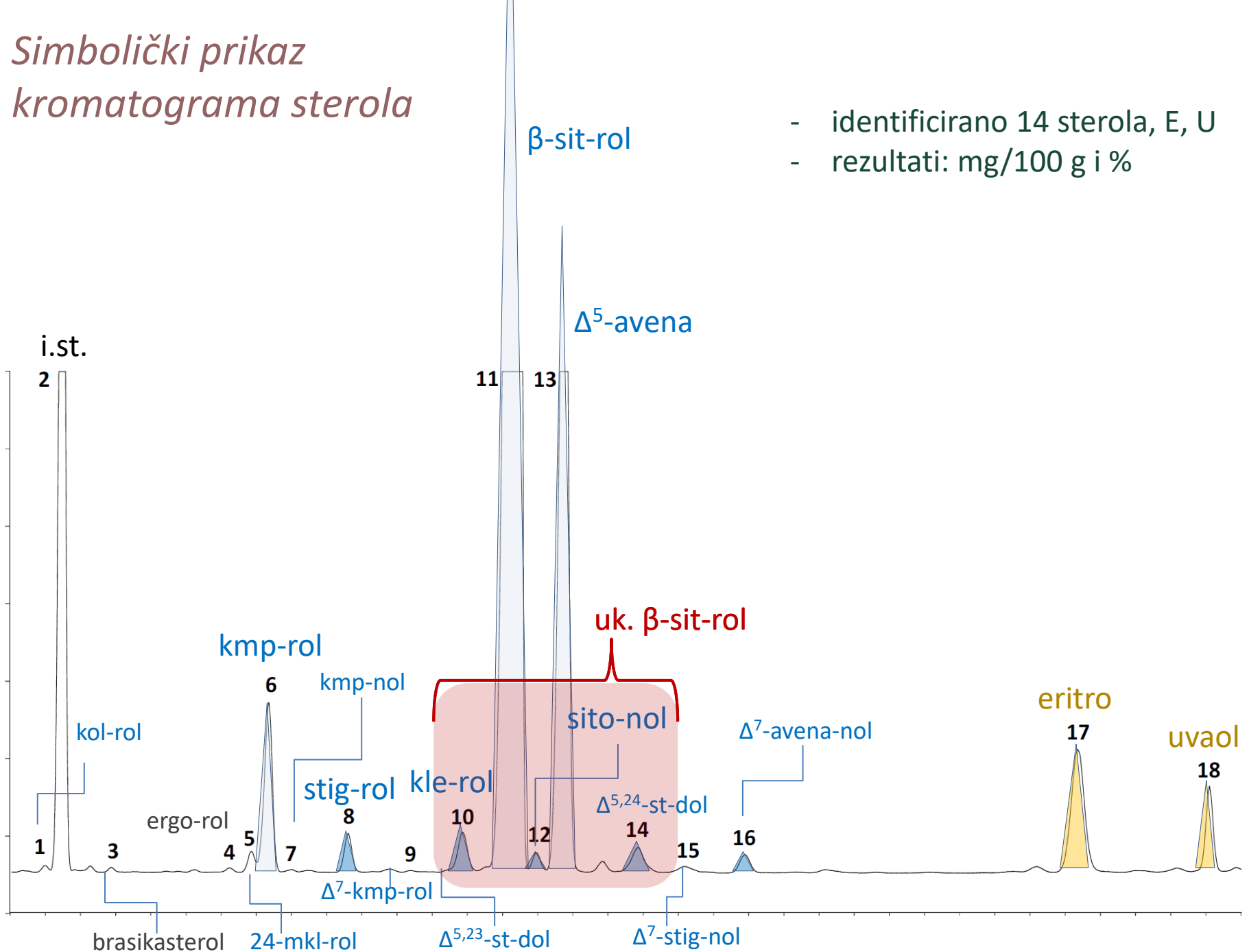


**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
STEROLE I TRITERPENSKE DIOLE  
U SVJEŽIM ULJIMA**



*Simbolički prikaz  
kromatograma sterola*

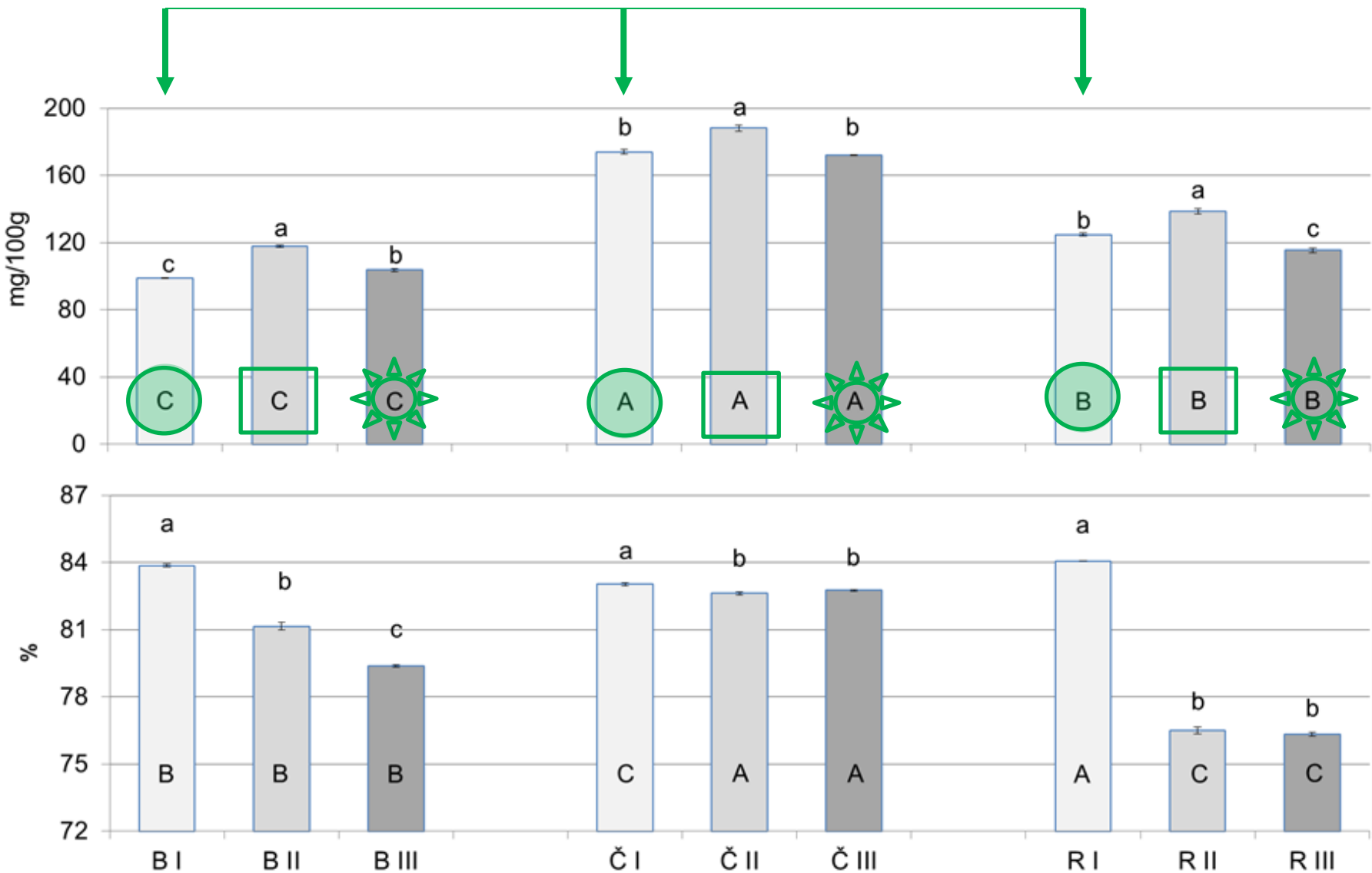
- identificirano 14 sterola, E, U
- rezultati: mg/100 g i %



# STEROLI | svježa ulja | sorta

- najzastupljeniji sterol
- $c$  ( $\beta$ -sit-rol): **Č > R > B**

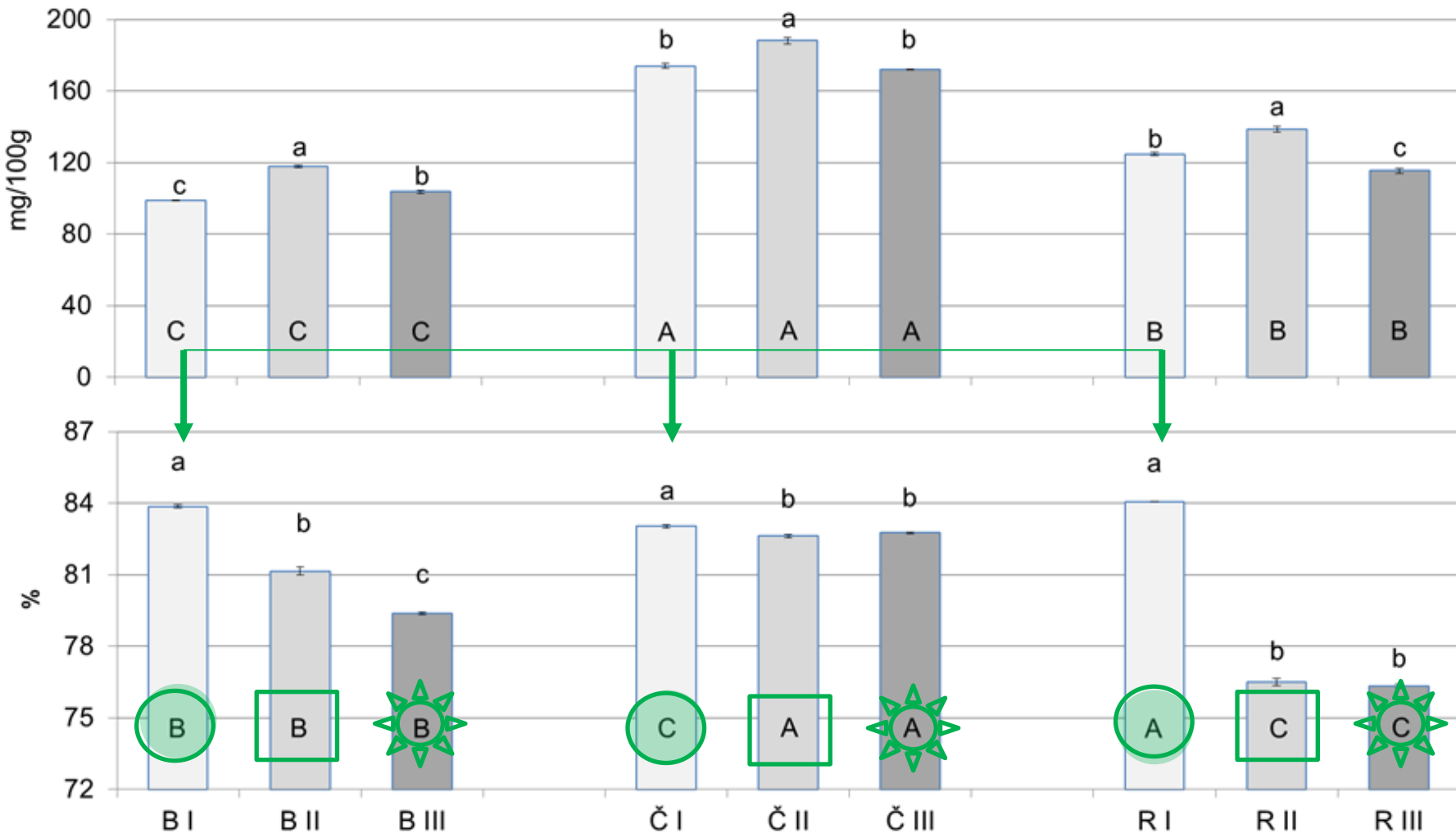
## $\beta$ -sitosterol



# STEROLI | svježa ulja | sorta

## $\beta$ -sitosterol

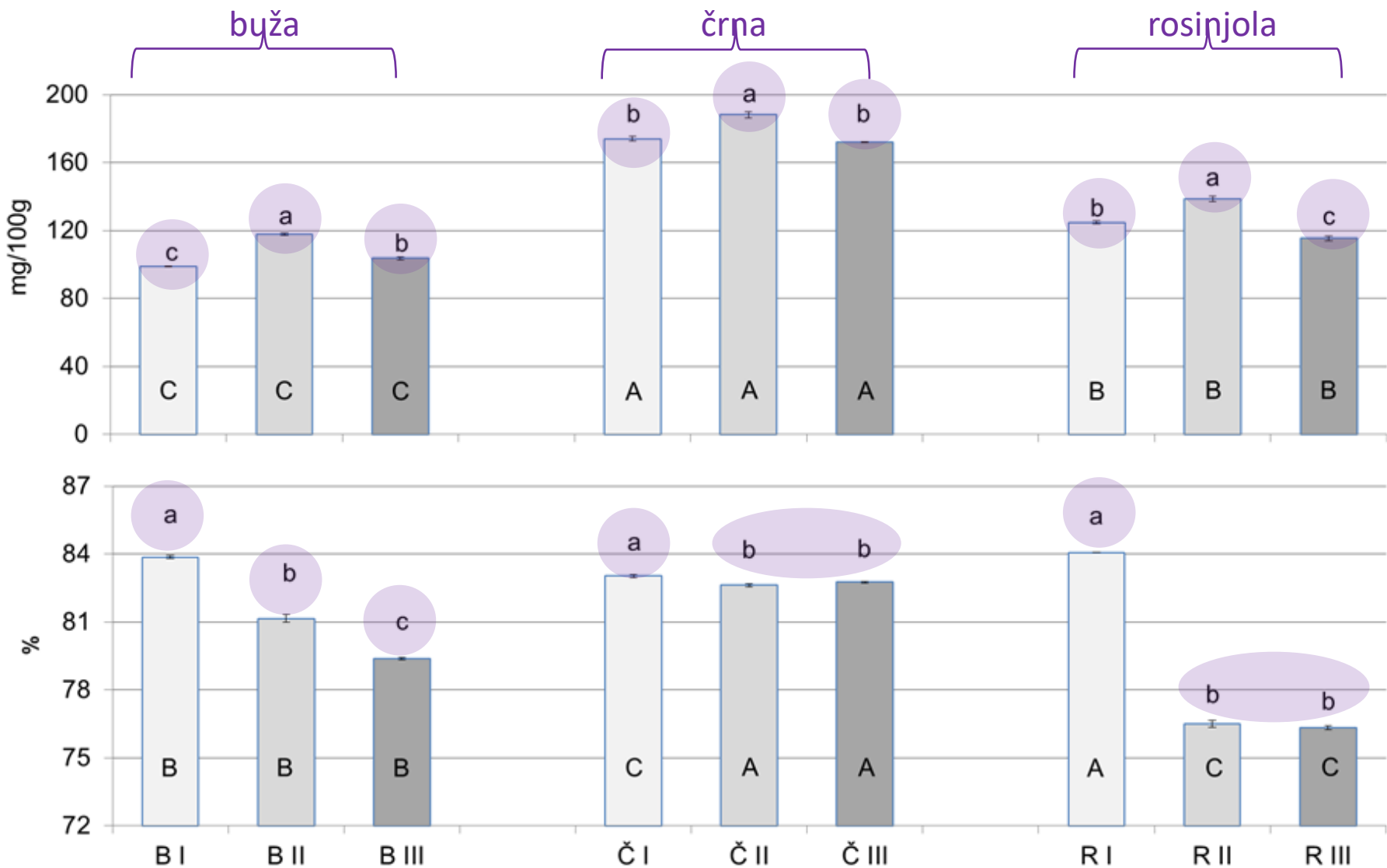
- najzastupljeniji sterol
- *c* ( $\beta$ -sit-rol): Č > R > B
- % ( $\beta$ -sit-rol): R I > B I > Č I  
Č II, III > B II, III > R II, III



# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## $\beta$ -sitosterol

- slični obrasci za c i % u dozrijevanju
- c ( $\beta$ -sit-rol): najviša u II
- % ( $\beta$ -sit-rol): I > II > B III

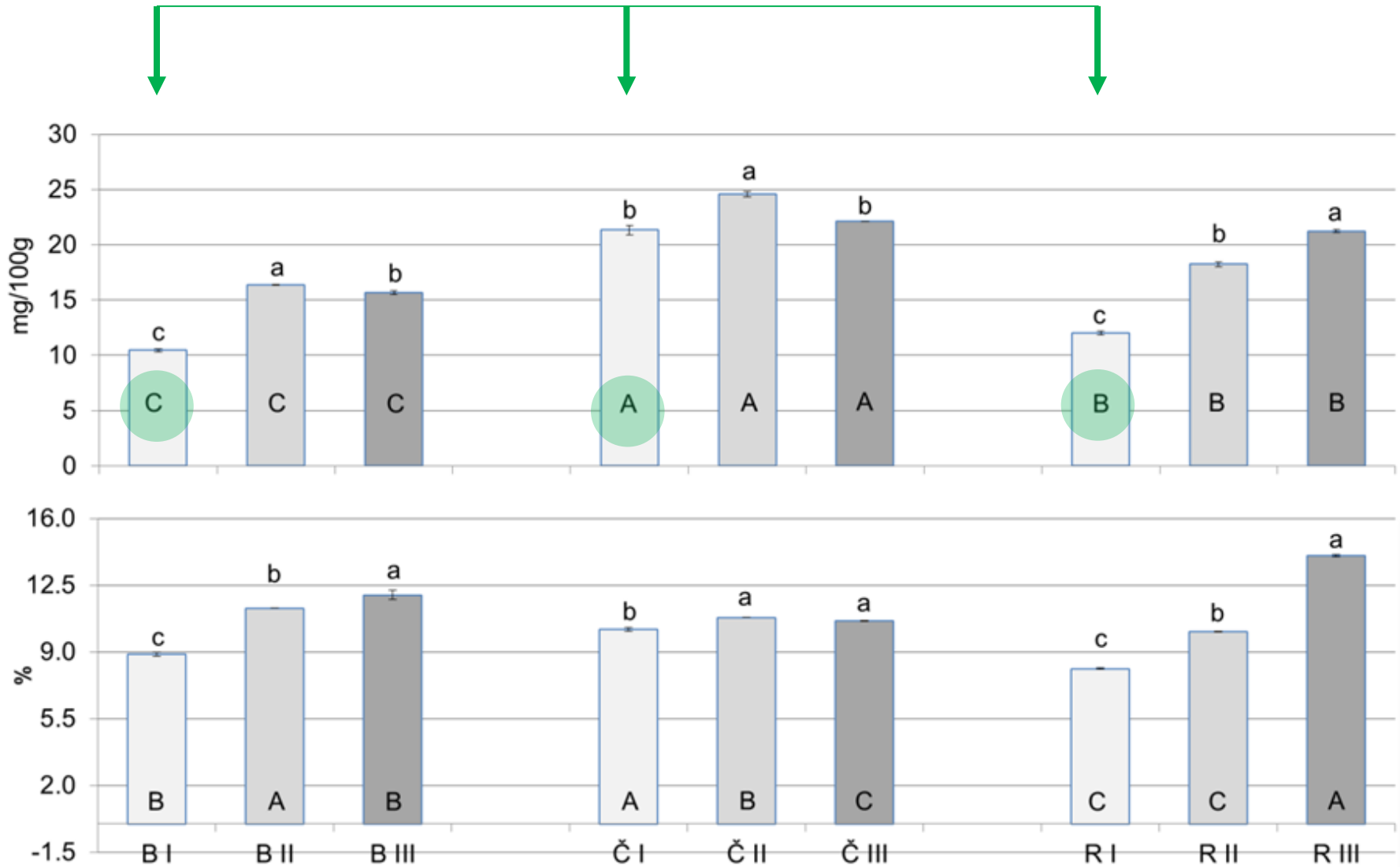




# STEROLI | svježa ulja | sorta

- drugi najzastupljeniji sterol
- $c$  ( $\Delta^5$ -avena): **Č > R > B**

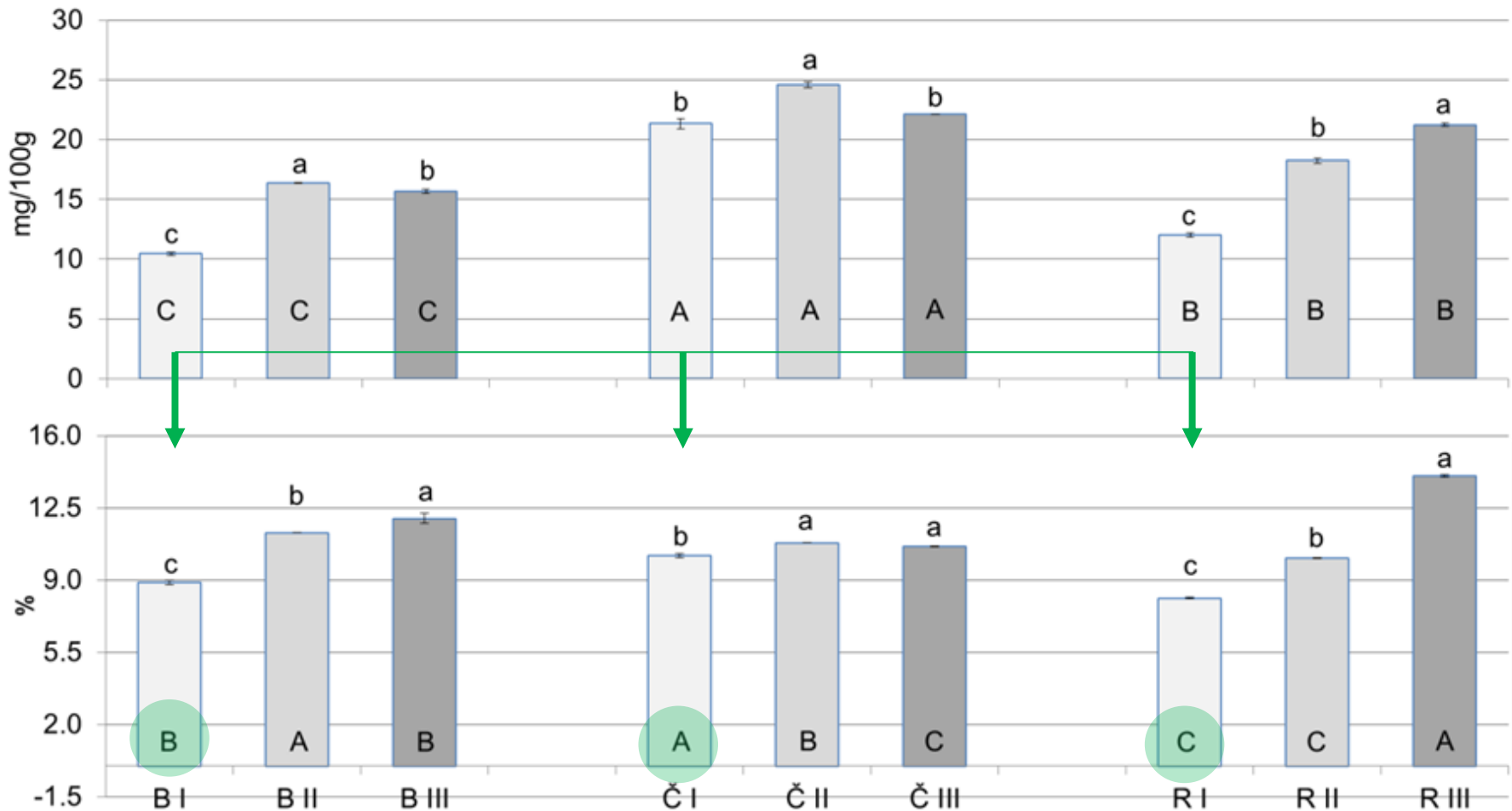
## $\Delta^5$ -avenasterol



# STEROLI | svježa ulja | sorta

## $\Delta^5$ -avenasterol

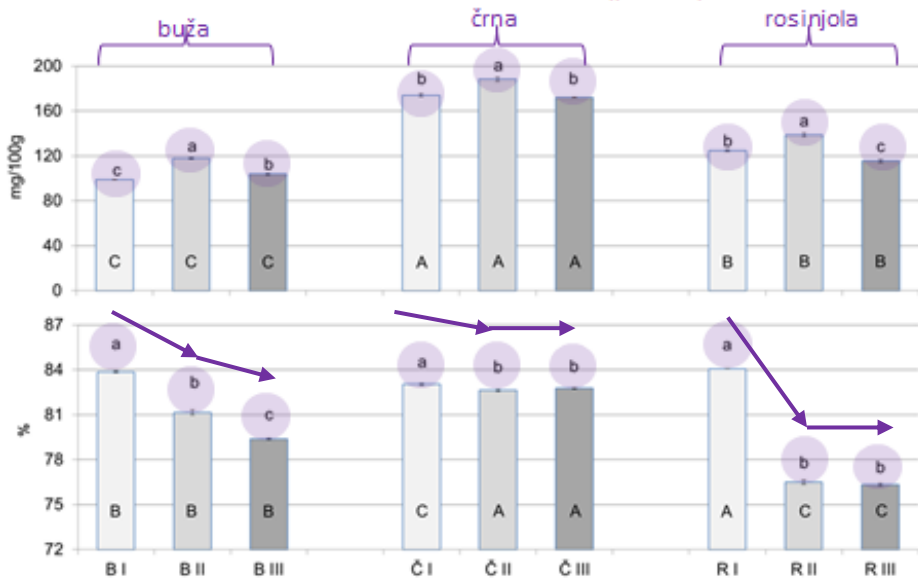
- drugi najzastupljeniji sterol
- $c$  ( $\Delta^5$ -avena):  $\check{C} > R > B$
- % ( $\Delta^5$ -avena):  $\check{C} I > B I > R I$   
 $B II > \check{C} II > R II$   
 $R III > B III > \check{C} III$



## STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

### $\beta$ -sitosterol

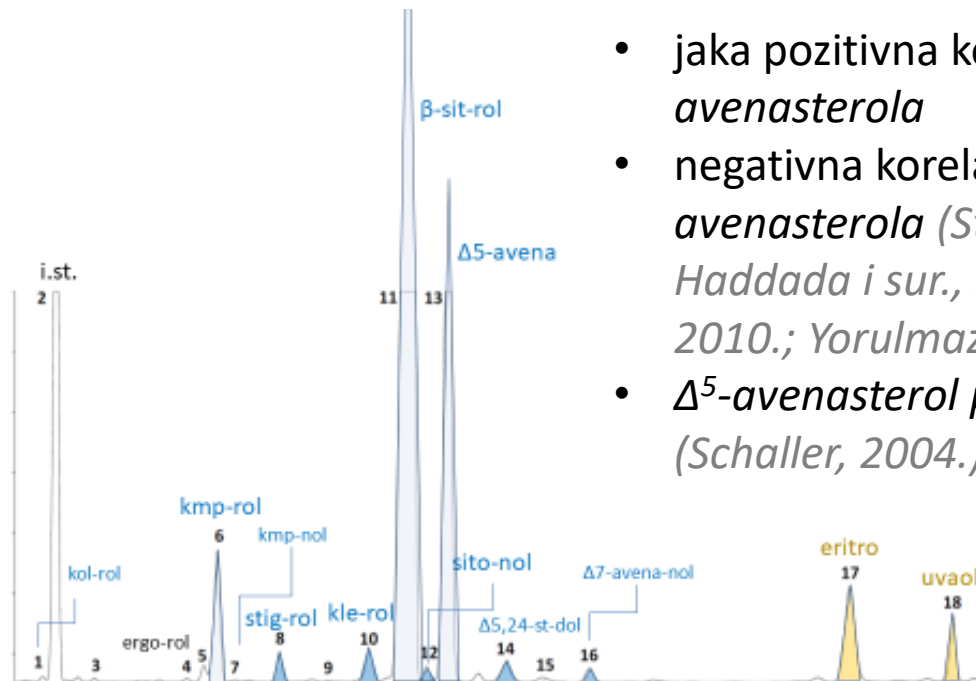
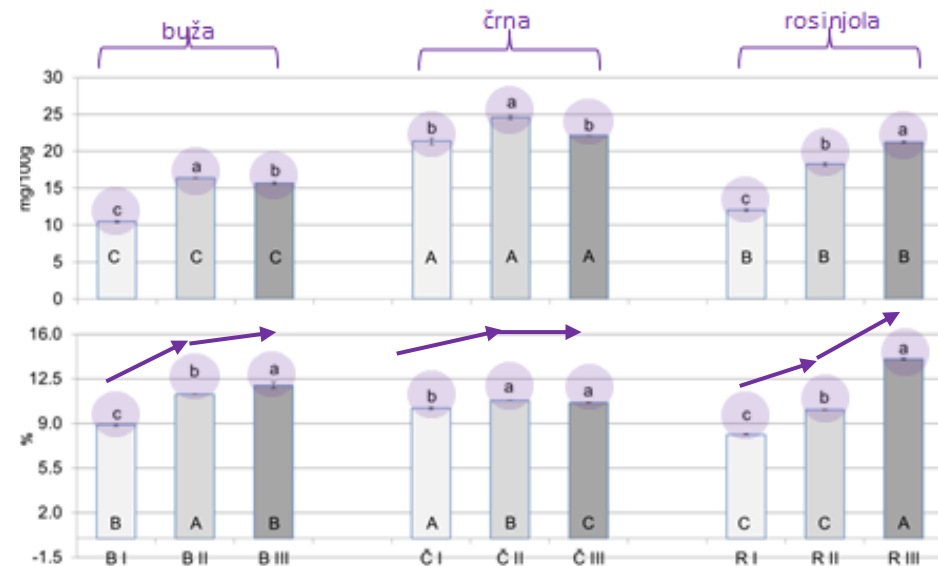
- slični obrasci za c i % u dozrijevanju
- c ( $\beta$ -sit-rol): najviša u II
- % ( $\beta$ -sit-rol): I > II > B III



## STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

### $\Delta^5$ -avenasterol

- c ( $\Delta^5$ -avena): I < II (< R III)
- % ( $\Delta^5$ -avena): I < II < III (osim Č III)

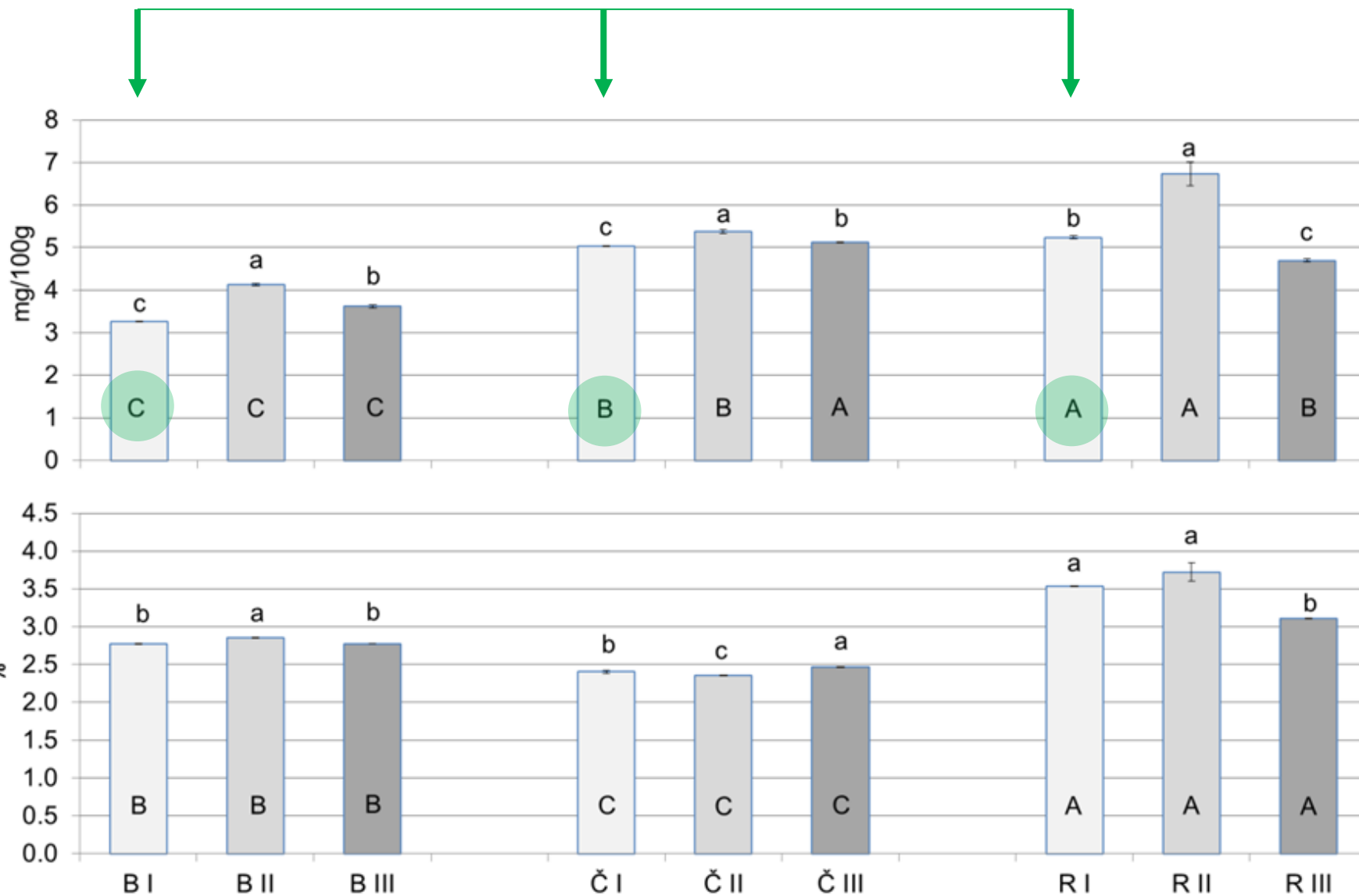


- jaka pozitivna korelacija koncentracija  $\beta$ -sitosterola i  $\Delta^5$ -avenasterola
- negativna korelacija rel.udjela  $\beta$ -sitosterola i  $\Delta^5$ -avenasterola (Stefanoudaki i sur., 2000.; Alves i sur., 2005.; Haddada i sur., 2007.; Oueslati i sur., 2009.; Ilyasoglu i sur., 2010.; Yorulmaz i sur., 2014.; Fuentes i sur., 2015.)
- $\Delta^5$ -avenasterol prekursor u biosintezi  $\beta$ -sitosterola (Schaller, 2004.) – aktivnost enzima slabi

# STEROLI | svježa ulja | sorta

## kampesterol

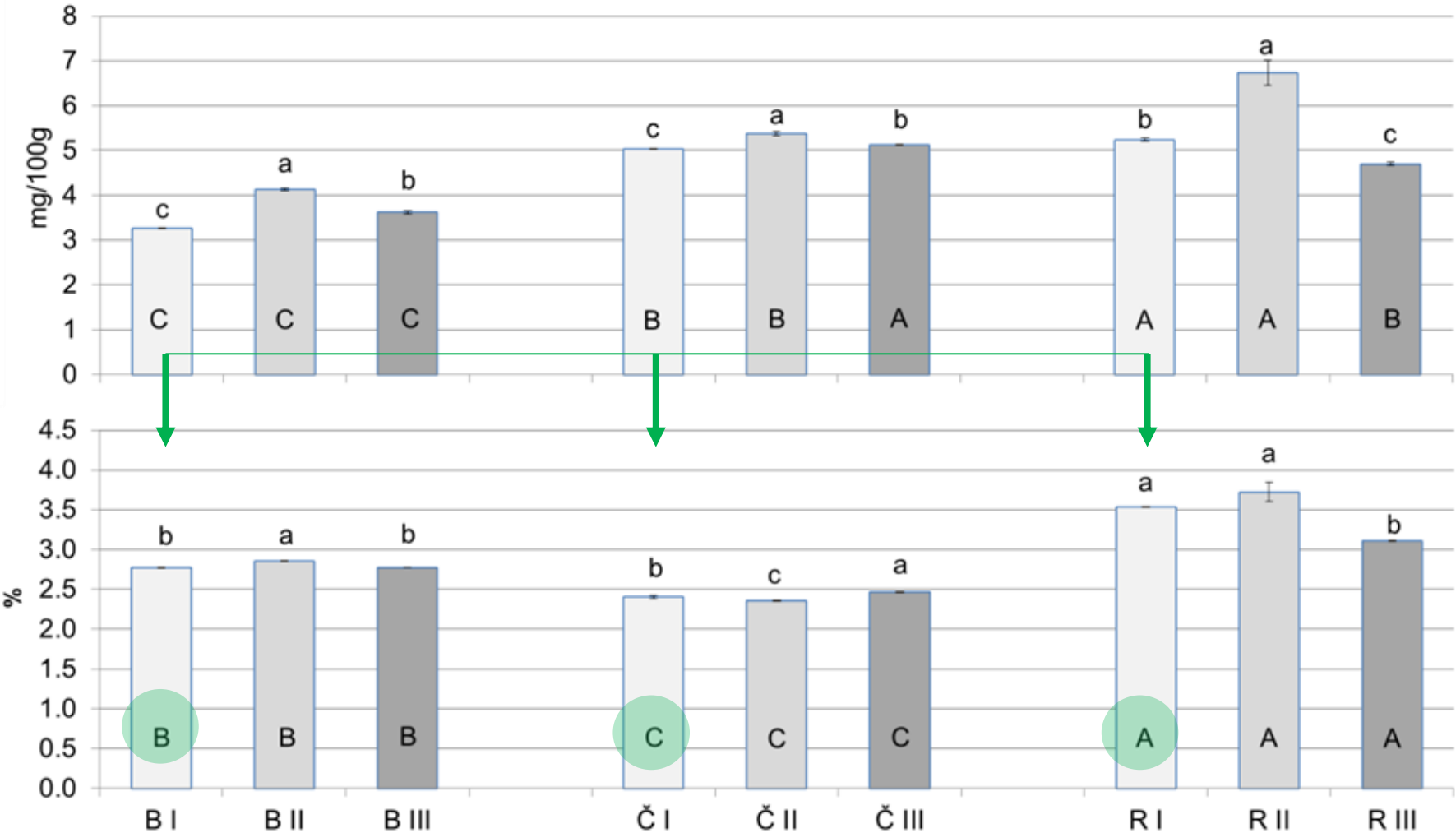
- treći najzastupljeniji sterol
- *c* (kmp-rol): **R I, II > Č I, II > B I, II**  
**Č III > R III > B III**



# STEROLI | svježa ulja | sorta

## kampesterol

- treći najzastupljeniji sterol
- *c* (kmp-rol): **R I, II > Č I, II > B I, II**  
**Č III > R III > B III**
- % (kmp-rol): **R I > B I > Č I**



# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## kampesterol

- **c** (kmp-rol): najviša u II
- **%** (kmp-rol): najviša u II (osim Č II)



# STEROLI | svježa ulja | sorta

## kampesterol

- % (kmp-rol) maks:  $\leq 4,0$
- R II blizu granice  $< 4,0$  %
- maks2:  $\leq 4,5$  (stig-rol; D7-stig-nol)

Dodatak Uredbi - Shema odlučivanja: kampesterol (DMU):

slučajevi

% (kampesterol)  $\rightarrow$  iznad maks.

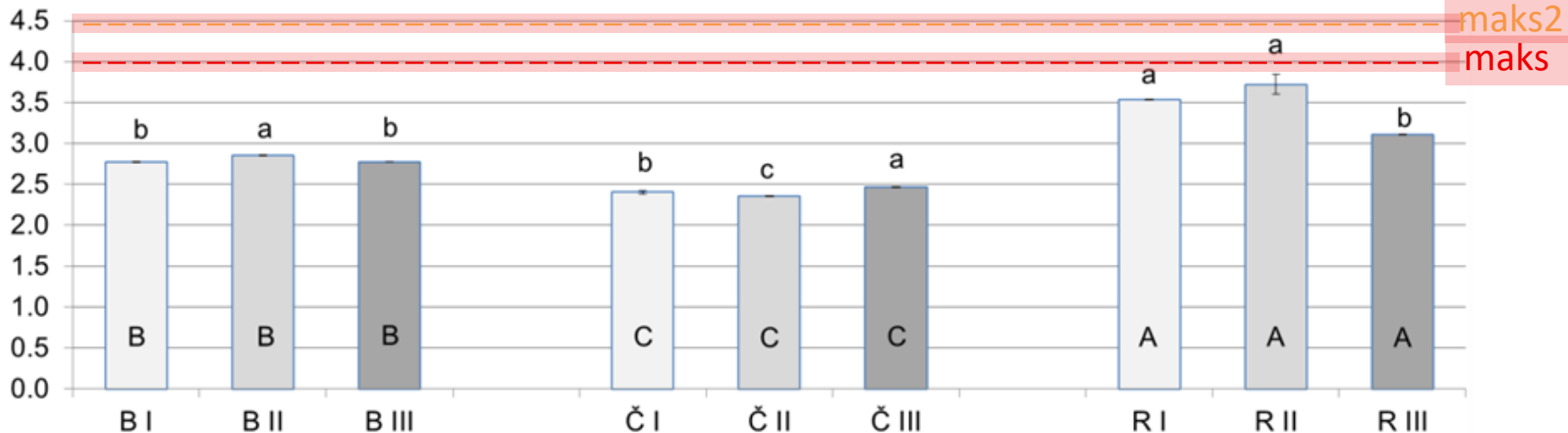
(Koutsaftakis i sur., 1999.; Rivera del Álamo i sur., 2004.; Sánchez Casas i sur., 2004.; Ceci i Carelli, 2007.; Ilyasoglu i sur., 2010.; Lerma-García i sur., 2011.; Sena-Moreno i sur., 2015.; Kyçyk i sur., 2016.; Deiana i sur., 2019.; Salazar-García i sur., 2019.; Skiada i sur., 2019.)

$4,0 \% < \text{kampesterol} \leq 4,5 \%$

stigmasterol  $\leq 1,4 \%$

$\Delta^7$ -stigmastenol  $\leq 0,3 \%$

drugi parametri u skladu



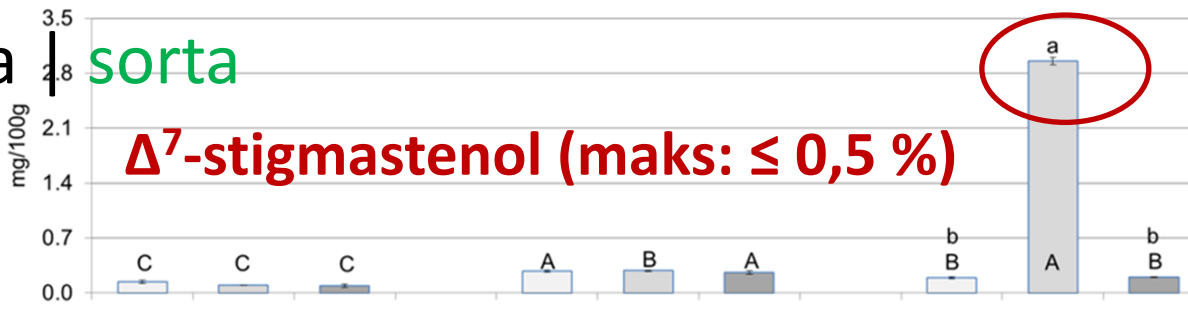
# STEROLI | svježa ulja | sorta

Predloženi novi dodatni kriterij za djevičanska, uklj. lampante (IOC TS Rev.19):

$$\frac{\text{uk. } \beta\text{-sitosterol}}{\text{kampesterol}} \geq 28$$

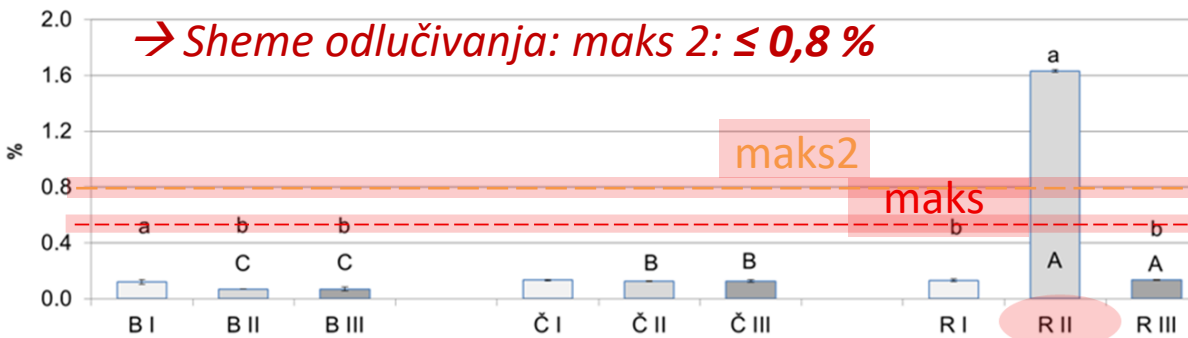
→ R II: 24,02

→ Č III: 38,71

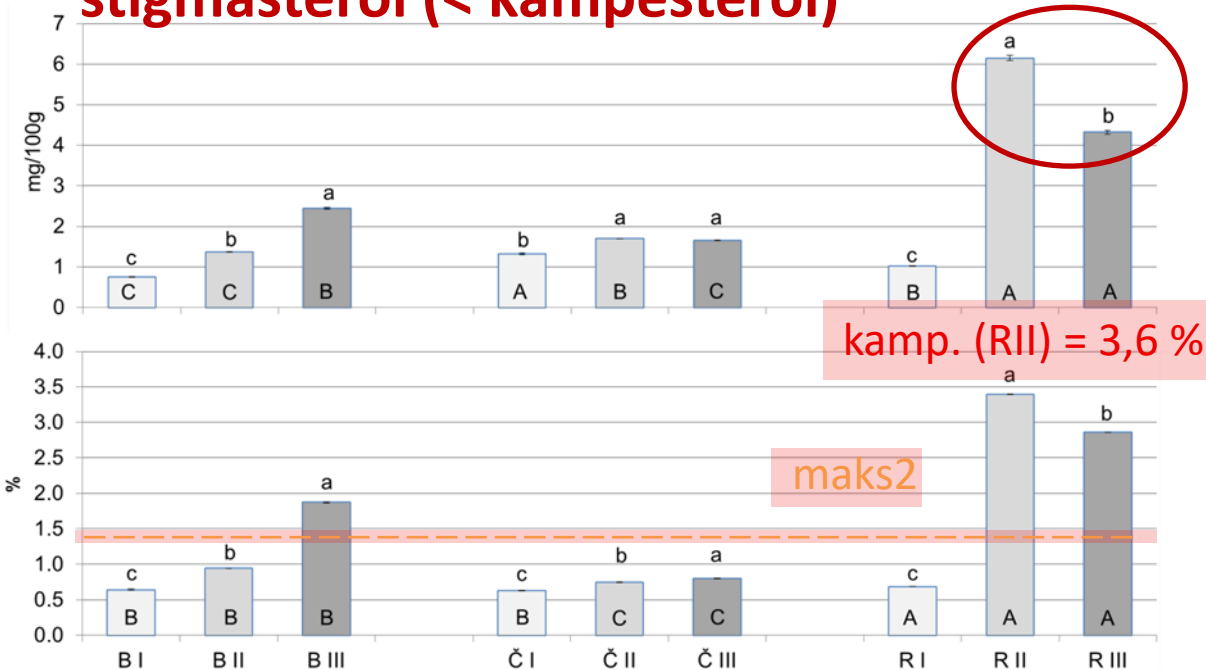


**Δ<sup>7</sup>-stigmastenol (maks: ≤ 0,5 %)**

→ *Scheme odlučivanja: maks 2: ≤ 0,8 %*



## stigmasterol (< kampesterol)



kamp. (R II) = 3,6 %

*slični slučajevi*

**% (Δ<sup>7</sup>-stigmastenol) → iznad maks.**  
 (Ceci i Carelli, 2007.; Krichène i sur., 2010.; Noorali i sur., 2014.; Yorulmaz i sur., 2014.; Bozdogan Konuskan i Mungan, 2016.; Kyçyk i sur., 2016.; Yorulmaz i Konuskan, 2017.)



# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## 24-metilen-kolesterol

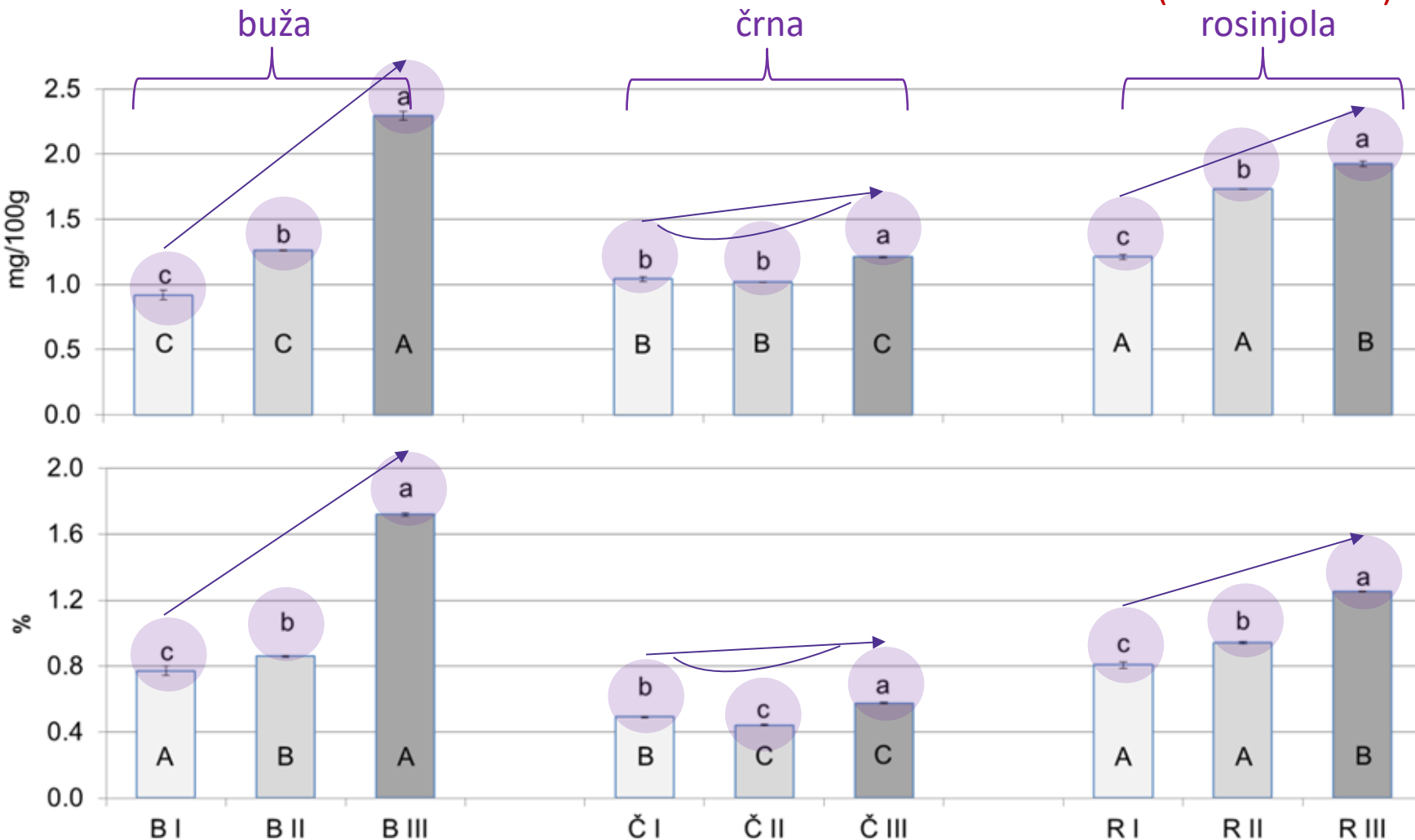
- *c* (24-mkl-rol): Č > B; R
- % (24-mkl-rol): Č I, II > B I, II; R I, II
- *c* i % (24-mkl-rol): I < II



# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## eritrodiol

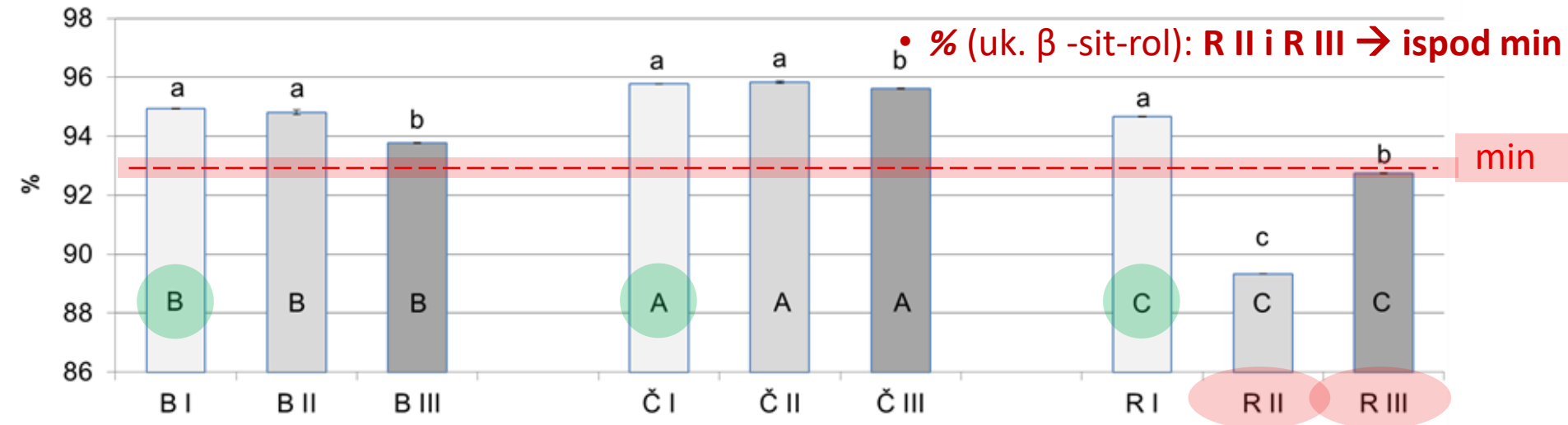
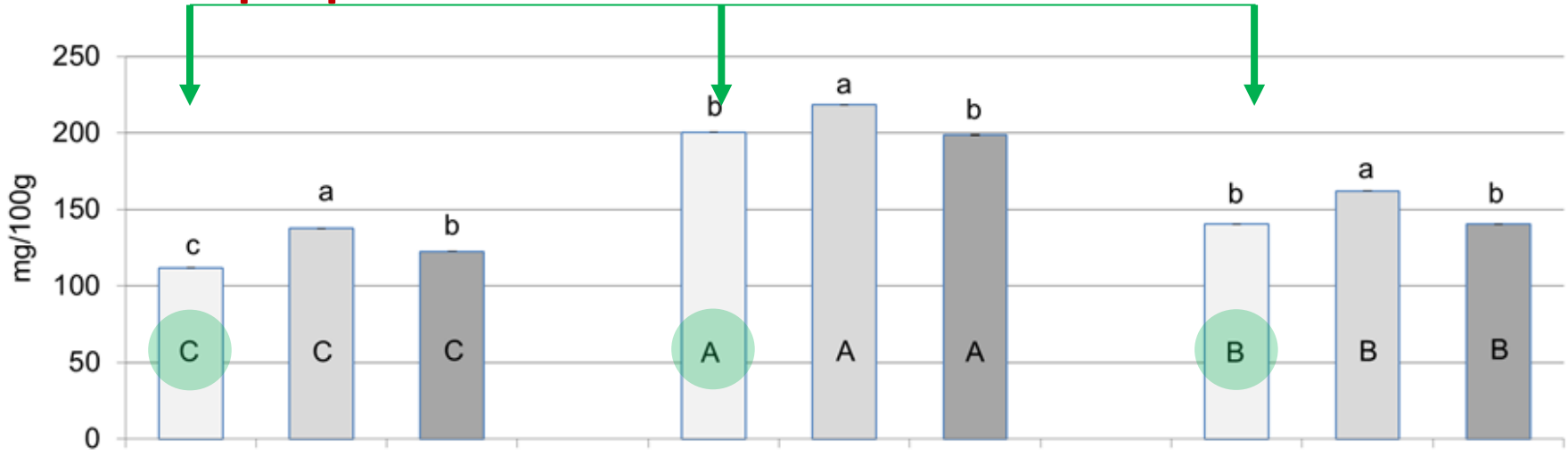
- sorta: **c** (eritro): **R I,II > Č I, II > B I, II**  
**B III > R III > Č III**
- sorta: % (eritro): **B; R > Č**
- **c i %: I < II < III** (osim za Č I i II)



# STEROLI | svježa ulja | sorta

- $c$ , % (uk.  $\beta$ -sit-rol) = Č > R > B
- sortne razlike:  $\beta$ -sit-rol = uk.  $\beta$ -sit-rol

## ukupni $\beta$ -sitosterol

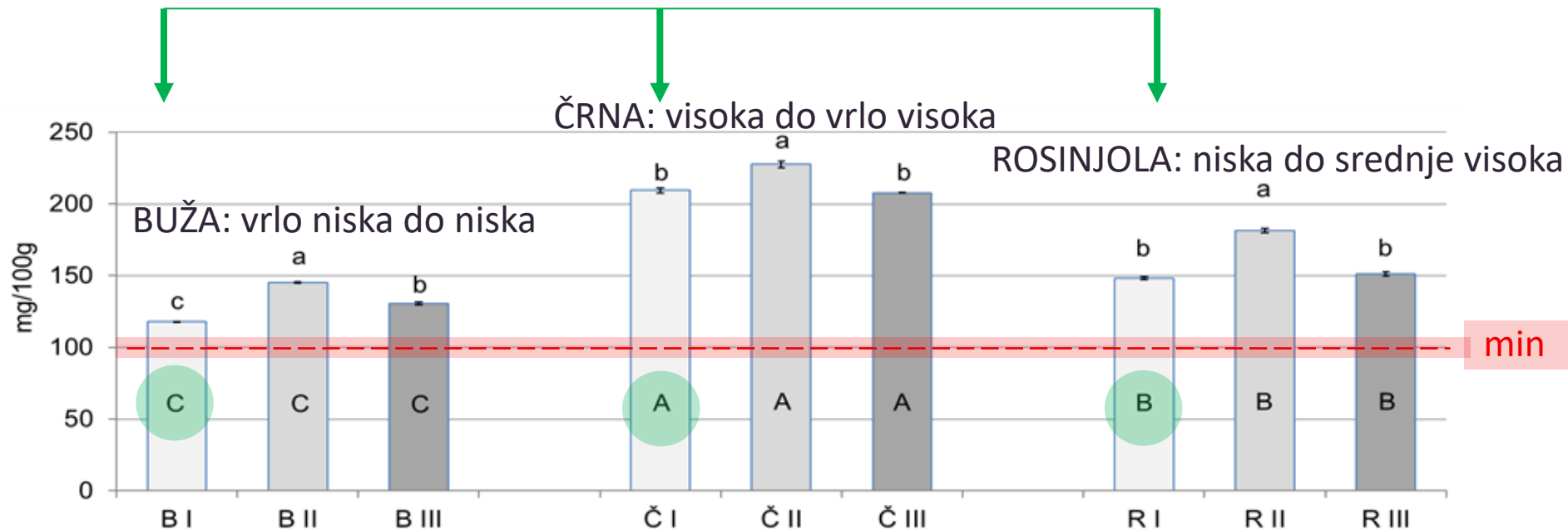


- *slični slučajevi* (Ceci i Carelli, 2007.; Krichène i sur., 2010.; Noorali i sur., 2014.; Bozdogan Konuskan i Mungan, 2016.; Kyçyk i sur., 2016.; Salazar-García i sur., 2019.)

# STEROLI | svježa ulja | sorta

## ukupni steroli

- **c** (uk.steroli): Č > R > B
- **BI** – blizu donje granice

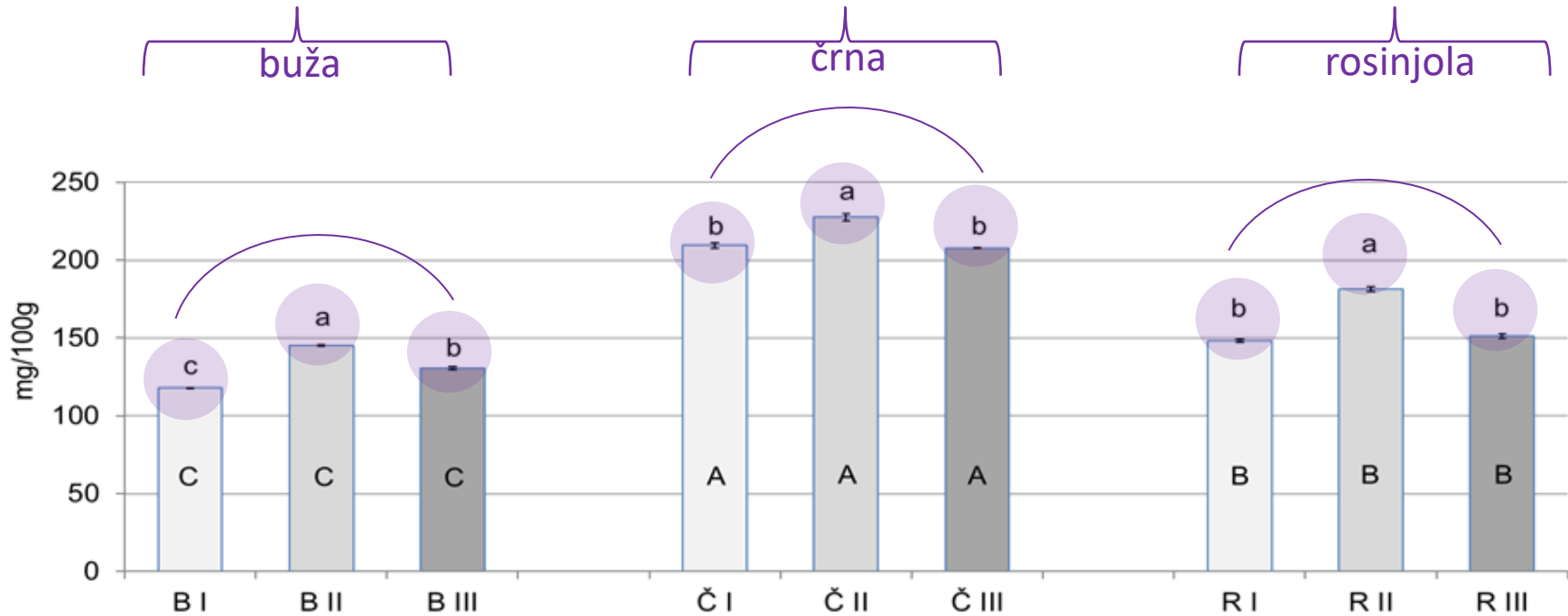


- Klasifikacija prema **koncentraciji ukupnih sterola** (*Kyçyk i sur., 2016.*)
- Zabilježene vrijednosti niže od granice od 100 mg/100 g propisane Uredbom Europske komisije EK, 2019. (*Pardo i sur., 2013.; Sena-Moreno i sur., 2015.; Pardo i sur., 2020. ; Stefanoudaki i sur., 2000.; Skiada i sur., 2019.; 2020.a; 2020.b; Deiana i sur., 2019. ; Yorulmaz i Konuskan, 2017.; Demirag i Konuskan, 2021.*)

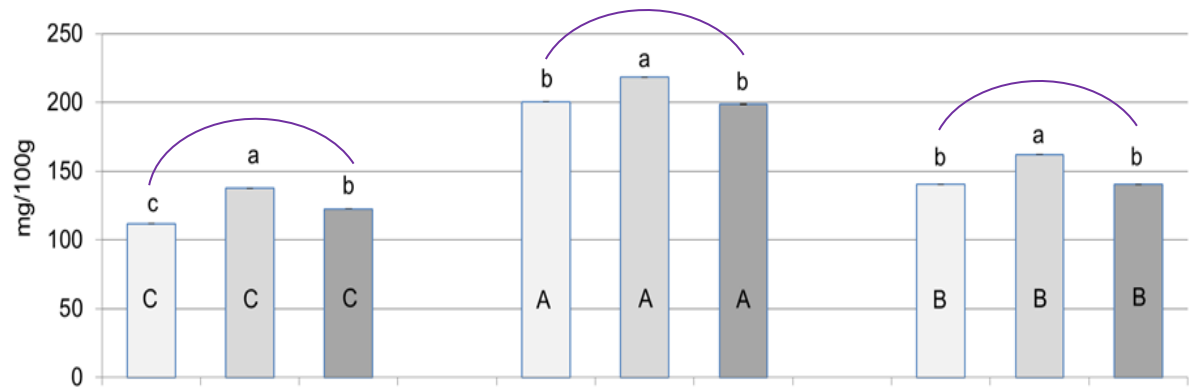
# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## ukupni steroli

- **c** (uk.steroli): II > I, III
- iste razlike kao za **c** (uk.  $\beta$ -sitosterol)



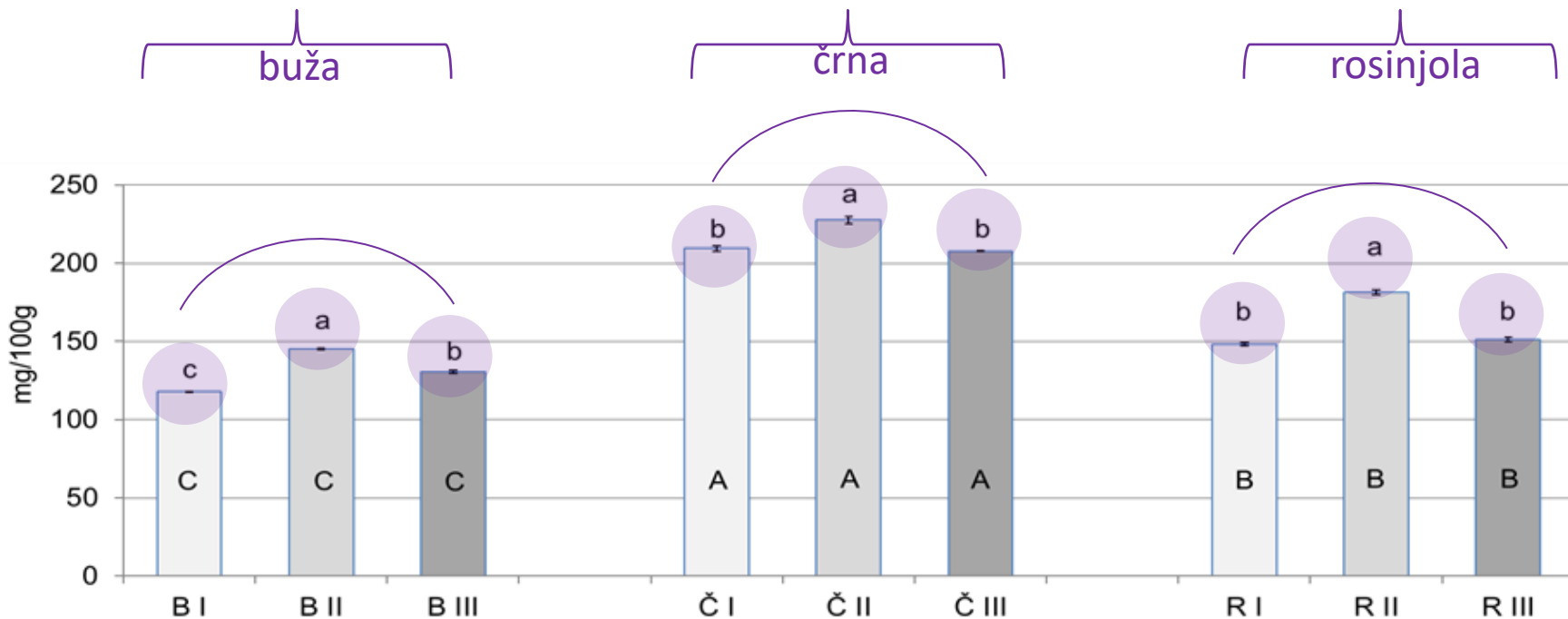
## ukupni $\beta$ -sitosterol



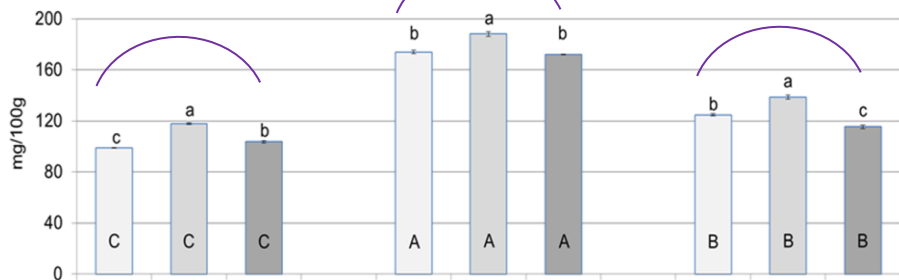
# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

## ukupni steroli

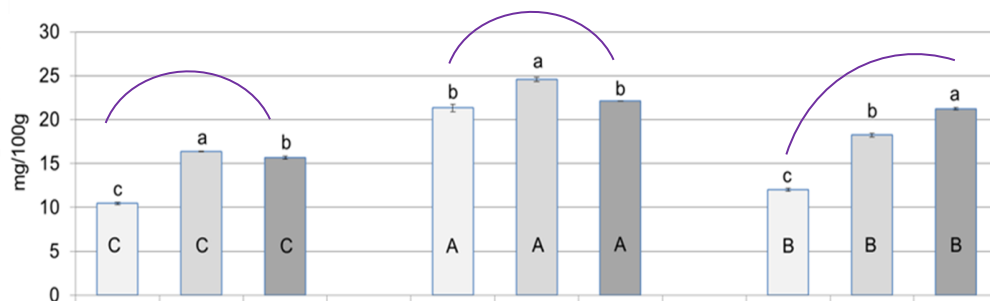
- **c** (uk.steroli): II > I, III
- iste razlike kao za **c** ( $\beta$ -sit-rol i  $\Delta 5$ -avena)



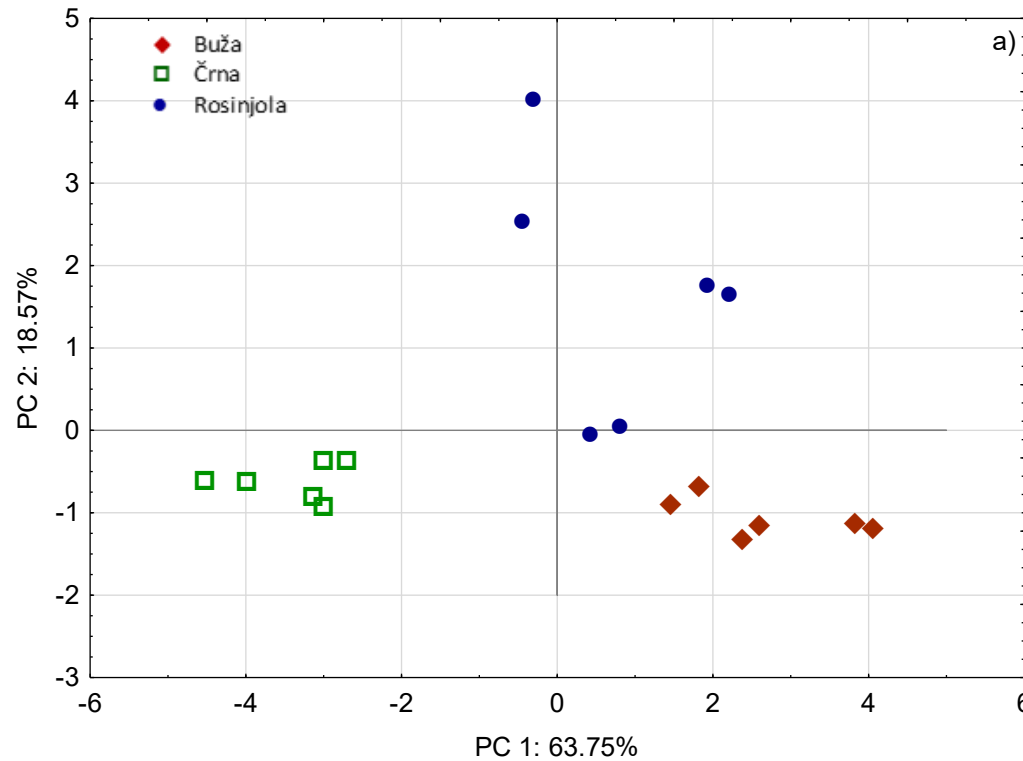
## $\beta$ -sitosterol



## $\Delta 5$ -avenasterol

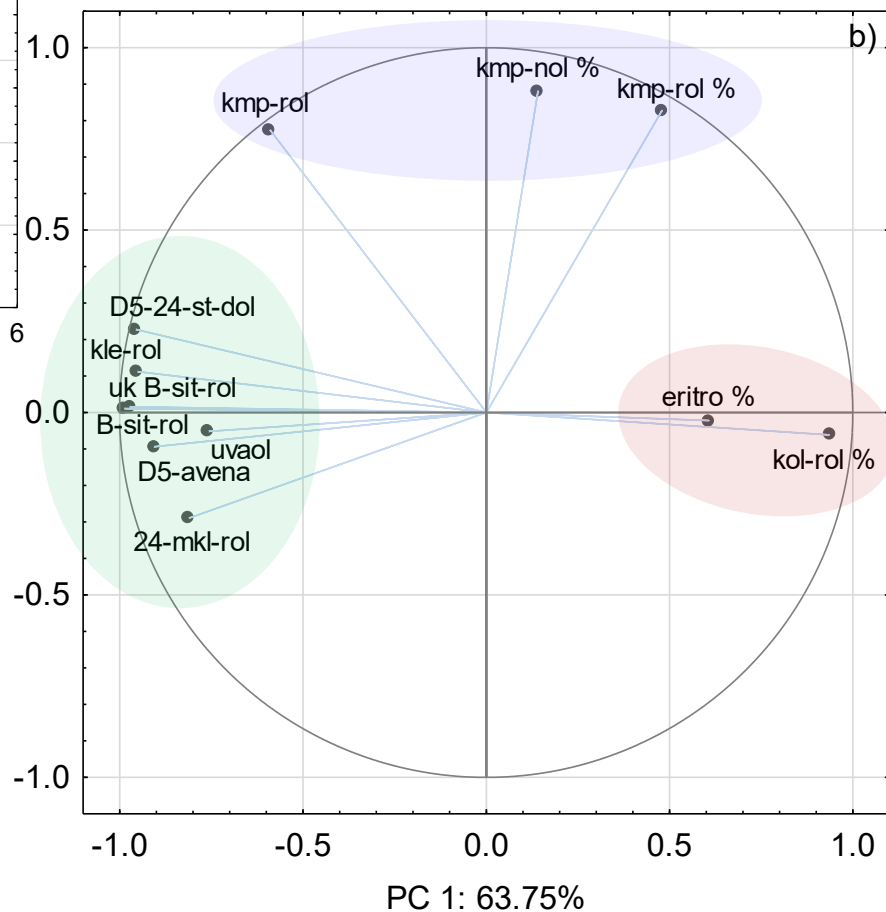


# STEROLI | svježa ulja | sorta



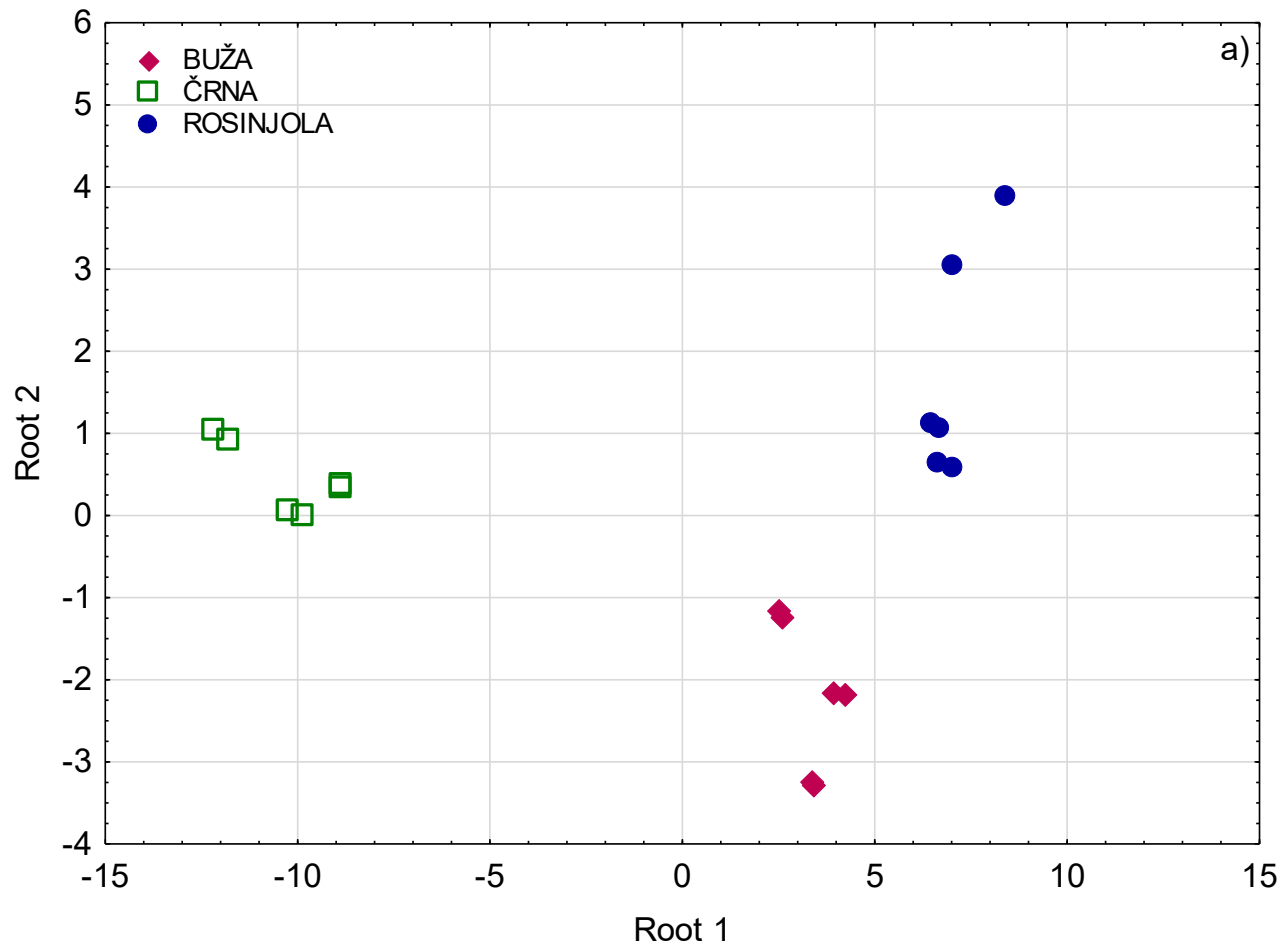
- relativno uspješno razdvajanje s obzirom na sortu (12 varijabli – poč. od najviše  $F$ -vrijednosti)

PC1 + PC2 = 82 %



PCA

# STEROLI | svježa ulja | sorta



1.  $\beta$ -sit-rol

→ 78% (100% Č)

2. % kmp-rol

→ (100% B)

3. %  $\Delta 5$ -avena

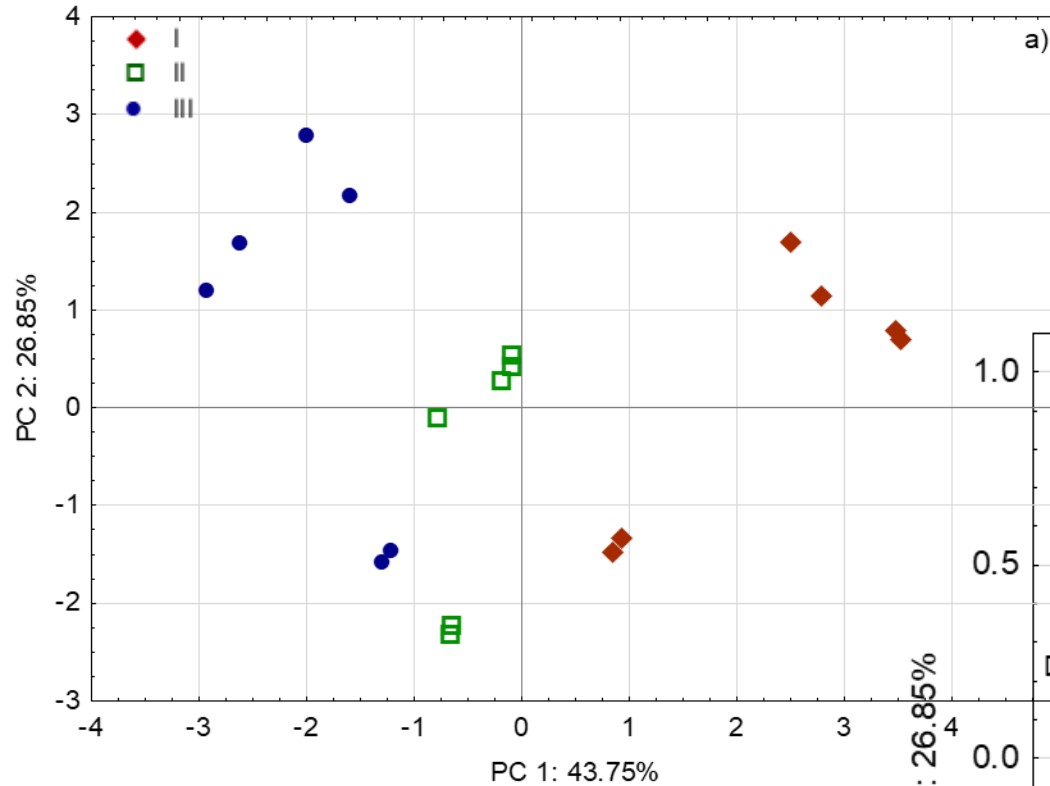
→ 100 %

**LDA**

- 100 % točna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (3 varijable od 34)

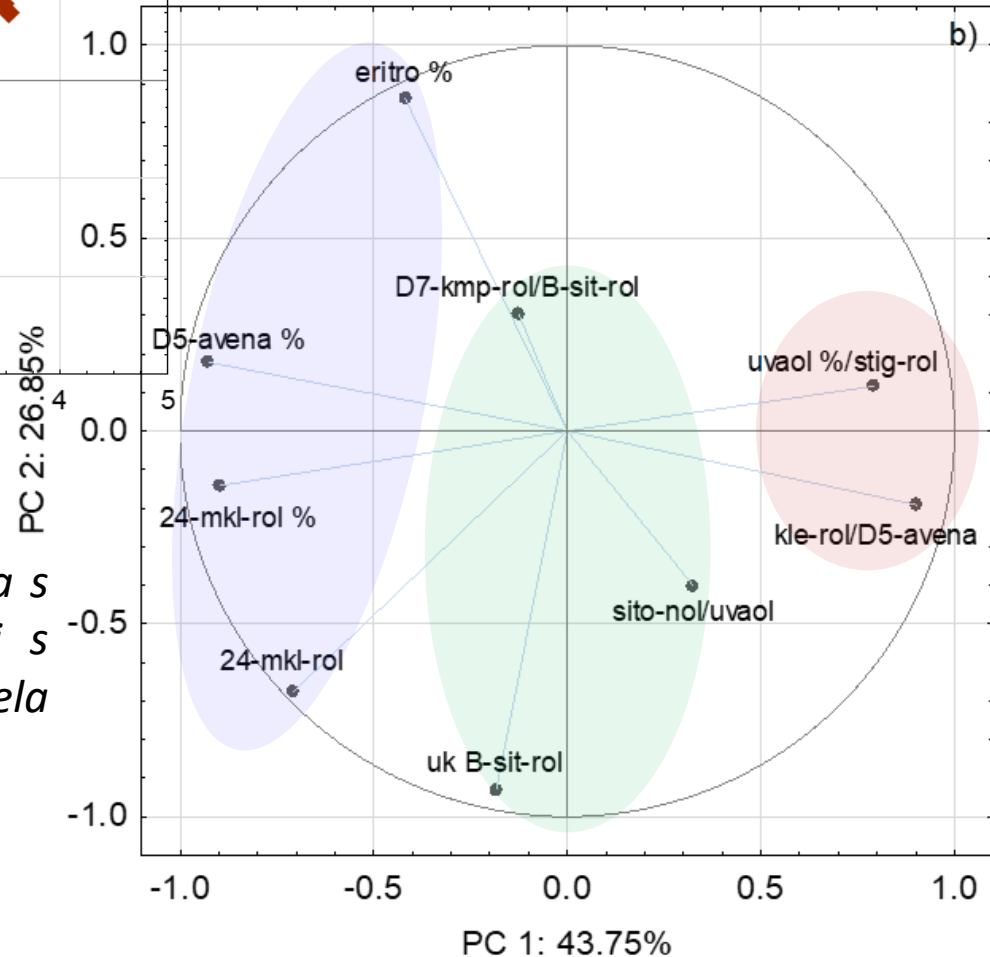


# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



PC1 + PC2 = 71 %

„Razdvajanje postignuto tek sa sterolima s najvišim *F* vrijednostima u kombinaciji s omjerima koncentracija ili relativnih udjela određenih sterola i triterpenskih diola.”

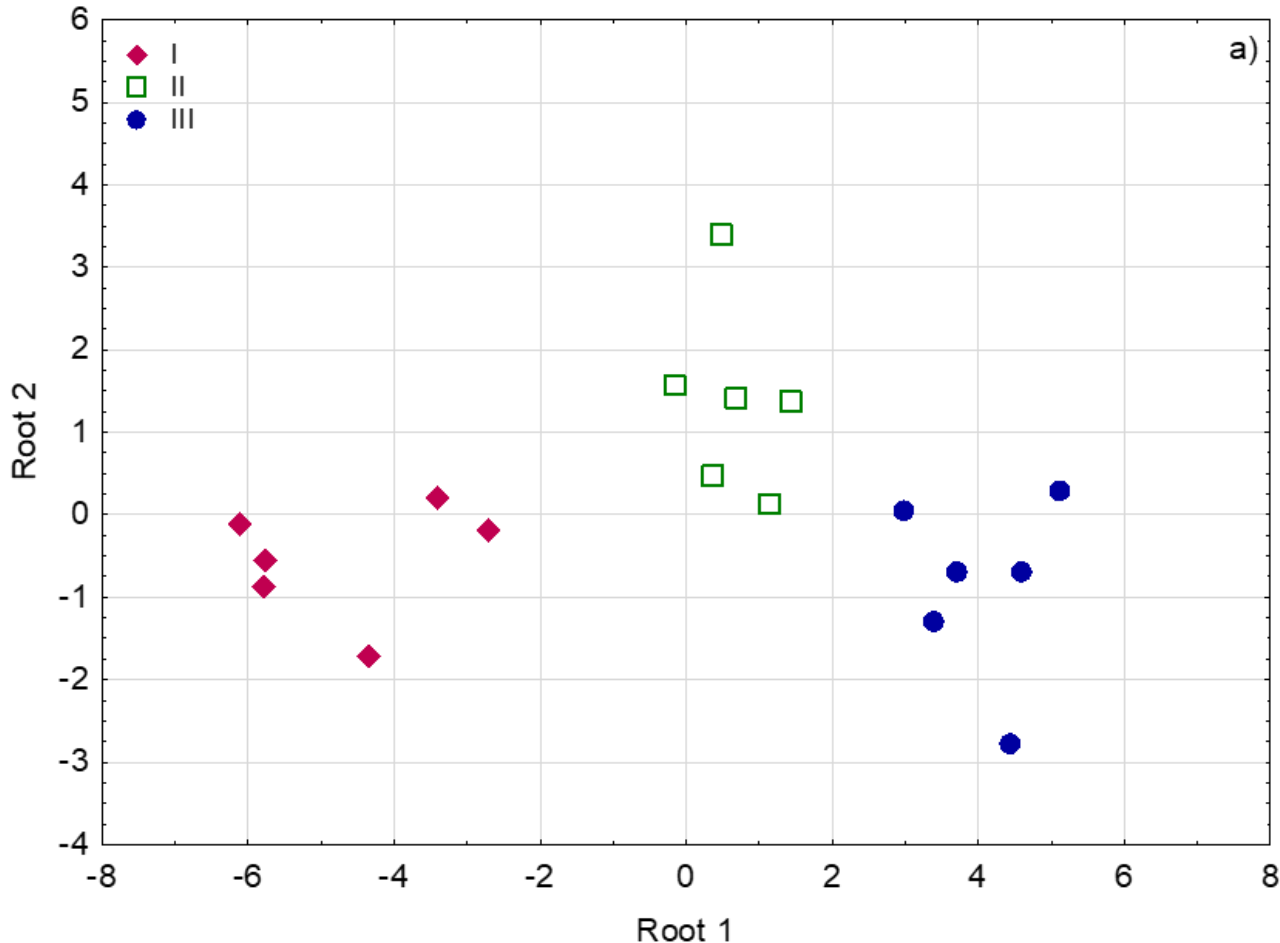


PCA

# STEROLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



- osim c i % sterola, uključeni i omjeri u model



1. 24-mkl-rol

→ (100% I)

2. eritro

→ (100% II)

3. % uvaol

4. sito-nol/uvaol

→ (100%)

5. % 24-mkl-rol

**LDA** • 100 % ispravna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (5 varijabli od 34)



→ **USPJEŠNO RAZLIKOVANJE SORTA / STUPANJ ZRELOSTI  
UNATOČ ČINJENICI DA POSTOJI MEĐUOVISNOST DJELOVANJA**

**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
STEROLE I TRITERPENSKE DIOLE  
U SVJEŽIM ULJIMA**



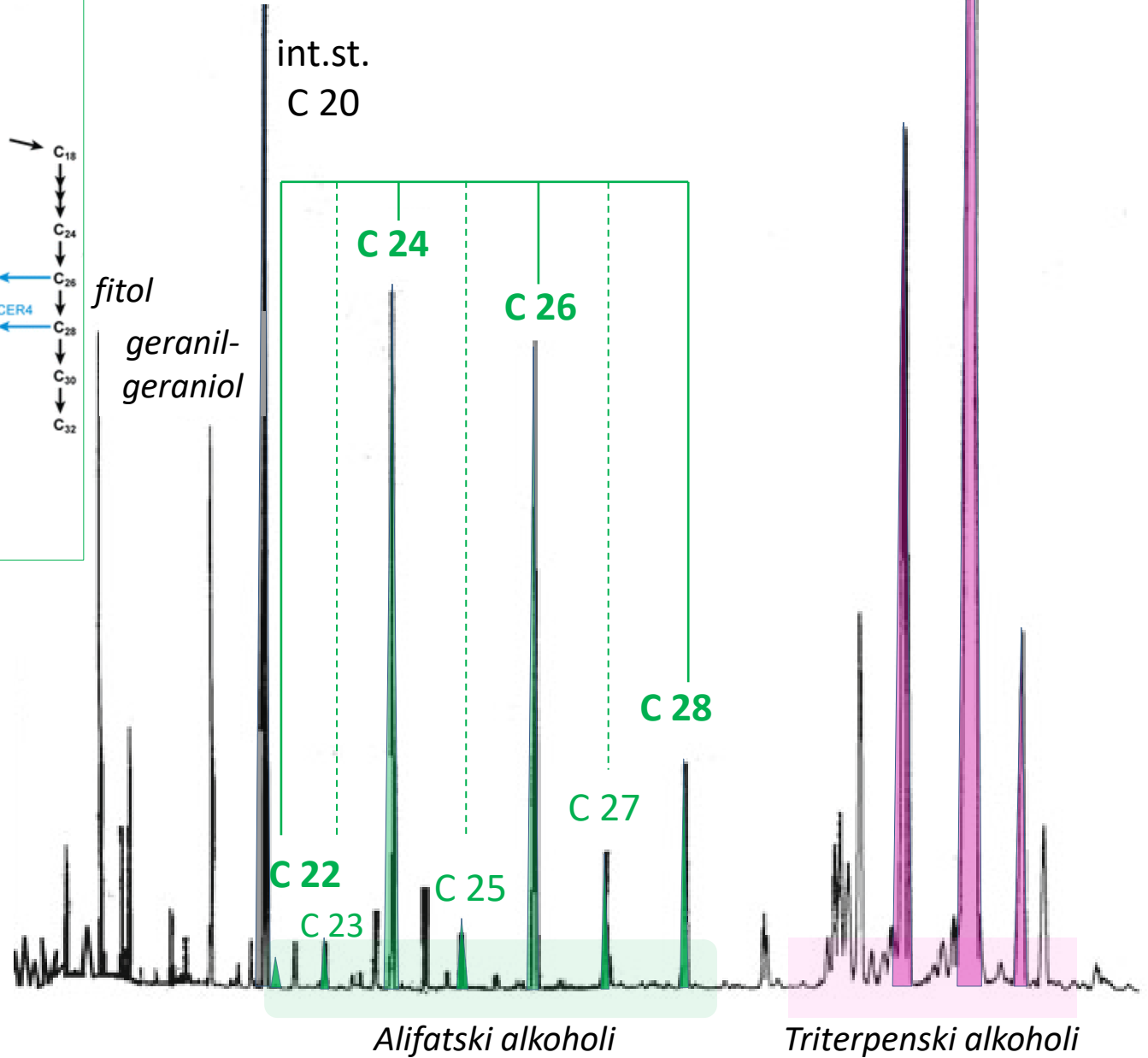
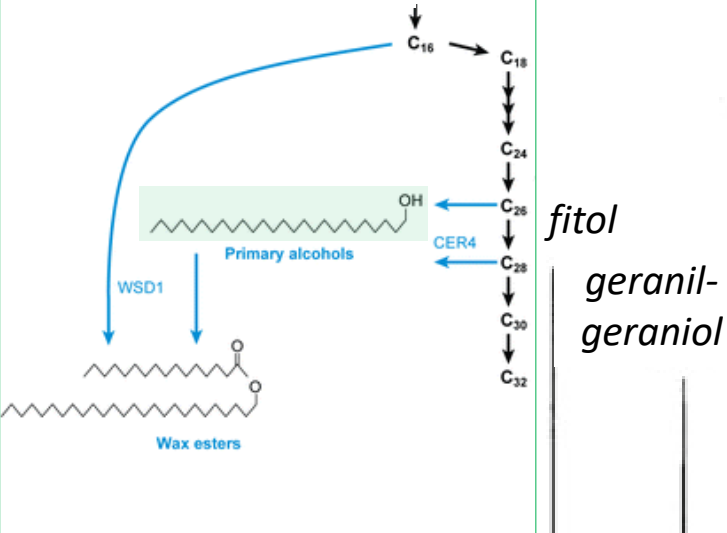


**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
ALIFATSKE ALKOHOLE  
U SVJEŽIM ULJIMA**



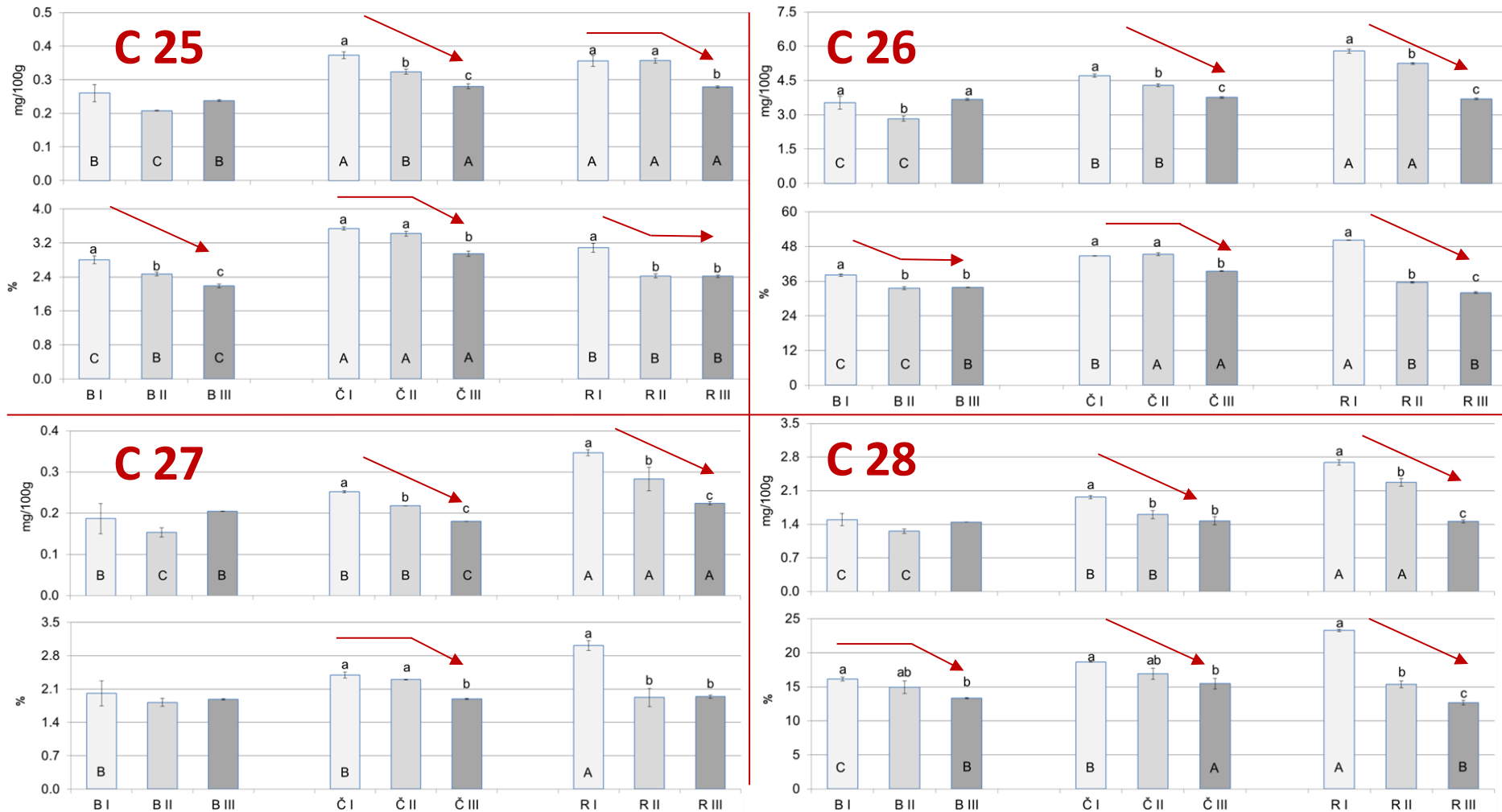
# Simbolički prikaz kromatograma alifatskih i triterpenskih alkohola

## Biosinteza AA C 26



# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježā ulja | stupanj zrelosti

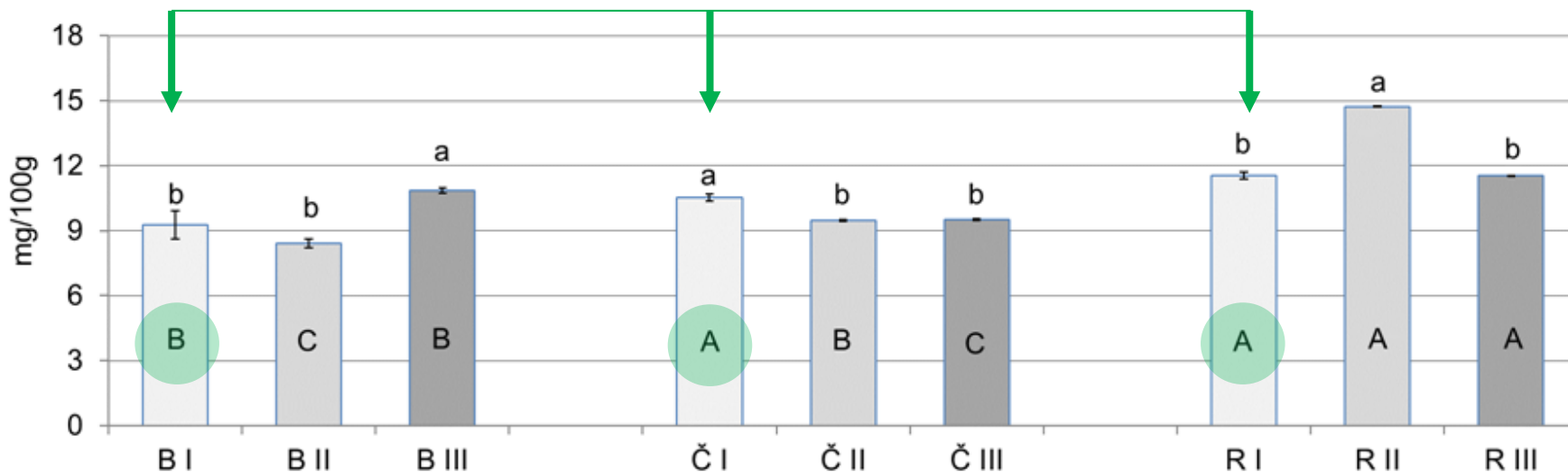
- AA duŹeg lanca - sniŹenje koncentracija i relativnih udjela (Č, R)



# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta

## ukupni alifatski alkoholi

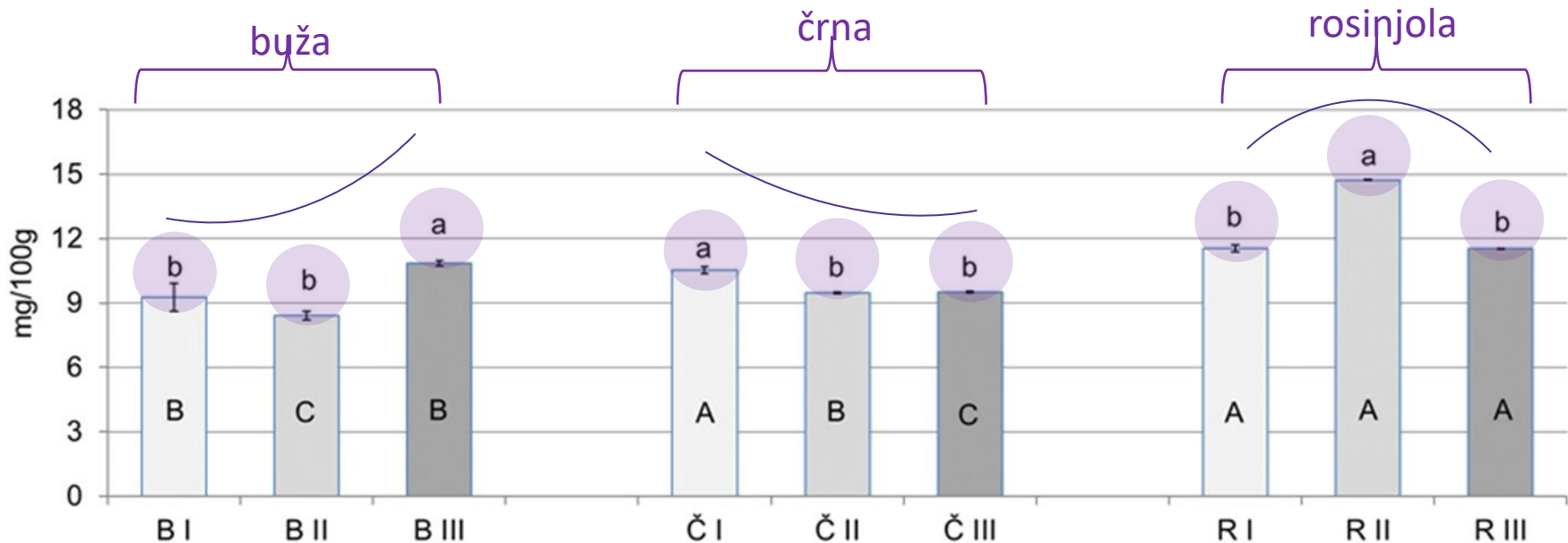
- *c* (uk. AA):  $R > \check{C} > B$  (osim  $\check{C} I = RI$ )



# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

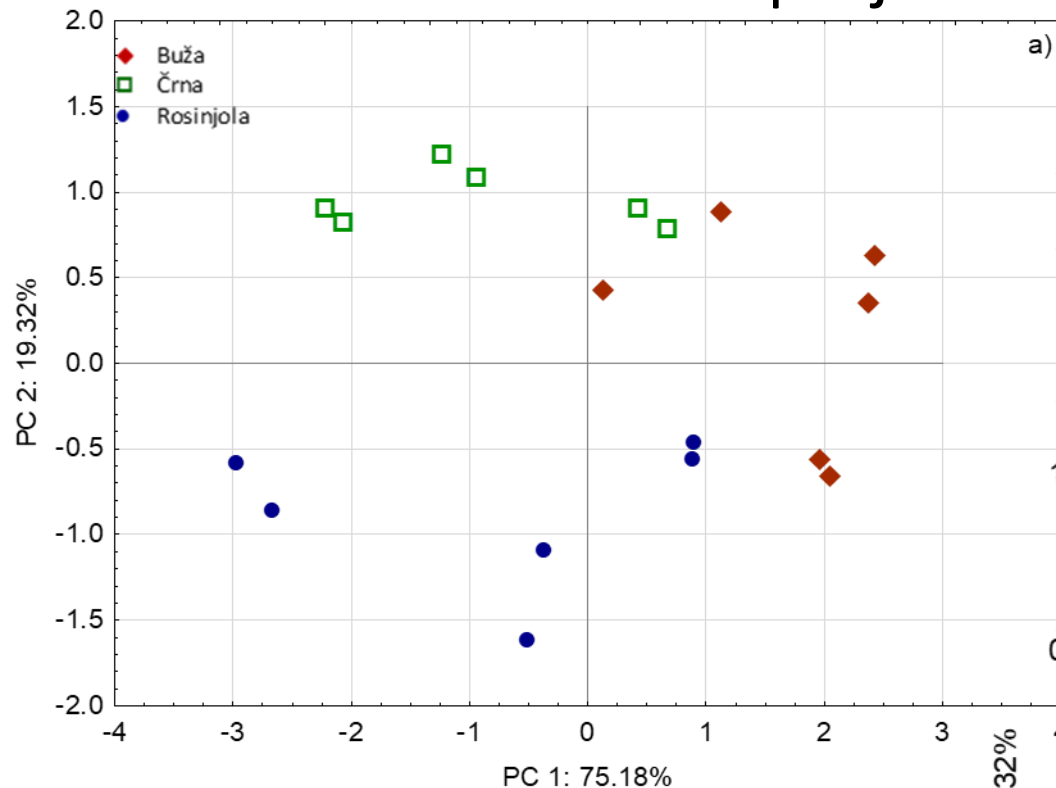
## ukupni alifatski alkoholi

- **c** (uk. AA): **R > Č > B** (osim Č I = RI)
- dozrijevanje: različito za svaku sortu



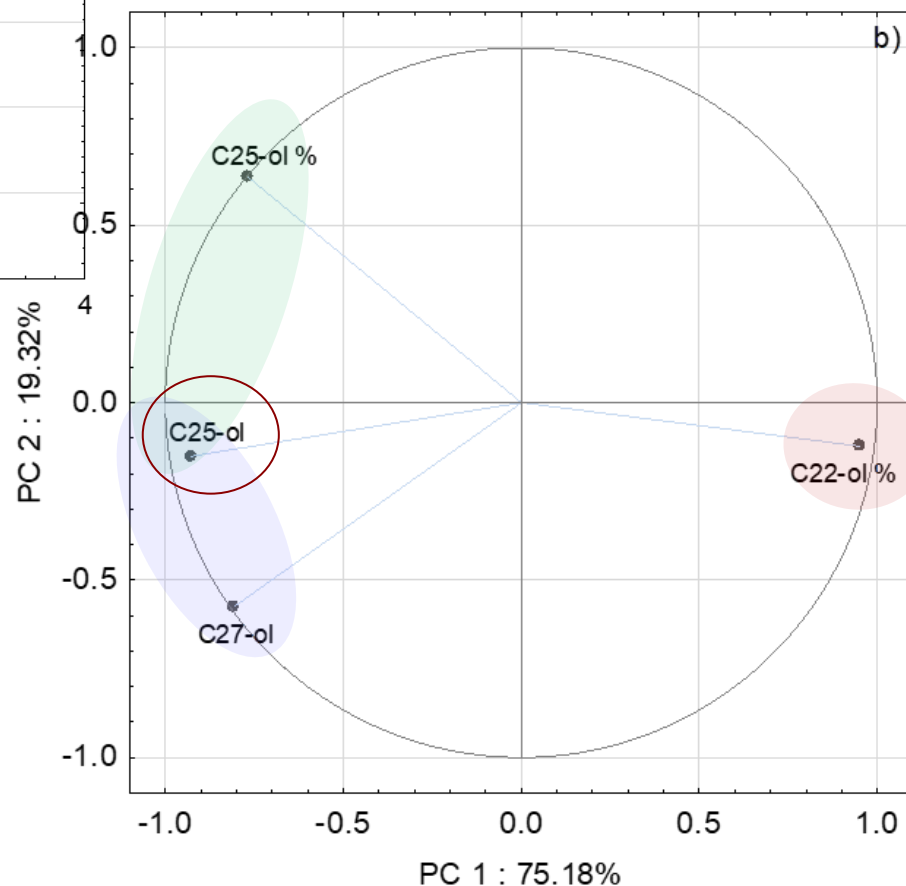


# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta



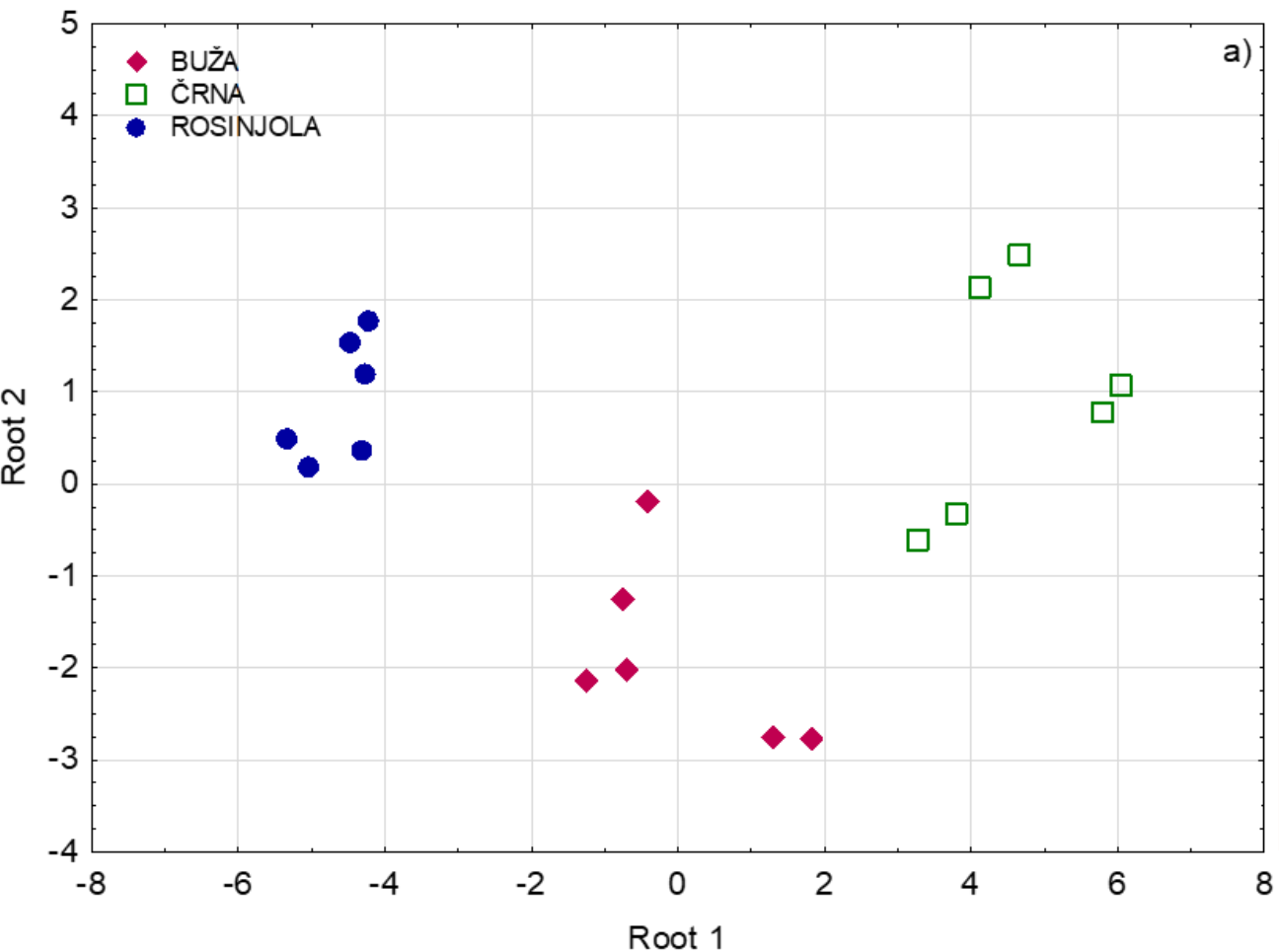
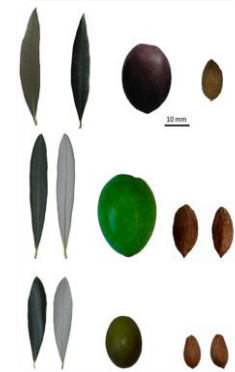
- relativno uspješno, ali ne potpuno razdvajanje s obzirom na sortu
- 4 varijable

PC1 + PC2 = 95 %



PCA

# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta



1. C 25

→ (100% B)

2. % C 25

→ (100% Č)

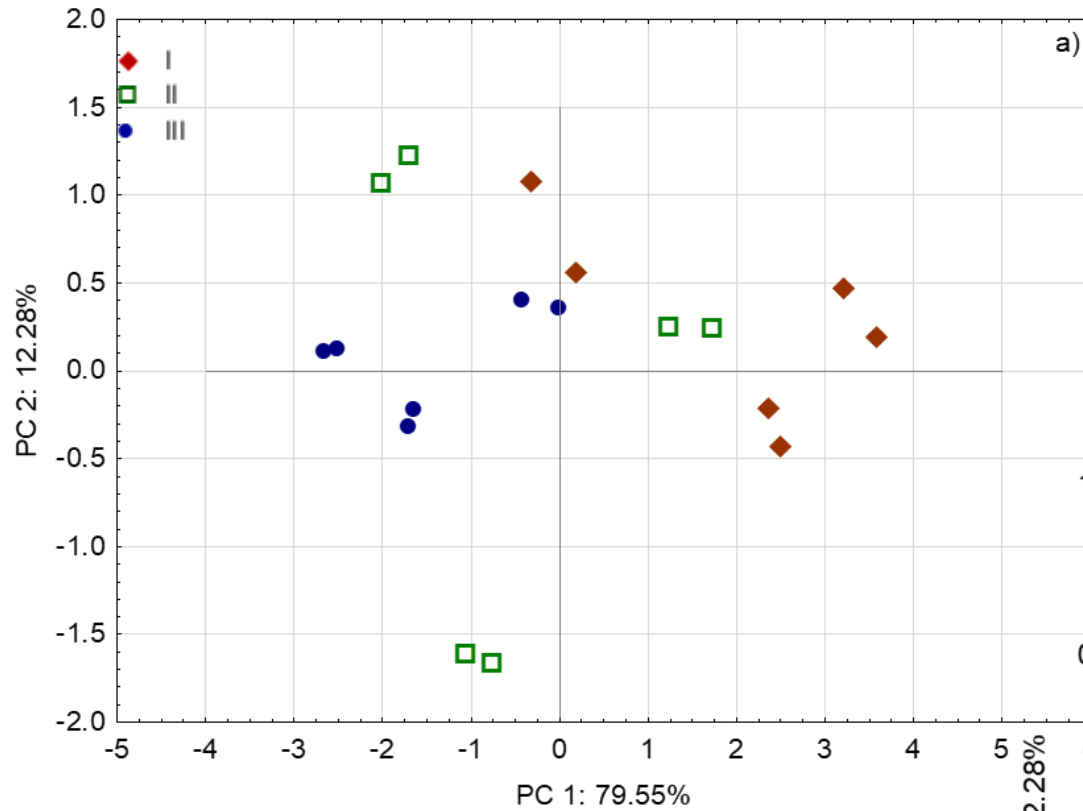
3. C 22

→ (100%)

4. C 24

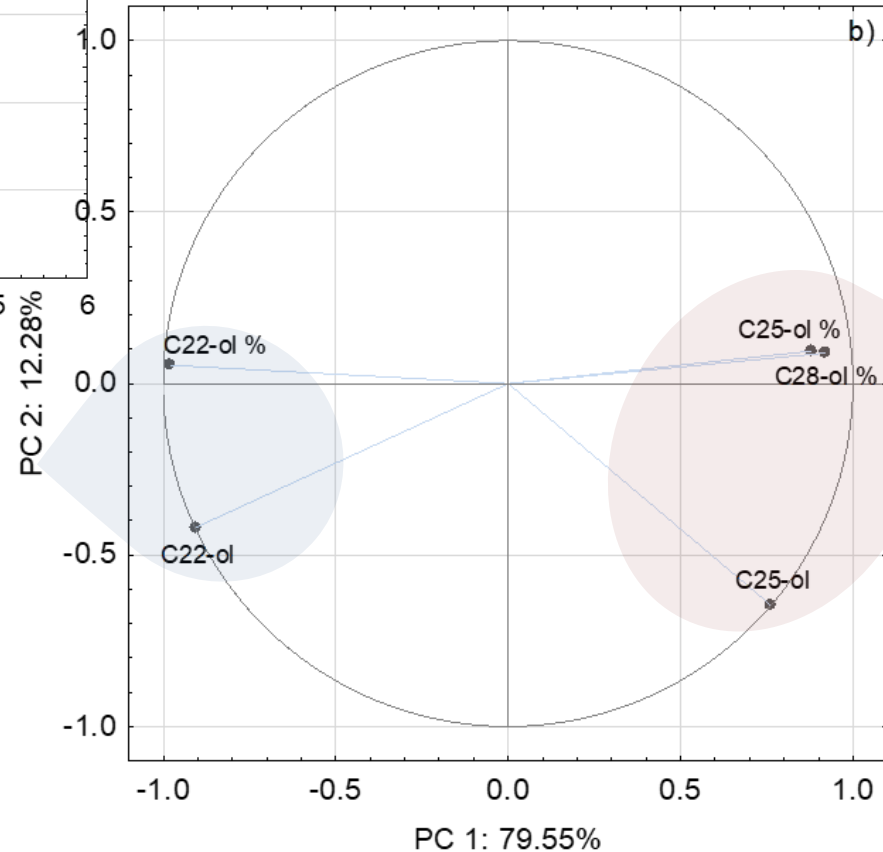
**LDA** • 100 % ispravna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (4 varijable od 15)

# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



- nepotpuno razdvajanje
- I i III razdvojeni po PC1, 5 varijabli

PC1+PC2=92%

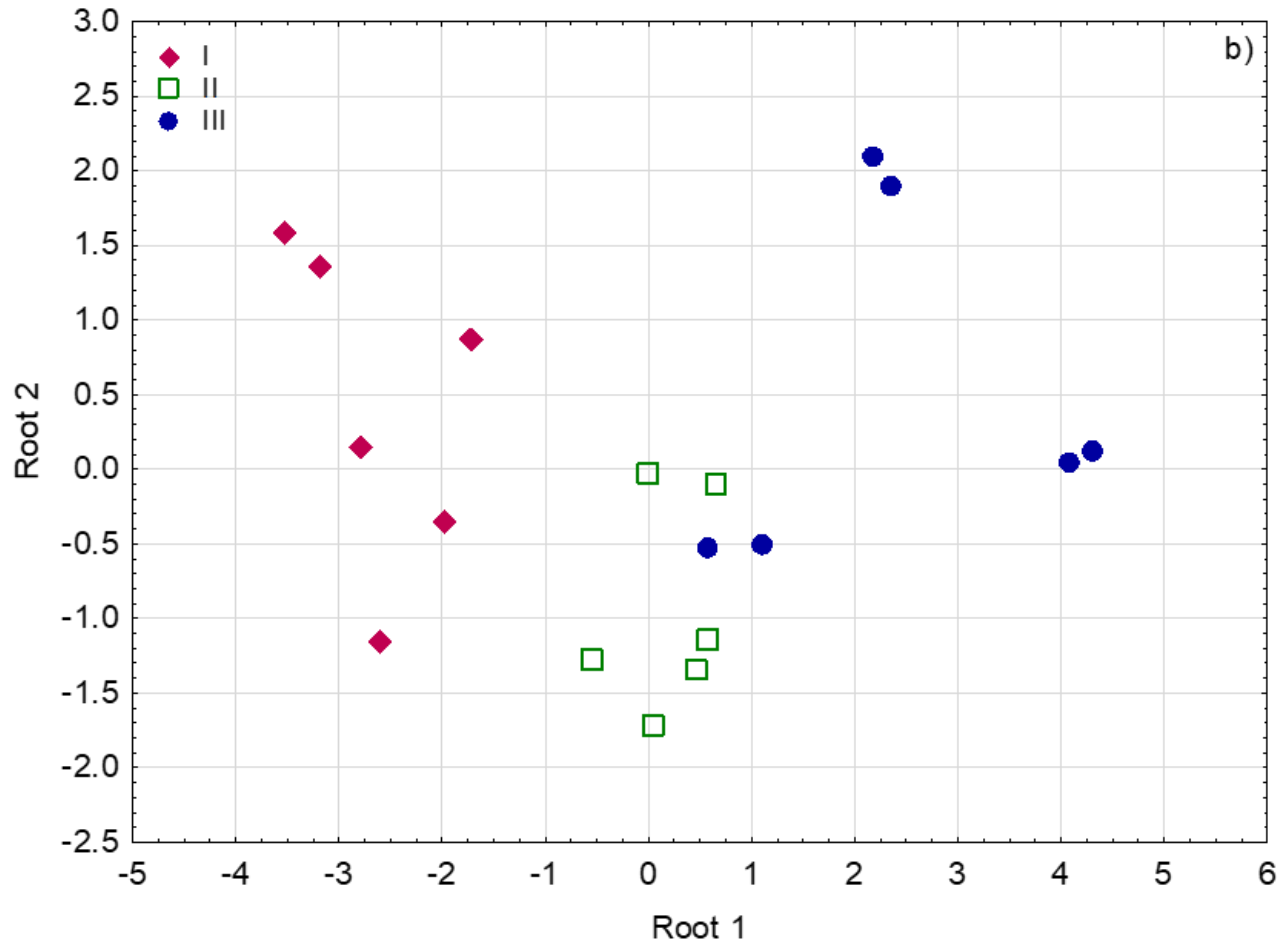


PCA

# ALIFATSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



- relativno uspješni u razlikovanju MU po stupnju zrelosti



model odabrao 5 varijabli:

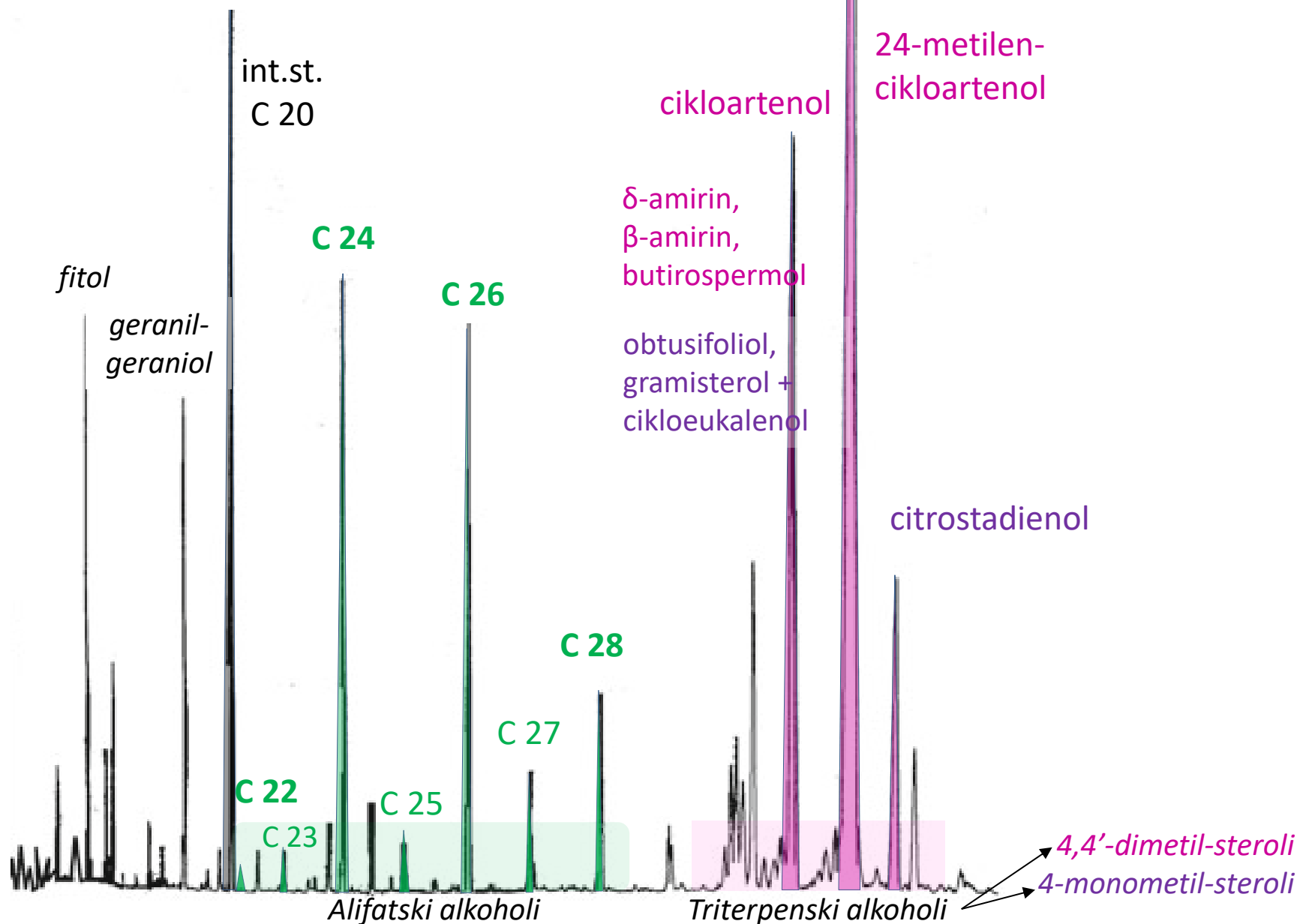
1. % C 28
2. % C 23  
→ (100% I)
3. % C 22  
→ (100% II)
4. C 25
5. % C 26  
→ (89%)

**LDA** • 89 % ispravna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (14 varijabli)

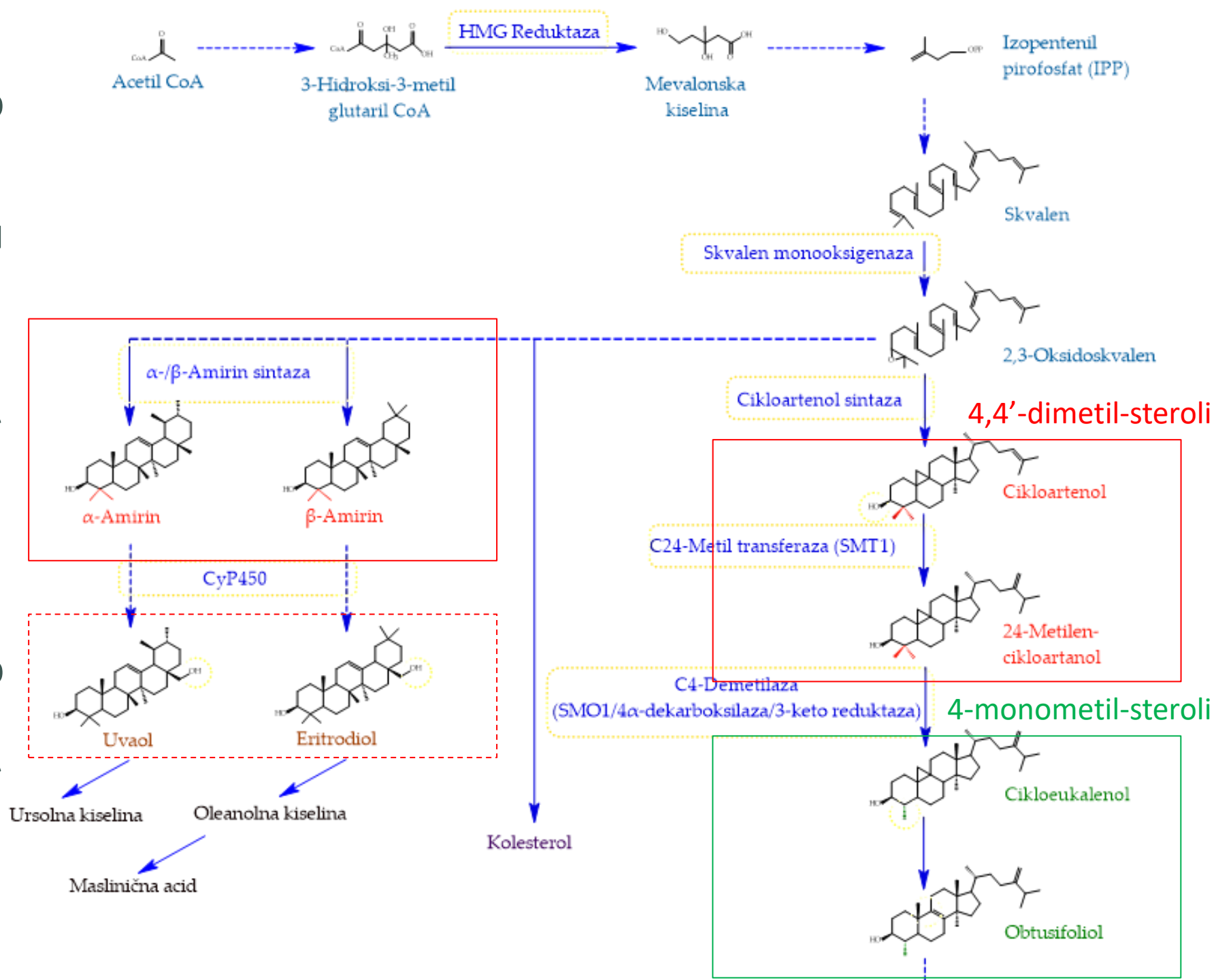


**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
TRITERPENSKJE ALKOHOLE  
U SVJEŽIM ULJIMA**

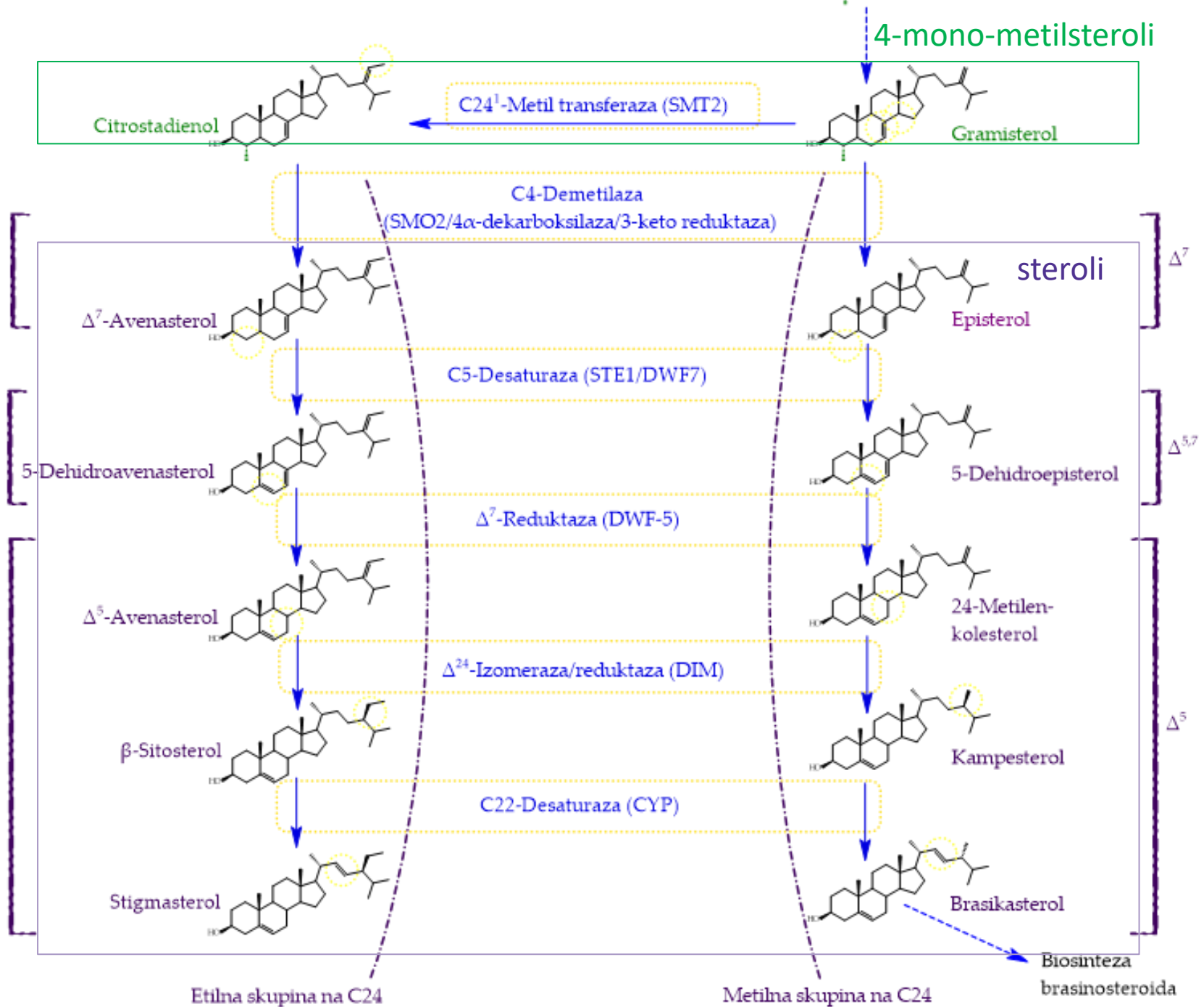
# Simbolički prikaz kromatograma alifatskih i triterpenskih alkohola



**B  
I  
O  
S  
I  
N  
T  
E  
Z  
A  
  
S  
T  
E  
R  
O  
L  
A**



B  
I  
O  
S  
I  
N  
T  
E  
Z  
A  
  
S  
T  
E  
R  
O  
L  
A

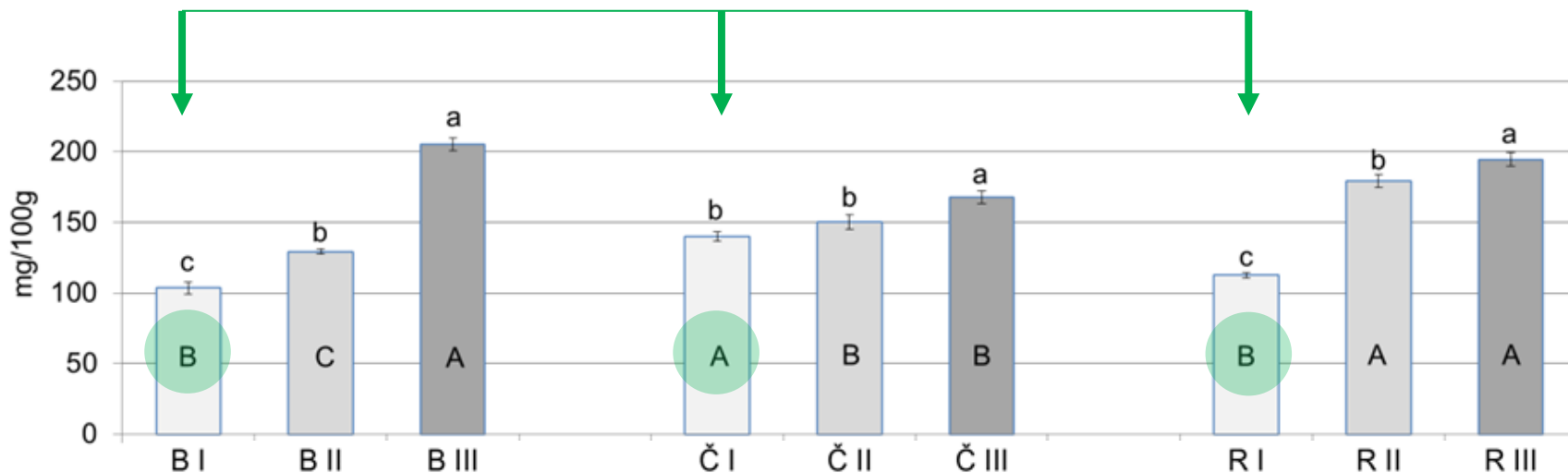




# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta

## ukupni triterpenski alkoholi

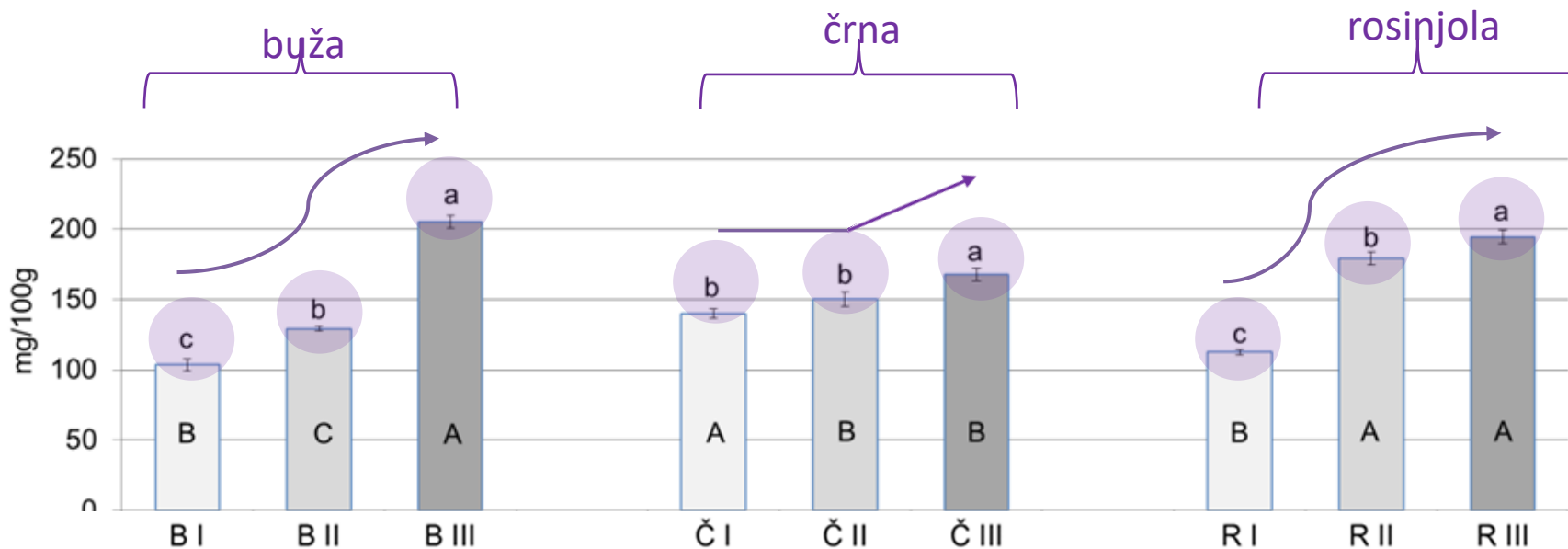
- **c** (uk. TT): različito za svaki st.zrelosti  
**R II, III > Č II, III; B II, III**



# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

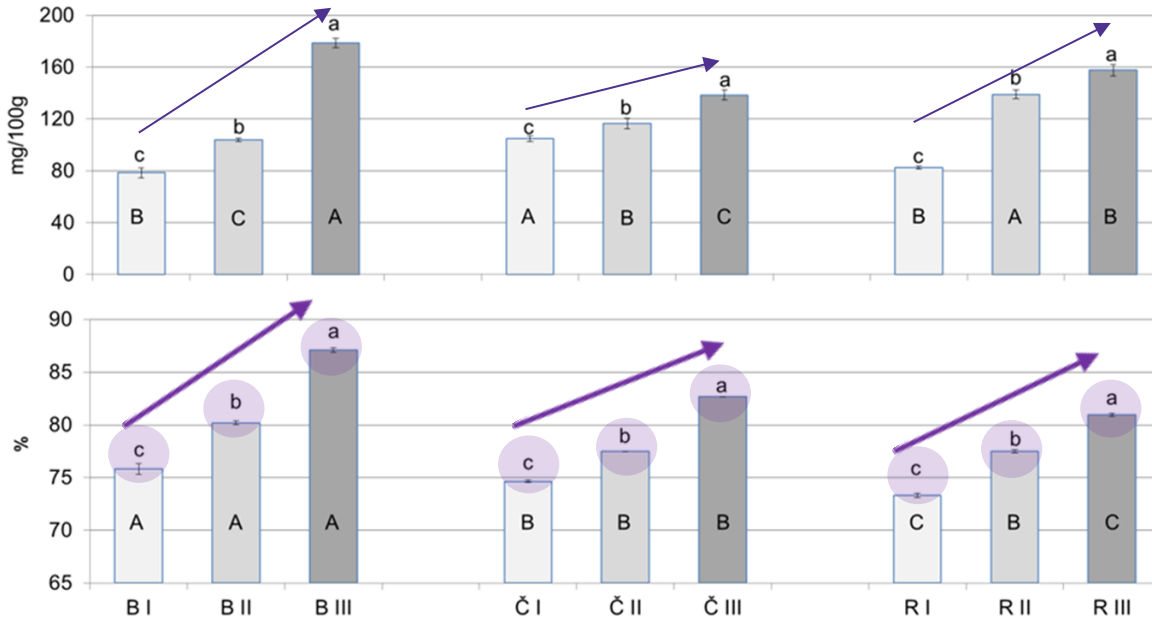
## ukupni triterpenski alkoholi

- porast konc. tijekom dozrijevanja



# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti

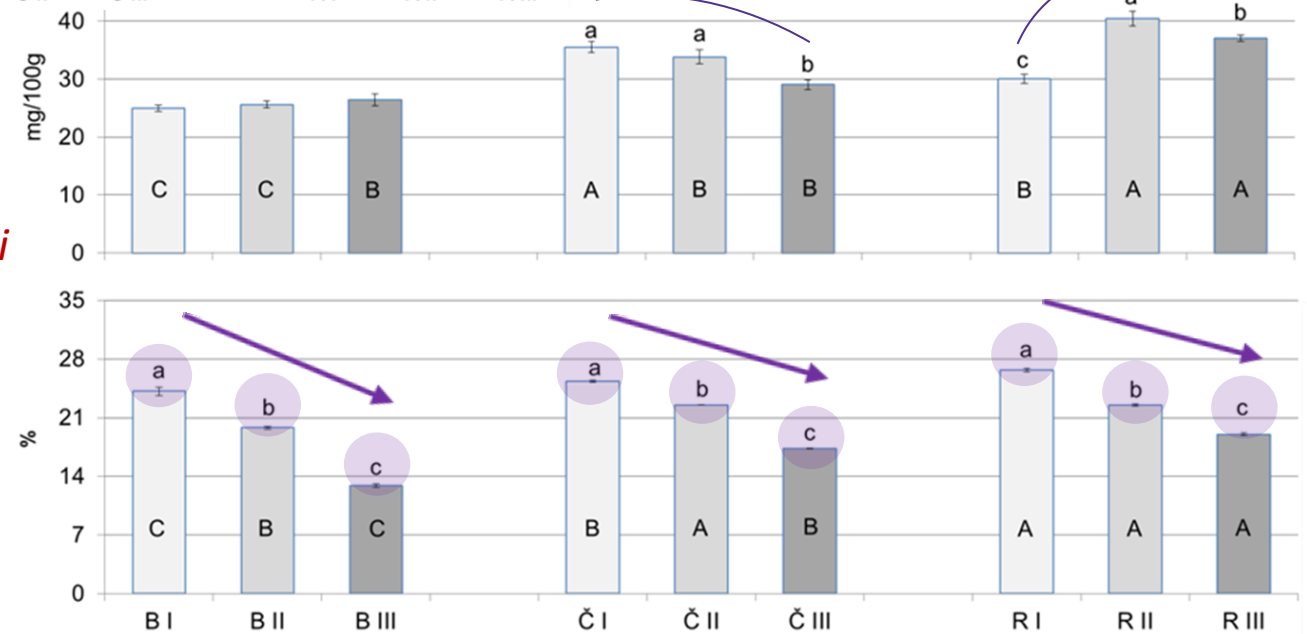
## ukupni 4,4'-dimetil-steroli



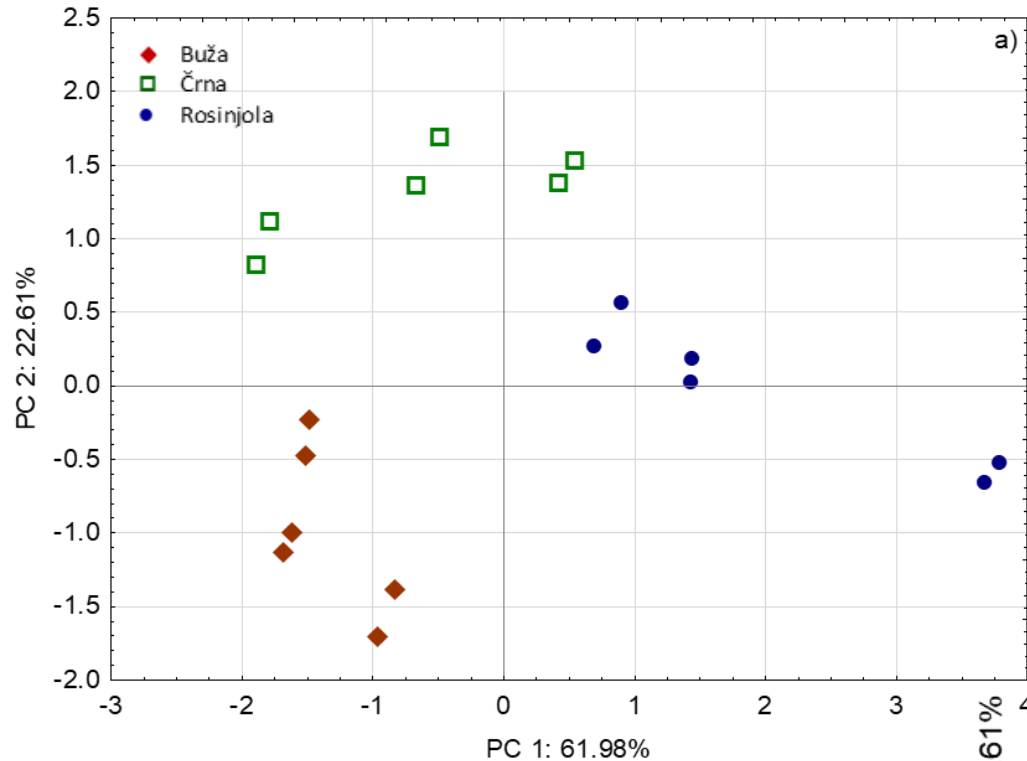
- sorta: **c** (uk. 4,4'-dm-steroli): različito u svakom st. zrelosti
- sorta: **%** (uk. 4,4'-dm-steroli): **B > Č; R**

## ukupni 4-monometil-steroli

- sorta: **c** (uk. 4-mm-steroli): različito u svakom st. zrelosti
- sorta: **%** (uk. 4-mm-steroli): **B < Č; R**

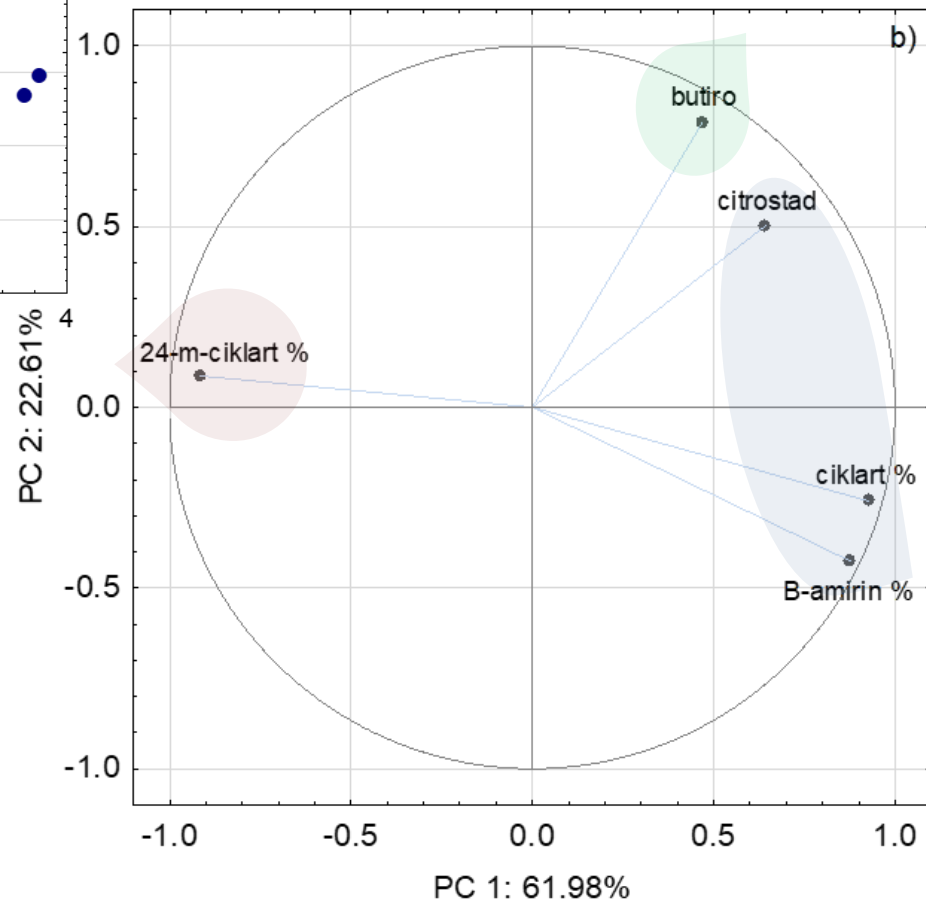


# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta



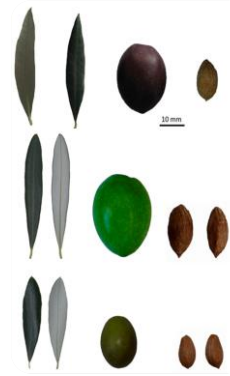
PC1 + PC2 = 85 %

- relativno uspješno razdvajanje (5 varijabli)

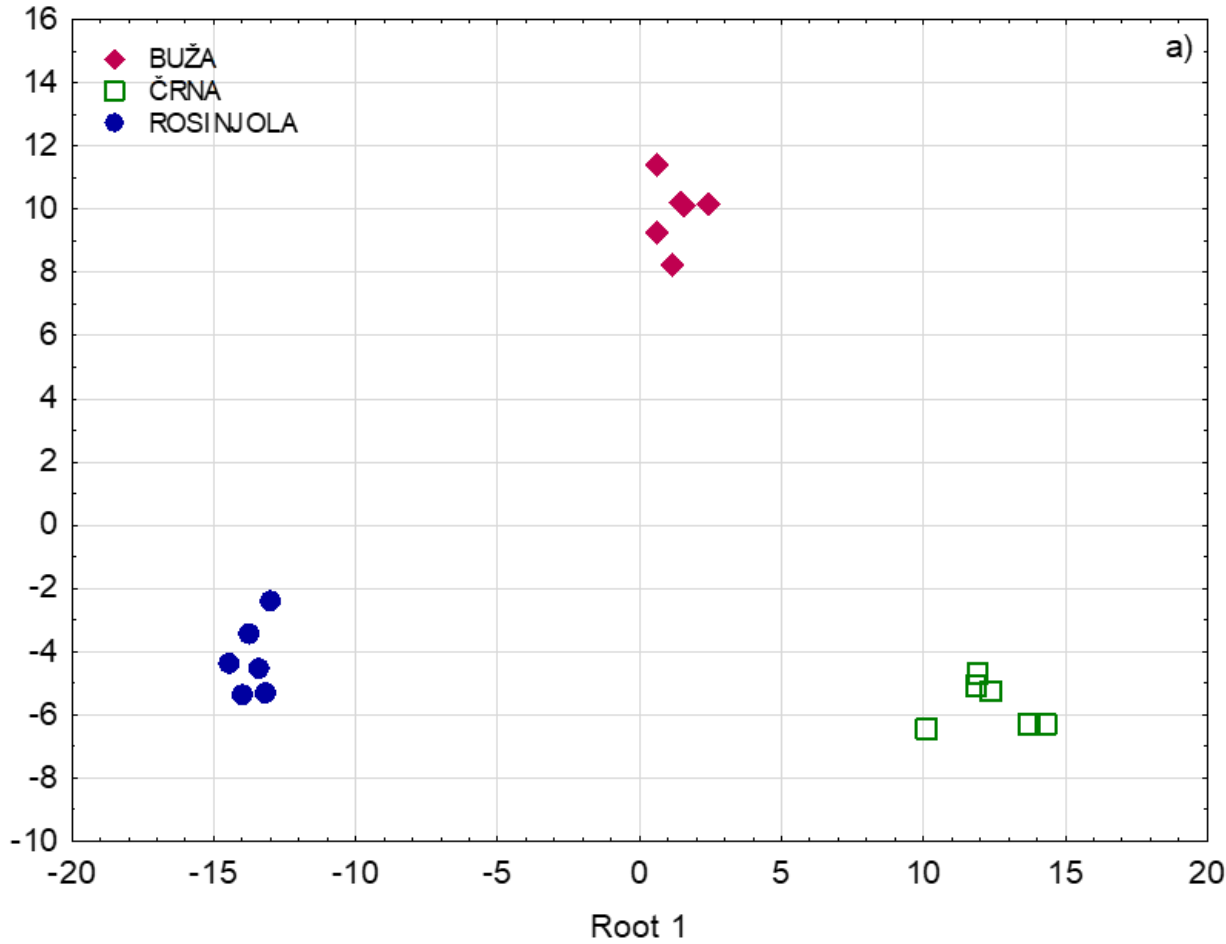


PCA

# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | sorta



- vrlo uspješan model za uspješnu klasifikaciju prema sorti, neovisno o zrelosti



1. %  $\beta$ -amirin

→ 88,9%

(→ 100% B i R)

2. % butirospermol

→ (100%)

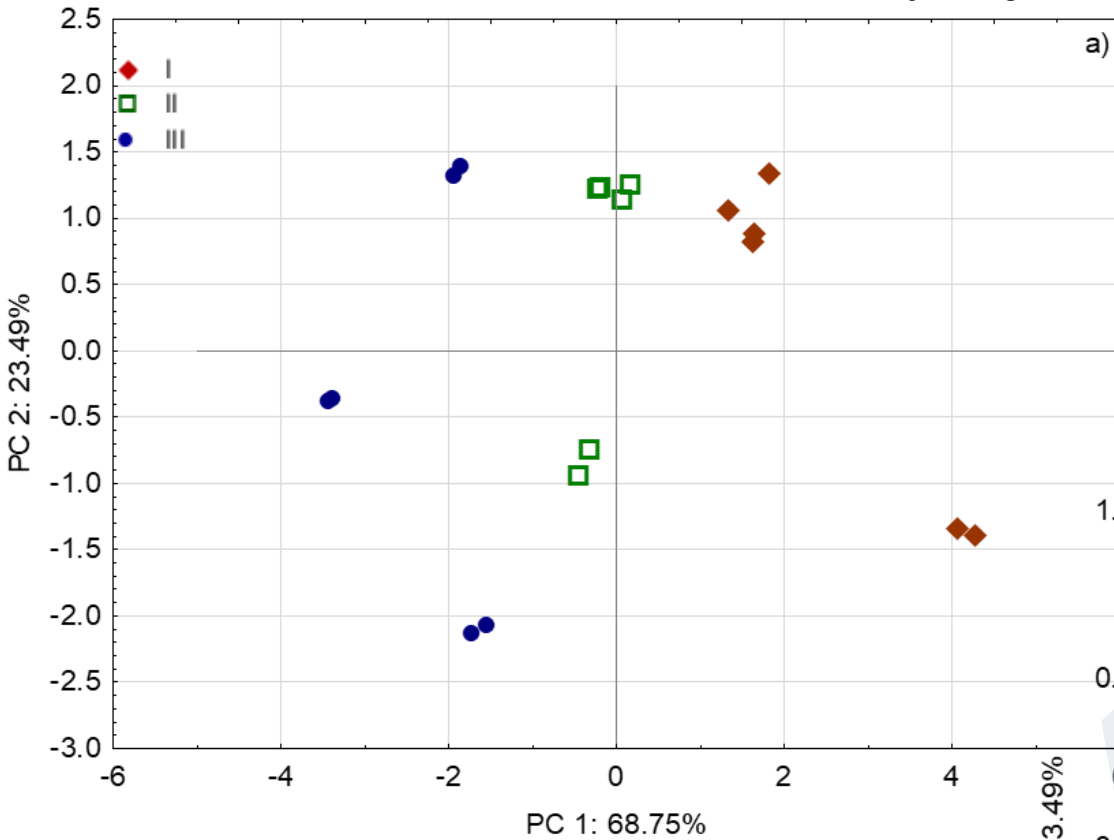
3. %  $\delta$ -amirin

4. % citrostadienol

5.  $\beta$ -amirin

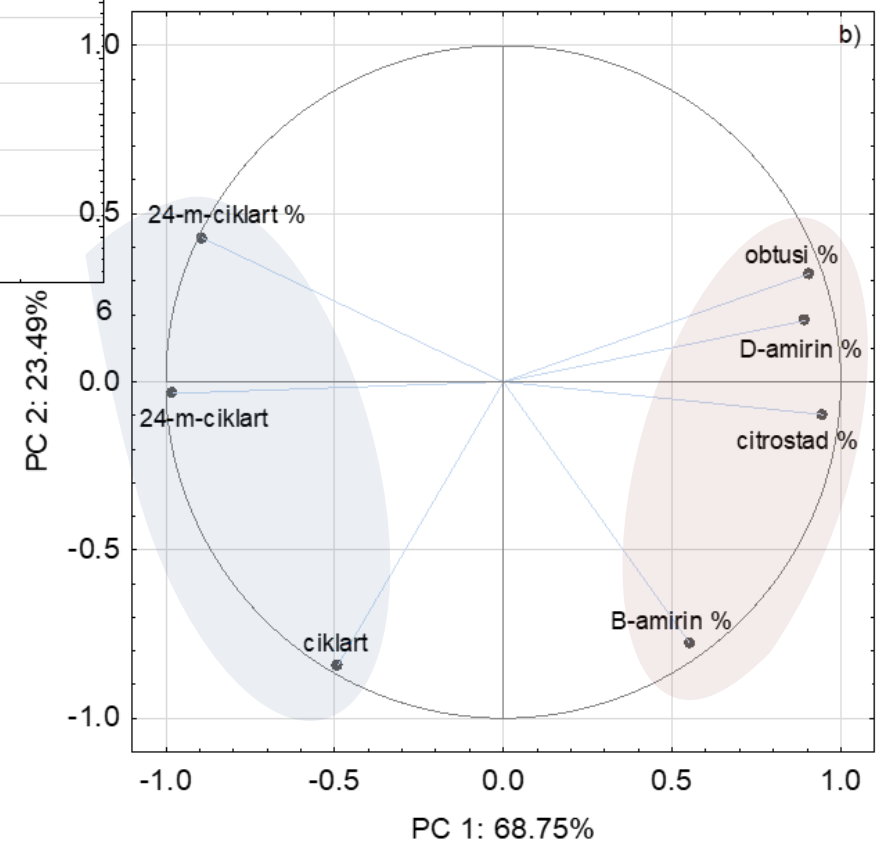
**LDA** • **100 %** ispravna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (5 varijabli od 16)

# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



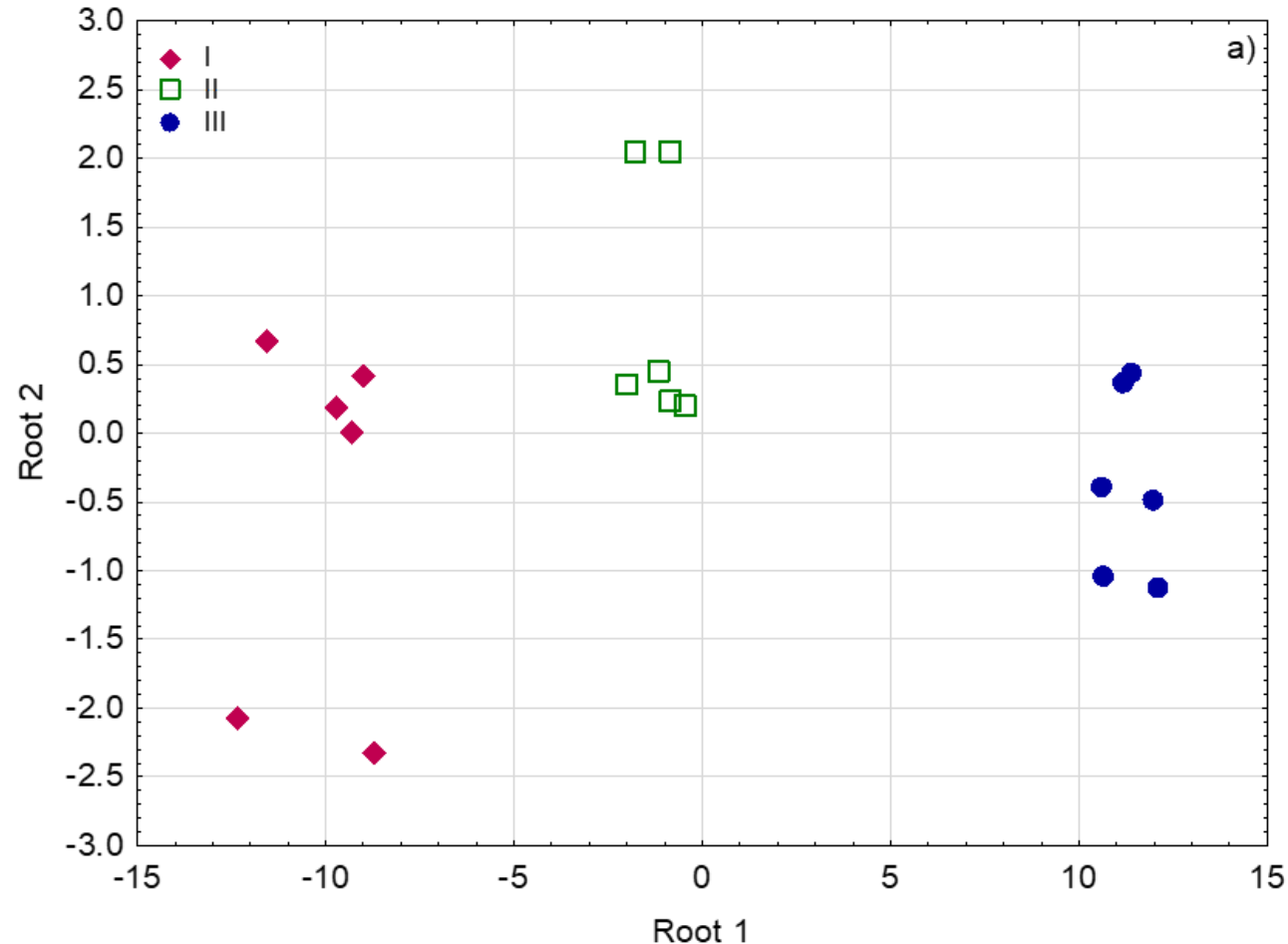
- relativno uspješno razdvajanje, (uzduž PC1; 7 varijabli)

PC1 + PC2 = 92 %



PCA

# TRITERPENSKI ALKOHOLI | svježa ulja | stupanj zrelosti



1. % obtusifoliol  
→ 83 %  
(→ 100% II)
2. %  $\delta$ -amirin
3. % butirospermol  
→ (100%)
4. citrostadienol
5. gramisterola + cikloeukalenola

**LDA** • 100 % ispravna klasifikacija svih 18 uzoraka svježih ulja (ukupno 16 varijabli)



**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
STEROLE I TRITERPENSKE DIOLE  
U SVJEŽIM I SKLADIŠTENIM ULJIMA**





# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije sterola i triterpenskih diola

**SMANJENJE uk.S**

*Thanh i sur. (2006.)*

$\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol

**POJAVA (III sklad.)**

$\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol

**SNIŽENJE (III sklad.)**

$\Delta^7$ -stigmastenol  
**POVEĆANJE (sklad.)**

*Abu-Alruz i sur. (2011.)*

Tretman	kolesterol	24-metilen-kolesterol	kampesterol	kampestanol	stigmasterol	$\Delta^7$ -kampesterol	$\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol	klerosterol	$\beta$ -sitosterol	sitostanol	$\Delta^5$ -avenasterol	$\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol	$\Delta^7$ -stigmastenol	$\Delta^7$ -avenasterol	eritrodol	uvaol	ukupni $\beta$ -sitosterol	UKUPNI STEROLI
	mg/100 g																	
<b>Buža I</b>																		
Mlado ulje	0,36 <sup>b</sup>	0,18 <sup>a</sup>	3,27 <sup>b</sup>	0,05	0,75	0,13	0,00	1,17	98,76 <sup>b</sup>	0,62 <sup>b</sup>	10,46	0,80	0,14 <sup>c</sup>	1,08	0,92	0,48	111,80 <sup>b</sup>	117,76 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	0,45 <sup>a</sup>	0,16 <sup>b</sup>	3,24 <sup>b</sup>	0,06	0,71	0,11	0,00	1,30	94,59 <sup>c</sup>	0,83 <sup>b</sup>	9,76	0,73	0,30 <sup>b</sup>	0,98	0,89	0,44	107,20 <sup>c</sup>	113,22 <sup>c</sup>
T hlad. / 1g	0,46 <sup>a</sup>	0,19 <sup>a</sup>	3,39 <sup>a</sup>	0,07	0,76	0,12	0,00	1,24	101,50 <sup>a</sup>	1,70 <sup>a</sup>	9,80	0,78	0,33 <sup>b</sup>	1,03	0,92	0,48	115,02 <sup>a</sup>	121,37 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	0,29 <sup>c</sup>	0,18 <sup>a</sup>	3,25 <sup>b</sup>	0,07	0,73	0,10	0,00	1,20	95,98 <sup>c</sup>	0,68 <sup>b</sup>	10,09	0,66	0,47 <sup>a</sup>	0,95	0,88	0,41	108,62 <sup>c</sup>	114,67 <sup>c</sup>
<b>Buža II</b>																		
Mlado ulje	0,36	0,37 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	0,05	1,37 <sup>a</sup>	0,14	0,00	1,63	117,66 <sup>a</sup>	0,76	16,39 <sup>a</sup>	1,02 <sup>a</sup>	0,10 <sup>b</sup>	1,00 <sup>b</sup>	1,26 <sup>a</sup>	0,46	137,45 <sup>a</sup>	144,98 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	0,46	0,37 <sup>a</sup>	4,03 <sup>b</sup>	0,10	1,32 <sup>a</sup>	0,15	0,00	1,51	113,63 <sup>b</sup>	1,76	14,83 <sup>b</sup>	0,84 <sup>b</sup>	0,30 <sup>a</sup>	1,06 <sup>b</sup>	1,23 <sup>a</sup>	0,58	132,57 <sup>b</sup>	140,35 <sup>b</sup>
T hlad. / 1g	0,41	0,40 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	0,09	1,32 <sup>a</sup>	0,16	0,00	1,40	117,14 <sup>a</sup>	1,57	15,75 <sup>ab</sup>	1,00 <sup>a</sup>	0,26 <sup>a</sup>	1,01 <sup>b</sup>	1,29 <sup>a</sup>	0,56	136,86 <sup>a</sup>	144,64 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	0,43	0,22 <sup>b</sup>	3,70 <sup>c</sup>	0,07	0,82 <sup>b</sup>	0,14	0,00	1,32	110,59 <sup>c</sup>	0,87	11,54 <sup>c</sup>	0,85 <sup>b</sup>	0,09 <sup>b</sup>	1,17 <sup>a</sup>	1,02 <sup>b</sup>	0,46	125,17 <sup>c</sup>	131,81 <sup>c</sup>
<b>Buža III</b>																		
Mlado ulje	0,34	0,31 <sup>b</sup>	3,62 <sup>a</sup>	0,04 <sup>b</sup>	2,44 <sup>a</sup>	0,14 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>	1,19	103,59 <sup>a</sup>	0,85	15,66 <sup>a</sup>	1,10 <sup>a</sup>	0,09 <sup>c</sup>	1,12	2,30 <sup>a</sup>	0,74 <sup>a</sup>	122,39 <sup>a</sup>	130,50 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	0,40	0,27 <sup>c</sup>	3,36 <sup>c</sup>	0,05 <sup>b</sup>	2,30 <sup>c</sup>	0,10 <sup>b</sup>	0,01 <sup>a</sup>	1,14	96,19 <sup>c</sup>	1,35	13,86 <sup>c</sup>	1,02 <sup>b</sup>	0,50 <sup>a</sup>	1,06	2,15 <sup>b</sup>	0,66 <sup>b</sup>	113,56 <sup>c</sup>	121,60 <sup>c</sup>
T hlad. / 1g	0,40	0,32 <sup>a</sup>	3,51 <sup>b</sup>	0,08 <sup>a</sup>	2,36 <sup>b</sup>	0,13 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>	1,61	99,80 <sup>b</sup>	0,93	15,07 <sup>b</sup>	0,92 <sup>c</sup>	0,38 <sup>b</sup>	1,04	2,23 <sup>ab</sup>	0,73 <sup>a</sup>	118,34 <sup>b</sup>	126,55 <sup>b</sup>
T zamrzav. / 1g	0,30	0,30 <sup>b</sup>	3,46 <sup>b</sup>	0,05 <sup>b</sup>	2,32 <sup>bc</sup>	0,14 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>	1,37	99,60 <sup>b</sup>	0,71	15,26 <sup>ab</sup>	0,88 <sup>c</sup>	0,39 <sup>b</sup>	1,06	2,16 <sup>b</sup>	0,74 <sup>a</sup>	117,82 <sup>b</sup>	125,83 <sup>b</sup>
<b>Črna I</b>																		
Mlado ulje	0,39 <sup>c</sup>	0,36 <sup>c</sup>	5,03 <sup>a</sup>	0,09	1,32 <sup>b</sup>	0,18	0,00	2,23	173,87 <sup>ab</sup>	1,42	21,34 <sup>b</sup>	1,71 <sup>a</sup>	0,28 <sup>c</sup>	1,17 <sup>a</sup>	1,04	0,84 <sup>a</sup>	200,57 <sup>ab</sup>	209,41 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	0,51 <sup>a</sup>	0,53 <sup>a</sup>	5,10 <sup>a</sup>	0,12	1,59 <sup>a</sup>	0,19	0,00	2,22	176,64 <sup>a</sup>	1,79	22,50 <sup>a</sup>	1,67 <sup>a</sup>	0,32 <sup>bc</sup>	1,07 <sup>b</sup>	0,80	0,81 <sup>ab</sup>	204,82 <sup>a</sup>	214,24 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	0,45 <sup>b</sup>	0,38 <sup>bc</sup>	4,82 <sup>b</sup>	0,12	1,27 <sup>c</sup>	0,16	0,00	2,14	163,61 <sup>c</sup>	1,23	20,18 <sup>c</sup>	1,44 <sup>b</sup>	0,40 <sup>b</sup>	1,06 <sup>b</sup>	0,96	0,72 <sup>c</sup>	188,61 <sup>c</sup>	197,27 <sup>c</sup>
T zamrzav. / 1g	0,33 <sup>d</sup>	0,39 <sup>b</sup>	4,99 <sup>ab</sup>	0,13	1,32 <sup>b</sup>	0,16	0,00	2,04	170,37 <sup>b</sup>	1,28	20,99 <sup>bc</sup>	1,47 <sup>b</sup>	0,55 <sup>a</sup>	1,08 <sup>b</sup>	0,99	0,73 <sup>bc</sup>	196,15 <sup>b</sup>	205,09 <sup>b</sup>
<b>Črna II</b>																		
Mlado ulje	0,33 <sup>c</sup>	0,50 <sup>a</sup>	5,37 <sup>a</sup>	0,06 <sup>c</sup>	1,70 <sup>a</sup>	0,17	0,00	2,33	188,13 <sup>a</sup>	1,29 <sup>b</sup>	24,62 <sup>a</sup>	1,84 <sup>a</sup>	0,29	1,07 <sup>b</sup>	1,02	0,79	218,22 <sup>a</sup>	227,70 <sup>a</sup>

Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenje utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ). Ukupni  $\beta$ -sitosterol:  $\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol, klerosterol,  $\beta$ -sitosterol, sitostanol,  $\Delta^5$ -avenasterol i  $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol.

# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije sterola i triterpenskih diola

$\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol

POJAVA (III sklad.)

$\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol

SNIŽENJE (III sklad.)

$\Delta^7$ -stigmastenol

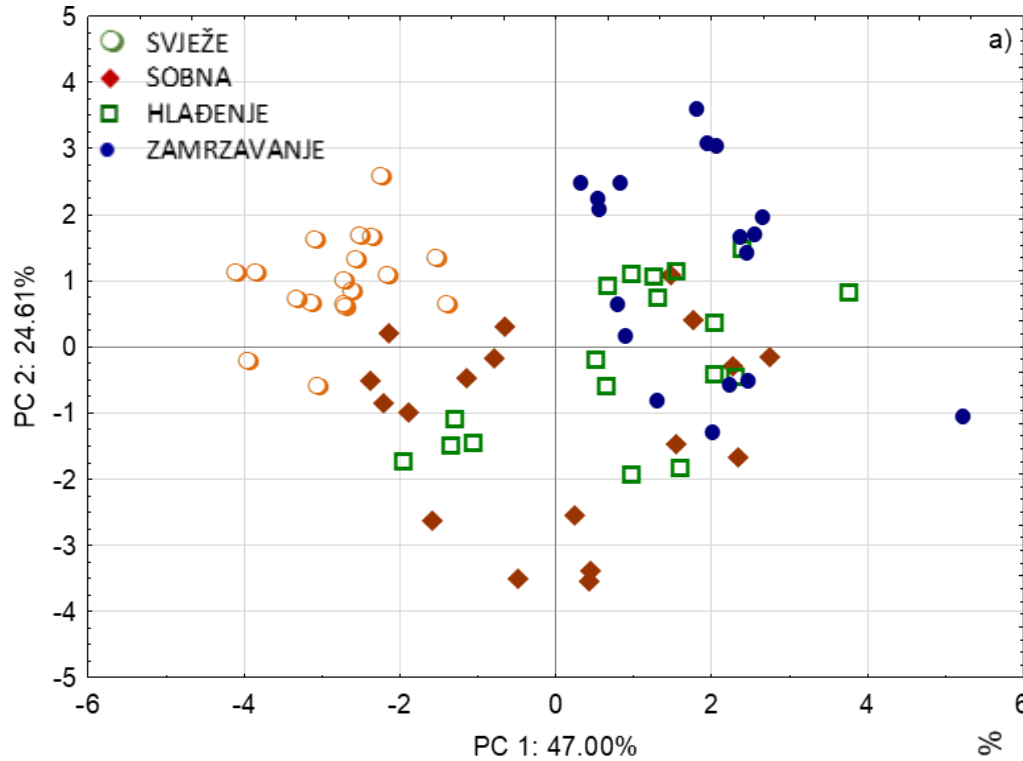
POVEĆANJE (sklad.)

SMANJENJE uk.S

sobna T / 1g	0,40 <sup>b</sup>	0,42 <sup>b</sup>	5,35 <sup>a</sup>	0,14 <sup>a</sup>	1,41 <sup>c</sup>	0,16	0,00	2,22	183,37 <sup>b</sup>	1,10 <sup>b</sup>	22,63 <sup>c</sup>	1,80 <sup>a</sup>	0,35	1,24 <sup>a</sup>	1,04 <sup>ab</sup>	0,84	211,12 <sup>b</sup>	220,58 <sup>b</sup>
T hlad. / 1g	0,46 <sup>a</sup>	0,54 <sup>a</sup>	5,13 <sup>b</sup>	0,13 <sup>a</sup>	1,64 <sup>b</sup>	0,12	0,00	3,23	178,53 <sup>c</sup>	1,27 <sup>b</sup>	23,33 <sup>b</sup>	1,49 <sup>b</sup>	0,33	1,00 <sup>c</sup>	0,92 <sup>c</sup>	0,78	207,85 <sup>bc</sup>	217,21 <sup>bc</sup>
T zamrzav. / 1g	0,35 <sup>bc</sup>	0,54 <sup>a</sup>	5,17 <sup>b</sup>	0,11 <sup>b</sup>	1,63 <sup>b</sup>	0,16	0,00	2,19	177,49 <sup>c</sup>	1,75 <sup>a</sup>	22,73 <sup>c</sup>	1,48 <sup>b</sup>	0,25	1,02 <sup>c</sup>	1,09 <sup>a</sup>	0,72	205,64 <sup>c</sup>	214,87 <sup>c</sup>
Črna III																		
Mlado ulje	0,37	0,54 <sup>c</sup>	5,13 <sup>b</sup>	0,04 <sup>b</sup>	1,66 <sup>b</sup>	0,17	0,00	2,09	171,92 <sup>a</sup>	0,87	22,12 <sup>a</sup>	1,63 <sup>a</sup>	0,26 <sup>c</sup>	0,95 <sup>ab</sup>	1,21	0,80 <sup>a</sup>	198,63 <sup>a</sup>	207,75 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	0,35	0,65 <sup>a</sup>	5,29 <sup>a</sup>	0,10 <sup>a</sup>	1,71 <sup>a</sup>	0,16	0,00	2,02	173,73 <sup>a</sup>	0,94	22,07 <sup>a</sup>	1,52 <sup>b</sup>	0,56 <sup>a</sup>	0,99 <sup>a</sup>	1,26	0,72 <sup>b</sup>	200,27 <sup>a</sup>	210,09 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	0,54	0,58 <sup>b</sup>	4,91 <sup>c</sup>	0,11 <sup>a</sup>	1,61 <sup>c</sup>	0,17	0,00	3,59	164,71 <sup>b</sup>	1,04	20,99 <sup>b</sup>	1,28 <sup>c</sup>	0,34 <sup>b</sup>	0,91 <sup>bc</sup>	1,16	0,66 <sup>b</sup>	191,61 <sup>b</sup>	200,78 <sup>b</sup>
T zamrzav. / 1g	0,32	0,59 <sup>b</sup>	4,94 <sup>c</sup>	0,08 <sup>a</sup>	1,62 <sup>c</sup>	0,13	0,00	1,88	163,31 <sup>b</sup>	1,49	20,19 <sup>c</sup>	1,13 <sup>d</sup>	0,36 <sup>b</sup>	0,87 <sup>c</sup>	1,24	0,67 <sup>b</sup>	188,01 <sup>c</sup>	196,92 <sup>c</sup>
Rosinjola I																		
Mlado ulje	0,39	0,14 <sup>b</sup>	5,24 <sup>a</sup>	0,14 <sup>a</sup>	1,02 <sup>ab</sup>	0,12	0,00	1,47	124,62 <sup>a</sup>	0,96	12,04	1,24	0,20	0,68 <sup>b</sup>	1,21	0,62 <sup>a</sup>	140,33 <sup>a</sup>	148,25 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	0,41	0,19 <sup>a</sup>	5,20 <sup>a</sup>	0,10 <sup>b</sup>	1,04 <sup>a</sup>	0,13	0,00	1,48	124,65 <sup>a</sup>	0,86	12,21	1,17	0,35	0,72 <sup>a</sup>	1,33	0,62 <sup>a</sup>	140,37 <sup>a</sup>	148,50 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	0,35	0,17 <sup>ab</sup>	4,96 <sup>b</sup>	0,10 <sup>b</sup>	0,98 <sup>bc</sup>	0,12	0,02	1,43	119,82 <sup>b</sup>	1,20	11,27	1,04	0,43	0,67 <sup>b</sup>	1,28	0,56 <sup>ab</sup>	134,78 <sup>b</sup>	142,57 <sup>b</sup>
T zamrzav. / 1g	0,45	0,17 <sup>ab</sup>	4,93 <sup>b</sup>	0,09 <sup>b</sup>	0,96 <sup>c</sup>	0,09	0,01	2,07	115,71 <sup>c</sup>	1,02	10,96	1,02	0,37	0,65 <sup>c</sup>	1,20	0,54 <sup>b</sup>	130,78 <sup>b</sup>	138,49 <sup>b</sup>
Rosinjola II																		
Mlado ulje	0,37	0,32	6,74	0,29	6,15 <sup>a</sup>	0,40	0,51	1,88	138,68 <sup>a</sup>	1,08	18,25 <sup>a</sup>	1,55	2,96 <sup>b</sup>	2,10 <sup>a</sup>	1,73 <sup>c</sup>	0,66	161,94 <sup>a</sup>	181,27 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	0,44	0,39	6,48	0,41	6,18 <sup>a</sup>	0,41	0,53	1,73	139,88 <sup>a</sup>	0,92	18,61 <sup>a</sup>	1,43	2,98 <sup>b</sup>	2,11 <sup>a</sup>	1,78 <sup>bc</sup>	0,66	163,09 <sup>a</sup>	182,48 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	0,32	0,39	6,45	0,45	6,15 <sup>a</sup>	0,38	0,56	1,85	137,96 <sup>a</sup>	0,91	18,43 <sup>a</sup>	1,37	3,11 <sup>a</sup>	2,13 <sup>a</sup>	1,99 <sup>a</sup>	0,65	161,07 <sup>a</sup>	180,45 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	0,35	0,36	6,32	0,43	5,82 <sup>b</sup>	0,38	0,52	1,74	134,16 <sup>b</sup>	1,06	17,39 <sup>b</sup>	1,31	2,91 <sup>b</sup>	1,98 <sup>b</sup>	1,82 <sup>b</sup>	0,58	156,19 <sup>b</sup>	174,74 <sup>b</sup>
Rosinjola III																		
Mlado ulje	0,32 <sup>b</sup>	0,37	4,70 <sup>b</sup>	0,08 <sup>b</sup>	4,32 <sup>b</sup>	0,16 <sup>b</sup>	0,00 <sup>c</sup>	1,62	115,39 <sup>b</sup>	0,67 <sup>b</sup>	21,24 <sup>a</sup>	1,28 <sup>a</sup>	0,20 <sup>d</sup>	0,82 <sup>b</sup>	1,92 <sup>b</sup>	0,63	140,21 <sup>a</sup>	151,18 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	0,49 <sup>a</sup>	0,39	5,24 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	4,94 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,31 <sup>a</sup>	1,92	118,16 <sup>a</sup>	1,55 <sup>a</sup>	16,92 <sup>d</sup>	1,26 <sup>b</sup>	1,75 <sup>a</sup>	1,50 <sup>a</sup>	1,60 <sup>c</sup>	0,60	140,11 <sup>a</sup>	154,99 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	0,31 <sup>b</sup>	0,45	4,57 <sup>c</sup>	0,07 <sup>b</sup>	4,24 <sup>c</sup>	0,15 <sup>b</sup>	0,00 <sup>c</sup>	1,35	113,99 <sup>b</sup>	0,69 <sup>b</sup>	20,82 <sup>b</sup>	1,01 <sup>c</sup>	0,60 <sup>b</sup>	0,80 <sup>bc</sup>	2,06 <sup>a</sup>	0,63	137,86 <sup>a</sup>	149,04 <sup>b</sup>
T zamrzav. / 1g	0,34 <sup>b</sup>	0,41	4,38 <sup>d</sup>	0,05 <sup>b</sup>	4,05 <sup>d</sup>	0,15 <sup>b</sup>	0,04 <sup>b</sup>	1,38	108,21 <sup>c</sup>	0,56 <sup>b</sup>	20,21 <sup>c</sup>	1,28 <sup>a</sup>	0,47 <sup>c</sup>	0,79 <sup>c</sup>	1,95 <sup>b</sup>	0,60	131,68 <sup>b</sup>	142,33 <sup>c</sup>

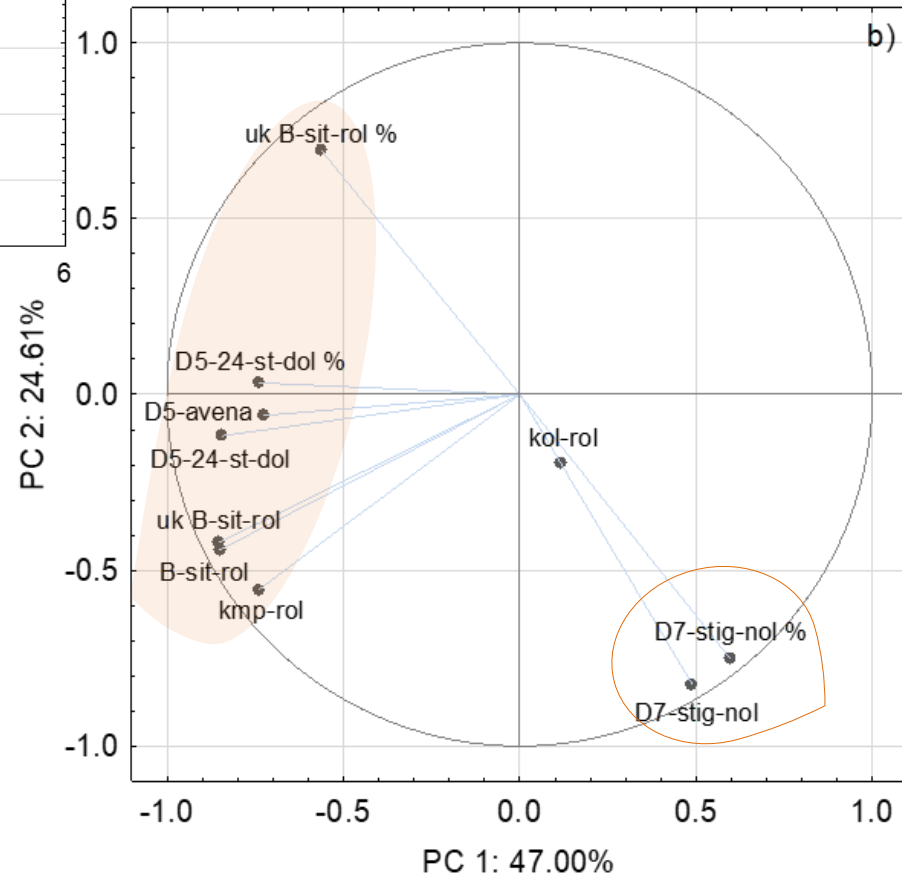
Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenje utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ). Ukupni  $\beta$ -sitosterol:  $\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol, klerosterol,  $\beta$ -sitosterol, sitostanol,  $\Delta^5$ -avenasterol i  $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol.

# STEROLI | svježa i sklad. ulja | skladištenje



PC1 + PC2 = 72 %

- razdvajanje na temelju uvjeta skladištenja nije dobro
- uzorci svježih ulja više izdvojeni



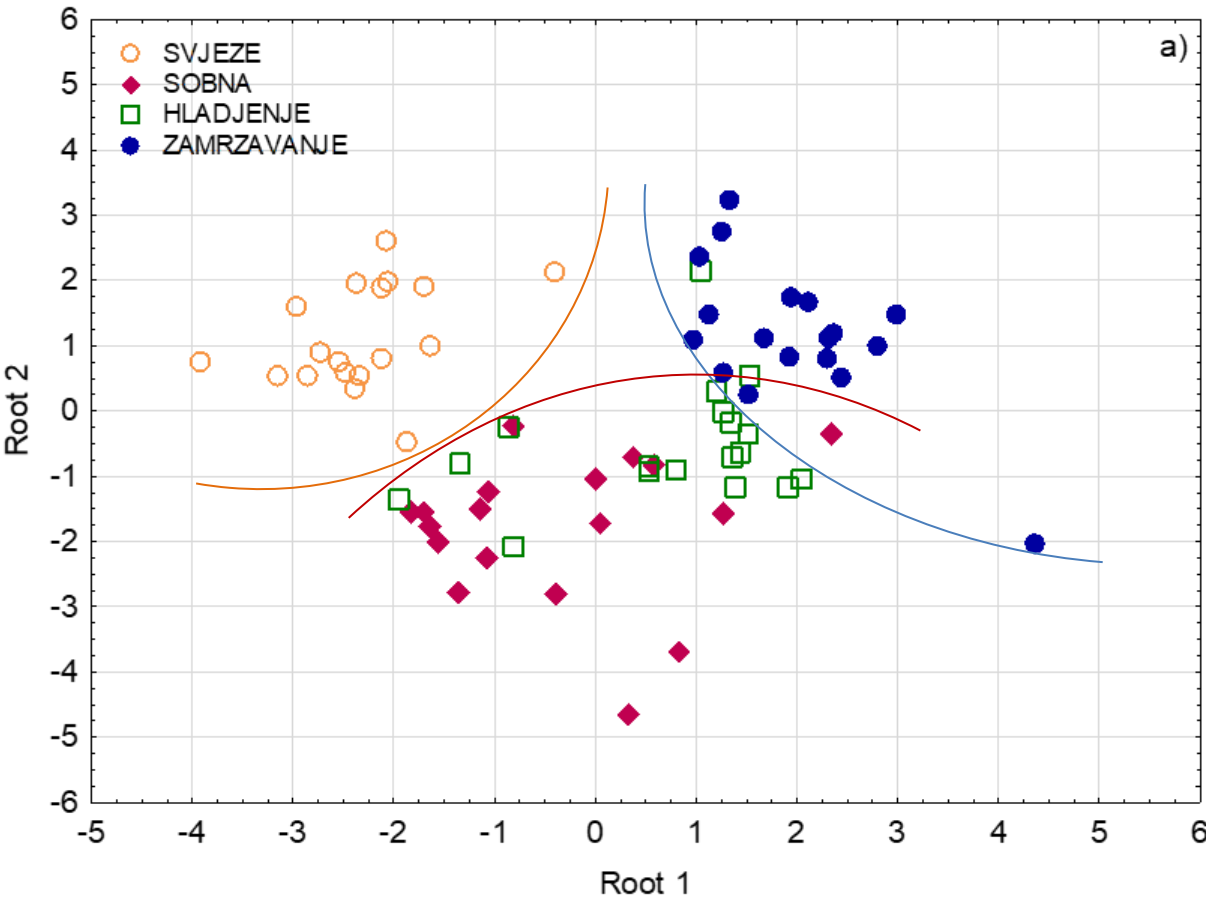
PCA

# STEROLI | svježa i sklad. ulja | skladištenje



- relativno dobro međusobno razdvajanje:

- svježih ulja,
- ulja usklad. na sob.  $T$  i
- ulja na  $T$  zamrz.



Izdvojeno 6 varijabli:

1.  $\Delta 5,24$ -stigmastadienol

→ 57 %

(100% svježih ulja;  
100 % ulja na  $-20^{\circ}\text{C}$ )

2. – 6. varijabla

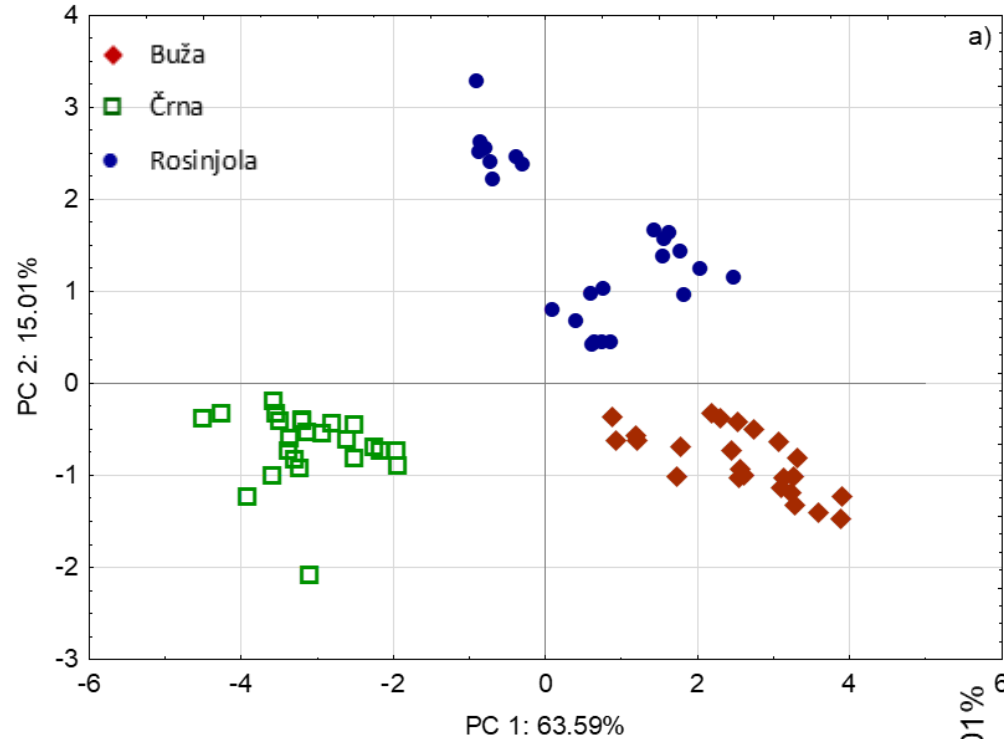
→ 86 %

**LDA** • 86 % ispravna klasifikacija (18 svj.+54 sklad = 72 uzoraka ulja; 34 varijable)

# STEROLI | svježā i sklad. ulja | sorta



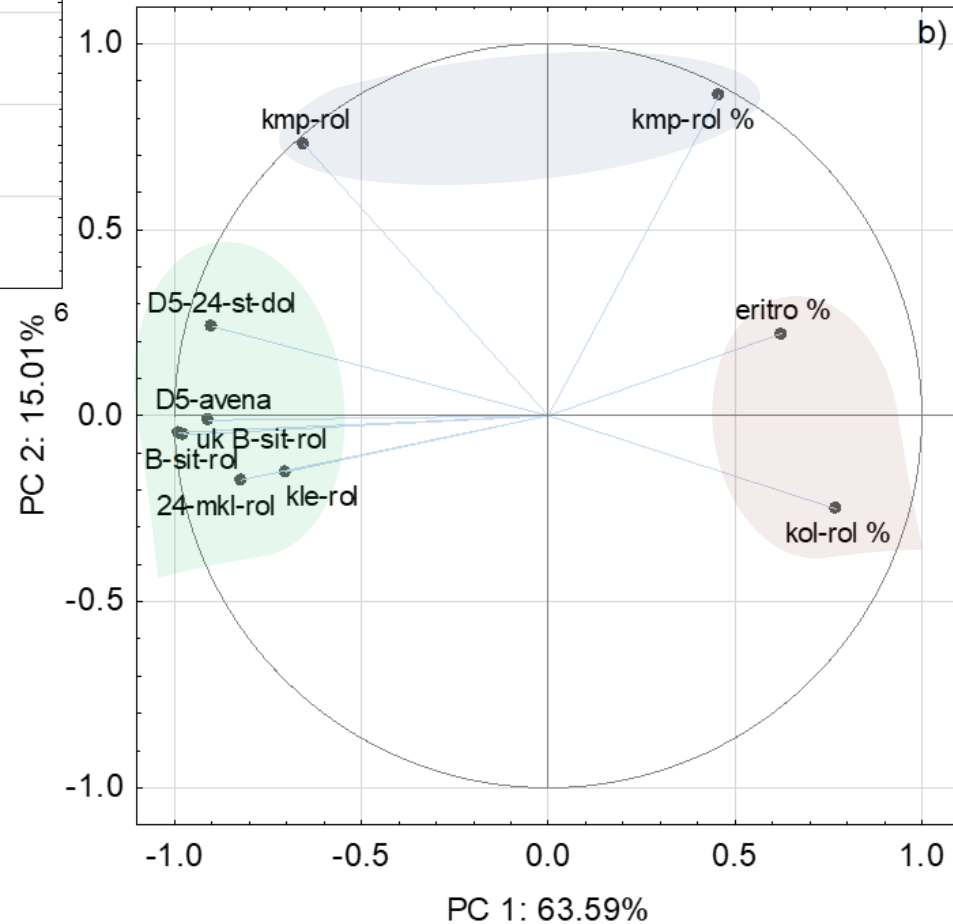
- relativno uspješno razdvajanje
- 2 manje, a svih ostalih 10 varijabli iste kao kod svježih ulja



PC1 + PC2 = 79 %

„Promjene tijekom starenja ulja nisu značajnije utjecale na potencijal sterola kao pokazatelja sortnog podrijetla.”

PCA



# STEROLI | svježa i sklad. ulja | sorta

„Rezultat LDA gdje je sorta odabrana kao grupirajući faktor postigao je 100% točnu klasifikaciju maslinovih ulja na osnovi sorte neovisno o stupnju zrelosti i vremenu, odnosno temperaturi skladištenja.“



Iste tri varijable kao u setu svježih ulja:

1.  $\beta$ -sit-rol

→ 90% (100% Č)

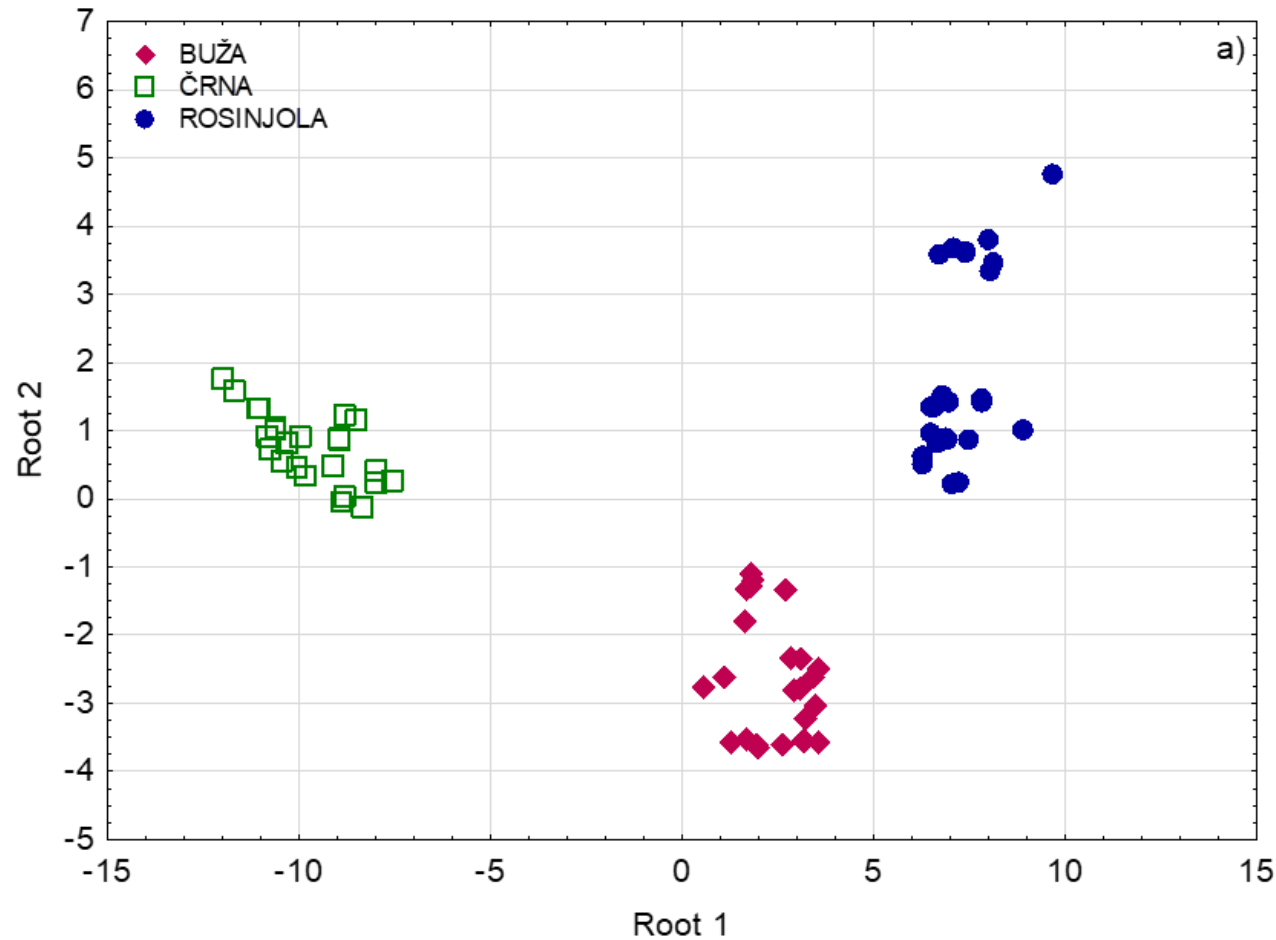
2. % kmp-rol

→ (100% B)

3.  $\Delta^5$ -avena

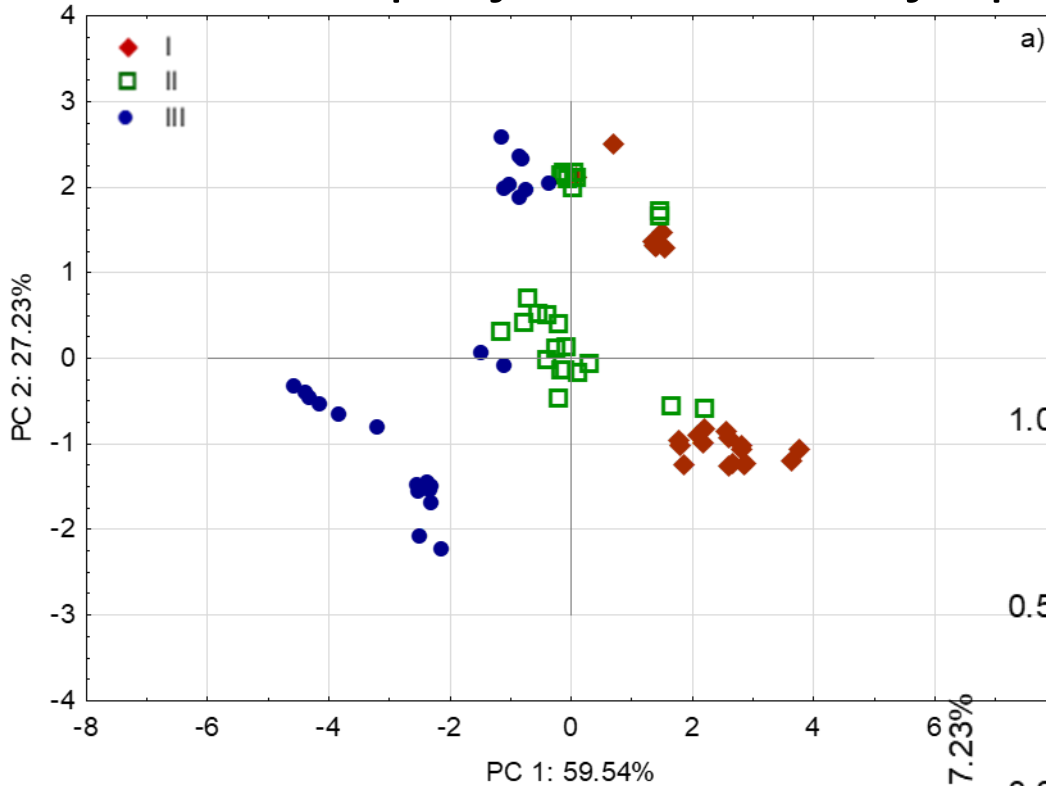
→ 100%

(osim c umjesto %  $\Delta^5$ -avena)

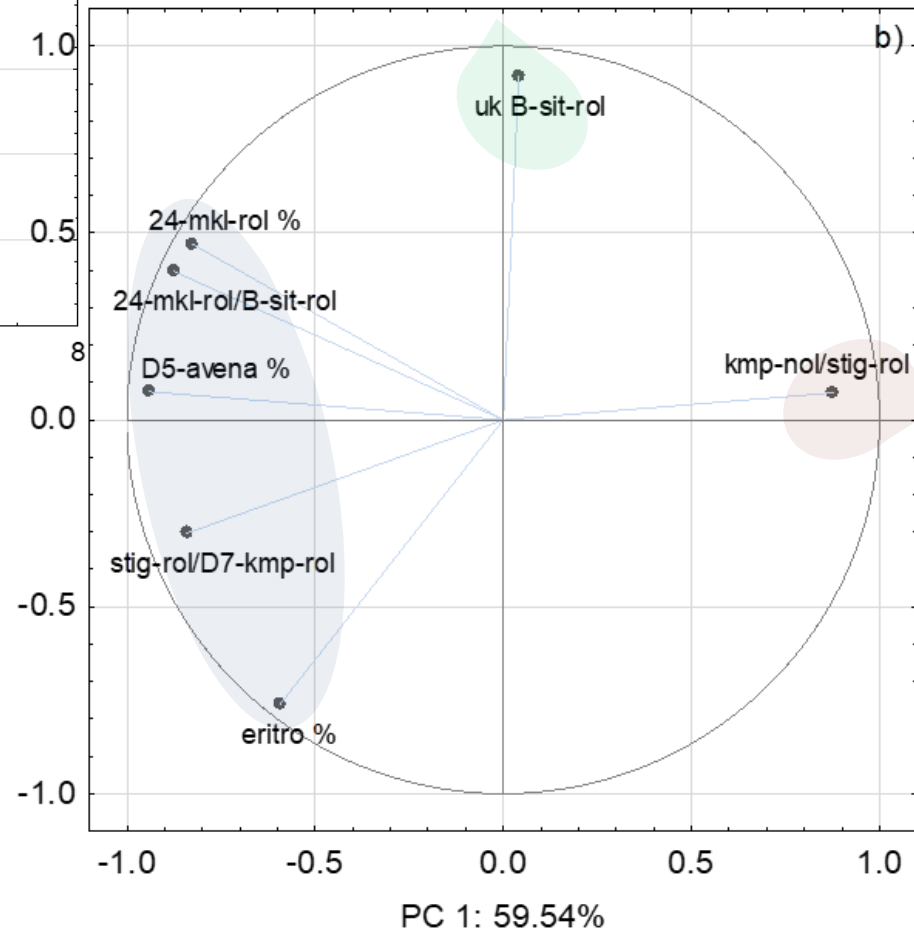


**LDA** • 100 % točna klasifikacija (18 svj.+54 sklad = 72 uzoraka ulja; 34 varijable)

# STEROLI | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti



- nepotpuno razdvajanje (7 varijabli); rasap vj. kao posljedica utjecaja sorte



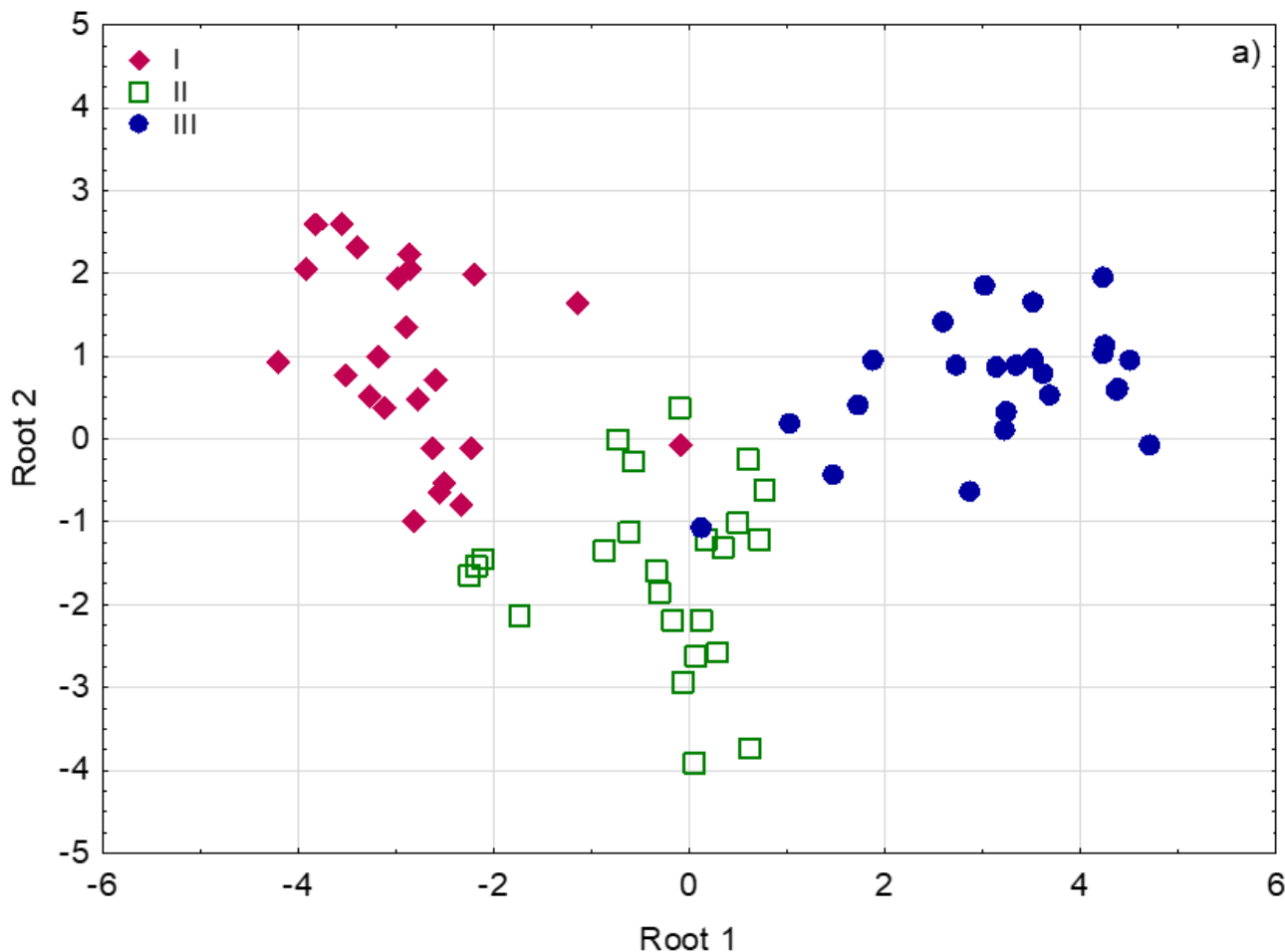
PC1 + PC2 = 87 %

UVEDENE NOVE VARIJABLE:

- 24-mkl-rol/B-sit-rol
- stig-rol/D7-kmp-rol
- kmp-nol/stig-rol

PCA

# STEROLI | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti







**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
ALIFATSKE ALKOHOLE  
U SVJEŽIM I SKLADIŠTENIM ULJIMA**



# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije i % alifatskih alkohola

**SMANJENJE:** oksidacija; esterifikacija s MK u voskove (*Mariani i Venturini, 2006.*).

**POVEĆANJE:** razgradnja duljih MK (*Caradec i sur., 2004.*); ili hidroliza voskova (*Mariani i sur., 2018.*)

## PCA analiza – neuspješno razdvajanje s obz. na tretmane skladištenja

Tretman	decosanol	tricosanol	tetracosanol	pentacosanol	hexacosanol	heptacosanol	octacosanol	UKUPNI ALIFATSKI	decosanol	tricosanol	tetracosanol	pentacosanol	hexacosanol	heptacosanol	octacosanol
	mg/100 g								%						
<b>Buža I</b>															
Mlado ulje	1,24	0,20	2,35	0,26	3,53	0,19	1,50	9,27	13,49	2,12	<sup>a</sup> 25,36	2,80	38,09	2,01	16,13
sobna T / 1g	1,12	0,16	2,16	0,18	3,18	0,15	1,41	8,36	13,39	1,97	<sup>b</sup> 25,78	2,19	38,06	1,75	16,88
T hlad. / 1g	1,21	0,16	2,30	0,26	3,38	0,17	1,42	8,90	13,55	1,83	<sup>b</sup> 25,83	2,91	38,02	1,86	16,01
T zamrzav. / 1g	1,21	0,18	2,34	0,25	3,49	0,21	1,45	9,14	13,23	1,96	<sup>b</sup> 25,67	2,75	38,17	2,32	15,91
<b>Buža II</b>															
Mlado ulje	1,66	0,19	2,13	0,21	2,83	0,15	1,26	8,43	19,74	2,23	25,22	2,47	33,56	1,82	14,96
sobna T / 1g	1,55	0,19	2,01	0,21	2,68	0,13	1,17	7,93	19,53	2,33	25,33	2,60	33,84	1,64	14,72
T hlad. / 1g	1,63	0,19	2,12	0,22	2,86	0,15	1,26	8,43	19,31	2,24	25,22	2,56	33,92	1,83	14,92
T zamrzav. / 1g	1,70	0,18	2,19	0,23	2,88	0,14	1,21	8,53	19,95	2,17	25,68	2,65	33,75	1,67	14,13
<b>Buža III</b>															
Mlado ulje	2,17 <sup>a</sup>	0,20 <sup>b</sup>	2,92 <sup>a</sup>	0,24 <sup>ab</sup>	3,68 <sup>a</sup>	0,20	1,45	10,86 <sup>a</sup>	20,03	1,87 <sup>b</sup>	26,87 <sup>b</sup>	2,19 <sup>a</sup>	33,84	1,88	13,33
sobna T / 1g	2,11 <sup>a</sup>	0,27 <sup>a</sup>	3,00 <sup>a</sup>	0,19 <sup>c</sup>	3,44 <sup>ab</sup>	0,19	1,31	10,52 <sup>a</sup>	20,10	2,60 <sup>a</sup>	28,50 <sup>a</sup>	1,83 <sup>b</sup>	32,71	1,80	12,46
T hlad. / 1g	2,18 <sup>a</sup>	0,20 <sup>b</sup>	2,93 <sup>a</sup>	0,27 <sup>a</sup>	3,71 <sup>a</sup>	0,19	1,54	11,01 <sup>a</sup>	19,84	1,77 <sup>b</sup>	26,64 <sup>b</sup>	2,41 <sup>a</sup>	33,65	1,69	14,01
T zamrzav. / 1g	1,95 <sup>b</sup>	0,18 <sup>b</sup>	2,51 <sup>b</sup>	0,21 <sup>bc</sup>	3,07 <sup>b</sup>	0,15	1,19 <sup>c</sup>	9,26 <sup>b</sup>	21,08	1,92 <sup>b</sup>	27,12 <sup>b</sup>	2,22 <sup>a</sup>	33,19	1,67	12,80
<b>Črna I</b>															
Mlado ulje	0,96 <sup>b</sup>	0,17	2,11 <sup>a</sup>	0,37	4,72 <sup>a</sup>	0,25	1,97	10,54 <sup>a</sup>	9,09 <sup>b</sup>	1,57	20,04 <sup>b</sup>	3,54	44,74 <sup>a</sup>	2,39	18,63 <sup>a</sup>
sobna T / 1g	1,08 <sup>a</sup>	0,14	1,83 <sup>c</sup>	0,33	4,11 <sup>bc</sup>	0,18	1,64 <sup>c</sup>	9,31 <sup>b</sup>	11,63 <sup>a</sup>	1,47	19,66 <sup>c</sup>	3,54	44,14 <sup>b</sup>	1,92	17,65 <sup>b</sup>
T hlad. / 1g	0,88 <sup>c</sup>	0,14	1,97 <sup>b</sup>	0,34	4,01 <sup>c</sup>	0,21	1,70 <sup>b</sup>	9,24 <sup>b</sup>	9,47 <sup>b</sup>	1,50	21,32 <sup>a</sup>	3,67	43,39 <sup>c</sup>	2,26	18,40 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	0,85 <sup>c</sup>	0,13	1,96 <sup>b</sup>	0,36	4,41 <sup>ab</sup>	0,25	1,86 <sup>ab</sup>	9,83 <sup>ab</sup>	8,69 <sup>b</sup>	1,32	19,90 <sup>bc</sup>	3,70	44,82 <sup>a</sup>	2,54	18,93 <sup>a</sup>
<b>Črna II</b>															

Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenja utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ).

# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije sterola i triterpenskih diola

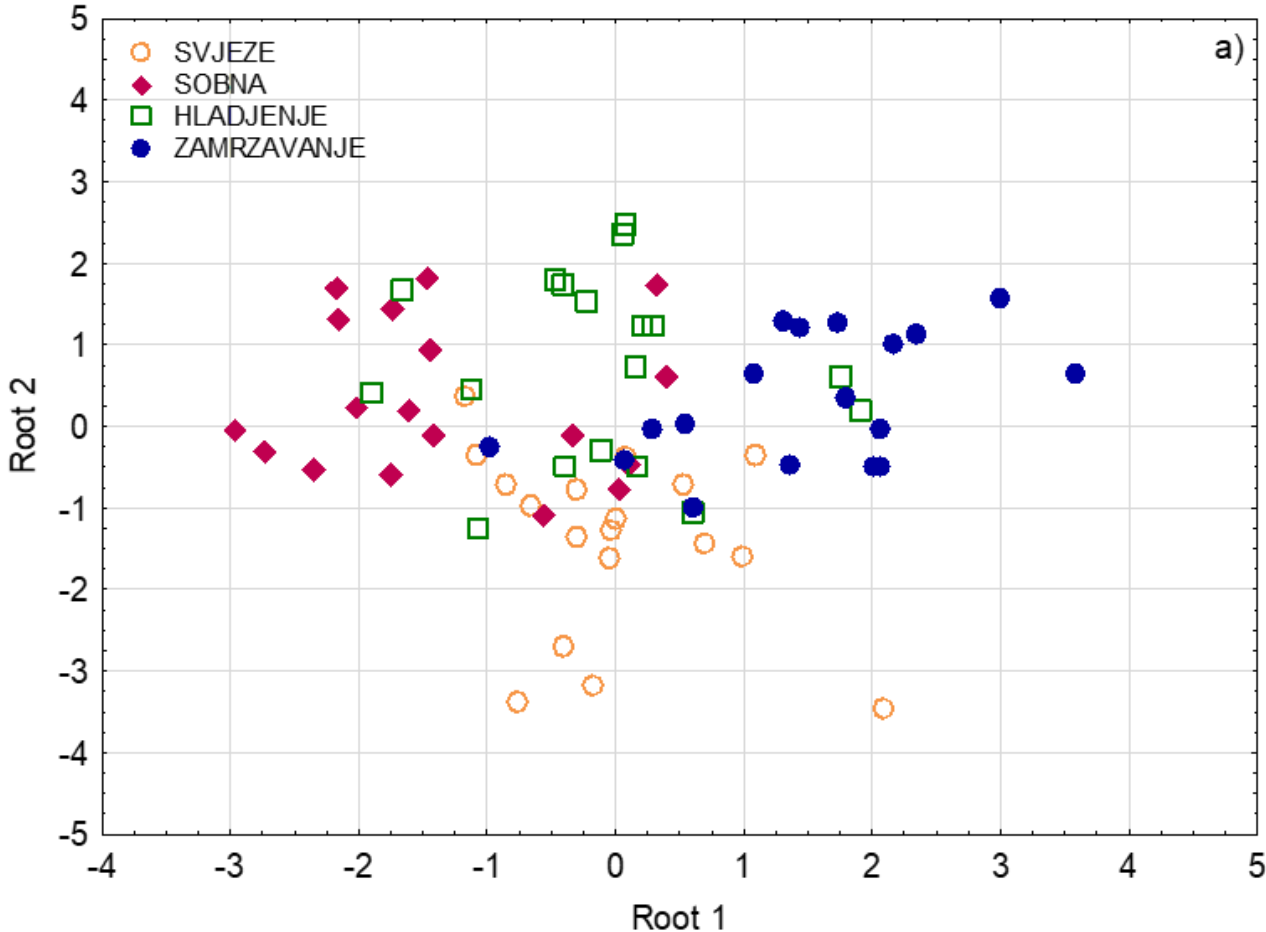
**SMANJENJE:** oksidacija; esterifikacija s MK u voskove (*Mariani i Venturini, 2006.*).

**POVEĆANJE:** razgradnja duljih MK (*Caradec i sur., 2004.*); ili hidroliza voskova (*Mariani i sur., 2018.*)

**PCA analiza** – neuspješno razdvajanje s obz. na tretmane skladištenja

Mlado ulje	1,03	0,15	1,85	b 0,32	4,30	b 0,22	ab 1,60	b 9,48	b	10,92	a 1,59	19,57	3,42	45,33	2,30	16,89	
sobna T / 1g	0,96	0,17	2,16	a 0,38	4,63	a 0,26	a 1,92	a 10,47	a	9,19	b 1,57	20,58	3,61	44,15	2,43	18,29	
T hlad. / 1g	1,03	0,13	1,83	b 0,32	4,16	b 0,18	b 1,60	b 9,20	b	11,10	a 1,38	19,78	3,44	45,02	1,93	17,36	
T zamrzav. / 1g	1,03	0,15	1,83	b 0,32	4,15	b 0,19	b 1,55	b 9,23	b	11,15	a 1,60	19,87	3,50	44,97	2,08	16,83	
<b>Črna III</b>																	
Mlado ulje	1,45	0,18	2,20	b 0,28	3,76	0,18	1,47	9,52	a	15,21	1,87	23,11	2,94	39,51	1,89	15,46	
sobna T / 1g	1,49	0,19	2,32	a 0,30	3,71	0,17	1,49	9,66	a	15,39	1,99	24,01	3,05	38,36	1,79	15,41	
T hlad. / 1g	1,50	0,18	2,16	bc 0,28	3,75	0,20	1,52	9,60	a	15,63	1,86	22,51	2,95	39,08	2,11	15,87	
T zamrzav. / 1g	1,50	0,17	2,10	c 0,27	3,60	0,17	1,40	9,21	b	16,30	1,87	22,81	2,95	39,05	1,81	15,21	
<b>Rosinjola I</b>																	
Mlado ulje	0,50	a 0,11	a 1,75	0,36	5,79	0,35	a 2,69	ab 11,54	a	4,36	0,93	a 15,13	ab 3,08	50,20	ab 3,01	23,28	b
sobna T / 1g	0,51	a 0,11	a 1,74	0,37	5,77	0,36	a 2,76	a 11,62	a	4,39	0,95	a 14,93	b 3,19	49,69	b 3,09	23,76	a
T hlad. / 1g	0,46	b 0,07	c 1,64	0,32	5,50	0,32	b 2,59	bc 10,90	b	4,21	0,68	b 15,04	b 2,93	50,50	a 2,89	23,75	a
T zamrzav. / 1g	0,47	b 0,09	b 1,64	0,33	5,40	0,31	b 2,48	c 10,73	b	4,39	0,87	a 15,31	a 3,04	50,33	a 2,90	23,16	b
<b>Rosinjola II</b>																	
Mlado ulje	2,28	ab 0,27	4,01	a 0,36	5,25	a 0,28	2,27	14,73	a	15,63	1,85	27,28	2,42	35,54	1,92	15,37	
sobna T / 1g	2,16	bc 0,25	3,63	b 0,32	4,78	b 0,26	2,11	13,52	b	15,98	1,85	26,87	2,39	35,34	1,94	15,63	
T hlad. / 1g	2,30	a 0,26	3,87	a 0,38	5,04	ab 0,27	2,17	14,28	ab	16,11	1,84	27,07	2,64	35,30	1,89	15,15	
T zamrzav. / 1g	2,04	c 0,22	3,31	c 0,30	4,21	c 0,23	1,79	12,10	c	16,86	1,84	27,32	2,49	34,77	1,90	14,84	
<b>Rosinjola III</b>																	
Mlado ulje	1,93	b 0,23	3,71	a 0,28	b 3,70	b 0,22	b 1,46	b 11,53	b	16,73	2,02	a 32,15	a 2,42	32,06	b 1,94	a 12,69	b
sobna T / 1g	2,03	a 0,22	3,66	a 0,31	a 4,43	a 0,25	a 1,90	a 12,80	a	15,86	1,69	b 28,58	b 2,42	34,61	a 1,99	a 14,85	a
T hlad. / 1g	1,95	b 0,23	3,78	a 0,28	b 3,76	b 0,20	bc 1,49	b 11,70	b	16,66	1,96	a 32,33	a 2,43	32,14	b 1,72	b 12,76	b
T zamrzav. / 1g	1,86	c 0,21	3,47	b 0,26	c 3,39	c 0,19	c 1,35	c 10,74	c	17,35	2,00	a 32,35	a 2,41	31,59	b 1,76	b 12,54	b

Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenje utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ).

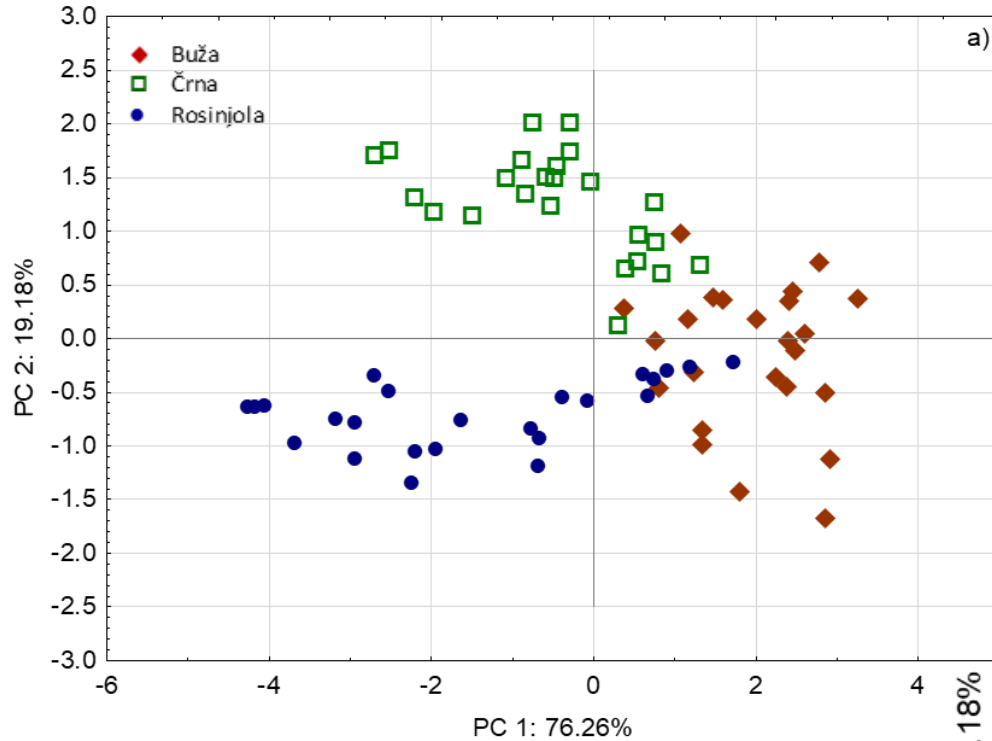
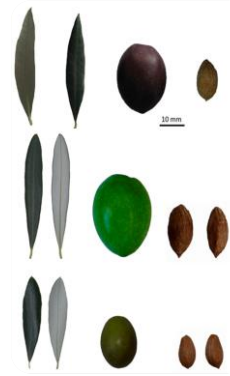


- 13 varijabli  
→ nepotpuno  
razdvajanje na  
osnovi uvjeta  
skladištenja

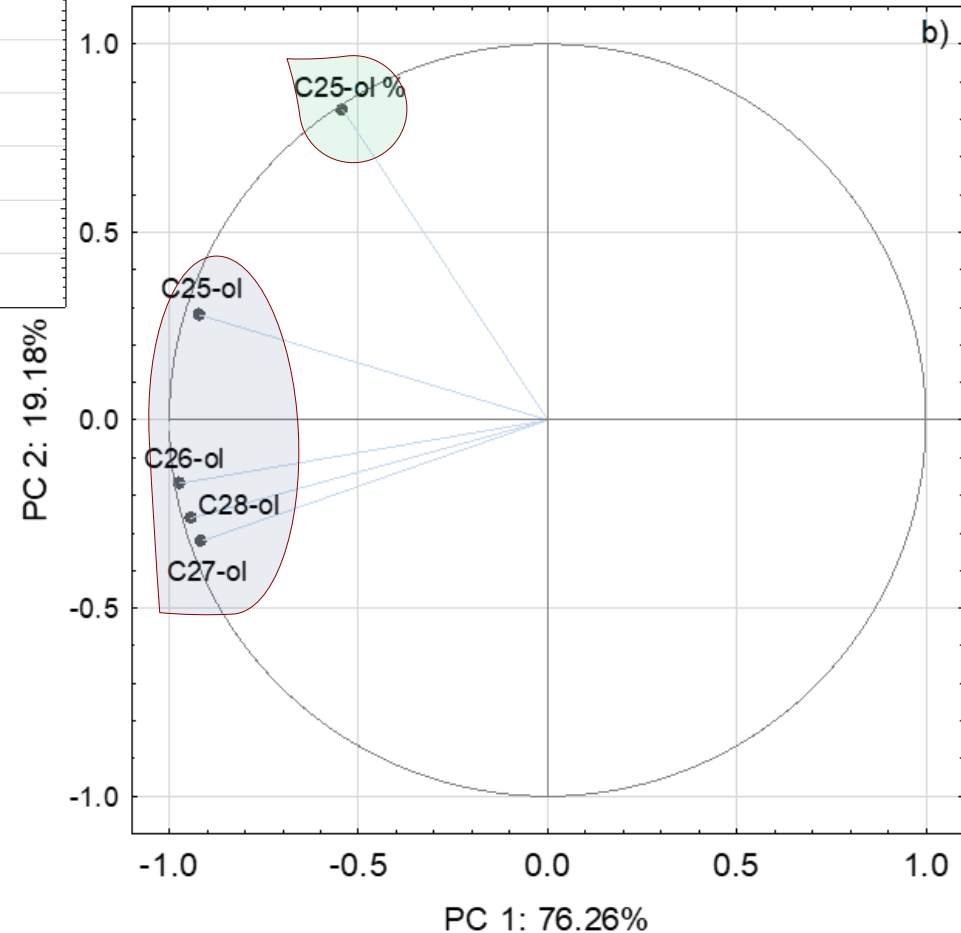
## LDA

- samo 78 % točna klasifikacija (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uz.; 14 varijabli)

# ALIFATSKI A. | svježa i sklad. ulja | sorta



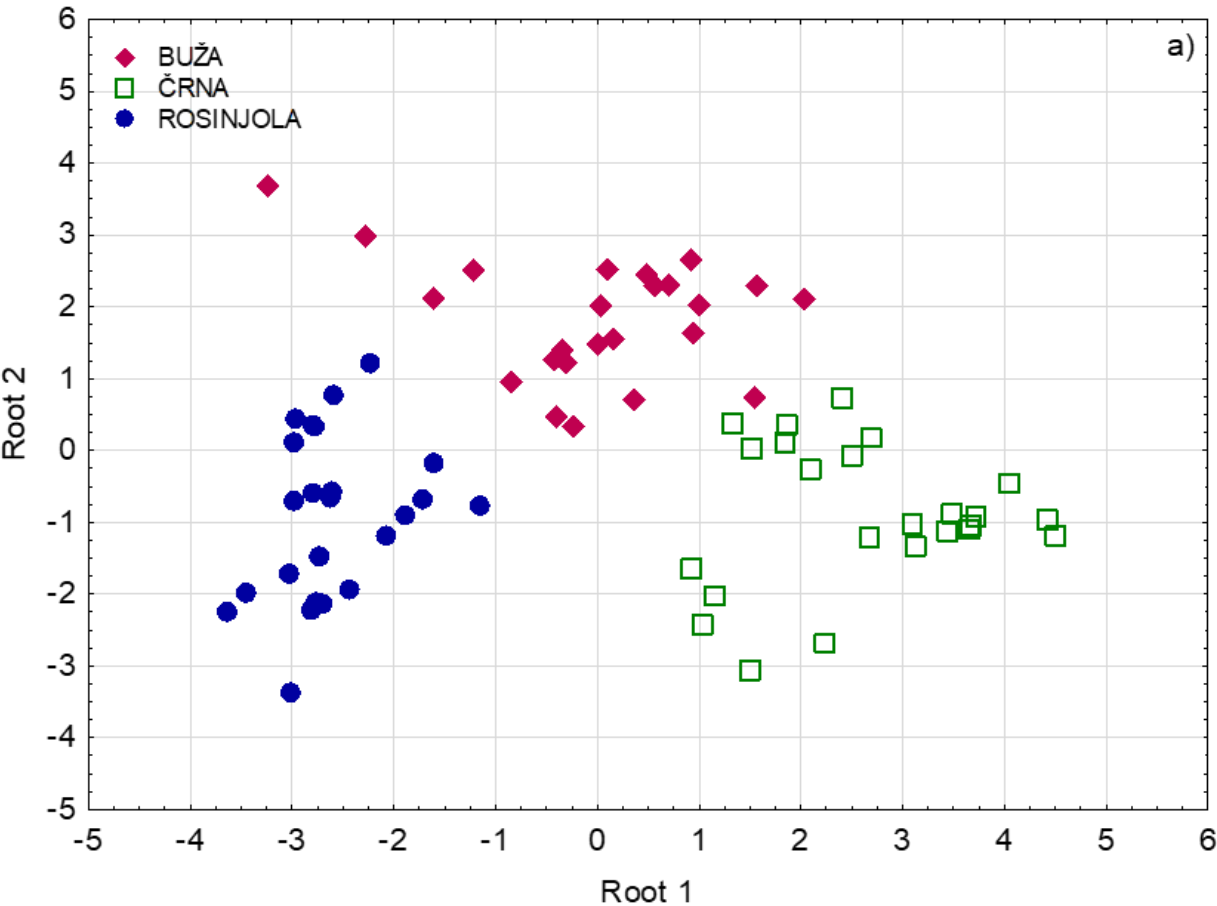
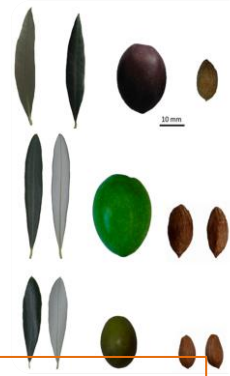
- relativno uspješno, iako nepotpuno razdvajanje
- 3/5 varijabli iz svj. uzoraka:  
**c i % C 25; c C27**



PC1 + PC2 = 95 %

PCA

# ALIFATSKI A. | svježa i sklad. ulja | sorta



- 3/4 varijable prepoznatih u svj. uljima

1. C 25

2. % C 25

→ 90 % Č

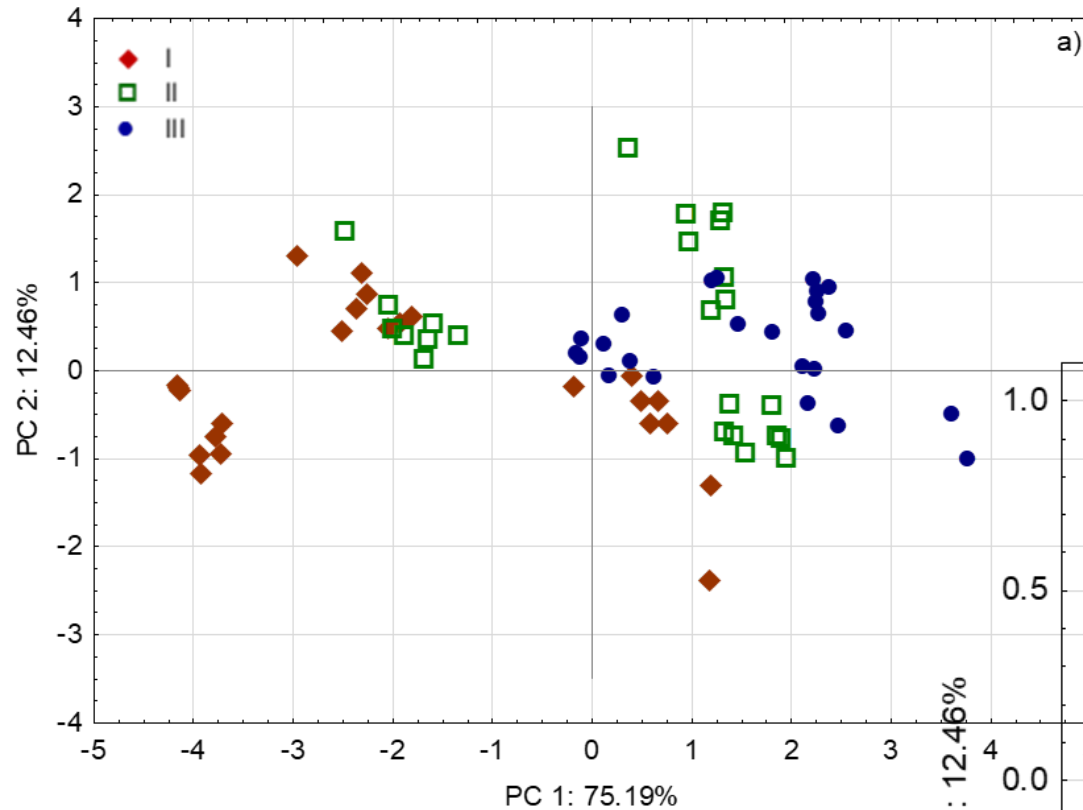
3. C 22

4. % C 26

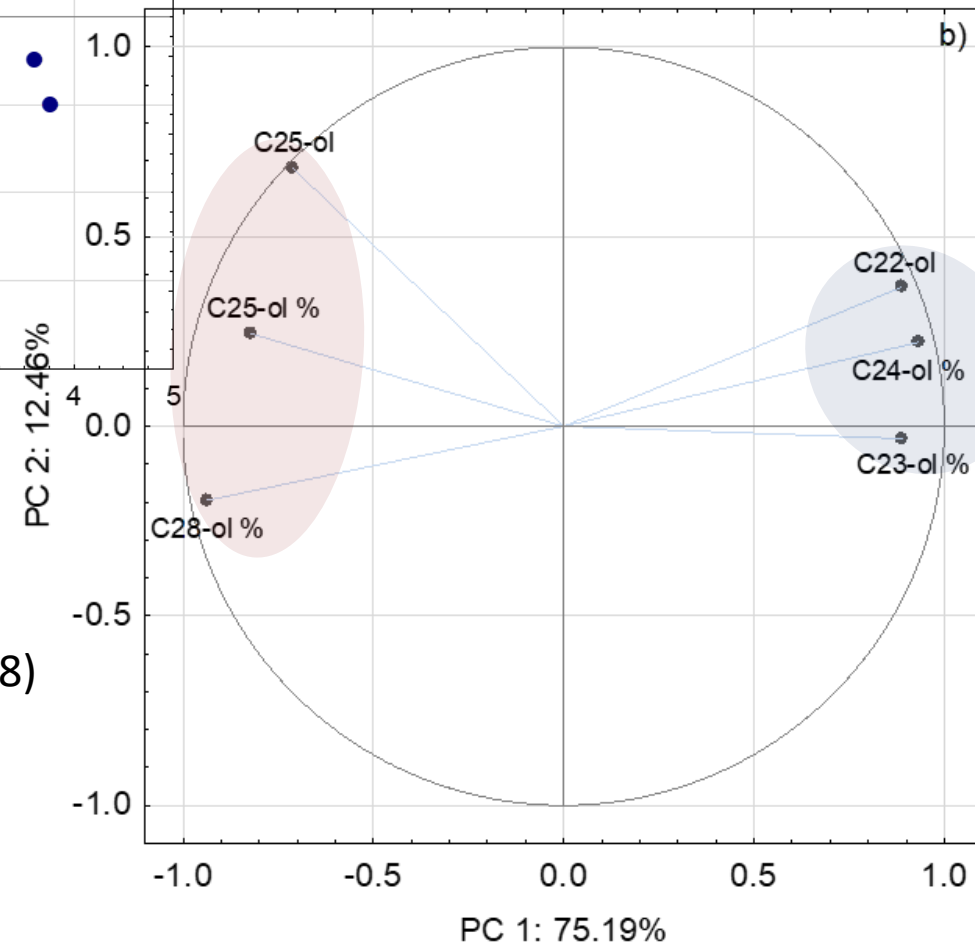
→ (100%)

**LDA** • 100 % točna klasifikacija na osnovi sorte (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uz.; 14 varijabli)

# ALIFATSKI A. | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti



- slabo razdvajanje (6 varijabli)
- gubitak dijela informacija o stupnju zrelosti sadržanih u sastavu AA



PC1 + PC2 = 88 %

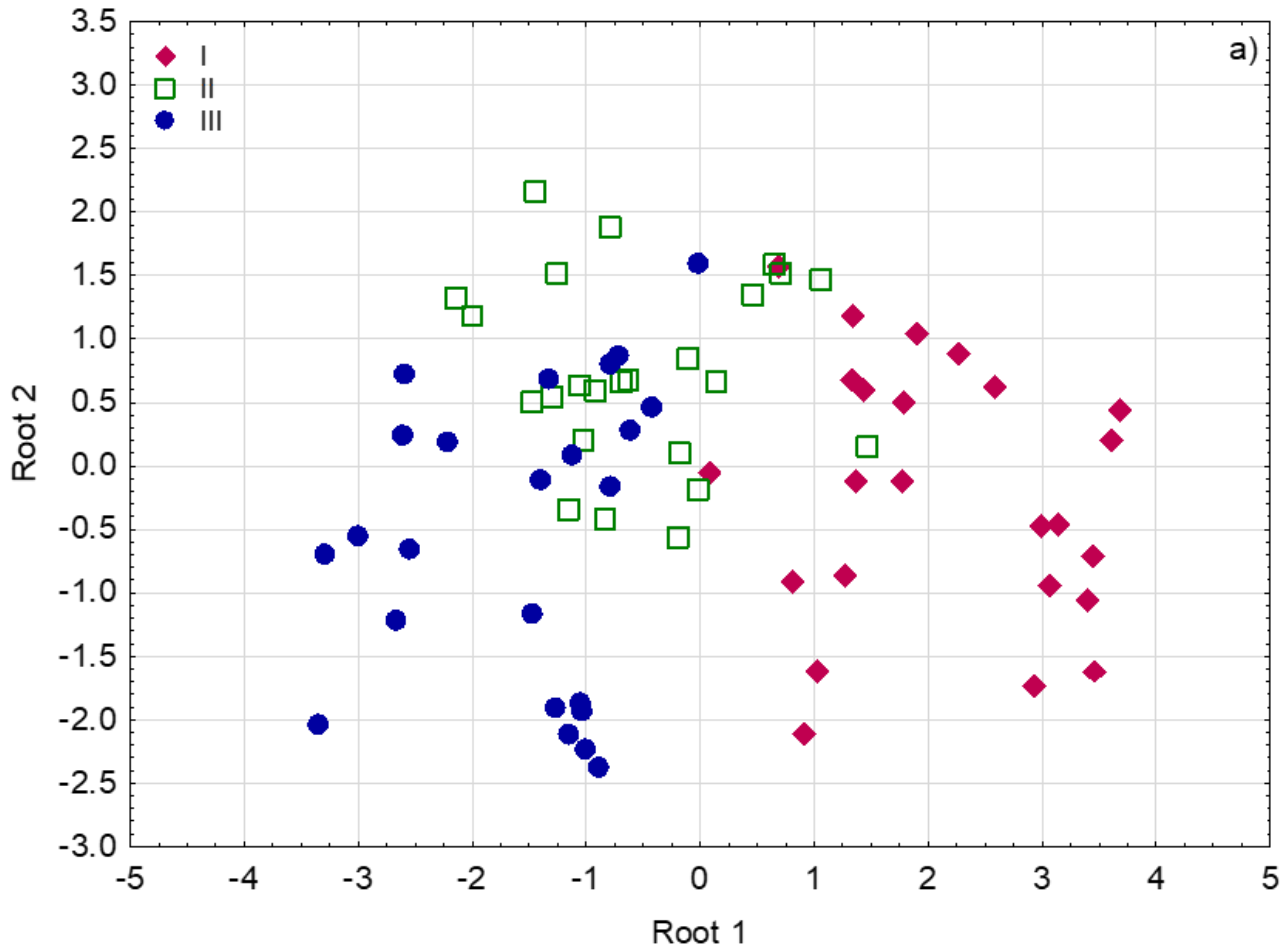
VARIJABLE IZ SETA SVJ. ULJA:

→ c i % (C 25); c (C22); % (C28)

NOVE VARIJABLE:

→ % (C 24); % (C 23)

# ALIFATSKI A. | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti



- 3/6 varijabli prepoznatih u svj. uljima

1. C 25
2. % C 23
3. % C 28
4. C 22
5. % C 24
6. % C 25

**LDA**

- 83 % točna klasifikacija (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uzorka ulja; 14 varijabli)





**UTJECAJ SORTE I STUPNJA ZRELOSTI MASLINA NA  
TRITERPENSKE ALKOHOLE  
U SVJEŽIM I SKLADIŠTENIM ULJIMA**



# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije triterpenskih alkohola

- sporadične promjene, za većinu TTA bez pravila

↗ c δ-amirin obtusifoliol – ↗ c i %

Tretman	δ-amirin	obtusifoliol	β-amirin	butirospermol	gramisterol + cikloekalenol	cikloartenol	24-metilen-cikloartenol	citrostadienol	UKUPNI 4-MONOMETIL STEROLI	UKUPNI-4,4-DITMETIL STEROLI	UKUPNI TRI-TERPENSKI ALKOHOLI
mg/100 g											
<b>Buža I</b>											
Mlado ulje	1,47	6,06	3,14	5,86 <sup>a</sup>	2,34	27,66	40,37	16,60	25,01	78,51 <sup>a</sup>	103,52
sobna T / 1g	1,61	6,33	2,29	5,13 <sup>b</sup>	2,56	24,83	35,56	14,84	23,73	69,43 <sup>b</sup>	93,16
T hlad. / 1g	1,40	6,30	3,25	6,08 <sup>a</sup>	2,37	28,74	41,88	17,40	26,08	81,36 <sup>a</sup>	107,44
T zamrzav. / 1g	1,38	7,37	3,19	5,67 <sup>ab</sup>	2,22	26,61	38,76	15,80	25,39	75,61 <sup>ab</sup>	101,00
<b>Buža II</b>											
Mlado ulje	1,60 <sup>c</sup>	7,02 <sup>c</sup>	3,68 <sup>c</sup>	6,68 <sup>b</sup>	2,71 <sup>b</sup>	31,75	60,06	15,91 <sup>b</sup>	25,63 <sup>b</sup>	103,76	129,38 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	1,71 <sup>a</sup>	8,63 <sup>b</sup>	4,22 <sup>ab</sup>	7,45 <sup>a</sup>	3,05 <sup>a</sup>	34,93	66,27	17,88 <sup>a</sup>	29,56 <sup>a</sup>	114,58	144,14 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	1,67 <sup>b</sup>	8,75 <sup>b</sup>	4,15 <sup>b</sup>	7,17 <sup>a</sup>	2,90 <sup>ab</sup>	34,38	64,80	17,25 <sup>a</sup>	28,90 <sup>a</sup>	112,17	141,07 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	1,71 <sup>a</sup>	10,13 <sup>a</sup>	4,43 <sup>a</sup>	7,08 <sup>ab</sup>	2,80 <sup>b</sup>	33,99	63,89	16,87 <sup>ab</sup>	29,80 <sup>a</sup>	111,10	140,90 <sup>a</sup>
<b>Buža III</b>											
Mlado ulje	2,18	7,51	5,89	9,06	3,46	53,97	107,76	15,49 <sup>ab</sup>	26,46	178,86	205,32
sobna T / 1g	1,95	6,88	5,42	7,87	3,35	49,47	94,91	13,67 <sup>bc</sup>	23,90	159,62	183,52
T hlad. / 1g	2,18	7,64	6,01	9,34	3,53	57,19	110,00	16,19 <sup>a</sup>	27,36	184,72	212,08
T zamrzav. / 1g	1,96	7,91	5,58	8,25	2,91	50,14	95,69	12,39 <sup>c</sup>	23,21	161,62	184,82
<b>Črna I</b>											
Mlado ulje	2,07 <sup>a</sup>	8,94 <sup>b</sup>	3,93 <sup>b</sup>	12,02	3,70	37,17	49,43 <sup>b</sup>	22,88	35,52	104,61 <sup>b</sup>	140,13
sobna T / 1g	1,80 <sup>b</sup>	8,71 <sup>b</sup>	3,58 <sup>c</sup>	11,52	3,95	37,37	62,40 <sup>a</sup>	21,41	34,07	116,66 <sup>a</sup>	150,73
T hlad. / 1g	1,95 <sup>a</sup>	8,62 <sup>b</sup>	3,96 <sup>b</sup>	12,49	3,64	38,43	50,82 <sup>b</sup>	23,40	35,65	107,66 <sup>b</sup>	143,31
T zamrzav. / 1g	2,03 <sup>a</sup>	10,59 <sup>a</sup>	4,26 <sup>a</sup>	12,26	3,60	37,70	49,72 <sup>b</sup>	22,54	36,73	105,96 <sup>b</sup>	142,69
<b>Črna II</b>											
Mlado ulje	1,96	8,42	3,52	11,51	3,90	37,15	62,39 <sup>a</sup>	21,54	33,86	116,52 <sup>ab</sup>	150,38 <sup>ab</sup>



Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenje utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ). Ukupni 4-monometil steroli obuhvaćaju spojeve: obtusifoliol, gramisterol + cikloekalenol, citrostadienol; Ukupni-4,4-ditmetil steroli obuhvaćaju spojeve: δ-amirin, β-amirin, butirospermol, cikloartenol, 24-metilen-cikloartenol

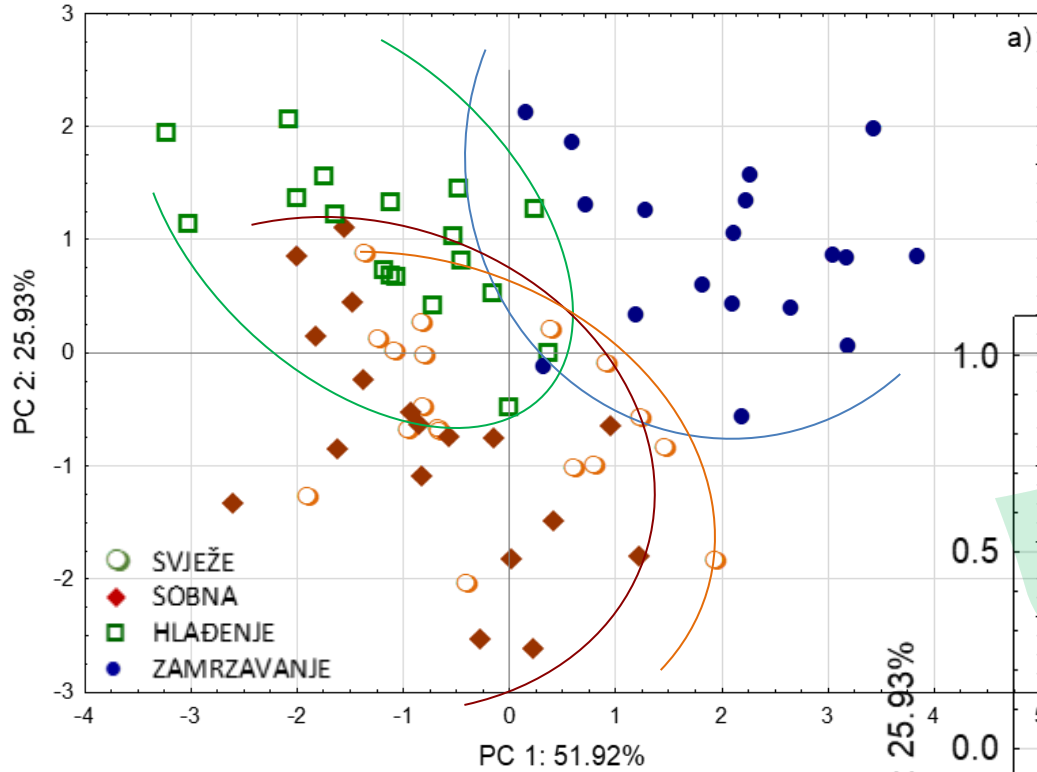
# Utjecaj skladištenja maslinovog ulja na koncentracije sterola i triterpenskih diola

↗ c - δ-amirin obtusifoliol – ↗ c i %

sobna T / 1g	2,05	8,74	3,90	11,60	3,84	36,80	48,95 <sup>b</sup>	22,24	34,82	103,30 <sup>c</sup>	138,12 <sup>b</sup>
T hlad. / 1g	2,02	9,40	3,91	12,13	4,08	40,22	66,79 <sup>a</sup>	22,76	36,24	125,06 <sup>a</sup>	161,30 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	1,92	9,11	3,70	10,89	3,86	36,74	61,59 <sup>a</sup>	21,29	34,25	114,85 <sup>b</sup>	149,10 <sup>ab</sup>
Črna III											
Mlado ulje	1,80	8,33 <sup>c</sup>	3,45	10,77	3,82	39,85	82,63	16,89	29,04	138,50	167,55
sobna T / 1g	1,87	9,30 <sup>b</sup>	3,72	10,74	4,03	41,00	84,95	17,29	30,63	142,26	172,89
T hlad. / 1g	1,88	9,88 <sup>b</sup>	3,86	11,69	3,89	43,18	89,47	17,87	31,63	150,08	181,71
T zamrzav. / 1g	1,80	10,94 <sup>a</sup>	3,81	10,31	3,60	38,72	80,22	16,18	30,72	134,87	165,59
Rosinjola I											
Mlado ulje	2,02 <sup>b</sup>	7,32 <sup>c</sup>	5,12 <sup>b</sup>	11,92 <sup>b</sup>	2,08 <sup>ab</sup>	42,83 <sup>b</sup>	20,59 <sup>b</sup>	20,63 <sup>b</sup>	30,04 <sup>b</sup>	82,47 <sup>b</sup>	112,51 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	2,01 <sup>b</sup>	8,35 <sup>b</sup>	5,52 <sup>a</sup>	12,82 <sup>a</sup>	2,27 <sup>a</sup>	46,96 <sup>a</sup>	22,93 <sup>a</sup>	22,71 <sup>a</sup>	33,34 <sup>a</sup>	90,23 <sup>a</sup>	123,57 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	2,16 <sup>a</sup>	9,56 <sup>a</sup>	5,76 <sup>a</sup>	13,01 <sup>a</sup>	2,30 <sup>a</sup>	47,77 <sup>a</sup>	22,95 <sup>a</sup>	23,08 <sup>a</sup>	34,93 <sup>a</sup>	91,65 <sup>a</sup>	126,58 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	1,85 <sup>c</sup>	8,30 <sup>b</sup>	4,88 <sup>b</sup>	10,95 <sup>c</sup>	1,89 <sup>b</sup>	40,30 <sup>b</sup>	19,07 <sup>b</sup>	19,73 <sup>b</sup>	29,93 <sup>b</sup>	77,05 <sup>b</sup>	106,98 <sup>b</sup>
Rosinjola II											
Mlado ulje	1,77 <sup>ab</sup>	9,66 <sup>b</sup>	6,40 <sup>b</sup>	9,43 <sup>ab</sup>	5,49 <sup>ab</sup>	49,62 <sup>b</sup>	71,82 <sup>b</sup>	25,26 <sup>b</sup>	40,42 <sup>b</sup>	139,05 <sup>b</sup>	179,46 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	1,80 <sup>a</sup>	11,40 <sup>a</sup>	6,95 <sup>a</sup>	9,96 <sup>a</sup>	5,84 <sup>a</sup>	53,07 <sup>a</sup>	76,36 <sup>a</sup>	27,56 <sup>a</sup>	44,80 <sup>a</sup>	148,15 <sup>a</sup>	192,95 <sup>a</sup>
T hlad. / 1g	1,73 <sup>b</sup>	10,14 <sup>b</sup>	6,54 <sup>b</sup>	9,37 <sup>b</sup>	5,25 <sup>b</sup>	48,84 <sup>b</sup>	69,28 <sup>b</sup>	24,15 <sup>b</sup>	39,54 <sup>b</sup>	135,76 <sup>b</sup>	175,30 <sup>b</sup>
T zamrzav. / 1g	1,52 <sup>c</sup>	8,85 <sup>c</sup>	5,53 <sup>c</sup>	8,10 <sup>c</sup>	4,43 <sup>c</sup>	42,77 <sup>c</sup>	60,42 <sup>c</sup>	20,42 <sup>c</sup>	33,71 <sup>c</sup>	118,35 <sup>c</sup>	152,06 <sup>c</sup>
Rosinjola III											
Mlado ulje	1,69 <sup>b</sup>	7,76 <sup>c</sup>	6,81 <sup>b</sup>	9,35 <sup>b</sup>	4,15	64,44 <sup>ab</sup>	75,23 <sup>b</sup>	25,13 <sup>b</sup>	37,04 <sup>b</sup>	157,53 <sup>a</sup>	194,57 <sup>b</sup>
sobna T / 1g	1,81 <sup>a</sup>	9,89 <sup>a</sup>	7,19 <sup>a</sup>	10,37 <sup>a</sup>	5,43	60,70 <sup>bc</sup>	80,25 <sup>a</sup>	27,74 <sup>a</sup>	43,07 <sup>a</sup>	160,33 <sup>a</sup>	203,40 <sup>ab</sup>
T hlad. / 1g	1,73 <sup>ab</sup>	9,48 <sup>a</sup>	7,36 <sup>a</sup>	9,82 <sup>b</sup>	4,38	67,58 <sup>a</sup>	78,88 <sup>ab</sup>	26,03 <sup>b</sup>	39,88 <sup>b</sup>	165,37 <sup>a</sup>	205,25 <sup>a</sup>
T zamrzav. / 1g	1,52 <sup>c</sup>	8,43 <sup>b</sup>	6,26 <sup>c</sup>	8,58 <sup>c</sup>	1,94	59,03 <sup>c</sup>	68,42 <sup>c</sup>	17,79 <sup>c</sup>	28,16 <sup>c</sup>	143,80 <sup>b</sup>	171,96 <sup>c</sup>

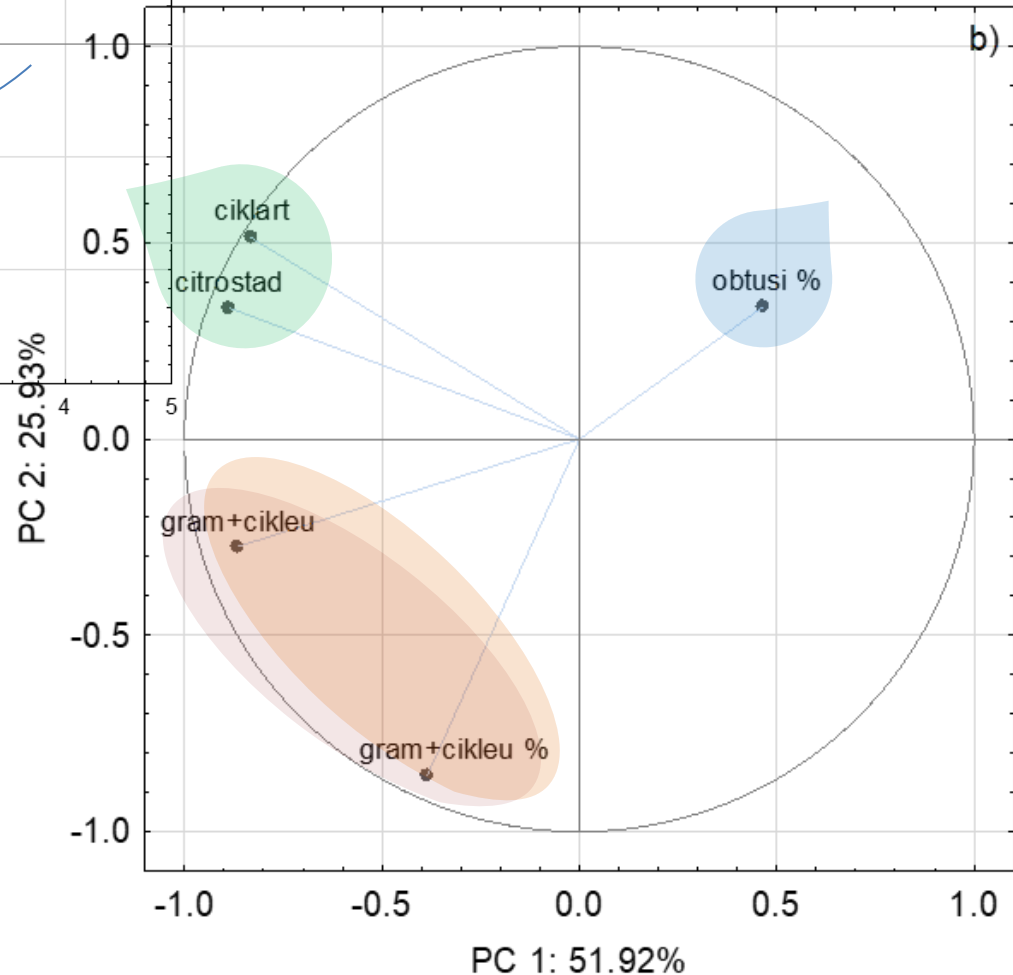
Statistički značajne razlike između različitih razina faktora skladištenje utvrđene su zasebno za svaki tretman sorta × stupanj zrelosti i obilježene su različitim slovima (LSD test,  $p < 0,05$ ). Ukupni 4-monometil steroli obuhvaćaju spojeve: obtusifoliol, gramisterol + cikloeukalenol, citrostadienol; Ukupni 4,4-ditmetil steroli obuhvaćaju spojeve: δ-amirin, β-amirin, butirospermol, cikloartenol, 24-metilen-cikloartenol

# TRITERPENSKI A. | svježa i sklad. ulja | skladištenje



- slabo razdvajanje (6 varijabli)
- tendencija grupiranja - skladištenje

PC1 + PC2 = 78 %

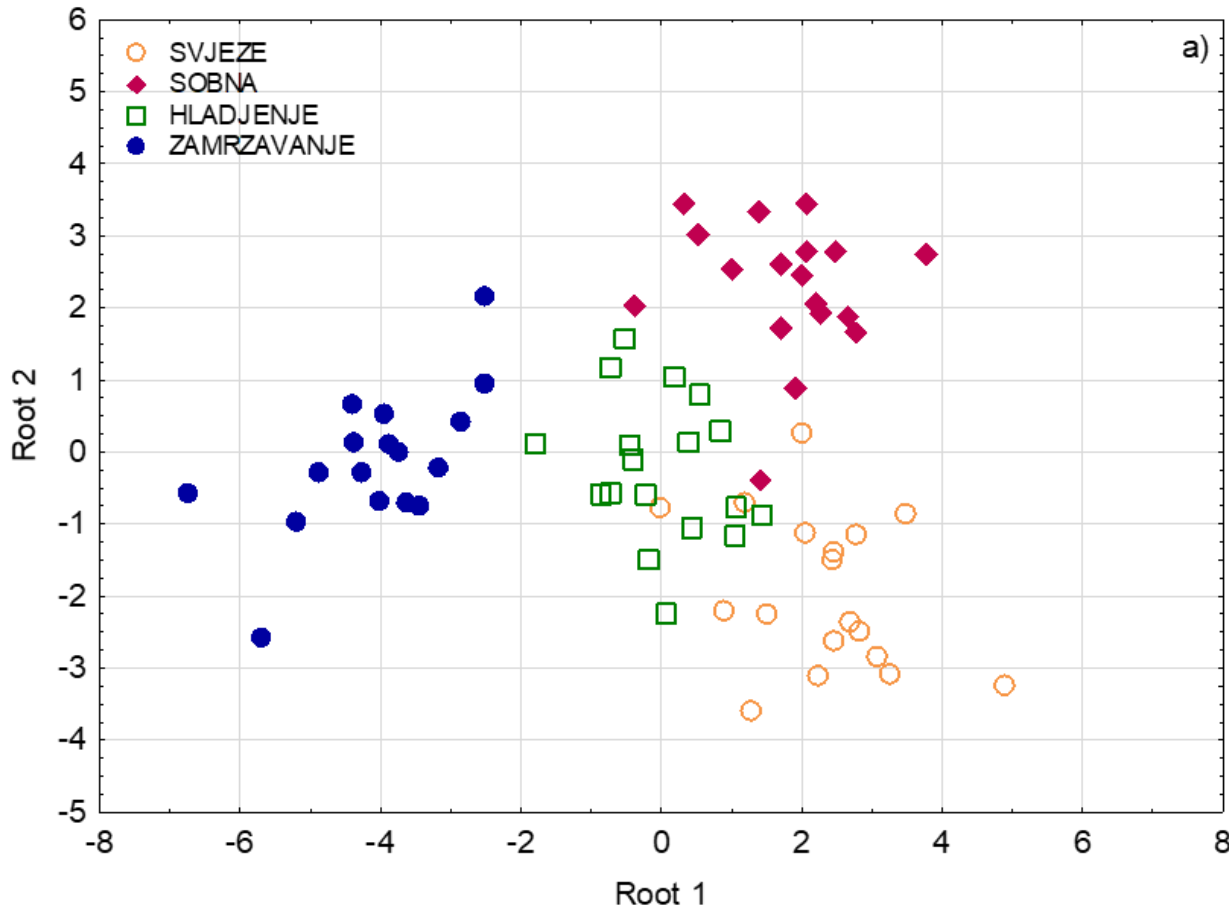


PCA

# TRITERPENSKI A. | svježa i sklad. ulja | skladištenje



- relativno dobro međusobno razdvajanje sve 4 grupe, ne samo svježe ulje
- **% obtusifoliol** – pod utjecajem uvjeta skladištenja

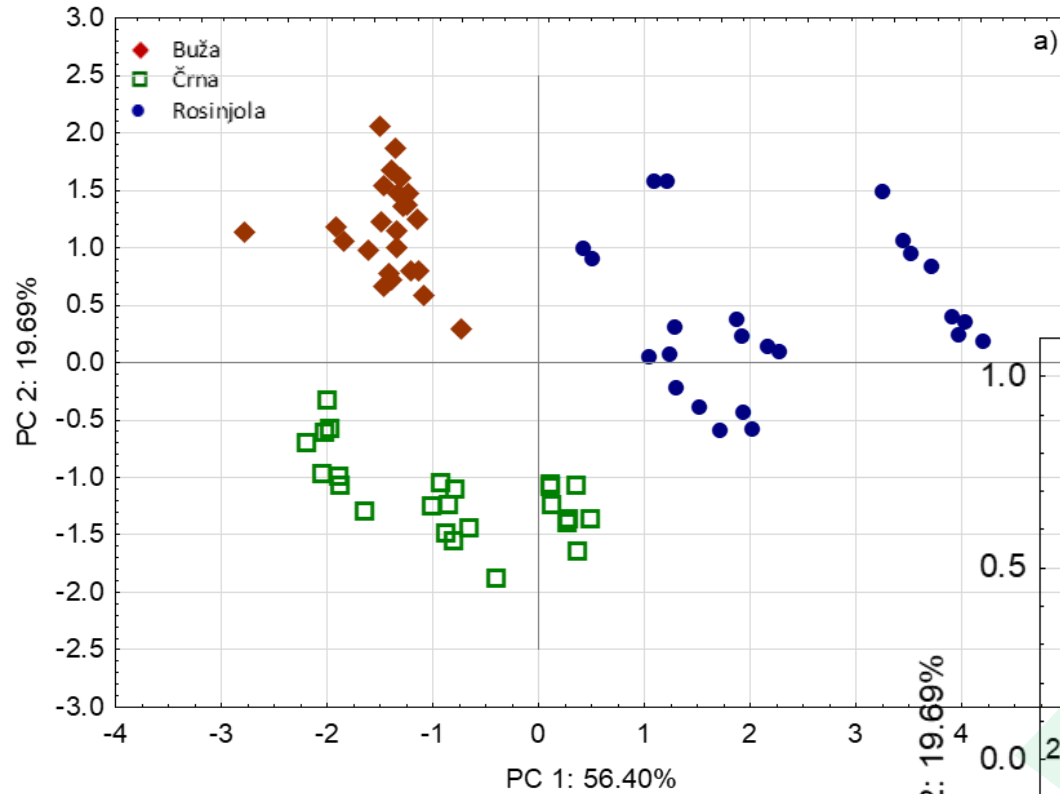


1. **% obtusifoliol**
2. % gramisterola + cikloeukalenola
3. butirospermol
4. %  $\delta$ -amirin
5. cikloartenol
6.  $\delta$ -amirin
7. gramisterola + cikloeukalenola
8. obtusifoliol  
→ 94 %
- ... 13.

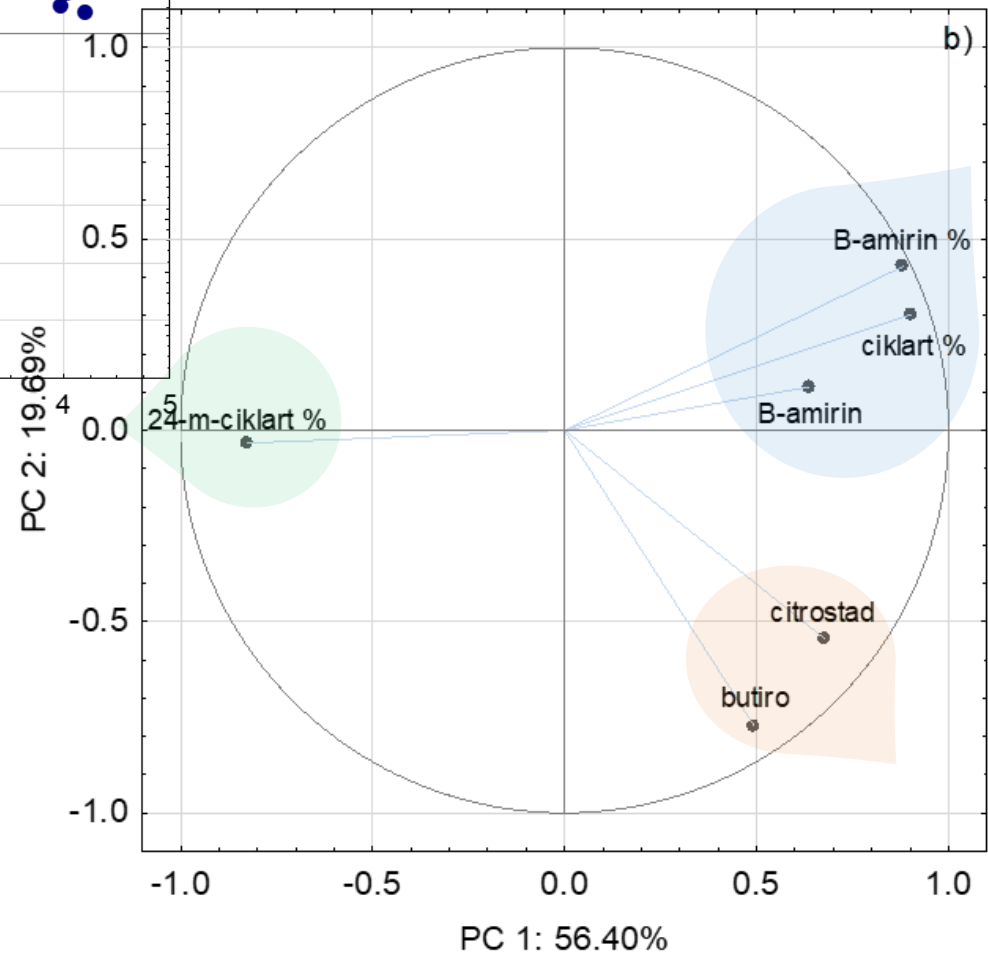
**LDA**

- 94 % točna klasifikacija (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uzorka ulja; 16 varijabli)

# TRITERPENSKI A. | svježa i sklad. ulja | sorta



- uspješno razdvajanje (6 varijabli, 5 kao u svježim uz.)

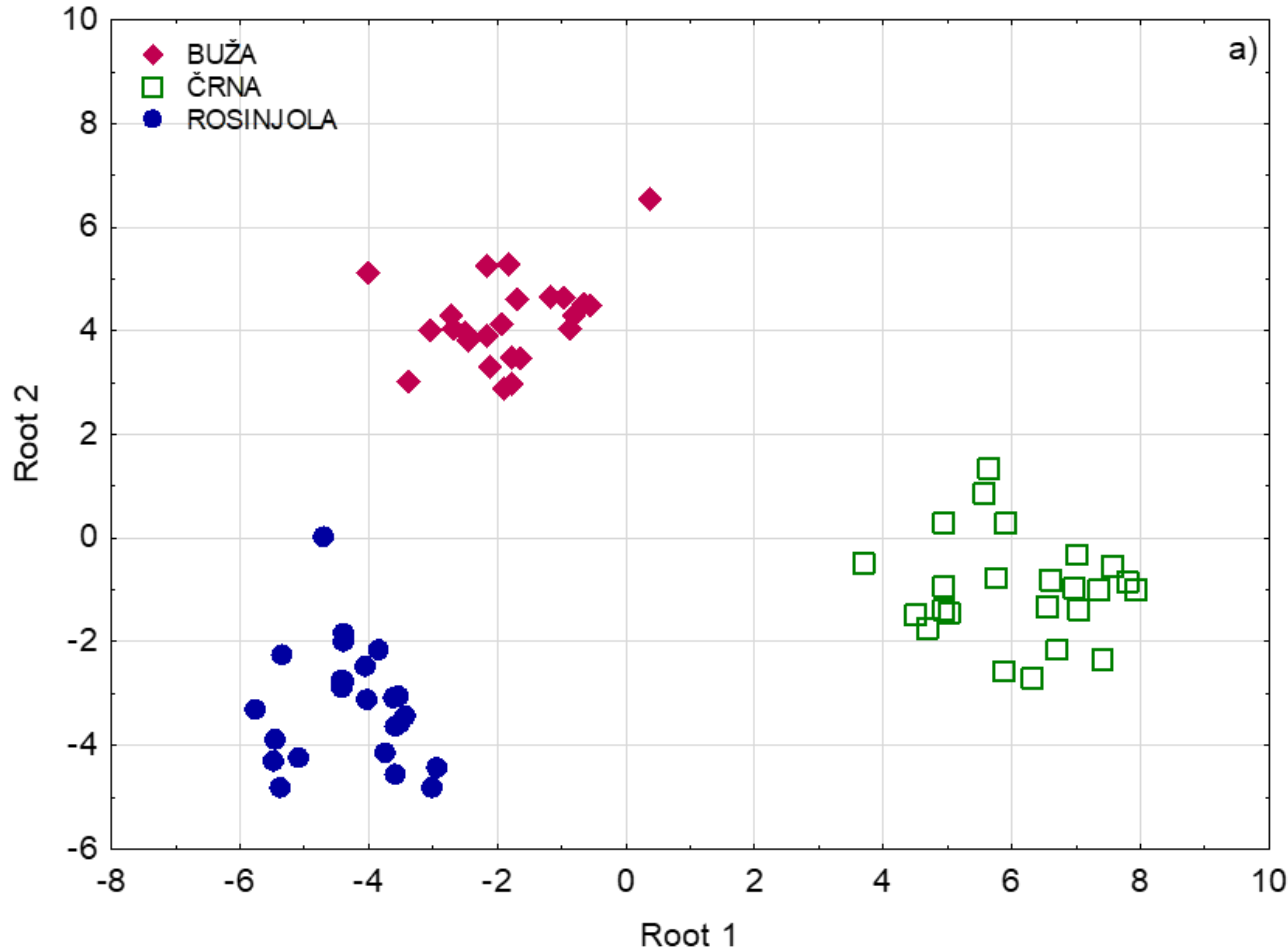
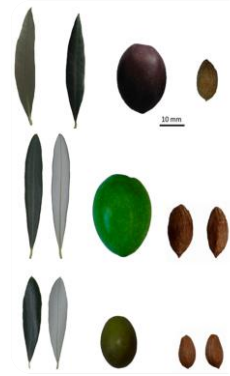


PC1 + PC2 = 76 %

- ulja pojedinih sorti – gotovo iste varijable kao u svježim uljima

PCA

# TRITERPENSKI A. | svježā i sklad. ulja | sorta



## 1. % $\beta$ -amirin

→ 88% (100% R)

## 2. butirospermol

→ 99% (100% Č)

## 3. cikloartenol

→ 100%

## 4. $\delta$ -amirin

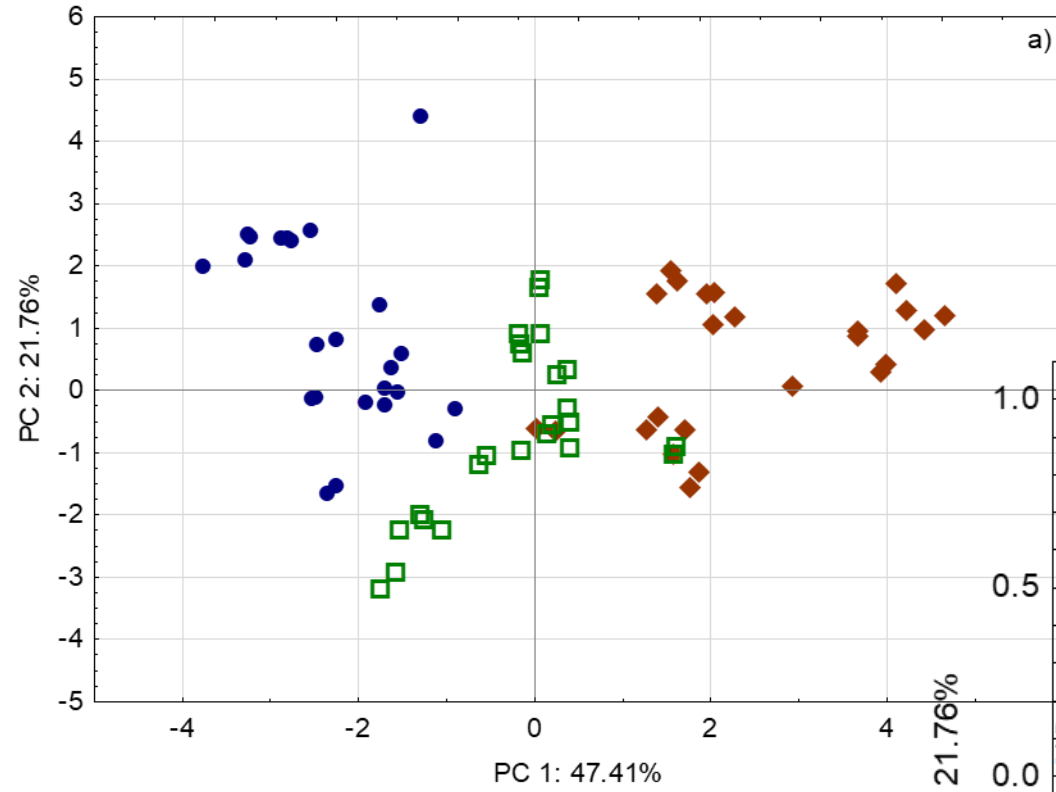
5. % gramisterol + cikloeukalenol

6. % cikloartenol

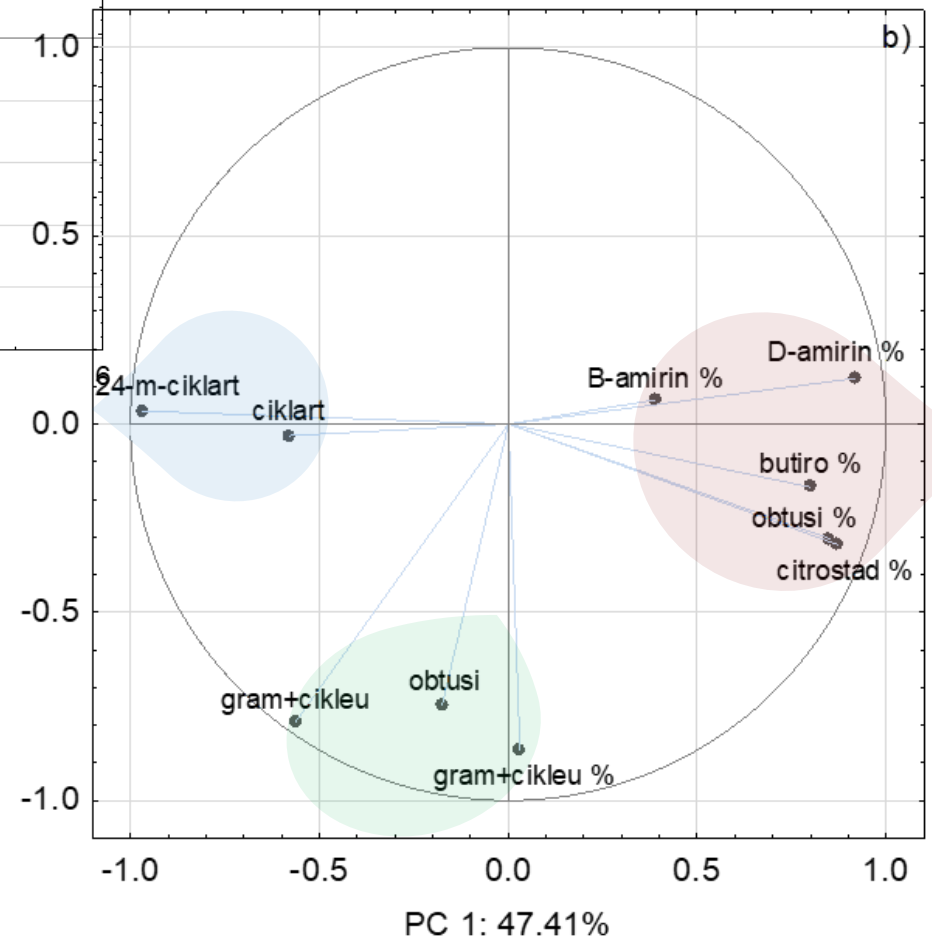
## LDA

- 100% točna klasifikacija (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uzorka ulja; 16 varijabli)

# TRITERPENSKI A. | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti



- relativno uspješno razdvajanje, rasap i preklapanje uzoraka



PC1 + PC2 = 69 %

VARIJABLE IZ SETA SVJ. ULJA (5/10):

→ c (24-m-ciklart); c (ciklart); % ( $\delta$ - i  $\beta$ -amirin); % (obtusifoliol), % (citrostadienol)

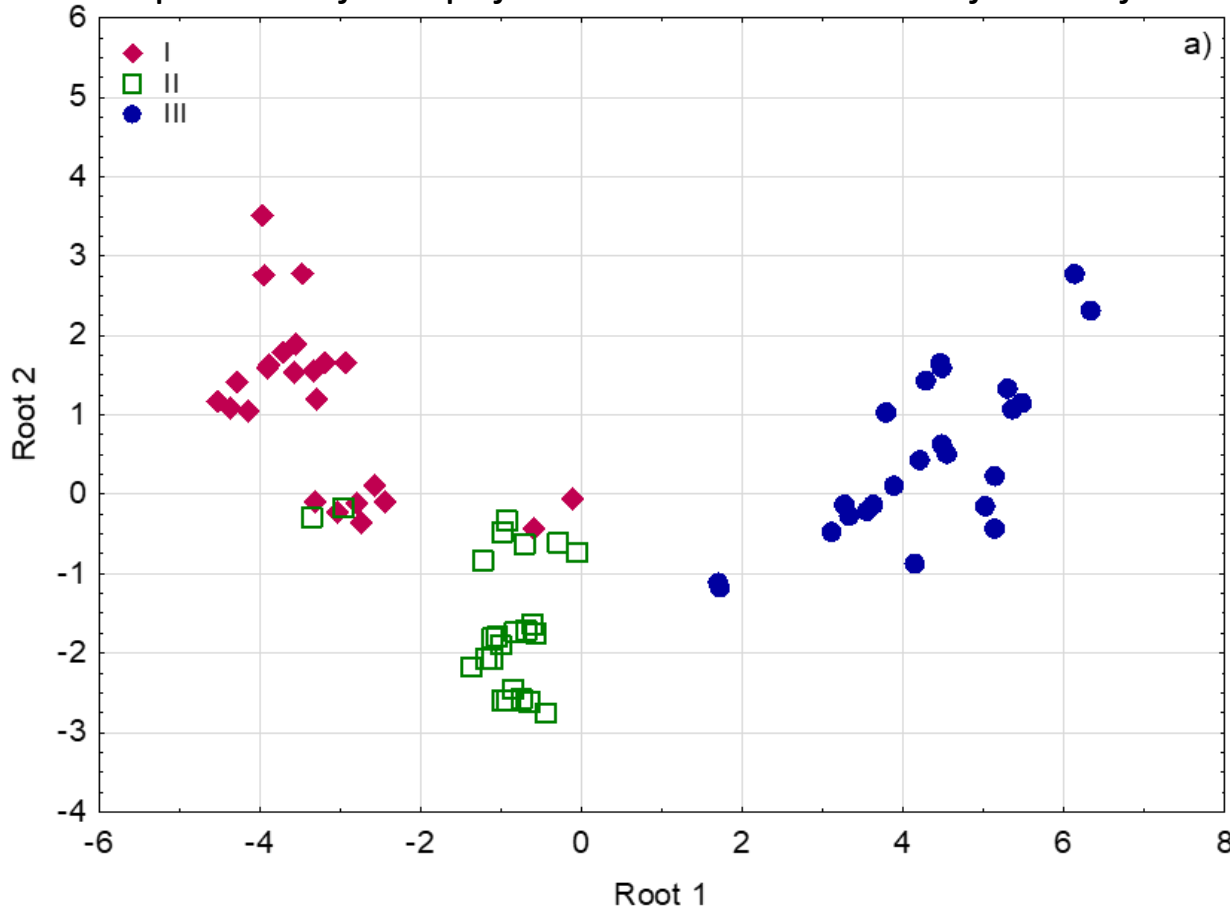
PCA



# TRITERPENSKI A. | svježa i sklad. ulja | stupanj zrelosti



- Promjene nakon skladištenja – donekle utjecale na učinkovitost pokazatelja stupnja zrelosti utvrđenih u svježim uljima



- 24-m-ciklart
- % cikloartenol
- $\beta$ -amirin
- %  $\delta$ -amirin
- % obtusifoliol
- % citrostadienol
- citrostadienol
- cikloartenol

**LDA**

- 92 % točna klasifikacija (18 svj.+ 54 sklad. = 72 uzorka ulja; 16 varijabli)

A watercolor illustration of olive branches. The branches are brown and bear several olives. Some olives are green, while others are a deep purple. The leaves are elongated and pointed, with various shades of green and blue. The background is white with splatters of blue, green, and purple watercolor paint.

# ZAKLJUČCI

# Zaključci - 1/6

## Sorta i stupanj zrelosti

1. značajno utječu na koncentracije i relativne udjele pojedinačnih i ukupnih sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola u maslinovim uljima hrvatskih sorti maslina, Buže, Črne i Rosinjole
2. značajna međuovisnost utjecaja ovih dvaju faktora
3. Multivarijatne metode statističke analize podataka:
  - uspješno razlikovanje i klasifikacija za oba faktora
  - pouzdani pokazatelji sortnog podrijetla, odnosno stupnja zrelosti, unatoč utjecaju drugog faktora

# Zaključci - 2/6

*Sortne karakteristike (neovisno o stupnju zrelosti).*

## 4. BUŽA

- maks. % (kolesterol, dokožanol, 24-metilen-kolesterol i ukupni 4,4-dimetil-steroli)
- min. c (kampesterol, klerosterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\Delta^5$ -avenasterol,  $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol,  $\Delta^7$ -stigmastenol, ukupni  $\beta$ -sitosterol, ukupnih steroli i obtusifoliol)
- min. % (pentakožanol i citrostadienol)
- vrlo niske do niske koncentracije ukupnih sterola (117,8 – 145,0 mg/100 g)

## 5. ČRNA

- maks. c (24-metilen-kolesterol, klerosterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\Delta^5$ -avenasterol,  $\Delta^5,24$ -stigmastadienol, ukupnog  $\beta$ -sitosterol i ukupni steroli)
- maks. % ( $\beta$ -sitosterol i pentakožanol)
- min. % (kampesterol i  $\beta$ -amirin)
- visoka do vrlo visoka koncentraciju ukupnih sterola (207,8 – 227,7 mg/100 g)

## 6. ROSINJOLA

- maks. c ( $\beta$ -amirin, cikloartenol, heptakožanol i ukupni alifatski alkoholi)
- maks. % (kampesterol, stigmasterol,  $\beta$ -amirin i cikloartenol)
- min. % (ukupnog  $\beta$ -sitosterol i 24-metilen-kolesterol)
- niska do srednja koncentracija ukupnih sterola (148,3 – 181,3 mg/100 g)
- R II i R III: % (ukupni  $\beta$ -sitosterol) < 93 % (regulatorni minimum)
- R II : % (  $\Delta^7$ -stigmastenol) > 0,5 % (regulatorni maksimum)

# Zaključci - 3/6

*Karakteristike stupnja zrelosti (neovisno o sorti):*

## 7. RANIJI STUPANJ ZRELOSTI

- min. **c** (24-metilen-kolesterol, stigmasterol,  $\Delta^5$ -avenasterol, dokožanol, 24-metilencikloartenol, ukupnih 4,4-dimetil-sterol i ukupni triterpenski alkoholi)
- maks. **%** ( $\delta$ -amirin, obtusifoliol, butirospermol, citrostadienol i ukupnih 4-monometil-steroli)
- min. **%** (24-metilen-kolesterol, stigmasterol,  $\Delta^5$ -avenasterol, dokožanol, 24-metilencikloartenol i ukupni 4,4-dimetil-steroli)

## 8. SREDNJI STUPANJ ZRELOSTI

- maks. **c** ( $\beta$ -sitosterol, ukupnog  $\beta$ -sitosterol i ukupnih sterol)

## 9. KASNIJI STUPANJ ZRELOSTI

- maks. **c** (eritrodiol, 24-metilencikloartenol, ukupnih 4,4-dimetil-steroli i ukupni triterpenski alkoholi)
- maks. **%** (eritrodiol, tetrakožanol, cikloartenol i ukupni 4,4-dimetil-steroli)
- **niži %** ( $\beta$ -sitosterol, pentakožanol, heksakožanol i oktakožanol) **u odn. na st. zrelosti „II”**
- min. **%** ( $\delta$ -amirin, obtusifoliol, butirospermol, citrostadienol i ukupni 4-monometil-steroli)

# Zaključci - 4/6

## 10. Analitički pokazatelji sorte

- $c_S$  ( $\beta$ -sitosterol i  $\Delta^5$ -avenasterol)
- $\%_S$  (kampesterol)
- $\%_{TTA}$  ( $\beta$ -amirin)
- $c_{AA}$  i  $\%_{AA}$  (pentakozanol)

## 11. Analitički pokazatelji stupnja zrelosti

- $c_S$  (24-metilen-kolesterol i eritrodiool)
- $\%_{TTD}$  (uvaol)
- sitostanol/uvaol
- $\%_{AA}$  (oktakozanol, trikozanol i dokozaol)
- $\%_{TTA}$  (obtusifoliol,  $\delta$ -amirin i butirospermol)

# Zaključci - 5/6

**Vrijeme i temperatura skladištenja:**

- 12. imaju utjecaj na c i % (S, AA, TTA), ali znatno slabije promjene u odnosu na sortu i/ili stupanj zrelosti**
- 13. bez pravilnih promjena nakon skladištenja, ali utvrđene su tendencije:**
  - ↘ c ( $\beta$ -sitosterola,  $\Delta^5$ -avenasterola, uk.  $\beta$ -sitosterola i uk. sterola)**
  - ↘ c, % ( $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienola)**
  - ↗ c, % ( $\Delta^{5,23}$ -stigmastadienola,  $\Delta^7$ -stigmastenola i obtusifoliola)**
- 14. Pojedini S, AA, TTA - postojani pouzdani pokazatelji sortnog podrijetla ili stupnja zrelosti i nakon razdoblja skladištenja na različitim temperaturama**

# Zaključci - 6/6

*Za donošenje zaključaka sa širom primjenom, istraživanja u budućnosti:*

- **ostale hrvatske sorte → baze podataka**
- **više godina berbe, različiti klimatski uvjeti**
- **zemljopisna mikro lokacija, parametri uzgoja i proizvodnje**


*Navedeno bi omogućilo:*

- **očuvanje i valorizaciju bioraznolikosti autohtonog hrvatskog sortimenta maslina**
- **bolje upravljanje proizvodnjom vrhunskog sortnog maslinovog ulja**
- **priznavanje dodane vrijednosti proizvoda**
- **bolje gospodarenje sortama za koje sastav ne udovoljava zakonom propisanim granicama**





*Hvala na pažnji!*



**Utjecaj sorte, stupnja zrelosti plodova masline i  
temperature čuvanja djevičanskog maslinovog ulja  
na sastav i koncentracije sterola te alifatskih i triterpenskih alkohola**



Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam,  
smjer Prehrambena tehnologija

Pristupnica: **Marina Lukić**, dipl. ing. preh. tehn.

Mentor: **prof. dr. sc. Tihomir Moslavac**

Osijek, 7. srpnja 2022.