



ORIGINALNI ZNANSTVENI RAD / ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER

Obilježja prehrambene vrijednosti djevičanskih maslinovih ulja sorti Buža, Istarska bjelica, Leccino i Rosulja

Characteristics of Nutritive Value of Virgin Olive Oils from uža, Istarska bjelica, Leccino and Rosulja Cultivars

Olivera Koprivnjak¹, Irena Vrhovnik², Teja Hladnik², Ž. Prgomet³, Bernardina Hlevnjak⁴, Valerija Majetić Germek¹¹ Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Hrvatska² KGZ Nova Gorica, Pri hrastu 18, Nova Gorica, Slovenija³ Skink d.o.o., Valalta b.b., Rovinj, Hrvatska⁴ Udruga Agroturist Vodnjan-Dignano, Trg slobode 2, Vodnjan, Hrvatska**Sažetak**

Istraživanje prehrambene vrijednosti sortnih djevičanskih maslinovih ulja provedeno je 2010. i 2011. godine na području Istarske županije (Hrvatska), Slovenske Istre (Slovenija) i otoka Krka (Hrvatska). Uzorci ulja dobiveni su laboratorijskim uređajem za preradu maslina a analizirano je ukupno 190 uzorka (25 uzoraka Buže, 98 Istarske bjelice, 48 Leccina i 19 Rosulje). Sve četiri sorte imale su visoki udjel oleinske kiseline, od 65,6% (Rosulja) do 79,8% (Istarska bjelica). Uzorci Buže, Leccina i Rosulje bili su bogati vitaminom E (155 – 490 mg/kg). Ulja Istarske bjelice sadržavala su najmanje vitamina E (89 – 169 mg/kg) ali značajno više hidrofilnih fenola (426 – 882 mg/kg) u odnosu na ostale sorte (155 – 590 mg/kg). Sastav masnih kiselina i podatci o hidrofilnim fenolima uspoređeni su s vrijednostima dobivenim obradom literaturnih podataka za razdoblje 1992. – 2009. na području Istre (56 uzoraka Buže, 49 Istarske bjelice i 40 Leccina). Ulja svih četiriju sorti u potpunosti ispunjavaju kriterije za isticanje prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji koje se odnose na oleinsku kiselinu. Ulja Buže, Leccina i Rosulje u potpunosti ispunjavaju kriterije za navođenje tvrdnji vezanih uz vitamin E, a ona Istarske bjelice za isticanje zdravstvene tvrdnje koja se odnosi na hidrofilne fenolne tvari. Navedene karakteristike mogle bi biti iskorištene kao sredstvo tržišnog natjecanja u vidu isticanja tvrdnji na pretpakovinama djevičanskih maslinovih ulja te kao posebna obilježja proizvoda zaštićenog oznakom izvornosti.

Gljučne riječi: djevičansko maslinovo ulje, prehrambene i zdravstvene tvrdnje, oleinska kiselina, vitamin E, hidrofilni fenoli

Summary

The study of the nutritive value of monocultivar virgin olive oils from Istrian County (Croatia), Slovenian Istria (Slovenia) and Krk island (Croatia) was performed during the years 2010 and 2011. Oil samples were obtained by laboratory mill. In total, 190 samples were analysed (25 Buža, 98 Istarska bjelica, 48 Leccino and 19 Rosulja samples). The oils from all four cultivars had high ratio of oleic acid, from 65.6% (Rosulja) to 79.8% (Istarska bjelica). Buža, Leccino and Rosulja oil samples had high content of vitamin E (155 – 490 mg/kg). The oils from Istarska bjelica contained the lowest amounts of vitamin E (89 – 169 mg/kg) but significantly higher values of hydrophilic phenols (426 – 882 mg/kg) regarding the other cultivars (155 – 590 mg/kg). Fatty acid composition and content of hydrophilic phenols were compared to the values from literature related to Istria area in period 1992 – 2009 (56 Buža, 49 Istarska bjelica and 40 Leccino samples). The oils from all four cultivars fully comply with criteria for stating nutrition and health claims related to oleic acid, Buža, Leccino and Rosulja oils for claims related to vitamin E, while Istarska bjelica oils for the health claim related to hydrophilic phenols. Mentioned characteristics could be used as a mean of market competition through the claims on virgin olive oil pre-packages and as specific characteristics of product with protected designation of origin.

Key words: virgin olive oil, nutrition and health claims, oleic acid, vitamin E, hydrophilic phenols

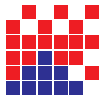
Uvod

Posebna prehrambena vrijednost hrane može biti sredstvo tržišnog natjecanja u vidu isticanja prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji. Pravilnikom o prehrambenim i zdravstvenim tvrdnjama (Republika Hrvatska, 2010) definirano je ukupno 29 prehrambenih tvrdnji te uvjeti pod kojima se pojedine tvrdnje smiju isticati. Tvrdnje se odnose na energijsku vrijednost hrane te na količinu masti, pojedinih skupina masnih kiselina, šećera, natrija, vlakana, proteina, vitamina i minerala. Posebna prehrambena vrijednost hrane, osim što može biti prirodna, može

se postići i dodavanjem, oduzimanjem ili potpunim uklanjanjem pojedinih hranjivih tvari.

U slučaju djevičanskih maslinovih ulja, Pravilnikom o uljima od ploda i komine maslina (Republika Hrvatska, 2009) nije dozvoljeno nikakvo mijenjanje prirodnog sastava ovog proizvoda dodavanjem hranjivih tvari. Stoga je mogućnost isticanja prehrambenih tvrdnji ograničena na njegov prirodni sastav. Komponente djevičanskog maslinovog ulja koje se prvenstveno povezuju s posebnosću njegove prehrambene vrijednosti jesu nezasićene masne kiseline te količina pojedinih vitamina i antioksidanasa.

Corresponding author: B. Branchetta 20, HR-51000 Rijeka, Croatia; Tel.: ++385 51 214 559; E-mail address: kolivera@medri.hr



Jednostruko nezasićena oleinska kiselina visoko je zastupljena u sastavu masnih kiselina djevičanskih maslinovih ulja. Kao kriterij autentičnosti, Pravilnikom o uljima od ploda i komine maslina (Republika Hrvatska, 2009) za ova je ulja propisan raspon od 55 do 83%. Visoka zastupljenost oleinske kiseline u prehrani ima preventivni učinak u razvoju ateroskleroze (Huang i Sumpio, 2008). Osim toga, manje je podložna oksidaciji od višestruko nezasićenih masnih kiselina. Prema Aparicio i sur. (1999) visoki omjer oleinske i linolne kiseline (>7), u kombinaciji s visokim masenim udjelom fenolnih tvari, značajno doprinosi oksidacijskoj stabilnosti ulja.

Maseni udjel ukupnih tokoferola u djevičanskim maslinovih uljima uglavnom je u rasponu od 100 do 300 mg/kg (Boskou i sur., 2006; Tura i sur., 2007; Aparicio i Luna, 2002). Unutar ove skupine lipofilnih tvari s vitaminskim i antioksidacijskim djelovanjem najzastupljeniji je oblik α -tokoferol (oko 90%), koji se odlikuje najvećom biološkom aktivnošću. Nakon apsorpcije iz crijeva, ugrađuje se u membrane lipoproteina u krvi gdje sprječava oksidaciju višestruko nezasićenih masnih kiselina i time smanjuje rizik od arterioskleroze (Valk i Hornstra, 2000). Stoga unos od barem 0,6 mg α -tokoferola po 1 g višestruko nezasićenih masnih kiselina (Harris i Embree, 1963) i dalje predstavlja jednu od opće usvojenih prehrambenih preporuka.

Djevičanska maslinova ulja sadrže i hidrofilne fenolne tvari u rasponu od 50 do 1000 mg/kg, iako se vrijednosti uobičajeno kreću od 100 do 300 mg/kg (Boskou, 2009). Osim dokazanog izravnog antioksidacijskog učinka i doprinosa oksidacijskoj stabilnosti ulja (Carrasco-Pancorbo i sur., 2005), ove tvari povezane su i s određenim blagotvornim zdravstvenim učincima, kao što je prevencija kardiovaskularnih bolesti i nekih tipova karcinoma te povoljna modifikacija imunih i upalnih odgovora organizma (Bendini i sur., 2007). Osim toga, između hidrofilnih fenolnih tvari i tokoferola u djevičanskim maslinovih uljima postoji sinergistički učinak koji se temelji na sposobnosti hidrofilnih fenola da reduciraju oksidirane oblike α -tokoferola (Boskou, 2009).

Iz navedenih raspona zastupljenosti oleinske kiseline, tokoferola i hidrofilnih fenolnih tvari, uočava se značajna varijabilnost u sastavu djevičanskih maslinovih ulja. Poznato je da na taj sastav, pored zrelosti, neoštećenosti i načina prerade ploda, u velikoj mjeri mogu utjecati genetski čimbenici te klimatski odnosno meteorološki uvjeti uzgoja maslina (Aparicio i Luna, 2002; Tura i sur., 2007; Montealegre i sur., 2010). Stoga su sustavna višegodišnja istraživanja sastava djevičanskih maslinovih ulja autohtonih sorti određenog uzgojnog područja temelj za utvrđivanje njegovih eventualnih prehrambenih i senzorskih posebnosti te za njegovu promociju putem oznaka izvornosti. U uskoj vezi s time je i mogućnost isticanja prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji. Istraživanjem sadržaja deklaracija ulja od ploda i komine maslina na hrvatskom tržištu, provedenom početkom 2012. godine, utvrđeno je da su samo na 4 od 58 pregledanih proizvoda bile istaknute tvrdnje koje se mogu svrstati u domenu prehrambenih ili zdravstvenih. Ni jedna od tih tvrdnji nije bila povezana s nezasićenim masnim kiselinama, tokoferolima ili hidrofilnim fenolnim tvarima i ni jedna nije bila u skladu s važećim propisima (Justinić, 2012).

Za ulja četiri značajne sorte na području Istre i Kvarnera: Buže, Istarske bjelice, Leccina i Rosulje, objavljeni podaci o sastavu masnih kiselina i masenom udjelu ukupnih fenolnih

tvari ograničeni su uglavnom na istraživanja manjeg obuhvata unatrag dvadesetak godina (Benčić i sur., 2009; Brkić Bublola i sur., 2012; Koprivnjak i sur., 1996; Koprivnjak i sur., 1998; Koprivnjak i sur., 2002; Procida i sur., 1996; Poljuha i sur., 2008; Šindrak i sur., 2007; Škevin i sur., 2003). Podatci o masenom udjelu i sastavu tokoferola za navedene sorte na području Istre i Kvarnera vrlo su oskudni (Bešter, 2007; Sponza, 2005). Stoga je, s ciljem utvrđivanja mogućnosti isticanja prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji, ovo istraživanje provedeno na većem broju uzoraka pouzdanog sortnog podrijetla tijekom dvije uzgojne godine. Pored tri autohtone sorte, u razmatranje je uzeta i introducirana talijanska sorta Leccino, budući da je u značajnoj mjeri zastupljena u istraživanom području te stoga što može poslužiti kao standard, jer je u svijetu prisutna u gotovo svim područjima uzgoja maslina.

Materijali i metode rada

Uzorci plodova i priprema uzoraka ulja

Istraživanje je provedeno tijekom 2010. i 2011. godine u 46 odabrana nasada maslina na području Istarske županije (sorte Buža, Istarska bjelica i Leccino), Slovenske Istre (sorte Istarska bjelica i Leccino), te na otoku Krku (sorte Leccino i Rosulja). Ukupno je analizirano 190 uzoraka (25 uzoraka Buže, 98 Istarske bjelice, 48 Leccina i 19 Rosulje). Plodovi su ubirani s reprezentativnih stabala u odabranim nasadima (1,5 kg po uzorku). Uzorci ulja dobiveni su preradom plodova laboratorijskim uređajem u roku od 24 do 72 sata nakon berbe, koji se sastojao od mlina čekićara, termostatisane mješalice za tijesto te centrifuge (MC2 Ingenieria y Sistemas, Sevilla, Španjolska). Uzorci maslinovog tijesta s 2% (m/m) dodanog talka miješeni su pri 25 °C, 40 minuta uz dodatak 10% (m/m) vode. Tijesto je centrifugirano u 2 koraka, bez dodatka vode te s dodatkom 10% (m/m) vode. Do provedbe analize, uzorci ulja čuvani su u potpuno napunjenim i zatvorenim bocama od tamnog stakla, u tami pri sobnoj temperaturi.

Određivanje sastava masnih kiselina

Sastav masnih kiselina, izražen u postotnim udjelima pojedinih komponenti, određen je plinskom kromatografijom uz korištenje instrumenta GC Varian 3400 CX (SAD), prema službenoj metodi European Communities (1991).

Određivanje tokoferola

Maseni udjel i sastav tokoferola u uzorcima ulja određen je metodom ISO 9936:1997, uz korištenje HPLC instrumenta Varian, Pro Star 230 (SAD) sa silika kolonom (Merck KGaA, Darmstadt, Njemačka) te fluorescentnim detektorom. Pojedini tokoferoli (α -, β -, γ - i δ -) identificirani su na temelju standardnih tvari, a kvantifikacija je provedena metodom baždarnog krivulje uz korekciju faktorom odaziva. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost najmanje dva paralelna određivanja.

Određivanje ukupnih fenolnih tvari

Ukupne hidrofilne fenolne tvari ekstrahirane su iz uzoraka ulja tehnikom tekuće-tekuće, prema metodi koju su opisali Koprivnjak i sur. (2010). Maseni udjel ukupnih hidrofilnih fe-



nolnih tvari (ekvivalent kavske kiseline u mg/kg) određen je kolorimetrijski prema metodi koju je opisao Gutfinger (1981), uz baždarnu krivulju pripremljenu s kavskom kiselinom kao standardom. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost najmanje dva paralelna određivanja.

Statistička obrada podataka

Razlike između uzoraka testirane su analizom varijance na nivou 95% vjerojatnosti. Srednje vrijednosti uspoređene su Tukeyevim HSD testom za nejednaki broj članova. Statistička analiza obavljena je korištenjem programskog paketa Statistica 10 (StatSoft Inc., Tulsa, SAD).

Rezultati i rasprava

Obilježja sastava masnih kiselina

Iz podataka o sastavu masnih kiselina (Tablica 1) može se uočiti da su se uzorci ulja Istarske bjelice i Leccina odlikovali većim udjelima oleinske kiseline od Buže i Rosulje. Između dviju godina uzgoja postojalo je statistički značajno odstupanje (u prosjeku za 8 postotnih jedinica niže vrijednosti u 2011. godini), što se može dovesti u vezu s razlikama u toplinskim uvjetima između ovih godina. Prema podacima

Državnog hidrometeorološkog zavoda iz meteorološke postaje u Poreču (podatci nisu prikazani), u razdoblju vegetacije 2011. godine zabilježena je za 5% veća suma ukupnih temperatura te za 1,9 °C viša srednja temperatura u odnosu na 2010. godinu. Maslina reagira na toplije uvjete uzgoja na način da smanjuje sintezu oleinske kiseline a povećava sintezu palmitinske i linoleinske kiseline (Pannelli i sur., 1993). Upravo se to može uočiti na značajno nižim omjerima oleinske s ostalim dvjema masnim kiselinama kod svih četiriju sorata u toplinski intenzivnijoj 2011. godini. Neovisno o tome, odnosi između sorata po pitanju udjela oleinske kiseline ostali su neizmijenjeni. Iz dostupnih literaturnih podataka (Benčić i sur., 2009; Brkić Bubola i sur., 2012.; Finotti i sur., 2001.; Koprivnjak i sur., 1996; Koprivnjak i sur., 1998; Koprivnjak i sur., 2002; Procida i sur., 1996; Škevin i sur., 2003) te neobjavljenih podataka iz osobne evidencije autora, bilo je moguće izračunati intervale udjela oleinske kiseline unutar jedne standardne devijacije od ukupno 56 uzoraka Buže, 49 Istarske bjelice i 40 Leccina s područja Istre i Kvarnera u razdoblju od 1992. do 2009. godine (Tablica 2). U usporedbi s tim podacima, može se istaknuti da su vrijednosti utvrđene u ovom istraživanju bile ekstremne, tj. u slučaju 2010. godine nalazile su se iznad gornje, a u 2011. ispod donje granice višegodišnjih vrijednosti. Bez obzira na to, udjel oleinske kiseline u dvije godine istraživanja kretao se u rasponu od 65,6% (Rosulja, 2011.) do 79,8% (Istarska bjelica,

Tablica 1. Udjel pojedinih masnih kiselina (%) u uzorcima djevičanskih maslinovih ulja četiriju sorti iz 2010. i 2011. godine
Table 1. Share of single fatty acid (%) in virgin olive oil samples from four cultivars in the years 2010 and 2011

Masna kiselina / Fatty acid	Buža		Istarska bjelica		Leccino		Rosulja	
	2010. (n = 11) ^a	2011. (n = 14)	2010. (n = 41)	2011. (n = 57)	2010. (n = 23)	2011. (n = 25)	2010. (n = 13)	2011. (n = 6)
Palmitinska / Palmitic C16:0	10,4±1,0a	14,7±1,6bd	10,2±0,7a	13,9±0,8b	12,0±1,2c	14,9±0,9de	10,3±1,4a	16,6±0,8e
Palmitoleinska / Palmitoleic C16:1	1,1±0,5ab	1,4±0,7bce	0,8±0,2ad	1,0±0,3abd	1,0±0,2acd	1,1±0,4ac	0,6±0,4d	2,1±1,0e
Stearinska / Stearic C18:0	1,7±0,5ac	2,2±0,4ab	2,5±0,7b	3,7±0,4d	1,6±0,3c	2,2±0,3ab	2,7±0,5b	2,1±0,3bc
Oleinska / Oleic C18:1	77,0±1,5ae	69,3±3,0b	79,8±1,8c	72,3±2,1d	79,2±1,3ac	72,1±1,6d	75,7±2,4e	65,6±0,8f
Linoleinska / Linoleic C18:2	7,4±1,7a	10,4±2,1bd	5,1±1,2c	7,2±1,2a	4,5±0,3c	8,0±1,7ae	9,2±0,9de	11,6±1,4b
Linolenska / Linolenic C18:3	0,7±0,2ad	0,8±0,1a	0,4±0,1b	0,6±0,1c	0,5±0,2bc	0,8±0,2a	0,6±0,2bcd	1,0±0,0a
Arahinska / Arachic C20:0	0,5±0,2ab	0,4±0,1a	0,5±0,1a	0,6±0,1b	0,4±0,1a	0,4±0,1a	0,4±0,1a	0,4±0,0a
Gadoleinska / Eicosenoic C20:1	0,3±0,1a	0,3±0,1a	0,3±0,1a	0,3±0,0a	0,3±0,1a	0,3±0,0a	0,2±0,1a	0,3±0,0a
Nezasićene m. k. / Unsaturated f. a.	86,8±1,0ab	82,5±1,7c	86,6±0,9a	81,6±1,0cd	85,5±1,1b	82,3±0,8cd	86,4±1,0ab	80,7±0,5d
Omjer / Ratio O/L ^b	10,9±2,7a	7,0±1,7bd	16,4±3,7c	10,4±2,0a	17,7±1,4c	9,4±1,8ab	8,3±1,1ab	5,7±0,8d
Omjer / Ratio O/(P+L) ^b	4,4±0,5ae	2,8±0,4bf	5,3±0,7c	3,5±0,4dg	4,8±0,4e	3,2±0,3bd	3,9±0,5ag	2,3±0,1f

^a Rezultati predstavljaju srednju vrijednost podataka koji se odnose na broj uzoraka naveden u zagradi ± SD. Vrijednosti unutar istog retka označene različitim slovima statistički su značajno različite (Tukey test, $p < 0,05$) / Results are means of data referred to number of samples within brackets ± SD. Values within the same row labelled by different letters are statistically different (Tukey test, $p < 0,05$)

^b O = oleinska kiselina, L = linoleinska kiselina, P = palmitinska kiselina / O = oleic acid, L = linoleic acid, P = palmitic acid

2010.) što pruža mogućnost opravdanog isticanja prehrambenih tvrdnji tipa “prirodno bogato oleinskom kiselinom” ili “prirodno bogato jednostruko nezasićenim masnim kiselinama” na pretpakovinama ulja bilo koje od istraživanih sorti. Naime, kriterij za ove tvrdnje je da najmanje 45% od ukupnih masnih kiselina prisutnih u proizvodu potječe od jednostruko nezasićenih masnih kiselina, te da one osiguravaju više od 20% energijske vrijednosti proizvoda (Republika Hrvatska, 2010). Zdravstvena tvrdnja vezana isključivo uz oleinsku kiselinu nije odobrena u Europskoj uniji, ali je odobrena mogućnost nadopune tvrdnje o učinku nezasićenih masnih kiselina na sljedeći način: “Zamjena zasićenih masti u prehrani s nezasićenim mastima pomaže u održavanju normalne razine LDL kolesterola u krvi. Oleinska kiselina je nezasićena mast.” (European Union, 2012). Uvjet za isticanje ove tvrdnje je da najmanje 70% od ukupnih masnih kiselina prisutnih u proizvodu potječe od nezasićenih masnih kiselina, te da one osiguravaju više od 20% energijske vrijednosti proizvoda. Podatci prikazani u Tablici 1 potvrđuju da su svi uzorci u ovom istraživanju udovoljavali ovom kriteriju. I višegodišnji podatci iz razdoblja 1992. – 2009. za područje Istre (Tablica 2) ukazuju na mogućnost isticanja ove zdravstvene tvrdnje, budući da je donja granica standardnog odstupanja za udjele nezasićenih masnih kiselina kod sorti Buža, Istarska bjelica i Leccino bila > 81%. Vezano uz sastav masnih kiselina, može se još istaknuti i visoki omjer oleinska/linoleinska (Tablice 1 i 2) za sorte Istarska bjelica i Leccino, koji ukazuje na stabilnost trigliceridnog matriksa prema oksidaciji (poželjno je da bude > 7).

Sadržaj i obilježja sastava tokoferola

Maseni udjel ukupnih tokoferola te zastupljenost pojedinih oblika tokoferola prikazani su u Tablici 3. Uzorci Buže, Leccina i Rosulje imali su u 2010. godini podjednake udjele ukupnih tokoferola, ali se u 2011. godini kod Leccina i Rosulje javila velika varijabilnost podataka. Prema literaturnim podacima, udjeli ukupnih tokoferola kreću se u rasponu 55 – 320 mg/kg u talijanskim djevičanskim maslinovim uljima, 55 – 283 mg/kg u španjolskim, 98 – 370 mg/kg u grčkim (Boskou i sur., 2006), 97 – 184 mg/kg u turskim (Dağdelen i sur., 2012) te 99 – 270 mg/kg u portugalskim (Cunha i sur., 2006). U usporedbi s ovim podacima, može se zaključiti da su se uzorci ulja sorti Buža, Leccino i Rosulja s područja Istre i Kvarnera odlikovali visokim udjelima ukupnih tokoferola, dok bi se Istarska bjelica u tom pogledu mogla smatrati siromašnom sortom. Tura i sur. (2007) usporedili su sadržaj ukupnih tokoferola u uljima više različitih sorti s područja Italije a iz njihovih podataka

Tablica 2. Udjel pojedinih masnih kiselina (%) u uzorcima djevičanskih maslinovih ulja triju sorti iz razdoblja 1992. – 2009. godine^a

Table 2. Share of single fatty acid (%) in virgin olive oil samples from three cultivars in period 1992 - 2009

Masna kiselina / Fatty acid	Buža (n = 53) ^b	Istarska bjelica (n = 49)	Leccino (n = 40)
Palmitinska / Palmitic C16:0	12,5 ± 1,3	12,2 ± 1,0	14,4 ± 1,3
Palmitoleinska / Palmitoleic C16:1	1,3 ± 0,5	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2
Stearinska / Stearic C18:0	1,9 ± 0,3	3,0 ± 0,4	1,9 ± 0,4
Oleinska / Oleic C18:1	74,0 ± 1,9	76,2 ± 2,0	75,4 ± 1,5
Linoleinska / Linoleic C18:2	8,6 ± 2,1	5,7 ± 1,0	5,3 ± 1,0
Linolenska / Linolenic C18:3	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2
Arahinska / Arachic C20:0	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Gadoleinska / Eicosenoic C20:1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Nezasićene m. k. / Unsaturated f. a.	84,9 ± 2,1	83,9 ± 2,1	83,05 ± 1,65
Omjer / Ratio O/L ^c	9,2 ± 2,5	13,8 ± 2,5	14,61 ± 2,50
Omjer / Ratio O/(P+L) ^c	3,6 ± 0,4	4,3 ± 0,5	3,9 ± 0,4

^a Podaci dobiveni obradom podataka iz literature ili neobjavljenih podataka iz evidencije autora / Data elaborated from literature sources or unpublished data from author's personal records

^b Rezultati predstavljaju srednju vrijednost podataka koji se odnose na broj uzoraka naveden u zagradi ± SD. / Results are means of data referred to number of samples within brackets ± SD.

^c O = oleinska kiselina, L = linoleinska kiselina, P = palmitinska kiselina / O = oleic acid, L = linoleic acid, P = palmitic acid

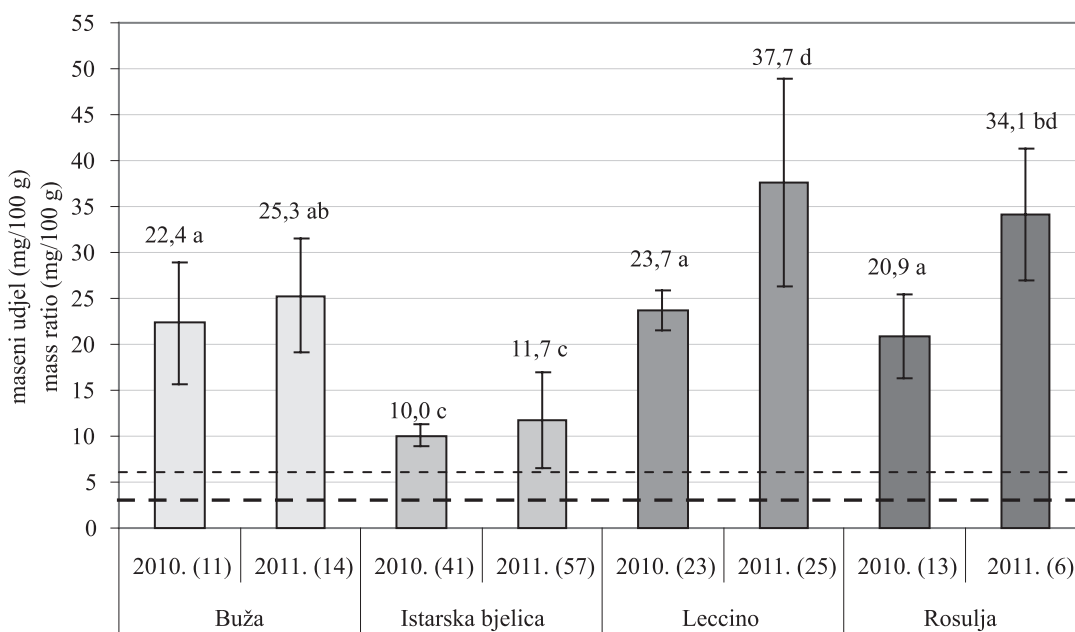
proizlazi da se sorta Leccino može uvrstiti među najbogatije ukupnim tokoferolima. I prema podacima Sponze (2005) za uzorke ulja Buže (280 mg/kg), Istarske bjelice (191 mg/kg), Leccina (363 mg/kg) i Karbonace (286 mg/kg) s područja Istre iz 2002. godine, sorta Leccino prednjači u pogledu udjela ukupnih tokoferola. Međutim, mogućnost isticanja prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji vezana je uz α -tokoferol tj. vitamin E, koji je u uzorcima analiziranim u ovom istraživanju bio zastupljen s $\geq 97\%$ u ukupnim tokoferolima. Prema Pravilniku o prehrambenim i zdravstvenim tvrdnjama (Republika Hrvatska, 2010), uvjet za isticanje tvrdnje “prirodan izvor vitamina E” je da proizvod sadrži najmanje značajnu količinu tog vitamina ($\geq 15\%$ preporučene dnevne količine tj. ≥ 3 mg/100 g) a za tvrdnju “prirodno bogato vitaminom E” $\geq 30\%$ preporučene dnevne količine (≥ 6 mg/100 g). Najmanje 3 mg vitamina E u 100 g proizvoda ujedno je i minimalni zahtjev za isticanje zdravstvene tvrdnje “vitamin E doprinosi zaštiti stanica od oksidacijskog stresa” (European Union, 2012). S obzirom na vrijednosti prikazane na Slici 1, može se zaključiti da je kod uzoraka ulja svih četiriju istraživanih sorti bilo moguće istaknuti bilo koju od navedenih triju tvrdnji. Ipak, maseni udjel vitamina E kod uzoraka sorte Istarska bjelica u maloj mjeri premašuje minimalni zahtjev. I u istraživanjima koja je provela Bešter (2007), ulja Istarske bjelice imala su statistički značajno niže vrijednosti vitamina E (9,3 – 13,5 mg/100 g) u odnosu na Leccino (21,4 – 39,4 mg/100 g). Stoga bi prilikom donošenja odluke o isticanju tvrdnji kod ulja Istarske bjelice trebalo voditi računa o mogućem gubitku α -tokoferola u oksidacijskim procesima

**Tablica 3.** Sadržaj i sastav tokoferola u djevičanskim maslinovim uljima četiriju sorti iz 2010. i 2011. godine**Table 3.** Content and composition of tocopherols in virgin olive oil samples from four cultivars in the years 2010 and 2011

	Buža		Istarska bjelica		Leccino		Rosulja	
	2010. (n = 11)	2011. (n = 14)	2010. (n = 41)	2011. (n = 57)	2010. (n = 23)	2011. (n = 25)	2010. (n = 13)	2011. (n = 6)
ukupni tokoferoli (mg/kg) / total tocopherols (mg/kg) ^a	228±69 a	260±63 ab	101±12 c	118±54 c	241±22 a	389±117 d	211±48 a	351±79 bd
α-tokoferol (%) ^b / α-tocopherol (%) ^b	98,1	97,4	99,8	98,7	98,4	96,9	99,1	97,4
β-tokoferol (%) / β-tocopherol (%)	0,3	0,3	0,2	1,1	0	0,2	0,5	1,2
γ-tokoferol (%) / γ-tocopherol (%)	1,7	2,2	0	0,1	1,6	2,7	0,4	1,7

^a Rezultati predstavljaju srednju vrijednost podataka koji se odnose na broj uzoraka naveden u zagradi ispod godine uzgoja ± SD. Vrijednosti unutar istog retka označene različitim slovima statistički su značajno različite (Tukey test, $p < 0,05$) / Results are means of data referred to number of samples within brackets below the year of cultivation ± SD. Values within the same row labelled by different letters are statistically different (Tukey test, $p < 0,05$)

^b Postotni udjel pojedinih oblika tokoferola u ukupnim tokoferolima. / Percent ratio of single tocopherol form in total tocopherols.

**Slika 1.** Maseni udjel alfa-tokoferola u djevičanskim maslinovim uljima četiriju sorti iz 2010. i 2011. godine

Rezultati predstavljaju srednju vrijednost podataka koji se odnose na broj uzoraka naveden u zagradi pored godine uzgoja ± SD. Vrijednosti označene različitim slovima statistički su značajno različite (Tukey test, $p < 0,05$). Debela crtkana linija predstavlja donju granicu za prehrambenu tvrdnju "izvor vitamina E" i zdravstvenu tvrdnju; tanka crtkana linija predstavlja donju granicu za prehrambenu tvrdnju "bogat vitaminom E".

Figure 1. Mass ratio of alpha-tocopherol in virgin olive oil samples from four cultivars in the years 2010 and 2011

Results are means of data referred to number of samples within brackets next to the year of cultivation ± SD. Values labelled by different letters are statistically different (Tukey test, $p < 0,05$). Thin dashed line represents lower limit for nutrition claim "source of vitamin E" and health claim; thick dashed line represents lower limit for nutrition claim "high vitamin E".

i time riziku od smanjenja njegovog sadržaja unutar roka uporabe ispod limita predviđenog za tvrdnju.

Sadržaj hidrofilnih fenolnih tvari

Maseni udjel ukupnih hidrofilnih fenola prikazan je na Slici 2, a iskazan je na masu od 20 g ulja. Naime, uvjet za isticanje zdravstvene tvrdnje "polifenoli maslinovog ulja doprinose zaštiti lipida u krvi od oksidacijskog stresa" (European Union, 2012) je sadržaj hidrofilnih fenola ≥ 5 mg u 20 g ulja, uz napomenu da se povoljan učinak može postići dnevnim unosom upravo te mase ulja. Uzorci Istarske bjelice prednjačili su u sadržaju ovih fenolnih tvari u odnosu na ostale tri sorte, što potvrđuju i podatci iz razdoblja 1992. – 2009.. Za sve uzorke Istarske bjelice i Rosulje iz dviju godina istraživanja, te uzorke

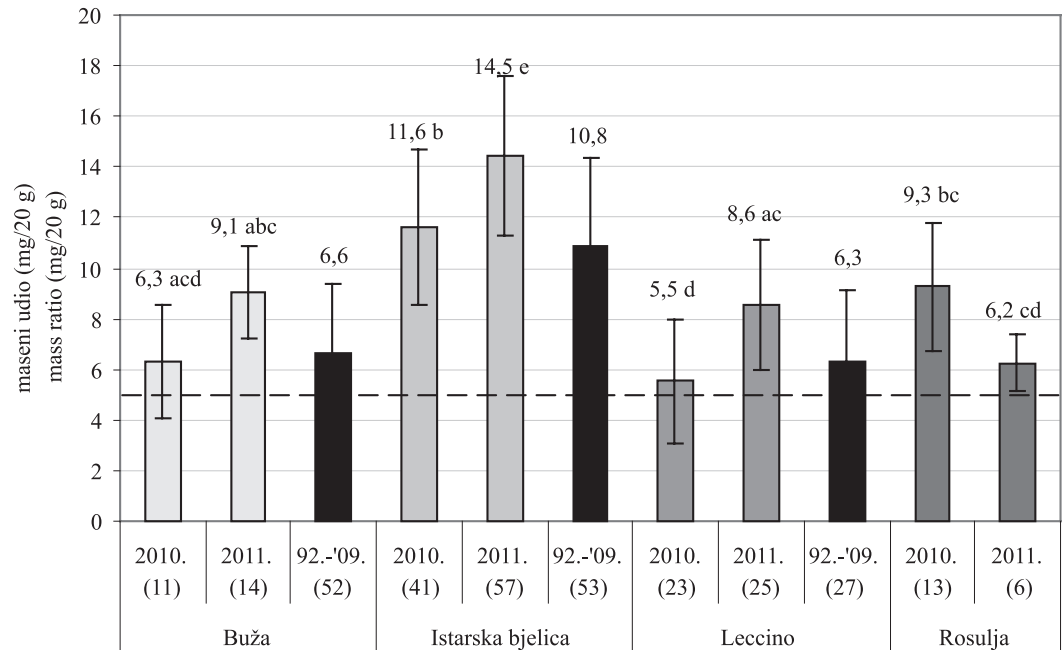
Buže i Leccina iz 2011. godine bilo je moguće iskoristiti mogućnost isticanja navedene zdravstvene tvrdnje. Međutim, treba istaknuti da su vrijednosti u 2011. godini za Istarsku bjelicu, Bužu i Leccino bile neuobičajeno visoke, tj. za 20 do 30% više u odnosu na razdoblje 1992. – 2009. te u odnosu na 2010. godinu. Vjerojatni razlog je u znatno manjim količinama oborina u razdoblju vegetacije 2011. u odnosu na 2010. (za 40% prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda iz meteorološke postaje u Poreču). Podatci o sadržaju hidrofilnih fenolnih tvari iz 2010. godine bili su bliži višegodišnjim vrijednostima ovih triju sorti, a kod Buže i Leccina varirali su upravo oko granične vrijednosti za isticanje zdravstvene tvrdnje. Budući da se fenolne tvari troše u oksidacijskim procesima, prilikom donošenja odluke o isticanju ovakve tvrdnje kod ulja Buže i Leccina trebalo bi voditi računa i o mogućem riziku od smanjenja masenog udjela hidrofilnih fenolnih tvari ispod zadanog limita unutar roka uporabe.

Zaključci

Uzevši u obzir sva tri razmotrena pokazatelja prehrambene vrijednosti, može se zaključiti da se četiri istraživane sorte odlikuju visokim vrijednostima oleinske kiseline, uz potpuno ispunjavanje kriterija za isticanje prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji koje se odnose na tu kiselinu. Potpuno ispunjavanje kriterija za navođenje tvrdnji vezanih uz vitamin E može se istaknuti za ulja sorte Buža, Leccino i Rosulja, dok sorta Istarska bjelica u potpunosti ispunjava kriterije za isticanje zdravstvene tvrdnje koja se odnosi na hidrofilne fenolne tvari. Ove posebnosti mogle bi biti iskorištene kao sredstvo tržišnog natjecanja ne samo u vidu isticanja prehrambenih i zdravstvenih tvrdnji na pretpakovinama sortnih djevičanskih maslinovih ulja, već bi se mogle uvrstiti i u obilježja proizvoda zaštićenog oznakom izvornosti.

Zahvala

Istraživanje je financirano sredstvima projekta ZOOB - "Smanjenje zagađenja i očuvanje biološke raznolikosti u poljoprivredi s naglaskom na maslinarstvo" (IPA Slovenija-



Slika 2. Maseni udjel ukupnih hidrofilnih fenola u djevičanskim maslinovim uljima četiriju sorti iz 2010. i 2011. godine u usporedbi s razdobljem 1992. – 2009.

Rezultati predstavljaju srednju vrijednost podataka koji se odnose na broj uzoraka naveden u zagradi pored godine uzgoja \pm SD. Vrijednosti označene različitim slovima statistički su značajno različite (Tukey test, $p < 0,05$). Crtkana linija predstavlja donju granicu za zdravstvenu tvrdnju koja se odnosi na hidrofilne fenole.

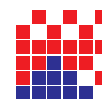
Figure 2. Mass ratio of total hydrophilic phenol content in virgin olive oil samples from four cultivars in the years 2010 and 2011 in comparison with period 1992 - 2009

Results are means of data referred to number of samples within brackets next to the year of cultivation \pm SD. Values labelled by different letters are statistically different (Tukey test, $p < 0.05$). Dashed line represents lower limit for health claim related to hydrophilic phenols.

Hrvatska 2007-2013) te znanstvenog projekta "Bioaktivne i hlapljive tvari djevičanskih maslinovih ulja u preradi i doradi" (062-0580696-0284) s potporom Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

Literatura

- Aparicio R., Roda L., Albi M. A., Gutierrez F. (1999) Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4150-4155.
- Aparicio R., Luna G. (2002) Characterisation of monovarietal virgin olive oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 614-627.
- Benčić Đ., Čoga L., Krapac M., Moslavac, T. (2009) Utjecaj roka berbe na masno-kiselinski sastav ekstra djevičanskih maslinovih ulja sorti "Buža" i "Leccino" u Istri, *Glasnik zaštite bilja*, 32 (3), 66-80.
- Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gómez-Caravaca A. M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., Lercker G. (2007) Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12, 1679-1719.
- Bešter E. (2007) Oksidacijska stabilnost ekstra deviških oljnih olj Slovenske Istre (disertacija), Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani (Slovenija).



- Boskou D., Tsimidou M., Blekas D. (2006) Olive Oil, Chemistry and Technology, AOCS Press, Champaign, SAD, str. 44.
- Boskou D. (2009) Phenolic Compounds in Olives and Olive Oil. In: Boskou, D. (ed.): Olive Oil Minor Constituents and Health, str. 11-44. CRC Press, Boca Raton, SAD.
- Brkić Bubola K., Koprivnjak O., Sladonja B., Škevin D., Belobrajčić I. (2012) Chemical and sensorial changes of Croatian monovarietal olive oils during ripening, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 1400-1408.
- Carrasco-Pancorbo A., Cerretani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Del Carlo M., Gallina-Toschi T., Lercker G., Compagnone D., Fernández-Gutiérrez A. (2005) Evaluation of the Antioxidant Capacity of Individual Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8918-8925.
- Cunha S. C., Amaral J. S., Fernandes J. O., Oliveira M. B. P. P. (2006) Quantification of Tocopherols and Tocotrienols in Portuguese Olive Oils Using HPLC with Three Different Detection Systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3351-3356.
- Dağdelen A., Tümen G., Ozcan M.M., Dündar E. (2012) Determination of tocopherol contents of some olive varieties harvested at different ripening periods, *Natural Products Research*, 26(15), 1454-1457.
- European Communities (1991) Commission regulation 2568/1991 on characteristics of olive oil and olive-residue oil and the relevant methods of analysis and latter modifications. *Official Journal of European Communities*, L, 248.
- European Union (2012) Commission regulation 432/2012 establishing a list of permitted health claims made on foods, other than those referring to the reduction of disease risk and to children's development and health, *Official Journal of the European Union* 20, L 136/1.
- Finotti E., Beye C., Nardo N., Quaglia G., Milin Č., Giacometti J. (2001) Physico-chemical characteristics of olives and olive oil from two mono-cultivars during various ripening phases, *Nahrung/Food* 45 (5), 350-352.
- Gutfinger T. (1981) Polyphenols in olive oils, *Journal of American Oil and Chemists Society*, 58, 966-968.
- Harris P. L., Embree N. E. (1963) Quantitative Consideration of the Effect of Polyunsaturated Fatty Acid Content of the Diet Upon the Requirements for Vitamin E, *American Journal of Clinical Nutrition*, 13, 385-392.
- Huang C. L., Sumpio. B. E. (2008) Olive Oil, the Mediterranean Diet, and Cardiovascular Health, *Journal of American College Surgery*, 15, 407-416.
- ISO 9936 (1997) Animal and vegetable fats and oils – Determination of tocopherol and tocotrienol contents by high-performance liquid chromatography
- Justinić I. (2012) Usklađenost označavanja ulja od ploda i komine maslina s propisima o označavanju hrane na hrvatskom tržištu (završni rad), Medicinski fakultet Rijeka.
- Koprivnjak O., Conte L. S. (1996) Composition of Hydrocarbon Fraction and Fatty Acids of Virgin Olive Oils from the Pula Area (Croatia), *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 73 (7), 317-320.
- Koprivnjak O., Conte L. S., Pribetić Đ. (1998) Ujednačenost sastava prirodnog maslinovog ulja s područja zapadne Istre na primjeru sorte Leccino, *Agronomski glasnik*, 60 (5-6), 243-255.
- Koprivnjak O., Šetić E., Lušić D., Peršurić Đ. (2002) Autochthonous Olive Cultivars in Istria (Croatia) - Morphological Characteristics and Oil Quality. In: Proceedings of ECOLIVA - 1st International IFOAM Conference on Organic Olive Production, Jaen, Španjolska, str. 599-605.
- Koprivnjak O., Majetić V., Malenica Staver M., Lovrić A., Blagović B. (2010) Effect of phospholipids on extraction of hydrophilic phenols from virgin olive oils, *Food Chemistry*, 119, 698-702.
- Montealegre C., Marina Alegre M. L., Garcia-Ruiz C. (2010) Traceability Markers to the Botanical Origin in Olive Oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 28-38.
- Pannelli G., Servili M., Selvaggini R., Baldioli M., Montedoro G. F. (1993) Effect of agronomic and seasonal factors on olive (*Olea europaea* L.) production and the qualitative characteristics of the oil. *Acta Horticulturae*, 356, 239-244.
- Poljuha D., Sladonja B., Brkić Bubola K., Radulović M., Brščić K., Šetić E., Krapac M., Milotić A. (2008) A multidisciplinary approach to the characterisation of autochthonous Istrian olive (*Olea europaea* L.) varieties. *Food Technology and Biotechnology*, 46 (4), 347-354.
- Procida G., Cichelli A. (1996) Contributo alla caratterizzazione degli oli d'oliva prodotti in Istria, *Olivae*, 62 (6), 33-37.
- Republika Hrvatska (2009) Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina, *Narodne novine Republike Hrvatske*, 7.
- Republika Hrvatska (2010) Pravilnik o prehrambenim i zdravstvenim tvrdnjama, *Narodne novine Republike Hrvatske*, 84.
- Sponza S. (2005) Parametri compositivi per la valutazione dell'olio extra vergine di oliva prodotto in Istria, Croazia (diplomski rad), Facoltà di Agraria, Università degli Studi di Udine (Italija).
- Šindrak Z., Benčić Đ., Voća S., Barberić A. (2007) Ukupne fenolne tvari u sortnim istarskim maslinovim uljima, *Pomologia Croatica*, 13 (1), 17-30.
- Škevin D., Rade D., Štruelj D., Mokrovčak Ž., Nederal S., Benčić Đ. (2003) The influence of variety and harvest time on the bitterness and phenolic compounds of olive oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, 536-541.
- Tura D., Gigliotti C., Pedò S., Failla O., Bassi D., Serraiocco A. (2007) Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (*Olea europea* L.) and correlations with oxidative stability, *Scientia Horticulturae*, 112, 108-119.
- Valk E. E., Hornstra G. (2000) Relationship between vitamin E requirement and polyunsaturated fatty acid intake in man: a review. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 70 (2), 31-42.